Holleman·Wiberg

Lehrbuch der Anorganischen Chemie

102. Auflage

de Gruyter

(vgl. S.180)

(frei nach Richard Wagner)

„*Die Wissenschaft sucht nach einem Perpetuum mobile.*
Sie hat es gefunden: sie ist es selbst.“

VICTOR HUGO, 1863

Holleman · Wiberg

Lehrbuch der Anorganischen Chemie

begründet von A. F. Holleman
fortgeführt von Egon und Nils Wiberg

102., stark umgearbeitete und
verbesserte Auflage von

Nils Wiberg

Erstellung des Sachregisters
Gerd Fischer

W DE G
Walter de Gruyter
Berlin · New York

Autor

Professor Dr. Nils Wiberg
Ludwig-Maximillians-Universität München
Department Chemie und Biochemie
Butenandstraße 5–13 (Haus D)
81377 München, Germany
e-mail: niw@cup.uni-muenchen.de
Fax: +49(0)89/2180-77865

Erstellung des Registers

Dr. Gerd Fischer
Ludwig-Maximilians-Universität München
Department Chemie und Biochemie
Butenandstraße 5–13 (Haus D)
81377 München, Germany

Das Buch enthält 403 Abbildungen, 188 Tabellen und 6 Tafeln.

Chronologie, Perspektiven

Autoren des Lehrbuchs der Anorganischen Chemie (laut 1. Auflage: für „Studierende an Universitäten und Technischen Hochschulen") waren bis zur 21. Auflage Prof. Dr. Arnold Frederik Holleman (1859–1953; Universität Groningen; die Bearbeitung der 20. und 21. Auflage übernahm stellvertretend E. H. Büchner), von der 22. bis zur 90. Auflage Prof. Dr. Egon Wiberg (1901–1976; Universität München) und ab der 91. Auflage Prof. Dr. Nils Wiberg (*1934; Universität München; Mitarbeit ab der 34. Auflage):

1. Aufl. 1900	7. Aufl. 1909	13. Aufl. 1916	19. Aufl. 1927	28.–29. Aufl. 1951	47.– 56. Aufl. 1960
2. Aufl. 1903	8. Aufl. 1910	14. Aufl. 1918	20. Aufl. 1930	30.–31. Aufl. 1952	57.– 70. Aufl. 1964
3. Aufl. 1904	9. Aufl. 1911	15. Aufl. 1919	21. Aufl. 1937	32.–33. Aufl. 1953	71.– 80. Aufl. 1971
4. Aufl. 1906	10. Aufl. 1912	16. Aufl. 1920	22.–23. Aufl. 1943	34.–36. Aufl. 1955	81.– 90. Aufl. 1976
5. Aufl. 1907	11. Aufl. 1913	17. Aufl. 1921	24.–25. Aufl. 1945	37.–39. Aufl. 1956	91.–100. Aufl. 1985
6. Aufl. 1908	12. Aufl. 1914	18. Aufl. 1925	26.–27. Aufl. 1951	40.–46. Aufl. 1958	101. Aufl. 1995

Teils erfuhren die „Neuauflagen" hinsichtlich der vorangehenden Auflagen *keine Änderungen* (z. B. 22./23. Aufl., 24./25. Aufl.; eine Auflage bestand seinerzeit aus 3000 Buchexemplaren) bzw. nur *geringe Änderungen*, teils *wesentliche Änderungen*, so im Falle der 1. Aufl. (1900: Übersetzung des 1898 von F. A. Holleman begründeten Lehrbuchs vom Holländischen ins Deutsche durch W. Manchot), der 22. Aufl. (1943; Übernahme des Werks durch E. Wiberg), der 71. Aufl. (1971), der 81. Aufl. (1976), der 91. Aufl. (1985; Übernahme des Werks durch N. Wiberg), der 101. Aufl. (1995), der 102. Aufl. (2007; 7. Umarbeitung des Werks). Bewährt haben sich Umarbeitungen des Werks in Abständen von zehn Jahren. Die explosionsartig voranschreitende Entwicklung der Anorganischen und Metallorganischen Chemie forderten eine drastische Erweiterung des diesbezüglichen Lehrstoffs und des Umfangs des Lehrbuchs. So erscheint eine Teilung der in 10 Jahren zu erwartenden 103. Aufl. in ein *kurzgefasstes*, den „Chemieanfänger" begleitendes und ein – zugleich zu erwerbendes – *stoffumfassendes*, dem „Chemiefortgeschrittenen" und „Chemieinteressierten" dienendes Lehrbuch der Anorganischen (und Metallorganischen) Chemie sinnvoll zu sein.

ISBN 978-3-11-017770-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

♾ Gedruckt auf säurefreiem Papier, das die US-ANSI-Norm über Haltbarkeit erfüllt.

© Copyright 2007 by Walter de Gruyter & Co., 10785 Berlin.
Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Printed in Germany.
Satz und Druck: Tutte Druckerei GmbH, Salzweg-Passau. Buchbinderische Verarbeitung: Buchbinderei „Thomas Müntzer" GmbH, Bad Langensalza. Einbandentwurf: Martin Zech, Bremen.

Vorwort zur 102. Auflage

Die 102. Auflage des „Lehrbuchs der Anorganischen Chemie", die sowohl *Grundlagen*- als auch *Stoffwissen* der *anorganischen und metallorganischen Chemie* vermittelt, wendet sich, wie die vorausgehenden Auflagen, sowohl an den *Studierenden* (Anfänger, Fortgeschrittenen) und *Doktoranden der Chemie* als auch an den mit *Chemie Befassten anderer Wissensbereiche* (Physik, Geologie, Biologie, Industrielle Chemie, Pharmazie, Lebensmittelchemie, Medizin usw.), ferner an den (in Schulen, Fachhochschulen, Universitäten usw.) *Lehrenden* sowie an den in der chemischen Industrie und anderen Einrichtungen *Berufstätigen*. Ersterem Personenkreis kann das Lehrbuch zur umfassenden *Prüfungsvorbereitung* in Chemie, letzterem als *Chemie-Nachschlagewerk* dienen.

Die vorausgehende 101. Auflage wurde weitestgehend *umgestaltet*, sorgfältig *revidiert*, *erweitert* (sowie – falls notwendig – gekürzt) und *neu gesetzt*, so dass nunmehr mit der 102. Auflage des Lehrbuchs ein *neues Werk* entstanden ist (die vorliegende 102. Auflage stellt einschließlich der 1. Auflage die 7. komplett überarbeitete Edition dar). Die Einbeziehung zusätzlicher Wissensgebiete der Chemie und vieler seit dem Erscheinen der letzten Buchauflage vor 12 Jahren neu gewonnener Einsichten dokumentiert sich in einer großen Anzahl hinzu gekommener *Haupt*- und *Unterkapitel*, des Weiteren *Neueinfügungen* von *Textabschnitten*, von *Tabellen*, von *Figuren* und von *Formeln*. Einige „high lights", ausgewählt aus vielen neuen aufregenden Entdeckungen der letzten Jahre, sind etwa neue *Elementmodifikationen* (polymerer Stickstoff, faseriger Phosphor, Kohlenstoff-Nanoröhren), *Mehrfachbindungssysteme* (Verbindungen mit SiSi-Dreifach-, mit CrCr-Fünfachbindungen), *Elementclusterverbindungen* (Elemente der III. – VI. Hauptgruppe), *Elementstickstoffverbindungen* (Nitride, Diazenide, Azide sowie Nitrido-, Dinitrogen-, Azido-Komplexe), *Superschwere Elemente* (Elemente 104 bis 118).

Alle mit der *Molekül-, Festkörper-, Metallorganischen-, Bioanorganischen-, Technischen- und Kern-Chemie* der bisher rund 120 bekannten Elemente befassten Kapitel wurden auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht, wobei sich der Autor bemühte, durch eine *ausgewogene* – Wesentliches hervorhebende und Unwesentliches streifende – *Darstellung der Sachverhalte*, den Buchumfang nicht unnötigerweise zu vergrößern. Bei zusätzlicher Nutzung der in Fußnoten vermerkten *Literaturzitate chemischer Artikel von Reviewcharakter* (berücksichtigt bis zum Jahre 2005 und teilweise darüber hinaus; vgl. [1)] auf S. VI) ermöglicht das Lehrbuch auch eine eingehende *Information über aktuelle chemische Sachverhalte* sowie einen schnellen *Zugang zu chemischen Daten*.

Die bewährte Unterteilung des Textes in *Groß*- und *Kleingedrucktes,* welche dem Anfänger das *Auffinden* des für ihn zunächst *wichtigen Wissensstoffs* (Großdruck) und dessen Abtrennung vom Wissensstoff für Fortgeschrittene (Kleindruck) erleichtern soll, wurde beibehalten. Auch die sehr weitgehende Gliederung des Textes in Haupt-, Unter- und Unterunterabschnitte usw. sowie die vielseitige Anwendung von *Halbfett*- und *Kursivdruck*, von *Spitzmarken* und *Unterstrichenem* dient dazu, das *Wesentliche* gegenüber dem weniger Wesentlichen *hervorzuheben* und *Blickpunkte* für eine leichtere *Orientierung* innerhalb des Buches zu *schaffen*. Des Weiteren ermöglicht die *Textgestaltung* bei Nutzung der eingefügten *Querverweise* in der Regel ein Einlesen in jedes Buchkapitel *ohne eingehende Kenntnisse anderer Textabschnitte*. Insbesondere die zahlreich eingefügten *Sachgebiets-Überblicke* werden dem „eiligen" Studenten die Prüfungsvorbereitung erleichtern und dem sich Orientierenden „rasch" Einblicke in In-

teressensgebiete verschaffen. *Ein ausführliches Register* ermöglicht zudem das Auffinden eines jeden gewünschten Sachverhalts; auch lassen sich den „Tafeln" viele *wichtige Kenndaten der Elemente* und dem „Anhang" u. a. Informationen über *Atomare Konstanten, SI-Einheiten, Natürliche Nuklide, Normalpotentiale, Nobelpreisträger* sowie *Nomenklaturfragen* entnehmen.

Organisation des Lehrbuchs. Das Buch ist wie bisher in vier große Hauptteile (A, B, C, D) sowie einen Anhang (E) gegliedert. Im **Teil A** (**„Grundlagen der Chemie"**; S. 1–296) werden zunächst – *auf induktivem Wege* – im Zusammenhang mit der *Zerlegung chemischer Stoffe* in zunehmend einfachere Bestandteile die Begriffe des Moleküls, Atoms, Elektrons, Protons und Neutrons abgeleitet und einige für die Chemie grundlegende Gesetze sowie das Periodensystem der Elemente besprochen, dann – auf *deduktivem Wege* – im Zusammenhang mit dem *Aufbau chemischer Stoffe* aus einfachen Bestandteilen der Atom- und Molekülbau diskutiert sowie das chemische Gleichgewicht und wichtige Typen von Molekülumwandlungen (Redox-, Säure-Base-Reaktionen) erläutert. Die erworbenen Kenntnisse finden schließlich mit der Behandlung des *Wasserstoffs und seiner Verbindungen* ihre Anwendung und Erweiterung. Es schließt sich im **Teil B** (**„Hauptgruppen des Periodensystems"**, *s- und p-Block-Elemente"*, S. 297–1299) die systematische Abhandlung der Elemente der acht Hauptgruppen (Ausbau der äußersten Elektronenschalen), im **Teil C** (**„Nebengruppen des Periodensystems"**; „*d-Block-Elemente*"; S. 1301–1873) die der äußeren Übergangselemente (Ausbau der zweitäußersten Elektronenschalen) und im **Teil D** (**„Lanthanoide und Actinoide"**; *„f-Block-Elemente*"; S. 1795–1990) die der inneren Übergangselemente (Ausbau der drittäußersten Elektronenschalen) an. Zum besseren Verständnis und zum raschen Erlangen eines Überblicks des Behandelten wird jeder der drei Teile durch *zusammenfassende Artikel grundlegenden Inhalts* (Periodensystem sowie Trend der Elementeigenschaften; Grundlagen der Molekül-, Komplex-, Festkörper- sowie Kernchemie) eingeleitet, der Teil C zudem durch ein *zusammenfassendes Kapitel stofflichen Inhalts* (Überblick über wichtige Verbindungsklassen der Übergangsmetalle) abgeschlossen. Im Teil D werden zudem die erst in jüngster Zeit künstlich hergestellten *superschweren Elemente* (**„Transactinoide"**) besprochen. Der **Teil E** (**„Anhang"**; S. 1991–2031) enthält *Zahlentabellen*, einen Abschnitt über *SI-Einheiten*, ihre Definition und Umrechnung in andere gebräuchliche Maßeinheiten, Tabellen der *natürlichen Nuklide,* der *Radien von Ato-*

[1] Bei den Zeitschriften und Sammelwerken wurden folgende Abkürzungen gebraucht:

Acc. Chem. Res.	Accounts of Chemical Research	GMELIN	Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Adv. Fluorine	Advances in Fluorine Chemistry		
Adv. Inorg. Chem. (and Radiochem.)	Advances in Inorganic Chemistry (and Radiochemistry)	HOUBEN-WEYL	Houben-Weyl-Müller, Methoden der org. Chemie
Adv. Organomet. Chem.	Advances in Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem.	Journal of Organometallic Chemistry
Angew. Chem. (Int. Ed.)	Angewandte Chemie (International Edition in English)	J. Chem. Educ.	Journal of Chemical Education
Chem. Commun.	Chemical Communications	KIRK-OTHMER	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology
Chem. Rev.	Chemical Reviews		
Chem. Soc. Rev.	Chemical Society Reviews	Progr. Inorg. Chem.	Progress in Inorganic Chemistry
COMPR.	Comprehensive		
COORD. CHEM.	– Coordination Chemistry*)	Pure Appl. Chem.	Pure and Applied Chemistry
INORG. CHEM.	– Inorganic Chemistry	Quart. Rev.	Quarterly Reviews
ORGANOMET. CHEM.	– Organometallic Chemistry**)	Struct. Bond.	Structure and Bonding
Coord. Chem. Rev.	Coordination Chemistry Reviews	Survey Progr. Chem.	Survey of Progress in Chemistry
Fortschr. Chem. Forsch.	Fortschritte der chemischen Forschung	Topics Curr. Chem.	Topics of Current Chemistry
Eur. J. Inorg. Chem.	European Journal of Inorganic Chemistry	ULLMANN	Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie

*) G. Wilkinson, R. D. Gillard, McCleverty (Hrsg.): „*The Syntheses, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*"/ G. Wilkinson, R. D. Gillard, McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.): „*The Syntheses, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds – From Biology to Nanotechnology*", Comprehensive Coordination Chemistry I/II, Pergamon, Oxford 1987/2004.
**) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.)/ E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.)/D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree (Hrsg.): „*The Syntheses, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*", Comprehensive Organometallic Chemistry I/II/III, Pergamon/ Pergamon/Elsevier, Oxford 1982/1995/2006.

men und Ionen, der *Bindungslängen zwischen Hauptgruppenelementen,* der *Normalpotentiale unterschiedlicher Elementwertigkeiten*, ferner eine Übersicht über die bisherigen *Nobelpreisträger* für Chemie und Physik sowie eine kurze Einführung in die *Nomenklatur der Elemente und ihrer Verbindungen*. „Tafeln" im Vor- und Nachsatz informieren zudem über das *Lang-* und *Kombinierte Periodensystem* (Taf. I, VI) über *Namen, Nummern, Massen, Entdecker, Häufigkeiten der Elemente* (Taf. II) sowie über *atomare, physikalische, chemische, biochemische, toxische Elementeigenschaften* (Taf. III, IV, V).

Umgestaltungen, Erweiterungen, Ergänzungen. Wegen der überaus zahlreich vorgenommenen Änderungen (*keine Seite blieb* bei der Überarbeitung der 102. Buchauflage *unverändert*) ist eine ins Einzelne gehende Aufzählung der Korrekturen und Neueinfügungen, wie sie noch im Vorwort der 101. Buchauflage erfolgte, an dieser Stelle aus Platzgründen nicht mehr möglich. Es seien deshalb nachfolgend nur einige – die 102. Buchauflage tragende – Gesichtspunkte hervorgehoben und auch diese nur durch wenige – das weite Feld der Umgestaltungen, Ergänzungen und Erweiterungen kaum streifende – Beispiele (jeweils in Klammern) verdeutlicht. *Hervorzuhebende Änderungen* betreffen (i) neu eingefügte Überblicke über die Halogen- und Chalkogenverbindungen der Elemente (Kap. XII, XIII), (ii) neu konzipierte zusammenfassende Kapitel über die *schweren Chalkogene* (Se, Te, Po), *Pentele* (As, Sb, Bi), *Tetrele* (Ge, Sn, Pb), *Triele* (Ga, In, Tl) und ihre Chemie (Kap. XIII, XIV, XV, XVI), (iii) die *Umorganisation* der zusammenfassenden *Überblicke über wichtige Verbindungsklassen* (Kap. XXXII), (iv) Einfügen eines Kapitels (XXXVII) über *superschwere Elemente* („*Transactinoide*").

Drei Lehrbücher in einem. Das vorliegende Lehrbuch vereinigt in sich ein Lehrbuch über *Grundlagen der Chemie* (ca. 30 % des Buchtextes), ein Lehrbuch über *Elemente und Verbindungen* der *Anorganischen Chemie* (ca. 60 %) sowie ein Lehrbuch über *Metallorganische Chemie* (ca. 10 %). Die drei Teile sind im Inhaltsverzeichnis durch unterschiedliche Markierung der Seitenverweise hervorgehoben. Der Lehrbuchteil **Grundlagenchemie** (einschließlich einer **Einführung in die Kernchemie**; Kap. I–VII, IX, X, XIX–XXI, XXXIII, XXXIV) ist, da er das Kernstück der Ausbildung von Chemieanfängern und Nebenfachstudenten darstellt, in leicht verständlicher Lehrbuchweise abgefasst. Die Grundlagenchemie wurde – in noch stärkerem Maße wie in der vorausgehenden Buchauflage – unter *Einbeziehung wichtiger neuer Sachgebiete und Sachverhalte ausgebaut* und in eigenen Kapiteln sowie Abschnitten übersichtlich *zusammengefasst* (bezüglich einiger neu hinzugekommener Grundlagen-Unterkapitel vgl. etwa Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie, Clusterverbindungen, Molekülassoziate, Elektrische Batterien, Brennstoffzellen, Brönsted'sche Säure-Base-Reaktionen in aprotischen Medien, Begriff und Einsatz schwach koordinierender Anionen, neue Prinzipien des VSEPR-Modells, Konsequenzen der Gültigkeit der Oktettregel im Falle der p-Block-Elementverbindungen, nanostrukturierte Materialien).

Im Lehrbuchteil **Elemente und Verbindungen der Anorganischen Chemie** (einschließlich der **Superschweren Elemente**; Kap. VIII, XI–XVIII, XXII–XXXII, XXXIV–XXXVII) wird der *derzeitige Stand der Anorganischen Stoffchemie* (einschließlich energetischer, kinetischer, mechanistischer Aspekte) *umfassend* dargestellt. Die Beschreibung bezieht sich hierbei nicht nur auf „*normale*" *chemische Spezies*, sondern auch auf solche, die *unter besonderen Bedingungen* (bei niedrigen oder hohen Temperaturen sowie Drücken; kurzzeitig in der Gas- oder Lösungsphase usw.) *zugänglich* sind bzw. *existieren*. Die Beschreibung der schweren Homologen der VI.–III. Hauptgruppe (Se, Te, Po; As, Sb, Bi; Ge, Sn, Pb; Ga, In, Tl) erfolgt nunmehr jeweils *zusammen in einem Kapitel*, was den Überblick vergrößert und den Platzbedarf verkleinert. Eine große Zahl der in der 101. Buchauflage aufgeführten Fußnoten wurden – auf Wunsch vieler Leser – in den Haupttext der 102. Buchauflage eingebunden, wobei *Fußnoten,* die weitreichendere Sachverhalte klarstellen (Literatur, Geschichtliches, Physiologisches, Namensherkünfte, Sonderstoffklassen wie Pigmente, Hartstoffe, Keramiken, Wärmespeicher usw.) ver-

blieben oder neu eingefügt wurden. Im Element- und Verbindungsteil müssen die unterschiedlichen Interessensgruppen (Chemiestudenten im unteren oder höheren Semester, Studenten mit dem Nebenfach Chemie, Chemiedoktoranden, Chemielehrende, Chemieberufstätige usw.) das für sie Wesentliche aus der Stofffülle herauskristallisieren. Doch wird das *Auswählen und Überblicken der Sachgebiete* – wie bereits angedeutet wurde – durch Groß- und Kleindruck, durch eine ausgefeilte, bis ins Einzelne gehende Systematik, durch Fett- und Kursivdruck und – last not least – durch zahlreiche zusammenfassende Unterkapitel und Abschnitte *erleichtert*.

Die *Beschreibung der Elemente* umfasst jeweils Vorkommen, Darstellung (im Labor, in der modernen Technik), Physikalische und Chemische Eigenschaften, Verwendung, Allotrope und Polymorphe Modifikation (neue Schwefel- und Phosphorallotrope, Kohlenstoff-Nanoröhren, kurzlebige Elementspezies wie O_4, S_2O_3, N_4, P_6 usw.), kationische und anionische Elementformen (Halogen- und Chalkogenkationen sowie -anionen; N_5^+, N_2^-, Pentel-, Tetrel- und Trielclusterkationen sowie -anionen). Es schließt sich eine Beschreibung des Verhaltens der Elemente in ihren Verbindungen (Oxidationsstufen, Koordinationszahlen, Fähigkeit des Elements zur Ausbildung von Ein- und Mehrfachbindungen, Elementtendenzen zur Clusterbildung in Verbindungen) an.

Die *Beschreibung anorganischer Elementverbindungen* umfasst jeweils ähnliche Unterkapitel wie die Beschreibung der Elemente. Im Zentrum stehen – traditionsbedingt – die Wasserstoffverbindungen der Elemente. Insbesondere die Kapitel über Hydride des Sauerstoffs, Stickstoffs, Siliciums sowie Bors und ihrer Elementhomologen wurden unter Einbeziehung sehr kurzlebiger oder nur errechenbarer Spezies (z. B. H_2O_3, N_2H_2, Si_2H_4, Si_2H_2, B_nH_{n+2}) sorgfältig überarbeitet. Was die Halogen-, Chalkogen-, Pentel-, Tetrel-, Triel-, Erdalkalimetall- sowie Alkalimetallverbindungen der Elemente betrifft, so sei nur ausschnittsweise neu Hinzugekommenes erwähnt: Kenn- und Strukturdaten der Halogen-, Chalkogen- und (vereinzelt) Pentelverbindungen jeweils tabellarisch; zusammenfassende Überblicke über die Halogen- und Chalkogenverbindungen der Elemente; Berücksichtigung von Verbindungen der Elemente in niedrigwertigen, in kationischen, in anionischen Formen (Trielclusterhalogenide, Kationen niedrigwertiger Chalkogen- und Pentelhalogenide, Halogenidokomplexe der p-Block-Elemente usw.); eingehende Behandlung neuer Oxide sowie Oxokomplexe und – parallel hierzu – neuer Nitride und Nitridokomplexe der Elemente; breite Diskussion der Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen der Elemente („Elementide“ wie Nitride, Phosphide, Arsenide, Antimonide, Bismutide, Carbide, Germanide, Stannide, Plumbide, Boride, Aluminide, Gallide, Indide, Thallide).

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

Dank. Wieder erfreute ich mich bei der Neubearbeitung des Lehrbuchs der Mithilfe zahlreicher Leser des Werks, die mich in Zuschriften und mündlichen Gesprächen auf Verbesserungsmöglichkeiten des Buches hinwiesen und wertvolle Vorschläge zur Umgestaltung von Buch-

abschnitten machten. Erwähnt und bedankt seien hierfür: Prof. Dr. B. Albert, Darmstadt; Prof. Dr. N. Auner, Frankfurt; Prof. Dr. M. Baudler, Köln; Prof. Dr. W. Beck, München; Prof. Dr. A. Berndt, Marburg; Prof. Dr. H. P. Boehm, München; Dr. H. Böttcher, München; Prof. Dr. R. Blachnik, Osnabrück; P. Brandhuber, München; Prof. Dr. H. J. Breunig, Bremen; Prof. Dr. H. Bürger, Wuppertal; T. Bug, Schierling; D. Daul, Tübingen; Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg; Prof. Dr. G. Demazeau, Bordeaux; Prof. Dr. M. Driess, Bochum; J. Dyckmans, Göttingen; Dr. M. A. Ebner, Regensburg; Prof. Dr. Eisenmann, Darmstadt; Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Marburg; Prof. Dr. B. Engels, Würzburg; Prof. Dr. G. Ertl, Berlin; Prof. Dr. J. Evers, München; Prof. Dr. T. F. Fässler, München-Garching; Dr. E. Faninger, Ljubljana; Dr. D. Fenske, Karlsruhe; Prof. Dr. A. C. Fillipou, Bonn; Dr. G. Fischer, München; Dr. W. Fischer, Darmstadt; W. Griesmeir, Augsburg; Prof. Dr. R. Gruehn, Gießen; Prof. Dr. A. Haas, Bochum; Prof. Dr. K. Hartl, München; Prof. Dr. J. Heck, Hamburg; Prof. Dr. K. Hegetschweiler, Saarbrücken; S. Hellkamp, Göttingen; Prof. Dr. M. Herberhold, Bayreuth; Dr. H. Huppertz, München; Prof. Dr. Ch. Janiak, Freiburg; Prof. Dr. M. Jansen, Stuttgart; Prof. Dr. H. Karsch, München-Garching; Dr. M. Kämper, München; Prof. Dr. T. M. Klapötke, München; S. Klein; Dr. S. Kleinhenz, Berlin; M. Klingele, Heitersheim; Prof. Dr. P. Klüvers, München; Prof. Dr. R. Kniep, Dresden; P. H. Koenig, München; Dr. A. Kornath, Dortmund/München; Prof. Dr. E. Kroke, Konstanz; Prof. Dr. I. Krossing, Freiburg; Prof. Dr. Ch. Janiak, Freiburg; J. Kühnstedt, München; Dr. K.-H. Lautenschläger, Dresden; A. Leonhardt, Burgthann; B. Lerche, Regensburg; Prof. Dr. I. P. Lorenz, München; P. Louridas, Aachen; Prof. Dr. F. Lux, München; Prof. Dr. G. Maier, Gießen; Dr. R. Meissner, Halle; Prof. Dr. G. Meyer, Köln; Prof. Dr. W.-W. du Mont, Braunschweig; Dr. H. S. P. Müller, Köln; C. Muenchenbach, Freiburg; Prof. Dr. R. Niewa, München-Garching; M. Nott; Dr. D. Opitz, Duisburg; D. Oppermann; Prof. Dr. P. Paetzold, Aachen; Dr. V. Pershina, Darmstadt; S. Pitula; Prof. Dr. W. Preetz, Kiel; U. Punjer-Friedrichs, München; B. Reiser, Karlsruhe; Dr. M. Schädel, Darmstadt; Prof. Dr. K. Schank, Saarbrücken; C. Schepp, Tübingen; Prof. Dr. O. J. Scherer, Kaiserslautern; Prof. Dr. W. Scherer, Augsburg; Prof. Dr. G. Schmid, Essen; Prof. Dr. A. Schmidpeter, München; Dr. K. Schmidt, Bonn-Bad Godesberg; Dr. A. Schnepf, Karlruhe; Prof. Dr. H. G. von Schnering, Stuttgart; Prof. Dr. W. Schnick, München; Prof. Dr. H. Schnöckel, Karlsruhe; T. Schödl, Regensburg; Dr. H. Schönemann, Neukirchen-Vluyn; J. Scholler, München; Prof. Dr. H. Schubert, Pfinztal; Prof. Dr. W. Schubert, Wien; Schüler des Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasiums, Gladbach; Dr. A. Schulz, Rostock; G. Schwarz; Ch. Seifert; M. Seitz, Regensburg; Dr. G. Siegert, Darmstadt; M. M. Skocic, Wien; Dr. B. Stegemann, Berlin; Prof. Dr. R. Steudel, Berlin; M. Stich, Regensburg; Dr. A. M. Stier, Regensburg; Prof. Dr. J. Strähle, Tübingen; Prof. Dr. A. Türler, München-Garching; Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Freiburg; S. K. Vasisht, München/Chandigarh; M. Vogler, Berlin; Dr. K. Volkamer, Frankenthal; T. Wabnitz, Regensburg; Dr. R. Wagner, Guben; Dr. B. Weber, München; Prof. Dr. M. Weidenbruch, Oldenburg; Prof. Dr. W. Weigend, Jena; Dr. A. Weitze, Brunsbüttel; Prof. Dr. J. Werringloer, Tübingen; Prof. Dr. W. Westerhausen, Jena; Dr. C. Wickleder, Siegen; Dr. M. S. Wickleder, Oldenburg; J. Wiebke; Prof. Dr. H. Willner, Duisburg; A. Winkel, Clausthal; Dr. J. Wunderle, Halle; Dr. P. Wurmbach, Berlin; Prof. Dr. U. Zennek, Erlangen; P. Zilles, Marburg.

Besonders danken möchte ich Prof. Dr. A. Schmidpeter, München, dafür, dass er mir seit dem Erscheinen der 101. Auflage des Lehrbuchs mit vielen (nahezu tausend) Verbesserungs- und Erweiterungsvorschlägen für die 102. Auflage des Werks unermüdlich zur Seite stand. Entsprechendes gilt für Herrn M. J. ten Hoor, der mir Hunderte von Hinweisen übersandte.

Mehreren Kollegen schulde ich für ihre – teilweise sehr intensive – Mitarbeit bei der Umgestaltung und Aktualisierung einiger Abschnitte des Lehrbuchs großen Dank: Prof. Dr. B. Albert, Darmstadt (Boride); Prof. Dr. N. Auner, Frankfurt (Energiewirtschaft); Prof. Dr. W. Beck, München (Komplexchemie, Bioanorganische Chemie); Prof. Dr. A. Berndt, Marburg (Polyborane und ihre Organylderivate); Prof. Dr. H.-P. Boehm, München (Kohlenstoff-

modifikationen); Prof. Dr. J. Evers, München (Festkörperchemie); Prof. Dr. B. Eisenmann (Alkalimetalltrielide); Dr. H. Huppertz, München (Festkörperchemie); Prof. Dr. Ch. Janiak, Freiburg (Komplexchemie), Prof. Dr. I. Krossing, Freiburg (schwach koordinierende Anionen); Prof. Dr. R. Niewa, München-Garching (Metallnitride); Prof. Dr. P. Paetzold, Aachen (Borchemie); Dr. V. Pershina, Darmstadt (Transactinoide); Dr. M. Schädel, Darmstadt (Transactinoide); Dr. K. Schmidt, Bonn-Bad Godesberg (Diskussionen); Prof. Dr. W. Schnick, München (Nichtmetallnitride); Prof. Dr. H. Schnöckel, Karlsruhe (Trielclusterverbindungen); Prof. Dr. S.K. Vasisht, München/Chandigarh (Literaturrecherche und -überprüfung).

Großer Dank gebührt den nachfolgend aufgeführten Kollegen, welche das gesetzte Manuskript des Lehrbuchs – nach dessen Korrektur durch den Autor – nochmals mit „frischem Auge" auf Fehler hin überprüften: Prof. Dr. J. Evers, Müchen (Kap. VI–VIII); Dr. G. Fischer, München (Kap. II); Dr. H. Huppertz, München (Kap. XXI, XXXIV); Prof. Dr. D. Johrendt, München (Kap. XXXV–XXXVII); Prof. Dr. Ch. Janiak, Freiburg (Kap. XX, XXXII); Dr. F. Karau, München (Kap. III, V); Prof. Dr. H. Karsch, München-Garching (Kap. X, XVII, XVIII); Prof. Dr. K.-W. Klinkhammer, Mainz (Kap. XV); Dr. A. Kornath, Dortmund/München (Kap. XIV); Prof. Dr. I.-P. Lorenz, München (Kap. XXII–XXVI); Dr. J. Schmedt auf der Günne, München (Kap. IV, IX, XIX, XXXIII); Dr. A. Schnepf, Karlsruhe (Kap. XVI); Dr. A. Schulz, Rostock (Kap. XI–XIII); Dr. B. Weber, München (Kap. XXVII–XXXI). Dankend erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch die durch die Lektorin A. Sust, Berlin, abschließend erarbeitete Umbruchrevision aller Kapitel des Lehrbuchs.

Herr Dr. Fischer, München, beteiligte sich nicht nur an der Korrektur der zahlreichen Figuren sowie Formelbilder, an der Erfassung neuer Kenndaten und an der Korrektur des Manuskripts, sondern er erarbeitete wiederum in dankenswerter Weise die Neufassung eines umfangreichen Sachregisters, das – für sich genommen – bereits leserdienliche Züge eines kurzgefassten Lehrbuchs der Anorganischen und Metallorganischen Chemie erkennen lässt.

Auch allen jenen, die dazu beigetragen haben, dass die vorliegende 102. Auflage des Lehrbuchs zu einem guten, „druckreifen" Abschluss gekommen ist, möchte ich an dieser Stelle ganz herzlich danken: der am Münchener Institut der LMU tätigen Sekretärin, Frau Hermione Mayer, für die Bewältigung vieler Büroarbeiten, dem de Gruyter-Programmbereichsleiter für Medizin und Naturwissenschaften, Herrn Wolfgang Böttner, für die Ermöglichung selbst unmöglich erscheinender Vorgehensweisen, der Fachlektorin, Frau Dr. Stephanie Dawson, für ihren tatkräftigen „lehrbuchfertigstellenden" Einsatz, der mit der technischen Herstellung des Werks betrauten de Gruyter-Mitarbeiterin, Frau Marie-Rose Dobler, für die große Geduld mit einem Autor voller schwer realisierbarer Wünsche, der Zeichnerin, Frau Christel Speidel, für ihre beispielhafte Umsetzung der bildlichen Vorstellungen eines Autors in Neuzeichnungen und Formelbilder, der Setzerei Tutte, Salzweg-Passau, für die technisch sehr aufwändige Buchherstellung, der Universitätsphilologin, Frau Prof. Dr. Claudia Wiener, für die liebevolle Nachhilfe in Latein. Last not least danke ich den Tegernseern Bergen, Neureuth und Galaun, deren Bezwingung mit anschließender Einkehr in den von Kathi sowie Erich, Lisi sowie Franz geführten Berggaststätten dem Autor immer wieder die notwendige „Schreibenergie" verschaffte.

Innig verbunden bin ich schließlich meiner Frau Christel, die nicht nur mein fast unleserliches Manuskript in ein digital erfasstes Dokument umsetzte, mich auf Fehler im Text nachsichtig aufmerksam machte, das Personenregister des Lehrbuchs erstellte, mich mit leiblichen und seelischen Ermunterungen beglückte, sondern mir immer wieder mit jugendlichem Elan versicherte: „Das macht mir alles riesig Spaß." Was für eine Frau!

„Habemus ergo istum denuo editum librum!"

München, Februar 2007 *Nils Wiberg*

Inhalt

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

Einleitung 1

Teil A Grundlagen der Chemie. Der Wasserstoff 3

Kapitel I Element und Verbindung 5
1 Der reine Stoff 5
1.1 Homogene und heterogene Systeme 5
1.2 Zerlegung heterogener Systeme 6
1.2.1 Zerlegung auf Grund verschiedener Dichten 6
1.2.2 Zerlegung auf Grund verschiedener Teilchengrößen 7
1.3 Zerlegung homogener Systeme 8
1.3.1 Zerlegung auf physikalischem Wege 8
Phasenscheidung durch Temperaturänderung (S. 8), Phasenscheidung durch Lösungsmittel (S. 10), Phasenscheidung durch Chromatographie (S. 10)
1.3.2 Zerlegung auf chemischem Wege 11
2 Der Element- und Verbindungsbegriff 12

Kapitel II Atom und Molekül 15
1 Atom- und Molekularlehre 15
1.1 Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Der Atombegriff 15
1.1.1 Experimentalbefunde 15
Gesetz von der Erhaltung der Masse (S. 15), Stöchiometrische Gesetze (S. 17)
1.1.2 Dalton'sche Atomhypothese 19
1.2 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Der Molekülbegriff 20
1.2.1 Experimentalbefunde 20
1.2.2 Avogadro'sche Molekülhypothese 21
1.3 Wahl einer Bezugsgröße für die relativen Atom- und Molekülmassen 24
1.3.1 Stoffmengen 24
1.3.2 Äquivalentmengen 26
1.3.3 Stoff- und Äquivalentkonzentrationen 27
2 Atom- und Molekülmassenbestimmung 28
2.1 Bestimmung relativer Molekülmassen 28
2.1.1 Gasförmige Stoffe 28
Zustandsgleichung idealer Gase (S. 28), Methoden der Molekülmassenbestimmung (S. 32)

2.1.2 Gelöste Stoffe ... 32
Aggregatzustände der Materie (S. 32), Zustandsdiagramme von Stoffen (S. 33), Zustandsgleichung gelöster Stoffe (S. 35), Methoden der Molekülmassenbestimmung (S. 37)
2.2 Bestimmung relativer Atommassen ... 38
2.2.1 Bestimmung über eine Massenanalyse von Verbindungen ... 38
2.2.2 Bestimmung über die spezifische Wärmekapazität von Verbindungen ... 40
Gasförmige Stoffe (S. 40), Feste Stoffe (S. 41)
2.3 Absolute Atom- und Molekülmassen ... 42
3 Die chemische Reaktion, Teil I ... 44
3.1 Der Materie-Umsatz bei chemischen Reaktionen ... 44
3.1.1 Chemische Reaktionsgleichungen ... 44
3.1.2 Einteilung chemischer Reaktionen ... 45
3.2 Der Energie-Umsatz bei chemischen Reaktionen ... 47
3.2.1 Gesamtumsatz an Energie ... 47
3.2.2 Umsatz an freier und gebundener Energie ... 49

Kapitel III Atom- und Molekülion ... 52
1 Ionenlehre ... 52
1.1 Die elektrolytische Dissoziation. Der Ionenbegriff ... 52
1.1.1 Experimentalbefunde: Mengenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffauflösung ... 52
1.1.2 Arrhenius'sche Ionenhypothese ... 53
Einteilung der Elektrolyte (S. 53), Stärke der Elektrolyte (S. 55), Reaktionen der Elektrolyte (S. 56)
1.2 Die elektrolytische Zersetzung. Der Elektronen- und Protonenbegriff ... 58
1.2.1 Experimentalbefunde: Massenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffabscheidung ... 58
1.2.2 Stoney'sche Elektronen- und Rutherford'sche Protonenhypothese ... 59
2 Ionenmassenbestimmung ... 62
2.1 Die Massenspektrometrie ... 62
2.2 Bestimmung relativer Ionenmassen. Der Isotopenbegriff ... 65
2.2.1 Qualitative Untersuchungen ... 65
2.2.2 Quantitative Untersuchungen ... 67
2.3 Lebensdauer instabiler Moleküle ... 68
3 Ionisierungs-, Dissoziations-, Atomisierungsenergie ... 69

Kapitel IV Das Periodensystem der Elemente, Teil I ... 73
1 Einordnung der Elemente in ein Periodensystem ... 74
Gekürztes Periodensystem (S. 74), Ungekürztes Periodensystem (S. 76)
2 Vergleichende Übersicht über die Elemente ... 77
Entdeckung der chemischen Elemente (S. 77), Verbreitung der chemischen Elemente (S. 78), Aufbau der Erdkugel (S. 79), Aufbau der Biosphäre (S. 79), Eigenschaften der chemischen Elemente (S. 80)

Kapitel V Der Atombau ... 82
1 Das Schalenmodell der Atome ... 82
1.1 Bausteine der Materie. Elementarteilchenbegriff ... 82
1.1.1 Die Nukleonen und andere Elementarteilchen ... 82
1.1.2 Die Quarks und andere Urbausteine ... 84
1.2 Der Atomkern ... 86

1.2.1 Bauprinzip ... 86
1.2.2 Nukleonenzustände und Stabilität ... 88
1.2.3 Durchmesser und Dichte der Atomkerne ... 89
1.3 Die Elektronenhülle ... 90
1.3.1 Bauprinzip ... 90
1.3.2 Elektronenkonfiguration und Stabilität ... 92
Einelektronenzustände (S. 92), Mehrelektronenzustände (S. 96)
1.3.3 Durchmesser von Atomen und Atomionen ... 99
2 Atomspektren ... 100
2.1 Die Bausteine des Lichts. Der Photonenbegriff ... 100
2.2 Elektronenspektren ... 103
2.2.1 Die optischen Spektren ... 105
2.2.2 Die Röntgen-Spektren ... 107
2.3 Photoelektronenspektren ... 109

Kapitel VI Der Molekülbau. Die chemische Bindung, Teil I ... 112
1 Die Elektronentheorie der Valenz ... 112
1.1 Verbindungen erster Ordnung ... 113
1.1.1 Die Metallbindung ... 113
Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Metalle (S. 113), Metallwertigkeit, Metallgitterenergie und Metallatomradien (S. 114), Strukturen der Metalle (S. 115), Legierungen (S. 119)
1.1.2 Die Ionenbindung ... 120
Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Ionenverbindungen (S. 120), Ionenwertigkeit (S. 121), Gitterenergie von Ionenkristallen (S. 122), Strukturen einiger Ionenkristalle (S. 124), Kristallgitter von Salzen und anderen Festkörpern (S. 127), Ionenradien (S. 128), Mischkristallbildung (S. 130)
1.1.3 Die Atombindung ... 131
Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Atomverbindungen (S. 131), Atomwertigkeit (S. 132), Bindungsgrad, Bindungslänge und Atomradien (S. 135), Molekülgestalt und Bindungswinkel (S. 139), Bindungsenergie (S. 141)
1.1.4 Übergänge zwischen den Bindungsarten ... 143
Elektronegativität (S. 145), Dipolmoment der Moleküle (S. 147), Halbmetalle und Halbleiter (S. 148)
1.1.5 Übergänge zwischen Verbindungen und Elementen. Clusterverbindungen 149
1.2 Verbindungen höherer Ordnung ... 150
1.2.1 Die koordinative Bindung ... 151
1.2.2 Komplexbildung am Elektronendonator ... 151
1.2.3 Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor ... 154
1.2.4 Komplexbildung am Elektronenakzeptor ... 155
1.3 Assoziate von Molekülen ... 157
1.3.1 Die zwischenmolekulare Bindung ... 158
1.3.2 Wasserstoffbrücken-Assoziate ... 160
1.3.3 Charge-Transfer-Komplexe ... 165
1.4 Kolloiddisperse Systeme ... 166
Vergleich grob-, kolloid- und molekulardisperser Lösungen (S. 167), Beständigkeit kolloider Lösungen (S. 168)
2 Molekülspektren ... 170
2.1 Überblick ... 170
2.2 Farbe chemischer Stoffe ... 171
2.2.1 Allgemeines ... 171

2.2.2 Spezielles ... 174
Farbe von Atomen und Atomionen (S. 174), Farbe von Molekülen und Molekülionen (S. 175), Farbe von Komplexen (S. 176), Farbe von Festkörpern (S. 176)
3 Laser und Anwendungen ... 177
4 Molekülsymmetrie ... 180
4.1 Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen ... 181
4.2 Punktgruppen ... 182
4.3 Anwendungen ... 184

Kapitel VII Die Molekülumwandlung. Die chemische Reaktion, Teil II ... 186
1 Das chemische Gleichgewicht ... 186
1.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit ... 187
1.1.1 Die „Hin"-Reaktion ... 187
1.1.2 Die „Rück"-Reaktion ... 189
1.1.3 Die Gesamtreaktion ... 192
1.2 Der Gleichgewichtszustand ... 193
1.2.1 Das Massenwirkungsgesetz ... 193
1.2.2 Das Verteilungsgesetz ... 195
1.2.3 Die elektrolytische Dissoziation ... 196
Allgemeines (S. 196), Dissoziation schwacher Säuren (S. 199)
1.3 Die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung ... 202
1.3.1 Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren ... 203
1.3.2 Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung ... 204
1.4 Die Verschiebung von Gleichgewichten ... 205
1.4.1 Qualitative Beziehungen ... 205
Das Prinzip von Le Chatelier (S. 205), Folgerungen des Prinzips von Le Chatelier (S. 205)
1.4.2 Quantitative Anwendungsbeispiele ... 207
Die Hydrolyse (S. 207), Die Neutralisation (S. 209)
1.5 Heterogene Gleichgewichte ... 212
1.5.1 Fest-gasförmige Systeme ... 213
1.5.2 Fest-flüssige Systeme ... 214
2 Die Oxidation und Reduktion ... 217
2.1 Ableitung eines neuen Oxidations- und Reduktionsbegriffs ... 217
2.1.1 Das Redoxsystem ... 217
2.1.2 Die Oxidationsstufe ... 219
2.2 Die elektrochemische Spannungsreihe ... 220
2.2.1 Das Normalpotential ... 220
Allgemeines (S. 220), Normalpotentiale in saurer und basischer Lösung (S. 223), Relative Stärke gebräuchlicher Oxidations- und Reduktionsmittel (S. 227)
2.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit des Einzelpotentials ... 229
Allgemeines (S. 229), Redoxkraft in saurer, neutraler und basischer Lösung (S. 232)
2.3 Die elektrolytische Zersetzung ... 234
2.4 Elektrische Batterien ... 237
3 Die Acidität und Basizität ... 240
3.1 Ableitung neuer Säure- und Basebegriffe ... 240
3.1.1 Brönsted-Säuren und -Basen ... 240
Aquasystem (S. 240), Protonenhaltige und protonenfreie Systeme (S. 242)
3.1.2 Lewis-Säuren und -Basen ... 244
3.2 Stärke von Brönsted-Säuren und -Basen ... 245

3.2.1 Die protochemische Spannungsreihe ... 245
3.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Brönsted'schen Acidität und Basizität 248
Allgemeines (S. 248), Sehr starke Säuren und Supersäuren (S. 250)
3.3 Stärke und Weichheit von Lewis-Säuren und -Basen ... 253
3.3.1 Das HSAB-Prinzip ... 253
Allgemeines (S. 253), Anwendungen (S. 254)
3.3.2 Schwach koordinierende Ionen ... 256
Schwach koordinierende Anionen (S. 256), Schwach koordinierende Kationen (S. 257)

Kapitel VIII Der Wasserstoff und seine Verbindungen ... 259
1 Das Element Wasserstoff ... 259
1.1 Vorkommen ... 259
1.2 Darstellung ... 260
Wasserstoffgewinnung aus Wasser (S. 260), Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen (S. 263), Reinigung und Transport von Wasserstoff (S. 263)
1.3 Physikalische Eigenschaften ... 264
1.4 Chemische Eigenschaften ... 265
Thermisches Verhalten (S. 265), Säure-Base-Verhalten (S. 266), Redox-Verhalten (S. 267)
1.5 Verwendung, Brennstoffzellen ... 269
1.6 Besondere Formen des Wasserstoffs ... 271
Atomarer Wasserstoff (S. 271), Leichter, schwerer, superschwerer Wasserstoff (S. 273), Ortho- und Parawasserstoff (S. 274)
2 Verbindungen des Wasserstoffs (Überblick) ... 276
2.1 Grundlagen ... 276
2.1.1 Systematik ... 276
2.1.2 Stöchiometrie ... 277
2.1.3 Struktur und Bindung ... 280
Salzartige Wasserstoffverbindungen (S. 280), Metallartige Wasserstoffverbindungen (S. 282), Kovalente Wasserstoffverbindungen (S. 283)
2.2 Darstellung ... 285
Elementwasserstoffgewinnung durch Hydrogenolyse (S. 285), Elementwasserstoffgewinnung durch Protolyse (S. 287), Elementwasserstoffgewinnung durch Hydridolyse (S. 288)
2.3 Physikalische Eigenschaften ... 288
2.4 Chemische Eigenschaften ... 290
Thermisches Verhalten (S. 290), Säure-Base-Verhalten (S. 292), Redox-Verhalten (S. 293)
2.5 Verwendung, Metallhydrid-Nickel-Akkumulator ... 295

Teil B Hauptgruppenelemente ... 297

Kapitel IX Hauptgruppenelemente (Repräsentative Elemente) ... 299
1 Periodensystem (Teil II) der Hauptgruppenelemente ... 299
1.1 Elektronenkonfiguration der Hauptgruppenelemente ... 299
1.2 Einordnung der Hauptgruppenelemente in das Periodensystem ... 301
2 Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente ... 301
Metallischer und nichtmetallischer Charakter (S. 302), Wertigkeit (S. 304), Allgemeine Reaktivität (S. 305), Periodizitäten innerhalb des Hauptsystems (S. 307)

Kapitel X Grundlagen der Molekülchemie ... 312
1 Strukturen der Moleküle ... 313
1.1 Der räumliche Bau der Moleküle. Strukturvorhersagen mit dem VSEPR-Modell ... 313
1.1.1 VSEPR-Regeln ... 314
Ideale $(:)_mZL_n$-Strukturen (S. 314), Reale $(:)_mZL_n$-Strukturen (S. 315)
1.1.2 Anwendungen der VSEPR-Regeln ... 316
1.1.3 Ausnahmen der VSEPR-Regeln ... 323
1.2 Die Isomerie der Moleküle ... 325
2 Bindungsmodelle der Moleküle. Die chemische Bindung, Teil II ... 327
2.1 Die Atomorbitale (AO) ... 327
2.1.1 Das Wasserstoffatom ... 328
Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Wasserstoffelektrons (S. 330), Wellenfunktionen des Wasserstoffelektrons (S. 334)
2.1.2 Atome mit mehreren Elektronen ... 337
2.1.3 Mehratomige Systeme (Moleküle) ... 339
2.1.4 Relativistische Effekte ... 340
2.2 Die Molekülorbitale (MO). Strukturvorhersagen mit dem LCAO-Modell 343
2.2.1 Zweiatomige Moleküle ... 344
Allgemeines (S. 344), Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen (S. 347)
2.2.2 Mehratomige Moleküle ... 355
2.3 Die Hybridorbitale (HO). Strukturvorhersagen mit dem HO-Modell ... 361
2.3.1 Allgemeines ... 361
Gestalt der Hybridorbitale (S. 361), Strukturvorhersage mithilfe von Hybridorbitalen (S. 363)
2.3.2 Struktur von Molekülen mit Einfachbindungen ... 364
2.3.3 Struktur von Molekülen mit Mehrfachbindungen ... 368
3 Reaktionsmechanismen der Moleküle. Die chemische Reaktion, Teil III ... 371
3.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ... 372
3.1.1 Chemische Geschwindigkeitsgesetze ... 372
3.1.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen ... 373
Halbwertszeit chemischer Vorgänge (S. 374), Zeitmaßstab physikalischer und chemischer Vorgänge (S. 376)
3.2 Der Mechanismus chemischer Reaktionen ... 380
3.2.1 Isomerisierungen ... 382
3.2.2 Dissoziationen und Assoziationen ... 384
Dissoziationen und Rekombinationen (S. 384), Eliminierungen und Additionen (S. 387)
3.2.3 Substitutionen ... 389
Homolytische Substitutionsreaktionen (S. 389), Radikalkettenreaktionen (S. 390), Heterolytische Substitutionsreaktionen (S. 393), Nucleophile Substitutionsreaktionen (S. 394), Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren (S. 398)
3.2.4 Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie ... 402
4 Stereochemie der Moleküle ... 405
4.1 Stereochemische Isomerie (Stereoisomerie) ... 406
4.1.1 Enantiomerie ... 406
Moleküle mit *einem* Chiralitätszentrum (S. 408), Moleküle mit *mehreren* Chiralitätszentren (S. 409)

4.1.2 Diastereomerie ... 411
Isomere mit diastereomeren Konfigurationen (S. 412), Isomere mit diastereomeren Konformationen (S. 413)
4.2 Stereochemische Dynamik ... 414
4.2.1 Enantioselektive Reaktionen ... 414
4.2.2 Stereochemie chemischer Reaktionen ... 416

Kapitel XI Die Gruppe der Edelgase ... 417
1 Die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon ... 417
Vorkommen (S. 417), Gewinnung (S. 418), Physikalische Eigenschaften (S. 419), Verwendung (S. 420), Chemische Eigenschaften (S. 421), Edelgase in Verbindungen (S. 422)
2 Die Verbindungen der Edelgase ... 422
2.1 Edelgashalogenide ... 422
2.2 Edelgasoxide und -fluoridoxide ... 426
2.3 Sonstige Edelgasverbindungen ... 428

Kapitel XII Die Gruppe der Halogene ... 430
1 Die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat ... 430
1.1 Das Fluor ... 430
1.2 Das Chlor ... 433
Vorkommen (S. 433), Darstellung (S. 433), Physikalische Eigenschaften (S. 436), Chemische Eigenschaften (S. 437), Verwendung (S. 438)
1.3 Das Brom ... 438
1.4 Das Iod ... 440
1.5 Das Astat ... 443
1.6 Halogen-Ionen sowie Assoziate ... 443
Halogen-Kationen (S. 443), Halogen-Anionen (Halogenide) (S. 446), Halogen-Assoziate (S. 446)
1.7 Halogene in Verbindungen ... 447
2 Wasserstoffverbindungen der Halogene ... 448
Fluorwasserstoff (S. 448), Chlorwasserstoff (S. 452), Bromwasserstoff (S. 454), Iodwasserstoff (S. 455)
3 Interhalogene ... 457
Zweiatomige Interhalogene (S. 457), Mehratomige Interhalogene (S. 459), Interhalogen-Kationen und -Anionen (S. 461)
4 Sauerstoffsäuren der Halogene ... 463
4.1 Überblick ... 463
4.2 Sauerstoffsäure des Fluors ... 465
4.3 Sauerstoffsäuren des Chlors ... 466
Hypochlorige Säure $HClO$ (S. 466), Chlorige Säure $HClO_2$ (S. 468), Chlorsäure $HClO_3$ (S. 469), Perchlorsäure $HClO_4$ (S. 471)
4.4 Sauerstoffsäuren des Broms ... 472
4.5 Sauerstoffsäuren des Iods ... 474
5 Oxide und Fluoridoxide der Halogene ... 478
5.1 Überblick ... 478
5.2 Sauerstoffverbindungen des Fluors ... 479
5.3 Oxide des Chlors ... 482
Dichloroxid Cl_2O (S. 482), Chlordioxid ClO_2 (S. 482), Weitere Chloroxide (S. 485)
5.4 Oxide des Broms ... 487
5.5 Oxide des Iods ... 488

5.6 Fluoridoxide des Chlors, Broms und Iods ... 490
6 Verbindungen der Halogene (Überblick) ... 492
6.1 Grundlagen ... 492
6.1.1 Systematik ... 492
6.1.2 Strukturverhältnisse ... 493
6.1.3 Bindungsverhältnisse ... 494
6.2 Darstellung ... 494
6.3 Eigenschaften und Verwendung ... 494

Kapitel XIII Die Gruppe der Chalkogene ... 497
1 Der Sauerstoff ... 497
1.1 Das Element Sauerstoff ... 498
1.1.1 Sauerstoff (Dioxygen) ... 498
Vorkommen (S. 498), Darstellung (S. 498), Physikalische Eigenschaften (S. 501), Chemische Eigenschaften (S. 501), Verwendung (S. 503)
1.1.2 Ozon (Trioxygen) ... 504
Darstellung (S. 504), Physikalische Eigenschaften (S. 505), Chemische Eigenschaften (S. 506), Verwendung (S. 507)
1.1.3 Sauerstoff-Ionen. Oxide ... 507
Sauerstoff-Kationen (S. 507), Sauerstoff-Anionen. Oxide (S. 508)
1.1.4 Kurzlebige Sauerstoffspezies ... 509
Singulett-Sauerstoff (S. 510), Farbe des Sauerstoffs (S. 511), Atomarer Sauerstoff (S. 513), Tetrasauerstoff (S. 513)
1.1.5 Sauerstoff in Verbindungen ... 514
1.2 Die Atmosphäre ... 514
1.2.1 Bestandteile der Atmosphäre. Evolution der Erde ... 515
1.2.2 Der Kreislauf des Ozons ... 516
Bildung und Zerfall von Ozon in der mittleren und oberen Atmosphäre (S. 517), Bildung und Zerfall von Ozon in der unteren Atmosphäre (S. 518), Katalytischer Abbau von Ozon in der Atmosphäre (S. 519)
1.2.3 Chemie der Atmosphäre und ihre Umweltfolgen ... 520
1.3 Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs ... 524
1.3.1 Überblick ... 524
1.3.2 Wasser und die Hydrosphäre ... 525
Vorkommen (S. 525), Reinigung (S. 526), Physikalische Eigenschaften (S. 528), Strukturverhältnisse (S. 529), Chemische Eigenschaften (S. 530), Schweres und Superschweres Wasser (S. 533)
1.3.3 Wasserstoffperoxid ... 534
Darstellung (S. 534), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 535), Chemische Eigenschaften (S. 535), Verwendung (S. 539), Salze von H_2O_2 (S. 539)
2 Der Schwefel ... 540
2.1 Das Element Schwefel ... 540
2.1.1 Vorkommen ... 540
2.1.2 Gewinnung ... 541
2.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 543
Aggregatzustände des Schwefels (S. 543), Zustandsdiagramm des Schwefels. Phasenübergänge (S. 545)
2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 547
2.1.5 Schwefel-Allotrope ... 550
Darstellung (S. 550), Strukturen (S. 551), Mechanistische Aspekte der S_n-Modifikationsumwandlungen (S. 554)

2.1.6 Schwefel-Ionen. Sulfide ... 554
Schwefel-Kationen (S. 554), Schwefel-Anionen. Sulfide (S. 556)
2.1.7 Schwefel in Verbindungen ... 557
2.2 Wasserstoffverbindungen des Schwefels ... 557
2.2.1 Schwefelwasserstoff (Sulfan) H_2S ... 557
2.2.2 Höhere Schwefelwasserstoffe (Polysulfane) H_2S_n ... 561
2.3 Halogenverbindungen des Schwefels ... 562
2.3.1 Überblick ... 562
2.3.2 Schwefelfluoride ... 564
2.3.3 Schwefelchloride, -bromide, -iodide ... 567
2.4 Oxide des Schwefels ... 569
2.4.1 Überblick ... 569
2.4.2 Schwefeldioxid SO_2 ... 570
2.4.3 Schwefeltrioxid SO_3 ... 573
2.4.4 Niedere Schwefeloxide ... 575
2.5 Sauerstoffsäuren des Schwefels ... 577
2.5.1 Überblick ... 577
2.5.2 Schweflige Säure H_2SO_3 und Dischweflige Säure $H_2S_2O_5$ ... 579
2.5.3 Schwefelsäure H_2SO_4 und Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ ... 583
Darstellung (S. 583), Physikalische Eigenschaften (S. 586), Strukturen (S. 586), Chemische Eigenschaften (S. 587), Verwendung (S. 590), Derivate (S. 590)
2.5.4 Niedere Schwefelsäuren H_2SO, H_2SO_2, H_2S_2O, $H_2S_2O_2$ ... 593
2.5.5 Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ und Dithionsäure $H_2S_2O_6$ ... 594
2.5.6 Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ ... 595
2.5.7 Polysulfanmonosulfonsäuren $H_2S_nO_3$ und Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren) $H_2S_nO_6$ ... 598
2.5.8 Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 und Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$ ... 600
2.6 Stickstoffverbindungen des Schwefels ... 601
2.6.1 Schwefelnitride ... 602
Tetraschwefeltetranitrid („Schwefelstickstoff") S_4N_4 (S. 603), Weitere Schwefelnitride (S. 606)
2.6.2 Schwefelnitrid-Ionen ... 609
Schwefelnitrid-Kationen (S. 609), Schwefelnitrid-Anionen (S. 610)
2.6.3 Schwefelnitridhalogenide und -oxide ... 612
Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen (S. 612), Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (S. 615)
3 Das Selen, Tellur und Polonium ... 617
3.1 Die Elemente Selen, Tellur, Polonium ... 617
3.1.1 Vorkommen ... 617
3.1.2 Darstellung ... 618
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 618
3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 619
3.1.5 Selen-, Tellur-, Polonium-Allotrope ... 621
3.1.6 Selen-, Tellur-, Polonium-Ionen. Chalkonide ... 622
Chalkogen-Kationen (S. 622), Chalkogen-Anionen. Chalkogenide (S. 624)
3.1.7 Selen, Tellur, Polonium in Verbindungen ... 626
3.2 Wasserstoffverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums ... 626
3.3 Halogenverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums ... 627
3.3.1 Überblick ... 627
3.3.2 Selenhalogenide ... 629

3.3.3 Tellurhalogenide ... 631
3.4 Interchalkogene ... 634
3.4.1 Überblick ... 634
3.4.2 Selen-, Tellur-, Poloniumoxide ... 635
Darstellung (S. 635), Eigenschaften (S. 636), Strukturen (S. 636)
3.4.3 Selensulfide ... 637
3.5 Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs, Poloniums ... 638
3.5.1 Überblick ... 638
3.5.2 Sauerstoffsäuren des Selens ... 639
3.5.3 Sauerstoffsäuren des Tellurs ... 642
3.5.4 Sauerstoffsäure des Poloniums ... 643
3.6 Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Selens und Tellurs ... 643
3.7 Organische Verbindungen des Selens und Tellurs ... 645
4 Verbindungen der Chalkogene (Überblick) ... 646
4.1 Grundlagen ... 646
4.1.1 Systematik ... 646
4.1.2 Strukturverhältnisse ... 647
4.1.3 Bindungsverhältnisse ... 648
4.2 Darstellung ... 649
4.3 Eigenschaften und Verwendung ... 650

Kapitel XIV Die Stickstoffgruppe („Pentele") ... 651
1 Der Stickstoff ... 651
1.1 Das Element Stickstoff ... 651
1.1.1 Vorkommen ... 651
1.1.2 Darstellung ... 652
1.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 652
1.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 653
1.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Stickstoff. Nitride ... 655
Stickstoff-Allotrope (S. 655), Stickstoff-Kationen (S. 657), Stickstoff-Anionen. Nitride (S. 658)
1.1.6 Stickstoff in Verbindungen ... 659
1.2 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs ... 659
1.2.1 Überblick ... 659
1.2.2 Ammoniak NH_3 ... 661
Darstellung (S. 661), Physikalische Eigenschaften (S. 665), Chemische Eigenschaften und Verwendung (S. 665), Ammoniumsalze und Düngemittel (S. 669), Inversion von Ammoniak und anderen Molekülen (S. 672)
1.2.3 Hydrazin N_2H_4 ... 675
Darstellung (S. 675), Eigenschaften und Verwendung (S. 676), Innere Rotation von Hydrazin und anderen Molekülen (S. 678)
1.2.4 Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 ... 680
Darstellung (S. 680), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 681), Chemische Eigenschaften und Verwendung (S. 681), Azide (S. 683), Pseudoelemente, Paraelemente (S. 684)
1.2.5 Nitren NH ... 686
1.2.6 Diimin N_2H_2 ... 686
1.2.7 Triazan N_3H_5, Tetrazan N_4H_6 und Triazen N_3H_3 ... 690
1.2.8 Tetrazen N_4H_4 ... 692
1.3 Halogenverbindungen des Stickstoffs ... 693
1.3.1 Überblick ... 693

1.3.2 Halogenderivate des Ammoniaks ... 695
Überblick (S. 695), Fluoramine (S. 696), Chloramine (S. 697), Brom- und Iodamine (S. 701)
1.3.3 Halogenderivate des Hydrazins und Diimins ... 702
1.3.4 Halogenderivate der Stickstoffwasserstoffsäure (Halogenazide) ... 704
1.4 Oxide des Stickstoffs ... 704
1.4.1 Überblick ... 704
1.4.2 Distickstoffmonoxid N_2O ... 705
1.4.3 Stickstoffmonoxid NO. Distickstoffdioxid N_2O_2 ... 707
1.4.4 Distickstofftrioxid N_2O_3 ... 712
1.4.5 Stickstoffdioxid NO_2. Distickstofftetraoxid N_2O_4 ... 713
1.4.6 Sonstige Stickstoffoxide ... 715
1.5 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs ... 717
1.5.1 Überblick ... 717
1.5.2 Hydroxylamin NH_2OH ... 719
1.5.3 Nitrosowasserstoff HNO ... 721
1.5.4 Salpetrige Säure HNO_2 ... 723
Darstellung und Struktur (S. 723), Eigenschaften und Verwendung (S. 724), Nitrosylverbindungen und Nitrosierungen (S. 726)
1.5.5 Salpetersäure HNO_3 ... 729
Darstellung (S. 729), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 731), Chemische Eigenschaften und Verwendung (S. 732), Salze (S. 733), Nitrylverbindungen und Nitrierungen (S. 734)
1.5.6 Di- und Tristickstoffsauerstoffsäuren ... 736
1.5.7 Peroxosäuren des Stickstoffs ... 739
1.6 Schwefelverbindungen des Stickstoffs ... 740
2 Der Phospor ... 743
2.1 Das Element Phosphor ... 743
2.1.1 Vorkommen ... 743
2.1.2 Darstellung ... 744
2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 746
2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 750
2.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Phosphor. Phosphide ... 753
Phosphor-Allotrope (S. 753), Phosphor-Kationen (S. 754), Phosphor-Anionen. Phosphide (S. 755)
2.1.6 Phosphor in Verbindungen ... 757
2.2 Wasserstoffverbindungen des Phosphors ... 758
2.2.1 Überblick ... 758
2.2.2 Acyclische gesättigte Phosphane ... 762
Monophosphan PH_3 (S. 762), Höhere acyclische Phosphanre P_nH_{n2} (S. 764)
2.2.3 Cyclische gesättigte Phosphane ... 768
Monocyclische Phosphane P_nH_n (S. 768), Bicyclische Phosphane P_nH_{n-2} (S. 769), Oligocyclische (käfigartige) Phosphane P_nH_{n+m} (S. 770)
2.2.4 Ungesättigte Phosphane (Phosphene) ... 773
2.3 Halogenverbindungen des Phosphors ... 775
Überblick (S. 775), Phosphor(III)-halogenide (S. 777), Phosphor(< III)-halogenide (S. 779), Phosphor(V)-halogenide (S. 780), Pseudorotation und andere Ligandenaustauschprozesse (S. 782)
2.4 Chalkogenverbindungen des Phosphors ... 783
Überblick (S. 783), Phosphoroxide (S. 786), Phosphorsulfide und -selenide (S. 788)
2.5 Sauerstoffsäuren des Phosphors ... 789

2.5.1 Überblick ... 789
2.5.2 Phosphinsäure H_3PO_2 ... 793
2.5.3 Phosphonsäure H_3PO_3 ... 794
2.5.4 Phosphorsäure H_3PO_4 ... 795
Darstellung (S. 795), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 796), Chemische Eigenschaften (S. 797), Salze und Phosphatdünger (S. 798), Derivate (S. 801)
2.5.5 Kondensierte Phosphorsäuren ... 804
Oligophosphorsäuren (S. 805), Polyphosphorsäuren (S. 807), Phosphate in der Natur (S. 808), Derivate kondensierter Phosphorsäuren (S. 809)
2.5.6 Niedere Phosphorsäuren ... 809
2.5.7 Peroxophosphorsäuren ... 811
2.6 Stickstoffverbindungen des Phosphors ... 811
2.6.1 Überblick ... 811
2.6.2 Phosphornitride ... 812
2.6.3 Imino- und Nitridophosphorane (Phosph(V)-azene, -azine) ... 814
2.6.4 Iminophosphane (Phosph(III)-azene) ... 816
2.6.5 Aminophosphane, -phosphorane (Phosph(III und V)-azane) ... 816
2.7 Organische Verbindungen des Phosphors ... 817 •
Überblick (S. 817•), Organylphosphane und -phosphoniumsalze (S. 818•), Phosphaalkene und Phosphaalkine (S. 819•), Organylphosphorane (S. 821•)

3 Das Arsen, Antimon und Bismut ... 822
3.1 Die Elemente Arsen, Antimon, Bismut ... 822
3.1.1 Vorkommen ... 822
3.1.2 Darstellung ... 823
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 824
3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 826
3.1.5 Verwendung, Legierungen ... 827
3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Arsen, Antimon, Bismut. Pentelide 828
Allotrope (S. 828), Kationen (S. 828), Anionen. Arsenide, Antimonide, Bismutide (S. 829)
3.1.7 Arsen, Antimon und Bismut in Verbindungen ... 829
3.2 Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 829
3.3 Halogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 832
3.3.1 Überblick ... 832
3.3.2 Trihalogenide EX_3 ... 834
3.3.3 Pentahalogenide EX_5 ... 837
3.3.4 Niedrigwertige Halogenide $EX_{<3}$ ... 838
3.4 Chalkogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 839
3.4.1 Überblick ... 839
3.4.2 Oxide und Sauerstoffsäuren des Arsens ... 841
3.4.3 Sulfide und Thiosäuren des Arsens ... 845
3.4.4 Oxide und Sauerstoffsäuren des Antimons ... 847
3.4.5 Sulfide und Thiosäuren des Antimons ... 849
3.4.6 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bismuts ... 850
3.5 Interpentele ... 852
3.6 Organische Verbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 853 •
3.6.1 Überblick ... 853 •
Organylarsane, -stibane, -bismutane und Derivate R_nEX_{3-n} (S. 854•), Organylarsorane, -stiborane, -bismorane und Derivate R_nEX_{5-n} (S. 855•), Höhere gesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane (S. 857•), Ungesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane (S. 859•)

Kapitel XV Die Kohlenstoffgruppe („Tetrele“) ... 861
1 Der Kohlenstoff ... 861
1.1 Das Element Kohlenstoff ... 862
1.1.1 Vorkommen ... 862
1.1.2 Gewinnung, Physikalische Eigenschaften, Strukturen, Verwendung ... 863
Überblick (S. 863), Graphit und graphitischer Kohlenstoff (S. 864), Diamant (S. 868), Fullerene (S. 870), Kohlenstoff-Nanoröhren (S. 876)
1.1.3 Chemische Eigenschaften ... 877
Allgemeines (S. 877), Graphitverbindungen (S. 879), Fullerenverbindungen (S. 881), Verbindungen der Kohlenstoff-Nanoröhren (S. 883)
1.1.4 Kohlenstoff-Ionen. Carbide ... 884
Überblick (S. 884), Carbide (S. 884)
1.1.5 Kohlenstoff in Verbindungen ... 886
1.2 Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs ... 887
1.3 Halogenverbindungen des Kohlenstoffs ... 890
1.4 Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs ... 892
1.4.1 Überblick ... 892
1.4.2 Kohlenstoffdioxid (Kohlendioxid) CO_2 ... 893
1.4.3 Kohlenstoffmonoxid (Kohlenmonoxid, Kohlenoxid) CO ... 896
1.4.4 Kohlenstoffdisulfid CS_2, Kohlenstoffoxidsulfid COS ... 900
1.4.5 Sonstige Kohlenstoffoxide und -sulfide ... 901
1.4.6 Kohlenstoffselenide und -telluride ... 903
1.5 Chalkogensäuren des Kohlenstoffs ... 903
1.5.1 Überblick ... 903
1.5.2 Die Kohlensäure ... 906
1.5.3 Einige weitere Kohlenstoff-Chalkogensäuren ... 908
1.5.4 Fette und Kohlenhydrate ... 909
1.6 Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs ... 910
1.6.1 Überblick ... 910
1.6.2 Kohlenstoffnitride, Cyanverbindungen ... 911
1.6.3 α-Aminosäuren, Proteine, Nucleobasen, Nucleotide ... 914
1.6.4 Evolution des Lebens ... 915
1.7 Metallorganische Verbindungen ... 916•
Verbindungsbestandteile (S. 916•), Verbindungstypen (S. 917•)
2 Das Silicium ... 918
2.1 Das Element Silicium ... 918
2.1.1 Vorkommen ... 918
2.1.2 Darstellung ... 919
2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 921
2.1.4 Chemische Eigenschaften ... 922
2.1.5 Verwendung, Chips ... 923
2.1.6 Silicium-Ionen. Silicide ... 923
Überblick (S. 923), Silicide (S. 924)
2.1.7 Zintl-Phasen ... 925
2.1.8 Silicium in Verbindungen ... 927
Oxidationsstufen und Koordinationszahlen (S. 927), Vergleich von Silicium und Kohlenstoff (S. 928)
2.2 Wasserstoffverbindungen des Siliciums ... 936
Überblick (S. 936), Monosilan SiH_4 (S. 937), Höhere gesättigte Silane Si_nH_{2n+m} (S. 940), Silylen SiH_2 (S. 942), Ungesättigte Silane (S. 942)

2.3 Halogenverbindungen des Siliciums ... 944
Überblick (S. 944), Siliciumtetrahalogenide (Tetrahalogensilane) SiX_4 (S. 945), Disiliciumhexahalogenide (Hexahalogendisilane) Si_2X_6 (S. 948), Höhere Siliciumhalogenide Si_nX_{2n+m} (S. 948), Dihalogensilylene (Siliciumdihalogenide) SiX_2 (S. 949)

2.4 Chalkogenverbindungen des Siliciums ... 949
Siliciumdioxid SiO_2 (S. 950), Siliciummonoxid SiO (S. 953), Sonstige Siliciumchalkogenide (S. 954)

2.5 Sauerstoffsäuren des Siliciums. Silicate ... 955
2.5.1 Überblick ... 955
2.5.2 Kieselsäuren ... 959
Monokieselsäure H_4SiO_4 (S. 959), Polykieselsäuren (S. 961)

2.5.3 Natürliche Silicate ... 962
Insel-, Gruppen- und Ringsilicate (S. 963), Ketten- und Bandsilicate („Inosilicate") (S. 964), Schichtsilicate („Phyllosilicate") (S. 965), Gerüstsilicate („Tectosilicate") (S. 970)

2.5.4 Technische Silicate ... 973
Alkalisilicate (S. 974), Gläser (S. 974), Tonwaren (Tonkeramik) (S. 979)

2.6 Nitride und Carbide des Siliciums ... 982

2.7 Organische Verbindungen des Siliciums ... 985 •
Überblick (S. 985•), Organylmonosilane und Derivate (S. 986•), Silicone (S. 992•), Höhere Organylsilane (Organyloligosilane) (S. 994•), Organylsilylene (S. 995•), Ungesättigte Organylsilane (S. 997•)

3 Das Germanium, Zinn und Blei ... 1002

3.1 Die Elemente Germanium, Zinn, Blei ... 1002
3.1.1 Vorkommen ... 1003
3.1.2 Darstellung ... 1003
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 1004
3.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1005
3.1.5 Verwendung, Legierungen ... 1006
3.1.6 Alltrope und ionogene Formen von Germanium, Zinn, Blei ... 1007
Überblick (S. 1007), Germanide, Stannide, Plumbide (S. 1007)

3.1.7 Germanium, Zinn und Blei in Verbindungen ... 1009

3.2 Wasserstoffverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1009

3.3 Halogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1011
3.3.1 Überblick ... 1011
3.3.2 Dihalogenide EX_2 ... 1013
3.3.3 Tetrahalogenide EX_4 ... 1015

3.4 Chalkogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1016
3.4.1 Überblick ... 1016
3.4.2 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Germaniums ... 1018
3.4.3 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Zinns ... 1020
3.4.4 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bleis ... 1022
3.4.5 Der Bleiakkumulator („Bleiakku") ... 1026

3.5 Organische Verbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1028 •
Überblick (S. 1028•), Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate (S. 1029•), Höhere Organylgermane, -stannane und -plumbane (S. 1033•), Organylgermylene, -stannylene, -plumbylene und Derivate (S. 1035•), Ungesättigte Organylgermane, -stannane und -plumbane und Derivate (S. 1038•)

Kapitel XVI Die Borgruppe („Triele“) 1042
1 Das Bor 1042
1.1 Das Element Bor 1042
1.1.1 Vorkommen 1042
1.1.2 Darstellung 1043
1.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen 1044
Reine Bormodifikationen (S. 1044), Bormodifikationen mit Heteroatomen (S. 1046)
1.1.4 Chemische Eigenschaften 1047
1.1.5 Verwendung 1047
1.1.6 Bor-Ionen. Boride 1047
Überblick (S. 1047), Boride (S. 1048)
1.1.7 Bor in Verbindungen 1051
1.2 Wasserstoffverbindungen des Bors 1054
1.2.1 Überblick 1054
Systematik (S. 1054), Strukturen (S. 1055), Bindungsverhältnisse (S. 1060)
1.2.2 Diboran (6) B_2H_6, Tetrahydridoborat BH_4^- 1063
Darstellung von B_2H_6 (S. 1063), Eigenschaften und Verwendung von B_2H_6 (S. 1064), Tetrahydridoborate BH_4^- (S. 1071)
1.2.3 Höhere Borane, höhere Hydridoborate 1073
Überblick (S. 1073), Tri- und Tetraborane (S. 1075), Penta- und Hexaborane (S. 1077), Hepta-, Octa- und Nonaborane (S. 1080), Deca-, Undeca- und noch höhere Borane (S. 1081), Hydrido-*closo*-polyborate $B_nH_n^{2-}$ (S. 1084)
1.2.4 Heteroborane 1089
Überblick (S. 1089), Carbaborane („Carborane“) (S. 1090), Sonstige Nichtmetallaborane (S. 1094), Metallaborane (Hydridopolyborat-Komplexe) (S. 1095)
1.3 Halogenverbindungen des Bors 1097
Überblick (S. 1097), Bor(III)-halogenide und Halogenoborate (S. 1098), Bor(II)-halogenide (S. 1102), Bor(I)-halogenide (S. 1102), Halogenborylene und niedere Borfluoride (S. 1103)
1.4 Sauerstoffverbindungen des Bors 1104
Boroxide (S. 1104), Borsauerstoffsäuren (S. 1105), Borate (S. 1108)
1.5 Schwefelverbindungen des Bors 1110
1.6 Stickstoffverbindungen des Bors 1111
Überblick (S. 1111), Bornitride und Nitridoborate (S. 1113), Bor(III)-ammine, -amide und -imide (S. 1115), Niedrigwertige Bor-Stickstoff-Verbindungen (S. 1121)
1.7 Phosphorverbindungen des Bors 1123
1.8 Kohlenstoffverbindungen des Bors 1125
1.9 Organische Verbindungen des Bors ..... 1126•
Überblick (S. 1126•), Organische Derivate des Monoborans (S. 1127•), Organische Derivate höherer Borane (S. 1132•)
2 Das Aluminium 1137
2.1 Das Element Aluminium 1137
2.1.1 Vorkommen 1137
2.1.2 Darstellung 1138
Gewinnung von reinem Dialuminiumtrioxid aus Bauxit (S. 1138), Schmelzelektrolyse des Dialuminiumtrioxids (S. 1140)
2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Struktur 1141
2.1.4 Chemische Eigenschaften 1141
2.1.5 Verwendung, Legierungen 1143
2.1.6 Aluminium-Ionen. Aluminide 1143

2.1.7 Aluminium in Verbindungen ... 1144
2.2 Wasserstoffverbindungen des Aluminiums ... 1145
Darstellung (S. 1146), Eigenschaften (S. 1146), Tetrahydridoaluminate (S. 1149)
2.3 Halogenverbindungen des Aluminiums ... 1150
Überblick (S. 1150), Aluminiumtrihalogenide AlX_3 (S. 1151), Aluminiumsubhalogenide (S. 1153)
2.4 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums ... 1156
Überblick (S. 1156), Aluminiumhydroxide; Olation und Oxolation (S. 1156), Aluminiumoxide (S. 1160), Aluminate (S. 1162), Aluminiumsalze (S. 1164)
2.5 Sonstige einfache Aluminiumverbindungen ... 1166
2.6 Organische Verbindungen des Aluminiums ... 1167 •
Überblick (S. 1167•), Aluminiumtriorganyle und Derivate (S. 1168•), Aluminiummonoorganyle und Derivate (S. 1172•), Oligoaluminiumorganyle und Derivate (S. 1174•)
3 Das Gallium, Indium und Thallium ... 1178
3.1 Die Elemente Gallium, Indium, Thallium ... 1178
3.1.1 Vorkommen ... 1178
3.1.2 Darstellung ... 1179
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 1180
3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 1181
3.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Gallium, Indium, Thallium. Trielide 1182
Überblick (S. 1182), Gallide, Indide, Thallide (S. 1183)
3.1.6 Gallium, Indium und Thallium in Verbindungen ... 1185
3.2 Wasserstoffverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums ... 1186
3.3 Halogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums ... 1190
Überblick (S. 1190), Triel(III)-halogenide (S. 1190), Triel(II)-halogenide (S. 1192), Weitere gemischt-valente Trihalogenide (S. 1192), Triel(I)-halogenide (S. 1193)
3.4 Chalkogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums ... 1194
Überblick (S. 1194), Trielhydroxide (S. 1194), Trieloxide (S. 1196) Trielsulfide, -selenide, -telluride (S. 1197)
3.5 Pentelverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums ... 1198
3.6 Organische Verbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums ... 1200 •
Überblick (S. 1200•), Organylgallane, -indane, -thallane ER_3 und Derivate (S. 1201•), Organylgallylene, -indylene, -thallylene und Derivate (S. 1202•), Ungesättigte Organylgallane, -indane, -thallane und Derivate (S. 1205•), Höhere Organyltrielane („Oligotrielane“) und Derivate (S. 1206•)

Kapitel XVII Die Gruppe der Erdalkalimetalle ... 1215
1 Das Beryllium ... 1215
1.1 Das Element Beryllium ... 1215
Vorkommen (S. 1215), Darstellung (S. 1216), Eigenschaften (S. 1216), Verwendung, Legierungen (S. 1217), Beryllium in Verbindungen (S. 1217)
1.2 Anorganische Verbindungen des Berylliums ... 1219
Wasserstoffverbindungen des Berylliums (S. 1219), Halogenverbindungen des Berylliums (S. 1220), Chalkogenverbindungen des Berylliums (S. 1221), Sonstige einfache Berylliumverbindungen (S. 1222), Berylliumsalze von Oxosäuren (S. 1222)
1.3 Organische Verbindungen des Berrylliums ... 1223 •
2 Das Magnesium ... 1225
2.1 Das Element Magnesium ... 1225
Vorkommen (S. 1225), Darstellung (S. 1225), Eigenschaften (S. 1226), Verwendung, Legierungen, Magnesiumbatterie (S. 1226), Magnesium in Verbindungen (S. 1227)

2.2 Anorganische Verbindungen des Magnesiums ... 1228
Wasserstoffverbindungen des Magnesiums (S. 1228), Halogenverbindungen des Magnesiums (S. 1229), Chalkogenverbindungen des Magnesiums (S. 1230), Sonstige einfache Magnesiumverbindungen (S. 1231), Magnesiumsalze von Oxosäuren (S. 1232), Magnesiumkomplexe, Magnesium in der Biosphäre (S. 1232)
2.3 Organische Verbindungen des Magnesiums ... 1233 •
3 Das Calcium, Strontium, Barium und Radium ... 1236
3.1 Die Elemente Calcium, Strontium, Barium, Radium ... 1236
3.1.1 Vorkommen ... 1236
3.1.2 Darstellung ... 1238
3.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 1238
3.1.4 Chemische Eigenschaften, Verwendung ... 1238
3.1.5 Erdalkalimetalle in Verbindungen ... 1239
3.2 Anorganische Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums, Radiums 1240
3.2.1 Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle ... 1240
3.2.2 Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle ... 1240
3.2.3 Chalkogenverbindungen der Erdalkalimetalle ... 1243
3.2.4 Sonstige einfache Erdalkalimetallverbindungen ... 1245
Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle (S. 1245), Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle (S. 1247)
3.2.5 Erdalkalimetall-Salze von Oxosäuren ... 1248
3.2.6 Erdalkalimetallkomplexe ... 1253
3.3 Organische Verbindungen der Erdalkalimetalle ... 1254 •
3.4 Mörtel ... 1255
3.4.1 Luftmörtel ... 1256
3.4.2 Wassermörtel ... 1257

Kapitel XVIII Die Gruppe der Alkalimetalle ... 1259
1 Das Lithium ... 1259
1.1 Das Element Lithium ... 1259
Vorkommen (S. 1259), Darstellung (S. 1260), Eigenschaften (S. 1260), Verwendung, Legierungen, Lithiumbatterien (S. 1260), Lithium in Verbindungen (S. 1261)
1.2 Anorganische Verbindungen des Lithiums ... 1262
Wasserstoffverbindungen des Lithiums (S. 1262), Halogenverbindungen des Lithiums (S. 1262), Chalkogenverbindungen des Lithiums (S. 1263), Sonstige einfache Lithiumverbindungen (S. 1263), Lithiumsalze von Oxosäuren (S. 1264)
1.3 Organische Verbindungen des Lithiums ... 1264 •
2 Das Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium ... 1270
2.1 Die Elemente Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Francium ... 1270
2.1.1 Vorkommen ... 1270
2.1.2 Darstellung ... 1272
2.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 1273
2.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1275
2.1.5 Verwendung, Natriumbatterien ... 1276
2.1.6 Alkalimetalle in Verbindungen ... 1277
2.2 Anorganische Verbindungen des Natriums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Franciums ... 1279
2.2.1 Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle ... 1279
2.2.2 Halogenverbindungen der Alkalimetalle ... 1280
2.2.3 Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle ... 1283
2.2.4 Sonstige einfache Alkalimetallverbindungen ... 1287
2.2.5 Alkalimetallsalze von Oxosäuren ... 1288

2.2.6 Alkalimetallkomplexe, Alkalimetalle in der Biosphäre ... 1292
2.3 Organische Verbindungen der Alkalimetalle ... 1296

Teil C Nebengruppenelemente ... 1301

Kapitel XIX Nebengruppenelemente (Äußere Übergangsmetalle) ... 1303
1 Periodensystem (Teil III) der Nebengruppenelemente ... 1303
1.1 Elektronenkonfiguration der Nebengruppenelemente ... 1303
1.2 Einordnung der Nebengruppenelemente in das Periodensystem ... 1305
2 Trends einiger Eigenschaften der Nebengruppenelemente ... 1307
Wertigkeit (S. 1308), Analogien und Diskrepanzen zwischen Haupt- und Nebensystem (S. 1309), Periodizitäten innerhalb des Nebensystems (S. 1311)

Kapitel XX Grundlagen der Komplexchemie ... 1315
1 Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe ... 1316
1.1 Die Komplexbestandteile ... 1316
1.1.1 Komplexliganden ... 1316
Einzähnige Liganden (S. 1318), Mehrzähnige Liganden: Chelatliganden (S. 1320)
1.1.2 Komplexzentren ... 1320
Einatomige Metallzentren (S. 1322), Mehratomige Metallzentren: Metallcluster (S. 1324)
1.2 Die Komplexstabilität ... 1327
1.2.1 Komplexbildungs- und Dissoziationskonstanten ... 1328
1.2.2 Der Chelat-Effekt ... 1330
1.2.3 Redoxstabilität ... 1332
1.3 Der räumliche Bau der Komplexe ... 1333
1.4 Die Isomerie der Komplexe ... 1343
1.4.1 Konstitutionsisomerie der Komplexe ... 1343
1.4.2 Stereoisomerie der Komplexe ... 1344
2 Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe. Die chemische Bindung, Teil III ... 1348
2.1 Valenzstruktur-Theorie der Komplexe ... 1349
2.1.1 Zusammensetzung und Stabilität von Komplexen ... 1349
2.1.2 Struktur und magnetisches Verhalten von Komplexen ... 1352
2.2 Ligandenfeld-Theorie der Komplexe ... 1354
2.2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld. Magnetisches Verhalten der Komplexe ... 1355
Allgemeines (S. 1355), Oktaedrisches Ligandenfeld (S. 1356), Tetraedrisches und kubisches Ligandenfeld (S. 1360), Quadratisches und quadratisch-pyramidales Ligandenfeld (S. 1361), Quadratisch-pyramidales sowie trigonal- oder pentagonal-bipyramidales Ligandenfeld (S. 1362)
2.2.2 Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Stabilität und Struktur der Komplexe 1363
Allgemeines (S. 1363), LFSE und Komplexstabilität (S. 1364), LFSE und Komplexstruktur (S. 1365), Jahn-Teller-Effekt und Komplexverzerrungen (S. 1367)
2.2.3 Energieaufspaltung von Thermen im Ligandenfeld. Optisches Verhalten der Komplexe ... 1368
Farbe von Komplexen (S. 1368), d→d-Übergänge (S. 1370), CT-Übergänge (S. 1374)
2.3 Molekülorbital-Theorie der Komplexe ... 1375
2.3.1 Molekülorbitalschemata der Komplexe ... 1375
Molekülorbitale der Komplexe (S. 1375), Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe (S. 1376)

2.3.2 Edelgasregel, 18-Elektronenregel ... 1378
2.3.3 Isolobal-Prinzip ... 1379
3 Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe. Die chemische Reaktion, Teil IV. ... 1380
3.1 Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe ... 1381
3.1.1. Nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren ... 1382
3.1.2. Nucleophile Substitution an quadratisch-planaren Zentren ... 1382
3.1.3. Nucleophile Substitution an oktaedrischen Zentren ... 1385
3.2 Umlagerungsreaktionen der Komplexe ... 1392
3.3 Redoxreaktionen der Komplexe ... 1393
3.3.1 Elektronentransfer-Prozesse ... 1394
Outer sphere Redoxprozesse (S. 1394), Inner sphere Redoxprozesse (S. 1396)
3.3.2 Redoxadditionen und -eliminierungen ... 1398
Oxidative Additionen (S. 1398), Reduktive Eliminierungen (S. 1399)

Kapitel XXI Einige Grundlagen der Festkörperchemie ... 1401
1 Synthese von Festkörpern ... 1403
1.1 Überblick ... 1403
1.2 Schmelz- und Erstarrungsdiagramme binärer Systeme („Phasendiagramme") ... 1404
Abscheidung reiner Stoffe (S. 1404), Abscheidung von Mischkristallen (S. 1406)
1.3 Einige wichtige Legierungsphasen ... 1408
Hume-Rothery-Phasen (S. 1408), Zintl-Phasen (S. 1408), Laves-Phasen (S. 1409), Nickelarsenid-Phasen (S. 1409)
1.4 Transportreaktionen ... 1409
2 Einige Eigenschaften der Festkörper ... 1410
2.1 Magnetische Eigenschaften der Festkörper („Magnetochemie") ... 1410
2.1.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus ... 1411
Materie im Magnetfeld. Die magnetische Suszeptibilität (S. 1411), Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität (S. 1412)
2.1.2 Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus ... 1417
2.1.3 Ferro- und Antiferroelektrizität ... 1420
2.2 Elektrische Eigenschaften der Festkörper ... 1420
2.2.1 Leiter, Nichtleiter, Halbleiter ... 1421
Metalle. Elektronische Leiter (S. 1421), Nichtmetalle. Elektronische Nichtleiter (S. 1422), Halbmetalle. Elektronische Halbleiter (S. 1423)
2.2.2 Supraleiter ... 1425
Konventionelle Supraleiter (S. 1426), Hochtemperatur-Supraleiter (S. 1428)
3 Oberflächenreiche sowie nanostrukturierte Materialien ... 1429
3.1 Der aktive Zustand fester Materie ... 1430
3.2 Nanophasen-Materialien ... 1431

Kapitel XXII Die Kupfergruppe ... 1433
1 Das Kupfer ... 1433
1.1 Das Element Kupfer ... 1433
Vorkommen (S. 1433), Darstellung (S. 1434), Physikalische Eigenschaften (S. 1437), Chemische Eigenschaften (S. 1437), Verwendung, Legierungen (S. 1438), Kupfer in Verbindungen (S. 1439)
1.2 Verbindungen des Kupfers ... 1440

1.2.1 Kupfer(I)-Verbindungen (d^{10}) ... 1440
Wasserstoffverbindungen (S. 1440), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1441), Chalkogenverbindungen (S. 1443), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1444)
1.2.2 Kupfer(II)-Verbindungen (d^9) ... 1444
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1444), Chalkogenverbindungen (S. 1446), Kupfer in der Biosphäre (S. 1450)
1.2.3 Kupfer(III)- und Kupfer(IV)-Verbindungen (d^8, d^7) ... 1450
1.2.4 Organische Verbindungen des Kupfers ... 1451 •
2 Das Silber ... 1452
2.1 Das Element Silber ... 1452
Vorkommen (S. 1452), Darstellung (S. 1453), Physikalische Eigenschaften (S. 1454), Chemische Eigenschaften (S. 1455), Verwendung, Legierungen (S. 1455), Silber in Verbindungen (S. 1456)
2.2 Verbindungen des Silbers ... 1457
2.2.1 Silber(I)-Verbindungen (d^{10}) ... 1457
Wasserstoffverbindungen (S. 1457), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1457), Chalkogenverbindungen (S. 1460), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1461)
2.2.2 Silber(II)-Verbindungen (d^9) ... 1461
2.2.3 Silber(III)- und Silber(IV)-Verbindungen (d^8, d^7) ... 1463
2.2.4 Organische Verbindungen des Silbers ... 1463 •
2.3 Der photographische Prozess ... 1464
3 Das Gold ... 1466
3.1 Das Element Gold ... 1466
Vorkommen (S. 1466), Darstellung (S. 1467), Physikalische Eigenschaften (S. 1468), Chemische Eigenschaften (S. 1468), Verwendung, Legierungen (S. 1468), Gold in Verbindungen (S. 1469), Vergleichende Betrachtungen (S. 1470)
3.2 Verbindungen des Golds ... 1473
3.2.1 Gold(I)-Verbindungen (d^{10}) ... 1473
Wasserstoffverbindungen (S. 1473), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1473), Chalkogenverbindungen (S. 1475), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1475)
3.2.2 Gold(II)-Verbindungen (d^9) ... 1475
3.2.3 Gold(III)-Verbindungen (d^8) ... 1476
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1476), Chalkogenverbindungen (S. 1477)
3.2.4 Gold(IV)- und Gold(V)-Verbindungen (d^7, d^6) ... 1478
3.2.5 Niedrigwertige Goldverbindungen ... 1478
3.2.6 Organische Verbindungen des Golds ... 1481 •

Kapitel XXIII Die Zinkgruppe ... 1483
1 Das Zink und Cadmium ... 1483
1.1 Die Elemente Zink und Cadmium ... 1483
Vorkommen (S. 1483), Darstellung (S. 1484), Physikalische Eigenschaften (S. 1486), Chemische Eigenschaften (S. 1487), Verwendung, Legierungen, Zinkbatterien (S. 1488), Zink und Cadmium in Verbindungen (S. 1488)
1.2 Verbindungen des Zinks und Cadmiums ... 1489
1.2.1 Zink(II)- und Cadmium(II)-Verbindungen (d^{10}) ... 1489
Wasserstoffverbindungen (S. 1489), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1490), Chalkogenverbindungen (S. 1491), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1494), Zink in der Biosphäre (S. 1495)

1.2.2 Zink(I)- und Cadmium(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$) 1495
1.2.3 Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums ..... 1496 •
2 Das Quecksilber 1497
2.1 Das Element Quecksilber 1497
Vorkommen (S. 1497), Darstellung (S. 1498), Physikalische Eigenschaften (S. 1499), Chemische Eigenschaften (S. 1499), Verwendung, Amalgame (S. 1500), Quecksilber in Verbindungen (S. 1500), Vergleichende Betrachtungen (S. 1501)
2.2 Verbindungen des Quecksilbers 1502
2.2.1 Quecksilber(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$) 1502
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1502), Chalkogenverbindungen (S. 1503), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1504)
2.2.2 Quecksilber(II)-Verbindungen (d^{10}) 1504
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1504), Chalkogenverbindungen (S. 1507)
2.2.3 Niedrigwertige Quecksilberverbindungen 1509
2.2.4 Organische Verbindungen des Quecksilbers ..... 1510 •

Kapitel XXIV Die Scandiumgruppe 1513
1 Die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium 1513
Vorkommen (S. 1513), Darstellung (S. 1514), Physikalische Eigenschaften (S. 1515), Chemische Eigenschaften (S. 1515), Verwendung, Legierungen (S. 1515), Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium in Verbindungen (S. 1516), Vergleichende Betrachtungen (S. 1516)
2 Verbindungen des Scandiums, Yttriums, Lanthans und Actiniums 1517
Wasserstoffverbindungen (S. 1517), Halogenverbindungen (S. 1517), Chalkogenverbindungen (S. 1518), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1519), Organische Verbindungen des Scandiums, Yttriums und Lanthans (S. 1519 •)

Kapitel XXV Die Titangruppe 1520
1 Das Titan 1520
1.1 Das Element Titan 1520
Vorkommen (S. 1520), Darstellung (S. 1521), Physikalische Eigenschaften (S. 1522), Chemische Eigenschaften (S. 1522), Verwendung, Legierungen (S. 1523), Titan in Verbindungen (S. 1523)
1.2 Verbindungen des Titans 1524
1.2.1 Titan(IV)-Verbindungen (d^0) 1524
Wasserstoffverbindungen (S. 1524), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1524), Chalkogenverbindungen (S. 1526)
1.2.2 Titan(III)-Verbindungen (d^1) 1528
Wasserstoffverbindungen (S. 1528), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1529), Chalkogenverbindungen (S. 1529)
1.2.3 Titan(II)-Verbindungen (d^2) 1530
Wasserstoffverbindungen (S. 1530), Halogenverbindungen (S. 1530), Chalkogenverbindungen (S. 1530), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1531)
1.2.4 Organische Verbindungen des Titans ..... 1531 •
2 Das Zirconium und Hafnium 1533
2.1 Die Elemente Zirconium und Hafnium 1533
Vorkommen (S. 1533), Darstellung (S. 1534), Physikalische Eigenschaften (S. 1534), Chemische Eigenschaften (S. 1534), Verwendung, Legierungen (S. 1535), Zirconium und Hafnium in Verbindungen (S. 1535), Vergleichende Betrachtungen (S. 1535)
2.2 Verbindungen des Zirconiums und Hafniums 1536
2.2.1 Wasserstoffverbindungen 1536
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen 1536

2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1538
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1540
2.2.5 Organische Verbindungen des Zirconiums und Hafniums ... 1540 •
Zirconium- und Hafniumorganyle (S. 1540 •), Katalytische Prozesse mit Beteiligung von Zr-Organylen (S. 1541 •)

Kapitel XXVI Die Vanadiumgruppe ... 1542
1 Das Vanadium ... 1542
1.1 Das Element Vanadium ... 1542
Vorkommen (S. 1542), Darstellung (S. 1543), Physikalische Eigenschaften (S. 1543), Chemische Eigenschaften (S. 1543), Verwendung, Legierungen (S. 1544), Vanadium in Verbindungen (S. 1544)
1.2 Verbindungen des Vanadiums ... 1545
1.2.1 Vanadium(V)-Verbindungen (d^0) ... 1545
Halogenverbindungen (S. 1545), Chalkogenverbindungen (S. 1546)
1.2.2 Vanadium(IV)-Verbindungen (d^1) ... 1547
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1547), Chalkogenverbindungen (S. 1548)
1.2.3 Vanadium(III)- und Vanadium(II)-Verbindungen (d^2, d^3) ... 1550
Wasserstoffverbindungen (S. 1550), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1550), Chalkogenverbindungen (S. 1551), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1552)
1.2.4 Organische Verbindungen des Vanadiums ... 1552 •
2 Das Niobium und Tantal ... 1553
2.1 Die Elemente Niobium und Tantal ... 1553
Vorkommen (S. 1553), Darstellung (S. 1553), Physikalische Eigenschaften (S. 1554), Chemische Eigenschaften (S. 1554), Verwendung, Legierungen (S. 1554), Niobium und Tantal in Verbindungen (S. 1554), Vergleichende Betrachtungen (S. 1555)
2.2 Verbindungen des Niobiums und Tantals ... 1555
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1555
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1555
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1559
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1560
2.2.5 Organische Verbindungen des Niobiums und Tantals ... 1561 •

Kapitel XXVII Die Chromgruppe ... 1562
1 Das Chrom ... 1562
1.1 Das Element Chrom ... 1562
Vorkommen (S. 1562), Darstellung (S. 1563), Physikalische Eigenschaften (S. 1565), Chemische Eigenschaften (S. 1565), Verwendung, Legierungen (S. 1565), Chrom in Verbindungen (S. 1565)
1.2 Verbindungen des Chroms ... 1567
1.2.1 Chrom(VI)-Verbindungen (d^0) ... 1567
1.2.2 Chrom(V)- und Chrom(IV)-Verbindungen (d^1, d^2) ... 1571
Halogenverbindungen (S. 1571), Sauerstoffverbindungen (S. 1571)
1.2.3 Chrom(III)-Verbindungen (d^3) ... 1573
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1573), Chalkogenverbindungen (S. 1574), Chrom(III)-Komplexe (S. 1576)
1.2.4 Chrom(II)-Verbindungen (d^4) ... 1577
Wasserstoffverbindungen (S. 1577), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1577), Chalkogenverbindungen (S. 1578), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1578), Chrom(II)-Komplexe (S. 1579)

1.2.5 Organische Verbindungen des Chroms ... 1581 •
2 Das Molybdän und Wolfram ... 1582
2.1 Die Elemente Molybdän und Wolfram ... 1582
Vorkommen (S. 1582), Darstellung (S. 1583), Physikalische Eigenschaften (S. 1583), Chemische Eigenschaften (S. 1583), Verwendung, Legierungen (S. 1584), Molybdän und Wolfram in Verbindungen (S. 1584), Vergleichende Betrachtungen (S. 1585)
2.2 Verbindungen des Molybdäns und Wolframs ... 1586
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1586
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1587
Halogenide (S. 1587), Pseudohalogenide (S. 1590)
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1590
Sauerstoffverbindungen (S. 1590), Molybdate(VI) und Wolframate(VI) (S. 1594), Sonstige Chalkogenide und Chalkogenokomplexe (S. 1600)
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1601
2.2.5 Molybdän- und Wolfram-Komplexe ... 1602
2.2.6 Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs ... 1605 •
Molybdän- und Wolframorganyle (S. 1605•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Mo- und W-organylen (S. 1606•)

Kapitel XXVIII Die Mangangruppe ... 1607
1 Das Mangan ... 1607
1.1 Das Element Mangan ... 1607
Vorkommen (S. 1607), Darstellung (S. 1608), Physikalische Eigenschaften (S. 1608), Chemische Eigenschaften (S. 1608), Verwendung, Legierungen (S. 1609), Mangan in Verbindungen (S. 1609)
1.2 Verbindungen des Mangans ... 1610
1.2.1 Mangan(II)-Verbindungen (d^5) ... 1610
Wasserstoffverbindungen (S. 1610), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1610), Chalkogenverbindungen (S. 1612), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1613), Mangan(II)-Komplexe (S. 1613)
1.2.2 Mangan(III)- und Mangan(IV)-Verbindungen (d^4,d^3) ... 1614
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1614), Chalkogenverbindungen (S. 1614), Mangan(III)- und Mangan(IV)-Komplexe (S. 1616)
1.2.3 Mangan(V)-, (VI)-, (VII)-Verbindungen (d^2, d^1, d^0) ... 1617
1.2.4 Organische Verbindungen des Mangans ... 1619 •
2 Das Technetium und Rhenium ... 1620
2.1 Die Elemente Technetium und Rhenium ... 1620
Vorkommen (S. 1620), Darstellung (S. 1621), Physikalische Eigenschaften (S. 1622), Chemische Eigenschaften (S. 1622), Verwendung, Legierungen (S. 1622), Technetium und Rhenium in Verbindungen (S. 1622), Vergleichende Betrachtungen (S. 1623)
2.2 Verbindungen des Technetiums und Rheniums ... 1624
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1624
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1625
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1628
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1631
2.2.5 Technetium- und Rheniumkomplexe ... 1631
2.2.6 Organische Verbindungen des Technetiums und Rheniums ... 1632 •
Technetium- und Rheniumorganyle (S. 1632•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Re-organylen (S. 1634•)

Kapitel XXIX Die Eisengruppe ... 1635
1 Das Eisen ... 1636
1.1 Das Element Eisen ... 1636
1.1.1 Vorkommen ... 1636
1.1.2 Darstellung ... 1637
Erzeugung von Roheisen (S. 1637), Gewinnung von Stahl (S. 1640)
1.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 1642
1.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1644
1.1.5 Verwendung, Legierungen ... 1644
1.1.6 Eisen in Verbindungen ... 1645
1.2 Verbindungen des Eisens ... 1647
1.2.1 Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen (d^6, d^5) ... 1647
Wasserstoffverbindungen (S. 1647), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1647), Chalkogenverbindungen (S. 1652), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1659), Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe (S. 1659), Eisen in der Biosphäre (S. 1661)
1.2.2 Eisen(VI)-, (V)-, (IV)-Verbindungen (d^2, d^3, d^4) ... 1665
1.2.3 Organische Verbindungen des Eisens ... 1666 •
2 Das Ruthenium und Osmium ... 1666
2.1 Die Elemente Ruthenium und Osmium ... 1666
Vorkommen (S. 1666), Darstellung (S. 1667), Physikalische Eigenschaften (S. 1667), Chemische Eigenschaften (S. 1667), Verwendung, Legierungen (S. 1667), Ruthenium und Osmium in Verbindungen (S. 1667), Vergleichende Betrachtungen (S. 1668)
2.2 Verbindungen des Rutheniums und Osmiums ... 1668
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1668
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1669
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1672
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1676
2.2.5 Ruthenium- und Osmiumkomplexe ... 1676
2.2.6 Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums ... 1679 •

Kapitel XXX Die Cobaltgruppe ... 1681
1 Das Cobalt ... 1681
1.1 Das Element Cobalt ... 1681
Vorkommen (S. 1681), Darstellung (S. 1681), Physikalische Eigenschaften (S. 1682), Chemische Eigenschaften (S. 1682), Verwendung, Legierungen (S. 1682), Cobalt in Verbindungen (S. 1682)
1.2 Verbindungen des Cobalts ... 1683
1.2.1 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen (d^7, d^6) ... 1683
Wasserstoffverbindungen (S. 1683), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1684), Chalkogenverbindungen (S. 1686), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1690), Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe (S. 1690), Cobalt in der Biosphäre (S. 1693)
1.2.2 Cobalt(IV)- und Cobalt(V)-Verbindungen (d^5, d^4) ... 1694
1.2.3 Organische Verbindungen des Cobalts ... 1694 •
Cobaltorganyle (S. 1694•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Co-organylen (S. 1695•)
2 Das Rhodium und Iridium ... 1696
2.1 Die Elemente Rhodium und Iridium ... 1696
Vorkommen (S. 1696), Darstellung (S. 1696), Physikalische Eigenschaften (S. 1696), Chemische Eigenschaften (S. 1697), Verwendung, Legierungen (S. 1697), Rhodium und Iridium in Verbindungen (S. 1697), Vergleichende Betrachtungen (S. 1698)

2.2 Verbindungen des Rhodiums und Iridiums ... 1698
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1698
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1699
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1702
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1704
2.2.5 Rhodium- und Iridiumkomplexe ... 1704
2.2.6 Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums ... 1706 •
Rhodium- und Iridiumorganyle (S. 1706•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Rh-Organylen (S. 1706•)

Kapitel XXXI Die Nickelgruppe ... 1709
1 Das Nickel ... 1709
1.1 Das Element Nickel ... 1709
Vorkommen (S. 1709), Darstellung (S. 1710), Physikalische Eigenschaften (S. 1710), Chemische Eigenschaften (S. 1710), Verwendung, Legierungen, Nickel-Batterien (S. 1711), Nickel in Verbindungen (S. 1711)
1.2 Verbindungen des Nickels ... 1712
1.2.1 Nickel(II)- und Nickel(III)-Verbindungen (d^8, d^7) ... 1712
Wasserstoffverbindungen (S. 1712), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1713), Chalkogenverbindungen (S. 1714), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1716), Nickel(II)- und Nickel(III)-Komplexe (S. 1717), Nickel in der Biosphäre (S. 1720)
1.2.2 Nickel(IV)-Verbindungen (d^6) ... 1720
1.2.3 Organische Verbindungen des Nickels ... 1720 •
Nickelorganyle (S. 1720•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Ni-organylen (S. 1720•)
2 Das Palladium und Platin ... 1722
2.1 Die Elemente Palladium und Platin ... 1722
Vorkommen (S. 1722), Darstellung (S. 1722), Physikalische Eigenschaften (S. 1724), Chemische Eigenschaften (S. 1724), Verwendung, Legierungen (S. 1724), Palladium und Platin in Verbindungen (S. 1725), Vergleichende Betrachtungen (S. 1725)
2.2 Verbindungen des Palladiums und Platins ... 1726
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1726
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1726
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1732
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1735
2.2.5 Palladium- und Platinkomplexe ... 1735
2.2.6 Organische Verbindungen des Palladiums und Platins ... 1739 •
Palladium- und Platinorganyle (S. 1739•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Pd-organylen (S. 1741•)

Kapitel XXXII Überblick über wichtige Verbindungsklassen der Übergangsmetalle .. 1744
1 Einige Klassen anorganischer Übergangsmetallverbindungen ... 1744
1.1 Wasserstoffverbindungen ... 1744
1.1.1 Übergangsmetallhydride ... 1745
1.1.2 Diwasserstoffkomplexe der Übergangsmetalle ... 1748
1.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1750
1.2.1 Übergangsmetallhalogenide ... 1750
Struktur- und Bindungsverhältnisse (S. 1751), Darstellung und Eigenschaften (S. 1755)
1.2.2 Metallcluster-Komplexe vom Halogenid-Typ ... 1756
1.2.3 Übergangsmetallcyanide ... 1759

1.2.4 Übergangsmetallazide ... 1761
1.3 Sauerstoffverbindungen. Nichtstöchiometrie ... 1762
1.3.1 Übergangsmetalloxide, Nichtstöchiometrie ... 1762
1.3.2 Disauerstoffkomplexe der Übergangsmetalle ... 1766
1.4 Stickstoffverbindungen ... 1771
1.4.1 Übergangsmetallnitride ... 1771
1.4.2 Distickstoffkomplexe der Übergangsmetalle ... 1775

2 Metallcarbonyle und verwandte Komplexe ... 1780 •
2.1 Die Metallcarbonyle ... 1780 •
2.1.1 Grundlagen, Metallcluster-Komplexe vom Carbonyl-Typ ... 1780 •
Überblick (S. 1780•), Strukturverhältnisse (S. 1781•), Bindungsverhältnisse (S. 1787•)
2.1.2 Darstellung ... 1789 •
2.1.3 Eigenschaften. Die Metalltrifluorphosphane und -carbonylhalogenide ... 1791 •
2.1.4 Verwendung ... 1798 •
2.2 Die Metallcarbonyl-Anionen, -Hydride und -Kationen ... 1799 •
2.2.1 Metallcarbonyl-Anionen ... 1799 •
2.2.2 Metallcarbonylwasserstoffe ... 1804 •
2.2.3 Metallcarbonyl-Kationen ... 1809 •
2.3 Die Verwandten der Metallcarbonyle ... 1812 •
2.3.1 Thio-, Seleno- und Tellurocarbonyl-Komplexe ... 1812 •
2.3.2 Isocyanido- (Isonitril-) Komplexe ... 1813 •
2.3.3 Nitrosyl-Komplexe ... 1816 •
Grundlagen (S. 1816•), Darstellung (S. 1820•), Eigenschaften (S. 1821•)

3 Einige Klassen organischer Übergangsmetallverbindungen ... 1823 •
3.1 Organische n-Komplexe der Übergangsmetalle ... 1823 •
3.1.1 Metallorganyle ... 1824 •
3.1.2 Alkylidenmetallkomplexe (Carbenkomplexe) ... 1829 •
3.1.3 Alkylidinmetallkomplexe (Carbinkomplexe) ... 1832 •
3.2 Organische σ-Komplexe der Übergangsmetalle ... 1833 •
3.2.1 σ-Metallkomplexe der Alkane ... 1833 •
σ-CH-Metallkomplexe (S. 1833•), σ-CC-Metallkomplexe (S. 1835•)
3.2.2 σ-Metallkomplexe der Silane und anderer Hydride ... 1836 •
3.3 Organische π-Komplexe der Übergangsmetalle ... 1837 •
3.3.1 Alkenmetallkomplexe (Olefinkomplexe) ... 1838 •
Metallkomplexe mit Ethylen und seinen Derivaten (S. 1838•), Metallkomplexe mit Butadien und seinen Derivaten (S. 1842•), Metallkomplexe mit Allyl und seinen Derivaten (S. 1844•)
3.3.2 Alkinmetallkomplexe (Acetylenkomplexe) ... 1847 •
3.3.3 Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate ... 1850 •
Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate (S. 1850•), Heteroleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate (S. 1857•), Arenanellierte und heteroatomsubstituierte Cyclopentadienyl-Metallkomplexe (S. 1862•)
3.3.4 Benzol-Metallkomplexe und Derivate ... 1863 •
Sandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate (S. 1863•), Halbsandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate (S. 1867•)
3.3.5 Cyclopropenyl-, Cyclobutadien-, Cycloheptatrienyl- und Cyclooctatetraen-Metallkomplexe und Derivate ... 1868 •
3.4 Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen ... 1872 •

Teil D Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide 1875

Kapitel XXXIII Lanthanoide und Actinoide (Innere Übergangsmetalle) 1877
1 Periodensystem (Teil IV) der Lanthanoide und Actinoide 1877
1.1 Elektronenkonfiguration der Lanthanoide und Actinoide 1877
1.2 Einordnung der Lanthanoide und Actinoide in das Periodensystem 1878
2 Trends einiger Eigenschaften der Lanthanoide und Actinoide 1879

Kapitel XXXIV Grundlagen der Kernchemie 1882
1 Die natürliche Elementumwandlung 1882
1.1 Natürlicher radioaktiver Zerfall 1883
1.1.1 Der α- sowie β-Zerfall 1883
Verschiebungssatz (S. 1883), Zerfallsreihen (S. 1884), Natürliche Radionuklide (S. 1886)
1.1.2 Asymmetrische und superasymmetrische Kernspaltung 1887
1.2 Energie des radioaktiven Zerfalls 1887
1.2.1 Energieinhalt und -art der radioaktiven Strahlung 1887
Energieverhältnisse des α-Zerfalls (S. 1888), Energieverhältnisse des β-Zerfalls (S. 1888)
1.2.2 Strahlungswechselwirkung mit Materie 1889
Strahlungsenergieabgabe an Materie (S. 1889), Strahlungsenergieaufnahme von Materie (S. 1890)
1.2.3 Radioaktiver Energieumsatz 1892
Massenverlust durch Strahlung (S. 1892), Kernbindungsenergie (S. 1893)
1.3 Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls 1894
1.3.1 Zerfallskonstante, Halbwertszeit, Aktivität 1894
1.3.2 Radioaktives Gleichgewicht 1896
1.4 Mechanismus des radioaktiven Zerfalls 1897
Struktur der Atomkerne (S. 1897), Spaltung und Aufbau der Atomkerne (S. 1899)
2 Die künstliche Elementumwandlung 1900
2.1 Die Kern-Einzelreaktion 1901
2.1.1 Die einfache Kernreaktion 1905
Methoden der Kernumwandlung (S. 1905), Kernumwandlung mit Heliumkernen (S. 1905), Kernumwandlung mit Wasserstoffkernen (S. 1907), Kernumwandlung mit Neutronen (S. 1909), Kernumwandlung mit schweren Atomkernen (S. 1911), Kernumwandlung mit γ-Strahlen (S. 1911), Künstliche Radionuklide (S. 1912)
2.1.2 Die Kernzersplitterung 1915
2.1.3 Die Kernspaltung 1915
2.1.4 Die Kernverschmelzung. Evolution des Universums 1917
2.2 Die Kern-Kettenreaktion 1922
2.2.1 Die gesteuerte Kern-Kettenreaktion 1922
2.2.2 Die ungesteuerte Kern-Kettenreaktion 1926

Kapitel XXXV Die Lanthanoide 1928
1 Vorkommen 1929
2 Gewinnung 1931
Trennung der dreiwertigen Lanthanoide (S. 1931), Trennung der Lanthanoide durch Wertigkeitsänderung (S. 1933), Gewinnung der elementaren Lanthanoide (S. 1933)
3 Physikalische Eigenschaften 1934
4 Chemische Eigenschaften 1938
5 Verbindungen der Lanthanoide 1940

5.1 Anorganische Verbindungen der Lanthanoide ... 1940
Wasserstoffverbindungen (S. 1940), Halogenverbindungen (S. 1941), Sauerstoffverbindungen (S. 1942), Sonstige binäre Verbindungen (S. 1944), Salze (S. 1944), Komplexe (S. 1944)
5.2 Organische Verbindungen der Lanthanoide ... 1945 •

Kapitel XXXVI Die Actinoide ... 1948
1 Vorkommen ... 1949
2 Gewinnung ... 1950
2.1 Gewinnung von Thorium, Protactinium und Uran ... 1950
2.2 Gewinnung der Transurane ... 1951
Erzeugung der Transurane (S. 1951), Trennung der Transurane (S. 1954), Gewinnung der elementaren Transurane (S. 1955)
3 Physikalische Eigenschaften ... 1955
4 Chemische Eigenschaften ... 1957
5 Radiochemische Eigenschaften ... 1965
6 Verbindungen der Actinoide ... 1968
6.1 Anorganische Verbindungen der Actinoide ... 1968
Wasserstoffverbindungen (S. 1968), Halogenverbindungen (S. 1968), Sauerstoffverbindungen (S. 1971), Sonstige binäre Verbindungen (S. 1973), Salze (S. 1973), Komplexe (S. 1974)
6.2 Organische Verbindungen der Actinoide ... 1975 •

Kapitel XXXVII Die Transactinoide („Superschwere Elemente") ... 1977
1 Erzeugung und Radiochemie der Transactinoide ... 1978
Allgemeines zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide (S. 1978), Spezielles zur Gewinnung und zum Nachweis der Tranactinoide (S. 1979)
2 Eigenschaften der Transactinoide ... 1982
2.1 Physikalische Eigenschaften ... 1982
2.2 Chemische Eigenschaften ... 1986

Schlusswort ... 1988
Die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie ... 1988

Teil E Anhang ... 1991

I Zahlentabellen ... 1993
II SI-Einheiten ... 1995
III Natürliche Nuklide ... 1999
IV Radien von Atomen und Ionen ... 2002
V Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen ... 2006
VI Normalpotentiale ... 2007
VII Nobelpreise für Chemie und Physik ... 2011
VIII Nomenklatur der Anorganischen Chemie ... 2017

Personenregister ... 2033
Sachregister ... 2049

Tafeln

(Tafel I siehe vorderer, Tafel VI siehe hinterer Buchdeckel)
I Langperiodensystem
II Elemente 2144
III Hauptgruppenelemente 2146
IV Nebengruppenelemente 2148
V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide 2149
VI Kombiniertes Periodensystem

Einleitung

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

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

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

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

Entsprechend der Definition der Chemie als der Lehre von den Stoffen und Stoffänderungen befasst sich **Teil A** des Lehrbuchs (**Grundlagen der Chemie**) zunächst mit dem *Begriff des Stoffs* und speziell des seinerseits in *Elemente und Verbindungen* unterteilbaren *reinen Stoffs* (Kapitel I), zumal sich dabei Gelegenheit bietet, eine Reihe *chemischer Grundoperationen* und *Grundbegriffe* kennenzulernen. Vom Begriff des reinen Stoffs ausgehend, sollen dann die für die Massen- und Volumenverhältnisse bei chemischen Umsetzungen geltenden *Grundgesetze* behandelt werden, deren experimentelle Ableitung das Arbeiten mit solchen reinen Stoffen voraussetzt. Die *chemischen* Grundgesetze führen weiter zu dem für das Verständnis chemischer Reaktionen grundlegenden Begriff vom *Atom* und *Molekül* (Kapitel II), die elektrolytischen Dissoziationsvorgänge reiner Stoffe und die hierfür geltenden *elektrochemischen* Grundgesetze zu den – auf einen zusammengesetzten Aufbau der Atome (aus *Elementarteilchen*) weisenden – Begriff vom *Atomion* und *Molekülion* (Kapitel III). Die in den ersten drei

Kapiteln erarbeiteten Erkenntnisse über den Aufbau der Stoffe aus *Molekülen,* der Moleküle aus *Atomen* und der Atome aus *Elementarteilchen* ermöglichen dann die *Aufstellung des Periodensystems der Elemente* (Kapitel IV). Anschließend an die in den Kapiteln I, II und III abgehandelte *Zerlegung chemischer Stoffe* in einfachere Bestandteile („*Stoffanalyse*") beschreiben die drei Kapitel V, VI und VII die Gesetzmäßigkeiten des Stoffaufbaus („*Stoffsynthese*"), nämlich den *Bau der Atome* aus Elementarteilchen (Kapitel V), den *Bau der Moleküle* aus Atomen (Kapitel VI) sowie die *Umwandlung der Moleküle* in andere chemische Stoffe (Kapitel VII). Die erworbenen grundlegenden Erkenntnisse werden zum Schluss des Teils A anhand des – besonders einfach gebauten – *Wasserstoffs sowie seiner Verbindungen* praktisch angewandt (Kapitel VIII).

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

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

Der **Teil E (Anhang)** informiert über *atomare Konstanten* und *kosmische Daten* (Anhang I), *SI-Einheiten* (Anhang II), natürliche *Nuklide* (Anhang III), *Atom- und Ionenradien* (Anhang IV), *Längen chemischer Bindungen* (Anhang V), *Normalpotentiale* (Anhang VI), *Nobelpreisträger* der Chemie und Physik (Anhang VII) sowie *Nomenklatur* chemischer Verbindungen (Anhang VIII). **Tafeln** im vorderen und hinteren Buchdeckel geben darüber hinaus das *Langperiodensystem* (Tafel I) sowie das *kombinierte Periodensystem* der Elemente (Tafel VI) wieder und informieren am Schluss des Lehrbuchs (nach dem Sachregister) über relative *Atommassen, Entdeckung* und *Verbreitung* der Elemente (Tafel II) sowie über wichtige *atomare, physikalische* und *chemische Eigenschaften* der Hauptgruppenelemente (Tafel III), Nebengruppenelemente (Tafel IV) sowie Lanthanoide und Actinoide (Tafel V).

Teil A

Grundlagen der Chemie. Der Wasserstoff

Der Aufbau der Stoffe (deduktive Herleitung)

I **Element und Verbindung** 5
II **Atom und Molekül** 15
III **Atom- und Molekülion** 52

Das Periodensystem

IV **Das Periodensystem der Elemente**, Teil I 73
Bezüglich Teil II/III/IV vgl. S. 299, 1303, 1877

Der Aufbau der Stoff (induktive Herleitung)

V **Der Atombau** 82
VI **Der Molekülbau** (Chemische Bindung, Teil I) 112
Bezüglich Chemischer Bindung, Teil II/III vgl. S. 327, 1348
VII **Die Molekülumwandlung** (Chemische Reaktion, Teil II) 186
Bezüglich Chemischer Reaktion, Teil I/III/IV vgl. S. 44, 371, 1380
VIII **Der Wasserstoff und seine Verbindungen** 259

Weitere Kapitel über Grundlagen der Chemie

Grundlagen der **Molekülchemie** 312
Komplexchemie 1315
Festkörperchemie 1401
Kernchemie 1882

„*Die Chemie stimmt*“
(Neuer geflügelter Begriff für Seelenverwandtschaft)

Kapitel I

Element und Verbindung

1 Der reine Stoff

1.1 Homogene und heterogene Systeme

Die chemischen Eigenschaften eines aus einem gegebenen Material bestehenden Körpers sind praktisch unabhängig von seiner Größe und Gestalt, sofern man von extrem kleinen Teilchen absieht (vgl. aktiver Zustand der Materie, S. 1430). Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, Körper, die sich nur in Größe und Gestalt voneinander unterscheiden, sonst aber in allen spezifischen Eigenschaften (wie Farbe, Dichte, elektrischer Leitfähigkeit, Löslichkeit, chemischen Reaktionen usw.) miteinander übereinstimmen, unter einem materiellen Sammelbegriff zusammenzufassen. Dieser Sammelbegriff ist der Begriff **„Stoff“**. Ein Messer, ein Bohrer, eine Schere, eine Schreibfeder unterscheiden sich beispielsweise voneinander durch Größe und Gestalt; sieht man aber von diesen beiden Eigenschaften ab, so bleibt ein Eigenschaftskomplex zurück: der Stoff „*Stahl*“.

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

In dieser Weise gelangt man zu einer ersten groben Einteilung aller chemischen Stoffe in einheitliche homogene und uneinheitliche heterogene Systeme. Je nach dem Aggregatzustand der homogenen Anteile oder **„Phasen“** (S. 545) eines heterogenen Systems kann man verschiedenartige heterogene Systeme unterscheiden: fest-feste Gemische (z. B. Granit oder Schießpulver), fest-flüssige Gemische (z. B. Kalkmilch oder Töpferton), fest-gasförmige Gemische (z. B. Rauch oder Bimsstein), flüssig-flüssige Gemische (z. B. Milch oder Lebertran) und flüssig-gasförmige Gemische (z. B. Seifenschaum oder Nebel). Ein aus zwei gasförmigen Phasen bestehendes heterogenes System ist nicht haltbar, da Gase sich stets homogen miteinander vermischen.

Will der Chemiker die verschiedenen chemischen Systeme näher kennenlernen, so ist es seine erste Aufgabe, aus dem Gemenge der von der Natur dargebotenen heterogenen Stoffe die einzelnen homogenen Bestandteile abzutrennen und für sich weiter zu untersuchen.

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

Einige wichtige, zu diesem Ziel der Zerlegung chemischer Systeme führende Grundoperationen seien im Folgenden behandelt.

1.2 Zerlegung heterogener Systeme

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

1.2.1 Zerlegung auf Grund verschiedener Dichten

Liegt etwa ein fest-flüssiges Gemenge vor, so lässt sich die Zerlegung am einfachsten so durchführen, dass man (Fig. 1) den in der Flüssigkeit aufgeschlämmten, spezifisch schwereren festen Stoff sich absetzen lässt (**„Sedimentieren“**)[2] und dann die klare Flüssigkeit von dem

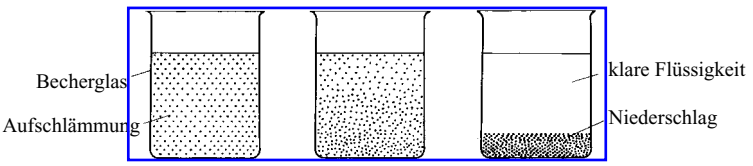


Fig. 1 Sedimentieren eines Niederschlags.

abgesetzten Stoff über die Gefäß*kante* abgießt (**„Dekantieren“**). Vollkommener wird dieses Verfahren, wenn man an die Stelle der natürlichen Schwerkraft die viel wirksamere Zentrifugalkraft setzt (**„Zentrifugieren“**)[2]. Füllt man das zu zerlegende fest-flüssige Gemisch in Gefäße (*„Zentrifugengläser“*) ein, die in einer *„Zentrifuge“* (Fig. 2) in rasche Rotation versetzt werden, so wird der schwerere Stoff unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft nach außen geschleudert, worauf wie oben dekantiert werden kann.

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

Bei flüssig-flüssigen Gemengen erfolgt das Absetzen der dichteren Flüssigkeit zweckmäßig in einem *„Scheidetrichter“* (Fig. 3), da man dann die abgesetzte Flüssigkeit durch den unteren Hahn des Trichters ausfließen lassen und so bequem von der darüber befindlichen leichteren Flüssigkeit abtrennen kann. Durch Zentrifugieren wird selbstverständlich auch hier die Trennungsgeschwindigkeit erhöht. So kann man z. B. in einer *„Milchzentrifuge“* die Milch,

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

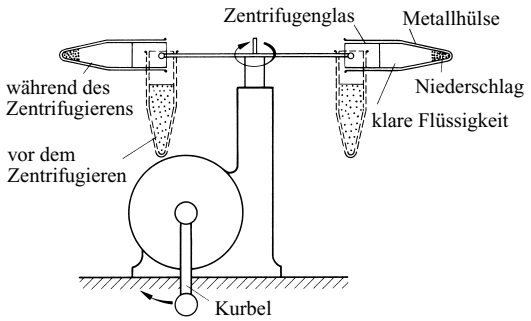


Fig. 2 Zentrifugieren eines Niederschlags in einer Zentrifuge.

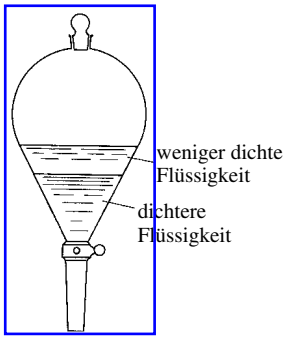


Fig. 3 Trennen zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten im Scheidetrichter.

die eine Emulsion leichterer flüssiger Fetttröpfchen in einer schwereren wässerigen Flüssigkeit darstellt, leicht in ihre beiden flüssigen Phasen trennen.

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

1.2.2 Zerlegung auf Grund verschiedener Teilchengrößen

So kann man beispielsweise fest-flüssige Gemenge dadurch in die beiden Phasen scheiden, dass man das Gemisch auf ein geeignetes Filter[3] (Filterpapier, Filtertuch, keramisches Filter oder dergleichen) gießt (**„Filtrieren"**). Durch die Poren des Filters (Fig. 4) gehen die festen Teilchen, falls sie nicht zu klein sind, nicht hindurch („*Rückstand*"), während die Flüssigkeit unter der Einwirkung der Schwerkraft hindurchläuft („*Filtrat*"). Die den flüssigen Anteil durch das Filter treibende Kraft kann durch Erhöhung des Drucks oberhalb der Filterflüssigkeit (Durchpressen der Flüssigkeit; „*Druckfiltration*") oder durch Verminderung des Drucks unterhalb der Filterflüssigkeit (Durchsaugen der Flüssigkeit; „*Saugfiltration*"; Fig. 5) gesteigert werden. Auch durch Zentrifugieren kann der Druck und damit die Filtriergeschwindigkeit erhöht werden; die Flüssigkeit wird hierbei nach außen geschleudert, der feste Stoff durch das Filter zurückgehalten.

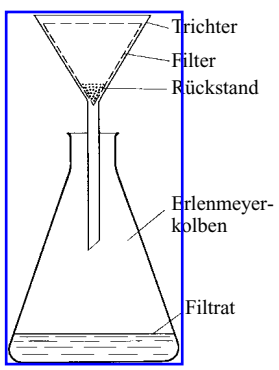


Fig. 4 Filtrieren eines Niederschlags.

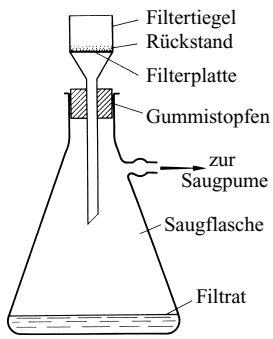


Fig. 5 Absaugen eines Niederschlags.

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

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

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

1.3 Zerlegung homogener Systeme

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

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

1.3.1 Zerlegung auf physikalischem Wege

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

Phasenscheidung durch Temperaturänderung

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

Verdampfen und Verdichten. Soll eine *flüssige Lösung* – z. B. eine wässrige Lösung – durch abwechselndes teilweises Verdampfen und Verdichten in ihre Komponenten zerlegt werden, so bedient man sich im Laboratorium zweckmäßig einer Destillierapparatur, wie sie in Fig. 6a wiedergegeben ist. Die Lösung wird in einem mit einem Thermometer versehenen

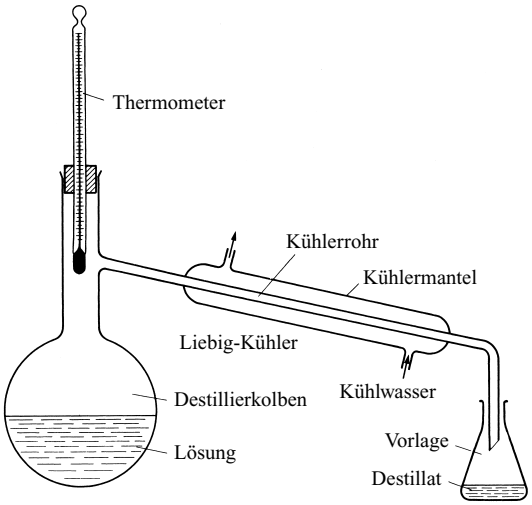


Fig. 6a Destillieren einer Lösung.

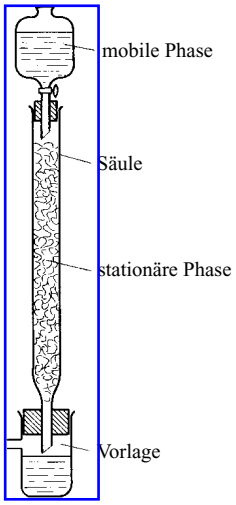


Fig. 6b Säulenchromatographie.

„*Destillierkolben*" zum Sieden erhitzt; der entstehende Dampf verdichtet („*kondensiert*") sich in einem mit fließendem Leitungswasser gekühlten „*Liebig-Kühler*"; die so aus dem Dampf rückgebildete Flüssigkeit tropft als „*Destillat*" („*Kondensat*") ab und wird in einer geeigneten „*Vorlage*" aufgefangen.

Besteht die homogene Flüssigkeit aus einem nichtflüchtigen festen Stoff und einem flüchtigen flüssigen Lösungsmittel (Beispiel: wässerige Kochsalzlösung), so genügt eine einmalige Destillation. Im Destillierkolben bleibt dann der nichtflüchtige feste Stoff (hier das Kochsalz) zurück, in der Vorlage sammelt sich das reine Lösungsmittel (hier das „*destillierte Wasser*"). Sind beide Bestandteile der homogenen Flüssigkeit flüchtig (Beispiel: Lösung von Alkohol in Wasser), so ist der Dampf im Allgemeinen reicher an einer der beiden Komponenten (hier dem flüchtigeren Alkohol) als die zurückbleibende Flüssigkeit. Unterbricht man daher rechtzeitig die Destillation (bei vollständigem Überdestillieren besäße das Destillat in seiner Gesamtheit naturgemäß die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangslösung, so dass nichts erreicht wäre), so erhält man ein Destillat, in welchem die eine Komponente gegenüber der ursprünglichen Verteilung angereichert ist, während die zurückbleibende Flüssigkeit relativ mehr von der anderen Komponente enthält. Durch mehrfache Wiederholung der Destillation mit beiden Flüssigkeitsanteilen (**„fraktionierende Destillation"**[4]; vgl. S. 499) und eventuelle Verwendung geeigneter Destillieraufsätze gelangt man so schließlich meist zu Fraktionen, die aus den reinen Komponenten der Ausgangslösung bestehen.

Liegt eine *gasförmige Lösung* vor, so kann man den umgekehrten Weg einschlagen, indem man teilweise verdichtet und die so erhaltene flüssige Fraktion erneut verdampft und wieder teilweise verdichtet usw. (**„fraktionierende Kondensation"**[4]). Man kann aber auch das gesamte Gas zur Flüssigkeit verdichten und diese dann der fraktionierenden Destillation unterwerfen (Beispiel: fraktionierende Destillation flüssiger Luft; s. S. 500).

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

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

Schmelzen und Erstarren. Führt man eine *homogene Lösung* nicht, wie im vorhergehenden Abschnitt behandelt, durch Erhitzen teilweise in den Dampfzustand, sondern umgekehrt durch Abkühlen teilweise in den festen Zustand über, so sind wie dort verschiedene Fälle möglich. Zum Beispiel kann nur die eine Komponente „*auskristallisieren*"; dies ist etwa beim Abkühlen einer verdünnten Salzlösung der Fall, wobei sich reine Eiskristalle abscheiden. Es können aber auch beide Komponenten zugleich – z. B. in Form eines so genannten „*Mischkristalls*", d. h. einer festen Lösung – abgeschieden werden, wie dies etwa beim Erstarren einer geschmolzenen Silber-Gold-Legierung der Fall ist (vgl. Schmelz- und Erstarrungsdiagramme; S. 1404). Da im letzteren Falle genau wie beim oben behandelten Fall des Verdampfens die neu entstehende – hier feste – Phase im Allgemeinen die Lösungskomponenten in anderem Mischungsverhältnis enthält als die ursprüngliche Phase, gelingt es meist auch hier, durch wiederholten Wechsel zwischen flüssigem und festem Zustand (**„fraktionierende Kristallisation"**[4]) zu Fraktionen zu gelangen, die aus den reinen Bestandteilen des ursprünglichen Stoffs bestehen.

Phasenscheidung durch Lösungsmittel

Statt durch Temperaturänderung kann man ein homogenes System auch durch geeignete Lösungsmittel zur Scheidung seiner Bestandteile zwingen. Schüttelt man z. B. eine wässrige Lösung mit einem Lösungsmittel, welches mit Wasser praktisch nicht mischbar ist (etwa Ether, Petrolether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff) und in welchem der in der wässrigen Lösung gelöste Stoff leichter als in Wasser löslich ist, so bilden sich beim anschließenden Stehenlassen zwei Flüssigkeitsschichten, in deren einer der gelöste Stoff angereichert ist. Trennt man die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters (Fig. 3) und wiederholt man das **„Ausschütteln"** einige Male, so kann man auf diese Weise den gelösten Stoff nahezu vollständig der ursprünglichen Lösung entziehen.

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

Phasenscheidung durch Chromatographie[5]

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

Ist die *stationäre Phase flüssig* (Siliconöl, Apiezon u. a. m.) und als solche in ein festes Trägermaterial gebunden, so liegt die physikalische Ursache des Trenneffektes im Wesentlichen

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

in der verschiedenartigen Verteilung der Komponenten der mobilen Phase zwischen der flüssigen mobilen und der flüssigen stationären Phase begründet (**„Verteilungschromatographie“**, vgl. Nernst'sches Verteilungsgesetz). Die *mobile Phase* kann naturgemäß nur *flüssig* oder *gasförmig* sein.

Bei der **Flüssigkeitschromatographie** kann es die Schwerkraft sein, die die Strömung durch die stationäre Phase verursacht; dies ist z. B. bei der „*Säulenchromatographie*“ der Fall, wie sie in Fig. 6b (S. 9) wiedergegeben ist. Die mobile Phase wird hierbei von oben zugetropft und durchsickert die stationäre Phase. Diejenige Komponente der mobilen Phase, die die geringste Lösungstendenz bezüglich der flüssigen stationären Phase aufweist, durchdringt die Säule am schnellsten und kann bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen in der Vorlage in reiner Form aufgefangen werden. Eine besonders gute Trennwirkung kann hierbei erzielt werden, wenn die mobile Phase unter hohem Druck (bis ca. 300 bar) durch die feste Phase gepumpt wird („*Hochdruckflüssigkeitschromatographie*“ oder engl. **H**igh **P**ressure **L**iquid **C**hromatography **HPLC**). Bei der Durchdringung der stationären Phase können aber auch Kapillarkräfte im Spiele sein, wenn man als stationäre Phase etwa saugfähiges Papier („*Papierchromatographie*“) oder dünne, auf Glasplatten aufgetragene Schichten eines Stoffes wie Kieselgel („*Dünnschichtchromatographie*“) verwendet. Während sich die Papierchromatographie nur für analytische Bestimmungen eignet, kann die Säulen- und Dünnschichtchromatographie auch für präparative Zwecke genutzt werden.

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

Falls die zu trennenden Komponenten nicht schon von Natur aus gefärbt sind, können sie zur Beurteilung des Trennerfolges angefärbt werden. Das Anfärben der durch Papier- oder Dünnschichtchromatographie getrennten Stoffe („*Entwickeln des Chromatogramms*“) liefert dabei eine Reihe von Farbtupfen, deren Abstände als analytische, für einen Stoff charakteristische Größen angesehen werden können[5]. Bei der Gaschromatographie misst man zur Identifizierung der getrennten Komponenten mit Vorteil charakteristische physikalische Eigenschaften, z. B. ihre Wärmeleitfähigkeit oder ihre Gasdichte, bei der Flüssigkeitschromatographie (insbesondere HPLC) ihren Brechungsindex oder ihre Lichtabsorption im ultravioletten, sichtbaren bzw. infraroten Spektralbereich.

1.3.2 Zerlegung auf chemischem Wege

Der allgemeinste Weg zur Verwandlung homogener Gemische in leicht trennbare heterogene Systeme besteht darin, einen der Bestandteile der homogenen Mischung durch chemische Reaktion mit einem anderen Stoff in einen Stoff geeigneteren Aggregatzustandes überzuführen. So beruht z. B. eine der häufigsten Operationen der „*analytischen Chemie*“ darauf, in wässriger Lösung gelöste Stoffe durch Reaktion mit „*Fällungsmitteln*“ als schwer lösliche, leicht abfiltrierbare „*Niederschläge*“ auszufällen (vgl. z. B. die Ausfällung von Metall-Ionen in Form von Sulfiden). Das „*Trocknen*“ von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen durch feste oder flüssige Trockenmittel (Verwandlung eines homogenen Systems in ein heterogenes fest-gasförmiges bzw. flüssig-gasförmiges System) ist ein weiteres Beispiel. So dient zum Trocknen fester und flüssiger Substanzen zweckmäßig ein „*Exsiccator*“ (Fig. 7), ein luftdicht verschließbares Glasgefäß, auf dessen Boden sich konzentrierte Schwefelsäure (oder ein anderes Trockenmittel) befindet, welche – besonders wirksam im evakuierten Exsiccator – die Feuchtigkeit der darüber befindlichen, zu trocknenden Substanzen an sich zieht. Gase trocknet man zweckmäßig durch Hindurchleiten durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte „*Waschflasche*“. Die *atmosphärische Luft* wurde bis zum Ausgang des 18. Jahrhunderts für einen reinen Stoff gehalten. Erst die Untersuchungen von Scheele, Priestley und Lavoisier lehrten, dass sie im Wesentlichen ein Gemenge *zweier Gase* – nämlich eines die Verbrennung

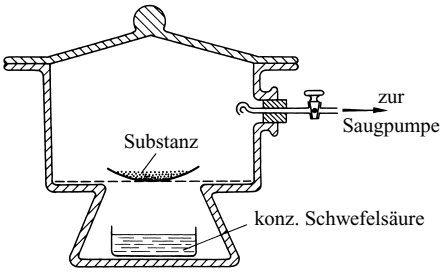


Fig. 7 Vakuum-Exsiccator.

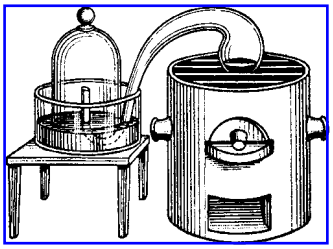


Fig. 8 Versuch von Lavosier über die Zusammensetzung der Luft.

unterhaltenden (Sauerstoff) und eines die Verbrennung nicht unterhaltenden Gases (Stickstoff) – im Verhältnis ca. 1 : 4 ist.

Der Versuch, durch den Lavoisier dies im Jahre 1774 bewies, war der folgende (Fig. 8):[6] In einer Retorte, die durch einen zweimal gebogenen Hals mit einer in einer Glasglocke über Quecksilber abgesperrten, gegebenen Luftmenge in Verbindung stand, wurde Quecksilber auf einem Kohleofen mehrere Tage lang nahe am Sieden erhalten (Sdp. 357 °C). Hierbei verschwand ein Teil der Luft (Sauerstoff), während sich gleichzeitig das Quecksilber teilweise in ein rotgelbes, kristallines Pulver (Quecksilberoxid) verwandelte. Der zurückgebliebene Teil der Luft (Stickstoff) unterhielt zum Unterschied von der ursprünglichen Luft weder die Verbrennung noch die Atmung. Die gebildete rotgelbe Quecksilberverbindung spaltete bei stärkerem Erhitzen ein Gas (Sauerstoff) ab, das die Verbrennungserscheinungen und die Atmung viel lebhafter unterhielt („*Lebensluft*“) als die ursprüngliche Luft und dessen Volumen dem vorher verschwundenen Luftanteil entsprach (vgl. hierzu Fig. 9). Heute zerlegt man Luft *nicht auf chemischem*, sondern ausschließlich *auf physikalischem Wege*, indem man sie zunächst *verflüssigt* und die verflüssigte Luft dann *fraktionierend destilliert* (Näheres vgl. S. 499).

2 Der Element- und Verbindungsbegriff

Ob auf einem der geschilderten Wege zur Zerlegung homogener Systeme schließlich ein reiner Stoff erhalten worden ist, kann meist in einfacher Weise am Siede- und Schmelzpunkt erkannt werden. Reine Stoffe sieden bzw. schmelzen unter gegebenem Druck bei unveränderlicher Temperatur. Dagegen steigen die Siede-(Schmelz-)punkte von Lösungen während des Siedens (Schmelzens) in dem Maße, in dem die flüchtigeren (leichter schmelzbaren) Bestandteile entweichen, sodass man in solchen Fällen keinen Siede- bzw. Schmelzpunkt, sondern ein Siede- bzw. Schmelzintervall beobachtet (vgl. flüssige Luft, S. 500).

Die so charakterisierten reinen Stoffe können ihrerseits wieder verschiedener Natur sein. Unterwirft man nämlich einen reinen Stoff den mannigfaltigsten physikalischen und chemischen Einwirkungen – etwa der Einwirkung der Wärme, der Elektrizität, des Lichts, anderer chemischer Stoffe usw. –, so gelingt es in vielen Fällen, ihn in zwei oder mehrere ungleichartige Bestandteile zu zerlegen, während dies in anderen Fällen nicht möglich ist. Erhitzt man z. B. Quecksilberoxid, ein orangerotes Pulver, in einem mit einer Einbuchtung versehenen Reagensglas (Fig. 9) auf über 400 °C, so spaltet es sich in zwei neue Stoffe: flüssiges, sich an den kälteren Teilen des Rohres in feinen Tröpfchen absetzendes und in der Einbuchtung zusammenfließendes silberglänzend-metallisches Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff. Quecksilberoxid lässt sich also in Quecksilber und Sauerstoff zerlegen (**„Analyse“**)[7]. Um-

[6] Fig. 8 stellt die einzige aus der 1. Auflage des 1900 erschienenen Lehrbuchs für Anorganische Chemie (F.A. Holleman) übernommene Abbildung dar.

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

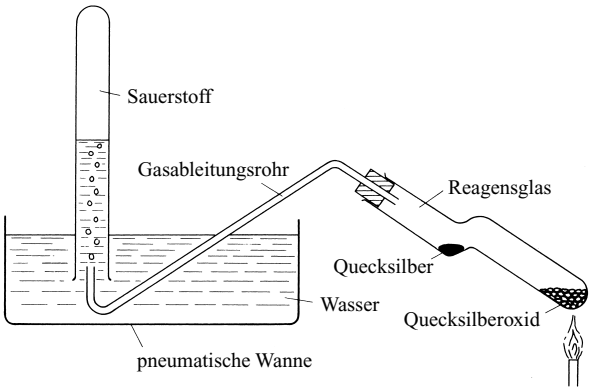
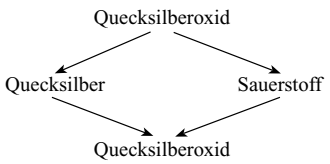


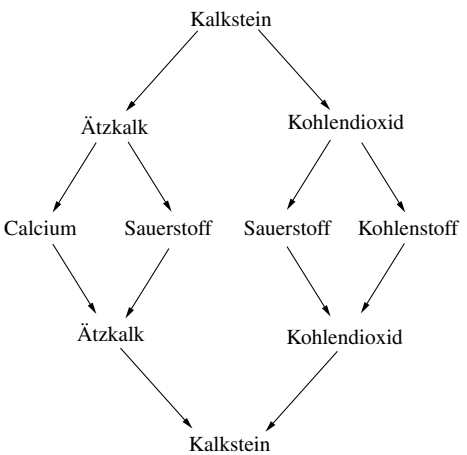
Fig. 9 Zerlegung von Quecksilberoxid.

gekehrt kann man aus Quecksilber und Sauerstoff wieder Quecksilberoxid aufbauen (**„Synthese“**)[7], indem man beide Stoffe auf etwa 300 °C erwärmt:



Die Stoffe Quecksilber und Sauerstoff (Entsprechendes gilt für Stickstoff) können zum Unterschied vom Quecksilberoxid durch keine der gebräuchlichen physikalischen und chemischen Methoden in andere Elemente zerlegt werden. Man nennt derartige Stoffe nach A. L. Lavoisier „*Grundstoffe*“ oder **„Elemente“**[7], zum Unterschied von den **„Verbindungen“** wie Quecksilberoxid, die weiter zerlegbar sind.

Nicht immer entstehen bei der Zerlegung einer Verbindung direkt die aufbauenden Elemente. Erhitzt man z. B. Kalkstein auf 900 °C, so erhält man zwei neue Stoffe: festen Ätzkalk und gasförmiges Kohlendioxid. Beide sind aber keine Elemente, sondern Verbindungen, da sie sich bei sehr hohen Temperaturen weiter in metallisches Calcium und gasförmigen Sauerstoff bzw. in festen Kohlenstoff und gasförmigen Sauerstoff zerlegen lassen:

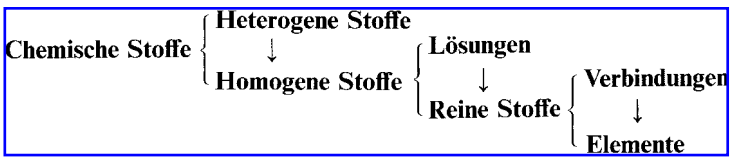


Erst die drei Stoffe Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff widerstehen allen weiteren Zerlegungsversuchen und müssen daher als Elemente bezeichnet werden. Durch Vereinigung von Calcium und Sauerstoff bzw.

Kohlenstoff und Sauerstoff können Ätzkalk und Kohlendioxid wieder synthetisiert werden; die Vereinigung von Ätzkalk und Kohlendioxid schließlich führt zum Ausgangsprodukt Kalkstein zurück.

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

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



Über die weitere Unterteilung der aus den Verbindungen darstellbaren Elemente in Misch- und Reinelemente vgl. S. 66.

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

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

Kapitel II

Atom und Molekül

1 Atom- und Molekularlehre

1.1 Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Der Atombegriff

1.1.1 Experimentalbefunde

Gesetz von der Erhaltung der Masse

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

Man kann also ganz allgemein den Satz aussprechen: Bei allen chemischen Vorgängen bleibt das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer unverändert. Da das Gewicht G einer gegebenen Masse m eine Funktion ihres Standortes ist: $G = m \cdot g$ (Gewicht = Masse × Schwerebeschleunigung, Anh. II), ist es allerdings zweckmäßiger, vom Standort zu abstrahieren und an die Stelle des Begriffs „Gesamtgewicht“ den Begriff „Gesamtmasse“ zu setzen. Wir kommen so zum **Gesetz von der Erhaltung der Masse**: *Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer unverändert*. Es wurde namentlich von dem französischen Chemiker Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794)[1] in seiner vollen Bedeutung erkannt (1774).

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

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

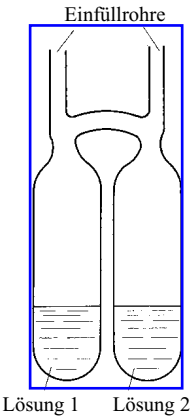


Fig. 10 Landolt'sches Gefäß zur Prüfung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse.

Landolt verfuhr bei seinen Versuchen so, dass er in die beiden Schenkel des in Fig. 10 abgebildeten Gefäßes je eine von zwei chemisch umzusetzenden Lösungen einfüllte, das Gefäß zuschmolz und mit der größtmöglichen Sorgfalt wog. Durch Umdrehen des Gefäßes wurden dann die Lösungen gemischt und so zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde schließlich erneut genauestens gewogen. Die Versuche, zu denen jeweils Substanzlösungen von rund 300 g Gesamtmasse zur Anwendung kamen, ergaben, dass in keinem Falle die beobachtete Masseschwankung über die vorher durch Blindversuche experimentell ermittelte maximale Fehlergrenze der Massebestimmung (0.00003 g) hinausging. Wenn also bei chemischen Reaktionen überhaupt Masseänderungen auftreten, so müssen sie kleiner als $^{0.00003}/_{300} = {}^{1}/_{10000000}$ – d.h. $10^{-5}\,\%$ – der Masse der reagierenden Substanzen sein. Eötvös konnte die Fehlergrenze noch um eine weitere Zehnerpotenz herabsetzen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen besitzt also das Gesetz von der Erhaltung der Masse strenge Gültigkeit.

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

$$E = m \cdot c^2 \tag{1}$$

(m = Masse in kg, c = Lichtgeschwindigkeit in m/s, E = Energie in J) ergibt. Wird also bei einer chemischen Reaktion etwa eine Wärme-Energiemenge von 500000 J frei, so entspricht dies einem Masseverlust von $E/c^2 = 500000 : (2.997925 \times 10^8)^2 = 5.5632 \times 10^{-12}$ kg. Um diesen Masseverlust feststellen zu können, müsste eine Massebestimmung auf mindestens ${}^{1}/_{1000000}$ mg genau reproduzierbar sein, was die von Landolt erreichte Genauigkeit von ${}^{3}/_{100}$ mg um 4 Zehnerpotenzen übertrifft. Landolt und auch v. Eötvös konnten daher zwangsläufig die nach unseren heutigen Kenntnissen zu erwartende Massenänderung bei chemischen Reaktionen nicht auffinden, zumal der Wärmeumsatz der von ihnen benutzten chemischen Reaktionen um Größenordnungen kleiner war als die oben angenommene Wärme-Energiemenge von 500000 J.

Während es so mit den uns zur Verfügung stehenden Waagen und Untersuchungsmethoden zurzeit unmöglich ist, die *minimalen Masseänderungen* bei *chemischen Reaktionen* festzustellen, lässt sich bei den mit weit größerem Energie-Umsatz verbundenen *kernchemischen Reaktionen* (s. dort) die Gültigkeit der Masse-Energie-Gleichung (1) nachweisen. In diesen Fällen gilt das Gesetz von der Erhaltung der Masse in seiner eingangs gegebenen Fassung nur dann, wenn wir auch die Energie als Reaktionsteilnehmer in Rechnung setzen. Das Gesetz von der *Erhaltung der Masse* und der *Erhaltung der Energie* (s. dort) müssen also im Sinne der Einsteinschen Masse/Energie-Äquivalenzbeziehung zu einem Gesetz von der *Erhaltung der Masse/Energie* verschmolzen werden.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse befasst sich mit der Gesamtmasse bei chemischen Reaktionen. Interessante Feststellungen ergeben sich nun auch, wenn man das Massenverhältnis untersucht, in welchem chemische Stoffe zu neuen Stoffen zusammentreten. Die sich hiermit befassenden Gesetze heißen „*stöchiometrische*[2] *Gesetze*".

Stöchiometrische Gesetze

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

$$\text{Wasser} + \text{Energie} \rightarrow \text{Wasserstoff} + \text{Sauerstoff}. \qquad (2a)$$

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

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

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

$$\text{Wasserstoff} + \text{Sauerstoff} \rightarrow \text{Wasser} + \text{Energie}. \qquad (2b)$$

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

Die Zerlegung des Wassers in seine elementaren Bestandteile kann beispielsweise im „*Hofmann'schen Zersetzungsapparat*" (Fig. 11) durchgeführt werden. Man füllt zu diesem Zwecke den aus drei miteinander

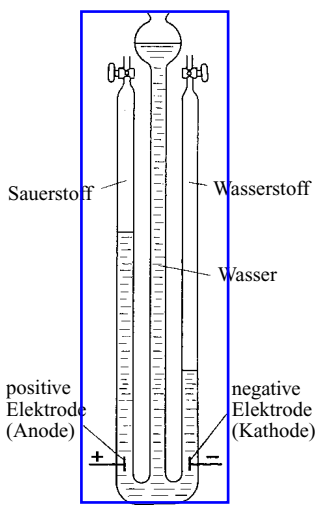


Fig. 11 Hofmann'scher Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Wasser.

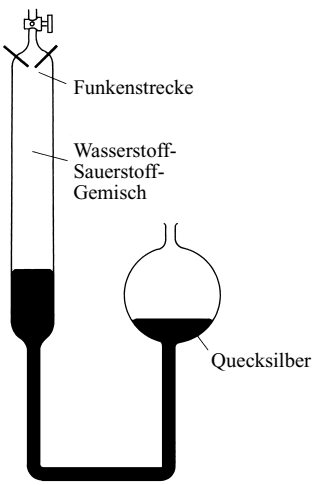


Fig. 12 Synthese von Wasser im Volta'schen Eudiometerrohr.

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

kommunizierenden Röhren bestehenden Apparat durch den Trichter der mittleren Röhre so weit mit Wasser, dass die beiden äußeren Rohre bis an die Hähne – die dann geschlossen werden – mit Wasser angefüllt sind. Im unteren Teil der beiden äußeren Rohre befindet sich je ein kleines Platinblech mit einem nach außen führenden Platindraht. Sobald die Platindrähte mit einer Gleichstromquelle von genügender Spannung verbunden werden, beginnen an den Platinblechen („*Elektroden*") kleine Bläschen aufzusteigen: das Wasser wird unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff „*elektrolytisch zersetzt*", und zwar bildet sich der Wasserstoff (brennbares, die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas) an der mit dem negativen Pol der Stromquelle verbundenen Elektrode („*Kathode*"), während der Sauerstoff (die Verbrennung unterhaltendes, nicht brennbares Gas) an der positiven Elektrode („*Anode*") entwickelt wird. Da reines Wasser den elektrischen Strom nur sehr schlecht leitet, verwendet man zur „*Elektrolyse*" ein durch Ansäuern mit Schwefelsäure besser leitend gemachtes Wasser.

Die Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff kann andererseits in einem „*Volta'schen Eudiometerrohr*" erfolgen. Hierfür führt man in den linken Schenkel des betreffenden, in Fig. 12 abgebildeten, mit Quecksilber gefüllten Gefäßes ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch ein und bringt das Gasgemisch durch einen kleinen elektrischen Funken zur Reaktion, wodurch sich Wasserstoff und Sauerstoff unter explosionsartiger Wärmeentwicklung (Freiwerden der nach (2a) zur Wasserzersetzung erforderlichen Energie) zu Wasser verbinden, das sich in Form eines aus feinsten Wassertröpfchen bestehenden Beschlags auf der Innenwand des Rohres niederschlägt.

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

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

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

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

Vergleicht man nun die verschiedenen Massenverhältnisse, nach denen der Zusammentritt der beiden Elemente erfolgt, so stellt man fest, dass sie nicht willkürliche, voneinander unabhängige Zahlenwerte darstellen, sondern untereinander in einfachem Zusammenhang stehen. Die mit einer gegebenen Menge Stickstoff verbundene Menge Sauerstoff verhält sich nämlich bei den verschiedenen Verbindungen wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 :

$$\begin{aligned}
&\text{Verb. 1: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff} = 0.571 : 1 = (\mathbf{1} \times 0.571) : 1,\\
&\text{Verb. 2: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff} = 1.142 : 1 = (\mathbf{2} \times 0.571) : 1,\\
&\text{Verb. 3: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff} = 1.713 : 1 = (\mathbf{3} \times 0.571) : 1,\\
&\text{Verb. 4: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff} = 2.284 : 1 = (\mathbf{4} \times 0.571) : 1,\\
&\text{Verb. 5: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff} = 2.855 : 1 = (\mathbf{5} \times 0.571) : 1.
\end{aligned}$$

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

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

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

Analoges gilt ganz allgemein in anderen Fällen: Bilden zwei Elemente A und B mit einem dritten Element C in bestimmtem Massenverhältnis je eine Verbindung, so ergibt sich bei der Vereinigung der beiden Elemente A und B miteinander nie ein ganz neues Massenverhältnis, sondern ein Zahlenpaar, das in den beiden anderen Zahlenpaaren bereits enthalten ist. Man nennt dieses Gesetz, das grundsätzlich schon im Jahre 1791 von dem deutschen Chemiker Jeremias Benjamin Richter (1762–1807) erkannt wurde, das **Gesetz der äquivalenten Proportionen**: *Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen* („*Äquivalentmassen*“; vgl. hierzu S. 26) *oder ganzzahliger Vielfacher dieser Massen zu chemischen Verbindungen*. Das Gesetz geht über die Aussagen der beiden vorhergehenden Gesetze hinaus und schließt diese in sich ein.

1.1.2 Dalton'sche Atomhypothese

Eine einfache und einleuchtende Deutung finden alle bisher behandelten Gesetzmäßigkeiten durch die von J. Dalton schon vor experimenteller Sicherstellung der stöchiometrischen Gesetze konzipierte (wichtigster Vorläufer: J. Jungius) und 1808 veröffentlichte *Atomhypothese*. Nach dieser Hypothese sind die chemischen Elemente nicht bis ins Unendliche teilbar, sondern aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den so genannten **„Atomen“**[3] aufgebaut. Alle Atome eines gegebenen Elements A haben dabei untereinander gleiche Masse, während die Massen der Atome zweier verschiedener Elemente A und B charakteristisch voneinander verschieden sind. Wegen der Existenz von isotopen Atomarten eines Elements (s. dort) muss man heute statt „Masse“ richtiger „Durchschnittsmasse“ sagen.

Vereinigt sich nun ein Element A mit einem Element B zu einer chemischen Verbindung, so kann dies nur so geschehen, dass je *a* Atome A mit je *b* Atomen B zu je einem kleinsten

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

Teilchen A_aB_b der chemischen Verbindung zusammentreten, wobei a und b ganze Zahlen darstellen. Also z. B.:

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

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

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

Über das Massenverhältnis der Atome der einzelnen Elemente („*relative Atommassen*“) lässt sich auf Grund der bei der Bildung chemischer Verbindungen aus Elementen feststellbaren Massenverhältnisse naturgemäß keine eindeutige Aussage machen. Denn es ist ja zunächst noch unbekannt, in welchem Zahlenverhältnis sich die Atome zur Verbindung vereinigen. Erfolgt z. B. die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff so, dass je 1 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffatom zu einem Wasserteilchen zusammentreten, so besagt das experimentell gefundene Massenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : 7.936, dass ein Sauerstoffatom 7.936 mal schwerer als ein Wasserstoffatom ist. Erfolgt aber die Vereinigung im Atomzahlenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff = 2 : 1 oder 1 : 2, so folgt aus dem beobachteten Massenverhältnis eine doppelt bzw. halb so große Atommasse des Sauerstoffs, nämlich von $7.936 \times 2 = 15.872$ bzw. $7.936 : 2 = 3.968$ (bezogen auf eine relative Atommasse 1 des Wasserstoffs), da dann 1 Sauerstoffatom 7.936 mal schwerer als 2 Wasserstoffatome bzw. 7.936 mal schwerer als $^1/_2$ Wasserstoffatom ist.

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

1.2 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Der Molekülbegriff

1.2.1 Experimentalbefunde

Jeder Menge eines Stoffes entspricht, wenn der Stoff gasförmig ist oder sich vergasen lässt, bei bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur ein bestimmtes Gasvolumen. Wir können daher die besprochenen stöchiometrischen Massengesetze bei Reaktionen gasförmiger Stoffe in Volumengesetze umwandeln, indem wir den Ausdruck „*Massenverhältnis*“ durch den Ausdruck „*Volumenverhältnis*“ ersetzen (z. B.: „*Das Volumenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender gasförmiger Elemente ist konstant*“). Bei dieser Umformung der Massengesetze zu Volumengesetzen ergibt sich nun eine neue interessante

Tatsache: die Volumenverhältnisse chemisch reagierender Gase sind nicht nur konstant oder multipel, sondern lassen sich zum Unterschied von den Massenverhältnissen darüber hinaus durch einfache ganze Zahlen ausdrücken.

Ermittelt man z. B. bei der elektrolytischen Zerlegung des *Wassers* im Hofmann'schen Zersetzungsapparat (Fig. 11) die gebildeten Volumina Wasserstoff und Sauerstoff, so stellt man fest, dass auf 1 Volumen Sauerstoff genau 2 Volumina Wasserstoff entstehen. Während also das Massenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff den nicht ganzzahligen Wert 1 : 7.936 besitzt, ist das Volumenverhältnis durch die einfachen ganzen Zahlen 2 : 1 ausdrückbar. Das gleiche Volumenverhältnis ergibt sich bei der Synthese des Wassers in dem weiter oben beschriebenen Synthese-Apparat (Fig. 12): jede über das Volumenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff = 2 : 1 hinausgehende überschüssige Wasserstoff- oder Sauerstoffmenge wird nach der Explosion des Gasgemisches unverändert vorgefunden. Nimmt man die Synthese bei einer Temperatur oberhalb 100 °C vor, sodass nach der Reaktion auch das gebildete Wasser in Dampfform vorliegt, so zeigt sich, dass auch das Wasserdampfvolumen in einfachem ganzzahligen Verhältnis zu den Volumina der Ausgangsstoffe steht. Je Volumen Wasserstoff wird nämlich 1 Volumen Wasserdampf (gemessen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gebildet:

2 Volumina Wasserstoff + 1 Volumen Sauerstoff → 2 Volumina Wasserdampf. (3)

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

1 Volumen Wasserstoff + 1 Volumen Chlor → 2 Volumina Chlorwasserstoff, (4)
3 Volumina Wasserstoff + 1 Volumen Stickstoff → 2 Volumina Ammoniak, (5)
4 Volumina Wasserstoff + Kohlenstoff → 2 Volumina Methan (6)

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

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

1.2.2 Avogadro'sche Molekülhypothese

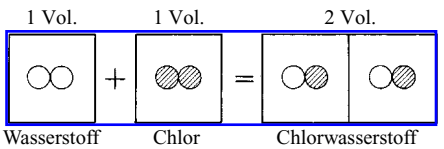
Nach dem Gesetz der äquivalenten Proportionen treten Elemente im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen oder deren Multipla zusammen (s. oben). Die Tatsache, dass die für chemische Umsetzungen gasförmiger Stoffe gültigen Massenverhältnisse bei der Umformung zu *Volumenverhältnissen* in ganzzahlige Proportionswerte übergehen, zeigt demnach, dass sich die Massen gleicher Volumina elementarer Gase wie die Verbindungsmassen dieser Gase oder deren Vielfache verhalten. Nach Dalton sind nun aber die Verbindungsmassen oder deren Vielfache den Atommassen proportional (s. oben). Es liegt daher nahe – und dieser Schluss wurde zunächst auch gezogen –, das chemische Volumengesetz durch die einfachste Annahme zu deuten, dass gleiche Volumina aller elementaren Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Atomen enthalten, dass also mit anderen Worten das Volumenverhältnis chemisch miteinander reagierender gasförmiger Elemente direkt das Zahlenverhältnis der dabei in Reaktion tretenden Atome dieser

Grundstoffe wiedergibt. Diese Annahme gleicher Teilchenzahl in gleichen Gasvolumina erklärte zugleich in zwangloser Weise das völlig gleichartige Verhalten der Gase gegenüber Druck-, Temperatur- und Volumenänderungen (vgl. weiter unten). Allerdings musste man dann gerade wegen dieses gleichartigen physikalischen Verhaltens aller Gase schließen, dass auch gasförmige Verbindungen ebenso wie gasförmige Elemente in gleichen Volumina gleich viele kleinste Teilchen enthalten, und das führte zu Widersprüchen zwischen der Annahme eines atomaren Aufbaus der elementaren Gase und den bei chemischen Gasreaktionen beobachtbaren Volumenverhältnissen:

So zeigt z. B. die Bildung von 2 Volumina *Chlorwasserstoff* aus 1 Volumen Chlor und 1 Volumen Wasserstoff, dass sich je kleinstes Teilchen Wasserstoff und kleinstes Teilchen Chlor 2 kleinste Teilchen Chlorwasserstoff bilden. Da nun jedes Teilchen Chlorwasserstoff sowohl Wasserstoff wie Chlor enthalten muss, muss sich jedes Teilchen Wasserstoff und Chlor in zwei Hälften aufgespalten haben. Dann kann es sich aber bei diesen Teilchen des Wasserstoffs und Chlors nicht um die Atome handeln, da diese ja definitionsgemäß chemisch nicht mehr teilbar sind. Man wird daher, wenn man an der Vorstellung einer gleichen Zahl kleinster Teilchen in gleichen Gasvolumina festhalten will, zwangsläufig zu dem Schluss geführt, dass gleiche Volumina von Wasserstoff und Chlor nicht eine gleiche Anzahl von Atomen, sondern eine gleiche Anzahl größerer, mindestens aus zwei Atomen bestehender Komplexe enthalten. Diese größeren Atomverbände nennt man **„Moleküle“**[3] oder *Molekeln*.

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

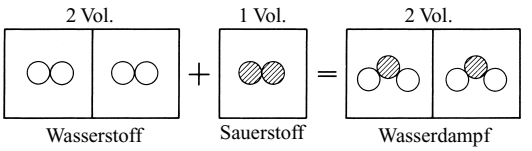
Aus den Volumenverhältnissen bei der Chlorwasserstoffbildung folgt zunächst nur, dass ein Molekül Wasserstoff oder Chlor eine durch 2 teilbare Anzahl von Atomen enthalten muss. Nun zeigt sich aber, dass es keine Reaktion gibt, bei der aus 1 Volumen Wasserstoff oder Chlor mehr als 2 Volumina eines gasförmigen, Wasserstoff bzw. Chlor enthaltenden Reaktionsproduktes gebildet werden. Es besteht daher kein Grund zur Annahme, dass das Wasserstoff- oder Chlormolekül mehr als zwei Atome enthält. Damit ergibt sich für die Chlorwasserstoffbildung das folgende Bild:



Die aus je zwei Atomen bestehenden Moleküle des Wasserstoffs und Chlors reagieren danach unter gegenseitigem Austausch von Atomen so miteinander, dass zwei aus je einem Wasserstoff- und Chloratom bestehende Chlorwasserstoffmoleküle entstehen.

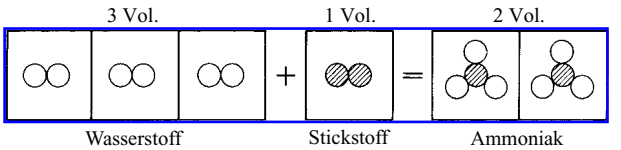
In analoger Weise kann eine **„Reaktionsgleichung“** für die *Wasser*-Synthese abgeleitet werden. Die Bildung zweier Volumina Wasserdampf aus 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff zeigt, dass jedes Sauerstoffmolekül aus mindestens zwei Atomen Sauerstoff besteht. Da keine sonstige Reaktion bekannt ist, bei der aus 1 Volumen Sauerstoff mehr als 2 Volumina einer gasförmigen Sauerstoffverbindung entstehen, besteht keine Veranlassung, mehr als zwei Sauerstoffatome je Sauerstoffmolekül anzunehmen. Für den Wasserstoff folgt aus den Volumenverhältnissen der Wassersynthese kein zwingender Schluss zur Annahme eines mehr als einatomigen Aufbaus der kleinsten Wasserstoffteilchen. Denn da aus je 1 Teilchen Wasserstoff 1 Teilchen Wasser entsteht, wäre dem atomaren Aufbau des Wasserstoffs dann Genüge geleistet, wenn jedes Wassermolekül 1 Wasserstoffatom enthielte (wie man dies in der Tat eine Zeitlang annahm). Da nun aber die bei der Chlorwasserstoffsynthese be-

obachtbaren Volumenverhältnisse, wie oben auseinandergesetzt, zur Annahme eines aus zwei Atomen bestehenden Wasserstoffmoleküls zwingen, muss man diesen Schluss auch hier zugrunde legen. Für die Synthese von Wasser kommt man somit zu der Gleichung:



Danach besteht jedes Wassermolekül aus 2 Wasserstoffatomen und 1 Sauerstoffatom.

Entsprechende Überlegungen ergeben für die *Ammoniak*-Synthese aus Wasserstoff und Stickstoff das folgende Bild:



Jedes Ammoniakmolekül enthält danach 1 Stickstoffatom und 3 Wasserstoffatome.

Für den laufenden Gebrauch ist die oben angewandte Schreibweise für Reaktionsgleichungen natürlich zu umständlich. Man ist daher zur Vereinfachung der Ausdrucksweise übereingekommen, die einzelnen Atomarten durch chemische „Kurzschriftzeichen" (**„Elementsymbole"**) aus einem oder zwei Buchstaben zum Ausdruck zu bringen (vgl. hierzu auch Anh. VIII sowie Tafel II). So verwendet man für das *Wasserstoffatom* (empfohlener Name *hydrogen*) das Symbol **H** welches sich von hydrogenium (hydor/gennan (griech.) = Wasser/erzeugen) ableitet. Das *Chloratom* wird wegen der gelbgrünen Farbe von Chlorgas durch **Cl** symbolisiert (chloros (griech.) = gelbgrün), das Sauerstoffatom (empfohlener Name *oxygen*) wegen seines Vorkommens in vielen Säuren durch **O** (oxys (griech.) = sauer), das *Stickstoffatom* (empfohlener Name *nitrogen*) als Zentralatom der Salpetersäure durch **N** (nitrum (lat.) = Salpeter) und das *Kohlenstoffatom* (empfohlener Name *carbon*) als Hauptbestandteil der Kohle durch **C** (carbo (lat.) = Kohle) Element- und Verbindungsmoleküle lassen sich nun in einfacher Weise durch **„chemische Formeln"** zum Ausdruck bringen, indem man das Symbol bzw. die aneinander gereihten Symbole der in den betreffenden Molekülen enthaltenen Elemente angibt. Dabei pflegt man die Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Atome eines Elements durch einen entsprechenden Zahlenindex rechts unterhalb des Elementsymbols auszudrücken. Die „*Reaktionsgleichungen*" (3)–(6) vereinfachen sich damit wie folgt (vgl. hierzu S. 44):

$$
\begin{aligned}
H_2 + Cl_2 &= 2HCl,\\
2H_2 + O_2 &= 2H_2O,\\
3H_2 + N_2 &= 2NH_3,\\
4H_2 + 2C &= 2CH_4 \qquad \text{(vgl. Anm.}^4\text{)}.
\end{aligned}
$$

Die aus den Massen- und Volumenverhältnissen bei chemischen Reaktionen abgeleitete *Atom- und Molekularlehre* gestattet, die im ersten Kapitel behandelten Begriffe des *heterogenen* und *homogenen Stoffs*, der *Lösung* und des *reinen Stoffs*, der *Verbindung* und des *Elements*

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

wie folgt etwas strenger zu definieren (zum Aufbau der Elemente aus Rein- und Mischelementen vgl. Isotope):

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

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

1.3 Wahl einer Bezugsgröße für die relativen Atom- und Molekülmassen

1.3.1 Stoffmengen

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

Das Wasser H_2O enthält nach der Analyse auf je 1 g Wasserstoff 7.936 g Sauerstoff. Also ist ein Sauerstoffatom 7.936 mal schwerer als zwei Wasserstoffatome. Setzt man daher die **Atommasse des Wasserstoffs** *willkürlich gleich* **1** fest (J. Dalton, 1805), so ist dem Sauerstoff die „relative" – d. h. auf die willkürlich gewählte Einheit H = 1 bezogene – Atommasse $2 \times 7.936 = 15.872$ zuzuordnen. In gleicher Weise ergeben sich aus den Massenverhältnissen und Formeln des Chlorwasserstoffs, Ammoniaks und Methans die relativen Atommassen 35.175 bzw. $3 \times 4.632 = 13.896$ bzw. $4 \times 2.979 = 11.916$ für Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff.

Im Laufe der Zeit erwies es sich nun als zweckmäßig, nicht den Wasserstoff, sondern den Sauerstoff zur Vergleichsbasis für relative Atommassen zu wählen, da die Atommasse der

Tab. 1 Relative Atommassen.

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

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

Wie aus Tafel II hervorgeht, variiert die *Genauigkeit der relativen Atommassen* beträchtlich. Sie erstreckt sich von 1 Stelle nach dem Komma wie bei Pb bis hin zu 7 Stellen nach dem Komma wie bei F. *Genaue Werte* für A_r sind von allen *Reinelementen* bekannt, während die Bestimmung von A_r für *Mischelemente* teils auf *experimentelle* Schwierigkeiten stoßen kann (falls die Zahl der Elementisotope groß ist), teils auf *prinzipielle* (falls Schwankungen der relativen Isotopenhäufigkeit vorliegen). Näheres vgl. S. 67.

Addiert man die relativen Massen der in einem Molekül eines Elements oder einer Verbindung enthaltenen Atome, so erhält man die **„relative Molekülmasse" M_r** (früher „*Molekulargewicht*"). Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff haben demnach, bezogen auf $^{12}C = 12$, die relativen Molekülmassen $M_r(H_2) = 2 \times 1.008 = 2.016$ bzw. $M_r(Cl_2) = 2 \times 35.453 = 70.906$ bzw. $M_r(O_2) = 2 \times 15.999 = 31.998$ bzw. $M_r(N_2) = 2 \times 14.007 = 28.014$, Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Methan die relativen Molekülmassen $M_r(HCl) = 1.008 + 35.453 = 36.461$ bzw. $M_r(H_2O) = 2 \times 1.008 + 15.999 = 18.015$ bzw. $M_r(NH_3) = 3 \times 1.008 + 14.007 = 17.031$ bzw. $M_r(CH_4) = 4 \times 1.008 + 12.011 = 16.043$.

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

Die den relativen Atom- bzw. Molekülmassen chemischer Stoffe numerisch entsprechenden Gramm-Mengen, die man früher als „1-*Gramm-atom*" bzw. „1-*Gramm-molekül*" bezeichne-

te[5], enthalten ableitungsgemäß (vgl. Massen- und Volumengesetze) jeweils die gleiche, der Avogadro'schen Zahl Z_A (vgl. S. 42) entsprechende Anzahl Atome bzw. Moleküle. Man definiert nun eine **„Stoffmenge"** mit Z_A Teilchen als Stoffmenge **„1 Mol"** dieser Substanz: „1 *Mol einer Substanz ist die Stoffmenge eines Systems* (*Materiebereichs*)*, die aus ebensoviel* (Z_A) *kleinsten Teilchen besteht, wie Kohlenstoffatome in genau 12 g des Kohlenstoffisotops* $^{12}_{6}C$ *enthalten sind*". Das Symbol für Mol ist „mol", die Anzahl Mole wird mit „n" bezeichnet.

Die auf die Stoffmenge 1 Mol bezogene Atom- bzw. Molekülmasse wird als **„molare[6] Masse"** $\boldsymbol{M}$ eines Stoffes bezeichnet (Einheit: g/mol bzw. auch kg/mol):

$$M = \frac{m}{n} \tag{7}$$

(m = Masse in g oder kg, n = Menge in mol des Stoffs). Sie entspricht numerisch der relativen Atom- bzw. Molekülmasse des betreffenden Stoffs. Die molare Masse von Wasserstoffatomen, Chloratomen, Wassermolekülen oder Ammoniakmolekülen (A_r bzw. M_r = 1.008, 35.453, 18.015 oder 17.031; s. oben) beträgt mithin: M(H) = 1.008 g/mol, M(Cl) = 35.453 g/mol, $M(H_2O)$ = 18.015 g/mol bzw. $M(NH_3)$ = 17.031 g/mol. Mithin haben gemäß Beziehung (7) 1 mol H, 1 mol Cl, 1 mol H_2O bzw. 1 mol NH_3 eine Masse (früher „*Molmasse*") von $m = n \cdot M = 1 \times M$ = 1.008 g, 35.435 g, 18.015 g bzw. 17.031 g.

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

1.3.2 Äquivalentmengen

Dividiert man die „*molare Masse*" oder allgeiner die „*molare Formelmasse*" (s. oben) eines Stoffteilchens durch die „*Atomwertigkeit*", worunter vorerst die Anzahl von H-Atomen verstanden sein soll, die ein betrachtetes Atom A des Stoffteilchens (z. B. AB_n) binden kann oder nach Ersatz anderer mit A verknüpfter Atome oder Atomgruppen B durch H-Atome gebunden hätte (Näheres S. 132), so erhält man die so genannte **„relative Äquivalentmasse"** (früher *Äquivalentgewicht*), d. h. die auf eine Wertigkeits*einheit* entfallende

$$\text{relative Äquivalentmasse} = \frac{\text{relative Formelmasse}}{\text{Wertigkeit}}. \tag{8}$$

[5] Gemäß dem **Internationalen Einheitensystem** („**S**ysteme **I**nternational d'Unites", kurz **SI**; vgl. Anhang II) sollen beide Bezeichnungen nicht mehr verwendet werden. Ihre früher üblichen Abkürzungen („Tom", „Mol") dürfen nicht mehr gebraucht werden, da ihnen heute eine andere Bedeutung zukommt (vgl. obigen Text).

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

Da die Wertigkeit in Gleichung (8) auch durch die **Äquivalentzahl** z ausgedrückt wird, gilt, dass eine **„Äquivalentmenge"** gleich dem *z-ten Teil einer Stoffmenge* entspricht. Numerisch mit der Äquivalentmasse stimmt die **„molare Äquvalentmasse"** (früher „*1 Grammäquivalent*" oder kurz „1 val") überein. Unter einem „*Äquivalentteilchen*" (kurz **„Äquivalent"**) versteht man den (gedachten) *Bruchteil* $^1/_z$ eines Stoffteilchens. So entspricht 1 mol Äquivalent $^1/_z$ mol Stoffteilchen und 1 mol Stoffteilchen gleich z mol Äquivalent.

Die relativen bzw. molaren Äquivalentmassen von O- oder N-Atomen betragen z. B. bei Bezug auf deren aus H_2O oder NH_3 abzuleitenden Atomwertigkeit $15.9994 : 2 = 7.9997$ bzw. 7.9997 g oder $14.0067 : 3 = 4.6689$ bzw. 4.6689 g und von S- oder N-Atomen bei Bezug auf deren aus SO_3 oder NO_2 abzuleitenden Atomwertigkeit (jeweils Ersatz von O durch 2H) $32.066 : 6 = 5.344$ bzw. 5.344 oder $14.0067 : 3.5017$ bzw. 3.5017 g. Die molare Masse eines SO_3-Äquivalents beträgt somit 5.334 g/mol; auch ist die SO_3-Äquivalentmenge zahlenmäßig sechsmal größer als eine vorgegebene SO_3-Stoffmenge.

An die Stelle der Wertigkeit in Gleichung (8) setzt man nicht nur die „*Atomwertigkeit*" („*Bindigkeit*", S. 132), sondern auch die „*Ionenwertigkeit*" (S. 121), die „*Metallwertigkeit*" (S. 114), die „*Gesamtwertigkeit*" oder die „*Oxidationsstufe*" (S. 152). Da einem Stoffteilchen mehrere Wertigkeiten (Äquivalentzahlen) sowohl unterschiedlichen als auch gleichartigen Typs zukommen können, weist es dementsprechend vielfach mehrere relative bzw. molare Äquivalentmassen auf (als Äquivalentzahlen werden auch *Differenzen* von Wertigkeiten eines Typs wie etwa „*Oxidationsstufendifferenz*" (S. 220) in Gl. (8) eingesetzt). Die molaren Äquivalentmassen erweisen sich insbesondere bei stöchiometrischen Berechnungen von *Säure-Base*, *Redox*- bzw. *Ionenreaktion* als sehr nützlich.

1.3.3 Stoff- und Äquivalentkonzentrationen

Unter der **„Stoffmengenkonzentration"** c (kurz: **„Konzentration"**) versteht man die Anzahl Mole eines Stoffs je Liter (Symbol: mol/l). Befinden sich also z. B. 4 g H_2 in 2 Litern Gasraum, so ist die Konzentration c_{H_2} des Wasserstoffs gleich 1 (d. h. gleich 1 mol $\hat{=}$ 2 g H_2 je l). Statt durch das Symbol c_{AB} pflegt man die Konzentration eines Stoffs AB auch durch die Schreibweise [AB] auszudrücken. Eine Lösung, die n mol Substanz je Liter enthält, nennt man „*n-molare Lösung*"[6]. Befinden sich demgemäß 4 mol HCl in 2 l Wasser, so liegt eine 2-molare (kurz: 2 M) Chlorwasserstofflösung vor.

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

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

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

In einer *1-normalen Nitrat*- oder *Carbonat-Lösung* sind demnach $62.0049 : 1 = 62.0049$ g NO_3 oder $60.0094 : 2 = 30.0047$ g CO_3^{2-} gelöst (Bezug auf die Ionenwertigkeit). Unter einer *1-normalen Säure* oder *Base* versteht man eine Säure- oder Baselösung, die je Liter 1 mol H^+- oder OH^--Ionen zu bilden imstande ist (vgl. S. 240 bezüglich Säuren und Basen). Eine 1-normale Phosphorsäurelösung enthält demnach $97.9953 : 3 = 32.6651$ g H_3PO_4, eine 1-normale Calciumhydroxidlösung $74.10 : 2 = 37.05$ g $Ca(OH)_2$ je Liter.

2 Atom- und Molekülmassenbestimmung

2.1 Bestimmung relativer Molekülmassen

Die Bestimmung relativer Molekülmassen von Stoffen erfolgt bevorzugt im gasförmigen oder gelösten Zustand. Und zwar ermittelt man auf dem Wege der nachfolgend beschriebenen Methoden die Molzahl n der Moleküle, aus der der zu untersuchende Stoff mit der gegebenen Masse m (bestimmt durch Wägung) besteht. Mittels der Beziehung $M = m/n$ (vgl. vorausgehenden Abschnitt, Gl. (7)) folgt dann die molare Masse der betreffenden Verbindung, deren Zahlenwert gleich der relativen Molekülmasse ist. (Vgl. auch Bestimmung relativer Molekülmassen mittels der Massenspektrometrie bzw. Dialyse; S. 75 und 928).

2.1.1 Gasförmige Stoffe

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

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

Zustandsgleichung idealer Gase

Ein Gas besteht aus einer sehr großen Zahl von Molekülen, die mit großer Geschwindigkeit und völlig regellos in dem ihnen zur Verfügung stehenden Raume herumschwirren[7] (vgl. unten), wobei sie gleichzeitig um ihre eigene Achse rotieren und innere Schwingungen ausführen (vgl. spezifische Wärme). Infolge ihrer ungeordneten Bewegung prallen sie häufig sowohl gegeneinander wie auch gegen die Wände des einschließenden Gefäßes und werden dabei unter Änderung von Richtung und Geschwindigkeit wie elastische Billardkugeln zurückgeworfen. Die Wirkung der Stöße auf die Wandungen erscheint uns als der **„Druck"** des Gases.

Denken wir uns die eine Wand des Gefäßes (Fig. 13a) beweglich, so wird sich diese, dem Druck nachgebend, nach oben bewegen. Um sie in ihrer Lage zu halten, müssen wir sie mit einem ganz bestimmten Gewicht G belasten. Das Gegengewicht muss dabei – wenn Volumen, Temperatur und Gasmenge gegeben sind – umso größer sein, je größer die Fläche des beweglichen Stempels, d. h. die je Zeiteinheit darauf prallende Zahl von Molekülen und damit die darauf ausgeübte Gesamtkraft des Gases ist. Zu einem charakteristischen kon-

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

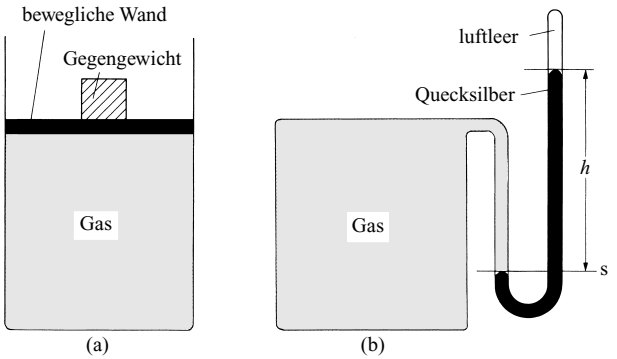


Fig. 13 Messung des Drucks eines Gases.

stanten Wert kommt man unter den gegebenen Bedingungen nur dann, wenn man das Gewicht auf eine bestimmte Fläche, z. B. auf die Flächeneinheit – 1 cm^2 – bezieht. Diese auf 1 cm^2 Wandfläche wirkende Kraft eines Gases nennt man im engeren Sinne den Gasdruck p.

Er lässt sich experimentell am einfachsten in der Weise messen, dass man als Gegengewicht eine Flüssigkeit von bekannter Dichte verwendet. Denn dann genügt gemäß Fig. 13 b die Messung der Höhe h (cm) der erforderlichen Flüssigkeitssäule in einem „*Manometerrohr*“ („*Barometerrohr*“), da diese mit der Dichte (g/cm^3) multipliziert direkt den Gasdruck (g/cm^2) ergibt. Als Flüssigkeit verwendet man meist Quecksilber (Dichte = 13.595 g/cm^3 bei 0 °C). Den Druck gibt man dabei in mm Quecksilbersäule („*Torr*“, benannt nach dem italienischen Physiker und Mathematiker Evangelista Torreli, 1608–1647) an: 760 mm = 760 Torr = 1 Atmosphäre = 1.013 250 bar = 101 325.0 Pascal (vgl. Anh. II) entsprechen hierbei der Masse von $76 \times 13.595 = 1033.23$ g Quecksilber.

Führt man dem Gas Wärme („*thermische*[8] *Energie*“) zu, indem man seine Temperatur um einen bestimmten Betrag erhöht, so erhöht sich die Bewegungsenergie („*kinetische*[8] *Energie*“) der Gasteilchen. Hält man dabei das Volumen des Gefäßes konstant, so wächst dementsprechend der auf die Wände ausgeübte Druck. Hält man umgekehrt den Außendruck konstant, so wird der bewegliche Stempel gehoben, d. h. das Volumen vergrößert. Druck und Volumen sind also von der Temperatur abhängig. Die quantitative Prüfung dieser Abhängigkeit ergab die Beziehung

$$p \cdot V = k \cdot (273.15 + t_c), \tag{1}$$

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

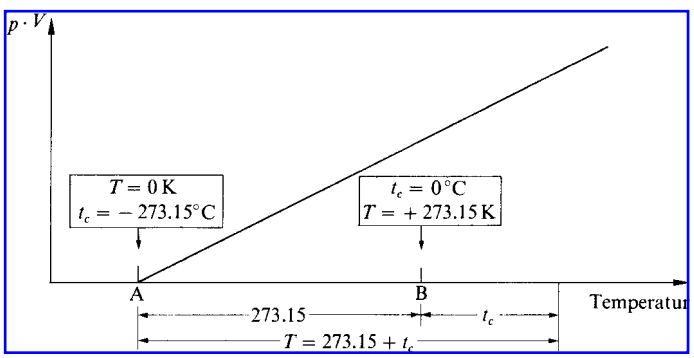


Fig. 14 Gasgesetz und absoluter Nullpunkt.

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

Zeichnet man diese Funktion grafisch auf, d.h. trägt man das Produkt $p \cdot V$ in seiner Abhängigkeit von der Größe $(273.15 + t_c)$ in ein Koordinatensystem ein (Fig. 14), so erhält man eine Gerade, die beim Temperaturpunkt $t_c = -273.15\,^\circ\mathrm{C}$ (entsprechend $273.15 + t_c = 0$) die Abszisse schneidet ($p \cdot V = 0$). Durch das Gasgesetz (1) wird also eine Temperaturskala definiert, deren Nullpunkt A („*absoluter Nullpunkt*“) um 273.15 Celciusgrade tiefer als der Nullpunkt B der – willkürlich festgelegten – Celsiusskala liegt. Man ist übereingekommen, diese durch das Gasgesetz geforderte Temperatur $273.15 + t_c$ **„absolute Temperatur“** („*Kelvin-Temperatur*“) zu nennen und durch das Zeichen T zu symbolisieren. Damit vereinfacht sich die Gasgleichung (1) zu der Form

$$p \cdot V = k \cdot T, \tag{2}$$

wonach das Produkt $p \cdot V$ der absoluten Temperatur T proportional ist.

Der Proportionalitätsfaktor k dieser Beziehung (2) ist keine universelle Konstante, sondern von Masse und Art des betrachteten Gases abhängig. Denn bei konstantem Volumen V und konstanter Temperatur T ändert sich natürlich der Druck p und damit die Konstante k bei gegebenem Gas mit dessen Masse und bei gegebener Masse mit der Natur des Gases. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, dass k ganz allgemein der Anzahl Mole n eines betrachteten Gases proportional ist:

$$k = R \cdot n, \tag{3}$$

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

Die durch Gleichung (3) wiedergegebene experimentelle Beobachtung besagt, dass die Konstante k und damit nach (2) auch der Druck p eines Gases von gegebener Temperatur T und gegebenem Volumen V nur von der Zahl (Z), nicht aber von der Art (z.B. der Masse) der Gasmoleküle abhängt. Schwere Gasmoleküle üben mit anderen Worten den gleichen Druck auf die Wände eines Gefäßes aus wie eine gleiche Anzahl leichter Moleküle. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die schweren Gasmoleküle im Mittel eine kleinere – und zwar der Quadratwurzel aus der Masse m umgekehrt proportionale – Geschwindigkeit v aufweisen als die leichteren, sodass die kinetische Energie $(mv^2)/2$ in beiden Fällen die gleiche ist (**„Gesetz der Gleichverteilung der Energie“**). Beispielsweise besitzen bei 20 °C die leichten Wasserstoffmoleküle eine mittlere Geschwindigkeit von 1760 m/s (6336 km/Stunde), die 16mal schwereren Sauerstoffmoleküle dagegen eine $\sqrt{16} = 4$-mal kleinere Geschwindigkeit von 440 m/s (1584 km/Stunde).

Dieses Gleichverteilungsgesetz bezieht sich allerdings nur auf die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle. Die Energie der einzelnen Moleküle kann weitgehend von diesem Mittelwert abweichen, da als Folge der ständigen Energieübertragung von Molekül zu Molekül bei Zusammenstößen sich mitunter bei einzelnen Molekülen besonders hohe Energiebeträge ergeben („sehr heiße“ Moleküle), während andere entsprechend energieärmer sind. Und zwar gilt nach J.C. Maxwell (1831–1879) und L. Boltzmann (1844–1906) unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen die Gesetzmäßigkeit, dass der Bruchteil von Molekülen, deren Energiegehalt den Betrag E_a je Mol überschreitet, gleich $e^{-E_a/RT}$ ist. In Fig. 15 ist die hieraus folgende Verteilung der Geschwindigkeit (**„Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung“**) über verschiedene Geschwindigkeitsstufen Δv (von je 10 m/s Breite) am Beispiel des Sauerstoffs (bei 0 und bei 100 °C) wiedergegeben. Wie das Diagramm zeigt, haben bei einer gegebenen Temperatur die weitaus meisten Moleküle eine in der Umgebung der mittleren Geschwindigkeit liegende Geschwindigkeit. Die Zahl der mit großer Geschwindigkeit begabten, besonders energiereichen Moleküle ist sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur im Verhältnis zu der der anderen Moleküle zu.

Die durch Einführung der Beziehung (3) in Gleichung (2) entstehende neue und nunmehr allgemeingültige Gasgleichung

$$\boxed{p \cdot V = n \cdot R \cdot T} \tag{4}$$

heißt **„allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase“**. In ihr hat R, wenn man p in Bar, V in Liter, n in Mol und T in Kelvin ausdrückt, den Zahlenwert $0.083145\,\mathrm{l\,bar\,mol^{-1}K^{-1}}$ ($\triangleq$ $0.082058\,\mathrm{l\,atm\,mol^{-1}K^{-1}}$). Die Dimension von R ist [Energie]/([Kelvin] × [mol]), weil

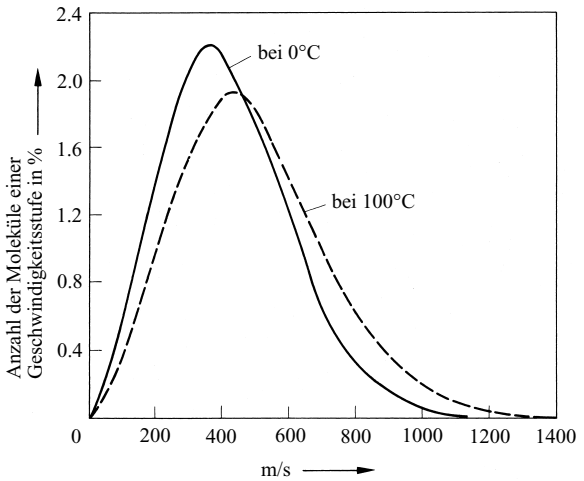


Fig. 15 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für Sauerstoff bei 0 bzw. 100 °C ($\Delta v = 10\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$).

$p \cdot V$ die Dimension Energie besitzt: [Druck] × [Volumen] = ([Kraft]/[Fläche]) × [Volumen] = [Kraft] × [Länge] = [Energie]. Drückt man die Konstante R in Joule, Kelvin und Mol aus, so besitzt sie den Wert 8.3145 $\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$. Bezieht man die Gaskonstante statt auf 1 mol Moleküle auf 1 Molekül, indem man sie durch die Avogadro'sche Konstante N_A (Dimension $\mathrm{mol^{-1}}$; S. 42), also die Anzahl der Moleküle eines Mols dividiert, so erhält man die **„Boltzmann'sche Konstante"** $k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$ J/K ($R = k_B \cdot N_A$).

Die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase gilt, wie schon der Name besagt, nur für *„ideale Gase"*, d. h. solche Gase, deren Moleküle praktisch keinen gegenseitigen Anziehungskräften unterliegen und daher im Gasraum völlig frei beweglich sind (vgl. auch unten, 2.1.2). Bei *„realen Gasen"*, für die diese Voraussetzung nicht zutrifft, muss die Zustandsgleichung durch Korrektionsglieder ergänzt werden (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Tatsächlich existiert strenggenommen kein ideales Gas; doch zeigen viele Gase nahezu ideales Verhalten, insbesondere wenn sie unter niedrigem Druck stehen und bei Temperaturen weit oberhalb ihres Siedepunktes untersucht werden. So weichen die molaren Volumina realer Gase bei den Normalbedingungen vielfach von dem, durch die Gasgleichung (4) festgelegten Volumen idealer Gase ($V_m = 22.414$ mol/l) nur wenig ab, z. B. H_2: 22.43 l/mol; N_2: 22.40 l/mol; O_2: 22.39 l/mol; HCl: 22.25 l/mol; NH_3: 22.08 l/mol.

Das *„reale"* Verhalten eines Gases zeigt sich – abgesehen davon, dass sein molares Volumen vom Idealwert etwas abweicht – z. B. auch darin, dass seine Expansion mit einer Abkühlung verbunden ist, auch wenn keine äußere Arbeit geleistet wird, da bei der Ausdehnung Arbeit gegen die gegenseitigen Anziehungskräfte der Gasmoleküle aufgewendet wird. Die zur Leistung dieser *„inneren Arbeit"* erforderliche Energie, die ja nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie irgendeinem Energievorrat entstammen muss, wird dem Wärmeinhalt des Gases entnommen (vgl. Verflüssigung der Luft).

Erwähnt sei, dass die Zustandsgleichung (4) eine Reihe von Teilgesetzen enthält, die sich aus ihr durch Konstanthalten einzelner Größen ergeben. Die bekanntesten dieser Teilgesetze sind:

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

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

Das **„Avogadro'sche Gesetz"** (S. 26): *Gleiche Volumina* (V = konstant) *idealer Gase enthalten bei gleichem Druck* (p = konstant) *und gleicher Temperatur* (T = konstant) *gleich viele Moleküle:* $n = (pV/RT)$.

Methoden der Molekülmassenbestimmung

Die Zustandsgleichung (4) ermöglicht die Bestimmung der Molzahl n einer gegebenen Gasmenge. Bestimmt man gleichzeitig die Masse m dieser n Mole, so folgt die molare Masse M, deren Zahlenwert gleich der relativen Molekülmasse M_r ist, aus der Beziehung

$$M = \frac{m}{n}. \tag{5}$$

Führen wir hierin den aus der Zustandsgleichung (4) folgenden Wert für n ein, so erhalten wir die Beziehung

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}, \tag{6}$$

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

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

1. p und V sind vorgegeben, m stellt sich ein: Wägung eines bestimmten Gasvolumens V von bekanntem Druck p bei gegebener Temperatur T.
2. p und m sind vorgegeben, V stellt sich ein: Volumenmessung einer bestimmten Gasmasse m von bekanntem Druck p bei gegebener Temperatur T.
3. m und V sind vorgegeben, p stellt sich ein: Druckmessung einer bestimmten Gasmasse m von bekanntem Volumen V bei gegebener Temperatur T.

2.1.2 Gelöste Stoffe

Aggregatzustände der Materie

Moleküle eines gegebenen Gases üben aufeinander Anziehungskräfte aus. Im **gasförmigen**, also stark verdünnten Zustande, in welchem die einzelnen Moleküle eine relativ große Entfernung voneinander aufweisen und sich in dauernder ungeordneter Bewegung befinden (s. oben, S. 28), treten diese Anziehungskräfte naturgemäß um so weniger in Erscheinung, je größer die Abstände zwischen den Molekülen und die molekularen Geschwindigkeiten (vgl. Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung) sind. Da erstere mit steigender Verdünnung, letztere mit steigender Temperatur zunehmen, verhält sich ein gegebener gasförmiger Stoff um so „*idealer*", je verdünnter und heißer er ist, und um so „*realer*", je mehr man ihn komprimiert und abkühlt.

Verkleinert man die Entfernungen zwischen den Molekülen eines gegebenen Gases durch Komprimieren oder die Bewegungsenergie der Gasteilchen durch Abkühlen des Gases, so werden die Anziehungskräfte immer wirksamer. Bei einem bestimmten Druck oder bei einer bestimmten Temperatur verlieren schließlich die Moleküle, diesen Kräften folgend, sprunghaft einen Teil ihrer Energie. Auch jetzt schwirren die Teilchen noch ungeordnet umher; sie können sich aber – abgesehen von einer relativ geringen Anzahl besonders energiereicher Teilchen (vgl. Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung) – unter dem Einfluss der gegenseitigen Anziehung nicht mehr wie vorher beliebig weit voneinander entfernen. Aus dem Gas ist eine energieärmere **Flüssigkeit** geworden, der man zwar noch jede beliebige äußere Form geben kann, die aber nicht mehr wie das Gas jedes ihr dargebotene Volumen auszufüllen

vermag. Die bei der Änderung des Aggregatzustandes abgegebene Energie wird als „*Kondensationsenthalpie*“ frei (zum Begriff Enthalpie vgl. S. 47). Die gleiche Energiemenge muss als „*Verdampfungsenthalpie*“ zugeführt werden, um umgekehrt die Flüssigkeit wieder in Dampf zu verwandeln. Sie beträgt für Wasser 40.651 kJ/mol bei 100 °C.

Verringert man die Bewegungsenergie der Moleküle durch erneute Abkühlung noch weiter, so nimmt der Energiegehalt bei einer bestimmten Temperatur unter dem Einfluss weiterer Kohäsionskräfte in derselben Weise nochmals sprunghaft – um den Betrag der „*Erstarrungsenthalpie*“ – ab. Die Flüssigkeit erstarrt zum energieärmeren **festen Stoff**. Die Moleküle haben ihre freie Beweglichkeit eingebüßt, ihre Wärmebewegung besteht nur noch in einem pendelartigen, elastischen Schwingen um bestimmte Ruhelagen. Die Materie besitzt in diesem Aggregatzustand daher eine bestimmte Gestalt. Die Anordnungsgesetze, denen die einzelnen Teilchen dabei unterliegen, finden ihren Ausdruck in der „*Kristallstruktur*“. Das Eis bildet mindestens 9 solcher kristallisierter Modifikationen (mit kubischer, hexagonaler und rhombischer Symmetrie). Beim Schmelzen eines festen Stoffs muss die beim Erstarren freigewordene Erstarrungsenthalpie als „*Schmelzenthalpie*“ wieder zugeführt werden. Sie beträgt beim Wasser 6.010 kJ/mol bei 0 °C.

Zustandsdiagramme von Stoffen

Jede Flüssigkeit und jeder feste Stoff hat bei gegebener Temperatur einen ganz bestimmten Dampfdruck). Schließt man z. B. irgendeine Flüssigkeit in ein Gefäß von bestimmtem Volumen ein (Fig. 16), so beobachtet man, dass sich der freie Raum über der Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Konzentration mit dem Dampf der Flüssigkeit anfüllt. Ein Teil der durch die Anziehungskräfte innerhalb des Flüssigkeitsvolumens festgehaltenen Moleküle vermag also die Flüssigkeitsoberfläche zu verlassen. Das kommt daher, dass wie beim Gas (s. oben) so auch bei der Flüssigkeit nicht alle Moleküle gleiche kinetische Energie besitzen, sondern dass letztere um einen bestimmten Mittelwert schwankt. Nur den „heißeren“, d. h. infolge von Zusammenstößen mit anderen Molekülen besonders energiereich gewordenen Molekülen ist der Übertritt in die Dampfphase möglich, da es nur diesen gelingt, die in der Grenzfläche wirksamen, zurücktreibenden Kräfte zu überwinden. Die in den Gasraum gelangten Moleküle fliegen nun regellos umher, prallen auf die Grenzflächen des einschließenden Raumes und üben damit auf diese einen Druck aus. Sie stoßen dabei natürlich auch auf die Flüssigkeitsoberfläche zurück und werden von dieser wieder eingefangen. Solange die Zahl der die Flüssigkeitsoberfläche verlassenden Teilchen größer als die der zurückkehrenden ist, findet in summa noch eine Verdampfung statt. Sobald aber infolge dieser weiteren Verdampfung die Konzentration der Gasmoleküle so weit gestiegen ist, dass die Zahl der sich kondensierenden und der wieder verdampfenden Moleküle gleich geworden ist, kommt der Verdampfungsvorgang nach außen hin zum Stillstand. Es herrscht jetzt mit Erreichung des **„Sättigungsdampfdrucks“** dynamisches Gleichgewicht.

Der Sättigungsdampfdruck einer Flüssigkeit oder eines festen Stoffs ist für eine gegebene Temperatur eine Konstante und unabhängig von der Größe der Oberfläche. Ist die Oberfläche doppelt so groß, so werden zwar doppelt so viele Moleküle die Grenzfläche verlassen, aber es werden bei gegebenem Dampf-

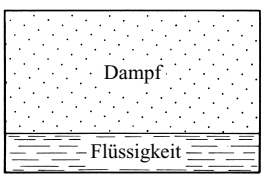


Fig. 16 Dampfdruck einer Flüssigkeit.

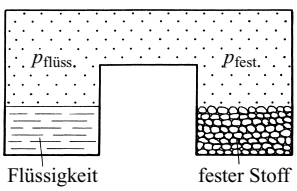


Fig. 17 Gefrier-(Schmelz-)punkt und Dampfdruck.

druck auch doppelt so viele Gasmoleküle zurückkehren, da ja der Druck eines Gases definitionsgemäß die Kraft pro Flächeneinheit ist, die Kraft also, die durch die auf 1 cm^2 Fläche aufprallende Zahl von Gasteilchen ausgeübt wird.

Erhöht man die Temperatur der Flüssigkeit und damit die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsteilchen, so vermag eine größere Anzahl von Molekülen die Flüssigkeitsoberfläche zu verlassen. Damit stellt sich ein neues dynamisches Gleichgewicht mit einem höheren Sättigungsdampfdruck ein. Trägt man alle diese Sättigungsdampfdrücke in ein Koordinatensystem mit dem Druck als Ordinate und der Temperatur als Abszisse ein, so erhält man demgemäß eine mit zunehmender Temperatur ansteigende Kurve, wie sie für das Beispiel des Wassers in Kurve A von Fig. 18 (nicht maßstäblich) dargestellt ist. Längs der Kurve befinden sich Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen als den durch die Kurve angezeigten ist nur die Flüssigkeit, bei niedrigeren Drücken und höheren Temperaturen nur der Dampf beständig.

Erwärmt man z. B. flüssiges Wasser von der Temperatur und dem Druck des Punktes 1 (Fig. 18) bei gleichbleibendem Druck, bewegt man sich also in der Richtung des gestrichelten Pfeiles nach rechts, so beginnt das Wasser bei der Temperatur des Schnittpunktes mit Kurve A zu „sieden". Während dieses Übergangs der Flüssigkeit in den Dampfzustand ändert sich die Temperatur nicht, da die zugeführte Wärme restlos als Verdampfungswärme verbraucht wird. Erst nach völliger Verdampfung ist weitere Erwärmung möglich, wobei man sich in Richtung des gestrichelten Pfeiles von der Kurve entfernt. In gleicher Weise beginnt ein Wasserdampf von der Temperatur und dem Druck des Punktes 2 sich bei Druckvermehrung (Richtung des gestrichelten Pfeiles) zu „kondensieren", sobald die Kurve A erreicht ist. Während dieses Übergangs des Dampfes in den flüssigen Zustand ändert sich der Druck nicht, da der Dampf einer Druckerhöhung durch Kondensation zur dichteren Flüssigkeit ausweicht. Kurve A trennt somit das Existenzgebiet des flüssigen Wassers von dem des Wasserdampfes.

Diejenige Temperatur, bei welcher der Sättigungsdampfdruck einer Flüssigkeit den Wert von 1.013 bar = 760 Torr erreicht, nennt man definitionsgemäß den **Siedepunkt** der Flüssigkeit (**Taupunkt** des Dampfes). Er liegt für Wasser bei 100 °C. Die Dampfdruckkurve des Wassers endet bei der kritischen Temperatur von 374.1 °C und dem kritischen Druck von 221.3 bar (kritische Dichte: 0.324 g/cm^3), da bei höheren Temperaturen und Drücken flüssiges und gasförmiges Wasser identische Eigenschaften besitzen (vgl. physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs, S. 264).

Eine analoge Kurve wie für die Verdampfung einer Flüssigkeit ergibt sich für die Verdampfung eines festen Stoffes. Sie gibt in entsprechender Weise die zusammengehörenden Paare von Druck und Temperatur an, bei denen sich fester Stoff und Dampf miteinander im dynamischen Gleichgewicht befinden, und verläuft – wie sich theoretisch auch begründen lässt – stets steiler als die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit (vgl. Kurve B in Fig. 18). Ein besonders ausgezeichneter Punkt ist der Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven des festen und flüssigen Stoffes. Er gibt den **Schmelzpunkt** des Feststoffs (**Gefrierpunkt** der Flüssigkeit) unter dem eigenen Dampfdruck an und liegt z. B. für reines luftfreies Wasser (Fig. 18) unter einem Eigendampfdruck von 4.579 Torr bei +0.0099 °C = 273.16 K („*Tripelpunkt*" des Wassers).

Unterhalb der Temperatur des Schnittpunktes hat die Flüssigkeit, oberhalb der feste Stoff den größeren Dampfdruck. Bringt man daher z. B. die flüssige und die feste Form des gleichen Stoffes getrennt in ein Gefäß der in Fig. 17 wiedergegebenen Form und kühlt das Ganze auf eine unterhalb der Temperatur des Kurvenschnittpunktes (Fig. 18) gelegene Temperatur t ($p_{flüss.} > p_{fest}$) ab, so wird die Flüssigkeit links (Fig. 17) bis zum konstanten Sättigungsdampfdruck $p_{flüss.}$ verdampfen und sich rechts – wegen Überschreitung des kleineren Sättigungsdampfdruckes p_{fest} – als fester Stoff kondensieren: die Flüssigkeit erstarrt. Liegt umgekehrt t oberhalb der Temperatur des Kurvenschnittpunktes ($p_{flüss.} < p_{fest}$), so verdampft rechts fester Stoff und kondensiert sich links zu Flüssigkeit: der feste Stoff schmilzt. Nur dann, wenn $p_{flüss.} = p_{fest}$ ist, d. h. bei der Temperatur des Schnittpunktes der beiden Dampfdruckkurven A und B, befinden sich flüssige und feste Form eines Stoffes miteinander im Gleichgewicht.

Der Schmelzpunkt (Gefrierpunkt) eines Stoffes ist vom äußeren Druck abhängig. Und zwar kann er mit steigendem Druck zu- oder abnehmen (vgl. Le Chatelier'sches Prinzip).

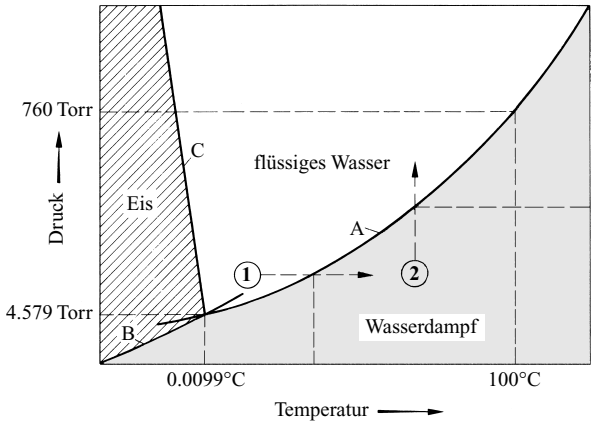


Fig. 18 Zustandsdiagramm des Wassers (nicht maßstäblich) Dampfdrücke bei 0/20/40/60/80/100 °C gleich 4.58/17.53/55.32/149.38/355.1/760 Torr.

Beim Wasser fällt er für je 1.013 bar Drucksteigerung im Mittel um 0.00753 °C. Bei 1.013 bar Druck schmilzt (gefriert) demnach reines, luftfreies Wasser bei 0.0099–0.0075 = 0.0024 °C, luftgesättigtes reines Wasser bei 0 °C = 273.15 K („*Eispunkt*" des Wassers). In Fig. 18 wird die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes durch Kurve C wiedergegeben.

Die drei Kurven A, B und C teilen das Druck-Temperatur-Diagramm des Wassers in drei Felder. Innerhalb dieser Felder ist nur je ein Aggregatzustand des Wassers existenzfähig; längs der Kurven dagegen sind je zwei Phasen, beim Schnittpunkt der drei Kurven alle drei Phasen nebeneinander beständig („*koexistent*"). Das ganze Diagramm heißt **„Zustandsdiagramm"** (**„Phasendiagramm"**) des Wassers. Entsprechende Diagramme (Ordinate: Druck; Abszisse: Temperatur) werden für andere Stoffe gefunden (z. B. Zustandsdiagramme des Schwefels, S. 545). Vgl. hierzu auch „*Siede*"- und „*Schmelzdiagramme*" (Ordinate: Temperatur; Abszisse: prozentuale molare Zusammensetzung, S. 500 und 1404).

Zustandsgleichung gelöster Stoffe

Löst man z. B. Zucker in Wasser auf, so verteilt er sich darin molekular. Die Zuckermoleküle diffundieren in der Lösung wie die Moleküle eines Gases regellos umher, sodass sich der gelöste Stoff wie ein gasförmiger Stoff verhält. Zwar üben die Moleküle des flüssigen und daher spezifisch dichten Lösungsmittels starke Anziehungskräfte auf die gelösten Moleküle aus. Innerhalb der Lösung heben sich diese aber gegenseitig auf, da sie hier – wie in Fig. 19 an einem solchen Teilchen gezeigt ist – von allen Seiten her gleichmäßig wirken. Nur an der Außenfläche der Flüssigkeit, an der die Anziehung einseitig nach dem Innern erfolgt, wirken sich die Kräfte aus. Daher kommt es, dass die in einer Lösung gelösten Moleküle keinen dem Gasdruck entsprechenden Druck auf die Wände des einschließenden Gefäßes auszuüben vermögen. Dies ist erst dann der Fall, wenn das die Lösung enthaltende Gefäß von Lösungsmittel umgeben ist und die Wände des Gefäßes halbdurchlässig („*semipermeabel*")[9], d. h. durchlässig für das Lösungsmittel und undurchlässig für den gelösten Stoff sind. Denn nur dann wirken – wie in Fig. 20 an einem gelösten Teilchen gezeigt ist – auch an der Wandgrenzfläche die Anziehungskräfte wie im Innern der Lösung gleichmäßig von allen Seiten her auf die gelösten Moleküle, sodass diese – in summa der Anziehung entzogen – wie Gasmoleküle gegen die für sie undurchlässige Wand anprallen und damit einen Druck auf diese ausüben.

Es ist nach dieser Analogie zwischen dem Druck eines Gases und dem eines gelösten Stoffes nicht verwunderlich, dass der **„osmotische[9] Druck"** (π) – wie namentlich quantitative Unter-

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

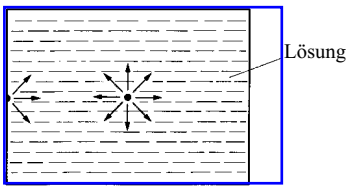


Fig. 19 Wirkung der Anziehungskräfte des Lösungsmittels auf gelöste Teilchen.

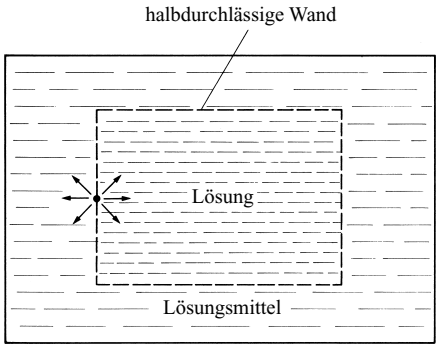


Fig. 20 Zustandekommen des osmotischen Druckes.

suchungen des holländischen Physikochemikers Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911) im Jahre 1885 zeigten – bei verdünnten („*idealen*") Lösungen in derselben Weise von dem Volumen (V), der Zahl gelöster Mole (n) und der absoluten Temperatur (7) abhängt wie der Gasdruck (vgl. Gl. (4));

$$\boxed{\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T} \tag{7}$$

und dass die Konstante R den gleichen Wert wie bei der Zustandsgleichung der Gase (s. dort) besitzt. Gelöste Stoffe üben somit denselben Druck aus, den sie – falls man sie verdampfen könnte – bei gleicher Temperatur und im gleichen Volumen auch als Gase ausüben würden. Alle an die Gasgleichung (4) geknüpften Folgerungen gelten daher auch für den Lösungszustand. Enthalten also z. B. 22.4 l Wasser 1 mol eines Stoffs, so beträgt der osmotische Druck bei 0 °C 1.013 bar = 1 atm (1 mol Stoff in 22.7 l H_2O führt bei 0 °C zu $\pi = 1$ bar).

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

Infolge ihrer ungeregelten Wärmebewegung passieren die Moleküle des Lösungsmittels fortwährend die halbdurchlässige Trennungswand von innen nach außen und umgekehrt. Die Zahl der aus dem reinen Lösungsmittel mit einem „Diffusionsdruck" $p_{\text{Diff.}}$ in die Lösung diffundierenden Moleküle ist dabei größer als die Zahl der in umgekehrter Richtung (Diffusionsdruck $p'_{\text{Diff.}}$) aus der Lösung in das reine Lösungsmittel wandernden Teilchen, da in der Lösung das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff verdünnt und die Konzentration an diffundierbaren Lösungsmittelmolekülen in ihr dementsprechend geringer als im reinen Lösungsmittel ist. Die Differenz $\Delta p_{\text{Diff.}}$ beider Diffusionsdrücke ($\Delta p_{\text{Diff.}} = p_{\text{Diff.}} - p'_{\text{Diff.}}$) ist numerisch gleich dem osmotischen Druck π und bei gegebener Temperatur und Flüssigkeitsmenge der Molzahl n des gelösten Stoffes proportional[9]:

$$\Delta p_{\text{Diff.}} = \pi = k' \cdot n \quad (\text{mit } k' = RT/V;\ \text{vgl. (7)}). \tag{8}$$

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

Methoden der Molekülmassenbestimmung

Die der Gasgleichung (4) entsprechende osmotische Gleichung (7) ermöglicht die Ermittlung von relativen Molekülmassen gelöster Stoffe, indem man durch Messung der Größen π, V und T die in einer Lösung je Liter Lösungsmittel vorhandene Molzahl n des gelösten Stoffes bestimmt, woraus sich bei Kenntnis der Masse m dieser n Mole die Masse eines Mols ergibt (vgl. (5)). Diese Methode der Molekülmassenbestimmung ist deshalb von großer Wichtigkeit, weil sich sehr viele Stoffe, wie z. B. der Zucker, nicht unzersetzt verdampfen lassen, während sie durch Auflösen in Wasser oder anderen Lösungsmitteln leicht in eine dem Gaszustand entsprechende molekulare Aufteilung gebracht werden können, sodass eine Ermittlung ihrer Molekülmasse mittels der der Gasgleichung (4) entsprechenden osmotischen Gleichung (7) möglich ist.

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

Löst man in einem Lösungsmittel einen beliebigen nichtflüchtigen Stoff auf (bei einem flüchtigen Stoff sind die Verhältnisse komplizierter), so werden die Moleküle der gelösten Substanz das Lösungsmittel verdünnen, sodass im Zeitmittel weniger Lösungsmittelmoleküle die Flüssigkeitsoberfläche verlassen als vor der Auflösung des Fremdstoffs (die Flüssigkeitsoberfläche spielt hier die Rolle einer idealen semipermeablen Wand, indem nur das flüchtige Lösungsmittel die Trennungsfläche durchwandern (verdampfen) kann, während der – voraussetzungsgemäß (vgl. oben) – nichtflüchtige gelöste Stoff an der Flüssigkeitsoberfläche zurückbleibt). Das dynamische Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit (s. weiter oben) stellt sich damit bei einem geringeren Sättigungsdampfdruck ein als beim reinen Lösungsmittel: die Dampfdruckkurve der Lösung (Fig. 21) liegt unterhalb der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels. Und zwar ist bei gegebener Flüssigkeitsmenge und gegebener Temperatur die Dampfdruckerniedrigung $\Delta p = p - p'$ wie die in analoger Weise zustandekommende Diffusionsdruckerniedrigung $\Delta p_{\text{Diff.}} = p_{\text{Diff.}} - p'_{\text{Diff.}}$ – vgl. (8) – und wie der osmotische Druck π – vgl. (7) – der Molzahl n des gelösten Stoffes proportional:

$$\Delta p = k \cdot n, \tag{9}$$

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

Experimentell noch einfacher ist die Messung der durch die Dampfdruckerniedrigung bedingten **Gefrierpunktserniedrigung** und **Siedepunktserhöhung** des Lösungsmittels. Wie aus Fig. 21 hervorgeht, liegt

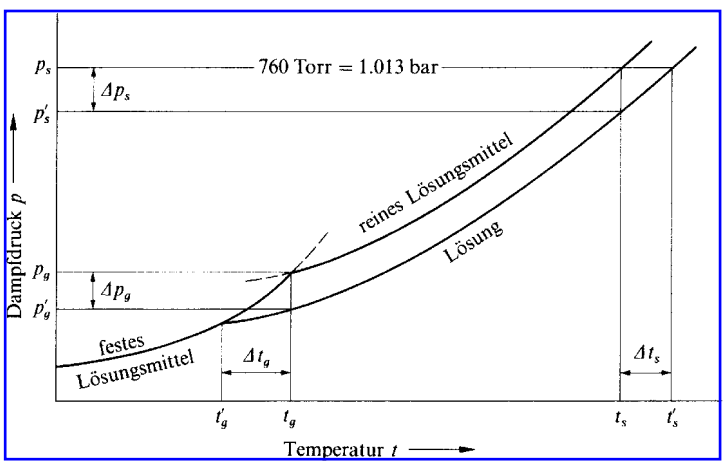


Fig. 21 Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung.

der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der Lösung mit der Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels und damit der Gefrierpunkt t'_g der Lösung bei einer tieferen, ihr Schnittpunkt mit der Atmosphärendruck-Horizontalen und damit der Siedepunkt t'_s der Lösung bei einer höheren Temperatur als beim reinen Lösungsmittel (t_g bzw. t_s). Genau wie die Dampfdruckerniedrigung ($\Delta p_t = p_t - p'_t$) ist nun, wie der französische Physikochemiker Francois Marie Raoult (1830–1901) fand, auch diese Fixpunktsverschiebung ($\Delta t_g = t_g - t'_g$ bzw. $\Delta t_s = t'_s - t_s$) bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen der in diesem Volumen aufgelösten Molzahl n des gelösten Stoffs proportional (**„Raoult'sches Gesetz"**):

$$\Delta t = E \cdot n. \tag{10}$$

Übereinkunftsgemäß bezieht man die Anzahl Mole n stets auf ein Volumen von 1000 g Lösungsmittel. Der Proportionalitätsfaktor E nimmt dann z. B. beim Wasser den Wert 1.860 (Gefrierpunktserniedrigung) bzw. 0.511 K · kg/mol (Siedepunktserhöhung) an[10].

Der Proportionalitätsfaktor E wird als „*molare Gefrierpunktserniedrigung*" bzw. „*molare Siedepunktserhöhung*" bezeichnet, weil er die Fixpunktsverschiebung einer Lösung wiedergibt, die je 1000 g Lösungsmittel (vgl. oben) 1 mol Substanz enthält (für $n = 1$ ist $\Delta t = E$). Die Bestimmung der Molekülmasse nach dem Gefrierpunktsverfahren nennt man auch „*kryoskopische*"[11], die nach dem Siedepunktsverfahren „*ebullioskopische*"[11] Methode. Letztere steht an Bedeutung hinter der ersteren zurück, da der Wert der Siedepunktserhöhung stets merklich kleiner als der der Gefrierpunktserniedrigung ist. Zur praktischen Ausführung beider Methoden dienen u. a. Apparate, die auf den deutschen Chemiker Ernst Beckmann (1853–1923) zurückgehen (1888). Zur Messung der Fixpunktsverschiebung werden dabei so genannte „*Beckmann-Thermometer*" verwendet, deren Skala nur etwa 6 °C umfasst, welche in $^1/_{100}$ Grade eingeteilt sind; eine besondere Vorrichtung erlaubt, den Nullpunkt der Skala willkürlich auf eine gewünschte Temperatur einzustellen, sodass ein einziges Thermometer für alle Bestimmungen benutzbar ist.

2.2 Bestimmung relativer Atommassen

2.2.1 Bestimmung über eine Massenanalyse von Verbindungen

Die kleinste Menge eines Elements, die sich in 1 Molekül einer Verbindung dieses Elements befinden kann, ist 1 Atom. Wie insbesondere der italienische Chemiker Stanislao Cannizzaro (1826–1910) erkannte, ergibt sich somit die molare Atommasse experimentell als die kleinste Anzahl von Grammen eines Elements, die in 1 mol einer Verbindung dieses Elements aufgefunden werden. Zur Bestimmung der numerisch mit der relativen Atommasse übereinstimmenden molaren Atommasse eines Elements ist es demnach erforderlich, nach einer der vorstehend erörterten Bestimmungsmethoden die molare Molekülmasse zahlreicher Verbindungen des betreffenden Elements zu ermitteln und anschließend durch Analyse jeweils die in 1 mol Verbindung enthaltene Gramm-Menge des Elements zu bestimmen. Tab. 2 enthält einige bei Verbindungen der Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff auf solche Weise enthaltene Ergebnisse.

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

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

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

Tab. 2 Molare Masse und Zusammensetzung einiger gasförmiger oder leicht verdampfbarer Verbindungen.

Substanz	**molare Masse** (g/mol)	Je Mol Substanz enthaltene Gramm-Menge					**Formel**
		H	**Cl**	**O**	**N**	**C**	
Wasserstoff	2	2	–	–	–	–	H_2
Chlorwasserstoff	$36^1/_2$	1	$35^1/_2$	–	–	–	HCl
Wasser	18	2	–	16	–	–	H_2O
Wasserstoffperoxid	34	2	–	32	–	–	H_2O_2
Ammoniak	17	3	–	–	14	–	NH_3
Hydrazin	32	4	–	–	28	–	N_2H_4
Methan	16	4	–	–	–	12	CH_4
Ethan	30	6	–	–	–	24	C_2H_6
Ethylen	28	4	–	–	–	24	C_2H_4
Acetylen	26	2	–	–	–	24	C_2H_2
Benzol	78	6	–	–	–	72	C_6H_6
Chlor	71	–	71	–	–	–	Cl_2
Dichloroxid	87	–	71	16	–	–	Cl_2O
Chlordioxid	$67^1/_2$	–	$35^1/_2$	32	–	–	ClO_2
Chlorstickstoff	$120^1/_2$	–	$106^1/_2$	–	14	–	NCl_3
Kohlenstofftetrachlorid	154	–	142	–	–	12	CCl_4
Sauerstoff	32	–	–	32	–	–	O_2
Distickstoffoxid	44	–	–	16	28	–	N_2O
Stickstoffmonoxid	30	–	–	16	14	–	NO
Stickstoffdioxid	46	–	–	32	14	–	NO_2
Kohlenoxid	28	–	–	16	–	12	CO
Kohlendioxid	44	–	–	32	–	12	CO_2
Stickstoff	28	–	–	–	28	–	N_2

Mengen dieser Elemente, die in 1 mol ihrer Verbindungen analytisch gefunden werden. Diejenigen Verbindungen der Tabelle, die ein ganzes Vielfaches der als molare Masse erkannten Gramm-Menge eines Elementatoms je Mol Substanz aufweisen, enthalten das entsprechende Vielfache dieses Elements je Molekül. Ethan zum Beispiel, das 6 g Wasserstoff und 24 g Kohlenstoff je Mol aufweist, hat also die Formel C_2H_6. In analoger Weise kommen wir zu den in Spalte 8 der Tabelle angegebenen *chemischen Formeln* für die übrigen Substanzen.

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

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

Tafel II enthält die in solcher Weise durch genaueste Analyse chemischer Verbindungen gegebener Formel oder nach sonstigen Methoden bestimmten relativen Atommassen aller bis jetzt bekannten Elemente samt ihren Symbolen und „*Atomnummern*" („*Ordnungszahlen*").

Unter letzteren wollen wir dabei zunächst einfach die laufende Nummer verstehen, die einem Element zukommt, wenn man die Grundstoffe nach steigender relativer Atommasse anordnet.

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

2.2.2 Bestimmung über die spezifische Wärmekapazität von Verbindungen

Da man anfangs noch keine Verbindungen der in geringer Menge in der Luft vorhandenen Edelgase (S. 421) kannte, war damals bei ihnen eine Bestimmung relativer Atommassen auf dem oben geschilderten Wege (Ermittlung der kleinsten in 1 mol Verbindung enthaltenen Elementmenge) nicht möglich. Hier musste man zu physikalischen Methoden greifen. Eine geeignete derartige Methode ist z. B. die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität, die sowohl bei gasförmigen wie bei festen Elementen eine relative Atommassenbestimmung ermöglicht.

Gasförmige Stoffe

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

a) die fortschreitende Bewegung der Moleküle (**„Translation“**),
b) die Drehbewegung der Moleküle (**„Rotation“**),
c) die Schwingungsbewegung der Atome innerhalb der Moleküle (**„Oszillation“**).

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

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

Liegt z. B. ein dreiatomiges, gewinkeltes Molekül (Fig. 22a) vor, so können bei der Erwärmung je 3 Freiheitsgrade der Translation und Rotation angeregt werden (die Freiheitsgrade der Oszillation „erwachen“ meist erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen und können hier daher außer acht gelassen werden). Dementsprechend beträgt C_V für solche Moleküle theoretisch $6\ R/2 = 24.9\ J\,mol^{-1}\,K^{-1}$; gefunden werden z. B. für Wasser (H_2O) 25.2, für Schwefelwasserstoff (H_2S) 25.5 $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$. Bei einem zweiatomigen Molekül (Fig. 22b) kann der Freiheitsgrad der Drehung um die Atom-Verbindungsachse des Moleküls bei Zimmertemperatur vernachlässigt werden, da der Radius der Drehbewegung wegen des geringen Durchmessers der Atome verschwindend klein im Vergleich zum Radius der Dreh-

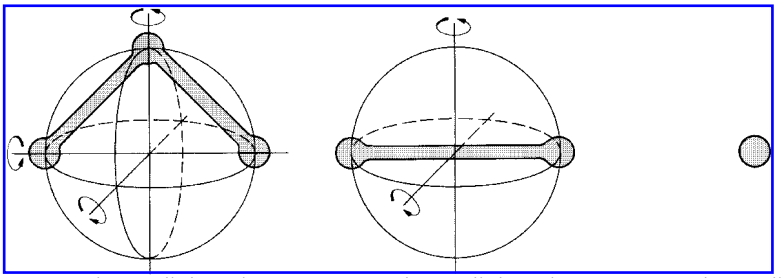


Fig. 22 Rotations-Freiheitsgrade drei-, zwei- und einatomiger Moleküle.

bewegung um die beiden anderen Molekül-Raumachsen ist, sodass ein sehr kleines Trägheitsmoment um die Längsachse des Moleküls resultiert und die Auslösung der Rotation um diese Achse dementsprechend hohe Anregungsenergien erfordert und daher nur bei sehr hohen Temperaturen erfolgen kann (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Hier bleiben also $3+2=5$ Freiheitsgrade, entsprechend einer molaren Wärmekapazität $C_V = 5\,R/2 = 20.8\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$; gefunden wurden z. B. für Wasserstoff (H_2) 20.6, für Stickstoff (N_2) $20.8\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, was zugleich ein weiterer Beweis für den zweiatomigen Aufbau der Moleküle dieser Gase ist. Bei einatomigen Molekülen (Fig. 22c) schließlich kommen bei Zimmertemperatur nur die Freiheitsgrade der Translation in Frage, da die Anregung der Rotation wegen des geringen Durchmessers der Atome höhere Energiebeträge erfordert. Hier muss demnach $C_V = 3\,R/2 = 12.5\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ betragen. Genau diesen Wert findet man nun bei den Edelgasen. Daraus geht hervor, dass die Edelgase einatomig sind, dass also die relative Molekülmasse (Zahlenwert der molaren Masse von 22.415 l Gas bei 0 °C und 1.013 bar) gleich der relativen Atommasse ist.

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

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

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

Feste Stoffe

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

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

$$M \times c_p = C_p \; (\approx 26\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}). \tag{11}$$

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

Die „*Dulong-Petit'sche Regel*" ermöglicht, wie aus (11) hervorgeht, eine ungefähre Bestimmung der molaren Masse fester Elemente mittels ihrer spezifischen Wärmekapazität (molare Masse = 26/spezifische Wärmekapazität). Die Bestimmung ist naturgemäß nicht sehr genau, da der Wert 26 nur einen Durchschnittswert darstellt (aus C_p für Silber / Gold / Blei gleich 0.234 / 0.131 / 0.128 $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$ folgen etwa die molaren Massen 111 / 199 / 203 $g\,mol^{-1}$; experimentell: 107.870 / 196.967 / 207.19 $g\,mol^{-1}$). Bei *Kombination* der nach Dulong und Petit ermittelten *ungenauen polaren Atommassen* mit *genau bestimmten molaren Äquivalentmassen* (S. 26) der betreffenden Elemente (≙ deren Gramm-Menge die 1 mol H-Atome (1.0079 g), O-Atome (7.9997 g) oder Cl-Atome (35.453 g) zu binden oder aus einer Verbindung zu verdrängen vermögen) ergeben sich etwa wie folgt genaueste Werte für die molaren und damit auch die relativen Atommassen: Einsetzen der gefundenen molaren Äquivalentmassen (z. B. für Gold 65.6557 $g\,mol^{-1}$ durch Analyse des Chlorids) und den aus der Dulong-Petit'schen Regel folgenden angenäherten molaren Atommassen (für Gold 199 $g\,mol^{-1}$, s. oben) in die an anderer Stelle (S. 26) abgeleitete Beziehung (12),

$$\text{molare Äquivalentmasse} \times \text{Wertigkeit} = \text{molare Atommasse}, \tag{12}$$

ergibt die angenäherte Elementwertigkeit (für Gold 199 : 65.656 = 3.0); die *genaue molare Atommasse* erhält man gemäß (12) dann durch Multiplikation der *genau* bestimmten molaren Äquivalentmasse des Elements mit seiner *ganzzahligen* Wertigkeit (für Gold 65.6557 × 3 = 196.967).

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

2.3 Absolute Atom- und Molekülmassen

Da 1 mol eines chemischen Stoffs definitionsgemäß die gleiche Zahl kleinster Teilchen (Atome, Moleküle) enthält, lassen sich absolute Atom- bzw. Molekülmassen (atomare bzw. molekulare Massen) m_A bzw. m_M in einfacher Weise dadurch errechnen, dass man die molaren Massen M der betreffenden Stoffe durch die „*molare Teilchenzahl*" N_A, die nach dem italienischen Physiker Amedeo Avogadro auch **Avogadro'sche Konstante** genannt wird, dividiert:

$$m_{A(M)} = \frac{M}{N_A} \quad \text{mit } N_A = 6.022\,136\,7 \times 10^{23}\,mol^{-1}. \tag{12}$$

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

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

Wie aus dem Wert der Avogadro'schen Konstante hervorgeht, sind die Atome und Moleküle unvorstellbar winzige Teilchen. Denn 602213670000000000000000 Wasserstoffatome wiegen danach zusammen erst 1.008 g, sodass ein einzelnes Wasserstoffatom eine Masse von nur $1.008/(6.022 \times 10^{23}) = 1.674 \times 10^{-24}$ g besitzt; in gleicher Weise errechnet sich, dass 1 Sauerstoffatom $15.999/(6.022 \times 10^{23}) = 26.568 \times 10^{-24}$ g, 1 Wassermolekül also $(2 \times 1.674 + 26.568) \times 10^{-24} = 29.916 \times 10^{-24}$ g wiegt. Da man demgemäß äußerst kleine Atom- und Molekülmassen in Gramm erhält, drückt man diese lieber in **„atomaren Masseneinheiten" u** aus, worunter man den *zwölften Teil der Masse des Kohlenstoffisotops* ^{12}C *versteht*. Da definitionsgemäß der zwölfte Teil eines Mols des Kohlenstoffisotops ^{12}C ($= N_A/12$ Atome) eine Masse von 1 g besitzt, sind die absoluten Atom- und Molekülmassen (in u) numerisch gleich den molaren Massen der Atome und Moleküle (in g), und es folgt mit $1\ u = \frac{1}{12} M(^{12}C)/N_A$ (vgl. (12)): $1\ u = 1.660566 \times 10^{-24}$ g ($1\ g = 6.022045 \times 10^{23}$ u). Somit haben also die absoluten Atom- bzw. Molekülmassen (in u), die relativen Atom- bzw. Molekülmassen (dimensionslos) sowie die molaren Massen von Atomen und Molekülen (in g/mol) chemischer Stoffe den gleichen Zahlenwert (vgl. Tab. 3). Entsprechendes gilt für die aus dem absoluten, relativen oder molaren Massen nach Division durch die Äquivalentzahl (S. 27) hervorgehenden absoluten, relativen oder molaren Äquivalentmassen.

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

Es ist eine erstaunliche Leistung der Naturforscher, dass sie die Massen und Durchmesser solch winziger Teilchen mit so großer Genauigkeit anzugeben in der Lage sind, ja, dass es ihnen – wie wir später sehen

Tab. 3 Absolute, relative und molare Atom- bzw. Molekülmassen.

Stoff X	**absolute Masse** $m_A(X)$, $m_M(X)$	**relative Masse** $A_r(X)$, $M_r(X)$	**molare Masse** $M(X)$
H	1.008 u	1.008	1.008 g/mol
Cl	35.453 u	35.453	35.453 g/mol
H_2O	18.015 u	18.015	18.015 g/mol
NH_3	17.031 u	17.031	17.031 g/mol
SiO_2	60.084 u	60.084	60.084 g/mol
NaCl	58.443 u	58.443	58.443 g/mol

werden – darüber hinaus gelungen ist, festzustellen, dass die Atome ihrerseits aus einem billionenmal kleineren Atomkern und einer Atomhülle bestehen, die beide immer noch nicht die kleinsten Bestandteile der Materie darstellen, sondern in noch winzigere Teilchen („*Elektronen*", „*Protonen*" und „*Neutronen*") zerlegt werden können.

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

3 Die chemische Reaktion, Teil I[12]

3.1 Der Materie-Umsatz bei chemischen Reaktionen

3.1.1 Chemische Reaktionsgleichungen

Jede chemische Reaktion wie z. B. die an anderer Stelle (S. 23) bereits besprochene Bildung von Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak bzw. Methan durch Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor, Sauerstoff, Stickstoff bzw. Kohlenstoff ist mit einem **Materie-Umsatz** verbunden. Man bringt diesen zweckmäßig durch **„chemische Gleichungen"** („*Reaktionsgleichungen*", S. 22) zum Ausdruck, z. B.:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl, \quad (1)$$
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O, \quad (2)$$
$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3, \quad (3)$$
$$2H_2 + C \rightarrow CH_4. \quad (4)$$

Wie aus (1)–(4) hervorgeht, pflegt man bei der Aufstellung von Reaktionsgleichungen die Molekülformeln der Ausgangsstoffe (**„Edukte"**) auf die linke, die der Endstoffe (**„Produkte"**) auf die rechte Seite zu schreiben. Edukte und Produkte (jeweils durch Pluszeichen verknüpft) werden durch einen **„Reaktionspfeil"** miteinander verbunden. Die Anzahl der sich umsetzenden Moleküle eines Reaktionsteilnehmers (**„Reaktanden"**) symbolisiert man durch eine Zahl (**„stöchiometrischer Koeffizient"**) vor der betreffenden Molekülformel. Zahl und Art der Atome muss entsprechend dem Gesetz von der Erhaltung der Masse (s. dort) auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe sein.

Bei nicht gasförmigen Stoffen verzichtet man bei der Aufstellung chemischer Gleichungen vielfach darauf, die wahre Molekülgröße dieser Stoffe einzusetzen und begnügt sich damit, die einfachste Bruttoformel des betreffenden Stoffs anzugeben. So schreibt man z. B. für die Vereinigung von festem Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid häufig die vereinfachte Gleichung $S + O_2 = SO_2$, obwohl man weiß, dass der feste Schwefel die Molekülformel S_8 besitzt und die Gleichung daher richtiger $S_8 + 8O_2 = 8SO_2$ lauten müsste (vgl. hierzu auch Gl. (4)).

Die „*chemischen Gleichungen*" (s. oben) bringen in kürzester Form sowohl qualitativ wie quantitativ alle jene experimentellen Beobachtungen und Grundgesetze zum Ausdruck, die zu ihrer Aufstellung führten. Die Gleichung (1) besagt also z. B. nicht nur qualitativ, dass Wasserstoff und Chlor unter Chlorwasserstoffbildung miteinander reagieren und dass die Moleküle des Wasserstoffs und Chlors aus je zwei gleichen Atomen, die des Chlorwasserstoffs aus je einem Wasserstoff- und Chloratom bestehen, sondern auch quantitativ, dass 1 mol ≙ 2.016 g ≙ 22.415 l (0 °C; 1.013 bar) Wasserstoff und 1 mol ≙ 70.906 g ≙ 22.415 l (0 °C; 1.013 bar) Chlor 2 mol ≙ 72.922 g ≙ 44.830 l (0 °C; 1.013 bar) Chlorwasserstoff ergeben. Sie bringt also zugleich eine Stoffmengen-, eine Massen- sowie eine Volumenbeziehung zum Ausdruck.

[12] **Teil II**: S. 186; **Teil III**: S. 371; **Teil IV**: S. 1380.

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

1. Es sei danach gefragt, wieviel g Wasser durch Umsetzung von 3 g Wasserstoff mit Sauerstoff maximal gewonnen werden können. Da die molare Atommasse des Wasserstoffs gleich 1 g/mol und die des Sauerstoffs gleich 16 g/mol ist, lassen sich entsprechend der Gleichung (2) aus 4 g Wasserstoff 36 g Wasser, aus 3 g Wasserstoff demnach $(36 \times 3)/4 = 27$ g Wasser darstellen.

2. Wieviel Liter Stickstoff von 0 °C und 1.013 bar können sich maximal mit 1.5 g Wasserstoff zu Ammoniak umsetzen? Nach der Gleichung (3) reagieren 6 g ($\triangleq$ 3 mol) Wasserstoff mit 1 mol $\triangleq$ 22.415 l (0 °C; 1.013 bar) Stickstoff. Mit 1.5 g Wasserstoff können sich demnach $(22.415 \times 1.5)/6 = 5.6$ l Stickstoff umsetzen.

3.1.2 Einteilung chemischer Reaktionen

Ähnlich wie die Materie in heterogene sowie homogene Stoffe unterteilt wird, unterscheidet man auch im Falle chemischer Umsetzungen „*heterogene*" sowie „*homogene Reaktionen*", je nachdem ob die Reaktionsedukte und -produkte miteinander ein heterogenes oder homogenes System bilden. So verlaufen etwa die Reaktionen (1)–(3) in homogener (Gas-)Phase, während die Umsetzung (4) eine heterogene Reaktion von gasförmigem Wasserstoff mit festem Kohlenstoff zu gasförmigem Methan darstellt.

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

$$\mathrm{C} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{CO_2}, \tag{5}$$

$$\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{SO_2}, \tag{6}$$

$$4\mathrm{P} + 5\mathrm{O_2} \rightarrow 2\mathrm{P_2O_5}, \tag{7}$$

$$4\mathrm{Fe} + 3\mathrm{O_2} \rightarrow 2\mathrm{Fe_2O_3}, \tag{8}$$

$$2\mathrm{Mg} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\mathrm{MgO}. \tag{9}$$

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

Nicht immer wurde die Verbrennungserscheinung richtig als die Vereinigung von Stoffen mit Sauerstoff gedeutet. So stellte z. B. der deutsche Arzt und Chemiker Georg Ernst Stahl (1660–1734) im Jahre 1697 die Theorie auf, dass beim Verbrennen eines Stoffs ein gasförmiges Etwas entweiche, das er „*Phlogiston*"[13] nannte. Nach dieser Theorie (**„Phlogistontheorie"**[13]), die fast ein Jahrhundert lang das Denken der Chemiker beherrschte, nahm man an, dass ein Stoff um so leichter und heftiger verbrenne, je mehr

[13] Von phlogistos (griech.) = verbrannt. **Literatur:** D. McKie: „*Die Phlogistontheorie*", Endeavour **18** (1959) 144–147.

Phlogiston er enthalte. Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff galten danach als sehr phlogistonreiche Stoffe. Auch als Lavoisier im Jahre 1777 zeigte, dass der von Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) und Joseph Priestley (1733–1804), unabhängig voneinander, im Jahre 1774 als Luftbestandteil erkannte Sauerstoff (vgl. S. 12) für die Verbrennung notwendig ist und dass bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme und nicht eine Gewichtsabnahme zu beobachten ist, gab man die Phlogistontheorie noch nicht auf, sondern suchte sie durch Zusatzhypothesen zu retten. So betrachtete man den Sauerstoff als „*dephlogistierte*", d.h. von Phlogiston befreite Luft, welche ein großes Bestreben habe, anderen Stoffen ihr Phlogiston zu entziehen, und schrieb dem Phlogiston ein „negatives Gewicht" zu.

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

Die in den Gleichungen (5)–(9) zum Ausdruck gebrachte Oxidation der Elemente lässt sich dadurch wieder rückgängig machen, dass man die gebildeten Elementoxide – bei erhöhter Temperatur – mit Wasserstoff, welcher den gebundenen Sauerstoff unter Bildung von Wasser entziehen kann, umsetzt, z.B.: $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$. Man nennt diesen Entzug von Sauerstoff unter Bildung sauerstoffärmerer oder sauerstofffreier Stoffe, der die Oxidation rückgängig macht **„Reduktion"** (von reducere (lat.) = zurückführen). Im Laboratorium und in der Technik macht man von dieser „*reduzierenden*" Wirkung des Wasserstoffs – ähnlich wie von der „*oxidierenden*" Wirkung des Sauerstoffs – vielfach Gebrauch.

In der gleichen Weise wie Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoff an Wasserstoff abgeben können, vermögen auch Wasserstoffverbindungen ihren Wasserstoff auf Sauerstoff zu übertragen, z.B. $2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$. In Erweiterung des ursprünglichen Oxidationsbegriffs (s. oben) spricht man auch in diesen Fällen von einer Oxidation und definiert ganz allgemein eine Oxidation als die *Zufuhr von Sauerstoff* (vgl. Gl. (5)–(9)) oder den *Entzug von Wasserstoff*. Ganz entsprechend versteht man in Erweiterung des ursprünglichen Reduktionsbegriffs (s. oben) unter einer Reduktion den *Entzug von Sauerstoff* oder die *Zufuhr von Wasserstoff* (vgl. Gl. (1)–(4)). Die Zufuhr von Wasserstoff wird auch als **Hydrierung** bezeichnet.

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

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl, \tag{10}$$

$$Fe_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2Fe + 3MgO. \tag{11}$$

Dementsprechend versteht man unter einem **„Oxidationsmittel"** allgemein ein *sauerstoffzuführendes* oder *wasserstoffentziehendes Mittel* und unter einem **„Reduktionsmittel"** ein *sauerstoffentziehendes* oder *wasserstoffzuführendes Mittel*. Bezüglich einer noch allgemeineren Definition des Oxidations- und Reduktionsbegriffs vgl. S. 217.

Wie aus den Gleichungen (10) und (11) darüber hinaus zu ersehen ist, ist bei einem chemischen Vorgang jede Oxidation zwangsläufig mit einer Reduktion verbunden und umgekehrt (vgl. hierzu S. 217). So wird im Falle von (10) Ammoniak oxidiert (Wasserstoffentzug) und Chlor gleichzeitig reduziert (Wasserstoffzufuhr); Ammoniak wirkt dabei als Reduktions-, Chlor als Oxidationsmittel. In analoger Weise erfolgt im Falle von (11) eine Oxidation von Magnesium (Sauerstoffzufuhr) und zugleich eine Reduktion von Eisenoxid (Sauerstoffentzug); Magnesium stellt das Reduktions-, Eisenoxid das Oxidationsmittel dar.

Neben den Oxidations- und Reduktionsreaktionen, die uns noch vielfach beschäftigen werden, nehmen unter den chemischen Umsetzungen die **„Säure-"** und **„Base-Reaktionen"** einen wichtigen Platz ein. Über sie soll in einem späteren Kapitel (vgl. S. 53) die Rede sein. Bezüglich „*doppelter Umsetzungen*" siehe S. 56.

3.2 Der Energie-Umsatz bei chemischen Reaktionen

3.2.1 Gesamtumsatz an Energie

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

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

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

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

Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung: chemische Reaktionen sind nicht nur mit einem *Materie-Umsatz*, sondern auch mit einem **Energie-Umsatz** verknüpft. Jeder chemische Stoff hat unter gegebenen Bedingungen einen bestimmten Energieinhalt. Ist bei einer chemischen Reaktion der Energieinhalt der Ausgangsstoffe (H') größer als der der Reaktionsprodukte (H''), also $H' > H''$, so wird bei der Umsetzung die Energiedifferenz $H' - H'' = \Delta H$ – meist in Form von Wärme – abgegeben; wir sprechen dann von einer **exothermen** Reaktion. Ist umgekehrt das Endsystem energiereicher als das Ausgangssystem, also $H'' > H'$, so wird bei der Umsetzung die Energie (Wärme) $H'' - H' = \Delta H$ von außen her aufgenommen: wir haben eine **endotherme** Reaktion vor uns. Beispiele für exotherme Reaktionen haben wir in den Verbrennungsreaktionen (5)–(9) kennengelernt. Die Energie wurde dabei in Form von Licht und Wärme frei.

Man pflegt den bei chemischen Reaktionen stattfindenden Energieumsatz, der gemäß $E = m\,c^2$ (S. 16) dem sehr kleinen Massenverlust oder -gewinn bei chemischen Umsetzungen entspricht, auf einen der Reaktionsgleichung entsprechenden Molumsatz an Materie sowie auf 25 °C und 1.013 bar zu beziehen und in Kilojoule (früher Kilokalorien; 1 kcal = 4.1868 kJ) auszudrücken, da sich alle Reaktionen so leiten lassen, dass der damit verknüpfte Energieeffekt ganz in Form von Wärme (**„Reaktionsenthalpie“** ΔH[14]) auftritt.

Die Gleichung

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + 286.02\ \text{kJ} \qquad (12)$$

besagt gemäß Vorstehendem, dass bei der Umsetzung von 1 mol ≙ 2.0159 g Wasserstoff und 0.5 mol ≙ 15.9994 g Sauerstoff unter Bildung von 1 mol ≙ 18.0153 g Wasser bei 25 °C und 1.013 bar eine Wärmemenge von 286.02 kJ frei wird („*Bildungsenthalpie*“ des Wassers) und dass umgekehrt zur Zerlegung von 18.0153 g Wasser in seine elementaren Bestandteile eine Energiemenge von 286.02 kJ aufgewendet werden muss[15] („*Spaltungsenthalpie*“ des Wassers).

Man betrachtet übereinkunftsgemäß den aus der Differenz der Energieinhalte H' (Ausgangssystem I) und H'' (Endsystem II) hervorgehenden Energieumsatz ΔH einer chemischen Reaktion stets von der Seite des Ausgangssystems her und versieht ihn dementsprechend bei exothermen Reaktionen (Energieverlust des Ausgangssystems) mit einem negativen, bei endothermen Reaktionen (Energiegewinn des Ausgangssystems) mit einem positiven Vorzeichen, definiert also einheitlich ΔH als $H'' - H'$. Gemäß dieser Feststellung hat die Bildungsenthalpie ΔH des Wassers den Wert – 286.02 kJ/mol, die Spaltungsenthalpie ΔH den Wert + 286.02 kJ/mol, entsprechend den „*thermochemischen Reaktionsgleichungen*“[15]:

$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O \quad \Delta H = -286.02\ \text{kJ/mol},$$
$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\,O_2 \quad \Delta H = +286.02\ \text{kJ/mol}.$$

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

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

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

$$H_2 + 1/2\,O_2 - 286.02\,\text{kJ} \rightarrow H_2O, \tag{13a}$$
$$H_2O + 286.02\,\text{kJ} \rightarrow H_2 + 1/2\,O_2. \tag{13b}$$

Wie ersichtlich, sind diese Gleichungen (13a) und (13b) untereinander und mit Gleichung (12) identisch, da man bei thermochemischen Gleichungen wie bei mathematischen Gleichungen Zahlenwerte unter Vorzeichenwechsel auf die andere Seite der Gleichung setzen kann.

Bei der Angabe einer thermochemischen Gleichung wie der Gleichung (12) müssen Anfangs- und Endzustand des chemischen Systems genau definiert sein, da der Enthalpiegehalt H der Stoffe von ihrem Zustand abhängt. So bezieht sich die Gleichung (12) auf 25 °C und 1.013 bar (**„Standardzustand"**, vgl. Normalbedingungen), gasförmigen Wasserstoff, gasförmigen Sauerstoff und flüssiges Wasser (neuerdings wird ein Bezug auf den Druck 1 bar empfohlen). Leitet man z. B. die Reaktion so, dass nicht flüssiges sondern gasförmiges Wasser entsteht, so geht von dem obigen Enthalpiebetrag die Enthalpie ab, die erforderlich ist, um 1 mol Wasser bei 25 °C und 1.013 bar Druck zu verdampfen. Sie beträgt 44.04 kJ/mol, sodass bei der Bildung von 1 mol Wasserdampf aus gasförmigem Wasserstoff und gasförmigem Sauerstoff bei 25 °C und 1.013 bar nur 286.02 − 44.04 = 241.98 kJ/mol frei werden.

Die im Vorstehenden zum Ausdruck kommende Erfahrungstatsache, dass die umgesetzte Reaktionsenthalpie nur vom Anfangs- und Endzustand des chemischen Systems, nicht aber davon abhängt, ob die Reaktion direkt (Wasserstoffgas + Sauerstoffgas → Wasserdampf) oder in Stufen (Wasserstoffgas + Sauerstoffgas → flüssiges Wasser; flüssiges Wasser → Wasserdampf) vorgenommen wird, gilt für alle chemischen Reaktionen und wurde von dem Petersburger Chemieprofessor Hermann Hess (1802–1850) im Jahre 1840 zu folgendem Gesetz (**„Hess'scher Satz"**) verallgemeinert: *Die beim Übergang eines chemischen Systems von einem bestimmten Anfangs- in einen bestimmten Endzustand abgegebene oder aufgenommene Enthalpie ist unabhängig vom Wege der Umsetzung*. Führt man hiernach ein chemisches System (Fig. 23) einmal auf dem Wege I, das andere Mal auf dem Wege II von einem gegebenen Anfangszustand A in einen gegebenen Endzustand B über, so sind die auf beiden Wegen insgesamt entwickelten bzw. verbrauchten Enthalpien $\Delta H'$ und $\Delta H''$ einander gleich:

$$\Delta H' = \Delta H''. \tag{14}$$

Der Hess'sche Satz stellt seinerseits einen Spezialfall des 2 Jahre später (1842) von dem deutschen Arzt Julius Robert Mayer (1814–1878) erkannten, von J. P. Joule (1843) durch Versuche gestützten und von H. v. Helmholtz (1847) allgemein aufgestellten **1. Hauptsatzes der Thermodynamik** oder **Satzes von der Erhaltung der Energie** dar, welcher ganz allgemein zum Ausdruck bringt, dass bei irgendeinem – also nicht nur bei einem chemischen – Vorgang abgegebene oder aufgenommene Energie nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, nicht aber vom Wege des Vorgangs abhängig ist. Träfe dieser 1. Hauptsatz nicht zu, so könnte man (vgl. Fig. 23) einen Vorgang sich auf dem Wege I unter Entwicklung der Energie ΔH_I abspielen lassen, um ihn dann auf dem Wege II unter Aufwendung der kleineren Energie ΔH_{II} wieder rückgängig zu machen. Gewonnen wäre dabei der Energiebetrag $\Delta H_I - \Delta H_{II} = \Delta H$, während sich das zur Arbeitsleistung verwendete System wieder im Anfangszustand befände und daher zu erneuter Arbeitsleistung verwendbar wäre. Die Erfahrung zeigt, dass ein derartiges „*Perpetuum mobile 1. Art*", das fortgesetzt Energie aus Nichts erschafft, nicht konstruierbar ist.

Der Hess'sche Satz wird häufig dazu benutzt, Reaktionsenthalpien ΔH, die direkt nicht oder nur sehr schwierig messbar sind, indirekt zu bestimmen. So kann man z. B. die bei

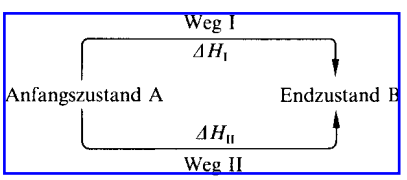
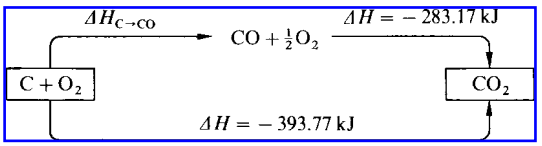


Fig. 23 Enthalpieänderung und Reaktionsweg.

der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxid ($C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$) freiwerdende Wärme $\Delta H_{C\rightarrow CO}$ unterhalb 1000 °C nicht unmittelbar ermitteln, weil hier bei der Oxidation von Kohlenstoff stets ein Gemisch von Kohlenoxid und Kohlendioxid entsteht. Dagegen ist sowohl die quantitative Verbrennung von Kohlenstoff mit überschüssigem Sauerstoff zu Kohlendioxid ($C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393.77$ kJ) wie die quantitative Verbrennung von – auf anderem Wege rein dargestelltem – Kohlenoxid zu Kohlendioxid ($CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO_2 + 283.17$ kJ) experimentell leicht realisierbar. Gemäß dem aus dem Hess'schen Satz folgenden Schema:



gilt dann, dass $\Delta H_{C\rightarrow CO} + (-283.17\ \text{kJ}) = -393.77$ kJ ist, woraus sich $\Delta H_{C\rightarrow CO}$ zu -110.60 kJ ergibt. Die angegebenen Reaktionswärmen („*Verbrennungsenthalpien*") gelten dabei für Grafitkohlenstoff, 25 °C und 1 atm = 1.013 bar.

Der Hess'sche Satz ermöglicht auch eine drastische Reduzierung der Tabellenwerke der Reaktionsenthalpien[16]. Wie nämlich eine einfache Überlegung zeigt, genügt es, die – direkt oder indirekt bestimmten – molaren Enthalpien der Verbindungsbildung aus den Elementen („*Bildungsenthalpien*" ΔH_f[17]) zu tabellieren, da sich aus diesen Größen ohne weiteres die Reaktionsenthalpien aller Umsetzungen ableiten lassen, an welchen diese katalogisierten Stoffe beteiligt sind. Denn jede chemische Reaktion kann im Gedankenexperiment in die beiden Stufen einer Spaltung der Edukte in die Elemente und einer Bildung der Produkte aus den Elementen zerlegt werden, sodass sich die gesuchte Reaktionsenthalpie gemäß dem Hess'schen Satz als die Differenz der Summen von Bildungsenthalpien der End- und Ausgangsstoffe ergibt[18]:

$$\Delta H = \Sigma n \Delta H_f^{\text{Produkte}} - \Sigma n \Delta H_f^{\text{Edukte}}. \qquad (15)^{18}$$

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

3.2.2 Umsatz an freier und gebundener Energie

Früher glaubte man, dass die Größe der Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie) einer Reaktion ein Maß für ihre chemische Triebkraft (**„Affinität"**) sei („*Thomsen-Berthelot'sches Prinzip*") und dass dementsprechend nur exotherme Reaktionen freiwillig ablaufen könnten. Diese Annahme hat sich als irrig erwiesen. Wie wir heute wissen, setzt sich die Reaktionswärme $W_{\text{gesamt}} = \Delta H$ aus zwei Gliedern, der „*freien*" sowie „*gebundenen*" Wärme W_{frei} und W_{gebunden} zusammen ($W_{\text{gesamt}} = W_{\text{frei}} + W_{\text{gebunden}}$), von denen lediglich der auch als Arbeitsleistung gewinnbare Anteil W_{frei} („*maximale Arbeit*" einer Reaktion; **„freie Reaktionsenthalpie" ΔG**[19]) den Reaktionsablauf bestimmt (J. H. van't Hoff, 1883), indem nur solche Umsetzungen freiwillig abzulaufen vermögen, bei denen freie Enthalpie ΔG abgegeben wird, also Arbeit

[16] **Literatur.** Vgl. hierzu: „*Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*", herausgegeben vom „National Bureau of Standards", Washington, ACS.

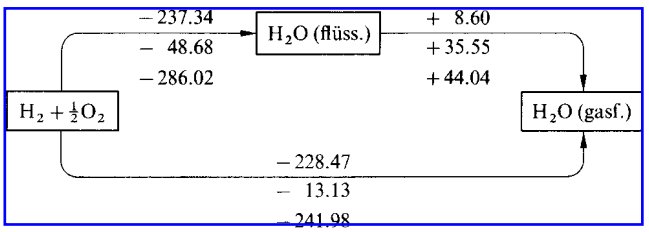
[17] Index f von formation (engl.) = Bildung.

[18] n bezeichnet in (15), (16) und (17) die Molzahl, mit der sich der betreffende Reaktionsteilnehmer an der Formelgleichung der betrachteten Reaktion beteiligt.

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

gewonnen werden kann (*negatives* Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie = **exergonische** Reaktionen), während Reaktionen, bei denen freie Enthalpie aufgenommen werden muss, nur durch Energiezufuhr erzwungen werden können (*positives* Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie = **endergonische** Reaktionen). Der in seiner Energieform gebundene, nur in Form von Wärme umsetzbare Anteil W_{gebunden} ist mit diesem Reaktionsablauf zwangsläufig gekoppelt. Vorzeichen und Größe des Umsatzes W_{gebunden} bedingen dabei das Vorzeichen der Gesamtenergie W_{gesamt} des freiwillig verlaufenden Vorgangs und damit dessen exothermen oder endothermen Charakter[20].

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



Leitet man also z. B. die Bildung von flüssigem Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas in einem galvanischen Element („*Knallgaselement*“) so, dass elektrische Energie dabei gewonnen wird (vgl. S. 215), so lassen sich je Mol gebildeten Wassers von den 286.02 kJ Bildungsenthalpie (W_{gesamt}) maximal 237.34 kJ (W_{frei}) in Form von elektrischer Energie gewinnen, während der Restbetrag von −48.68 kJ (W_{gebunden}) das galvanische Element erwärmt. Ein „*perpetuum mobile 2. Art*“, das laufend Arbeit durch restlose Umwandlung von Wärme leistet, ist erfahrungsgemäß nicht konstruierbar.

Analog den Reaktionsenthalpien (s. oben) werden zweckmäßig auch die freien Reaktionsenthalpien in Form von „*freien Bildungsenthalpien*“ ΔG_f[17] von Einzelstoffen tabelliert. Aus den für 25 °C und 1.013 bar gültigen ΔG_f-Werten lassen sich dann, auf einem der Gleichung (15) entsprechenden Wege die freien Reaktionsenthalpien aller Umsetzungen ableiten, an welchen die katalogisierten Stoffe beteiligt sind[18]:

$$\Delta G = \Sigma n \Delta G_f^{\text{Produkte}} - \Sigma n \Delta G_f^{\text{Edukte}}. \qquad (16)^{18}$$

Der Umsatz an gebundener Energie W_{gebunden} geht auf den unterschiedlichen Entropieinhalt der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe zurück. Dabei kann die **„Entropie“**[21] ***S*** (Dimension Joule pro Kelvin und Mol) als Maß der molekularen Unordnung (anschaulicher als Maß der molekularen Bewegungsfreiheit) angesehen werden (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Mit jeder Zunahme der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit) z. B. durch Temperaturerhöhung, Schmelzen, Verdampfen, Expandieren chemischer Stoffe vergrößert sich deren Entropieinhalt. Dementsprechend weisen z. B. auch kristalline Feststoffe, deren Bestandteile ja mehr oder weniger starr angeordnet sind, kleinere – auf eine Formeleinheit bezogene – Entropien auf als Flüssigkeiten oder gar Gase, in welchen eine besonders hohe molekulare Unordnung vorliegt (z. B. betragen die molaren Entropien

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

[21] entrepein (griech.) = umkehren.

der Metalle maximal 85 $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$, wogegen die einatomigen Edelgase Entropien zwischen 125 bis 190 $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$ bei 25 °C, 1.013 bar aufweisen)[22].

Da mithin jeder chemische Stoff bei definierten Bedingungen (Bezugspunkt: 25 °C, 1.013 bar) einen ganz bestimmten Entropieinhalt besitzt, kommt auch dem gesamten Ausgangssystem einer chemischen Reaktion ein definierter Entropievorrat zu, der als Summe der Einzelentropien S aller Ausgangsstoffe gegeben ist. Gleiches gilt für das Endsystem. Bei der Umwandlung des Ausgangs- in das Endsystem wird somit ein durch die Differenz dieser Entropiesummen festgelegte Entropiemenge (**„Reaktionsentropie" ΔS**[23]) nach außen hin frei (negatives Vorzeichen; **exotrope** Reaktionen) oder von außen her gebunden (positives Vorzeichen; **endotrope** Reaktionen)[18]:

$$\Delta S = \Sigma n S^{\text{Produkte}} - \Sigma n S^{\text{Edukte}}. \qquad (17)^{18}$$

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

$$W_{\text{gebunden}} = T \cdot \Delta S, \qquad (18)$$

die infolge des verschiedenen Entropieinhalts von Ausgangs- und Endystem bei chemischen Reaktionen zusätzlich zur freien Reaktionsenthalpie $W_{\text{frei}} = \Delta G$ umgesetzt wird. Die Beziehung $W_{\text{gesamt}} = W_{\text{frei}} + W_{\text{gebunden}}$ für den Gesamtumsatz $W_{\text{gesamt}} = \Delta H$ an Energie bei chemischen Reaktionen (konstanter Druck) lässt sich somit wie folgt schreiben (**„Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung"**[24]; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie):

$$\boxed{\Delta H = \Delta G + T\Delta S} \qquad (19)$$

Die Gleichung (19) ist eine Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik und ermöglicht u. a. die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie ΔG einer Umsetzung aus den rein kalorischen Größen der Reaktionsenthalpie ΔH sowie der Reaktionsentropie ΔS, von denen die erstere direkt, die letztere indirekt auf dem Wege über molare Wärmekapazitäten C_p (s. dort) und daraus folgende Einzelentropien S experimentell messbar ist.

Beispielsweise errechnet sich für die Ammoniaksynthese ($3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$) bei 25 °C (298.15 K) aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H(NH_3) = [2\,\Delta H_f(NH_3)] - [3\,\Delta H_f(H_2) + \Delta H_f(N_2)] = [2 \times (-46.14)] - [3 \times 0 + 0] = -92.28$ kJ/mol (vgl. Gl. (15)) und der Reaktionsentropie $\Delta S = [2\,S(NH_3)] - [3\,S(H_2) + S(N_2)] = [2 \times 192.4] - [3 \times 130.7 + 191.6] = -198.9\ J\,mol^{-1}\,K^{-1} = -0.1989\ kJ\,mol^{-1}\,K^{-1}$ (vgl. Gl. (17)) die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ zu $-92.28 - 298.15 \cdot (-0.1989) = -32.98$ kJ/mol. Mithin stellt die exotherme und exotrope Umsetzung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak eine bei 25 °C freiwillig verlaufende exergone Reaktion dar ($\Delta G_f(NH_3) = -32.98/2 = -16.49$ kJ/mol).

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

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

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

Kapitel III

Atom- und Molekülion

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

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

1 Ionenlehre

1.1 Die elektrolytische Dissoziation. Der Ionenbegriff

1.1.1 Experimentalbefunde: Mengenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffauflösung

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

Welcher Art diese Veränderung ist, ergibt sich bei einer Bestimmung der Molekülmasse des gelösten Chlorwasserstoffs nach der Gefrierpunktsmethode (s. dort). Es stellt sich dabei nämlich heraus, dass die Gefrierpunktserniedrigung Δt der wässrigen Lösung rund doppelt so groß ist, als sie sich gemäß der Gleichung $\Delta t = E \cdot n$ aus der Molmenge n des aufgelösten

Chlorwasserstoffs – bei Zugrundelegen der Molekülmasse 36.5 – errechnet. Das bedeutet, dass die Lösung doppelt so viele ($2n$) Teilchen enthält, als der aufgelösten Zahl (n) von Chlorwasserstoffmolekülen entspricht. Jedes Chlorwasserstoffmolekül HCl muss sich also in der wässrigen Lösung in zwei Teilchen aufgespalten haben. Diese Teilchen können nach der Formel HCl nur das Wasserstoff- und das Chlorteilchen sein.

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

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

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

1.1.2 Arrhenius'sche Ionenhypothese

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

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

Einteilung der Elektrolyte

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

---

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

[2] ion (griech.) = wandernd.

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

Unter **Säuren** H_nA (n = Wertigkeit des Säurerestes – „*Acylrestes*“[4] – A) versteht man solche Stoffe, die wie der Chlorwasserstoff HCl in wässriger Lösung positiv geladene Wasserstoff-Ionen H^+ bilden (bezüglich einer moderneren Definition der Säuren vgl. S. 232). Beispiele für solche Säuren sind etwa die Salpetersäure (HNO_3), die Schwefelsäure (H_2SO_4) und die Phosphorsäure (H_3PO_4):

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-; \qquad H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}; \qquad H_3PO_4 \rightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}.$$

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

Das Gegenstück zu den Säuren bilden die **Basen** (Laugen) $B(OH)_m$ (m = Wertigkeit des Baserestes B), welche die Eigenschaft haben, umgekehrt rotes Lackmuspapier („*Reagens auf Basen*“) zu bläuen. Diese Blaufärbung sowie der laugenhafte (seifenartige) Geschmack der Basen wird durch negativ geladene Hydroxid-Ionen OH^- (frühere Bezeichnung: Hydroxyl-Ionen) bedingt, und man definiert dementsprechend Basen als Stoffe, die in wässeriger Lösung negativ geladene Hydroxid-Ionen bilden (bezüglich einer moderneren Definition der Basen vgl. S. 240). Beispiele hierfür sind das Natriumhydroxid NaOH (wässrige Lösung: Natronlauge) und das Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ (wässrige Lösung: Kalkwasser):

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-; \qquad Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-.$$

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

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

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

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

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

In den ungelösten reinen Salzen sind die in wässriger Lösung beobachteten Ionen bereits vorgebildet, und zwar liegen in ihnen die Kationen und Anionen, bei welchen es sich sowohl um **„Atom-Ionen"** (wie Na^+, Ca^{2+}, Cl^-) als auch – aus mehreren Atomen zusammengesetzten – **„Molekül-Ionen"** (wie NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) handeln kann, gemischt gepackt dicht nebeneinander (vgl. S. 124). Geschmolzene Salze leiten dementsprechend den Strom. Man bezeichnet dabei Stoffe, die aus Ionen aufgebaut sind, als *„echte Elektrolyte"* (z. B. NaCl) und unterscheidet sie von den *„potentiellen Elektrolyten"*, bei welchen eine Ionenbildung erst nach Auflösung der – in reinem Zustand nicht-ionisch gebauten (vgl. S. 131) – Stoffe erfolgt. Zu letzterer Gruppe gehören die Säuren (z. B. HCl).

Warum Säuren wie z. B. Chlorwasserstoff erst beim Auflösen in Wasser elektrolytisch dissoziieren, werden wir später erfahren (S. 240). Hier wollen wir uns mit der Vorstellung begnügen, dass sich das Wasser als *„Dielektrikum"* (Wasser hat eine große Dielektrizitätskonstante[5]) zwischen die geladenen Bestandteile des Chlorwasserstoffmoleküls schiebt und diese dadurch voneinander trennt.

Stärke der Elektrolyte

Ein Elektrolyt kann praktisch vollständig oder teilweise oder praktisch überhaupt nicht in Ionen gespalten sein. Dementsprechend unterscheidet man *starke*, *mittelstarke* und *schwache Elektrolyte* (vgl. hierzu S. 196). Die Salzsäure HCl ist z. B. eine starke Säure, da sie in wässriger Lösung praktisch vollkommen in Ionen dissoziiert ist; die Blausäure HCN wird dagegen als schwache Säure bezeichnet, da sie in wässriger Lösung weitgehend in Form undissoziierter HCN-Moleküle vorliegt. Ein besonders schwacher Elektrolyt ist das Wasser, das gemäß $HOH \rightarrow H^+ + OH^-$ sowohl eine sehr schwache Säure wie eine sehr schwache Base ist und weder sauer noch basisch, sondern neutral reagiert, da die Anzahl der H^+- und OH^--Ionen gleich groß ist.

Die Stärke eines Elektrolyten pflegt man durch den so genannten **„Dissoziationsgrad"** α auszudrücken, der angibt, welcher Bruchteil ($\alpha \leqq 1$) der insgesamt gelösten Moleküle des Elektrolyten in Ionen dissoziiert ist (vgl. S. 197): α = Anzahl dissoziierter Moleküle/Gesamtzahl der Moleküle. Mit 100 multipliziert ergibt α den prozentualen Dissoziationsgrad. Wasser besitzt z. B. bei 25 °C den Dissoziationsgrad $\alpha = 1.8 \times 10^{-9}$, was besagt, dass 1.8×10^{-7} % des Wassers in H^+ und OH^--Ionen gespalten sind.

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

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

zusammen, da n' mol eines Elektrolyten bei der Dissoziation $n'(1-\alpha)$ mol undissoziierter Moleküle und $\nu \cdot n' \cdot \alpha$ mol Ionen ergeben. Löst man also z. B. $n' = 0.24$ mol eines in zwei ($\nu = 2$) Ionen je Molekül zerfallenden Elektrolyten in Wasser auf, und ergibt die Bestimmung der Molzahl n in der Lösung nach einer der oben genannten Methoden den Wert 0.30, so ist der Dissoziationsgrad $\alpha = (0.30 - 0.24) : [0.24\,(2-1)] = 0.25$, was bedeutet, dass 25 % des Elektrolyten in Ionen dissoziiert sind.

Zwei weitere Methoden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades elektrolytischer Dissoziationen bestehen in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) und der Messung des elektrischen Potentials (s. dort). Bei dem ersten Verfahren vergleicht man die Leitfähigkeit (Λ_α) der Lösung eines Elektrolyten vom Dissoziationsgrad α mit der – aus Tabellen zu

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

entnehmenden – Leitfähigkeit $\Lambda_{\alpha=1}$, die bei vollständiger Spaltung des Elektrolyten in Ionen ($\alpha = 1$) zu erwarten wäre: $\alpha = \Lambda_\alpha/\Lambda_{\alpha=1}$. Bei dem zweiten Verfahren ermittelt man aus dem Potential einer in die Elektrolytlösung eintauchenden Elektrode die Ionenkonzentration c_α des Elektrolyten und vergleicht sie mit der bei vollständiger Spaltung des Elektrolyten zu erwartenden Ionenkonzentration $c_{\alpha=1}$: $\alpha = c_\alpha/c_{\alpha=1}$.

Wie sich aus solchen experimentellen Bestimmungen von Dissoziationsgraden ergibt, ist der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten keine Konstante, sondern bei gegebener Temperatur von der Verdünnung abhängig, und zwar nimmt er mit der Verdünnung zu. Die quantitativen Beziehungen hierfür werden wir später kennenlernen (vgl. Massenwirkungsgesetz, S. 193)[6].

Reaktionen der Elektrolyte

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

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

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

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

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

Man nennt solche Umsetzungen zwischen Ionen **„Ionenreaktionen"**; sie verlaufen ganz allgemein sehr rasch (S. 378f)[7]. Liegt das fragliche Atom oder die Atomgruppe in wässeriger Lösung nicht in Ionenform vor, so bleibt selbstverständlich die charakteristische Ionenreaktion aus. So reagiert z. B. das im Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 oder im Chloroform $CHCl_3$ an Kohlenstoff gebundene Chlor, welches in wässeriger Lösung nicht als Chlor-Ion abdissoziiert, nicht mit Silbernitratlösung unter Silberchloridbildung.

---

[6] Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die aus Messungen des osmotischen Drucks, der Siedepunktserhöhung, der Gefrierpunktserniedrigung, der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Potentials hervorgehenden Werte von α aus Gründen, die später (S. 196) erörtert werden, etwas kleiner als die wahren Dissoziationsgrade sind und daher auch **„scheinbare Dissoziationsgrade"** genannt werden. Um zu den **„wahren Dissoziationsgraden"** zu kommen, müssen die zur Bestimmung von α (und damit der Molzahl n) dienenden Größen des osmotischen Drucks π_α, der Leitfähigkeit Λ_α und der Ionenkonzentration c_α vor Einsetzen in die betreffenden Bestimmungsgleichungen für α noch durch Korrektionsglieder y ($y < 1$) dividiert werden (S. 197). Eine direkte Bestimmung der wahren Konzentrationen c aller Reaktionsteilnehmer eines teilweise dissoziierenden Elektrolyten und damit eine direkte Bestimmung von α kann durch optische Methoden erfolgen (vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

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

Eine im Laboratorium häufig durchgeführte Ionenreaktion ist die **„Neutralisation"** (S. 209) von Säuren und Basen. Gibt man chemisch äquivalente Mengen einer starken Säure (z. B. Salzsäure) und einer starken Base (z. B. Natronlauge) zusammen, so geht die Eigenschaft der Säure, blaues Lackmuspapier zu röten („*sauer zu reagieren*"), und die Eigenschaft der Base, rotes Lackmuspapier zu bläuen („*basisch zu reagieren*"), verloren, weil sich die Wasserstoff-Ionen der Säure mit den Hydroxid-Ionen der Base zu dem nur spurenweise (s. oben) dissoziierten Wasser vereinigen:

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

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

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

schreiben kann. Die Reaktionsenthalpie dieser Ionenreaktion, die extrem rasch verläuft (vgl. S. 378) beträgt bei Zimmertemperatur 55.873 kJ (13.345 kcal) pro Mol H_2O. Daher kommt es, dass bei jeder Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base unabhängig von der Art der Säure und Base eine „*Neutralisationsenthalpie*" von 55.873 kJ freigesetzt wird.

Ist aber die Säure schwach, so hat die Neutralisationsenthalpie einen anderen Wert; denn dann müssen die Moleküle der schwachen Säure während der Neutralisation in dem Maße nachdissoziieren, in welchem die Wasserstoff-Ionen verbraucht werden, sodass sich die gemessene Neutralisationsenthalpie aus der eigentlichen Neutralisationsenthalpie (55.9 kJ) und der Dissoziationsenthalpie zusammensetzt. So beträgt z. B. die bei der Neutralisation von Blausäure (HCN) mit Natronlauge freiwerdende Neutralisationsenthalpie nur 12.2 kJ weil die Dissoziation der Blausäure in Wasserstoff- und Cyanid-Ionen 43.7 kJ erfordert:

$$\begin{array}{l} 43.7\ \text{kJ} + HCN \rightarrow H^+ + CN^- \\ \quad H^+ + OH^- \rightarrow H_2O + 55.9\ \text{kJ} \\ \hline HCN + OH^- \rightarrow CN^- + H_2O + 12.2\ \text{kJ}. \end{array}$$

Da das Wasser zu einem geringen Betrag in Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gespalten ist, verläuft die Neutralisation $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ – und damit auch die Reaktion $HCN + OH^- \rightarrow CN^- + H_2O$ – nicht quantitativ, sondern führt zu einem – allerdings ganz nach der rechten Seite der Reaktionsgleichung verschobenen – Gleichgewicht (vgl. S. 193). Derselbe Gleichgewichtszustand stellt sich ein, wenn wir in Umkehrung der – zu Salz und Wasser führenden – Neutralisationreaktion Salz und Wasser zusammengeben. Es setzen sich letztere dann in geringem Maße unter Rückbildung von Säure und Base um (**„Hydrolyse"**). Ist die Säure schwach und die Base stark, so führt diese Hydrolyse – wie etwa die von rechts nach links gelesene Gleichung $HCN + OH^- \rightarrow CN^- + H_2O$ zeigt – zu einer basischen Reaktion der Lösung; im umgekehrten Falle (Säure stark und Base schwach) reagiert die Salzlösung sauer (Näheres S. 207).

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

1.2 Die elektrolytische Zersetzung. Der Elektronen- und Protonenbegriff

1.2.1 Experimentalbefunde: Massenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffabscheidung

Taucht man in eine wässrige Salzsäurelösung zwei Platinelektroden ein und legt an die Elektroden eine elektrische Spannung an, so wandern die Wasserstoff-Ionen zur negativen und die Chlorid-Ionen zur positiven Elektrode (vgl. Fig. 24), wo dann eine Entladung zu freiem Wasserstoff bzw. Chlor erfolgt („*elektrolytische Zersetzung*" der Salzsäure, vgl. S. 234). Die abgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Chlor entsprechen dabei einer von dem englischen Naturforscher Michael Faraday (1791–1867) im Jahre 1833 aufgefundenen und unter dem Namen **„1. Faraday'sches Gesetz"** bekannten Gesetzmäßigkeit: *Die Masse eines elektrolytisch gebildeten Stoffs ist der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge direkt proportional.* Schickt man also z. B. doppelt soviel elektrischen Strom durch eine Salzsäurelösung, so wird auch doppelt soviel Wasserstoff an der Kathode und doppelt soviel Chlor an der Anode gebildet.

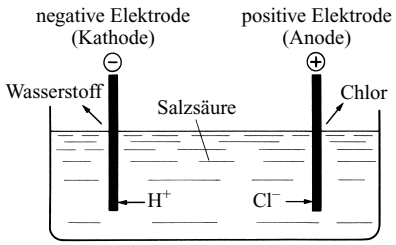


Fig. 24 Elektrolyse von Salzsäure.

Vergleicht man weiter die Massen gebildeten Wasserstoffs und Chlors miteinander, so stellt man fest, dass auf 1 mol ($\triangleq$ 2.016 g) Wasserstoff H_2 jeweils auch 1 mol ($\triangleq$ 70.906 g) Chlor Cl_2 entsteht. Somit unterscheiden sich die Ladungen des Wasserstoff- und Chlorid-Ions nur im Vorzeichen, aber nicht in der Größe voneinander, was ja auch schon daraus folgt, dass das Chlorwasserstoffmolekül HCl nach außen hin neutral ist. Wie groß die elektrische Ladung eines einzelnen Wasserstoff- oder Chlorid-Ions (**„elektrische Elementarladung"** ***e***) ist, ergibt sich aus dem experimentellen Befund, dass zur Entladung von 1 mol Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ionen – d. h. von jeweils 6.022×10^{23} Ionen (Avogadro'sche Zahl) – eine Elektrizitätsmenge von 96485 Coulomb – entsprechend „1 *Faraday*" – erforderlich ist. Jedes Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ion trägt danach eine Elementarladung von $96485 : (6.022 \times 10^{23}) = 1.6022 \times 10^{-19}$ Coulomb, in einem Falle mit positivem, im anderen mit negativem Vorzeichen.

Die experimentelle *Bestimmung der elektrischen Elementarladung* erfolgte erstmals durch den amerikanischen Physiker Robert Andrew Millikan (1868–1953) im Jahre 1911 durch Messen des Unterschiedes der Fallgeschwindigkeit feiner, mit einem oder wenigen Ionen beladener Öltröpfchen einerseits im Schwerefeld der Erde, andererseits zusätzlich im elektrischen Feld direkt bestimmt. (Die an den Öltröpfchen haftenden Ionen wurden aus Gasmolekülen durch Bestrahlen erhalten; vgl. hierzu auch Lehrbücher der physikalischen Chemie.) Millikan stellte fest, dass die mit einem Öltröpfchen verbundene Ladung gleich 1.6×10^{-19} Coulomb oder ein Vielfaches dieses Wertes ist.

Da sich die Elementarladung *e* durch Weiterentwicklung der Millikan'schen Methode sehr genau bestimmen lässt, berechnet man heute in Umkehrung der oben geschilderten Weise die Avogadro'sche Konstante N_A (S. 46) gemäß $N_A = F/e$ aus der Faraday-Konstante sowie der Ladung *e*.

Nimmt man statt Salzsäure HCl Schwefelsäure H_2SO_4, so sind auch hier zur Abscheidung von 1 mol Wasserstoffatomen 96485 Coulomb erforderlich. Die Wasserstoffatome der Schwe-

felsäure tragen somit die gleiche (positive) Elementarladung von 1.6022×10^{-19} Coulomb wie in der Salzsäure. Daher müssen die Sulfat-Ionen der Schwefelsäure zwei (negative) Elementarladungen aufweisen: SO_4^{2-}, da nur dann das ganze Molekül H_2SO_4 nach außen hin neutral ist. Demnach sind zur Entladung eines Mols Sulfat-Ionen 2×96485 Coulomb erforderlich[8]; und entsprechend müssen bei der Elektrolyse z. B. einer wässrigen Kupfersulfatlösung ($CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) zur kathodischen Abscheidung von 1 mol Kupfer 2×96485 Coulomb aufgewandt werden. Indem man nun die durch die Zahl der Ladungen dividierte molare Formelmasse eines Ions, d. h. den auf 1 Einheitsladung entfallenden Massenanteil ganz allgemein als „*molare Äquivalentmasse*" (S. 26) des Ions bezeichnet, lassen sich diese experimentellen Befunde in einfacher Weise durch das **„2. Faraday'sche Gesetz"** zum Ausdruck bringen: *Die Massen der durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen chemischen Stoffe verhalten sich wie deren molare Äquivalentmassen.*

In Übereinstimmung mit diesem Gesetz wird die *Einheit der elektrischen Strommenge*, das **Coulomb** (Symbol **C**) als diejenige Elektrizitätsmenge definiert, die zur elektrolytischen Abscheidung von $1/F = 1/96485$ der molaren Äquivalentmasse eines Stoffes erforderlich ist (z. B. von $107.870/96485 = 0.0011180$ g Silber aus einer Silbersalzlösung in einem „Silbercoulombmeter"). Eine *Stromstärke* von 1 Coulomb pro Sekunde wird seit 1908 als 1 **Ampere** (Symbol **A**) bezeichnet (bzgl. der Definition seit 1948 vgl. Anh. II). Benannt sind beide Einheiten nach den französischen Physikern Charles Augustin de Coulomb (1736–1806) und Andre Marie Ampere (1775–1836). Gemäß dem gegebenen Zusammenhang Ampere × Sekunde = Coulomb muss man also einen elektrischen Strom von 1 Ampere insgesamt 96485 Sekunden (26 h 48 min) lang auf Salzsaüre einwirken lassen, um 1.008 g Wasserstoff an der Kathode zu entwickeln. – Bezüglich weiterer elektrischer Einheiten, wie Volt, Joule, Watt, Ohm und ihre Definition vgl. Anh. II.

1.2.2 Stoney'sche Elektronen- und Rutherford'sche Protonenhypothese

Die beiden Faraday'schen Gesetze sind ohne Annahme kleinster, nicht weiter unterteilbarer Elektrizitätsmengen nicht zu deuten. In derselben Weise, in der die stöchiometrischen Massengesetze (Reaktionen von Materie mit Materie, S. 15) zur Entwicklung einer Atomtheorie für die Materie und die photochemischen Äquivalenzgesetze (Reaktionen zwischen Materie und Lichtenergie, S. 100) zur Ableitung einer atomistischen Struktur des Lichts zwangen, führten die Faraday'schen Gesetze (Reaktionen zwischen Materie und elektrischer Energie) zwangsläufig zur Aufstellung einer atomistischen Theorie für die Elektrizität.

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

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

keine Aussage über die Zahl n der beim Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ion vorhandenen positiven bzw. negativen Elementarladungen zu (fest steht allerdings, dass n für das Wasserstoff- und Chlorid-Ion gleich groß ist). Nun zeigt sich aber, dass bei der elektrolytischen Dissoziation von Säuren pro gebildetes Wasserstoffkation in keinem bekannten Fall mehr als maximal 1 Anion entsteht. Es besteht daher kein Grund zu der Annahme, dass das Wasserstoff-Ion mehr als eine positive, das Chlorid-Ion demgemäß mehr als eine negative Elementarladung trägt ($n = 1$; vgl. hierzu die Ableitung der stöchiometrischen Molekülzusammensetzung aus den Volumengesetzen der Gase, S. 20). Der elektrischen Elementarladung kommt hiernach der oben gegebene Wert von $\pm 1.6022 \times 10^{-19}$ Coulomb zu.

[8] In der Tat werden allerdings nicht die Sulfat-Ionen entladen, sondern die Hydroxid-Ionen des Wassers: $OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H^+ + \ominus$. Hierauf ist die Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers zurückzuführen.

Der Elektronenbegriff. Die kleinste, als Bestandteil in Atomen auftretende Einheit der negativen Elektrizität ist nach einer, auf eigenen Überlegungen (1874) sowie Vorstellungen des deutschen Naturforschers Hermann v. Helmholtz (1821–1894) fußenden Hypothese des englischen Forschers George Johnstone Stoney (1826–1911) aus dem Jahre 1891 das **„Elektron“** (von griech. elektron = Bernstein[9]). Dem Elektron (Namengebung: Stoney; Symbol: e, exakter: e^-) kommt die Ladung -1 zu (d.h. 1 negative Elementarladung von $1.6021892 \times 10^{-19}$ Coulomb).

Bereits sechs Jahre nach Aufstellung der Elektronenhypothese – also im Jahre 1897 – erfolgte dann die *Entdeckung des Elektrons* durch den englischen Physiker Joseph John Thomson (1856–1940). Bedeutungsvoll für die Elektronenentdeckung waren dabei – anders als im Falle der auf Untersuchungen von geladenen Teilchen in der Lösungsphase gestützten Elektronenhypothese – Untersuchungen von geladenen Teilchen in der Gasphase, denen wir uns kurz zuwenden wollen: Legt man an zwei Elektroden, die in einem gasgefüllten, auf beiden Seiten abgeschlossenen Glasrohr („*Gasentladungsrohr*“) eingeschmolzen sind (Fig. 25), eine elektrische Spannung von 1000 V an und pumpt das Glasrohr zunehmend leer, so beginnt ab Gasdrücken $< 10^{-2}$ bar Strom zu fließen, was sich nach außen hin in einem Leuchten des gesamten eingeschlossenen Restgases bemerkbar macht („*leuchtende Gasentladung*“; Aussendung eines „*Linienspektrums*“, vgl. S. 100). Bei weiterer Druckabnahme erscheint ab 10^{-3} bar in der Nähe der Kathode eine dunkle Zone, die sich zunehmend vergrößert und schließlich bei Gasdrücken $< 10^{-5}$ bar das gesamte Gasrohr ausfüllt; die Gasentladung wird trotz Stromflusses unsichtbar („*dunkle Gasentladung*“). Sind Kathode und Anode durchlöchert (Fig. 25), sodass die Träger des Elektrizitätsflusses durch die Elektroden fliegen können, so lassen sich in letzterem Falle nur hinter der Anode – nicht dagegen hinter der Kathode – geladene Teilchen nachweisen (z. B. mittels eines Zinksulfid-Fluoreszenzschirms, s. dort). Träger des Stromes ist also bei sehr niedrigen Gasdrücken ausschließlich die zur positiven Anode fließende und demgemäß negativ geladene Elektrizität („*Kathodenstrahlen*“).

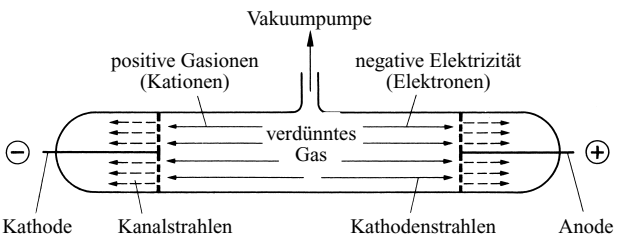


Fig. 25 Erzeugung von Kathoden- und Kanalstrahlen.

Über die Ablenkung der Kathodenstrahlen in elektrischen und magnetischen Feldern (S. 62) kann unter Berücksichtigung der Größe für die elektrische Elementarladung die relative Masse der Kathodenstrahlenteilchen bei Kenntnis ihrer Geschwindigkeit nach Elektrodendurchtritt ermittelt werden. Sie beträgt (nach genaueren neueren Untersuchungen) 1/1836 der Atommasse des Wasserstoffs. Da bisher kein leichteres, aus einem chemischen Stoff (hier der Elektrode) stammendes Teilchen der Elementarladung -1 aufgefunden wurde, besteht

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

der berechtigte Grund zu der – erstmals von J.J. Thomson (1897) ausgesprochenen – Annahme, dass die aus der Kathode tretenden (emittierten) Teilchen negative Elektrizitätsatome, die Kathodenstrahlen mithin Strahlen aus Elektronen mit der relativen Masse $M_r(e) = 0.000\,548\,6$ darstellen.

Der Protonenbegriff. Untersucht man im Falle einer leuchtenden statt einer dunklen Gasentladung (s. oben) den Raum hinter den durchlöcherten Elektroden (Fig. 25), so lassen sich nicht nur hinter der Anode, sondern auch hinter der Kathode geladene Teilchen nachweisen. Träger des Stromes ist nun außer zur positiven Anode fließende negative Elektrizität auch zur negativen Kathode fließende, positiv geladene Elektrizität („*Kanalstrahlen*", von Eugen Goldstein 1886 entdeckt). Wie aus der Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern folgt, handelt es sich im Falle der Kanalstrahlenteilchen um Gaskationen, die beim Zusammenstoß der Kathodenstrahlen (Elektronen) mit den Atomen bzw. Molekülen des in der Entladungsröhre eingeschlossenen Gases durch Herausschlagen von Elektronen entstehen. In den vom Wasserstoffgas ausgehenden positiven Kanalstrahlen, die aus Wasserstoff-Ionen H^+ bestehen, wurden dann – fußend auf Untersuchungen von Wilhelm Wien (1864–1928) und Joseph John Thomson (s. o.) – von dem englischen Physiker Sir Ernest Rutherford im Jahre 1913 die lange gesuchten positiven Gegenpartner der negativen Elektronen erkannt.

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

Jedes chemische Element ist durch eine ganz bestimmte Anzahl von Protonen charakterisiert, die in der Mitte des Atoms, dem sogenannten **„Atomkern"** lokalisiert sind (vgl. S. 86)[11]. Diese „*Protonenzahl*" (**„Kernladungszahl"**) ist gleich der bereits besprochenen „*Ordnungszahl*" („*Atomnummer*") des Elements[11]. Enthält der Atomkern 1 Proton, so handelt es sich um das Element Wasserstoff; 2 Protonen im Kern entsprechen dem Element Helium usw. Zur Kompensation der positiven Ladung jedes Kerns der nach außen hin neutral erscheinenden Atome umgibt eine der Protonenzahl entsprechende Anzahl von Elektronen den Atomkern in Form einer **„Elektronenhülle"** (vgl. S. 90). Positiv geladene Atome (Atom-Kationen) weisen dann weniger, negativ geladene Atome (Atom-Anionen) mehr Elektronen als Protonen auf.

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

---

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

[11] Neben Protonen enthält der Atomkern („*Nukleus*")[10] noch ungeladene **„Neutronen"**[10] der angenäherten relativen Masse 1. Dass die Zahl der positiven Kernladungen beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element im Periodensystem um je 1 Einheit zunimmt, wurde erstmals 1913 von Henry Moseley nachgewiesen (S. 107).

2 Ionenmassenbestimmung

2.1 Die Massenspektrometrie[12]

Das von Joseph John Thomson (1856–1940) im Jahre 1907 entwickelte und ab 1919 von Francis William Aston (1877–1945) und vielen anderen (z. B. J. Mattauch, A. J. Dempster) apparativ weiterentwickelte *Verfahren der Massenspektrometrie* beruht auf Folgendem (vgl. **„Massenspektrometer"**, Fig. 26): Schickt man eine elektrische Entladung – also Elektronen hoher Geschwindigkeit – durch eine stark verdünnte, gasförmige Verbindungsprobe, so können die Gaspartikel durch Zusammenstoß mit den Elektronen in Ionen (Kanalstrahlen, s. oben) übergeführt werden, und zwar bilden sich insbesondere unter Elektronenabspaltung und gegebenenfalls gleichzeitiger Molekülspaltung *positiv geladene* Moleküle, Molekülbruchstücke bzw. Atome, also beispielsweise aus Molekülen AB (A, B = Atom, Atomgruppe):

$$AB \xrightarrow[-2e^-]{+e^-} AB^+, \quad AB \xrightarrow[-3e^-]{+e^-} AB^{++}, \quad AB \xrightarrow[-2e^-]{+e^-} A^+ + B. \tag{1}$$

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

Beschleunigt man nun die gebildeten Kationen oder Anionen in einem *elektrischen Feld* und lässt sie anschließend durch ein statisches *magnetisches Sektorfeld* fliegen (vgl. Fig. 26),

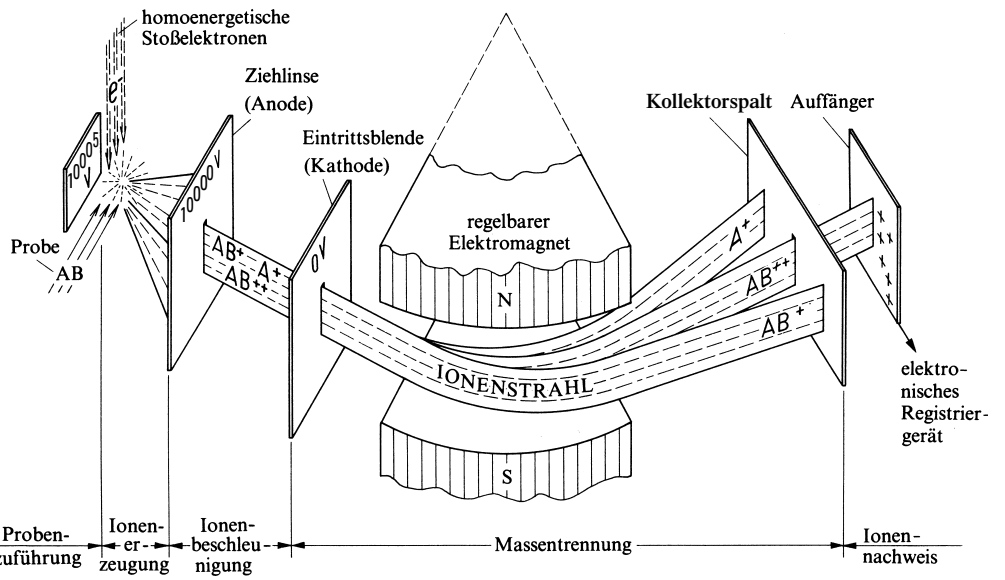


Fig. 26 Einfachfokussierendes, magnetisches Massenspektrometer. (Die wiedergebende Ablenkung im Magneten gilt unter der Vorausetzung, dass $m_A < m_B$.)

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

so werden in Letzterem Ionen unterschiedlicher Masse bzw. Ladung – oder exakter: *unterschiedlichen Verhältnissen m/z* von Masse *m* zu Zahl *z* der Teilchenladung – *verschieden stark abgelenkt*, und zwar die leichteren und höher geladenen Ionen stärker als die schwereren und weniger geladenen (Fig. 26; vgl. auch Lehrbücher der Physik). Am Ausgang des Magneten erscheinen demgemäß alle Ionen unterschiedlichen Verhältnisses *m/z getrennt* an verschiedenen Stellen und können dort durch geeignete Messanordnungen *nachgewiesen* werden (einfach/zweifach/dreifach geladene Ionen der Masse *m*/2*m*/3*m* erscheinen an der gleichen Stelle). Die Massentrennungswirkung („*Massenauflösung*") kann dabei wesentlich verstärkt werden, wenn man die Ionen *nicht nur* durch ein *magnetisches Sektorfeld* schickt („*einfach fokussierendes Massenspektrometer*"), sondern davor oder danach *zusätzlich* durch ein *elektrisches Sektorfeld* („*doppelt fokussierendes Massenspektrometer*; ein elektrisches Sektorfeld ist in Fig. 42 S. 110 abgebildet). Von den erwähnten Massenspektrometern unterscheidet man den **„Massenseparator"**, mit dem die nach Massen getrennten, *einfach geladenen Kationen* an verschiedenen Orten *aufgefangen* und – nach ihrer Entladung – *in Substanz isoliert* werden.

Jedes Massenspektrometer setzt sich aus fünf Funktionsteilen zusammen: Probenzuführungs-, Ionenerzeugungs-, Ionenbeschleunigungs-, Massentrennungs- und Ionennachweisteil (vgl. Fig. 26). Da die Ionenerzeugung in gutem Hochvakuum (Druck 10^{-6} mbar) erfolgen muss, enthält ein Massenspektrometer zusätzlich eine Hochvakuumanlage.

Die – erforderlichenfalls durch Erwärmen gewonnene – *gasförmige Probe* wird im **Ionenerzeugungsteil** („*Ionenquelle*") auf unterschiedliche Weise ionisiert. Im Falle der „*Elektronenionisation*" (EI) bewirken Elektronen e, die nach ihrem Austritt aus einer Glühkathode eine Spannung U_e (meist 70 V) durchflogen und mithin eine Energie eU_e (meist 70 eV; e = Elementarladung) erworben haben sowie die kinetische Energie $m_e v_e^2/2$ (m_e = Elektronenmasse, v_e = Elektronengeschwindigkeit) mit sich führen, Prozesse des Typus (1). Aus der Gleichheit von elektrischer und kinetischer Energie ($eU_e = m_e v_e^2/2$) berechnet sich dann v_e gemäß Gleichung (2a) (für $U_e = 70$ V ergibt sich v_e zu ca. 5 000 km/sec).

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

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

Probemoleküle AB können darüber hinaus wie folgt ionisiert werden: durch starke, inhomogene elektrische Felder in der „*Feldionisation*" (FI), durch monochromatisches, kurzwelliges Licht in der „*Photoionenquelle*" (vgl. S. 109), durch sehr hohe Temperaturen in der „*Thermionenquelle*".

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

Die – wie beschrieben – erzeugten Ionen werden anschließend im **Ionenbeschleunigungsteil** beim Durchfliegen einer Hochspannungspotentialdifferenz auf Geschwindigkeiten im Bereich von km pro Sekunde gebracht (Berechnung mit Gleichung (2b) mit der Zahl *z* der Ionenladungen).

Im **Massentrennungsteil** werden dann die beschleunigten Kationen beim Durchfliegen des homogenen, zur Ionenrichtung senkrechten magnetischen Sektorfeldes der Feldstärke $\boldsymbol{H}$ von einer zur Flugrichtung senkrecht wirkenden magnetischen Kraft („Lorentzkraft"), wie in Fig. 26 dargestellt, abgelenkt. (Die Anionenablenkung ist entgegengesetzt; zur Anionentrennung müssen sowohl das elektrostatische Feld

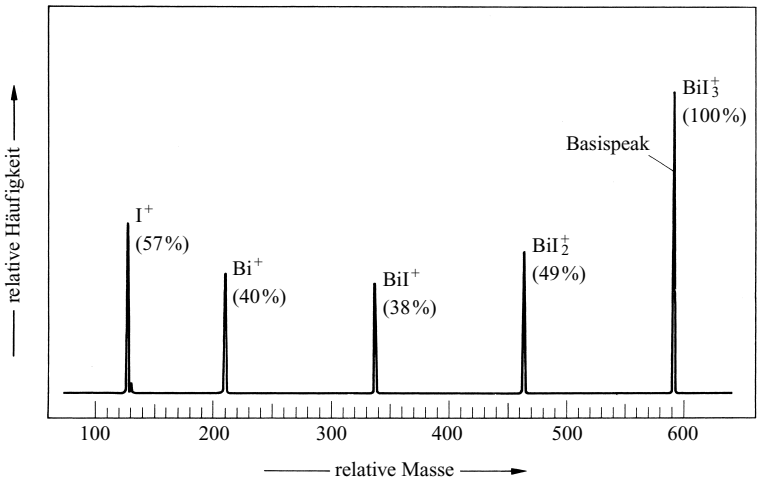


Fig. 27 Kationen-Massenspektrum von Bismuttriiodid BiI_3. (Der kleine Peak bei der relativen Masse 128 geht auf HI^+ zurück, das sich hydrolytisch aus BiI_3 gebildet hat.)

als auch der Magnet umgepolt werden.) Da eine ionenbremsende bzw. -beschleunigende Kraft fehlt, beschreiben die Ionen eine durch Gleichung (3) gegebene Kreisbahn, wonach der *Ablenkungsradius* r_{Ion} umso *kleiner* (d. h. die Ablenkung umso größer) ist, je *kleiner* die *Ionenmasse* m_{Ion} und die *Ionengeschwindigkeit* v_{Ion} und je größer die *Ionenladung* ze sowie die *magnetische Feldstärke* $\boldsymbol{H}$ sind.[13]

$$r_{Ion} = \frac{m_{Ion}\, v_{Ion}}{ze\boldsymbol{H}}. \tag{3}$$

Indem die Magnetfeldstärke gesteigert wird („Magnetscan"), erreicht man, dass der Reihe nach Ionen zunehmender Masse den „Kollektorspalt" passieren (vgl. Fig. 26). Sie werden im **Ionennachweisteil** als kleine Ionenströme registriert, wobei ein Computer diese zusammen mit den zugehörigen Magnetfeldstärken speichert und in Form eines **„Massenspektrum"** wiedergibt. Die Positionen der unterschiedlich hohen „*Massenpeaks*" auf der m/z-Abszisse werden hierbei festgelegt durch Vergleich der aktuellen Magnetfeldstärken mit den Magnetfeldstärken aus einer früheren gespeicherten Kalibrierungsmessung mit einer Referenzsubstanz.

Als Beispiel ist das Kationen-Massenspektrum von Bismuttriiodid BiI_3 in Fig. 27 wiedergegeben, dem zu entnehmen ist, dass sich das Molekül beim Stoß mit Elektronen der Energie 70 eV unter Ionisierung in das Molekül-Ion BiI_3^+ (rel. Molekülmasse ca. 590) sowie unter gleichzeitiger Molekülspaltung in die Bruchstückionen BiI_2^+ (463), BiI^+ (336), Bi^+ (209) und I^+ (127) umwandelt (zweifach geladene Ionen treten beim Stoß mit Elektronen der Energie 70 eV hier noch nicht auf). Somit geht aus einem Verbindungsmassenspektrum in einfacher Weise sowohl die relative Verbindungsmasse als auch die Verbindungszusammensetzung hervor. Auch bei Unkenntnis einer Verbindungsprobe lässt sich aus ihrem Massenspektrum im Allgemeinen leicht die Verbindungsstöchiometrie (und zusätzlich häufig die -struktur) ermitteln. Die Höhe der Massenpeaks ist der Menge der gebildeten Ionensorte direkt proportional. Zur (tabellarischen bzw. graphischen) Registrierung von Massenspektren werden demgemäß die Peakhöhen prozentual aufeinander bezogen, indem man dem höchsten Peak („*Basispeak*") bzw. der Höhensumme aller Peaks die Häufigkeit 100 % zuschreibt (vgl. Fig. 27).

Die Massenspektrometrie ist heute ein äußerst wertvolles und vielseitig anwendbares Hilfsmittel zur stofflichen und energetischen Erforschung der Materie. So dient sie beispielsweise zur präparativen Stofftrennung (vgl. Massenseparator), zur Aufklärung von Molekülzusammensetzungen und -strukturen

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

(s. oben), zur qualitativen und quantitativen Analyse von Verbindungsgemischen, zur Ermittlung von Spurenverunreinigungen, zur Feinbestimmung relativer Atommassen (s. unten), zur Bestimmung der Lebensdauer instabiler Teilchen (s. unten), zur Bestimmung von Ionisierungs- und Dissoziationsenergien (s. unten) und zur Klärung von Reaktionsabläufen.

2.2 Bestimmung relativer Ionenmassen. Der Isotopenbegriff

2.2.1 Qualitative Untersuchungen

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

Eingehende massenspektrometrische Untersuchungen haben inzwischen ergeben, dass die meisten Elemente aus Atomen verschiedener Masse zusammengesetzt sind. Der Massenunterschied der Elementatome beruht dabei, wie im Einzelnen noch zu besprechen sein wird (S. 86), auf der unterschiedlichen Anzahl der am Atomaufbau neben den Protonen und Elektronen noch beteiligten, ungeladenen **„Neutronen“** der angenäherten Masse 1 (die Elektronen- und Protonenzahl ist, da ja nur Atome eines bestimmten Elements, also Atome gleicher Ordnungszahl betrachtet werden, selbstverständlich jeweils gleich groß). Neutronen und Protonen, die zum Unterschied von den in der Atomhülle lokalisierten Elektronen den Atomkern („*Nukleus*“) bilden, werden auch als „*Nukleonen*“, jedes durch die Anzahl seiner Neutronen und Protonen eindeutig bestimmtes Atom als **Nuklid** bezeichnet.

Man nennt die zu einem Element gehörenden Nuklide gleicher Ordnungszahl (Protonenzahl, Kernladungszahl) und verschiedener Masse, die im Periodensystem ein und denselben Platz einnehmen, nach einem Vorschlag des englischen Physikochemikers Frederick Soddy (1877–1965) **„Isotope“**[14] und kennzeichnet deren *Nukleonenzahl* („*Massenzahl*“ = abgerundete relative Isotopenmasse) durch einen *links oben* am Atomsymbol angebrachten Index, während man die *Protonenzahl* („*Ordnungszahl*“, „*Kernladungszahl*“) durch einen *links unten* befindlichen Index zum Ausdruck bringt. Für die erwähnten Neon-Isotope ergeben sich somit die Symbole ${}^{20}_{10}\mathrm{Ne}$, ${}^{21}_{10}\mathrm{Ne}$ und ${}^{22}_{10}\mathrm{Ne}$. Die Differenz von Massen- und Ordnungszahl gibt naturgemäß jeweils die *Neutronenzahl* an. Die *Ladungszahl* eines Elementatoms E wird durch einen rechts oben, die *Atomzahl* des Elements in einem Molekül durch einen rechts unten angebrachten Index wiedergegeben:

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

In diesem Sinne bezeichnet z. B. das Symbol ${}^{16}_{8}\mathrm{O}_2^{2-}$ ein doppelt negativ geladenes, aus zwei Atomen Sauerstoff der Ordnungszahl (Protonenzahl) 8 und Masse (Nukleonenzahl) 16 aufgebautes Peroxid-Ion.

Als Beispiel eines aus besonders vielen Isotopen bestehenden Elements ist in Fig. 28 das Massenspektrum des in der gleichen Elementgruppe wie Neon stehenden, farblose, aus isolierten Atomen aufgebauten

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

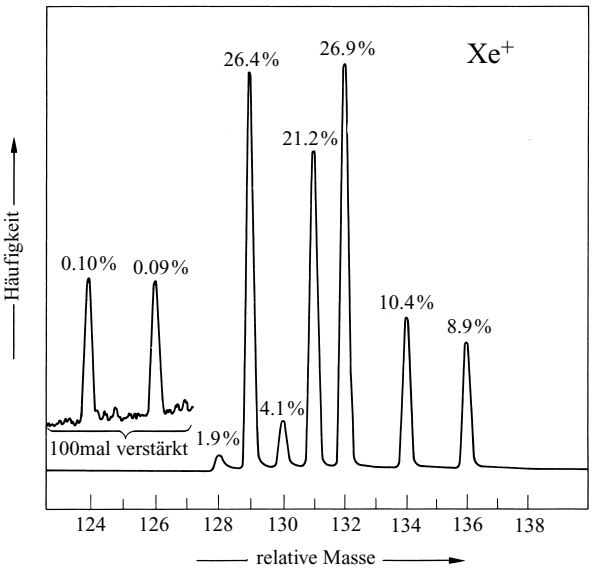


Fig. 28 Kationen-Massenspektrum von Xenon.

gasförmigen Elements Xenon Xe (Ordnungszahl 54, rel. Atommasse 131.30) wiedergegeben. Ersichtlicherweise setzt sich Xenon aus insgesamt 9 Isotopen zusammen.[15]

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

Auf S. 13 definierten wir ein Element als einen Stoff, der zum Unterschied von den chemischen Verbindungen durch keine der „gebräuchlichen" physikalischen und chemischen Methoden in einfachere Stoffe zerlegt werden kann. Die im vorstehenden entwickelte Lehre vom Aufbau der Atomkerne ermöglicht nunmehr eine etwas exaktere Formulierung des Elementbegriffs: *Ein Element ist ein Stoff, dessen Atome* (*Nuklide*) *alle die gleiche Kernladung besitzen*. Haben die Atome eines Elements zugleich auch alle die gleiche Masse, so liegt ein **„Reinelement"** („*anisotopes Element*"), andernfalls ein **„Mischelement"** („*isotopes Element*") vor. Damit lässt sich die auf S. 14 gegebene Einteilung der Stoffe wie folgt fortsetzen:

b) **Elemente:** Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart.
   α) **Mischelemente:** Atomaufbau aus Kernen verschiedener Masse.
   β) **Reinelemente:** Atomaufbau aus Kernen gleicher Masse.

Da die chemischen Eigenschaften von Isotopen eines Mischelements praktisch nicht voneinander verschieden sind, muss man zur wirksamen Trennung der Isotope (**„präparative Isolierung von Reinelementen"**) physikalische Methoden anwenden, die sich auf die verschiedene Masse von Atom- bzw. Molekülisotopen (sowie -isotopenkationen) gründen. Ein einfaches und wirksames derartiges Verfahren ist z. B. die Isotopentrennung in *Massenseparatoren* (vgl. S. 63; z. B. „*Calutron-Verfahren*") oder in *Gaszentrifugen*. Andere, ebenfalls recht brauchbare Methoden zur Isotopentrennung bedienen sich der verschiedenen Diffusions-, Verdampfungs- und Ionenentladungsgeschwindigkeit (vgl. z. B. H_2O-Elektrolyse, S. 533), da die leichteren Isotope infolge ihrer geringeren Masse etwas leichter diffundieren

[15] Zur besseren Übersicht über die Vielzahl bisher bekannter Nuklide (Anh. III) ordnet man diese mit Vorteil in ein Koordinatensystem ein (**„Nuklidkarte"**, vgl. S. 1993), deren Abszisse/Ordinate die Neutronenzahl/Protonenzahl wiedergibt. *Isotope Nuklide* stehen dann in der Karte in *waagrechten*, *isotone Nuklide* in *senkrechten* und *isobare Nuklide* in *diagonalen* Reihen (vgl. S. 87).

bzw. verdampfen bzw. entladen werden. Ein recht wirksames Verfahren zur Isotopentrennung ist auch das von den deutschen Physikochemikern Klaus Clusius und Gerhard Dickel im Jahre 1938 ausgearbeitete „*Trennrohrverfahren*", das sich der Kombination zweier physikalischer Erscheinungen, der Thermodiffusion und der Konvektionsströmung bedient (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

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

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

2.2.2 Quantitative Untersuchungen

Mit doppelfokussierenden Massenspektrometern (S. 63) lassen sich – abgesehen von Zahl und Häufigkeit der Isotope eines Elements – relative Nuklidmassen ohne weiteres bis auf 0.000001 Atommasseneinheiten genau bestimmen („*Präzisionsmassenbestimmungen*"). Die im Anhang III wiedergegebene Tabelle gibt den heutigen Stand der Nuklidforschung für die natürlich vorkommenden – 262 stabilen und 72 radioaktiven, also insgesamt 334 – Nuklide wieder (künstliche Nuklide, vgl. Kap. über Radioaktivität).

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

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

Relative Atommassen. Die relativen Massen der Nuklide sind in erster Näherung ganzzahlig und entsprechen – gerundet – der Massenzahl und damit der Nukleonenzahl des betreffenden Isotops. Da die natürlich vorkommenden Elemente im allgemeinen Gemische mehrerer Atomarten unterschiedlicher Masse sind, kommt den Elementen jeweils eine mittlere relative Atommasse $\bar{A}_\mathrm{r}$ zu, die irgendwo zwischen den relativen Massen des leichtesten und schwersten Isotops des betreffenden Elements liegt. Sie berechnet sich in einfacher Weise aus den relativen Isotopenmassen A_r sowie den prozentualen Isotopenhäufigkeiten H der n Elementnuklide gemäß:

$$\bar{A}_\mathrm{r} = \frac{1}{100}\left[(H \times A_\mathrm{r})_{1.\mathrm{Isotop}} + (H \times A_\mathrm{r})_{2.\mathrm{Isotop}} + \ldots + (H \times A_\mathrm{r})_{n.\mathrm{Isotop}}\right]. \tag{4}$$

Für das aus 9 Isotopen mit den Massenzahlen 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 und 136 zusammengesetzte Xenon (vgl. Fig. 28) folgt aus Gleichung (4), wie sich mit den Werten im Anhang III leicht berechnen lässt, demgemäß $\bar{A}_\mathrm{r}$ (Xe) zu 131.30. Es wird nun verständlich, weshalb die relativen Atommassen der Elemente häufig von der Ganzzahligkeit beachtlich abweichen, obwohl die Atome aus Nukleonen (Protonen, Neutronen) der angenäherten relativen Masse 1 aufgebaut sind (die Elektronen spielen wegen ihrer verschwindend kleinen Masse für diese Betrachtung keine Rolle).

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

Allerdings *schwankt* bei einigen Elementen (H, He, Li, B, C, N, O, Si, S, Ar, Cu, Sr, Pb) die *relative Häufigkeit* der Isotope in irdischem Material aufgrund langzeitiger Entmischungsprozesse *geringfügig*, wodurch sich eine *präzise Angabe* von A_r auf sechs oder mehr Stellen nach dem Komma verbietet, obwohl sich massenspektrometrisch – wie erwähnt – relative Nuklidmassen bis auf 0.000001 Masseneinheiten bestimmen lassen. Da zudem der *Fehler* des Berechnungsergebnisses relativer Atommassen (wegen der massenspektrometrisch weniger präzise ermittelbaren relativen Isotopenhäufigkeiten) mit der *Anzahl der Isotope* eines Elements *wächst*, lassen sich insbesondere nur die Atommassen der 20 *Reinelemente* (s. oben) bzw. jener *Mischelemente*, die ein *dominierendes* Isotop enthalten (Häufigkeit: > 99 %: H, He, N, O, Ar, V, La, Ta, U), *sehr genau* bzw. *einigermaßen genau* angeben. Aus gleichem Grunde ermöglichen Mischelemente mit *ungerader* Kernladung (da sie nur aus wenigen Isotopen bestehen) *präzisere* Angaben von A_r als solche mit gerader Kernladung (meist viele Isotope).

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

Relative Nuklidmassen. Wie aus Anhang III hervorgeht, *weichen* die *relativen Nuklidmassen* etwas von der *Ganzzahligkeit ab*. So kommt dem aus je einem Elektron, Proton und Neutron zusammengesetzten Wasserstoffisotop ^2H (Deuterium) nicht etwa exakt ein Sechstel der Masse des aus je sechs Elektronen Protonen und Neutronen aufgebauten Kohlenstoffisotops ^{12}C (rel. Masse 12.000000) zu, also 2.000000, sondern die relative Masse 2.014102. Der Grund für das Abweichen der relativen Nuklidmasse von der Ganzzahligkeit liegt in der hohen, etwa 8000000 eV (= 8 MeV) betragenden Energie (**„Nukleonenbindungsenergie"**), die für jedes zusätzliche mit einem Atomkern verschmolzene Proton oder Neutron frei wird (vgl. S. 1893). Diesem Energiewert entspricht gemäß der *„Einstein'schen Beziehung"* $E = mc^2$ (vgl. S. 16) ein Massenverlust von ca. 0.008 Masseneinheiten. Einem gebundenen Nukleon, dessen relative Masse im ungebundenen Zustand etwa 1.008 Masseneinheiten beträgt, kommt mithin näherungsweise die Masse 1.000 zu, dem aus *a* Nukleonen aufgebauten Atomkern mithin näherungsweise die ganzzahlige relative Masse a (= Massenzahl des Nuklids). Da jedoch die Bindungsenergie pro Nukleon der einzelnen Nuklidkerne keineswegs exakt übereinstimmt, sind natürlich auch keine exakten ganzzahligen relativen Nuklidmassen zu erwarten.

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

2.3 Lebensdauer instabiler Moleküle

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen findet man häufig im Sinne der Gleichungen (5) aus Probemolekülen ABC oder A und B gebildete Kationen AB^+, die sich von Neutralmolekülen mit kleiner oder sehr kleiner Lebensdauer ableiten (z. B. $2\,H_2 + e^- \rightarrow H_3^+ + H + 2\,e^-$; $2\,O_2 + e^- \rightarrow O_4^+ + 2\,e^-$ oder $2\,N_2 + e^- \rightarrow N_4^+ + 2\,e^-$):

$$ABC \xrightarrow[-2\,e^-]{+\,e^-} AB^+ + C, \qquad A + B \xrightarrow[-2\,e^-]{+\,e^-} AB^+. \tag{5}$$

Mit „**N**eutralisations-**R**eionisations-**M**assen**s**pektrometrie" (**NR-MS**) kann sowohl die Existenz der Moleküle AB in der Gasphase bewiesen, als auch deren Lebensdauer bestimmt werden. Dazu entlädt man die aus dem Kollektorspalt eines Massenspektrometers austretenden

Ionen AB^+ in einer 1. Kollisionszelle durch Zusammenstoß mit Gasmolekülen zu Molekülen AB. Ein elektrisch geladener Deflektor entfernt verbliebene Ionen AB^+ sowie A^+ und B^+. In einer 2. Kollisionszelle reionisiert man AB mit Gaskationen und weist in einem 2. Massenspektrometer gegebenenfalls erneut gebildete Ionen AB^+ nach. Findet sich ein AB-Peak, so kann er nur von zwischenzeitlich gebildeten Molekülen AB herrühren. Verlängert man die Flugzeit der Moleküle AB zwischen 1. und 2. Kollisionszelle durch Änderung der Beschleunigungsspannung der Ionen AB^+ im 1. Massenspektrometer (bzgl. der Ionengeschwindigkeit vgl. (2b)), so nimmt das Ausmaß des Zerfalls der AB-Moleküle während des Fluges zwischen der 1. und der 2. Kollisionszelle zu, bis schließlich im 2. Massenspektrometer nur noch die Hälfte bzw. keine Ionen AB^+ detektiert werden können („*Halbwertslebenszeit*“ bzw. „*Maximallebenszeit*“ der Moleküle AB; erstere Lebensdauer beträgt etwa für O_4/N_4 0.95/1 μs).

3 Ionisierungs-, Dissoziations-, Atomisierungsenergie

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

$$\text{Energie} + A \rightarrow A^+ + e^-, \qquad \text{Energie} + AB \rightarrow AB^+ + e^-$$

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

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

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

Die Ionisierungsenergien, die für alle Atome (vgl. Tafeln III–V) und sehr viele Moleküle bestimmt wurden[16], liegen im Bereich 3–25 eV pro Teilchen (häufigster Bereich: 7–14 eV), d. h. im Bereich 300–2500 kJ pro Mol Teilchen. Höher als diese für neutrale Atome und Moleküle geltenden ersten Ionisierungsenergien sind erwartungsgemäß stets die zweiten Ionisierungsenergien (Ablösung eines Elektrons aus einem einfach positiv geladenen Ion), noch höher sind die dritten Ionisierungsenergien (Ablösung eines Elektrons aus einem zweifach positiv geladenem Ion) usw. Dabei macht man die Beobachtung, dass die Ionisierungs-

[16] **Literatur.** „*Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press.

energie eines Elementatoms der *n*-ten Hauptgruppe des Periodensystems beim Übergang von der *n*-ten zur $(n+1)$-ten Ionisierungsstufe besonders stark zunimmt (z. B. werden für das in der 4. Gruppe ($n = 4$) stehende Kohlenstoffatom folgende Ionisierungsenergien gefunden: C 11.3; C^+ 24.4; C^{++} 47.9; C^{+++} 64.5; C^{++++} 392 eV)[17].

Betrachtet man die Ionisierungsgleichung für Wasserstoffatome (s. oben) von rechts nach links, so besagt sie, dass die **„Elektronenaffinität"** des Wasserstoff-Kations − 13.598 eV pro Teilchen beträgt[18], die Elektronenaffinität des neutralen Wasserstoffatoms ist wesentlich kleiner und beläuft sich auf − 0.756 eV pro Atom:

$$H^+ + e^- \rightarrow H + 13.598\,\text{eV}, \qquad H + e^- \rightarrow H^- + 0.756\,\text{eV}.$$

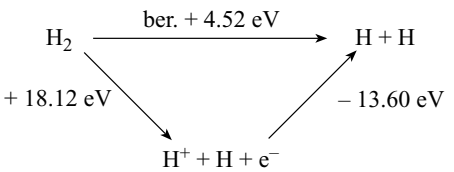
Unter den neutralen Atomen zeichnen sich die Atome von Elementen der sechsten und siebten Hauptgruppe durch relativ große (negative), der zweiten und achten Hauptgruppe durch relativ kleine (positive) Elektronenaffinitäten aus (vgl. Tafeln III–V). Sie liegen im Bereich von etwa −4 bis +1 eV (vgl. S. 94).[19]

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

$$A + H^+ \rightarrow AH^+; \qquad AB + H^+ \rightarrow ABH^+; \qquad B^- + H^+ \rightarrow BH.$$

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

Beim Zusammenstoß von Elektronen mit Wasserstoffmolekülen H_2 entsteht in der Ionenquelle eines Massenspektrometers außer dem Molekül-Ion H_2^+ auch das Bruchstück-Ion H^+, sofern die Stoß-Elektronen mindestens eine Energie von 18.12 eV mit sich führen: $18.12\,\text{eV} + H_2 \rightarrow H^+ + H + e^-$. Man kann diese Ionisierungsenergie dazu benutzen, um die auf direktem Wege nur schwer zugängliche Energie für die Spaltung von Wasserstoffmolekülen in zwei Wasserstoffatome indirekt auf einem Reaktionsumweg zu bestimmen (vgl. Hessschen Satz). Hierzu lässt man der energieverbrauchenden Spaltung $H_2 \rightarrow H^+ + H + e^-$ eine Entladung der Wasserstoff-Kationen folgen, bei der die negative Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms von −13.60 eV (= Elektronenaffinität) frei wird. Insgesamt muss mithin zur Spaltung eines H_2-Moleküls in H-Atome eine Energie von $18.12 - 13.60 = 4.52$ eV pro Molekül (436 kJ bzw. 104 kcal pro mol H_2) aufgewendet werden:



Man bezeichnet die zur Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen aus Molekülen aufzubringende Energie als **„Dissoziationsenergie"** und spricht im vorliegenden Fall mithin von der Dissoziationsenergie des Wasserstoffs.

---

[17] Weit mehr Energie (mehrere Millionen eV) erfordert die *Ablösung von Protonen* statt Elektronen aus Atomen (vgl. S. 68).

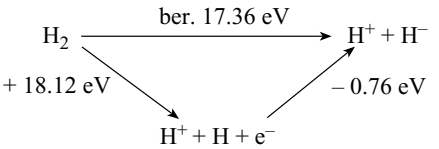
[18] Die Elektronenaffinität entspricht im vorliegenden Fall einer vom System *abgegebenen* Energie, sie muss demgemäß ein *negatives* Vorzeichen erhalten (vgl. S. 47). Es ist jedoch auch üblich, die Vorzeichensetzung für Elektronenaffinitäten umzukehren. Diesem Brauch wird im vorliegenden Lehrbuch nicht gefolgt.

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

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

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

Ersteren Fall haben wir oben, letzteren bei der Besprechung der elektrolytischen Dissoziation (s. dort) kennengelernt. Es ist demgemäß zwischen der homolytischen Dissoziationsenergie (häufig auch einfach Dissoziationsenergie genannt) und der – betragsgemäß im Allgemeinen höheren – heterolytischen Dissoziationsenergie zu unterscheiden. So muss beispielsweise zur „*Homolyse*" von Wasserstoffmolekülen ein Energiebetrag von 4.52 eV pro Molekül (436 kJ/mol), zur „*Heterolyse*" aber ein Energiebetrag von 17.36 eV pro Molekül (1675 kJ/mol) aufgewendet werden, wie aus folgendem Kreisprozess hervorgeht[20]:



Die Dissoziationsenergien (positive Vorzeichen) werden in kJ, bezogen auf 1 mol Stoff, wiedergegeben. Sie liegen für homolytische Dissoziationen im Bereich 0–1000 kJ/mol, z. B.: H_2 436.22; F_2 158.09; Cl_2 243.52; Br_2 192.97; I_2 151.34; O_2 498.67; N_2 946.04 kJ/mol. Die Spaltung von Molekülen in Atome erfordert mithin im Allgemeinen weniger Energie als die Spaltung von Atomen in Kationen und Elektronen.

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

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

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

$$\text{Atomisierungsenergie} + \tfrac{1}{x}\,\text{E}_x \rightarrow \text{E}$$

ist dabei sehr unterschiedlich groß, wie Tab. 4 veranschaulicht.

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

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

Atomisierungsenergie kommt dem Fluor zu, die höchste dem Kohlenstoff unter den Hauptgruppenelementen bzw. dem Wolfram unter den Nebengruppenelementen.

Tab. 4 Atomisierungsenergien (kJ/mol) der Elemente.

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

Kapitel IV

Das Periodensystem der Elemente, Teil I[1]

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

Geschichtliches. Der erste Versuch einer Ordnung von Elementen nach Gesetzmäßigkeiten rührt von J. W. Döbereiner her, der im Jahre 1829 nachwies, dass sich verschiedene der damals bekannten Elemente (vgl. S. 14) ihrem chemischen Verhalten nach zu Gruppen von je 3 Elementen („*Triaden*") zusammenfassen lassen, in welchen die relativen Atommassenunterschiede jeweils annähernd gleich sind („*Triadenregel*"); z. B.:

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

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

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

Da zur Zeit der Aufstellung des Periodensystems noch eine Reihe von Elementen fehlten, blieben in diesem System seinerzeit verschiedene Lücken, aus denen Mendelejew 1871 auf die Existenz und die Eigenschaften von hierher gehörenden, aber bis dahin noch *unbekannten Elementen* schloss (Eka-Bor = Scandium, Eka-Aluminium = Gallium, Eka-Silicium = Germanium, Eka-Mangan = Technetium, Eka-Tellur = Polonium, Dwi-Mangan = Rhenium, Eka-Tantal = Protactinium, Eka-Cäsium = Franzium; bzgl. der Vorsilben Eka und Dwi vgl. Anm.[18], S. 91). Deren bald darauf erfolgende *Entdeckung* (z. B. Ga 1875 durch Lecoq de Boisbaudran, Sc 1879 durch Lars Frederik Nilson, Ge 1886 durch Clemens Winkler) hat dann dem Mendelejew'schen Periodensystem wesentlich zum Durchbruch verholfen, während z. B. Newlands für sein analoges Gesetz der Oktaven seinerzeit noch wenig Verständnis gefunden hatte.

Weitere wichtige Erkenntnisse: (i) Entdeckung der von Mendelejew nicht vorausgesagten *Edelgase* (u. a. durch J. W. Rayleigh, W. Ramsay, M. W. Travers ab 1894; vgl. S. 417) und ihre Aufnahme ins Periodensystem. – (ii) Entdeckung, dass nicht die relative Atommasse, sondern die *Kernladungszahl* das

[1] **Teil II**: S. 299; **Teil III**: S. 1303; **Teil IV**: S. 1877.

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

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

1 Einordnung der Elemente in ein Periodensystem

Gekürztes Periodensystem

Ordnet man die in der Elementtabelle (Tafel II) aufgeführten Elemente nach steigender Größe der relativen Atommasse, d. h. nach der Reihenfolge der Atomnummern, so erhält man die folgende Reihe (bezüglich der Elemente 104–118, vgl. S. 1977):

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

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

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

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

so weisen die *untereinanderstehenden Elemente* („*homologe*“[2] Elemente) *weitgehende Ähnlichkeiten* in Eigenschaften und Verbindungsformen auf.

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

Ar	**K**	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Kr	**Rb**	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
Xe	**Cs**	**Ba**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
Rn	**Fr**	**Ra**	**113**	**114**	**115**	**116**	**(117)**	**118**.

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

Man nennt die so erhaltene Elementanordnung **„Gekürztes Periodensystem der Elemente“**. Es lässt sich in besonders übersichtlicher Form – unter Einfügung des Wasserstoffs (Atomnummer 1) und Heliums (Atomnummer 2) – wie folgt wiedergeben:

Gekürztes Periodensystem der Elemente

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

Dieses gekürzte Periodensystem der Elemente ist ein Teil des vollständigen Periodensystems der Elemente (s. unten) und enthält nur die so genannten **„Hauptgruppen“** des Gesamtsystems (vgl. hierzu den oberen, farbigen Teil des kombinierten Periodensystems der Tafel VI im hinteren Buchdeckel). Hierzu gehören (einschließlich Wasserstoff, Helium und dem wohl in

[2] homologos (griech.) = übereinstimmend.

naher Zukunft erzeugten Element 117) die 50 **Hauptgruppenelemente** („*repräsentative Elemente*“).

Das Hauptsystem umfasst *sieben waagrechte Perioden* („*Periodennummer*“ 1 bis 7) und – abgesehen von der ersten, „sehr kurzen Periode“ – *acht senkrechte Gruppen* („*Gruppennummer*“ I bis VIII). Über den einzelnen Elementsymbolen ist die dazugehörige „*Atomnummer*“ („*Ordnungszahl*“) angegeben. Diese ist gleich der auf S. 61 besprochenen „*Kernprotonenzahl*“ (**„Kernladungszahl“**) des Elements. Auf die tiefere Bedeutung der Periodennummer und Gruppennummer werden wir später (vgl. Atombau) noch zu sprechen kommen.

In der Richtung *von oben nach unten und von rechts nach links* nimmt im gekürzten Periodensystem der **Metallcharakter**, in umgekehrter Richtung der **Nichtmetallcharakter** in der Weise zu, dass sich *links* eines von den Elementen B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te, At gebildeten Bereichs die *metallischen, rechts* davon die *nichtmetallischen* Elemente befinden, während der Bereich selbst mit *Halbmetallen* bestückt ist (S. 148). Eine scharfe Grenze lässt sich allerdings nicht ziehen. In ähnlicher Weise wie der Metall- und Nichtmetallcharakter, unterliegen auch andere *Eigenschaften* solchen **periodischen Abstufungen**, z. B. der Atomradius, das Atomvolumen, der Ionenradius, die Dichte, das Ionisierungspotential, die Elektronenaffinität, die Elektronegativität, der Schmelzpunkt, der Siedepunkt, das Normalpotential, die Wertigkeit und Oxidationsstufe, die Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationsenthalpie, die Bildungsenthalpie eines gegebenen Verbindungstyps usw. Hiervon wird in den späteren Abschnitten des Lehrbuchs noch die Rede sein (vgl. hierzu Periodensystem, Teil II–IV sowie Tafeln III–V). Die Periodizität der *chemischen Eigenschaften* kommt etwa darin zum Ausdruck, dass Elemente einer gegebenen Gruppe mit Elementen einer anderen gegebenen Gruppe Verbindungen *analoger Zusammensetzung* bilden („*homologe*“ Verbindungen). Beispiele sind hierfür etwa die Verbindungsreihen $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $RaCl_2$ oder B_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 oder NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaAt oder CO_2, CS_2, CSe_2 usw.

Ungekürztes Periodensystem

Die an der Stelle des gestrichelten Pfeils im gekürzten Periodensystem ausgelassenen 68 **„Nebengruppenelemente“** + **„Lanthanoide“** + **„Actinoide“** („*Übergangsmetalle*“) sind ausnahmslos *Metalle*. Sie lassen sich unter Auslassung von jeweils 14 dem „Lanthan“ (La) bzw. „Actinium“ (Ac) folgenden Elementen nach steigender Atomnummer in vier waagrechte Perioden (jeweils 10 Elemente) einordnen:

Sc		**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Y		**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
La	↑	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
Ac	↓	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**112**.

Wiederum weisen *untereinanderstehende Elemente* – wie im Falle der repräsentativen Elemente – auffallende *Ähnlichkeiten* in Eigenschaften und Verbindungsformen auf (vgl. hierzu auch Periodensystem, Teil III).

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

Die Einordnung der Übergangsmetalle erfolgt in so genannte **„Nebengruppen“** eines Haupt- und Nebengruppen enthaltenden „*ungekürzten Periodensystems*“. Es lässt sich besonders übersichtlich in Form des **„Langperiodensystems der Elemente“** wiedergeben, welches aus dem gekürzten Periodensystem durch Einfügen des Systems der Nebengruppenelemente an der Stelle des gestrichelten Pfeils hervorgeht. Es ist auf der Innenseite des vorderen Buchdeckels (Tafel I) abgebildet. Ersichtlicherweise sind in ihm die auf Lanthan und Actinium folgenden „*Lanthanoide*“ und „*Actinoide*“ durch einen gestrichelten Pfeil ersetzt und *unterhalb*

vom System getrennt aufgeführt. Das Langperiodensystem umfasst damit *18 senkrechte Gruppen*, charakterisiert durch *arabische Gruppennummern* 1–18 (neues IUPAC-System; die 0. und 18. Gruppe sind miteinander identisch) sowie *7 waagrechte Perioden*, nämlich eine sehr kurze Periode (1. Periode, 2 Elemente), zwei kurze Perioden (2.–3. Periode, je 8 Elemente), zwei lange Perioden (4.–5. Periode, je 18 Elemente) und zwei sehr lange Perioden (6.–7. Periode, je 32 Elemente; das Element 117 dürfte in naher Zukunft erzeugt werden). Innerhalb jeder waagrechten Periode sind die Elemente nach steigenden Atomnummern angeordnet. Innerhalb jeder senkrechten Gruppe stehen die besonders eng verwandten Elemente übereinander (im Falle der beiden kurzen Achterperioden, bei denen die Übergangselemente der langen Perioden fehlen, bleibt ein entsprechender Raum frei). Über den Elementsymbolen ist die zugehörige *Atomnummer*, unterhalb die *Atommasse* angegeben.

Wie wir bei der Eigenschaftsbesprechung der Nebengruppenelemente noch erfahren werden (vgl. Periodensystem, Teil III, S. 1303), weisen die *langen Perioden eine doppelte Periodizität* auf: es bestehen chemische Verwandtschaften von Elementen aus jeweils einer Haupt- und Nebengruppe. Die Zugehörigkeit der Nebengruppen zu entsprechenden Hauptgruppen kann hierbei durch *römische Gruppennummern* 0–VIII angedeutet werden (Chemical Abstract System, „CAS“). Das Langperiodensystem enthält dann der Reihe nach folgende Gruppen: I.–II. Hauptgruppe (Gruppen Ia, IIa), dann III.–VIII. und I.–II. Nebengruppe (Gruppen IIIb–VIIIb und Ib–IIb; die Gruppe VIIIb setzt sich aus drei Teilgruppen zusammen), schließlich III.–VIII. Hauptgruppe (Gruppen IIIa–VIIIa). In Abweichung hiervon (altes IUPAC System) werden aber auch die ersten 10 Gruppen des Langperiodensystems als Gruppen IA–VIIIA bezeichnet (VIIIA setzt sich aus drei Teilgruppen zusammen) und die folgenden 8 Gruppen als IB–VIIIB. Das Langperiodensystem im vorderen Buchdeckel (Tafel I) berücksichtigt neben dem neuen IUPAC-System (über und unter den Elementen) zusätzlich sowohl das CA-System (über den Elementen) wie das alte IUPAC-System (unter den Elementen).

Um eine überzeugende Einordnung der Elemente in das Periodensystem zu ermöglichen, musste an einzelnen Stellen das Prinzip der Aufeinanderfolge nach steigender relativer Atommasse durchbrochen werden. So findet sich in den Hauptgruppen des Periodensystems das *Argon* (Ar) *vor dem Kalium* (K) und das *Tellur* (Te) *vor dem Iod* (I), obwohl nach der relativen Atommasse die Reihenfolge umgekehrt sein sollte; in gleicher Weise muss bei den Nebengruppen entgegen der relativen Atommasse das *Cobalt* (Co) *vor das Nickel* (Ni) und das *Thorium* (Th) *vor das Protactinium* (Pa) gestellt werden. Daraus geht hervor, dass in Wirklichkeit nicht die relative Atommasse, sondern eine andere – mit der relativen Atommasse in gewissem Zusammenhang stehende – Größe die Reihenfolge der Elemente bedingt (vgl. Atombau). In der Zusammenstellung der Elemente auf S. 71 sind die Umstellungen („*Inversionen*“) bereits berücksichtigt.

2 Vergleichende Übersicht über die Elemente

Entdeckung der chemischen Elemente[3]

Die Hauptzeit der Entdeckung der Elemente fällt – wie aus der Tafel II hervorgeht – in das *18. Jahrhundert* (17 Elemente), das *19. Jahrhundert* (50 Elemente) und das *20. Jahrhundert* (30 Elemente). Zwölf Elemente waren schon im *Altertum* bekannt; zwei wurden im *13. Jahrhundert*, eines im *17. Jahrhundert* aufgefunden (in nachfolgender Zusammenstellung sind die Elemente chronologisch geordnet; bezüglich Einzelheiten der Entdeckung siehe bei den betreffenden Elementen):

Altertum:	C, S, Cu, Ag, Au, Fe, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi, Pt.
13. Jahrhdt.:	As, Zn.
17. Jahrhdt.:	P.
18. Jahrhdt.:	Co, Ni, Mg, H, N, O, Cl, Mn, Cr, Mo, Te, W, Zr, U, Ti, Y, Be.

[3] **Literatur.** M. E. Weeks, H. M. Leicester: „*Discovery of the Elements*“, Chem. Educ. Publ. Company, Easton 1968; N. A. Figurovskii: „*Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen*“, Deubner, Köln 1981.

19. Jahrhdt.: V, Nb, Ta, Rh, Pd, Os, Ir, Ce, K, Na, B, Ca, Sr, Ru, Ba, I, Th, Li, Se, Cd, Si, Al, Br, La, Er, Tb, Cs, Rb, Tl, In, Ga, Ho, Yb, Sc, Sm, Tm, Gd, Pr, Nd, Ge, F, Dy, Ar, He, Kr, Ne, Xe, Po, Ra, Ac.
20. Jahrhdt.: Rn, Eu, Lu, Pa, Hf, Re, Tc, Fr, Np, At, Pu, Am, Cm, Pm, Be, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Element 112.
21. Jahrhdt.: Bisher Elemente 113, 114, 115, 116, 118.

Verbreitung der chemischen Elemente[4]

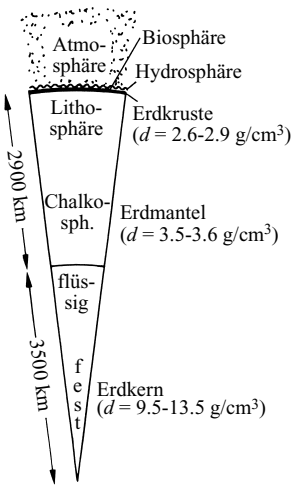
Die Verbreitung der im Periodensystem zusammengefassten Elemente auf unserer Erde ist unterschiedlich. So bestehen die uns zugänglichen Teile der Erde (**„Erdhülle“**) – nämlich die Luft („*Atmosphäre*“)[5], das Meer („*Hydrosphäre*“)[5], die Tier- und Pflanzenwelt („*Biosphäre*“)[5] und eine ca. 5–50 km dicke Schicht („*Erdkruste*“; auch „*Lithosphäre*“ genannt)[5] des äußeren Gesteinsmantels der Erde (vgl. Fig. 29) – zur Hälfte ihrer Masse (48.9 %) aus Sauerstoff und zu über einem Viertel (26.3 %) aus Silicium. In das restliche Viertel teilen sich in der Hauptsache die 11 Elemente Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, N, Cl und P mit zusammen 24.44 % (Summe 99.64 %), während die übrigen Elemente zusammen nur noch 0.36 % ausmachen, wovon der Hauptteil (0.30 %) auf die Elemente Mn, F, Ba, Sr, S, C, Zr, V und Cr entfällt. Für die Häufigkeit der Elemente (in Gewichts-% der Erdkruste einschließlich Wasser- und Lufthülle, jeweils geordnet nach fallendem Anteil), die man nach ihrer Affinität für metallisches *Eisen*, für *Sulfid*, für *Silicat* bzw. für die *Atmosphäre* in **siderophile**[5], **chalkophile**[5], **lithophile**[5] und **atmophile**[5] Elemente unterteilt, gelten hierbei folgende Bereiche (vgl. hierzu auch die Tafel II, und bezüglich der Elementanteile in *Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre* und *Kosmos* S. 514, 525, 76, 1921):

$> 10\,\%$	*O*, Si.	**Elementhäufigkeit in der**
$10–1\,\%$	Al, **Fe**, Ca, Na, K, Mg.	**Erdhülle** (= Erdkruste +
$1–10^{-1}\,\%$	*H*, Ti, Cl, P.	Wasser + Lufthülle)
$10^{-1}–10^{-2}\,\%$	Mn, F, Ba, Sr, S, *C*, *N*, Zr, V, Cr.	
$10^{-2}–10^{-3}\,\%$	Rb, **Ni**, Zn, Ce, **Cu**, Y, La, Nd, **Co**, Sc, Li, Nb, **Ga**, Pb, Th, B.	
$10^{-3}–10^{-4}\,\%$	Pr, Br, Sm, Gd, *Ar*, Yb, Cs, Dy, Hf, Er, Be, *Xe*, Ta, **Sn**, U, **As**, **W**, **Mo**, **Ge**, Ho, Eu.	
$10^{-4}–10^{-5}\,\%$	Tb, I, Tl, Tm, Lu, **Sb**, Cd, Bi, In.	
$10^{-5}–10^{-6}\,\%$	Hg, Ag, Se, **Ru**, Te, **Pd**, **Pt**.	**siderophil** (fett)
$10^{-6}–10^{-7}\,\%$	**Rh**, **Os**, *Ne*, *He*, **Au**, Re, **Ir**.	chalkophil (unterstr.)
$10^{-7}–10^{-8}\,\%$	*Kr*.	lithophil (steil)
$10^{-10}–10^{-20}\,\%$	Ra, Pa, Ac, Po, *Rn*, Np, Pu, Pm.	*atmophil* (kursiv)
$< 10^{-20}\,\%$	Fr, At, Transplutonium-Elemente.	biophil (vgl. S. 76)

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

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

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



	Dicke [km]	Volumen [m^3]	Dichte[b] [g/cm^3]	Masse [t]
Atmosph.	> 1000	–	–	5.136×10^{15}
Hydrosph.[c]	bis 11	1.4×10^{18}	1.03	1.4×10^{18}
Erdkruste	5 bis > 40	8×10^{18}	2.8	24×10^{18}
Erdmantel	2883	899×10^{18}	4.5	4016×10^{18}
Erdkern	3471[a]	175×10^{18}	11.0	1936×10^{18}
Gesamterde	6371[a]	1083×10^{18}	5.514	5976×10^{18}

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

Fig. 29 Der Aufbau der Erde.

Aufbau der Erdkugel[3]

Man unterscheidet beim Aufbau der Erdkugel gemäß Fig. 29 die „Erdkruste" (5–70 km tief), den „Erdmantel" (bis zu einer Tiefe von 2900 km) und den „Erdkern" (Kugelradius von 3500 km). Die **Erdkruste** („*Lithosphäre*", 5–10 km unter den Meeren, 30–40 km unter den Kontinentalebenen, > 40 km unter den Gebirgen) enthält hauptsächlich Sauerstoff, Silicium und Aluminium, gebunden in Form von Fe-, Ca-, Na-, Mg-, K-, Ti-, P-haltigen „Silicaten" und „Alumosilicaten"; 95% der Kruste sind hierbei *Erstarrungsgesteine* (meist „Granit"), 5% *Sedimentgesteine* (4% Tongesteine, 0.75% Sandsteine, 0.25% Kalksteine). Granit bildet hierbei die kontinentalen Krusten, Basalt die Ozeanbecken (vgl. S. 958). Der **Erdmantel** besteht in seinem oberen, ca. 1200 km dicken Teil („*Lithosphäre*"[5]) aus „Silicatgesteinen" von Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, wobei höhere, hellere, als „*Sial*" (von Si und Al) bezeichnete Schichten (insbesondere „Granit", „Gneis") Fe-ärmer sind als tiefere, dunklere, als „*Sima*" (von Si und Mg) bezeichnete Schichten (insbesondere „Basalt", „Melaphor", „Diabas", „Grabbo", „Diorit"). In seinem unteren, ca. 1700 km dicken Teil („*Chalkosphäre*"[5]) besteht der Erdmantel aus einem Gemisch von „Oxiden" insbesondere der Elemente Mg, Fe, Cr, Ca, Na, Ni. Der aus Fe (86 Gew.-%), Ni (7%), Co (1%) und Schwefel (6%) aufgebaute **Erdkern** („*Siderosphäre*", „*Barysphäre*"[5]) ist im inneren Teil (Radius von 1400 km) bei einem Druck von 1.5–3.5 Millionen Bar und einer Temperatur von über 4000 °C *fest*, im darum gelagerten äußeren Teil (Schale von 2100 km Dicke) *flüssig*. Die Dichte nimmt von außen nach innen in Stufen von 2.6 bis 13.5 g/cm^3 zu (*Durchschnittsdichte* der Erde: 5.514 g/cm^3).

Infolge der in der Tiefe herrschenden extrem hohen Drücke zeichnen sich die Strukturen der Verbindungen durch *höhere Koordinationszahlen* der Gitterbausteine und damit *höhere Dichte* aus (man vergleiche etwa den bei hohen Drücken entstehenden *Stishovit* SiO_2 (Koordinationszahl 6 des Si; Dichte = 4.387 g/cm^3) mit dem unter Normaldruck beständigen *Cristobalit* SiO_2 (Koordinationszahl 4 des Si; Dichte = 2.334 g/cm^3). Vgl. hierzu S. 953.

Aufbau der Biosphäre[4]

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

O	45.8 kg	**S**	175 g	**Zn**	3.0 g	**Cu**	200 mg	Pb	35 mg	**Se**	14 mg
C	17.7 kg	**K**	170 g	**Si**	1.4 g	Br	140 mg	Cd	30 mg	**Mo**	5.0 mg
H	7.05 kg	**Na**	105 g	Rb	1.4 g	**Sn**	140 mg	Ba	20 mg	**As**	3.5 mg
N	2.10 kg	**Cl**	105 g	**F**	0.8 g	Nb	100 mg	**Mn**	20 mg	**Co**	2.8 mg
Ca	1.05 kg	**Mg**	33 g	Sr	0.3 g	**I**	70 mg	**V**	20 mg	**Cr**	2.0 mg
P	0.70 kg	**Fe**	4.2 g	Zr	0.3 g	Al	35 mg	B	14 mg	Li	2.0 mg
										Ni	1.0 mg.

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

Die häufigsten *Bioelemente des Menschen* entstammen ersichtlicherweise der 1. und 2. Elementperiode, die meisten der 4. Periode (16 Elemente). Iod (Ordnungszahl 53) stellt das schwerste Nichtmetall, Molybdän (Ordnungszahl 42) das schwerste Metall von biologischer Bedeutung für den Menschen dar. Am Aufbau des Menschen sind mit insgesamt 94.07 Gew.-% im Wesentlichen nur die drei Elemente O (61.07 %), C (23.60 %) und H (9.40 %) beteiligt. Weitere 5.91 % steuern die Elemente N (2.80 %), Ca (1.40 %), P (0.93 %), S (0.23 %), K (0.23 %), Na (0.14 %), Cl (0.14 %) und Mg (0.04 %) bei (Summe ca. 99.9 %), während die verbleibenden Elemente zusammen nur ca. 0.1 % ausmachen. Man bezeichnet letztere als „*Spurenelemente*“, worunter man Grundstoffe versteht, deren Menge die des Eisens in lebenden Organismen nicht übersteigt. Die häufigeren Bioelemente bilden in Form von *Wasser* (ca. 50 Gew.-% des Menschen) das „Reaktionsmedium“, in Form von *Calciumcarbonat* und *-phosphat* die „Gerüstsubstanz“, in Form von *Natriumchlorid* den „Elektrolyten“ und in Form von *Eiweißstoffen, Zuckern* und *Fetten* den mengenmäßig wesentlichen „organischen“ Teil des Menschen. Die Spurenelemente fungieren andererseits als aktive Zentren der Enzyme (z. B. Fe im Hämoglobin, Co im Vitamin B_{12})[6].

Aus einem Vergleich der oben zusammengestellten Werte mit den Gewichtsanteilen der Erdhülle (S. 78) ist zu folgern, dass sich die biologischen Spezies im Zuge ihrer Entwicklung naturgemäß solcher Elemente bedienten, die häufiger auftreten und demgemäß leichter zugänglich sind. So kommen unter den essentiellen Elementen des Menschen in der Erdhülle 19 reichlich ($> 10^{-2}$ Gew-%), 6 (Ni, Zn, Cu, Co, Sn, Mo) noch ausreichend (10^{-2} bis 10^{-4} %) und nur 2 (I, Se) untergeordnet vor ($< 10^{-4}$ %). Da essentiellen Elementen in jedem Falle (zum Teil noch unbekannte) **Biofunktionen** zukommen, ist die *Verfügbarkeit* der Bioelemente für Organismen von größter Bedeutung; ihr *Mangel* führt meist zu schweren Schädigungen. Allerdings gibt sich ein *Überangebot* eines Bioelements ebenfalls in spezifischen Krankheitsbildern zu erkennen. Z. B. stellen Selen oder Arsen für Säugetiere essentielle Elemente dar, die bereits oberhalb sehr kleiner Konzentration in organischen Geweben „giftig“ wirken. Für jedes Bioelement existiert somit ein mehr oder weniger großer, biologisch wirksamer Konzentrationsbereich („Fenster“), in welchem es weder *Mangelsymptome* verursacht, noch *toxisch* wirkt. In gewissen Grenzen können sich jedoch Organismen im Laufe der Zeit an – umweltbedingte – außergewöhnlich niedrige bzw. hohe Konzentrationen eines Elements *anpassen* (Entwicklung von Mechanismen zum „*Aufspüren*“ und „*Anreichern*“ bzw. zum „*Tarnen*“ und „*Ausscheiden*“ der betreffenden Elemente).

Eigenschaften der chemischen Elemente

Physikalische Eigenschaften. Von den bekannten Elementen sind bei Raumtemperatur 11 (H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, O, N) *gasförmig*, 2 (Br, Hg) *flüssig*, alle übrigen *fest*. Ca. 3/4 aller Elemente stellen *Metalle*, ca. 1/4 *Nicht-* und *Halbmetalle* dar. Erstere zeigen in der Regel *silberigen Metallglanz* (Ausnahmen: goldgelb glänzendes Cs, Ba, Au; rotbraun glänzendes Cu). Die Nicht- und Halbmetalle sind demgegenüber meist *farbig*. Bezüglich weiterer *Eigenschaften der Elemente* vgl. die Tafeln III–V.

Toxizität[7]**.** Die *Giftigkeit* der einzelnen Elemente unterscheidet sich zum Teil stark. So wirken etwa die Elemente Be, As, Cd, Hg, Tb, Pb sehr toxisch, während ihre Nachbarelemente Li (in Form von Li^+), B, Ge, Br (in Form von Br^-; Br_2 ist toxisch), Ag, In, Au, Bi ungefährlich sind. Toxisch wirken außer den aufgeführten und einigen weiteren nicht-radioaktiven Elementen alle Radionuklide aufgrund der von ihnen ausgehenden radioaktiven Strahlung (zur Toxizität der Elemente vgl. Tafeln III–V). Die Toxizität eines Elements stellt dabei *keine starre Größe* dar, sondern sie hängt sowohl von der *Verabreichungsform* des Elements (als kompakter oder staubförmiger Stoff, als unlösliche oder lösliche Verbindung) als auch vom *Empfänger* ab (z. B. ist As, Se, V für Menschen und Tiere bzw. Cu für die meisten Pflanzen hochgradig toxisch, während As, Se, V für Pflanzen bzw. Cu für Menschen und Tiere nur mäßig toxisch wirken).

Zur Beurteilung der Toxizität eines Stoffs dient u. a. der **MAK-Wert**, worunter man die *maximal zulässige Arbeitsplatz-Konzentration* (in ml/m^3 oder mg/m^3) eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebestoff

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

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

in der Luft versteht, die auch bei langfristiger Exposition (40 Stundenwoche) die Gesundheit des Menschen nicht beeinträchtigt[8]. Den weiter oben erwähnten Elementen bzw. ihren Verbindungen kommen etwa folgende MAK-Werte zu (bei Metallverbindungen beziehen sich die Werte auf den Metallgehalt; c = cancerogen, krebserzeugend):

	Be	B_2O_3	Tl^+	Pb	As	SeO_2	Br_2	I_2	Cu	Ag	Cd	HgO	V_2O_5	
MAK	c	15	0.1	0.1	c	0.1	0.7	1	1	0.01	c	0.01	0.05	[mg/m^3].

Im Falle cancerogener Stoffe, für die kein MAK-Wert aufgestellt werden kann, verwendet man **TRK-Werte** (*technische Richtkonzentration* in ml oder mg pro m^3), die analog den MAK-Werten definiert sind[8], z. B. Be: TRK = 0.002 mg/m^3, As: 0.1, Cd: ?. Die MAK-Werte werden durch **BAT-Werte** (biologische Arbeitsstofftoleranz) ergänzt, die sich auf die im Blut und Harn bestimmbare Menge der aufgenommenen und gegebenenfalls metabolisierten Stoffe (in μg/l) beziehen[8].

[8] **Literatur.** Deutsche Forschungsgemeinschaft: „*Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1990*", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990.

Kapitel V

Der Atombau

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

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

1 Das Schalenmodell der Atome

1.1 Bausteine der Materie. Elementarteilchenbegriff[1]

1.1.1 Die Nukleonen und andere Elementarteilchen

Nach unseren heutigen Kenntnissen (Werner Heisenberg, 1901–1976) bestehen die Atome aus einem winzig kleinen, fast die gesamte Atommasse in sich vereinigenden Atomkern („*Nukleus*")[2] und einer räumlich ausgedehnten, fast masseleeren Atomhülle. Alle Atomkerne sind dabei aus zwei Sorten von Teilchen der angenäherten relativen Massen 1 (**Nukleonen**)[2] aufgebaut, den einfach positiv geladenen **Protonen** (S. 61)[2] sowie den ungeladenen **Neutronen**[2]. Die Atomhülle enthält die einfach negativ geladenen **Elektronen**[2]. Die Anzahl der Protonen und Elektronen ist in neutralen Atomen gleich der Ordnungszahl (Kernladungszahl), die Anzahl der Neutronen gleich der Differenz der Massen- und Ordnungszahl des betreffenden Elements (**„Heisenberg'sches Atommodell"**, 1932).

Geschichtliches. Man hatte nach der Entdeckung des Elektrons (S. 60) zunächst angenommen, dass die Atome kleine, gleichmäßig mit schwerer Masse positiver Ladung ausgefüllte Kugeln seien, in welchen die leichten Elektronen eingebettet wären (**„Thomson'sches Atommodell"** 1897). Ernest Rutherford (1871–1937) widerlegte dann wenig später die Vorstellung eines kompakten Atomaufbaus, indem er experimentell zeigte, dass zweifach positiv geladene, also elektronenfreie Heliumatome $^4_2\mathrm{He}^{2+}$ (α-Teilchen; vgl. Radioaktivität) hoher Geschwindigkeit (≈ 16000 km/s) zu 99.9 % ungehindert durch hauchdünne

---

[1] **Literatur.** B. H. Bransden: „*The Elementary Particles*", Quart. Rev. **21** (1967) 474–489; P. Joos: „*Die Elementarteilchen*", Physik in unserer Zeit **1** (1970) 9–15; N. Schmitz: „*Das Quarkmodell der Elementarteilchen*", Physik in unserer Zeit **2** (1971) 55–61; P. Becker, M. Böhm: „*Die neuen Elementarteilchen*", Physik in unserer Zeit **7** (1976) 34–38; Y. Nambu: „*The Confinement of Quarks*", Scientific American **235** (1976) 48–60; H. Fritzsch: „*Quarks – Urstoffe unserer Welt*" und „*Vom Urknall zum Zerfall*", Piper, München 1982 und 1983; E. Lohrmann: „*Einführung in die Elementarteilchenphysik*", 2. Aufl., Teubner, Stuttgart 1990; H. V. Klapdor-Kleinigrothaus: „*Teilchenphysik ohne Beschleuniger*", Teubner, Stuttgart 1995.

[2] Bezüglich der Namen vgl. Kap. III, Anm.[10].

etwa 10^{-6} m dicke Folien aus Metall (z. B. Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Platin) fliegen. Aus der Seltenheit beobachteter Ablenkungen der Helium-Ionen (ca. 0.1 %) schloss er, dass nur ein kleiner Raumteil der Atome den Kationen Widerstand leiste, und aus der beachtlichen Winkelgröße der Ablenkungen folgerte er, dass der betreffende Raumteil praktisch die gesamte Atommasse und zudem die gesamte positive Atomladung in sich vereinige (nach den Gesetzen des elastischen Stoßes werden die leichten He-Ionen nur an relativ schweren und hoch geladenen Massen abgelenkt). Rutherford postulierte deshalb, dass die Atome aus einem kleinen schweren, positiv geladenen Kern und einer räumlich ausgedehnten leichten, negativ geladenen Elektronenhülle bestehen (**„Rutherford'sches Atommodell"**, 1911). Den Befund, dass die Massenzahl eines Atoms im Allgemeinen viel größer (abgesehen vom H-Atom mindestens doppelt so groß) als die Kernladungszahl ist, erklärte man zunächst damit, dass die Protonenzahl eines Kerns gleich seiner Massenzahl sei und die über die Kernladungszahl hinausgehende Protonenzahl durch Kernelektronen neutralisiert werde. Später setzte man anstelle der überschüssigen Kernprotonen neuartige, ungeladene Kernteilchen, die man sich formal aus einer innigen Vereinigung von Proton und Elektron hervorgegangen dachte. Diese, von E. Rutherford 1920 postulierten und von W. D. Harkins 1921 als Neutronen bezeichneten Kernteilchen wurden dann 1932 von dem englischen Physiker James Chadwick (1891–1974) entdeckt. Dabei spricht die Tatsache, dass die Masse des Neutrons größer ist als die Masse von Proton + Elektron (Tab. 5), natürlich gegen die Auffassung, Neutronen bestünden aus Protonen und Elektronen in fester (energieliefernder) Bindung.

Elektronen (e), Protonen (p) und Neutronen (n) werden als **„Elementarteilchen"** bezeichnet, worunter man nicht weiter zerlegbare (aber durchaus ineinander umwandelbare) Bestandteile des Universums versteht. Auf die erwähnten drei materiellen Bausteine, deren Masse, Ladung, Radius und Dichte der Tab. 5 entnommen werden kann, ist letzten Endes die unendliche Vielfältigkeit der belebten und unbelebten Welt zurückzuführen. Denn durch Kombination der aus Nukleonen (p^+, n) bestehenden Atomkerne mit den aus Elektronen (e^-) bestehenden Atomhüllen entstehen zunächst die Atome der über hundert Elemente, aus diesen die Millionen von Molekülen der chemischen Verbindungen und aus letzteren schließlich die unendlich vielseitigen Erscheinungsformen der belebten und unbelebten Natur.

Außer den erwähnten, zu den Leptonen[2] (*Elektron*) und Hadronen[2] (*Proton*, *Neutron*) zu zählenden Elementarteilchen kennt man noch zwei weitere *langlebige Bausteine* im Weltall, die fast materielosen *Neutrinos* (S. 88) mit weniger als ein fünfzigtausendstel der Elektronenmasse sowie – als Träger der elektromagnetischen Strahlung – die materielosen *Photonen* (S. 100). Darüber hinaus existieren viele andere *kurzlebige Leptonen und Hadronen*, die wie die Neutrinos und Photonen am Atomaufbau nicht beteiligt sind. Zu den **„Leptonen"**[3] zählt man hierbei die *Elektronen* (e), *Myonen* (μ), *Tauonen* (τ)[3] sowie *Neutrinos* (ν), und zwar Letz-

Tab. 5 Atombausteine, -kerne und -hüllen (Z = Kernladung, A = Massenzahl, $A_{r(m)}$ = relative (molare) Atommasse, m_e = absolute Elektronenmasse, N_A = Avogadro'sche Konstante[a]).

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

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

[3] *Lepton* von leptos (griech.) = leicht; *Hadron* von hadros (griech.) = dick, stark; *Meson* von meson (griech.) = Mitte; *Baryon* von barys (griech.) = schwer; *Hyperon* von hyper (griech.) = über. Bzgl. Myonen und Tauonen vgl. S. 1903.

tere in Form von Elektron-, Myon- und Tauonneutrinos ν_e, ν_μ und ν_τ[3] (vgl. S. 88), zu den **„Hadronen“**[3] die *Mesonen*[3] (geladene und ungeladene Teilchen mit Massen zwischen Proton und Elektron, S. 1903) und *Baryonen*[3] in Form der „*Nukleonen*“ (*Proton*, *Neutron*) und „*Hyperonen*“[3] (geladene und ungeladene Teilchen mit größerer als der Protonenmasse). Dabei kennt man zu jedem Elementar*teilchen* ein „*Antiteilchen*“. So stellt das von P.A.M. Dirac im Jahre 1928 vorausgesagte und von C.D. Anderson 1932 in der Höhenstrahlung entdeckte „*Positron*“ (positives Elektron e^+) das Antiteilchen zum negativen Elektron, dem „*Negatron*“ (e^-) dar[4]. In analoger Weise entspricht dem einfach positiv geladenen „*Proton*“ (p^+) ein einfach negativ geladenes, gleichschweres „*Antiproton*“ (p^-), dem ungeladenen „*Neutron*“ (n) ein ungeladenes, gleichschweres „*Antineutron*“ ($\bar{n}$), dem ungeladenen „*Neutrino*“ (ν) ein ungeladenes „*Antineutrino*“ ($\bar{\nu}$) usw. (Näheres vgl. S. 88, 1904). Gelegentlich ist ein *Teilchen* (z.B. das Photon) auch sein *eigenes Antiteilchen*.

1.1.2 Die Quarks und andere Urbausteine

Die Vielzahl bisher bekannter Elementarteilchen spricht dafür, dass sie wohl zum Teil keine Urbausteine der Natur darstellen, sondern ihrerseits zusammengesetzter Natur sind. Tatsächlich folgt aus der Streuung von auf 20000 MeV beschleunigten – d.h. fast mit Lichtgeschwindigkeit fliegenden – Elektronen an Nukleonen, dass letztere strukturiert sind (man vergleiche die weiter oben im Kleindruck erwähnte, von Rutherford erforschte Streuung von α-Teilchen an Materieatomen, aus der die Struktur der Atome abgeleitet wurde). Genauere Untersuchungen mit hochbeschleunigten Elektronen (und auch mit Neutrinostrahlen) ergaben hierbei, dass das Proton wie das Neutron aus jeweils drei elektrisch geladenen Bausteinen besteht, die gleichberechtigt innerhalb des Nukleons existieren. Durch diese, ab 1966 im Stanforder Linear Accelerator Center (SLAC) und ab 1970 im Genfer CERN-Forschungszentrum durchgeführten Experimente wurde eine im Jahr 1964 von den amerikanischen Physikern Murray Gell-Mann und George Zweig unabhängig voneinander aufgestellte Hypothese bestätigt, wonach die Nukleonen aus jeweils drei **„Quarks“**[5] bestehen sollen und zwar das Proton aus zwei u- und einem d-Quark, das Neutron aus einem u- und zwei d-Quarks (u und d stehen für „*up*“ und „*down*“). Sowohl das u- als auch das d-Quark sind wie das Elektron *geladen*, und zwar trägt das *u-Quark 2/3 einer positiven*, das *d-Quark 1/3 einer negativen Elementarladung* (Tab. 5). Die Masse beider Teilchen ist aber viel größer als die des Elektrons; sie beträgt etwa 1/3 der Masse des Protons bzw. Neutrons (Tab. 5). Hierbei stellen beide Quarks nur Massepunkte mit einer räumlichen Ausdehnung $< 10^{-19}$ m dar. Demgegenüber sind die Protonen und Neutronen als Folge ihres Baus aus herumschwirrenden Quarks ausgedehnte Objekte (vgl. die um die Atomkerne herumfliegenden Elektronen, die zu einer vergleichsweise großen Ausdehnung der Atome führen; S. 99). Die *Nukleonen* erscheinen als kleine Kugeln vom *Radius* 10^{-15} m (Tab. 5), deren drei Konstituenten im Mittel 10^{-15} m voneinander entfernt sind (vgl. Fig. 30). Die Nukleonenladungen setzen sich aus den Quarkladungen zusammen und betragen mithin erwartungsgemäß $+2/3+2/3-1/3 = +1$ im Falle des Protons und $+2/3-1/3-1/3 = 0$ im Falle des Neutrons (in analoger Weise ergeben sich die Ladungen der aus Antiquarks $\bar{u}$ und $\bar{d}$ zusammengesetzten Antiprotonen $\bar{u}\bar{u}\bar{d}$ und Antineutronen $\bar{u}\bar{d}\bar{d}$ zu $-2/3-2/3+1/3 = -1$ und $-2/3+1/3+1/3 = 0$). Ähnlich

[4] Das **Positron** hat die genau gleiche verschwindende relative Masse von 0.000 548 580 und die genau gleiche elektrische Ladung von 1.602177×10^{-19} Coulomb (umgekehrtes Vorzeichen) wie das Negatron (vgl. Tab. 5). Es ist nicht im eigentlichen Sinne instabil, verschwindet aber beim Zusammentreffen mit einem Elektron unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung, so dass es nur eine sehr kurze Lebensdauer ($\approx 10^{-9}$ s) besitzt: $e^- + e^+ \rightarrow 1.022$ MeV. Vgl. hierzu auch S. 1904, 1989.

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

wie die Nukleonen sind andere Baryonen aus jeweils drei Quarks aufgebaut (S. 1903). Sie unterscheiden sich damit von den Mesonen, die sich aus nur zwei Quarks (exakt aus einem Quark und einem Antiquark) zusammensetzen[6].

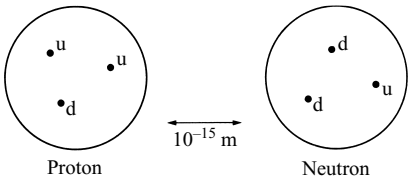


Fig. 30 Aufbau von Proton und Neutron aus Quarks.

Das Universum enthält nach heutigem Kenntnisstand neben den masselosen *Photonen* als Bausteinen des Lichts 24 massehaltige „**Urbausteine**" (vgl. S. 1903), nämlich jeweils 6 verschiedene Typen von *Quarks* (u, d, s, c, b, t) und *Antiquarks* ($\bar{u}$, $\bar{d}$, $\bar{s}$, $\bar{c}$, $\bar{b}$, $\bar{t}$) sowie jeweils 6 verschiedene Typen von *Leptonen* (e^-, μ^-, τ^-, ν_e, ν_μ, ν_τ) und *Antileptonen* (e^+, μ^+, τ^+, $\bar{\nu}_e$, $\bar{\nu}_\mu$, $\bar{\nu}_\tau$). Für die Struktur der stabilen Materie spielen nur die u- und d-Quarks als Konstituenten von Proton und Neutron eine Rolle[7], sodass also die unendliche Vielfalt unseres Universums letztendlich auf einer Kombination von 3 Urbausteinen (Elektron, u- und d-Quark) beruht[8].

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

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

Quarks existieren ausschließlich im Quarkverband. Pumpt man etwa Energie in ein Meson, so werden sich dessen beide Konstituenten (Quark q und Antiquark $\bar{q}$) so lange voneinander entfernen, bis die aufgewendete Energie gemäß der Einsteinschen Beziehung $E = mc^2$ gerade der Masse eines Quark/Antiquark-Paares entspricht. Unter Aufbrechen der „Bindung", welche die Mesonenquarks ursprünglich verknüpfte, entsteht dann ein neues Quarkpaar aus dem „Nichts" heraus, wobei sich das alte Quark mit dem erzeugten Antiquark und das alte Antiquark mit dem erzeugten Quark zu zwei neuen Mesonen verbindet:

$$\text{Energie} + q\sim\bar{q} \;\rightarrow\; (q\sim\overset{\uparrow\uparrow\uparrow}{\downarrow\downarrow\downarrow}\sim\bar{q}) \;\rightarrow\; q\sim\bar{q} + q\sim\bar{q}\,.$$

---

[6] Die **leichtesten Mesonen** sind das π^+-*Meson* (Bau: $\bar{d}u$; Masse $= 0.248\,806 \times 10^{-27}$ kg), das π^--*Meson* (Bau $\bar{u}d$; Masse wie bei π^+) und das π^0-*Meson* (Bau: Superposition aus 50% $\bar{u}u$ und 50% $\bar{d}d$; Masse $= 0.240\,598 \times 10^{-27}$ kg). Die **leichtesten Baryonen** stellen das *Proton* p^+ (uud) sowie das *Neutron* n (udd) nebst zugehörigen Antiteilchen dar (Tab. 5). Die Mesonen gleichen in gewisser Beziehung dem aus einem Elektron e^- und seinem Antiteilchen e^+ aufgebauten Positronium e^-e^+ (vgl. S. 1990).

[7] Nur die **Quarkkombinationen** uud (Proton) sowie udd (Neutron) mit dem Gesamtspin 1/2, d. h. der Spinanordnung $\uparrow\downarrow\uparrow$ der einzelnen Quarks (jeweils Spin 1/2) sind stabil (Analoges gilt für $\bar{u}\bar{u}\bar{d}$ = Antiproton und $\bar{u}\bar{d}\bar{d}$ = Antineutron). So ist das Proton praktisch unbegrenzt haltbar (die *Protonen-Zerfallshalbwertszeit* wird auf 10^{30}–10^{32} s geschätzt), wogegen das freie *Neutron* durchschnittlich nach 636 s $= 10^{2{,}8}$ s in ein Proton und ein Elektron zerfällt (in kerngebundener Form können Neutronen praktisch unbegrenzt stabil sein). Alle übrigen Kombinationen von u- und d-Quarks (z. B. uuu $= \Delta^+$-Hyperon mit dem Gesamtspin 3/2 und der Spinanordnung $\uparrow\uparrow\uparrow$ der einzelnen Quarks oder $\bar{d}u = \pi^+$-Meson) oder von anderen Quarks mit u-, d- sowie anderen Quarks sind nur sehr kurzlebig (S. 1903).

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

Entsprechendes gilt für die Baryonen. Somit sind die Quarks zwar Teile eines Hadrons, die man indirekt nachweisen kann, sie lassen sich aber nicht aus ihrem Zusammenhang lösen. Folglich stellen die Hadronen als „nicht weiter zerlegbare Bestandteile des Kosmos" Elementarteilchen dar[9].

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

Alle Quarks und damit alle Hadronen nehmen an der starken Wechselwirkung – der stärksten in der Natur anzutreffenden Wechselwirkung – teil, die geladenen Quarks und Hadronen zusätzlich an der *elektromagnetischen*. Dabei sind die weiter oben diskutierten Kräfte *zwischen den Nukleonen im Atomkern*, wie sich nunmehr ergibt, nicht elementar, sondern eine Folgeerscheinung der starken Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten der Nukleonen. Man kann sie mit den bei Abständen $< 10^{-10}$ m wirksamen van der Waals-Kräften (S. 157) zwischen Molekülen vergleichen, die eine Folgeerscheinung der elektrischen Kräfte innerhalb der Atome darstellen und den Zusammenhalt der Moleküle in der kondensierten Phase bedingen. Wie diese, nehmen dementsprechend auch die bei Abständen $< 10^{-15}$ m wirksamen Nukleonenbindungskräfte sehr rasch mit dem Abstand ab.

Zum Unterschied von den Hadronen unterliegen die Leptonen nicht der starken Wechselwirkung, sondern nur der elektromagnetischen und zusätzlich der so genannten „*schwachen Wechselwirkung*", an der auch die Hadronen teilnehmen[10]. Ein Elektron kann also in das Innere eines Atomkerns hineinfliegen, ohne dass seine Bahn von der starken Wechselwirkungskraft beeinflusst würde.

1.2 Der Atomkern

1.2.1 Bauprinzip

Wie aus Tab. 6 zu ersehen ist, variiert die der Ordnungszahl eines Elements gleichzusetzende *Protonenzahl* (*Kernladungszahl*) in bisher bekannten Atomkernen zwischen 1 und 118, entsprechend der Existenz von rund 120 verschiedenen Elementen. Die obere Grenze der für Elemente möglichen Protonenzahl soll nach theoretischer Überlegung bei 175 liegen, doch dürfte man bei der Synthese neuer Elemente („*superschwere Elemente*"; vgl. S. 1977) mit den derzeit verfügbaren Methoden wenig über die Kernladungszahl 120 hinauskommen.

Wie der Tab. 6 weiter zu entnehmen ist, kann die *Neutronenzahl* bei vorgegebener Protonenzahl in *gewissen Grenzen schwanken*. Hierbei werden die *chemischen Eigenschaften des betreffenden Elements nicht mehr merklich verändert*. Denn die chemischen Eigenschaften eines Atoms hängen praktisch nur von der Elektronenhülle (s. unten) und damit von der Protonenzahl ab, sodass es für das chemische Verhalten eines Atoms gleichgültig ist, wieviele ungeladene Neutronen sich außerdem im Atomkern befinden.

Wie weiter oben besprochen, nennt man die zu einem Element gehörenden Atome (Nuklide) gleicher Kernladung und verschiedener Masse „*Isotope*"[11] und unterscheidet sie damit von den „*Isobaren*"[11], deren Atome (Nuklide) verschiedene Kernladung (Protonenzahl) aber gleiche Masse (Nukleonenzahl) aufweisen (rund 80 der im Anhang III wiedergegebenen Massenzahlen treten mehrfach auf). Neben

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

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

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

Tab. 6 Aufbau der Atomkerne.

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

a) Bei den Elementen 104–118 sind im angegebenen Neutronen- und Massenbereich nicht alle Nuklide bekannt (vgl. Fig. 187 auf S. 1983).

Tab. 7 Isotope, Isomere, Isobare, Isotone.

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

Isotopen und Isobaren unterscheidet man gemäß Tab. 7 noch „*Isotone*“[11] und „*Isomere*“[11] (bei Letzteren sind die Nukleonen des Kerns verschieden angeordnet).

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

1.2.2 Nukleonenzustände und Stabilität

Der zu *stabilen Atomkernen führende relative Gehalt an Neutronen*, die gewissermaßen als „Kittsubstanz“ den Zusammenhalt der sich gegenseitig abstoßenden, gleichgeladenen Protonen bewirken, nimmt im Mittel mit steigender Protonenzahl zu[12]. So besteht der Kern des häufigsten Wasserstoffisotops nur aus einem Proton (Protonenzahl : Neutronenzahl = $p : n = 1 : 0$). Bei den folgenden Elementen bis zur Kernladungszahl 20 (Ca) ist die Neutronenzahl etwa gleich der Protonenzahl ($p : n = 1 : 1$), so dass die relative Atommasse angenähert gleich der verdoppelten Atomnummer ist. Vom Calcium ab steigt die Neutronenzahl rascher als die Protonenzahl, so dass beispielsweise beim Mangan auf 25 Protonen 30 Neutronen ($p : n = 1 : 1.2$), beim Arsen auf 33 Protonen 42 Neutronen ($p : n = 1 : 1.3$), beim Cäsium auf 55 Protonen 78 Neutronen ($p : n = 1 : 1.4$), beim Gold auf 79 Protonen 118 Neutronen ($p : n = 1 : 1.5$) und beim Uran auf 92 Protonen 146 Neutronen ($p : n = 1 : 1.6$) entfallen.

Abweichungen vom optimalen Neutron- zu Protonverhältnis führen zu instabilen Atomkernen. Ist das Verhältnis n : p *größer* als das erwähnte optimale Verhältnis, so erfolgt im Kern ein Ausgleich in der Weise, dass ein *Kern-Neutron* in ein *Kern-Proton* übergeht[13]. Die dabei freiwerdende Energie (0.783 MeV/Teilchen = 75.55 Millionen kJ/mol) wird in Form eines negativen Elektrons e^- variabler Geschwindigkeit sowie eines „Antineutrinos“ $\bar{\nu}_e$ abgegeben[14]:

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

---

[12] Diese Zunahme der Neutronenzahl mit der Protonenzahl ist der Grund dafür, dass die Reihenfolge der Elemente nach der Kernladungszahl (Protonenzahl) – von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen (s. S. 108) – mit der Reihenfolge nach der Massenzahl (Protonen- + Neutronenzahl) übereinstimmt, so dass sich vor Kenntnis der Kernladungszahl ein Periodensystem der Elemente aufstellen ließ.

[13] Wegen der hohen Nukleonenbindungsenergie (S. 68) sind andere Kernumwandlungsprozesse wie etwa das Ausschleudern von Neutronen oder Protonen energetisch benachteiligt.

[14] Da die kinetische Energie des gebildeten negativen Elektrons (Negatrons) beobachtungsgemäß alle Werte annehmen kann, musste man schließen, dass zusätzlich ein ladungsfreies und masse- oder fast masseloses Teilchen (**Elektron-Antineutrino** $\bar{\nu}_e$) erzeugt wird, dessen kinetische Energie die des Elektrons zum Wert von 75 Millionen kJ ergänzt. In analoger Weise treten bei einer Aussendung positiver Elektronen (Positronen) wie etwa beim Zerfall von Antineutronen ($\bar{n} \rightarrow p^- + e^+ + \nu_e$) gleichzeitig **Elektron-Neutrinos** ν_e auf. Wie man heute weiß, kommt den Neutrinos eine – wenn auch *verschwindend kleine* – Masse zu (S. 1904).

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

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

Derartigen exothermen Vorgängen begegnen wir beim natürlichen radioaktiven Zerfall (S. 1882) vieler Elemente und bei der künstlichen Atomumwandlung (S. 1900) in Form der „*β-Strahlung*“ (exakter: β^--*Strahlung*). Auch das Neutron selbst (außerhalb des Atomkerns) zerfällt spontan mit einer *Halbwertszeit* (s. S. 1894) von 10.6 Minuten in ein Proton und ein Elektron sowie ein Antineutrino $\bar{\nu}_e$.

Umgekehrt kann, wenn das Verhältnis n : p kleiner als das oben erwähnte optimale Zahlenverhältnis ist, auch ein *Kern-Proton* in ein *Kern-Neutron* übergehen. In diesem Fall wird das Elektron des gerade besprochenen Vorganges „mit umgekehrtem Vorzeichen“ frei, und zwar in Form eines positiven Elektrons e^+ (Positron: s. S. 84), zudem ein Neutrino ν_e[14]:

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

Derartige Umwandlungen spielen sich aber nur bei vorheriger Energiezufuhr (1.805 MeV/Teilchen = 174.16 Millionen kJ/mol) ab und treten daher nicht bei dem freiwillig ablaufenden Zerfall der natürlich-radioaktiven Elemente, sondern nur bei dem durch Energiezufuhr erzwungenen Zerfall der künstlich-radioaktiven Elemente in Form einer β^+-*Strahlung* auf (s. S. 1909). Aus den erwähnten energetischen Gründen neigt ein Atomkern mit zu kleinem Verhältnis von Neutronen- zur Protonenzahl zur Ausstrahlung des besonders stabilen Heliumkerns ${}^4_2He^{2+}$. Man begegnet dieser Art des Kernzerfalls sowohl bei natürlichen wie bei künstlichen radioaktiven Prozessen (s. dort) in Form von „α-*Strahlung*“.

Viele Versuche sind unternommen worden, auch beim *Aufbau der Atomkerne* innere Strukturen wie beim Aufbau der Atomhüllen zu entdecken (Atomhüllen mit 2, 10, 18, 36, 54, 86 Elektronen sind besonders stabil; s. auch weiter unten). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, dass Atomkerne mit 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126 oder 184 Protonen bzw. Neutronen besonders stabil sind[15]. Man nimmt an, dass diese so genannten „*magischen Zahlen*“ energetisch bevorzugte Nukleonenschalen charakterisieren (**„Schalenmodell des Kerns“**; J. H. D. Jensen und M. Goeppert-Mayer, 1948; s. dort).

1.2.3 Durchmesser und Dichte der Atomkerne

Der Durchmesser des in guter Näherung kugelförmigen Atomkerns, der sich im Mittelpunkt des Atoms befindet und 99.95–99.98 % der gesamten Masse des Atoms verkörpert (vgl. Tab. 5), beträgt durchschnittlich nur den etwa zehntausendsten Teil (10^{-4}) des Durchmessers des Gesamtatoms, sein Volumen dementsprechend weniger als den billionsten Teil (10^{-12}) des gesamten Atomvolumens. 1000 Kubikmeter ($= 10^{12}$ mm^3) Eisen z. B. enthalten demnach weniger als 1 Kubikmillimeter Atomkerne mit einem Gewicht von rund 8000 Tonnen, während der übrige Raum von 1000 Kubikmetern, verglichen mit der Masse der Atomkerne, praktisch masseleer und nur von Kraftfeldern erfüllt ist. Der absolute Durchmesser der Atomkerne liegt in der Größenordnung von 10^{-14} m[16], der der Atome in der Größenordnung von 10^{-10} m, entsprechend einem Volumen in der Größenordnung 10^{-33} (Atomkern) bzw. 10^{-21} mm^3 (Atom). In einem Kubikmillimeter finden also 10^{33} Atomkerne bequem Platz.

Wie phantastisch groß diese Zahl ist, geht aus folgendem Zahlenbeispiel hervor: Die Zahl der seit Christi Geburt bis auf den heutigen Tag vergangenen Sekunden ist nur ein winziger Bruchteil von 10^{33}. Selbst wenn man für jede seit Beginn unserer Zeitrechnung verlaufende Sekunde einen Zeitraum von 1000 Milliarden Jahren setzt (das Alter des

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

[16] Der Durchmesser $d = 2r$ der Atomkerne variiert gemäß der Beziehung $d = 2.8 \times 10^{-15} \times \sqrt[3]{A}$ (A = Massenzahl = 1 bis ca. 260; vgl. Tab. 6) von 2.8 bis 17.6×10^{-15} m, entsprechend einem Durchschnitt von 10×10^{-15} m.

Weltalls beträgt etwa 14 Milliarden Jahre), so beträgt die Zahl der in dieser unvorstellbar langen Zeitspanne verflossenen Sekunden erst rund den tausendsten Teil (!) der in einem Kubikmillimeter unterzubringenden Zahl von 10^{33} Atomkernen. Es ist eine bewundernswerte Leistung des Physikers und Chemikers, dass er nicht nur von der Existenz solch winziger Atomkerne weiß, sondern dass er auch die zugehörigen Massen und den inneren Aufbau dieser – ihrerseits aus noch kleineren Partikeln aufgebauten – Teilchen kennt und die ihnen innewohnende Energie praktisch auszunutzen versteht (vgl. Elementumwandlung).

Aufgrund ihrer kleinen Ausdehnung weisen die Atomkerne eine unvorstellbare hohe mittlere Dichte von 2×10^{14} g/cm^3 auf (vgl. Tab. 5), entsprechend einem cm^3-Gewicht von ca. 200 Millionen Tonnen. Die Dichte ist in erster Näherung konstant. Das heißt, beim schrittweisen Einbau von Nukleonen in den Atomkern erfolgt – abgesehen von den leichteren Kernen – ein etwa gleichbleibender Raumzuwachs (vgl. hierzu: **„Tröpfchenmodell der Kerne“**, N. Bohr, 1935; s. dort).

1.3 Die Elektronenhülle

1.3.1 Bauprinzip

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

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

bzw. mit den Buchstaben des Alphabets als *„K-, L-, M-, N-Schale“* usw. bezeichnet werden. Man nahm früher mit Bohr an, dass die Elektronen in diesen Schalen planetengleich auf gegebenen „Bahnen“ um den Kern als „Sonne“ rotieren[17]. Heute ist man von diesem anschaulichen Modell notgedrungen wieder abgekommen, da es mit vielen Tatsachen in Widerspruch steht (vgl. S. 328f). Im Prinzip kann man sich aber immer noch des anschaulichen Schalenmodells bedienen, wenn man sich dabei nur dessen bewusst bleibt, dass die verschiedenen „Elektronenschalen“ lediglich bildliche Symbole für verschiedene Energiezustände der Elektronen darstellen.

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

Beim *Fortschreiten von Element zu Element* in Richtung steigender Kernladungszahlen wird nun gemäß Tab. 8 die **1. Schale** vollständig mit 2, dann die **2. Schale** vollständig mit 8 und schließlich die **3. Schale** teilweise mit 8 Elektronen besetzt, so dass also die Außenschalen von $_1$H und $_2$He *ein* und *zwei* Elektronen, die Außenschalen von $_3$Li bis $_{10}$Ne sowie $_{11}$Na

[17] Nach dem von N. Bohr entwickelten **„Bohr'schen Atommodell“** sind nur solche Bahnen vom Radius r „erlaubt“ (*„stationäre Elektronenzustände“*), für die der Drehimpuls $m \cdot v \cdot r$ des Elektrons (m = Masse, v = Geschwindigkeit) gleich $h/2\pi$ (h = Plancksches Wirkungsquantum) oder einem ganzen Vielfachen davon ist (*„Impulsquantelung“* des Bohrschen Atommodells). Nur so ließ sich das Atom-Linienspektrum des Wasserstoffs deuten (s. dort). So sollte z. B. im Wasserstoffatom das Elektron den Kern im Grundzustand in einem Abstand von 0.529 Å mit einer unvorstellbar großen Geschwindigkeit von 2180 km/s rund 10^{15} mal je Sekunde auf einer Kreisbahn umlaufen, da dann die Zentrifugalkraft $m \cdot v^2/r$ des umlaufenden Elektrons auf seiner festgelegten Bahn die Coulombsche (elektrostatische) Anziehungskraft e^2/r^2 des Kerns auf das Elektron (e = Elementarladung) kompensiert. Das Wasserstoffatom besitzt damit die Gestalt einer Kreisscheibe (*„Scheibenmodell“* des Wasserstoffs). Hierzu und zu den Einwendungen gegen das Bohrsche Atommodell vgl. S. 328.

bis $_{18}$Ar *ein* bis *acht* Elektronen enthalten. Mit den nach $_{18}$Ar stehenden Elementen $_{19}$K und $_{20}$Ca erfolgt dann zunächst keine weitere Vervollständigung der 3. Schale, die mit 8 Elektronen beim Edelgas Argon offensichtlich eine *stabile Zwischenstufe* erreicht hat, sondern es beginnt der Ausbau der **4. Schale** mit *ein* und *zwei* Elektronen. Erst dann wird die 3. Schale mit den in Tab. 8 an der Stelle des gestrichelten Pfeils ausgelassenen 10 Übergangselementen (Kernladungszahlen 21 bis 30) vervollständigt. Die Hauptgruppenelemente $_{31}$Ga bis $_{36}$Kr setzen dann die begonnene Auffüllung der 4. Schale mit *drei* bis *acht* Elektronen (stabile Zwischenstufe) fort. In analoger Weise erfolgt mit den nach den Edelgasen $_{36}$Kr, $_{54}$Xe sowie $_{86}$Rn stehenden Alkali- und Erdalkalimetallen – vor der Vervollständigung ihrer (4., 5., 6.) Außenschale – eine Besetzung der nächsten (5., 6., 7.) Schale mit *ein* und *zwei* Elektronen, die – nach Überspringen der Übergangselemente (Auffüllung innerer Schalen mit Elektronen) – mit den Hauptgruppenelementen $_{49}$In, $_{81}$Tl sowie $_{113}$Eka-Tl (S. 1977)[18] fortgeführt wird und bei den Edelgasen $_{54}$Xe, $_{86}$Rn sowie $_{118}$Eka-Rn (S. 1977)[18] mit der stabilen Zwischenanordnung von 8 Elektronen ihren vorläufigen Abschluss findet.

Periodensystem. Vergleicht man die *Elektronenanordnungen* in der Außenschale der Atome mit dem auf Grund des *chemischen Verhaltens* der Elemente aufgestellten „*Gekürzten Periodensystem*“ (S. 71), so stellt man fest, dass die zu einer *Gruppe* des Systems gehörenden, also chemisch einander ähnlichen Glieder jeweils die *gleiche Zahl von „Außenelektronen“* aufweisen. Daraus geht hervor, dass die *chemischen Eigenschaften* der Atome und damit auch der aus diesen Atomen aufgebauten Elemente in der Hauptsache durch die in der *äußersten* Elektronenschale enthaltenen Elektronen bedingt werden. Die *graduellen Abstufungen* der Elemente innerhalb einer solchen Gruppe beruhen auf der Verschiedenheit von Zahl und Bau der *inneren* Schalen und dem dadurch gegebenen unterschiedlichen Radius (s. unten) der äußersten Schale.

Da die Zahl der Außenelektronen nur zwischen 1 und 8 variiert, gibt es auch nur *acht große Gruppen* von Elementen. Die auf Grund der chemischen Eigenschaften vollzogene Einordnung der Elemente in 8 Hauptgruppen eines Periodensystems findet also durch die Lehre vom Atombau ihre theoretische Erklärung. Damit gewinnen zugleich auch die dort nur zur Gruppen-, Perioden- und Atom-Numerierung benutzten Zahlen eine tiefere Bedeutung. Die über und unter einer senkrechten *Gruppe* stehende römische Zahl stellt nicht einfach nur die *Gruppennummer* der betreffenden Elementfamilie dar, sondern gibt zugleich die *Zahl der Außenelektronen* in den Atomen dieser Gruppe wieder. Die links und rechts neben einer waagrechten *Periode* angegebene arabische Zahl bedeutet nicht einfach nur die *Periodennummer* der betreffenden Elementreihe, sondern gibt zugleich an, *in der wievielten Elektronenschale* sich die durch die römische Gruppenziffer angegebene Anzahl von Außenelektronen befindet. Die über jedem Elementsymbol verzeichnete Ordnungszahl schließlich stellt wie bereits erwähnt (S. 61) nicht einfach nur die *Atomnummer* des betreffenden Elements dar, sondern gibt zugleich die Zahl der Kernladungen und damit auch die *Gesamtzahl der Elektronen* in der Atomhülle wieder. So lässt sich aus dem Gekürzten Periodensystem ohne weiteres ablesen, dass z. B. das Strontium 2 Außenelektronen in der 5. Schale bei einer Gesamtzahl von 38 und das Chlor 7 Außenelektronen in der 3. Schale bei einer Gesamtzahl von 17 Elektronen besitzt.

Die Elektronenanordnung der Hauptgruppenelemente erklärt auch, warum Alkalimetall-Ionen stets *einfach*, Erdalkalimetall-Ionen *zweifach positiv* geladen sind, während Halogenid-Ionen umgekehrt im *einfach*-, Chalkogenid-Ionen im *zweifach-negativen* Zustand existieren. Da Alkali- bzw. Erdalkalimetalle ein bzw. zwei Elektronen mehr, Halogene bzw. Chalkogene ein bzw. zwei Elektronen weniger als ein Edelgas in der Außenschale besitzen, erreichen sie nach Abgabe bzw. Aufnahme von ein bzw. zwei

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

Elektronen eine Außenschale mit 8 Elektronen („*Achterschale*“, „*Oktettschale*“), die gemäß dem oben Besprochenen eine besonders stabile Zwischenstufe der Elektronenanordnung darstellt. Entsprechend der hohen Abgabetendenz der Alkalimetalle und Aufnahmetendenz der Halogene für Elektronen, sind die Ionisierungsenergien ersterer Elemente besonders niedrig und die Elektronenaffinitäten letzterer Elemente besonders negativ.

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

1.3.2 Elektronenkonfiguration und Stabilität

Einelektronenzustände

Gemäß dem weiter oben Besprochenen sind Elektronenhüllen mit „*Edelgaskonfiguration*“ von 2 (He), 10 (Ne), 18 (Ar), 36 (Kr), 54 (Xe) und 86 (Rn) Elektronen als besonders *beständige Anordnungen* zu betrachten. Dies folgt auch eindrucksvoll aus dem Gang der *Elementionisierungsenergien* und *-elektronenaffinitäten* (vgl. Fig. 96, S. 308), wonach für die Ionisierung der Edelgasatome besonders *hohe* Energien benötigt werden und für deren Beladung mit Elektronen sogar Energien aufzuwenden sind. Nun enthalten aber die Außenelektronenschalen der Edelgasatome zwei (He) bzw. acht Elektronen (Ne – Rn) und stellen somit im Falle von Ar, Kr, Xe und Rn noch keine mit Elektronen abgeschlossene Schalen dar (s. oben). Dieser Befund legt – ähnlich wie der Gang der Einordnung von Elektronen in eine bestimmte Hauptschale von Elementen steigender Ordnungszahl (s. oben) – den Gedanken nahe, dass *stabile Zwischenstufen* der Schalenbesetzungen mit Elektronen existieren, was auf eine Unterteilung der Elektronen-Hauptschalen in Unterschalen (Nebenschalen) deutet.

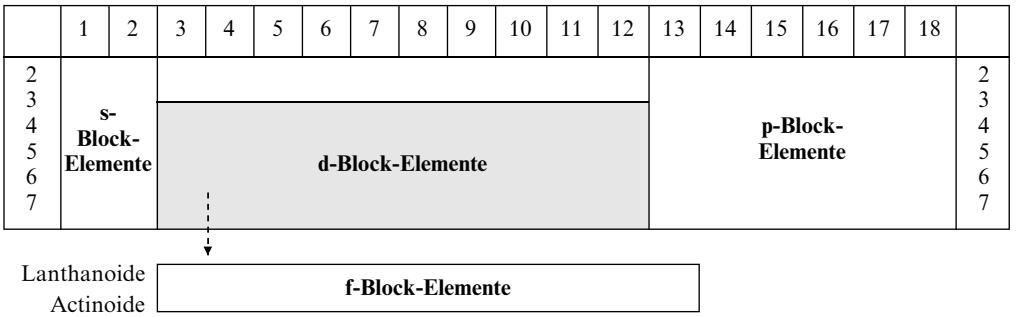
Nebenschalen. In der Tat lassen sich bei einer Elektronenschale der „*Hauptquantenzahl*“ n (s. oben) jeweils n Unterschalen (**Nebenschalen**), charakterisiert durch die ganzzahligen

$$\textbf{Nebenquantenzahlen } \boldsymbol{l} = 0, 1, 2, 3, \ldots n-1$$

unterscheiden, welche wie im Falle der Hauptschalen lediglich bildliche Symbole für die verschiedenen Energiezustände der Elektronen darstellen. Da l ein Maß für den Bahndrehimpuls der in den betreffenden Nebenschalen untergebrachten Elektronen ist, spricht man auch von „*Bahndrehimpulsquantenzahlen*“ („*Bahnquantenzahlen*“). Darüber hinaus bezeichnet man Nebenschalen der Bahnquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3$ usw. auch als **s-**, **p-**, **d-**, **f-**Nebenschalen (-Zustände) usw. (vgl. hierzu S. 330)[19]. Jede Nebenschale vermag dabei maximal $4l + 2$ Elektronen aufzunehmen, also die s-Schale ($l = 0$) maximal *zwei*, die p-Schale ($l = 1$) *sechs*, die d-Schale ($l = 2$) *zehn* und die f-Schale ($l = 3$) *vierzehn* Elektronen. Somit kann die „1. Hauptschale“ zwei „s-*Elektronen*“ der Nebenquantenzahl $l = 0$ aufnehmen, während bei den 8 Elektronen der „2. Hauptschale“ zwischen zwei „s-*Elektronen*“ (Elektronen der Nebenquantenzahl $l = 0$) und sechs „p-*Elektronen*“ (Elektronen der Nebenquantenzahl $l = 1$) zu unterscheiden ist, indem sich die 8 Elektronen auf zwei Nebenschalen, nämlich einer mit 2 Elektronen abgesättigten s-Schale und einer mit 6 Elektronen abgesättigten p-Schale verteilen. In analoger Weise sind die 18 Elektronen der „3. Hauptschale“ auf je eine s-, p- und d-Ne-

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

Tab. 8 Zuordnung der Elemente (ohne H, He) im Langperiodensystem zu solchen des s-, p-, d- und f-Blocks.



benschale, die 32 Elektronen der „4. Hauptschale" auf je eine s-, p-, d- und f-Nebenschale verteilt.

Je nachdem die mit steigender Ordnungszahl der Elemente neu hinzukommenden Elektronen eine s-, p-, d- oder f-Nebenschale besetzen, zählt man das betreffende Element im Sinne der Tab. 8 zu den Elementen des **„s-Blocks"** (Elemente der I. und II. Hauptgruppe, d.h. der 1. und 2. Gruppe), **„p-Blocks"** (Elemente der III.–VIII. Hauptgruppe, d.h. der 13.–18. Gruppe), **„d-Blocks"** (äußere Übergangselemente, d.h. der 3.–12. Gruppe) bzw. **„f-Blocks"** (innere Übergangselemente = Lanthanoide, Actinoide). Hierbei stellen die Elemente des s-, d- und f-Blocks durchwegs Metalle dar, wogegen die Elemente des p-Blocks teils Metalle (Elemente auf der linken bzw. unteren Seite des Blocks) oder Nichtmetalle (Elemente auf der rechten bzw. oberen Seite des Blocks) sind.

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

Bei einem gegebenen Atom kommt nun einem Elektron *in jeder Nebenschale* ein ganz bestimmter **Energiegehalt** zu. Man definiert diesen Energiebetrag als die beim Einfangen des aus „unendlicher" Entfernung kommenden – Elektrons in der betreffenden Nebenschale freiwerdende Energie. Sie entspricht dem negativen Betrag der – experimentell zugänglichen – Ionisierungsenergie des Elektrons[20].

Wie der Tab. 9 zu entnehmen ist, verringert sich die durch Elektroneneinfang abgegebene Energie sowohl bei Besetzung von Nebenschalen *zunehmender Haupt-*, aber *gleicher Nebenquantenzahl*, als auch bei Besetzung von Nebenschalen *gleicher Haupt-*, aber *zunehmender Nebenquantenzahl*. Der Energiegehalt der Atomelektronen *wächst* also in der Reihenfolge 1s-, 2s-, 3s … oder 2p-, 3p-, 4p- … oder 3d-, 4d-, 5d-Elektron bzw. in der Reihenfolge ns-, np-, nd-, nf- … Elektron[21]. Dieser Sachverhalt ist in Fig. 31,

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

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

Tab. 9 Ionisierungsenergien (= negative Energiegehalte) in eV von Atomelektronen einiger Hauptgruppenelemente in verschiedenen s-, p- und d-Zuständen.

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

welche die durch waagrechte Striche („*Niveaus*“) symbolisierten Energiegehalte der Atomelektronen wiedergibt, bildlich veranschaulicht. Ihr ist zu entnehmen, dass beispielsweise s-Zustände der Hauptquantenzahl n energetisch etwas günstiger liegen als die d-Zustände der Hauptquantenzahl $n-1$. Infolgedessen besetzen in Übereinstimmung mit dem weiter oben Besprochenen die mit steigender Ordnungszahl der Elemente nach den Edelgasen der 3.–6. Periode (Ar, Kr, Xe bzw. Rn) neu hinzukommenden Elektronen zunächst die 4s-, 5s, 6s- bzw. 7s-Unterschale, bevor ein weiterer Ausbau der bereits teilweise besetzten 3., 4., 5. bzw. 6. Hauptschale (Konfiguration s^2p^6) erfolgt. Bezüglich weiterer Einzelheiten des als **Aufbauprinzip** bezeichneten schrittweisen Elektroneneinbaus in die Haupt- und Nebenschalen der Atome im Grundzustand vgl. S. 299, 1303, 1877.

Die **Bindungsstärke eines Elektrons** der *negativen* Atomhülle an den *positiven* Atomkern wächst 1. mit *zunehmender Kernladung*, 2. mit dem in Richtung kleiner werdender Hauptquantenzahlen *abnehmenden Abstand* des Elektrons vom Kern (vgl. S. 330f) sowie 3. mit *abnehmender Abschirmung* der Kernladung durch die anderen Elektronen der Hülle[22] (für Beispiele vgl. Tab. 9).

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

Orbitale. Jede Nebenschale der Nebenquantenzahl l kann nun ihrerseits nochmals in $2l+1$ *energiegleiche*, als **Orbitale**[23] bezeichnete Zustände (vgl. S. 332), charakterisiert durch die ganzzahligen

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

[22] Letztere verringern die *wahre* Kernladung Z auf den für das betrachtete Elektron wirksamen Wert $Z-\alpha$ (= **effektive Kernladung**; α = Abschirmungskonstante des betrachteten Elektrons; s. auch Atomspektren S. 105 u. 107 sowie Atomorbitale S. 332f).

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

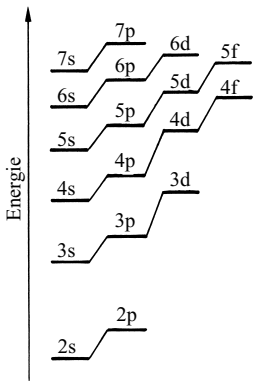


Fig. 31 Energieniveau-Schema der s-, p-, d-, f-Atomzustände (nicht maßstäblich; 1s nicht berücksichtigt).

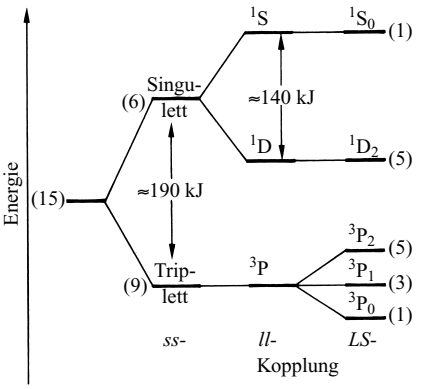


Fig. 32 Kopplungs- und Termschema des Kohlenstoffatoms (p^2-Konfiguration). In Klammern: Anzahl der Zustände.

unterteilt werden. Die „1. Hauptschale" ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$) beinhaltet damit nur *ein* s-Orbital, die „2. Hauptschale" ($n = 2$, $l = 0$ bzw. 1 ($m_l = +1, 0, -1$)) *ein* s-Orbital und *drei* p-Orbitale, die „3. Hauptschale" ($n = 3$, $l = 0$, 1 bzw. 2 ($m_l = +2, +1, 0, -1, -2$)) *ein* s-Orbital, *drei* p-Orbitale und *fünf* d-Orbitale, die „4. Hauptschale" *ein* s-, *drei* p-, *fünf* d- und *sieben* f-Orbitale[24]. Somit ergeben sich, wie abzuleiten ist, für jede n-te Schale n^2 Orbitale.

Jedes Orbital kann seinerseits 2 Elektronen von entgegengesetztem *Spin*, charakterisiert durch die

magnetischen Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$,

aufnehmen. Die Existenz eines durch die

Spinquantenzahl s $= \frac{1}{2}$

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

Nach dem auf S. 346 näher erläuterten **„Pauli-Prinzip"** können nun zwei Elektronen eines Atoms nie die gleichen vier Quantenzahlen n, l, m_l und m_s besitzen[25]. Jedes *Orbital* (charakterisiert durch n, l, m_l) kann somit maximal *zwei* Elektronen aufnehmen, die jedoch *entgegengesetzten Spin* aufweisen müssen. Da jede n-te Schale n^2-Orbitale beinhaltet, ergibt sich also in Übereinstimmung mit dem weiter oben Gesagten die maximale Elektronenzahl einer Schale der Hauptquantenzahl n zu $2 \cdot n^2$.

[24] Die drei p-Orbitale werden auch als p_x-, p_y- und p_z-Orbital bezeichnet (S. 333), die fünf d-Orbitale als $d_{x^2-y^2}$-, d_{z^2}-, d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-Orbital (S. 334), die sieben f-Orbitale als $f_{z(x^2-y^2)}$-, $f_{x(y^2-z^2)}$-, $f_{y(x^2-z^2)}$-, f_{z^3}-, f_{x^3}-, f_{y^3}-, f_{xyz}-Orbitale.

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

Die Einordnung der Elektronen in die Orbitale regelt nun das **„Prinzip der größten Multiplizität“** („*1. Hund'sche Regel*“; Näheres vgl. weiter unten), wonach die mit steigender Ordnungszahl der Elemente neu hinzutretenden Elektronen jedes Orbital einer Unterschale erst *einzeln* besetzen, bevor die *paarige* Einordnung der Elektronen beginnt. Demgemäß erfolgt die fortschreitende Besetzung der Orbitale der 2. Hauptgruppe so, dass nach Auffüllung des energieärmeren s-Orbitals mit 2 Elektronen die nachfolgenden Elektronen jedes der drei energiereicheren, aber untereinander energieentarteten[26] p-Orbitale zunächst einmal einfach, dann doppelt besetzen. So verteilen sich z. B. die 5 Außenelektronen des „Stickstoffs“ derart, dass 2 Elektronen ein s-Orbital und je 1 Elektron in den drei p-Orbitalen enthalten sind, während von den 6 Außenelektronen des „Sauerstoffs“ 2 das s-. 2 weitere das erste p-Orbital und die 2 verbleibenden je eines der beiden restlichen p-Orbitale besetzen.

Die Atomelektronenkonfigurationen lassen sich bildlich dadurch *veranschaulichen*, dass man die einzelnen *Orbitale* durch *Kästchen* □ (oder auch Kreise ○) symbolisiert. In letztere trägt man dann – entsprechend der Elektronenbesetzung des betreffenden Orbitals – 0, 1 oder 2 durch Pfeile ↑ gekennzeichnete Elektronen ein. In entgegengesetzte Richtung weisende Pfeile beziehen sich dabei auf Elektronen unterschiedlichen Spins. Die Elektronenkonfiguration von Elementen der 2. Periode lassen sich demgemäß bei Berücksichtigung des Aufbau- und Multiplizitäts-Prinzips wie in Fig. 33 darstellen:

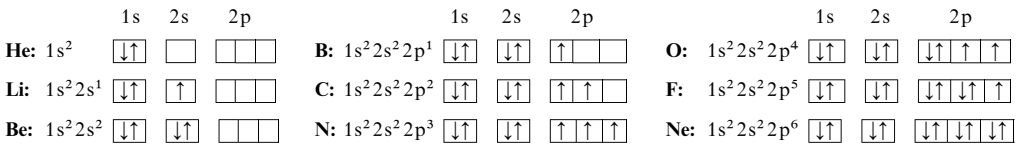
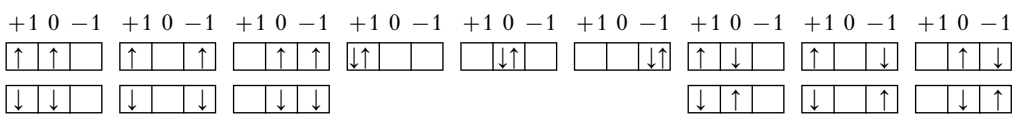


Fig. 33 Elektronenkonfigurationen der Elemente der 2. Periode.

Aus der 1. Hund'schen Regel folgt, dass der **Energiegehalt** eines Nebenschalenelektrons bei *paariger* Einordnung *weniger negativ* ist als bei ungepaarter. Dies lässt sich anschaulich mit der gegenseitigen *elektrostatischen Abstoßung* der Elektronen erklären, die *größer* ist, wenn zwei Elektronen das *gleiche Orbital* (den gleichen „bahnartigen Zustand“[23]) besetzen, und *kleiner* ist, wenn sie sich in *unterschiedliche Orbitale* einer bestimmten Unterschale einordnen. Aufgrund der geringeren „*Elektronenwechselwirkung*“ ist die Besetzung der Orbitale einer Nebenschale (p, d, f) mit jeweils nur einem statt zwei Elektronen demgemäß energetisch günstiger. Erst wenn alle Orbitale einer Nebenschale mit je einem Elektron gefüllt sind („*halbbesetzte Nebenschale*“) beginnt die etwas energieaufwendigere paarige Einordnung der Elektronen. Mithin stellen nicht nur mit Elektronen *vollbesetzte*, sondern auch mit Elektronen *halbbesetzte* Nebenschalen energetisch *ausgezeichnete Elektronenanordnungen* dar (vgl. hierzu Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten, S. 308).

Mehrelektronenzustände

Sind Nebenschalen eines Atoms nicht vollständig mit Elektronen besetzt, also nicht p^6-, d^{10}-, f^{14}-konfiguriert, so bestehen ersichtlicherweise *mehrere Möglichkeiten der Elektroneneinordnung* in die einzelnen Orbitale der betreffenden Nebenschale. Zum Beispiel lassen sich in Kohlenstoffatomen (p^2-Außenelektronenkonfiguration) die zwei p-Elektronen wie folgt auf die drei p-Orbitale ($m_l = +1, 0, -1$) verteilen:



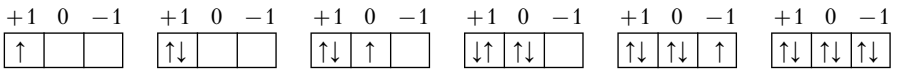
Aufgrund der Kopplungen von Elektronenbahnen und -spins kommt den einzelnen Anordnungen („*Mikrozuständen*“) zum Teil verschiedene Energie zu. Beispielsweise führt, wie oben abgeleitet wurde, die

[26] Von „*Entartung*“ spricht man, wenn mehrere Orbitale zwar *verschiedene Quantenzahlen*, aber *gleiche Energie* haben.

Spinwechselwirkung zu energieärmeren Zuständen mit ungepaarten und energiereicheren mit gepaarten Elektronen einer Nebenschale. Mithin kann eine bestimmte Elektronenkonfiguration (z. B. $1s^2 2s^2 2p^2$ im Falle von Kohlenstoffatomen) zu mehreren energetisch unterschiedlichen „*Gesamtzuständen*" (**Termen**[27]) führen. Ähnlich wie man den Zustand eines Atomelektrons (Einelektronenzustand) durch verschiedene Quantenzahlen (z. B. l und s) festlegt, charakterisiert man Terme (Mehrelektronenzustände) einer bestimmten Elektronenkonfiguration leichter bis mittelschwerer Atome (etwa bis zu den Lanthanoiden, s. unten) nach A. S. Russell und F. A. Saunders („*Russell-Saunders-Kopplung*", „*LS-Kopplung*") durch die **Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen** $\boldsymbol{L}$ sowie die **Gesamt-Spinquantenzahlen** $\boldsymbol{S}$, die zu **Termsymbolen** $\boldsymbol{^{2S+1}L}$ zusammengefasst werden (vgl. Tab. 10). Die Spin-Spin-Wechselwirkung führt dabei insgesamt zu einer etwas größeren Energieaufspaltung als die Bahn-Bahn-Wechselwirkung.

Spin-Spin-Kopplung. Die *Gesamt-Spinquantenzahl* S ergibt sich in einfacher Weise als Summe der Spinquantenzahlen $s = +{}^1/_2$ ungepaarter Elektronen einer Atomhülle und kann demnach die Werte $S = 0$, ${}^1/_2$, 1, ${}^3/_2$, 2 usw. annehmen, je nachdem, ob die Elektronenhülle 0, 1, 2, 3, 4 ungepaarte Elektronen usw. aufweist. Für einen gegebenen Wert von S gibt es $2S + 1$ entartete Spinzustände („*Spinmultiplizität*"), charakterisiert durch die *magnetischen Gesamt-Spinquantenzahlen* $M_S = S, S-1, S-2, \ldots, -S$ (die M_S-Werte stellen zugleich die Summe der m_s-Werte der Einzelelektronen dar). Die aus $S = {}^1/_2, 1, {}^3/_2, 2 \ldots$ usw. hervorgehenden Spinmultiplizitäten $2S+1$ werden als „*Singulett*", „*Dublett*", „*Triplett*", „*Quartett*", „*Quintett*" bezeichnet. Im Falle von C-Atomen (p^2-Konfiguration) sind z. B. Mikrozustände mit keinem ungepaarten Elektron ($S = 0$; Singulettzustand) sowie mit zwei ungepaarten Elektronen ($S = 1$; Triplettzustand) in der p-Nebenschale möglich, wobei der Triplettzustand im Sinne des oben Besprochenen energieärmer ist als der Singulettzustand (Energieaufspaltung ca. 190 kJ/mol; vgl. Fig. 32, S. 95).

Bahn-Bahn-Kopplung. Die *Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen* L möglicher Zustände einer Konfiguration mit x-Elektronen in einer Schale der Nebenquantenzahl l beträgt $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \ldots$ oder gleichbedeutend $L =$ S, P, D, F, G, H, I …[28]. Das Ende der Zahlen- bzw. Buchstabenreihe (Zustand mit dem höchsten L-Wert) ergibt sich, wenn man im Kästchendiagramm einer Nebenschale l die Elektronen der Reihe nach von links nach rechts – und zwar jeweils doppelt in die einzelnen, nach abnehmenden m_l-Werten angeordneten Kästchen füllt und dann die den Elektronen zukommenden m_l-Werte addiert. Hiernach lauten die Terme mit den höchsten L-Werten für Atome mit teilbesetzter p^x-Nebenschale ($m_l = +1\ \ 0\ \ -1$):



$p^1 \triangleq$ P $\quad p^2 \triangleq$ D $\quad p^3 \triangleq$ D $\quad p^4 \triangleq$ D $\quad p^5 \triangleq$ P $\quad p^6 \triangleq$ S

Für einen gegebenen Wert von L existieren jeweils $2L + 1$ entartete Bahnzustände, charakterisiert durch die *magnetischen Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen* $M_L = L, L-1, L-2, \ldots 0 \ldots -L$ (die M_L-Werte stellen zugleich die Summe der m_l-Werte der Einzelelektronen dar). Im Falle des C-Atoms (p^2-Konfiguration) führt die Bahnkopplung der beiden p-Elektronen (l jeweils 1, d. h. $L_{max} = 2$) z. B. zu drei Zuständen mit Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen $L = 0, 1, 2$, nämlich zu einem S-, P- und D-Zustand. Es lässt sich bei einiger Übung aus den Mikrozuständen der p^2-Konfiguration (s. oben) ableiten, dass der S-Zustand und die D-Zustände nur als Singuletts (1 bzw. 5 Mikrozustände), die P-Zustände nur als Tripletts (9 Mikrozustände) existieren: $^{2S+1}L = {}^1$S, ^{1}D, ^{3}P (gesprochen: Singulett-S, Singulett-D, Triplett-P)[29]. Durch die Bahnwechselwirkungen werden somit die Singulett-Zustände des C-Atoms energetisch aufgespalten (um ca. 140 kJ/mol), und zwar in einen energieärmeren ^{1}D- und energiereicheren ^{1}S-Zustand (vgl. Fig. 32, S. 95). In Tab. 10 sind die möglichen Russel-Saunders-Terme für s^x-, p^x- und d^x-Elektronenkonfigurationen zusammengestellt.

---

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

[28] Der Buchstabe S wird sowohl als Symbol für $L =$ O (nicht kursiv) als auch als Symbol für den Gesamtspin der Elektronenhülle (kursiv) verwendet. Bezüglich der Bedeutung der Buchstaben S, P, D, F… vgl. Anm.[19].

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

Tab. 10 Russel-Saunders-Terme (RS-Terme, LS-Terme) für s^x-, p^x- und d^x-Elektronenkonfigurationen, geordnet nach steigender Energie.

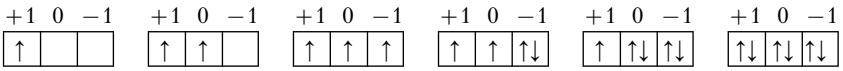
$\mathbf{s}^{0,2}$: ^1S	$\mathbf{d}^{0,10}$: ^1S
$\mathbf{s}^1$: ^3S	$\mathbf{d}^{1,9}$: ^2D
$\mathbf{p}^{0,6}$: ^1S	$\mathbf{d}^{2,8}$: ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
$\mathbf{p}^{1,5}$: ^2P	$\mathbf{d}^{3,7}$: ^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P
$\mathbf{p}^{2,4}$: ^3P, ^1D, ^1S	$\mathbf{d}^{4,6}$: ^5D,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

Spin-Bahn-Kopplung. Jeder durch S und L charakterisierte Term spaltet als Folge einer Kopplung des Gesamt-Spins und Gesamt-Bahndrehimpulses in $2S+1$ energetisch nur wenig voneinander unterschiedene Unterterme auf („Spinmultiplizität des Terms"), charakterisiert durch die „*Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen*" („*Innere Quantenzahlen*") J. Letztere ergeben sich als Summen der Quantenzahlen L und M_S mit ganzen bzw. halbzahligen Werten von $M_S = +S$ bis $M_S = -S$ und werden als Indices am Termsymbol angefügt: $^{2S+1}L_J$. Jeder so charakterisierte Unterterm beinhaltet $2J+1$ energiegleiche Niveaus. Im Falle des C-Atoms führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung naturgemäß zu keiner Energieaufspaltung der Singulett-Terme (Spinmultiplizität = 1), während der ^3P-Term (Spinmultiplizität = 3) die Unterterme $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ liefert, wobei der $^3P_1$-Term (3 Niveaus) um 0.2 kJ/mol, der $^3P_2$-Term (5 Niveaus) um 0.5 kJ/mol, der $^1D_2$-Term (5 Niveaus) um 122 kJ/mol und $^1S_0$-Term (1 Niveau) um 259 kJ/mol energiereicher ist als der $^3P_0$-Term (1 Niveau) (vgl. Fig. 32, S. 95).

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

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

2. Bei Termen einer Konfiguration mit der gleichen höchsten Multiplizität liegt der Term mit dem *höchsten Drehimpuls* (d. h. dem höchsten L-Wert) energetisch am tiefsten. Gemäß der 2. Hund'schen Regel erhält man bei Berücksichtigung des Prinzips der größten Multiplizität (1. Hund'sche Regel) den energieärmsten Term („LS-*Grundterm*") einer Elektronenkonfiguration, indem man einen Mikrozustand der mit Elektronen teilweise besetzten Nebenschale mit maximalem Gesamt-Spin- und Gesamt-Bahndrehimpuls bildet (voll besetzte Nebenschalen müssen nicht berücksichtigt werden, weil sich die Elektronendrehimpulse kompensieren). Beide Bedingungen sind automatisch erfüllt, wenn man im Kästchendiagramm einer Nebenschale l die Elektronen der Reihe nach von links nach rechts erst einzeln mit gleichem Spin, dann doppelt mit gepaartem Spin in die einzelnen, nach abnehmenden m_l-Werten angeordneten Kästchen füllt (Bestimmung von S durch Addition von m_s, von L durch Addition von m_l, der Multiplizität gemäß $2S+1$). Hiernach lauten die LS-Grundterme für Atome mit teilbesetzter p^x-Nebenschale ($m_l = +1\ \ 0\ \ -1$)[35]:



$p^1 \triangleq {}^2P$ $p^2 \triangleq {}^3P$ $p^3 \triangleq {}^4S$ $p^4 \triangleq {}^3P$ $p^5 \triangleq {}^2P$ $p^6 \triangleq {}^1S$

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

Die mithilfe der drei Hund'schen Regeln leicht ermittelbaren *Terme der Elementatome* im Normalzustand sind in den Tab. 43, 96, 151 (S. 300, 1194, 1720) in der Spalte „Elektronenkonfiguration" wiedergegeben.

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

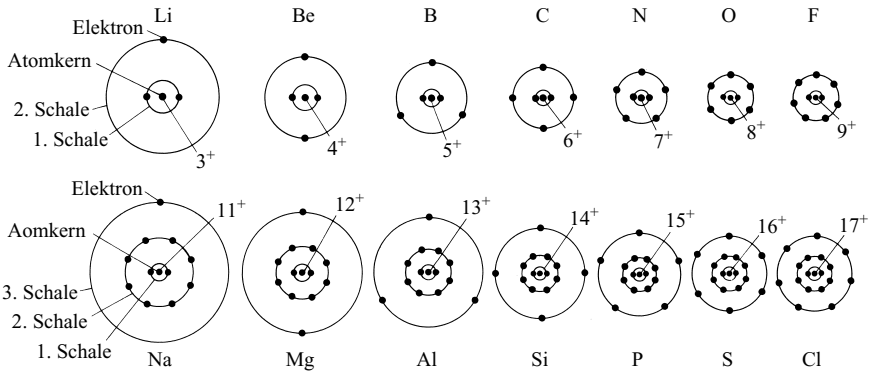


Fig. 34 Elektronenschalen und relative Atomradien der Elemente Lithium bis Chlor.

1.3.3 Durchmesser von Atomen und Atomionen

Fig. 34 gibt die Elektronenverteilung für die Elemente Lithium bis Fluor sowie Natrium bis Chlor bildlich wieder. Wir sehen daraus, dass innerhalb einer waagrechten *Elementperiode* der Atomdurchmesser entsprechend der wachsenden Anziehung des positiven Kerns auf die negative Elektronenhülle mit steigender Kernladung abnimmt (Li > Be > B usw.). Innerhalb einer senkrechten *Elementgruppe* nimmt dagegen der Atomdurchmesser mit steigender Kernladung zu (Li < Na < K usw.), weil beim Fortschreiten von einem zum nächsten Gruppenglied eine neue Elektronenschale hinzukommt. Die *halben* Atomdurchmesser, die so genannten „*van der Waals-Radien*" der Atome betragen ca. 1–3 Å (vgl. Tab. 11).

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

Tab. 11 Van-der-Waals-Radien (Å) einiger Nichtmetalle und Metalle.

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

Wir haben uns bisher im Wesentlichen mit dem Aufbau der Elektronenhülle des jeweils *stabilsten* Atomzustandes beschäftigt. Es existieren jedoch immer auch andere, energetisch *weniger stabile* Elektronenanordnungen der Atome. Wir wollen uns nunmehr den durch *Lichtwechselwirkung mit den Atomen* induzierten Übergängen zwischen den einzelnen Atomelektronenkonfigurationen zuwenden.

2 Atomspektren

2.1 Die Bausteine des Lichts. Der Photonenbegriff

Wie wir heute wissen, reagiert nicht nur die Materie sondern auch die Energie in Form von kleinsten, nicht weiter teilbaren Teilchen („*Quanten*"). Als „Atom" der potentiellen elektrischen Energie haben wir beispielsweise die Größe

$$\boxed{E = e \cdot U} \tag{1}$$

zu betrachten, in der e die „*Elementarladung*" ($= 1.602177 \times 10^{-19}$ C), d.h. das „Atom" der Elektrizitätsmenge (vgl. S. 60) und U die angelegte elektrische *Spannung* (Potentialdifferenz) darstellt[30].

Die elektrische Energie kommt also wie die Materie in verschieden großen („leichteren" und „schwereren") Quanten $e \cdot U$ vor, deren Energiebetrag der angelegten Spannung U proportional ist. „1 mol" elektrische Energie wird durch die Größe $N_A \cdot e \cdot U$ (N_A = Avogadro'sche Konstante $= 6.022136 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$) wiedergegeben, in der man die molare Elektrizitätsmenge $N_A \cdot e$ auch als 1 Faraday F bezeichnet, benannt nach dem englischen Naturforscher Michael Faraday (1791–1867): $F = N_A \cdot e = 96485\,\mathrm{C/mol}$.

Die Energiequanten der elektromagnetischen Strahlung, also z.B. des Lichts (Strahlungsenergie), welche „*Photonen*"[31] oder „*Lichtquanten*" (Symbol γ) genannt werden, sind durch die Gleichung

$$\boxed{E = h \cdot \nu} \tag{2}$$

definiert, wobei h das **„Planck'sche Wirkungsquantum"** (benannt nach dem deutschen Physiker Max Planck, 1858–1947) ein Proportionalitätsfaktor mit der Einheit einer „Wirkung" (Energie × Zeit) und ν die Frequenz[32] des betreffenden Lichts darstellt. Soll dabei E in Joule ausgedrückt werden, so hat h den Wert 6.626076×10^{-34} Js. „1 mol" Licht wird durch die Größe $N_A \cdot h \cdot \nu$ (N_A = Avogadro'sche Konstante $= 6.022136 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$) wiedergegeben, in der man die Größe $N_A \cdot h$ auch als 1 Einstein [E] ($= 3.990313 \times 10^{-10}$ Js) bezeichnet, benannt nach dem deutschen Physiker Albert Einstein (1879–1955)[33].

---

[30] Misst man e in Coulomb [C] oder in mol e [F], die Spannung in Volt, so ergibt sich die elektrische Energie als Produkt beider Maßeinheiten in Coulomb × Volt = Joule [J] oder Faraday × Volt = Joule/mol.

[31] Der Name Photon – von phos (griech.) = Licht – stammt von G.N. Lewis (1926).

[32] Die **Frequenz** (Schwingungszahl) ν eines einfarbigen („*monochromatischen*") Lichts hängt mit dessen **Wellenlänge** durch die Beziehung $\nu \cdot \lambda = c$ (c = Lichtgeschwindigkeit $= 2.997924 \times 10^8$ m/s) zusammen (λ und c in der gleichen Längeneinheit gemessen). Die Frequenz ν (Zahl der Lichtschwingungen in der Sekunde) gibt also die Zahl der Wellenlängen λ an, die das betreffende Licht in einer Sekunde zurücklegt. Sie variiert bei sichtbarem Licht von 3.795×10^{14}/s (rotes Licht der Wellenlänge 790 nm) bis 7.687×10^{14}/s (violettes Licht der Wellenlänge 390 nm) (vgl. Spektrum der elektromagnetischen Wellen, Fig. 36). Die Zahl der Wellenlängen λ, die zusammen eine Strecke von 1 cm ergeben, nennt man die **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ also: $\tilde{\nu}$ (meist in $\mathrm{cm}^{-1} = 1/\lambda$ (λ in cm) $= \nu/c$ (ν in s^{-1}, c in cm/s). – Die Maßeinheit 1 Schwingung/Sekunde heißt „1 *Hertz*" (1 Hz); „1 *Kilohertz*" (1 kHz) ist gleich 10^3, „1 *Megahertz*" (1 MHz) gleich 10^6 Hz.

[33] Der elektrischen Energie $e \cdot U$ und dem Lichtenergiequant $h \cdot \nu$ entspricht seitens der thermischen Energie das Produkt $k_B \cdot T$ bei der Temperatur T, wobei k_B die „Boltzmann'sche Konstante" ($= 1.380658 \times 10^{-23}$ J/K, vgl. S. 34) – benannt nach dem österreichischen Physiker Ludwig Boltzmann (1844–1906) – darstellt. k_B hat die Dimension einer Entropie. Das Produkt $N_A \cdot k_B$ (N_A = Avogadro'sche Konstante) wird auch als „Gaskonstante" R ($= 8.314510\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, s. dort) bezeichnet. $N_A \cdot k_B \cdot T$ ist die „molare Wärmeenergie" bei der Temperatur T.

Tab. 12 Energiewerte der Äquivalente sichtbaren Lichts.

Licht-Wellenlänge (nm)	**Wellenzahl** (cm^{-1})	**Lichtfarbe**	**Komplementärfarbe**	**Licht-Äquivalent** (kJ/mol Photonen)
350	28600	Ultraviolett	Weiß	342
400	25000	Violett	Gelbgrün	299
450	22200	Blau	Orangegelb	266
500	20000	Blaugrün	Rot	239
550	18200	Grün	Purpur	218
600	16700	Gelb	Blau	199
650	15400	Orangerot	Blaugrün	184
700	14300	Rot	Blaugrün	171
750	13300	Dunkelrot	Blaugrün	160
800	12500	Ultrarot (Infrarot)	Schwarz	150

Gemäß der Beziehung $E = h \cdot v$ gibt es energieärmere („leichtere") und energiereichere („schwerere") Lichtquanten, je nachdem die Frequenz v des betrachteten Lichts klein oder groß ist, während für eine Lichtart von gegebener Frequenz alle Quanten gleiche Energie (gleiche Masse; s. unten) besitzen. Rotes Licht der Wellenlänge $\lambda = 700$ nm (Frequenz $v = 4.2827 \times 10^{14}\ s^{-1}$) besteht z. B. aus Energiequanten („Energiepaketen") der Größe $h \cdot v = (6.6262 \times 10^{-34}) \times (4.2827 \times 10^{14}) = 2.8378 \times 10^{-21}$ J $= 2.8378 \times 10^{-24}$ kJ. Dagegen stellen die Quanten von blauem Licht der Wellenlänge $\lambda = 450$ nm (Frequenz $v = 6.6621 \times 10^{14}\ s^{-1}$) eine um 56% größere Energie von je $(6.6262 \times 10^{-34}) \times (6.6621 \times 10^{14}) \triangleq 4.4144 \times 10^{-24}$ kJ dar. 6.0220×10^{23} „rote" Lichtquanten („1 mol" rotes Licht der Wellenlänge 700 nm) sind einer Energie von $(6.0220 \times 10^{23}) \times (2.8378 \times 10^{-24}) \triangleq 170.89$ kJ äquivalent, „1 mol" blaues Licht der Wellenlänge 450 nm entspricht einer Energie von $(6.0220 \times 10^{23}) \times (4.4144 \times 10^{-24}) \triangleq 265.84$ kJ. In Tab. 12 sind solche „*Lichtäquivalente*" für die einzelnen Arten des sichtbaren Lichts in kJ/mol Photonen angegeben (der Energiewert für ein einzelnes Photon ist jeweils gleich dem wiedergegebenen Energiewert, dividiert durch die Avogadro'sche Konstante N_A).

Setzt man die Planck'sche Beziehung $E = h \cdot v$ zwischen Energie und Lichtfrequenz in die Einstein'sche Beziehung $E = m \cdot c^2$ zwischen Energie und Masse ein ($h \cdot v = m \cdot c^2$), so folgt unter Berücksichtigung von $\lambda = c/v$[32] die Gleichung

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}, \tag{3}$$

welche den *Zusammenhang der Wellenlänge und der Masse eines Photons* zum Ausdruck bringt und eindrucksvoll veranschaulicht, dass eine strenge *Unterscheidung zwischen Wellen- und Teilchencharakter des Lichts nicht möglich* ist: In vielen Fällen wie den Beugungs- und Interferenzerscheinungen verhält sich das Licht wie eine Welle und wird dann zweckmäßig durch eine Wellenlänge charakterisiert. In anderen Fällen wie z. B. den photochemischen Reaktionen oder dem photoelektrischen Effekt (s. unten) gleicht aber das Licht mehr einem durch eine bestimmte Energie bzw. bestimmte Masse charakterisierbaren Teilchen („*Welle-Teilchen-Dualismus*"; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Gemäß der Beziehung $\lambda = h/mc$ kommt beispielsweise den Photonen der Wellenlänge 700 nm (rotes Licht) die – verschwindend kleine – Masse von 3.16×10^{-33} g, den etwas energiereicheren Photonen der Wellenlänge 450 nm (blaues Licht) die etwas größere Masse von 4.91×10^{-33} g zu (zum Vergleich: Ruhemasse des Elektrons $= 9.11 \times 10^{-28}$ g).

Wie der französische Physiker Louis-Victor de Broglie im Jahre 1924 darüber hinaus zeigen konnte, lassen sich nicht nur elektromagnetische Wellen als Teilchen, sondern – nach Ersatz von c in Gleichung (3) durch die Geschwindigkeit v – umgekehrt auch Materieteilchen (Elektronen, Protonen, Neutronen, Atome usw.) der Masse m und der Geschwindigkeit v als beugungs- und interferenzfähige elektromagnetische Wellen („*Materiewellen*"; „*de Broglie-Wellen*") der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \tag{4}$$

beschreiben (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). So entspricht etwa einem Elektron der kinetischen Energie ($E_k = mv^2/2$) von 1 oder 100 oder 10000 eV (Geschwindigkeit $v = 5.9 \times 10^5$ bzw. 5.9×10^6 bzw. 5.9×10^7 m/s) eine Wellenlänge von 12.3 bzw. 1.23 bzw. 0.123 Å, einem Proton der Geschwindigkeit 1.38×10^5 m/s eine Wellenlänge von 0.029 Å und einem Wasserstoffmolekül von 200 °C eine Wellenlänge von 0.82 Å.

Genau wie sich nun Atome oder Moleküle der Materie nur in ganzzahligem Verhältnis miteinander umsetzen können („*stöchiometrische Gesetze*"; s. dort), können auch Materie und Energie nur in ganzzahligem Verhältnis ihrer kleinsten Teilchen miteinander reagieren. Für den Fall der Wechselwirkung zwischen Materie und elektrischer Energie haben wir diese Folgerung bereits kennengelernt („*Faraday'sche Gesetze*"; s. dort). Für den Fall der Wechselwirkung zwischen Materie und Licht wird sie durch das **„photochemische Äquivalenzgesetz"** zum Ausdruck gebracht, welches besagt, *dass 1 Materieatom oder -molekül nur mit 1 Lichtquant $h \cdot \nu$ (oder einem ganzzahligen Vielfachen davon) in Reaktion treten kann und umgekehrt*.

Will man z. B. die Reaktion

$$Cl_2 + 243.52\,\text{kJ} \rightarrow 2Cl$$

erzwingen, welche die Vorbedingung für die Chlorwasserstoffbildung aus Wasserstoff und Chlor ist ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 184.74$ kJ; „*Chlorknallgasreaktion*", s. dort), so ist zur Spaltung je Mol Chlor durch „*Photodissoziation*" (S. 378) 1 mol Lichtquanten aufzuwenden, wobei die Energie dieser Lichtquanten $h \cdot \nu$ je Mol den Wert der freien Reaktionsenthalpie (S. 49) der Cl_2-Dissoziation von 211.53 kJ/mol, die im vorliegenden Fall etwas kleiner ist als die *Reaktionsenthalpie* von 243.52 kJ/mol, überschreiten muss. Nach Tab. 12 ist dies z. B. bei blauem und kürzerwelligem (etwa violettem) Licht der Fall, nicht dagegen z. B. bei gelbem oder längerwelligem (etwa rotem) Licht. So kommt es, dass die Chlorknallgasexplosion zwar durch blaues, nicht aber durch rotes Licht ausgelöst wird.

Will man andererseits aus einem Metall Elektronen herausschlagen, was durch Bestrahlung des Metalls mit Licht möglich ist („*photoelektrischer*" bzw. „*lichtelektrischer Effekt*" vgl. Fig. 35), so benötigt man für jedes vorgegebene Metall Licht einer bestimmten Minimalfrequenz („*photoelektrische Schwelle*"). So erfordert der Austritt von Elektronen („*Photoelektronen*") aus Natriummetall eine Auslöseenergie E_A von etwa 1.9 eV pro Elektron, entsprechend 183 kJ/mol Elektronen (die Ionisierungsenergie einzelner Na-Atome ist naturgemäß höher als die von Na-Metall und beträgt 5.1 eV; vgl. S. 94). Zur Überwindung der photoelektrischen Schwelle benötigt man dementsprechend orangerotes Licht ($\lambda \approx 650$ nm, vgl. Tab. 12). Licht mit Photonen kleinerer Energie ($h\nu < E_A$), also größerer Wellenlänge (kleinerer Frequenz) bleibt wirkungslos, auch wenn es sehr intensiv ist. Bestrahlt man andererseits das Metall mit Licht einer größeren als der mindestens benötigten Photonenenergie ($h\nu > E_A$), also kleinerer Wellenlänge (größerer Frequenz), so wird der Energieüberschuss auf die emittierten Elektronen in Form von kinetischer Energie $E_k = m \cdot v^2/2 = e \cdot U$ übertragen: $h \cdot \nu = E_A + m \cdot v^2/2$ (vgl. Photoelektronenspektren)[34]. Der photoelektrische Effekt wird in Photozellen (z. B. für lichtgesteuerte Türöffner) genutzt. (Bezüglich weiterer, den Quantencharakter des Lichts dokumentierender Beispiele vgl. auch Atomspektren.)

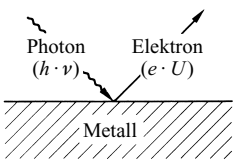


Fig. 35 Photoelektrischer Effekt.

Da der Proportionalitätsfaktor $h = 6.626076 \times 10^{-34}$ Js eine Konstante ist, begnügt man sich bei *photochemischen Reaktionen* wie der lichtinduzierten Spaltung von Chlormolekülen oder der Ionisierung von Metallen meist mit der *Angabe* der zur Verwirklichung der Umsetzung erforderlichen Frequenz (z. B. in Form der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ oder Wellenzahl $\tilde{\nu} = {}^1/\lambda$). So entspricht der freien Dissoziationsenthalpie von 211.53 kJ/mol im Falle des Chlors eine Frequenz von $211.53 : (3.9903 \times 10^{-13}) = 5.3011 \times 10^{14}$/s, entsprechend einer Wellenlänge von 565.5 nm bzw. einer Wellenzahl von 17680/cm (3.9903×10^{-13} kJ · s/mol = Einstein-Konstante, s. oben).

[34] Die Deutung des photochemischen Effektes (Überprüfung der wiedergegebenen Gleichung) durch Albert Einstein im Jahre 1905 hat wesentlich zur Anerkennung der Theorie der Lichtquanten beigetragen.

In entsprechender Weise begnügt man sich bei *elektrochemischen Reaktionen* mit der *Angabe* des Potentials (z. B. in Form der Normalpotentiale ε_0, s. dort) der zur Verwirklichung der Umsetzung notwendigen Energie $E = e \cdot U$, da ja $e = 1.602177 \times 10^{-19}$ C (= J/V) wiederum eine Konstante ist. So benötigt man z. B. zur elektrolytischen Abscheidung eines Mols von metallischem Natrium Na aus Natrium-Ionen Na^+ ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$) die Menge $N_A \cdot e \cdot U = 261.86$ kJ/mol an freier *elektrischer Energie* ΔG (Reaktionsenthalpie ΔH des Vorgangs $= 240.28$ kJ/mol, vgl. S. 94). Hieraus berechnet sich dann gemäß Gleichung (1) ein Abscheidungspotential von $U = \Delta G/F = 26186$ [J mol^{-1}]/96485 [C mol^{-1} = J V^{-1} mol^{-1}] = 2.714 V.

Ganz allgemein reichen die Quanten des sichtbaren Lichts, wie aus Tab. 12 hervorgeht, nur für solche chemischen Vorgänge aus, deren molarer Umsatz nicht mehr als 300 kJ an freier Energie erfordert. Allerdings stellt das dem Auge sichtbare Licht bekanntlich nur einen winzigen Ausschnitt (λ ca. 400–800 nm) aus dem *elektromagnetischen Spektrum* (Fig. 36) dar, welches Wellenlängen von Bruchteilen eines Femtometers ($= 10^{-15}$ m) bis zu Tausenden von Kilometern umfasst, einen Ausschnitt der uns trotz seiner verschwindenden Spaltbreite die ganze Farbenpracht der Natur vermittelt. Will man dennoch energieaufwendige chemische Prozesse wie z. B. die Spaltung von Stickstoffmolekülen in Atome (946 kJ + $N_2 \rightarrow 2N$) photochemisch erzwingen, so muss man unsichtbares, kurzwelliges Licht verwenden (im Falle der N_2-Spaltung z. B. ultraviolettes Licht (vgl. Fig. 36) der Wellenlänge $\leqslant 127$ nm).

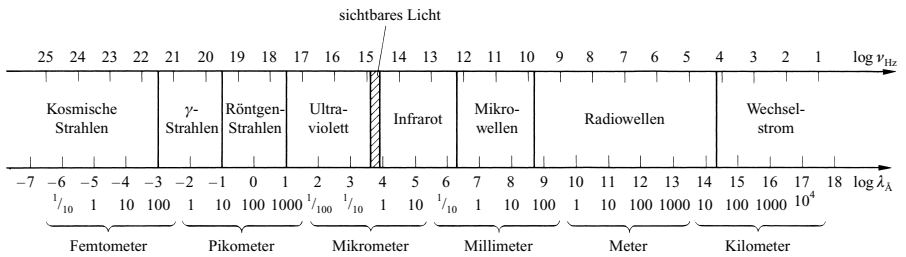


Fig. 36 Spektrum der elektromagnetischen Wellen (vgl. S. 172).

Die *Einwirkung elektromagnetischer Strahlen auf Stoffe* kann u. a. in der Auslösung von Molekülrotationen oder -schwingungen, der Anregung oder Abionisation von Atom- oder Molekülelektronen, in der Spaltung von Molekülen oder Atomkernen bestehen. Voraussetzung für die physikalische, chemische oder kernchemische *Wirksamkeit einer bestimmten Lichtart* ist jedoch, dass sie vom betrachteten Stoff *aufgenommen* („*absorbiert*“) wird. Wir wollen uns nunmehr etwas näher mit der *Lichtabsorption und -emission der Materie* (Atome) befassen.

2.2 Elektronenspektren

Bringt man feste Stoffe, wie Quarz oder gebrannten Kalk, durch Erhitzen zum Weißglühen und zerlegt das hierbei ausgesandte Licht durch ein Prisma, so erhält man ein so genanntes „*kontinuierliches Spektrum*“, d. h. ein Spektrum, in welchem alle Farben des sichtbaren sowie ultraroten und ultravioletten Lichts (Fig. 36) vertreten sind. Anders verhalten sich glühende, aus Elementatomen bestehende Gase und Dämpfe. Hier erhält man ein aus einzelnen Linien bestehendes, so genanntes „*diskontinuierliches Spektrum*“. Und zwar weist jedes Element ganz charakteristische *Spektrallinien* auf (z. B. Natrium: gelbe Doppellinie bei 589.3 nm; Kalium: rote Doppellinie bei 768.2 nm und violette Doppellinie bei 406.0 nm; s. dort), an denen es – wie R. W. Bunsen und G. R. Kirchhoff gezeigt haben – auch bei Gegenwart anderer Stoffe eindeutig erkannt werden kann (**„Spektralanalyse“**; vgl. Elektronenspektren, unten).

Die beobachtbare Lichtausstrahlung beruht auf Folgendem: Führt man einem Atom Energie (z. B. in Form von thermischer, optischer, chemischer oder elektrischer Energie) zu, so

können dadurch Elektronen entgegen der Anziehung durch den Kern von energieärmeren, inneren Orbitalen auf energiereichere, äußere Orbitale „gehoben" werden. Das Atom befindet sich dann nicht mehr im „*Grundzustand*", sondern in einem „*angeregten Zustand*". In diesem Zustand verweilt es nur sehr kurze Zeit; schon nach durchschnittlich 10^{-8} (hundertmillionstel) bis 10^{-9} (milliardstel) Sekunden „springen" die energiereichen Elektronen wieder in ihre normalen oder doch wenigstens in energieärmere Orbitale zurück. Die dabei von den Elektronen abgegebene Energie wird in Form von Licht frei; und zwar wird je Elektronensprung ein Lichtatom („*Photon*") ausgesandt. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muss dabei die Energie $h \cdot \nu$ des Lichtquants (s. oben) gleich der Differenz der Energieinhalte E_{vor} und E_{nach} des Elektrons vor und nach dem Elektronensprung sein ($|E|$ = Absolutwert der Elektronenenergie):

$$h \cdot \nu = |E|_{\text{nach}} - |E|_{\text{vor}} \tag{5}$$

Da sich nun die Elektronen nur in *ganz bestimmten Orbitalen* mit *ganz bestimmten Energiegehalten* befinden können, sind nur *ganz bestimmte Energiedifferenzen* $|E|_{\text{nach}} - |E|_{\text{vor}}$ und damit auch nur *ganz bestimmte Frequenzen* ν möglich. So erklärt sich das **Linienspektrum** (s. oben) der Atome.

Das bei der energetischen (z. B. thermischen, elektrischen oder optischen) Anregung von Atomen emittierte Linienspektrum wird auch „*Emissionsspektrum*" genannt. Führt man die zur Anregung erforderliche Energie in Form von weißem, d. h. ein kontinuierliches Spektrum ergebendem Licht zu, so werden die einzelnen Anregungsbeträge diesem Licht entnommen. Dementsprechend treten in dem kontinuierlichen Spektrum des weißen Lichtes bei denjenigen Wellenlängen (Frequenzen), die vom Atom verschluckt („*absorbiert*") werden, „*Absorptionslinien*" als dunkle Linien auf sonst kontinuierlichem Grunde auf („*Absorptionsspektrum*"). Gemäß Beziehung (1) kann naturgemäß *jeder Stoff nur Licht der gleichen Frequenzen* (*Wellenlängen*) absorbieren, *die er selbst zu emittieren vermag* (**„Kirchhoff'sches Gesetz der Absorption und Emission"**). So emittiert beispielsweise angeregter Natriumdampf eine charakteristische, bei 589.3 nm gelegene gelbe Doppel-Linie („*D-Linie*" 588.9953 und 589.5923 nm). Betrachtet man dementsprechend Natriumdampf in der Durchsicht, so erscheint er uns purpurfarben, da er vom weißen Licht alles bis auf das genannte Gelb hindurchlässt und daher die Komplementärfarbe zu Gelb zeigt. Die Tatsache, dass sich unter den Absorptionslinien des kontinuierlichen Sonnenspektrums („*Fraunhofer'sche Linien*") auch die D-Linie des Natriums befindet, beweist, dass die Sonnenatmosphäre u. a. Natriumdampf enthält. In dieser Weise kann uns die „*Spektralanalyse*" (**„Atomabsorptionsspektroskopie"**, **„AAS"**) Aufschluss über die Zusammensetzung der Sonne und der Fixsterne geben.

Das vom Natriumdampf aus weißem Licht absorbierte und daher in der Durchsicht im sonst lückenlosen Spektrum fehlende Licht wird in Form eines gelben Leuchtens (Wellenlänge 589.3 nm) des Natriumdampfes nach allen Richtungen gestreut („*Fluoreszenz*"). In der selben Weise vermögen auch viele andere Stoffe bei Anregung durch Bestrahlung zu „*fluoreszieren*" (vgl. S. 376). Dabei braucht nicht immer wie im Falle des Natriumdampfes nur eine einzige (Doppel-)Linie ausgestrahlt zu werden. Vielmehr kann die Rückkehr des angeregten Atoms in den Grundzustand auch über *dazwischenliegende* Energiezustände hinweg erfolgen, so dass ein ganzes „*Fluoreszenzspektrum*" ausgestrahlt wird. Naturgemäß *besitzt dieses bei der Fluoreszenz ausgestrahlte Licht kleinere Frequenzen* (*größere Wellenlängen*) *als die erregende, absorbierte Strahlung* (**„Gesetz von Stokes"**). Klingt die Fluoreszenz nicht – wie dies bei Gasen und Dämpfen durchweg der Fall ist – sehr rasch, sondern verhältnismäßig langsam ab, so spricht man von „*Phosphoreszenz*"[35]. Diese Art der „langsamen Fluoreszenz" trifft man häufig bei festen Stoffen an, z. B. beim Calciumsulfid (s. dort).

Man unterscheidet somit bei den als **„Lumineszenz"**[36] bezeichneten, auf **„spontane Emission"** von Photonen zurückgehenden Erscheinungen (vgl. S. 177) zwischen Fluoreszenz (Leuchten nur während der Erregung) und Phosphoreszenz (allmähliches Abklingen des Leuchtens nach Abschaltung der Erregung). Als weitere Folgen der *Wechselwirkungen des Lichts mit Materie* seien die „*stimulierte Emission*"

[35] Da verunreinigte Abarten des Fluorits CaF_2 die Eigenart zeigen, grünliches, bläuliches oder violettes Licht auszustrahlen, nannte G. G. Stokes diese Erscheinung „*Fluoreszenz*", obwohl sie, wie wir heute wissen, keineswegs auf Fluorverbindungen beschränkt und daher im erweiterten Sinne zu verstehen ist. Analoges gilt für den nach dem Leuchten des weißen Phosphors benannten Begriff der „*Phosphoreszenz*".

[36] Lumen (lat.) = Licht.

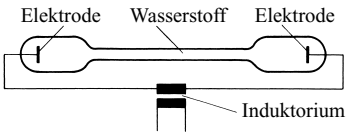
von Photonen (S. 177), der „*photoelektrische Effekt*“ (S. 102), der „*Tyndall-Effekt*“ (S. 167), die „*Rayleigh-Streuung*“ (S. 512) und die „*Raman-Streuung*“ (S. 512) genannt.

Die Energiedifferenzen eines Elektrons zwischen zwei benachbarten Schalen eines Atoms nehmen mit wachsendem Radius der Schalen, also zunehmender Entfernung des Elektrons vom Kern, ab (vgl. das Unterkapitel 1.3.2, S. 95). Daher haben die beim Elektronensprung eines angeregten äußeren Elektrons ausgesandten Spektrallinien eine kleinere Frequenz ν (größere Wellenlänge λ) als die beim entsprechenden Elektronensprung zwischen inneren, kernnäheren Schalen ausgestrahlten Linien. So erklärt es sich, dass die im ersten Fall bedingten „*äußeren*“ Spektren im energieärmeren infraroten ($\lambda > 10^{2.9}$ nm), sichtbaren ($\lambda = 10^{2.9} - 10^{2.6}$ = ca. 800–400 nm) oder ultravioletten ($\lambda < 10^{2.6}$ nm) Gebiet liegen („*optische Spektren*“), während die durch Elektronensprünge im Innern der Atomhülle verursachten „*inneren*“ Spektren dem Gebiet der viel kurzwelligeren, energiereicheren Röntgenstrahlen ($\lambda = 10^{-2} - 10^{0}$ nm) angehören („*Röntgenspektren*“). Wir besprechen im Folgenden zunächst die ersteren und dann die letzteren, und zwar in einfachster Form.

2.2.1 Die optischen Spektren

Der einfachste Fall eines Atoms liegt dann vor, wenn ein einzelnes Elektron einem positiv geladenen Atomkern zugeordnet ist. Dies ist z. B. der Fall bei einem neutralen Wasserstoffatom H oder bei einem positiv geladenen Helium-Ion He^+ (d. h. einem Heliumatom, dem man – etwa unter der Einwirkung eines starken elektrischen Funkens – ein Elektron entrissen hat) oder bei einem doppelt positiv geladenen – d. h. zweier Elektronen beraubten – Lithium-Ion Li^{2+} usw.

Die Wasserstoffatome können am bequemsten dadurch zum Leuchten gebracht („angeregt“) werden, dass man Wasserstoff unter vermindertem Druck in eine mit Elektroden versehene Glasröhre (z. B. „*Geissler-Röhre*“, ein Vorläufer der „*Neon-Röhre*“, oder „*Plücker-Röhre*“, mit der im Jahre 1858 die Kathodenstrahlen entdeckt wurden) bringt und der elektrischen Entladung eines Induktoriums aussetzt (vgl. Fig. 37 sowie Kathodenstrahlen). Der Wasserstoff leuchtet dann in einem eigentümlichen Rotviolett auf. Aber nur dem unbewaffneten Auge erscheint dieses Licht als einheitlich. Zerlegt man es durch ein Prisma, so beobachtet man im sichtbaren Spektralgebiet vier getrennte Linien, die als H_α, H_β, H_γ und H_δ bezeichnet werden (Fig. 37).



$H_\alpha = 656.5$ nm (rot)
$H_\beta = 486.3$ nm (grünlichblau)
$H_\gamma = 434.2$ nm (violett)
$H_\delta = 410.3$ nm (violett)

Fig. 37 Anregung von Wasserstoff in der Plücker-Röhre.

Bei Benutzung geeigneter *Spektrographen* lassen sich noch weitere, im Ultraviolett liegende Linien sichtbar machen. Man erhält so das in Fig. 38 wiedergegebene *Spektrum*, das man auch als **„Balmer-Serie“** des Wasserstoffspektrums bezeichnet. Wie man aus dieser Balmer-Serie ersieht, rücken die einzelnen Linien beim Fortschreiten vom langwelligen zum kurzwelligen Licht hin in gesetzmäßiger Weise immer näher zusammen. Mathematisch lässt sich diese Gesetzmäßigkeit durch die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_\mathrm{H}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

erfassen, worin λ die Wellenlänge in m, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ die auf 1 m entfallende Zahl von Wellenlängen λ („*Wellenzahl*“), R_H die so genannte **„Rydberg'sche Konstante“** ($= 10\,967\,758\ \mathrm{m}^{-1}$) und n die Reihe der ganzen Zahlen – begonnen mit $n = 3$ – bedeutet. Für die obigen vier Linien H_α, H_β, H_γ und H_δ ergeben sich

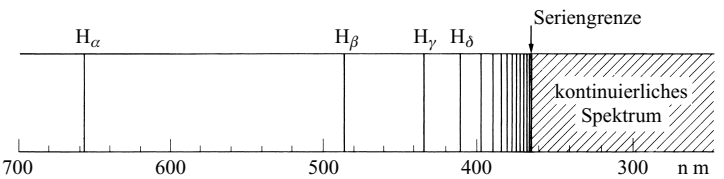


Fig. 38 Balmer-Spektrum des Wasserstoffs.

nach dieser Gleichung die Wellenlängen der obigen Tabelle (Fig. 37), die sehr genau mit den beobachteten Werten übereinstimmen. Für $n = \infty$ wird $\lambda = 364.5$ nm. Diese Wellenlänge stellt die „*Seriengrenze*" der Balmer-Serie dar. Jenseits der Seriengrenze ist das Spektrum kontinuierlich.

Außer der *Balmer-Serie* weist der Wasserstoff noch mehrere andere Serienspektren auf: die im ultravioletten Gebiet liegende *Lyman-Serie* und drei im Infraroten gelegene Serienspektren, die als *Paschen-Serie*, *Brackett-Serie* und *Pfund-Serie* bezeichnet werden. Sie können durch analoge Formeln mit der gleichen Konstante R_H dargestellt werden.

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten des Wasserstoffatom-Linienspektrums lassen sich in einfacher Weise deuten. Es lässt sich nämlich ableiten (vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie), dass die Energie E, die frei wird, wenn ein Elektron einem Z-fach positiv geladenen „nackten" Atomkern genähert und auf eine Schale der Hauptquantenzahl n gebracht wird, proportional der Kernladung im Quadrat und umgekehrt proportional der Hauptquantenzahl im Quadrat ist:

$$E = k\frac{Z^2}{n^2}.$$

(Der Proportionalitätsfaktor k[37] hat dabei, wenn E in Joule ausgedrückt wird, den Zahlenwert 2.1799×10^{-18} J.) Beim Einsetzen dieser Beziehung in die oben abgeleitete Gleichung (5) folgt

$$h \cdot \nu = |E_{\text{nach}}| - |E_{\text{vor}}| = k \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2_{\text{nach}}} - \frac{1}{n^2_{\text{vor}}}\right) \tag{6}$$

oder mit $h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$ (c = Lichtgeschwindigkeit):

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_{\text{Ryd}} \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2_{\text{nach}}} - \frac{1}{n^2_{\text{vor}}}\right)} \tag{7}$$

Die in Gleichung (7) vorkommende Konstante $R_{\text{Ryd}} = k/hc = 10\,973\,731\ \text{m}^{-1}$ haben wir beim Wasserstoff, bei dem $Z = 1$ ist, als „Rydberg'sche Konstante" (s. oben) kennengelernt. Sie hängt in geringem Maße von der Masse der in Frage stehenden Atome ab und beträgt für Helium (R_{He}) $10\,972\,227\ \text{m}^{-1}$, für ein Atom mit unendlich großer Masse (R_∞) $10\,973\,731\ \text{m}^{-1}$.

Wie die Werte von n_{nach} und n_{vor} in den dort wiedergegebenen Serienformeln zeigen, erklärt sich die „*Lyman-Serie*" durch Elektronensprünge aus der 2., 3., 4., 5. usw. Schale in die 1. Schale, die „*Balmer-Serie*" durch Elektronensprünge aus der 3., 4., 5. usw. Schale in die 2. Schale, die „*Paschen-Serie*" durch Elektronensprünge aus der 4., 5. usw. Schale in die 3. Schale und so fort (vgl. Fig. 39). Die der Seriengrenze der einzelnen Serien entsprechende Energie gibt die beim Einfangen eines aus „unendlicher" Entfernung kommenden Elektrons ($n_{\text{vor}} = \infty$) in der n-ten Schale ($n_{\text{nach}} = n$) freiwerdende und damit umgekehrt zur völligen Loslösung des Elektrons aus der n-ten Schale des Atomverbands aufzuwendende Energie wieder. Jenseits der Seriengrenze wird das Spektrum kontinuierlich, da das vom Atom losgelöste Elektron beliebige kinetische Energiegehalte besitzen kann (vgl. Photoelektronenspektren).

Beim positiv geladenen Helium-Ion He^+ ist $Z = 2$ und Z^2 damit $= 4$. Daher zeigen die Spektrallinien der entsprechenden Serie des Helium-Ions eine 4-mal kleinere Wellenlänge als die des Wasserstoffs, wie z. B. ein Vergleich der weiter oben angeführten Wasserstofflinien der Balmer-Serie mit den entsprechenden Heliumlinien zeigt (vgl. Fig. 39):

H_α 656.5 nm,	H_β 486.3 nm,	H_γ 434.2 nm,	H_δ 410.3 nm;
He^+_α 164.0 nm,	He^+_β 121.5 nm,	He^+_γ 108.5 nm,	He^+_δ 102.6 nm.

Beim doppelt positiv geladenen Lithium-Ion Li^{2+} ($Z = 3$; $Z^2 = 9$) ist die Wellenlänge entsprechender Linien 9-mal kleiner als beim Wasserstoff.

Die von neutralen Atomen ausgehenden Spektren pflegt man als „*Bogenspektren*" zu bezeichnen, da sie vorzugsweise bei der Anregung von Atomen in einem – mit nur geringer Spannung brennenden – elektrischen Lichtbogen zu beobachten sind. Die Spektren positiver Ionen nennt man dagegen „*Funkenspektren*", da die Erzeugung solcher Ionen naturgemäß einer stärkeren elektrischen Anregung bedarf, wie sie etwa in den Funken kräftiger Leidener Flaschen vorliegt. Die von einfach, zweifach, dreifach usw. ionisierten Atomen herrührenden Spektren unterscheidet man dabei als „*erstes*", „*zweites*", „*drittes*" usw. Funkenspektrum. Die oben abgeleitete Beziehung zwischen den Spektrallinien von H, He^+ und Li^{2+} besagt demnach, dass das Bogenspektrum des Wasserstoffs in seinem Bau dem ersten Funkenspektrum des Heliums und dem zweiten Funkenspektrum des Lithiums entspricht. Dieser

[37] $k = (4\pi\varepsilon_0)^{-2} \times 2\pi^2 m_e e^4 h^{-2}$ mit ε_0 (elektrische Feldkonstante = Permittivität im Vakuum) $= 8.8542 \times 10^{-12}\,\text{C}^2\text{J}^{-1}\,\text{m}^{-1}$, m_e (Elektronenmasse) $= 0.910\,959 \times 10^{-30}$ kg $[= \text{Js}^2\text{m}^{-2}]$, e (Elementarladung) $= 1.602\,177 \times 10^{-19}$ C und h (Plancksches Wirkungsquantum) $= 6.626\,076 \times 10^{-34}$ Js.

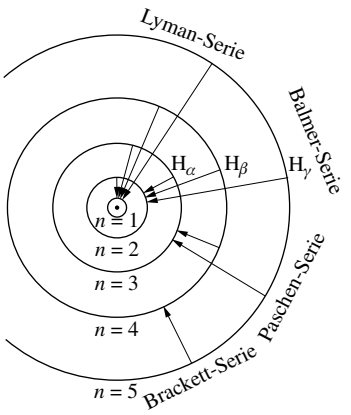


Fig. 39 Zustandekommen des Wasserstoffspektrums.

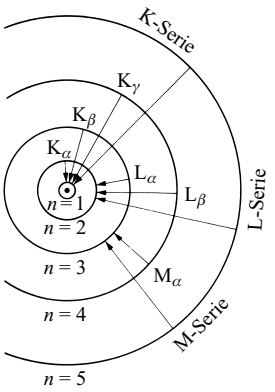


Fig. 40 Zustandekommen der Röntgenspektren.

Satz kann auch auf höhere Atome übertragen und wie folgt verallgemeinert werden: *Das Bogenspektrum eines Elements gleicht in seinem Charakter dem ersten Funkenspektrum des im Periodensystem nächstfolgenden und dem zweiten Funkenspektrum des übernächsten Elements* (**„spektroskopischer Verschiebungssatz von Sommerfeld-Kossel“**).

Die Energie, die erforderlich ist, um ein Atom vom Grundzustand aus zu ionisieren, haben wir als **„Ionsierungsenergie“** oder **„Ionisierungspotential“** kennengelernt (S. 69). Sie ergibt sich in einfacher Weise, indem man in die Serienformel des betreffenden Atoms für n_{vor} den der „Seriengrenze“ entsprechenden Wert ∞ und für n_{nach} die Grundbahn des Außenelektrons ($n = 1$) einsetzt. Für Wasserstoff ($Z = 1$; $n_{nach} = 1$) folgt so aus Gleichung (6) der Wert $E_{vor} - E_{nach} = 21.796 \times 10^{-22}$ kJ je Atom bzw. $(21.796 \times 10^{-22}) \times (6.022 \times 10^{23}) = 1312$ kJ je Mol H ($\triangleq 13.595$ eV/Atom). Für die Spaltung des Wasserstoffatoms in ein Wasserstoff-Ion und ein Elektron e^- gilt damit die Gleichung:

$$1312\,\text{kJ} + \text{H(g)} \rightarrow \text{H}^+\text{(g)} + \text{e}^-.$$

Für Natrium errechnet sich aus der Seriengrenze des Absorptionsspektrums von Natriumdampf ($\lambda = 241.28$ nm) in analoger Weise wie beim Wasserstoff ein Ionisierungspotential von 5.138 eV/Atom. Die Energie eines elektrischen Funkens ist groß genug, um Ionisierungsarbeiten dieser Größenordnung zu leisten.

Zum „Heben“ des Elektrons von der Grundbahn ($n = 1$) des Wasserstoffs auf eine n-te Schale sind gemäß (6) naturgemäß kleinere Energien ($E_{1\rightarrow n}$) aufzuwenden als bei der völligen Ablösung vom Atom ($E_{1\rightarrow\infty}$), da der Absolutwert $|E_n|$ der Elektronenenergie mit wachsendem n abnimmt:

n	=	1	2	3	4	5	6	..... ∞	
E_n	=	−13.6	−3.4	−1.5	−0.9	−0.5	−0.4	 0	[eV]
$E_{1\rightarrow n}$	=	0	10.2	12.1	12.7	13.1	13.2	..... 13.6	[eV]

Geht man von dem oben behandelten Beispiel eines einzelnen Elektrons an einem positiv geladenen Kern zu den komplizierteren Fällen der höheren Atome mit mehreren Elektronen über, so kann man die der Wirkung der Kernladung entgegengesetzte Wirkung der sonstigen Elektronen z. B. dadurch berücksichtigen, dass man an Stelle der wahren Kernladungszahl Z eine „*effektive*“, d. h. nach außen hin wirksame Kernladungszahl $Z–a$ einführt ($a =$ „*Abschirmungskonstante*“). Denn in solchen Fällen wird ja die positive Kernladung teilweise durch Elektronen „*abgeschirmt*“ (vgl. das Unterkapitel 1.3.2). Wir betrachten diese Verhältnisse zweckmäßig am Beispiel der besonders einfach gebauten Röntgenspektren.

2.2.2 Die Röntgen-Spektren

Lässt man auf Atome höherer Kernladungszahl „*Kathodenstrahlen*“ (s. dort), d. h. Elektronen sehr hoher Energie auftreffen, so können durch die auf diese Weise zugeführte hohe Energie Elektronen aus inneren Schalen herausgeschleudert werden. Die so in den betreffenden inneren Schalen entstandenen *Elektronenlücken* werden alsbald dadurch wieder aufgefüllt, dass Elektronen aus weiter außenliegenden Schalen in die *Elektronenlücken* hineinspringen. Auf diese Weise werden ebenfalls Spektrallinien

emittiert[38], die aber wegen der in der Nähe des – stark geladenen – Atomkerns auftretenden großen Energiedifferenzen viel kurzwelliger (10^{-2} bis 10^{0} nm) als die durch Elektronensprünge an der Peripherie eines Atoms bedingten Linien (10^{1} bis 10^{4} nm) sind. Man nennt diese im Jahre 1895 von dem deutschen Physiker Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923; Nobelpreis Physik 1901) erstmals nachgewiesenen Strahlen **„Röntgenstrahlen“** („*X-Strahlen*“; engl. „*X-rays*“; vgl. Spektrum der elektromagnetischen Wellen). Ihre Wellenlängen sind zum Unterschied von denen der optischen Strahlen *praktisch* unabhängig von der Bindungsform des betrachteten Elements, da die *chemischen* Bindungen der Atome in den Molekülen fast ausschließlich durch die äußeren Elektronen bedingt werden (vgl. chemische Bindung).

Das Zustandekommen der verschiedenen Röntgenspektren wird durch Fig. 40 veranschaulicht, die ganz der Fig. 39 entspricht. Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht nur darin, dass in Fig. 39 die schematisch gezeichneten Kreise lediglich mögliche Schalen darstellen, auf die das dem Kern zugeordnete Elektron gehoben werden kann, die aber unbesetzt sind, während bei Fig. 40 mit Elektronen besetzte Schalen vorliegen.

Wird durch Beschuss mit energiereichen Elektronen ein Elektron aus der innersten, d.h. der 1. oder *K*-Schale herausgerissen, so beobachtet man das so genannte **„*K*-Spektrum“**, welches durch Elektronensprünge aus der 2. (*L*-), 3. (*M*-) usw. Schale auf die *K*-Schale zustande kommt. Als effektive Kernladungszahl haben wir in diesem Falle in die Gleichung (7) für Z die Größe $Z-1$ einzusetzen, da durch das zweite Elektron der *K*-Schale 1 Kernladung abgeschirmt wird:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_{\mathrm{Ryd}} \cdot (Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_{\mathrm{vor}}^2}\right). \tag{8}$$

In der Regel wird die Lücke in der *K*-Schale durch ein Elektron aus der benachbarten *L*-Schale ($n = 2$) ausgefüllt. Die so ausgestrahlte K_α-Linie ist daher die intensivste des *K*-Spektrums, während die K_β-Linie ($n = 3$) oder die K_γ-Linie ($n = 4$) weniger intensiv auftritt. Für die K_α-Linie geht Gleichung (8) in die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_{\mathrm{Ryd}} \cdot (Z-1)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{4}\right) \text{ oder } \boxed{\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu}_{\mathrm{o}} = \frac{3}{4} R_{\mathrm{Ryd}} \cdot (Z-1)^2} \tag{9}$$

über, wonach *die reziproke Wellenlänge* λ („*Wellenzahl*“ $\tilde{\nu}$) der K_α-*Röntgenlinie aller Elemente dem Quadrat der um 1 verminderten Kernladungszahl Z proportional ist*. Diese als **„Moseley’sches Gesetz“** (1913) bekannte Beziehung ermöglicht die eindeutige *Festlegung der* Kernladungszahl eines Elements.

In Fig. 41 sind die Wurzeln aus den Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ der K_α-Linie in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z für eine Reihe von Elementen eingetragen. Es ergibt sich dabei gemäß (5) eine Gerade, die sofort erkennen lässt, ob an irgendeiner Stelle des Periodensystems ein bisher noch unbekanntes Element fehlt und ob die früher auf Grund des chemischen Verhaltens vorgenommene Umstellung einiger Elemente entgegen der Reihenfolge der relativen Atommasse berechtigt war (vgl. Periodensystem, Teil I). So ergab sich bei Aufstellung des Moseley’schen Gesetzes, dass bei den Ordnungszahlen 43 (vgl. Fig. 41), 61, 85 und 87 die zugehörigen Elemente – deren Entdeckung erst später gelang (s. dort) – noch fehlten, und dass in der Tat entgegen der Anordnung nach steigender Atommasse das Argon vor das Kalium, das Cobalt vor das Nickel (vgl. Fig. 40), das Tellur vor das Iod und das Thorium vor das Protactinium zu setzen ist. Wie früher schon vermutet, ist also in der Tat nicht die Atommasse, sondern – wie sich aus dem Vorstehenden ergibt – die Kernladungszahl Z das eigentliche ordnende Prinzip für die Reihenfolge der Elemente. Dass sich trotzdem bereits aufgrund der Atommassen ein Periodensystem der Elemente entwickeln ließ, ist dem Umstand zu verdanken, dass – abgesehen von den vier erwähnten Fällen – Kernladung und Atommasse gleichlaufend zunehmen.

Die von einer Röntgenröhre emittierte Strahlung besteht aus den oben behandelten „*charakteristischen Röntgenlinien*“ (charakteristisch für das Anodenmaterial) und der „*Bremsstrahlung*“, welche ein *kontinuierliches* Energiespektrum von der Energie null bis zur Energie der Kathodenstrahlen hat. Lässt man

---

[38] Von den Photoelektronen sind die **„Auger-Elektronen“** zu unterscheiden (entdeckt 1923 von dem französischen Naturwissenschaftler Pierre Auger (gespr. O’sché), die von Atomen ausgehen, welche durch Photonen bzw. energiereiche Elektronen (Kathodenstrahlen) bereits ionisiert wurden und folgendermaßen entstehen: Auf den durch den Ionisierungsvorgang freigewordenen Platz einer inneren Atomschale springt ein Elektron einer höheren Schale. Die hierdurch freiwerdende Energie ΔE wird jedoch nicht in Form von Photonen (Röntgenstrahlen) frei (bevorzugter Prozess bei den schwereren Atomen), sondern zur Ablösung eines Atomelektrons genutzt („*Auger-Prozess*“; bevorzugter Prozess bei den leichteren Atomen). Die überschüssige Energie wird wiederum in Form von kinetischer Energie E_{k} auf das Auger-Elektron übertragen: $E_{\mathrm{k}} = \Delta E - E_{\mathrm{I}}$. Die Folge der Auger-Elektronenenergien stellt das **„Auger-Elektronenspektrum“** dar, welches besonders intensive Peaks aufweist, wenn die Atomionisierung durch Elektronenstoß erfolgte (vgl. Röntgenspektren der Atome).

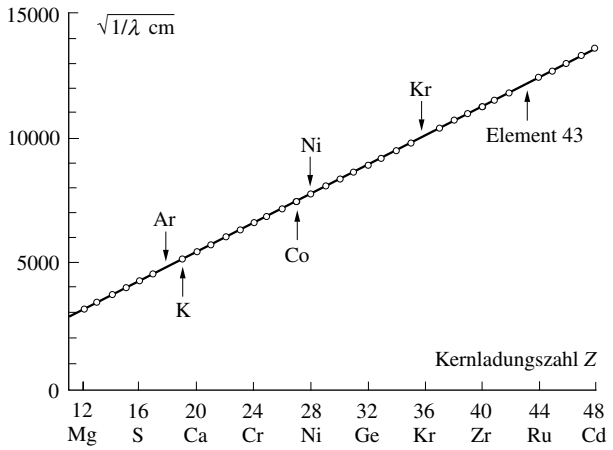


Fig. 41 Abhängigkeit der Wellenzahl der K_α-Röntgenlinie von der Kernladungszahl nach dem Moseley'schen Gesetz.

die emittierte Strahlung auf eine Substanz (z. B. Analysenprobe) außerhalb der Röhre einwirken, so werden die Atome der Substanz wie oben beschrieben angeregt und emittieren anschließend die für sie charakteristischen Röntgenlinien neben einer Bremsstrahlung. Man nennt diesen Vorgang „*Röntgenfluoreszenz*" und nutzt ihn zur Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzproben (**„Röntgenfluoreszenzanalyse"**).

2.3 Photoelektronenspektren[39]

Bestrahlt man ein Atom mit „*monochromatischem*" („*monoenergetischem*") Licht, dessen Photonen eine Energie $E = h \cdot \nu$ aufweisen, die größer als die Ionisierungsenergie („*Orbital-Ionisierungsenergie*") E_I der in den verschiedenen Atomorbitalen lokalisierten Elektronen ist, so wird die überschüssige Energie auf die abionisierenden Elektronen in Form von kinetischer Energie $E_k = m_e v_e^2/2$ übertragen (vgl. hierzu auch photoelektrischen Effekt):

$$E_k = h \cdot \nu - E_I$$

Gemäß dieser Beziehung hängen die Werte für die kinetischen Energien der abgelösten Elektronen („*Photoelektronen*"; zu unterscheiden von den „*Auger-Elektronen*"[38] – abgesehen von einem konstanten Energiebetrag $h \cdot \nu$ – mit den Orbital-Ionisierungsenergien der verschiedenen Atomelektronen zusammen. Die Abfolge der Photoelektronenenergien (**„Photoelektronen-Spektrum"**, **„PE-Spektrum"**) gibt damit zugleich die Folge der Orbital-Ionisierungsenergien (der Energiegehalte der Elektronen) wieder. Im einzelnen unterscheidet man dabei – ähnlich wie im Fall der Elektronenspektren (s. dort) – zwischen Photoelektronenspektren der äußeren Atom- (bzw. Molekül-)elektronen (PES[40]) sowie den Photoelektronenspektren der inneren Atom- (bzw. Molekül-)elektronen (ESCA[40]). (Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. Fachbücher[39], bezüglich der Bestimmung von Ionisierungsenergien auf optischem bzw. massenspektrometrischem Wege vgl. das Kapitel über Elektronenspektren der Atome bzw. über Massenspektrometrie.)

Jedes zur Aufnahme von Photoelektronenspektren verwendete **Photoelektronenspektrometer** setzt sich – abgesehen von einer Hochvakuumanlage – aus 5 Funktionsteilen zusammen: dem Probenzuführungsteil, der Lichtquelle, dem Ionenerzeugungsteil, dem Energieanalysator sowie dem Elektronennachweisteil (vgl. Fig. 42).

Als monochromatische *Lichtquellen* werden zur Ionisierung der schwächer gebundenen äußeren Atom- bzw. auch Molekülelektronen der verdünnten Gasprobe ($\approx 10^{-4}$ Torr, vgl. Massenspektrometrie) Lampen mit Helium verwendet, bei dessen elektrischer Gasentladung (s. dort) im Wesentlichen nur zwei Spektrallinien auftreten: He-I-Linie (21.22 eV; $\lambda = 58.4$ nm) sowie He-II-Linie (40.8 eV;

[39] **Literatur.** T. A. Carlson: „*Photoelectron and Auger Spectroscopy*", Plenum Press, New York 1975; A. D. Baker, D. Betteridge: „*Photoelectron Spectroscopy*", Pergamon Press, New York 1972; J. H. Eland: „*Photoelectron Spectroscopy*", Butterworth, London 1984; G. Hohlneicher: „*Photoelectron Spectrosopy*" in Encyclopedia of Physical Science and Technology, Vol. 12, Acad. Press, New York 1992, S. 569–598.

[40] **PES** = **P**hoto **E**lectron **S**pectroscopy; **ESCA** = **E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis.

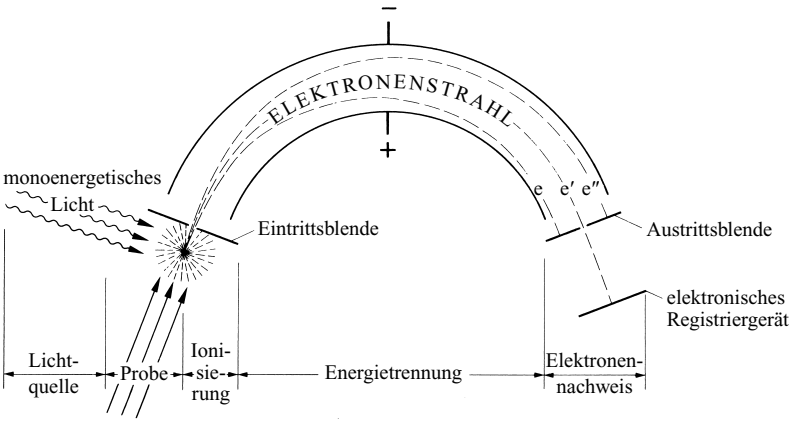


Fig. 42 Photoelektronenspektrometer (schematisch). Die wiedergegebene Ablenkung im Radialkondensator (Analysator) gilt unter der Voraussetzung, dass $E_k(e) < E_k(e') < E_k(e'')$.

$\lambda = 30.4$ nm). Zur Photoionisierung wird entweder die eine oder die andere Spektrallinie herausgefiltert. Die Ionisierung der stärker gebundenen inneren *Atom*- bzw. auch Molekülelektronen erfolgt mit K_α-Spektrallinien von Metallen (z. B. Magnesium (1254 eV), Aluminium (1487 eV) oder Chrom (5415 eV)).

Im *Energieanalysator* werden dann die abgelösten Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie $E_k = m_e v_e^2/2$ beim Durchfliegen des zur Elektronenflugrichtung senkrechten elektrischen Radialfeldes mit einer der am Radialkondensator anliegenden Spannung U proportionalen Feldstärke $\boldsymbol{E}$ durch eine in Feldrichtung wirkende Kraft $K_E = e \cdot \boldsymbol{E}$ abgelenkt (vgl. Fig. 42). Da eine Elektronen-bremsende und -beschleunigende Kraft fehlt, beschreiben die Elektronen eine Kreisbahn; der Bahnradius berechnet sich in einfacher Weise aus der Gleichheit der auf die Elektronen wirkenden Zentrifugalkraft $K_Z = m_e v_e^2/r_e$ und der entgegengesetzt wirkenden elektrischen Ablenkungskraft ($K_Z = K_E$) zu:

$$r_e = \frac{m_e v_e^2}{e\boldsymbol{E}} = \frac{2\,E_k}{e\boldsymbol{E}}.$$

Der Ablenkungsradius der Elektronen ist mithin *umso* kleiner (d. h. die Ablenkung umso größer), *je* kleiner die kinetische Elektronenenergie und je größer die elektrische Feldstärke ist. Demnach werden die Elektronen beim Durchfliegen des Radialkondensators entsprechend ihrer Energie „sortiert" (in analoger Weise lassen sich auch Atomionen unterschiedlicher Energie trennen; vgl. doppelfokussierendes Massenspektrometer). Durch Feldstärkenvergrößerung, d. h. durch Erhöhung der Kondensatorspannung kann man erreichen, dass die Elektronen zunehmender Energie der Reihe nach am Austrittsspalt erscheinen (Fig. 42), wo sie durch ein, mit einem Schreiber gekoppeltes elektrisches Anzeigegerät registriert werden. Aus der während der Registrierung anliegenden Analysatorspannung U folgt dann direkt die Elektronenenergie.

Die **Photoelektronenspektren** liefern wertvolle Informationen über die Struktur der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen. So veranschaulicht beispielsweise das in Fig. 43 wiedergegebene Photoelektronenspektrum von Argonatomen eindrucksvoll den „Schalenaufbau" der Argonelektronenhülle sowie die drastische Zunahme der Elektronenionisierungsenergie mit abnehmender Haupt- und Neben-

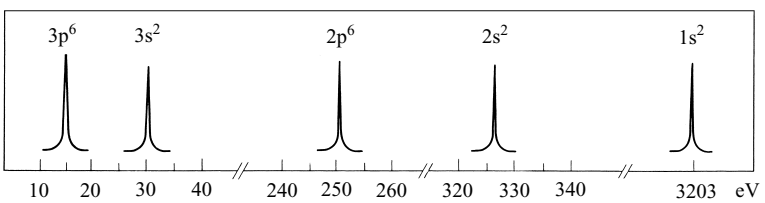


Fig. 43 Photoelektronenspektrum (schematisch) von Argon ($3p^6$, $3s^2$ usw. bezeichnen die Nebenschalen, denen die Elektronen entstammen).

quantenzahl der Elektronen (bezüglich weiterer photoelektronenspektroskopisch gemessener Ionisierungsenergien von s-, p- und d-Elektronen einiger Hauptgruppenelementatome vgl. Tab. 9 auf S. 94).

Darüber hinaus kann durch Photoelektronenspektren insbesondere der inneren Atomelektronen der Nachweis von Elementen in chemischen Verbindungen erfolgen, selbst wenn diese nur in Spuren anwesend sind (zum selben Zweck dienen Auger-Spektren[38]). Für unterschiedliche Elementatome differieren nämlich die Ionisierungsenergien beachtlich. Beispielsweise erfordert die Abspaltung von Elektronen der innersten Schale (1s-Elektronen) der Atome Lithium bis Argon Energien im Bereich 55–3203 eV (vgl. Tab. 13).

Tab. 13 Abionisierungsenergien (eV) von 1s-Elektronen.

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
55	111	188	285	399	532	686	867
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1072	1305	1560	1839	2149	2472	2823	3203

Da aber die 1s-Orbital-Ionisierungsenergie eines bestimmten Atoms unabhängig davon, ob es frei oder in unterschiedlicher Weise chemisch gebunden ist, innerhalb eines sehr engen Bereichs liegen (z. B. C: 281–302; N: 396–417; O: 530–544 eV), lassen sich die in einer Verbindung vorliegenden Elementatome meist leicht anhand ihrer 1s-Photoelektronen-Peaks erkennen. Zwei oder mehrere derartige Peaks im *element*charakteristischen Bereich deuten zusätzlich auf die Anwesenheit von zwei oder mehreren unterschiedlich gebundenen Elementatomen in der untersuchten Probe.

Kapitel VI

Der Molekülbau

Die chemische Bindung, Teil I[1]

Beim Studium der schon besprochenen und noch zu besprechenden *Chemie und Physik* der *Elemente und ihrer Verbindungen* tauchen für den aufmerksamen Leser zahlreiche Fragen auf. Warum sind z. B. die Edelgase so reaktionsträge und die im Periodensystem unmittelbar benachbarten Halogene und Alkalimetalle so reaktionsfreudig? Warum hat Natriumchlorid die Formel NaCl und nicht etwa die Zusammensetzung Na_2Cl oder $NaCl_2$ und Ammoniak die Formel NH_3 und nicht etwa die Zusammensetzung NH_2 oder NH_4? Warum sind die Edelgase atomar, andere Gase wie Chlor, Sauerstoff und Stickstoff dagegen diatomar und der im Periodensystem benachbarte Kohlenstoff polyatomar aufgebaut? Warum hat Phosphor zum Unterschied vom homologen Stickstoff N_2 die Formel P_4, Schwefel zum Unterschied vom homologen Sauerstoff O_2 die Formel S_8 und Siliciumdioxid zum Unterschied vom homologen monomeren Kohlendioxid CO_2 die hochpolymere Formel $(SiO_2)_x$? Warum ist Natriumchlorid NaCl fest und nichtflüchtig, Chlorwasserstoff HCl dagegen ein flüchtiges Gas? Warum leiten sich vom Natriumchlorid NaCl Sauerstoffverbindungen des Typus NaClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$ und $NaClO_4$, dagegen keine der Formel $NaClO_5$, $NaClO_6$ usw. ab? Warum dissoziert Natriumchlorat in wässriger Lösung in die Ionen $Na^+ + ClO_3^-$ und nicht etwa in die Ionen $NaCl^+ + O_3^-$ oder $NaClO^+ + O_2^-$? Warum leitet eine wässrige Lösung oder eine Schmelze von Natriumchlorid NaCl den elektrischen Strom, flüssiger Chlorwasserstoff HCl als zugrunde liegende Säure dagegen nicht? Warum ist das dreiatomige H_2O-Molekül gewinkelt, das ebenfalls dreiatomige CO_2-Molekül dagegen linear, das vieratomige ClO_3^--Ion pyramidal, das ebenfalls vieratomige NO_3^--Ion dagegen eben? Warum ist die Dissoziationsenergie von Stickstoff N_2 so viel größer als die von Sauerstoff O_2, und diese wiederum soviel größer als die Dissoziationsenergie von Chlor Cl_2?

Auf alle diese Fragen gibt uns die „*Elektronentheorie der Valenz*“ eine einfache und befriedigende Antwort. Wir wollen uns daher im Folgenden etwas ausführlicher mit den Grundlagen und Aussagen dieser Theorie befassen.

1 Die Elektronentheorie der Valenz

Die Tatsache, dass sich die Edelgase unter normalen Bedingungen chemisch sehr indifferent verhalten und in Übereinstimmung damit besonders hohe Ionisierungspotentiale (s. dort) aufweisen, zeigt, dass eine Konfiguration von 8 (in der 1. Schale: 2) Außenelektronen besonders stabil ist (**„Achterschale“**, **„Elektronenoktett“**; in der 1. Schale: „*Zweierschale*“). Die Reaktionsfähigkeit aller übrigen Atome beruht nun nach Vorstellungen, die erstmals (1916) von dem deutschen Physiker Walter Kossel (1888–1956) und dem amerikanischen Physikochemiker Gilbert Newton Lewis (1875–1946) ausgesprochen und in der Folgezeit von zahlreichen Wissenschaftlern, z. B. Irving Langmuir (1881–1957), Thomas Martin Lowry (1874–1936), Linus Pauling (1901–1994) und Nevil Vincent Sidgwick (1873–1952) weiterentwickelt wurden, auf deren Bestreben, durch Vereinigung mit anderen Atomen zu Molekülen ebensolche „*Edelgas-Konfigurationen*“ zu erlangen (**„Oktettregel“** der **„Elektronentheorie der Valenz“**). Dieses Bestreben ist der Grund u. a. dafür, dass die den reaktionsträgen Edelgasen im Periodensystem unmittelbar nachfolgenden Alkalimetalle und

[1] **Teil II**: S. 327, **Teil III**: S. 1348.

vorausgehenden Halogene, die durch Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons pro Atom zu Pseudo-Edelgasatomen werden können, im Sinne der oben gestellten diesbezüglichen Fragen so ganz besonders reaktionsfreudig sind und dass bei gewöhnlicher Temperatur alle Elemente außer den Edelgasen einen molekularen Aufbau aufweisen, indem ja nur die Edelgase bereits im atomaren Zustand jene stabilen Außenelektronenschalen besitzen, die sich die übrigen Elemente erst durch Molekülbildung verschaffen müssen. Im Folgenden wollen wir die Gesetze besprechen, nach denen diese Molekülbildung erfolgt. Wir beginnen dabei mit den *Verbindungen erster Ordnung*, bei denen die erstrebten Edelgasschalen erstmals erreicht werden und von denen sich dann durch Anlagerung weiterer Atome oder Atomgruppen die *Verbindungen höherer Ordnung* (S. 150) ableiten lassen.

1.1 Verbindungen erster Ordnung

Bringt man die *Außenelektronen* der Atome von Elementen des s- und p-Blocks durch *Punkte* zum Ausdruck, so ergibt sich für die 2. und 3. Elementperiode (Li–Ne; Na–Ar) das folgende Bild:

He	·Li	·Be·	·B·	·Ċ·	·N̈·	·Ö·	:F̈·	:N̈e:
Ne	·Na	·Mg·	·Al·	·Si·	·P̈·	·S̈·	:Cl̈·	:Är:

Für die homologen Elemente gilt die gleiche Elektronenverteilung. Die Atomsymbole stellen dabei die Atomkerne mit allen Elektronen außer den Außenelektronen dar („*Atomrümpfe*"), in der ersten Reihe also mit den Elektronen der 1., in der zweiten mit denen der 1. und 2. Schale.

Man ersieht aus der Zusammenstellung, dass die links stehenden Atome (kleine Ionisierungsenergien) durch Abgabe, die rechts stehenden (große Elektronenaffinitäten) durch Aufnahme von Elektronen die Elektronenkonfiguration des vorangehenden bzw. nachfolgenden Edelgases erlangen können. Dieser *Elektronenausgleich* kann auf *drei Wegen* erfolgen, je nachdem man zwei in der obigen Zusammenstellung links stehende, oder ein links stehendes mit einem rechts stehenden oder zwei rechts stehende Atome kombiniert. Die betreffenden Kombinationen führen zur *Metall-*, *Ionen-* sowie *Atombindung* (Unterkapitel 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3) und – naturgemäß – zu *Übergängen zwischen diesen Bindungsarten* (Unterkapitel 1.1.4). Bezüglich der Namen (**Nomenklatur**) der Verbindungen mit Metall-, Ionen- sowie Atombindungen vgl. Anh. VIII.

1.1.1 Die Metallbindung

Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Metalle

Kombiniert man zwei im Periodensystem der Elemente *links stehende Atome*, etwa zwei Natriumatome, miteinander, so kann dadurch eine stabile Achterschale geschaffen werden, dass *beide Atome ihr Außenelektron abgeben* und dass die so entstehenden *positiven Natrium-Ionen* (Pseudo-Neonatome) durch die *negativen Elektronen* zusammengehalten werden: schematisch:

$$Na\cdot + \cdot Na \rightarrow [Na]^+ [:]^{2-} [Na]^+.$$

Diese Art der Bindung wird **„Metallbindung"** genannt.[2] Naturgemäß liegen hier *keine gerichteten Kräfte* vor, sodass sich die Anziehung zwischen Elektronen und Metall-Ionen in **Metallen** nicht auf zwei Atome beschränkt, sondern zur Bildung eines „*Metallkristalls*" führt,

[2] Der Begriff Metall ist von metallon (griech.) = Bergwerk abgeleitet; ductus (lat.) = Zug.

in welchem Metallionen in ein Fluidum leichtverschiebbarer Elektronen eingebettet sind („*Elektronengas-Modell*“; vgl. S. 176 und 1421f).

Charakterisierung der Metalle. Thermisches Verhalten. Die Riesengröße der Metallkristalle bedingt die *Schwerflüchtigkeit* der Stoffe, wobei allerdings die Schmelz- und Siedepunkte infolge der unterschiedlichen Stärke der Metallbindungen (s. u.) innerhalb weiter Grenzen variieren können (die Schmelz-/Siedepunkte liegen zwischen $-39\,^{\circ}C/357\,^{\circ}C$ (Hg) und $3410\,^{\circ}C/5700\,^{\circ}C$ (W)). Die *Verdampfung* der Metalle führt meist in hohem Ausmaß zur „Atomisierung“. Charakteristisch für Metalle ist die hohe, auf das Elektronengas zurückzuführende *Wärmeleitfähigkeit* sowie die bei steigender Temperatur infolge zunehmender Wärmebewegung der Metallatome verursachte *thermische Ausdehnung* (einige Legierungen (S. 1408) weisen nur geringe (z. B. Konstantan, $\approx Cu_3Ni_2$) oder keine thermische Ausdehnung auf (z. B. YbGaGe)). – Löslichkeit. Metalle sind in den typischen anorganischen und organischen Medien (physikalisch) *unlöslich*, während sie sich in *Metallschmelzen* meist *lösen*. – Mechanisches Verhalten. Als Folge der Ioneneinbettung in ein Elektronenfluidum (s. o.) liegen die Positionen der Atome in Metallen nicht sehr fest. Demgemäß sind die Metalle in der Regel elastisch verformbar und zeigen Dehnbarkeit („*Duktilität*“)[2]. – Elektrisches Verhalten. Die leichte Beweglichkeit des Elektronengases bedingt die *elektrische Leitfähigkeit* der Metalle, die bei steigenden Temperaturen infolge zunehmender Wärmebewegung des Metallatoms abnimmt („negativer Temperaturkoeffizient“) und bei ausreichend tiefen Temperaturen häufig unendlich groß wird („*widerstandsfreie Stromleitung*“, „*Supraleitung*“, vgl. S. 1425). Die Stromleitung ist dabei mit *keiner Zersetzung des Leiters* verbunden, da beim Vorgang der elektrischen Leitung das Metallionengerüst erhalten bleibt und lediglich eine Wanderung der Elektronen (Abfluss zum positiven, Nachlieferung vom negativen Pol der Stromquelle) erfolgt. Leiter dieser Art nennt man „*Leiter 1. Klasse*“ („*Leiter 1. Ordnung*“; **Elektronenleiter**[3]). – Optisches Verhalten. Wegen der Aufnahmefähigkeit des metallischen Elektronengases für Lichtäquivalente innerhalb eines sehr weiten Bereichs sind Metalle *lichtundurchlässig*. Die durch Lichtabsorption angeregten Metallelektronen kehren allerdings sehr schnell unter Photonenabgabe in den Grundzustand zurück (vgl. S. 176). Dementsprechend wird Licht an einer glatten Metalloberfläche zum größten Teil reflektiert, was diesen Flächen den typischen *Metallglanz* verleiht (hohes Lichtabsorptions- und -reflexionsvermögen).

Metallwertigkeit, Metallgitterenergie und Metallatomradien

Die durch die Zahl der abgegebenen Valenzelektronen bedingte *Ladung des Metall-Ions*, die im Allgemeinen der Gruppennummer des Metalls im kombinierten Periodensystem entspricht, gibt die **„Metallwertigkeit“** wieder. So steuert z. B. das Natriumatom 1 Elektron, das Magnesiumatom 2, das Aluminiumatom 3 Elektronen zur Metallbindung bei. Parallel mit der Wertigkeitszunahme erhöht sich naturgemäß die **„Gitterenergie der Metallkristalle“**, worunter man die zur Überführung der elementaren Metalle M_x in Metallatome M aufzubringende Energie („*Atomisierungsenthalpie*“ der Metalle, vgl. Tab. 34 S. 72 sowie Tafeln III–V) versteht.

Tab. 14 Metallatomradien [Å] von Haupt- und Nebengruppenelementen (KZ = 12; vgl. Anhang IV).

Li	Be													
1.57	1.11													
Na	Mg											Al		
1.91	1.60											1.43		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
2.35	1.97	1.61	1.45	1.35	1.29	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.34	1.53		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
2.50	2.15	1.78	1.59	1.47	1.40	1.35	1.33	1.35	1.38	1.45	1.49	1.67	1.58	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
2.72	2.24	1.87	1.56	1.47	1.41	1.37	1.34	1.36	1.37	1.44	1.62	1.70	1.75	1.82

[3] Die **Elektronengeschwindigkeit** ist in einem metallischen Leiter sehr klein und beträgt etwa für einen Cu-Draht von 1 mm² Querschnitt und einem Strom von 1 A weniger als 1/10 mm pro Sekunde (30 cm/h). Da sich allerdings bei Stromeinschaltung alle Leitungselektronen gleichzeitig in Bewegung setzen, ist die Stromwirkung auch an entfernten Stellen sofort zu beobachten.

Sie beträgt im Falle von Natrium 109, im Falle von Magnesium 147 und im Falle von Aluminium 327 kJ/mol. Mit der Erhöhung der Metallwertigkeit ist darüber hinaus eine überproportionale Verkürzung des Metallatom-Bindungsabstands verbunden (vgl. **„Metallatomradien“**, Tab. 14 sowie Anhang IV). So wurde der Radius für Natrium zu 1.91 Å (ber. für KZ = 12), für Magnesium zu 1.60 Å und für Aluminium zu 1.43 Å bestimmt.

Die *Atomisierungsenthalpien* von Metallen (Tab. 35) nehmen innerhalb der Langperioden (4., 5. bzw. 6. Periode) bis zur V. bzw. VI. Nebengruppe zu (z. B. 6. Periode: Cs 80, Ba 176, La 435, Hf 607, Ta 783, W 846 kJ/mol), sodass den Metallen der I.–II. Haupt- sowie III.–VI. Nebengruppe entsprechend ihrer Gruppennummer offensichtlich die Wertigkeiten 1–6 zukommen. Parallel mit der Wertigkeitserhöhung der Metalle beobachtet man auch eine starke Abnahme der *Metallatomradien* (Tab. 14). Metalle ab der VI. Nebengruppe weisen dann vergleichbare bzw. kleinere Gitterenergien (vergleichbare bzw. größere Metallatomradien) auf als die Metalle der VI. Nebengruppe, was für Metallwertigkeiten von 6 bzw. < 6 spricht.

Strukturen der Metalle

Bei den Metallen beobachtet man häufig eine *dichte Packung der Kristallbausteine*, weil elektrostatische Anziehungskräfte entgegengesetzt geladener Teilchen (formal Kationen und Elektronen in den Metallen) den Kristall zusammenhalten. Die „*kugelförmigen*“ Metall-Atome nehmen demgemäß bevorzugt die Plätze von Kugeln in einer der „*dichtesten Kugelpackungen*“ nämlich der *hexagonal-dichtesten* sowie der *kubisch-dichtesten* (kubisch-flächenzentrierten) Kugelpackung ein. Darüber hinaus kristallisieren sie häufig in der weniger dichten *kubisch-raumzentrierten* Kugelpackung. Die erwähnten Packungen lassen sich wie folgt herleiten:

Hexagonal- und kubisch-dichteste Packung. Eine *einzelne Kugelschicht* hat bei engster Kugelpackung das in Fig. 44a wiedergegebene Aussehen (*trigonale Anordnung* der Kugeln). Legt man auf diese Schicht eine *zweite Schicht* so auf, dass sich deren Kugeln in die *Mulden von jeweils drei Kugeln* der ersten Schicht einpassen, so erhält man die in Fig. 44b gezeigte Anordnung (dunkle Kugeln: untere Schicht; helle Kugeln: obere Schicht). Da jede Kugelschicht *doppelt* so viele Mulden aufweist, wie Kugeln auf ihr Platz haben, besetzt jede Oberschicht nur die *Hälfte* der Mulden der betrachteten Unterschicht. Die *Kugeln einer dritten Schicht*

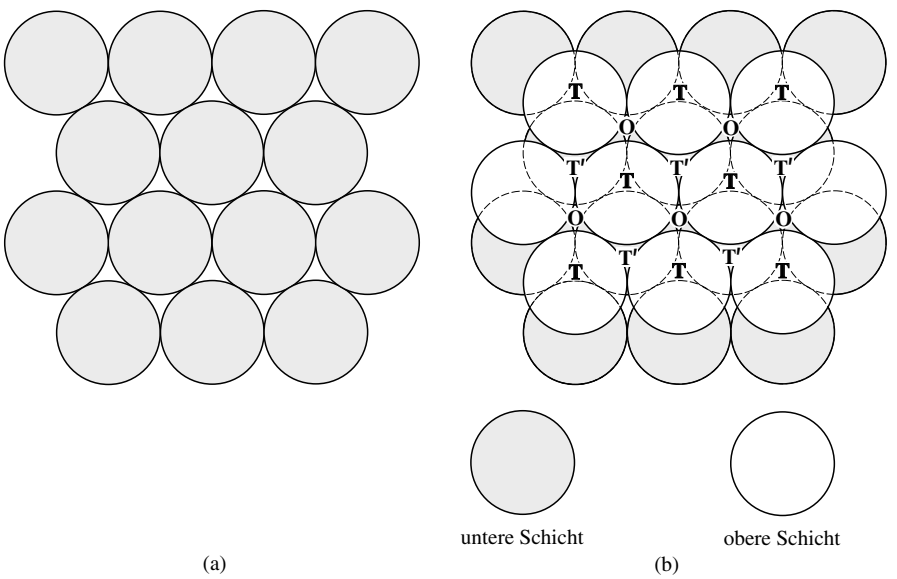


Fig. 44 Trigonale Kugelpackungen: (a) Zweidimensionale dichteste Kugelpackung; (b) zwei übereinander gelagerte dichtest gepackte Kugelebenen.

können nun *entweder* in die mit T′ *oder* die mit O bezeichneten freien Mulden der zweiten Schicht eingelegt werden. Im ersten Fall kommen die Kugeln der dritten Schicht senkrecht über die (gestrichelten) Kugeln der ersten zu liegen, sodass man bei analoger Fortführung dieser Aufeinanderschichtung (Kugeln der vierten Schicht senkrecht über denen der zweiten usw.) eine Packungsfolge erhält, die man mit A, B; A, B; A, B … symbolisieren kann und die von der Seite gesehen das in Fig. 45a wiedergegebene Aussehen besitzt (**„hexagonal-dichteste Kugelpackung“**). Legt man dagegen die Kugeln der dritten Schicht in die mit O bezeichneten Mulden der zweiten Schicht, so liegen erst die Kugeln der vierten Schicht senkrecht über denen der ersten, sodass man bei Fortsetzung dieser Aufeinanderfolge (Kugeln der fünften Schicht senkrecht über denen der zweiten usw.) eine Schichtenpackung A, B, C; A, B, C … erhält, die von der Seite gesehen das Bild 45b liefert (**„kubisch-dichteste Kugelpackung“**). Sowohl bei der hexagonal-dichtesten wie bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung ist jede Kugel innerhalb einer einzelnen Kugelebene (Fig. 44a) von je 6 anderen Kugeln umgeben, wozu in der darunter- und darüberliegenden Kugelebene noch je 3 weitere Kugelnachbarn kommen (Fig. 44b), entsprechend einer Gesamtzahl von 12 benachbarten Kugeln (Fig. 45).

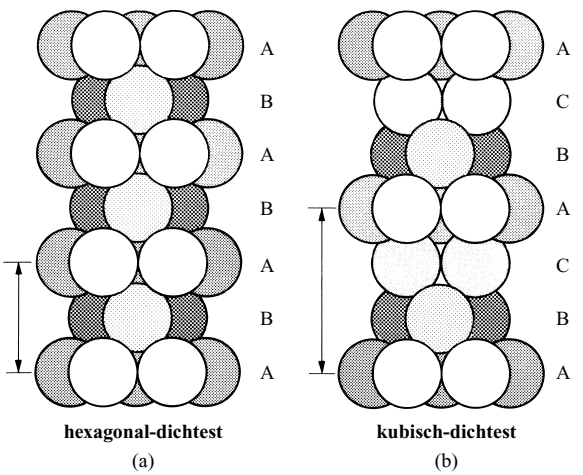


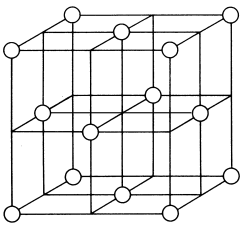
Fig. 45 Hexagonale (a) und kubische (b) dichteste Kugelpackung (der Abstand identischer Schichten ist durch einen Pfeil angedeutet). Auch Kristalle mit gemischten Stapel-Sequenzen (z. B. A,B,A,C; A,B,A,C …) sind bekannt.

Da im Falle einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung niemals Kugeln an den in Fig. 44b mit O bezeichneten Stellen liegen, kann man an diesen Stellen durch eine noch so große Zahl von Kugelschichten hindurchsehen. Die kubisch-dichteste Kugelpackung ist demgegenüber „optisch dicht“.

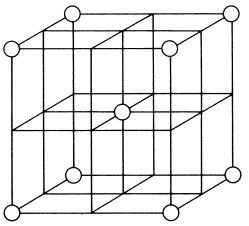
Bei der kubisch- bzw. hexagonal-dichtesten Packung, in welcher jede Kugel *kuboktaedrisch* bzw. *antikuboktaedrisch* von 12 anderen Kugeln umgeben ist, werden 74% des Raums mit Kugeln ausgefüllt. Der ungenutzte Raum zwischen den Kugeln (26%), welcher gegebenenfalls durch kleinere Kugeln besetzt werden kann (s. Ionenbindung, Salze), besteht aus „*Tetraederlücken*“ sowie „*Oktaederlücken*“. Die kleineren Tetraederlücken zwischen jeweils 4 tetraedrisch angeordneten Kugeln befinden sich in der Fig. 44b an den mit T und T′ bezeichneten Stellen zwischen erster und zweiter Kugelschicht, die größeren Oktaederlücken zwischen jeweils 6 oktaedrisch angeordneten Kugeln an den mit O bezeichneten Stellen. Wie sich ableiten lässt, entfallen dabei in einem gegebenen Volumen auf n hexagonal- bzw. kubisch-dichtest gepackte Kugeln insgesamt $2n$ Tetraeder- und n Oktaederlücken.

Dabei sind im Falle einer kubisch-dichtesten Kugelpackung die Oktaederlücken oktaedrisch, im Falle einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung trigonal-prismatisch um eine bestimmte Kugel angeordnet. Die Tetraederlücken umgeben eine Kugel bei Vorliegen einer kubisch-dichtesten Kugelpackung kubisch.

Kubisch-flächenzentrierte und -raumzentrierte Packung. Die Massenschwerpunkte einer „*kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung*", bei der die Kugeln die Ecken sowie Flächenmitten eines Würfels besetzen, bzw. einer „*kubisch-innenzentrierten Kugelpackung*", bei der die Kugeln die Ecken und die Raummitte eines Würfels besetzen, sind in Fig. 46a und 46b wiedergegeben. Hierbei ist die **kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung** mit einer **„kubisch-dichtesten Kugelpackung"** identisch. Dies sei nachfolgend gezeigt (beide Begriffe werden *synonym* gebraucht):



(a) **kubisch-flächenzentriert**



(b) **kubisch-raumzentriert**

Fig. 46 Ladungsschwerpunkte der kubisch-flächenzentrierten (= kubisch-dichtesten) Kugelpackung (a) und der kubisch-raumzentrierten Kugelpackung (b).

Statt in trigonaler Anordnung (Fig. 44a) lassen sich Kugeln auch in quadratischer Anordnung zu einer einzelnen Kugelschicht zusammenfügen (Fig. 47a). Legt man wiederum auf diese Schicht eine zweite so auf, dass sich deren Kugeln in die Mulden von (diesmal) jeweils vier Kugeln der unteren Schicht einpassen, so erhält man die in Fig. 47b gezeigte Anordnung (dunkle Kugeln: untere Schicht; helle Kugeln: obere Schicht. Da diesmal jede Schicht ebensoviele Mulden aufweist, wie auf ihr Kugeln Platz haben, besetzt jede Oberschicht *sämtliche* Mulden der betreffenden Unterschicht. Die Mulden der zweiten Schicht befinden sich über den Kugelmitten der ersten Schicht. Damit kommen die Kugeln einer dritten Schicht senkrecht über die (gestrichelten) Kugeln der ersten Schicht zu liegen, sodass man bei analoger Fortführung dieser Aufeinanderschichtung eine Packungsfolge A, B; A, B; A, B ... erhält.

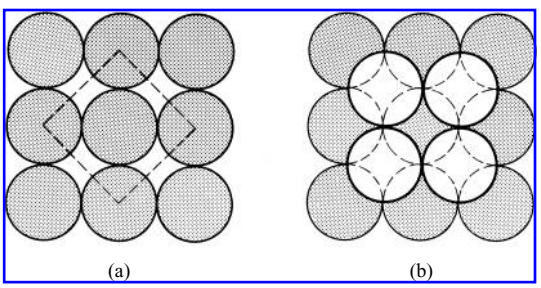


Fig. 47 Quadratische Kugelpackungen: (a) Eine Kugelschicht (gestrichelt: Basisfläche einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung; (b) zwei übereinander gelagerte Kugelschichten.

Ersichtlicherweise ist die Packung einer einzigen Kugelschicht mit quadratischer Kugelanordnung weniger dicht als jene einer Schicht mit trigonaler Anordnung der Kugeln (vgl. Fig. 47a und 44a). Dafür sind jedoch „quadratische" Mulden tiefer als „trigonale". Die geringere Raumausnutzung einer quadratischen Kugelschicht wird demnach durch einen geringeren Schichtabstand wieder ausgeglichen. Tatsächlich beträgt die Raumerfüllung der besprochenen Kugelpackung wie im Falle der weiter oben abgeleiteten Packungen (Fig. 45) 74%, womit die in Fig. 46a wiedergegebene Anordnung ebenfalls eine dichteste Kugelpackung darstellt.

Eine Seitenansicht der in Fig. 47b wiedergegebenen Kugelpackung hat das Aussehen der Fig. 49a (kleiner Raumausschnitt mit einfach-quadratischer Kugelbasis) bzw. der Fig. 48a (großer Raumausschnitt mit quadratisch-flächenzentrierter Kugelbasis, in Fig. 47a gestrichelt eingezeichnet). Wie aus Fig. 48a hervorgeht, lässt sich aus dieser Packung eine – zwar mehr Kugeln beinhaltende, dafür aber hochsymmetrische – „*kubisch-flächenzentrierte*" Kugelpa-

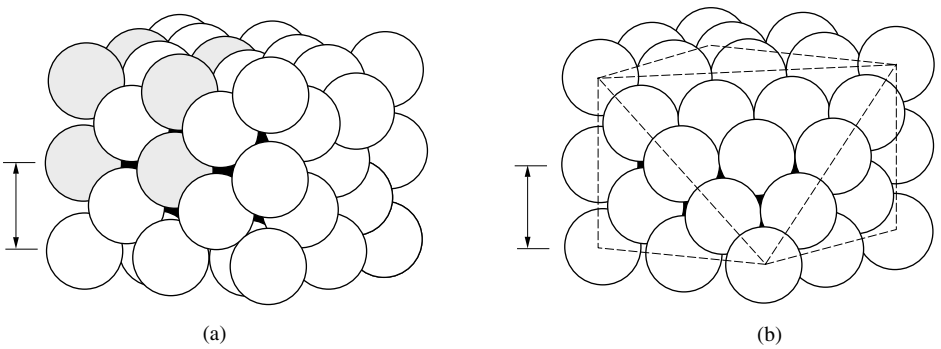


Fig. 48 Kubisch-flächenzentrierte = kubisch-dichteste Kugelpackung: (a) kubischer Raumausschnitt; kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle links oben angedeutet; (b) kubischer Raumausschnitt mit abgehobener Würfelecke.

ckung herausschneiden (in Fig. 48a links oben angedeutet durch schraffierte Kugeln an den Würfelecken, unschraffierten Kugeln in den Flächenmitten).

Schneidet man von dem in Fig. 48a wiedergegebenen Würfel senkrecht zur Raumdiagonale verschieden große Ecken ab, so werden – wie dies Fig. 48b veranschaulicht – Kugelflächen mit trigonaler Kugelanordnung freigelegt. Da diese in der Schichtfolge A, B, C; A, B, C ... übereinander liegen, muss es sich im Falle der kubisch-flächenzentrierten Packung um die weiter oben schon beschriebene kubisch-dichteste Kugelpackung handeln.

Statt durch eine hochsymmetrische kubisch-flächenzentrierte Zelle mit quadratisch-flächenzentrierter Basis lässt sich die kubisch-dichteste Kugelpackung auch durch eine weniger symmetrische tetragonal-innenzentrierte Elementarzelle mit quadratisch-einfacher Basis beschreiben (Fig. 49a). Ersichtlicherweise ist in ihr der Abstand c identischer Kugelschichten größer als der – gleichgroße – Abstand a bzw. b der Kugeln einer Schicht. Durch Stauchung der tetragonal-innenzentrierten Zelle in Richtung c, sodass $c = a = b$ wird, lässt sich diese in eine „*kubisch-innenzentrierte*" Elementarzelle überführen (Fig. 49b). Da mit der zu einer Volumenverminderung führenden Stauchung der tetragonal-innenzentrierten Zelle in einer Raumrichtung eine Volumenvergrößerung in den beiden anderen Raumrichtungen verbunden ist, beträgt die Raumerfüllung der **kubisch-innenzentrierten Kugelpackung** nicht mehr wie im Falle der kubisch-dichtesten Kugelpackung 74 %, sondern nur noch 68 %. Sie stellt demgemäß keine dichteste Kugelpackung dar, liegt aber trotzdem den Strukturen vieler Metalle zugrunde.

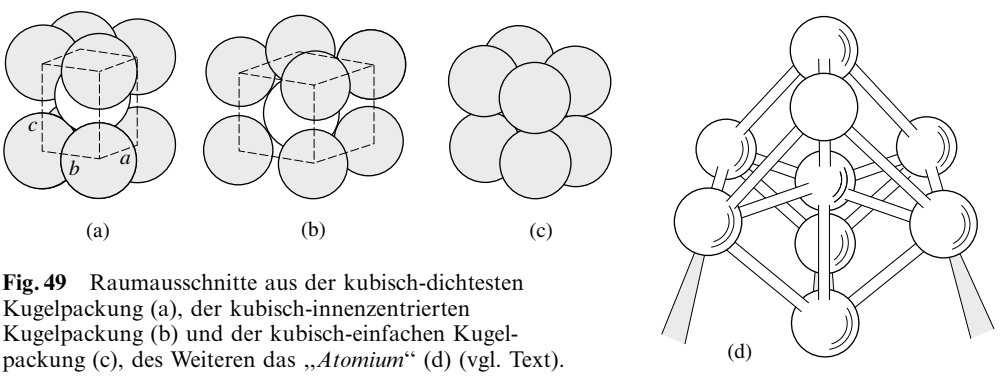


Fig. 49 Raumausschnitte aus der kubisch-dichtesten Kugelpackung (a), der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung (b) und der kubisch-einfachen Kugelpackung (c), des Weiteren das „*Atomium*" (d) (vgl. Text).

Eine noch schlechtere Raumausnutzung von nur 52% weist eine **„kubisch-einfache Kugelpackung“** mit sich berührenden Kugeln an den Ecken eines Würfels auf (Fig. 49c). Man findet sie bei Metallen im Allgemeinen nicht (Ausnahme z. B. Polonium).

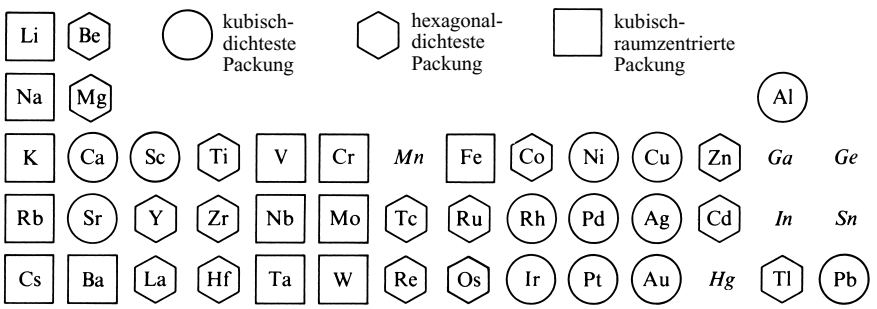
Bei der kubisch innenzentrierten Kugelpackung ist jede Kugel kubisch von 8 direkt benachbarten und zusätzlich oktaedrisch von 6 entfernter liegenden Kugeln umgeben (letztere liegen in den Mitten der sich an die kubisch-raumzentrierte Zelle nach den drei Raumrichtungen anschließenden Würfeln). Die Gesamt-Koordinationszahl beträgt hier also 8 + 6.

Metallstrukturen. Die Strukturen von über 80% aller Metalle leiten sich, wie der Tab. 15 zu entnehmen ist, von einer der drei besprochenen Kugelpackungen ab, nämlich der kubisch-dichtesten (kubisch-flächenzentrierten) Packung („*Cu-Typ*“, „*A1-Typ*“), der kubisch-innenzentrierten Packung („*W-Typ*“, „*A2-Typ*“) bzw. der hexagonal-dichtesten Packung („*Mg-Typ*“, „*A3-Typ*“). Von den im Periodensystem benachbarten Metallen *Natrium* Na, *Magnesium* Mg und *Aluminium* Al kristallisiert z. B. das erste kubisch-raumzentriert, das zweite hexagonal-dichtest, das dritte kubisch-dichtest.

Einen 150-milliardenfachen Ausschnitt aus der kubisch-raumzentrierten Atompackung des *Eisen* Fe, nämlich einen auf einer Spitze stehenden raumzentrierten Würfel aus 9 Eisenatomen (d) bildet als 102 m hohes „*Atomium*“ das Wahrzeichen der europäischen Hauptstadt Brüssel (errichtet zur Weltausstellung 1958). Es versinnbildlicht gewissermaßen die hohe Bedeutung des Eisens für den zivilisatorischen Fortschritt.

In Tab. 22 sind nur die unter Standardbedingungen (1.013 bar; 25 °C) beständigen Metallstrukturen aufgeführt. Unter anderen Temperatur- und Druckverhältnissen wandeln sich die Metallstrukturen häufig um. So nimmt etwa Calcium bzw. Strontium (jeweils kubisch-flächenzentriert) bei höheren Temperaturen (448 bzw. 621 °C) die – weniger dichte – kubisch-innenzentrierte, Lithium (kubisch-raumzentriert) bei tieferen Temperaturen (− 195 °C) die – kompaktere – hexagonal-dichte und Cäsium (kubisch-raumzentriert) bei höheren Drücken (23.7 kbar) die – ebenfalls kompaktere – kubisch-dichte Struktur an. Man bezeichnet hierbei den Sachverhalt, dass *verschiedene* Substanzen wie etwa Alkalimetalle (vgl. Tab. 22) im *gleichen* Strukturtyp kristallisieren als **„Isotypie“**[4] und dass *eine* Substanz in *heterogenen* Strukturen vorkommt als **„Polytypie“**[4] und spricht demgemäß von „*isotypen*“ bzw. „*polytypen*“ Stoffen.

Tab. 15 Strukturen einiger Metalle unter Standardbedingungen (1.013 bar, 298 K; die kursiv gedruckten Metalle bilden keine der wiedergegebenen Strukturen).



Legierungen

Es ist leicht einzusehen, dass bei der Kombination zweier verschiedener Metallatomsorten zu einem Metallkristall *kein* charakteristisches konstantes Atomverhältnis resultieren muss und zwar kann bei passender Abmessung der Metallatomradien eine begrenzte oder unbegrenzte Verteilung beider Partner über das ganze Gitter *ohne gesetzmäßigen Ver-*

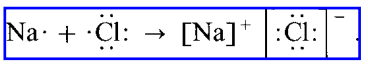
[4] isos (griech.) = gleich; polys (griech.) = viel; typus (griech.) = Wesen, Charakter.

teilungsplan erfolgen; wir sprechen dann von „*Legierungen*“ (Beispiel: Gold-Silber-Legierungen). Es kann die Verteilung der beiden Legierungspartner aber auch *nach bestimmten Verteilungsgesetzen* erfolgen. Dann ergibt sich eine *stöchiometrische Zusammensetzung* („*intermetallische Verbindung*“; Beispiel: Cu_5Zn_8), aber die „Wertigkeit“ der Elemente in diesen „Verbindungen“ hat natürlich vielfach nichts mit den normalen Wertigkeiten der Elemente in Ionen- oder Atomverbindungen (s. unten) zu tun, da sie ja nicht durch die Zahl der Valenzelektronen zwangsläufig gegeben, sondern mehr ein formaler Ausdruck der durch räumliche Anordnungsgesetze bedingten Formel ist. Bezüglich einiger Legierungstypen („*Hume-Rothery-Phasen*“, „*Zintl-Phasen*“, „*Laves-Phasen*“, „*Nickelarsenid-Phasen*“) vgl. S. 1408.

1.1.2 Die Ionenbindung

Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Ionenverbindungen

Kombiniert man ein Natriumatom mit einem Chloratom, also ein im Periodensystem *links mit einem rechts stehenden Atom*, so lässt sich für beide Atome dadurch eine „*Achterschale*“ (**„Elektronenoktett“**) schaffen, dass *ersteres an letzteres ein Elektron* abgibt:



Das Natrium erlangt dadurch die Außenschale des Neons, das Chlor die des Argons. Gleichzeitig führt dieser Übergang eines negativen Elektrizitätsquantums zu einer *positiven* Ladung für das Natrium (Bildung eines positiven „Natrium-Ions“ Na^+) und zu einer *negativen* für das Chlor (Bildung eines negativen „Chlorid-Ions“ Cl^-). Die *elektrostatische Anziehung* zwischen den beiden geladenen Atomen bewirkt den Zusammenhalt des entstandenen Natriumchlorid-Moleküls (s. unten), das somit in Beantwortung der auf S. 112 gestellten Frage nur die Zusammensetzung NaCl, nicht aber die Formel Na_2Cl oder $NaCl_2$ haben kann.

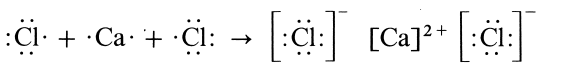
Man bezeichnet die auf dem eben beschriebenen Weg zustande gekommene Bindung zwischen den Atomen als **„Ionenbindung“** (**„Elektrovalenz“**, **„Heterovalenz“**, **„heteropolare Bindung“**), da für sie der Aufbau aus *Ionen* charakteristisch ist. Die Ionenbindung ist naturgemäß *nicht gerichtet*, da sich das durch die Ladung der einzelnen Ionen bedingte elektrische Feld *gleichmäßig nach allen Richtungen hin* erstreckt. Daher wirkt sich auch die Anziehungskraft eines Natrium-Ions nicht nur auf ein einziges Chlorid-Ion aus und umgekehrt, sondern zugleich auf andere benachbarte Ionen entgegengesetzter Ladung. So kommt es, dass die durch Ionenbindung zusammengehaltenen Stoffe (**„Salze“**) in Form von „*Ionenkristallen*“ auftreten, in denen Kationen und Anionen *abwechselnd* nebeneinander liegen. Man kann demnach bei Ionenverbindungen *nicht eigentlich von einem Molekül* – z. B. der Formel NaCl oder CsCl – sprechen, da der *ganze Ionenkristall* – entsprechend einem Metallkristall – ein einziges *Riesenmolekül* darstellt.

Charakterisierung der Salze. Thermisches Verhalten. Die Riesengröße der Ionenkristalle bedingt im Sinne der auf S. 112 gestellten Frage die *Schwerflüchtigkeit* von Salzen wie NaCl (hohe Schmelz- und Siedepunkte). Mit der *Verdampfung* der Salze ist ein Abbau der „riesigen“ Moleküle zu „kleinen“ Molekülen verbunden. Bei geeignet hohen Temperaturen liegen „gasförmige Salze“ im Allgemeinen sogar in einer der Summenformel entsprechenden Molekülgröße vor. – Löslichkeit. Aufgrund ihres Molekülaufbaus aus Ionen lösen sich die Salze insbesondere in Medien mit *hoher Dielektrizitätskonstante* wie etwa Wasser. – Mechanisches Verhalten. Da die Ionen in den Ionenkristallen durch die von allen Seiten auf sie wirkenden Kräfte an ihren Plätzen „festgehalten“ werden, sind Salze in der Regel *harte Stoffe*. Die typische *Sprödigkeit* der Verbindungen beruht andererseits darauf, dass genügend große, auf einen Kristall ausgeübte mechanische Kräfte die Ionenpositionen gegebenenfalls so verändern, dass sich zusätzliche Kontakte gleichgeladener Teilchen bilden, wodurch der Kristall zerspringt. – Elektrisches Verhalten. Wegen ihres Aufbaus aus elektrisch geladenen Teilchen *leiten* die Salze sowohl für sich (z. B. in geschmolzenem Zustande oder in festem Zustande bei geeignet hohen Temperaturen) als auch in wässeriger Lösung den

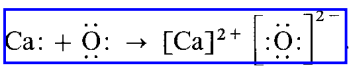
elektrischen Strom, weil bei Anlegen einer Spannung die positiv geladenen Kationen zur negativen Kathode, die negativ geladenen Anionen zur positiven Anode wandern. Die Leitfähigkeit fester Ionenleiter wächst hierbei mit der Temperatur („positiver" Temperaturkoeffizient der Leitung). Da an der Elektrode durch Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen (vgl. S. 220) eine Entladung der Ionen erfolgt, geschmolzenes NaCl also z. B. zu elementarem Natrium oder Chlor entladen wird ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$; $Cl^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 + e^-$), ist die *Stromleitung stets mit einer Zersetzung des Stromleiters* verknüpft. Man nennt Leiter dieser Art „*Leiter 2. Klasse*" („*Leiter 2. Ordnung*", **„Ionenleiter"**; vgl. Elektronenleiter, S. 114). – Optisches Verhalten. Salze, deren Kationen und Anionen Edelgaskonfiguration aufweisen, sind mehr oder weniger *lichtdurchlässig* und *farblos*, da die zur Elektronenanregung solcher Ionen benötigten Lichtäquivalente (S. 101) meist im nicht-sichtbaren, ultravioletten Bereich liegen (bezüglich „farbiger" Salze vgl. S. 174f).

Ionenwertigkeit

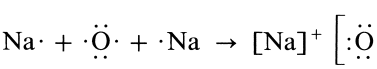
Die Zahl der Ladungen eines Ions, seine „*Wertigkeit*" (**„Ladungszahl"**, **„Ionenwertigkeit"**), hängt von der Zahl der Außenelektronen des Ausgangsatoms ab: Das Calcium z. B., das zum Unterschied von Natrium zwei Valenzelektronen je Atom besitzt, vermag die Elektronenschalen zweier Chloratome auf je eine Achterschale aufzufüllen:



und ist somit zum Unterschied von „*positiv einwertigem*" Natrium ein „*positiv zweiwertiges*" Element. Kombinieren wir das Calcium statt mit Chlor mit Sauerstoff, so genügt für die Aufnahme der beiden Calcium-Elektronen bereits ein Atom, da dem Sauerstoffatom zwei Elektronen bis zur Edelgasschale fehlen:



Der Sauerstoff ist somit zum Unterschied von „*negativ einwertigem*" Chlor ein „*negativ zweiwertiges*" Element, weshalb er auch an Stelle des positiv zweiwertigen Calciumatoms zwei Atome des positiv einwertigen Natriums zu binden vermag:



Damit ergeben sich die Formeln der heterovalenten Verbindungen der Hauptgruppenelemente zwangsläufig aus der Stellung der Elemente im Periodensystem.

Bei den höheren Gliedern der III. und IV. Hauptgruppe (größere positive Kernladungszahlen) beobachtet man neben der der Gruppennummer entsprechenden Wertigkeit +3 bzw. +4 auch noch eine um 2 Einheiten kleinere Wertigkeit +1 bzw. +2, bei der beim Kation eine Zweierelektronenschale („Heliumschale") verbleibt: z. B. TlCl und $TlCl_3$ bzw. $PbCl_2$ und $PbCl_4$.

Der Wasserstoff sucht seine Elektronenschale nicht auf eine Achter-, sondern auf eine Zweierschale zu ergänzen, da – wie die Reaktionsträgheit des Heliums zeigt – die 1. Elektronenschale bereits bei Besetzung mit 2 Elektronen abgesättigt ist. Dementsprechend bildet er beispielsweise mit den Elementen Natrium und Calcium die Salze:

$$[Na]^+\ [:H]^- \quad \text{und} \quad [H:]^-\ [Ca]^{2+}\ [:H]^-,$$

in denen er – zum Unterschied vom elektropositiv einwertigen Wasserstoff in Säuren H_nA (s. dort) – negativ einwertig ist, sodass er bei der Elektrolyse dieser Verbindungen zum Unterschied vom Wasserstoff der Säuren nicht an der Kathode, sondern an der Anode entwickelt wird.

Formeln. Der Chemiker vereinfacht für gewöhnlich die Schreibweise solcher Ionenverbindungen, indem er auf die Kennzeichnung der Elektronen verzichtet und die Ionenbindungen durch Plus- und Minus-Zeichen zum Ausdruck bringt (a), falls er sich nicht – wie wir

dies bisher auch getan haben – mit der bloßen Aneinanderreihung der Atome unter Verwendung von Zahlenindizes begnügt (b):

Na^+Cl^-	NaCl
$Cl^-Ca^{2+}Cl^-$	$CaCl_2$
$Ca^{2+}O^{2-}$	CaO
$Na^+O^{2-}Na^+$	Na_2O
(a)	(b)

Gitterenergie von Ionenkristallen

Die bei der *Bildung eines Ionenkristalls aus den Einzelionen* freiwerdende Ionenbindungsenergie (**„Gitterenergie“**, **„Kristallenergie“**) U_G lässt sich in einfacher Weise berechnen: Nähert man ein Kation, z. B. das Natrium-Kation Na^+, einem Anion, z. B. dem Chlorid-Anion Cl^- aus unendlicher Entfernung, so verringert sich die auf *elektrostatische Anziehung* zurückgehende potentielle Energie E'_p des Systems nach der Coulomb'schen Beziehung um den Betrag $-k \cdot e^2/d$ (k = Konstante, e = Elementarladung, d = Kernbestand zwischen Kation und Anion; Fig. 50, untere Kurve). Mit zunehmender Annäherung beider Ionen macht sich überdies die *elektrostatische Abstoßung* der Elektronenhülle beider Ionen bemerkbar, entsprechend einer Zunahme der potentiellen Energie um den Betrag $E''_p = B/d^n$ (für B siehe unten). Da die Potenz n in der Größenordnung von 10 liegt, kommt der Energieverlust des Systems aber erst bei relativ kleinen Abständen d zum Tragen (Fig. 50, obere Kurve). Die Gesamtänderung der potentiellen Energie E_p ergibt sich dann als Summe von E'_p und E''_p (Fig. 50, fettgedruckte Kurve):

$$E_p = E'_p + E''_p = -k \cdot \frac{e^2}{d} + \frac{B}{d^n}. \tag{1}$$

Ersichtlicherweise durchläuft die Kurve für E_p beim Abstand d_0 ein Minimum. Kation und Anion werden sich somit nur auf diesen Abstand („*Gleichgewichtsabstand*“, „*Bindungsabstand*“) unter Energieabgabe nähern, da eine weitere Annäherung zu einem Energieanstieg des Systems führen würde. Für den Gleichgewichtsabstand geht die Beziehung (1) mit $B = k \cdot e^2 \cdot d_0^{n-1}/n$ in die Beziehung (2) über[5],

$$E_p = -k \cdot \frac{e^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \tag{2}$$

aus der bei Kenntnis von k, d_0 und n die bei der Bildung einer Ionenbindung zwischen einem Kation und einem Anion freiwerdende Coulomb'sche Energie folgt[5].

Es ist nun zu berücksichtigen, dass die betrachteten Ionen eine Ladung Z^+ und Z^- größer 1 aufweisen können und dass die Kationen (Anionen) der Ionenverbindung immer zu mehreren Gegenionen Ionenbindungen ausbilden (s. oben und weiter unten). Ersteres kann in Gleichung (2) durch Faktoren Z^+ und Z^-, letzteres durch den so genannten Madelungfaktor („*Madelung-Konstante*“) M_K berücksichtigt werden. Der errechenbare Wert von M_K hängt nur vom *Strukturtyp* des betrachteten Ionenkristalls K, *nicht* jedoch vom *Ionenradius* (S. 128) und von der *Ionenladung* ab (z. B. $M_{NaCl} = 1.7476$; $M_{CsCl} = 1.7627$; $M_{CaF_2} = 5.0388$; M_{ZnS} (Zinkblende, Wurtzit) = 1.6381/1.6413; M_{TiO_2} (Rutil) = 4.816). Mit der Madelung-Konstante werden dabei alle anziehenden und abstoßenden Kräfte erfasst, die gleich- und entgegengesetzt geladene nächste, übernächste und überübernächste – als punktförmig behandelte – Ionen

[5] Die **Größe *B*** folgt aus (1) durch Nullsetzen der Ableitung von (1) nach $dE_p/dd = 0$); Der Bindungsabstand d_0 lässt sich durch Röntgenstrukturanalyse des Ionenkristalls bestimmen (s. unten). Der Parameter n folgt aus der Kompressibilität des aus den betreffenden Kationen und Anionen zusammengesetzten Salzes.

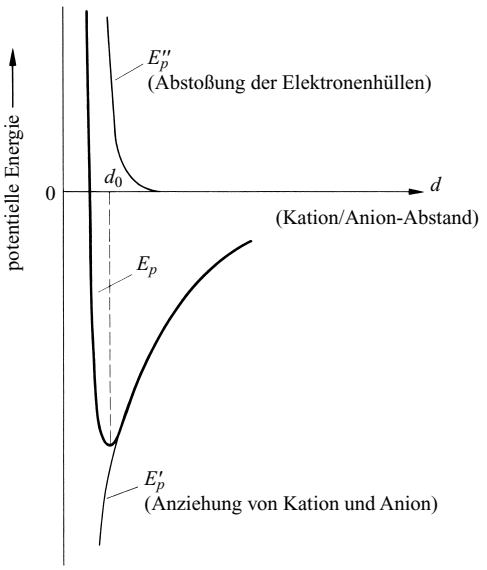


Fig. 50 Verlauf der potentiellen Energie bei der Bildung einer Ionenbindung zwischen Kation und Anion.

usw. auf das betrachtete Ion ausüben, wobei allerdings die Abstoßung der Elektronenhüllen benachbarter Anionen untereinander unberücksichtigt bleibt (zum Unterschied von den entgegengesetzt geladenen Ionen des Salzes vermeiden die gleichgeladenen Ionen einen direkten Kontakt). Die endgültige von M. Born und Landé (1918) aufgestellte Gleichung (**„Madelung-Gleichung"**) für die auf „1 mol" der betreffenden Ionenverbindung bezogenen *Gesamt-Bindungsenergie* („*Gitterenergie*") U_G beträgt also (N_A = Avogadro'sche Konstante):

$$U_G = -k \cdot N_A \cdot M_K \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot \frac{e^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \tag{3}$$

Mit der Beziehung (3) berechnet sich z. B. im Falle des *Natriumchlorids* ($Z^+ = Z^- = 1$; $M_{NaCl} = 1.7676$; $d_0 = 2.8198 \times 10^{-10}$ m, $n = 9.1$)[6] eine *Gitterenergie* von -766 kJ/mol. *Experimentell* ergibt sich eine etwas höhere Gitterenergie U_G (NaCl) von 789 kJ/mol. Bei Berücksichtigung zusätzlicher Einflüsse auf die Gitterenergie wie Nullpunktenergie (s. dort) oder van-der-Waals-Energie (s. dort) ist jedoch eine praktisch vollständige Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Wert zu erreichen. Die Bestimmung von U_G (NaCl, exp.) erfolgt hierbei auf dem Wege eines Born-Haber-Kreisprozesses als Differenz $(-411) - (+378) = -789$ kJ/mol aus der Salzbildungsenergie von -411 kJ/mol ($Na_{fest} + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow Na_{gasf.} + 411$ kJ/mol und der Ionenbildungsenergie von $+378$ kJ/mol (= Summe der Atomisierungsenergien $109\,kJ + Na_{fest} \rightarrow Na_{gasf.}/123\,kJ + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow Cl$ sowie der Ionenbindungsenergien $496\,kJ + Na \rightarrow Na^+ + e^-/Cl + e^- \rightarrow Cl^- + 349\,kJ$). Die *Vereinigung von Natrium und Chlor zu Natriumchlorid* ist, da für die Ionenbildung weniger Energie aufgewendet werden muss ($+378$ kJ/mol) als bei der Bildung des Ionenkristalls aus Na- und Cl-Ionen gewonnen wird (-789 kJ/mol), insgesamt ein *exothermer Prozess*.

Die *Gitterenergie eines Salzes bestimmter Struktur* (M_K = konstant) ist gemäß (3) umso größer, je *höher geladen* die Kationen und Anionen der Ionenverbindung sind (großes Z^+, Z^-) und je *kleiner der kürzeste Abstand* zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen ist (im Allgemeinen entspricht d_0 der Summe der Radien von Kation und Anion, Tab. 18, S. 129). So nimmt etwa die molare Gitterenergie in der Reihe NaI (-687 kJ), NaBr (-737 kJ), NaF (-909 kJ), bzw. in der Reihe RbCl (-682 kJ), KCl (-705 kJ), NaCl (-788 kJ), LiCl (-844 kJ) zu, da in gleicher Richtung der Radius des Halogen- bzw. des Alkalimetall-Ions abnimmt. Besonders groß ist die Zunahme der Kristallenergie beim Übergang von NaF

[6] Soll U_G in J/mol ausgedrückt werden, so hat k den Wert $1/(2\pi\varepsilon_0) = 8.9876 \times 10^9\,J\,m\,C^{-2}$ (ε_0 = Permittivität im Vakuum = $8.854188 \times 10^{-12}\,C^2\,m^{-1}\,J^{-1}$); e ist in Coulomb (1.6022×10^{-19} C), d in Metern einzusetzen. $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$/mol.

(– 909 kJ) zu MgO (– 3931 kJ), da sich hier nicht nur der Ionenabstand d_0 verkleinert, sondern zusätzlich auch die Kationen- und Anionenladung Z^+ und Z^- von eins auf zwei erhöht.

Alle erwähnten Salzbeispiele weisen voraussetzungsgemäß die gleiche Kristallstruktur, nämlich die *Natriumchlorid-Struktur*, auf. Mit dieser und einigen anderen einfachen Strukturen von Ionenverbindungen wollen wir uns nunmehr beschäftigen.

Strukturen einiger Ionenkristalle

Viele Strukturen ionisch aufgebauter Verbindungen mit Zusammensetzungen wie AB, AB_2. AB_3, A_2B, A_2B_3 (A = Metallkation, B = Nichtmetallanion) kann man dadurch beschreiben, dass man – wie zunächst gezeigt sei – die *Postionen* der *Kationen und Anionen* zugleich betrachtet, d. h. die Art und Weise vorliegender AB_n-Polyeder und ihre Verknüpfungen in den Salzen diskutiert. Man kann aber auch – wie weiter unten demonstriert wird – von den Positionen, d. h. der „Packung" der größeren Anionen ausgehen und dann in die *Lücken der Anionenpackungen die kleineren Kationen einlagern*. Letztere Betrachtungsweise führt auf einfachem Wege zu wichtigen Einsichten in die Salzstrukturen, während erstere Betrachtungsweise tiefere, für das Verständnis physikalischer Salzeigenschaften notwendige Einblicke in den Verbindungsbau vermittelt. Eine weniger durchsichtige, aber für die Kristallchemie unumgängliche Vorgehensweise bildet schließlich die Beschreibung von Kristallstrukturen mithilfe eines *Kristallgitters*.

Nachfolgend seien nunmehr einige wichtige Salzstrukturen vorgestellt (bzgl. weiterer Strukturen vgl. Seitenhinweise im Register).

Polyederverknüpfung in Salzen. AB-Strukturen. In Fig. 51a ist ein würfelförmiger *Raumausschnitt* aus der **„Natriumchlorid-Struktur"**, die von vielen Salzen AB wie z. B. den Alkalimetallhalogeniden (Ausnahmen CsCl, CsBr, CsI), Alkalimetallhydriden, Erdalkalimetalloxiden (Ausnahme BeO) bevorzugt wird, wiedergegeben. Durch wiederholte Aneinanderschichtung dieses Raumausschnitts nach den drei Richtungen des Raums erhält man die vollständige **„Kristallstruktur"** des Salzes, wonach die Natrium-Kationen sowie Chlorid-Anionen abwechselnd längs der drei Raumrichtungen des Würfels angeordnet sind. Jedes Natrium-Ion ist dabei *oktaedrisch* von 6 Chlorid-Ionen und jedes Chlorid-Ion *oktaedrisch* von 6 Natrium-Ionen umgeben („koordiniert"). Die $NaCl_6$-Oktaeder sind im NaCl-Kristall über *gemeinsame Kanten und Flächen* verknüpft. Im gewählten Raumausschnitt (Fig. 51a) besetzen die Chlorid-Ionen die Ecken und Flächenmitten, die Natrium-Ionen die Kantenmitten sowie die Raummitte des Würfels. Der kubische Raumausschnitt des NaCl-Kristalls lässt sich – wie leicht ersichtlich – aber auch so wählen, dass die Natrium-Ionen die Ecken und Flächenmitten und die Chlorid-Ionen die Raum- und Kantenmitten des Würfels einnehmen. Somit kommt

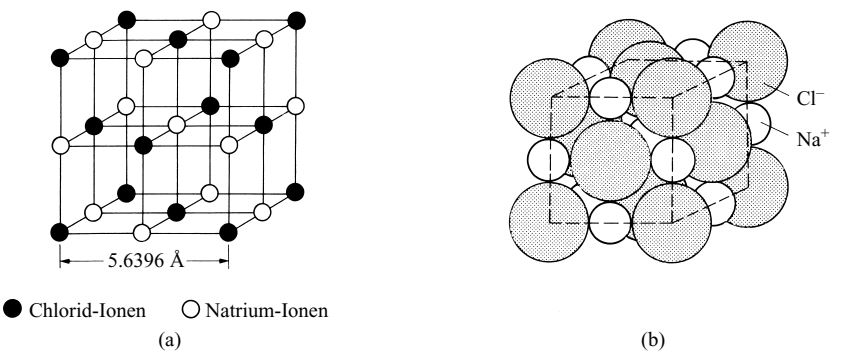


Fig. 51 Kristallstruktur des Natriumchlorids NaCl:
(a) Ladungsschwerpunkte der Ionen; (b) Raumerfüllung der Ionen.

den Natrium- und den Chlorid-Ionen für sich betrachtet die gleiche Anordnung im Raum zu.

Auch die von einigen Salzen AB (z. B. CsCl, CsBr, CsI) bevorzugte **„Cäsiumchlorid-Struktur“** lässt sich durch einen kubischen Raumausschnitt beschreiben (Fig. 52a), deren dreidimensionale Aneinanderschichtung wiederum die vollständige Kristallstruktur der Verbindung liefert. In letzterer sind die Cäsium- und Chlorid-Ionen abwechselnd längs der Raumdiagonalen der aneinandergeschichteten Würfel angeordnet. Jedes Cäsium-Ion ist *kubisch* von 8 Chlorid-Ionen und jedes Chlorid-Ion *kubisch* von 8 Cäsium-Ionen koordiniert. Die $CsCl_8$-Würfel sind über *gemeinsame Flächen* zu einem dreidimensionalen Ionenkristall miteinander verknüpft.

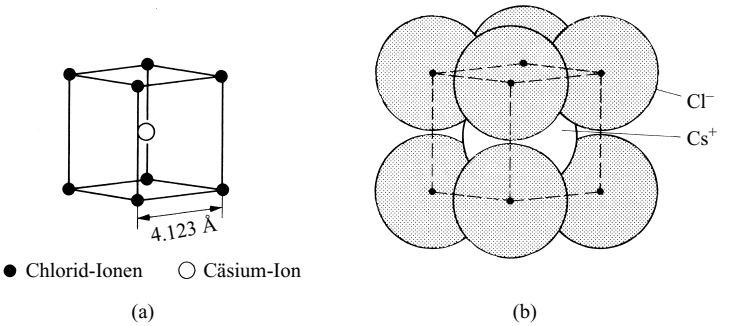


Fig. 52 Kristallstruktur des Cäsiumchlorids CsCl:
(a) Ladungsschwerpunkte der Ionen; (b) Raumerfüllung der Ionen.

AB_2-Strukturen. Unter den Strukturen von AB_2-Verbindungen ist die **„Fluorit-Struktur“** (CaF_2-Struktur), die auch bei einigen anderen Metalldifluoriden (u. A. SrF_2, BaF_2) sowie bei Metalldihydriden angetroffen wird, mit der besprochenen Cäsiumchlorid-Struktur (Fig. 52) eng verwandt, und zwar sind abwechselnd mit Ca^{2+}-Ionen gefüllte bzw. nicht gefüllte Würfel mit F^--Ionen an den Würfelecken über *gemeinsame Flächen* zu einem dreidimensionalen Ionenkristall miteinander verknüpft. An jeder mit einem F^--Ion besetzten Würfelecke stoßen 8 Würfel zusammen, von denen die Hälfte – also 4 – in der Weise mit Ca^{2+}-Ionen besetzt sind, dass letztere die betrachtete F^--Ecke tetraedrisch koordinieren. Mit anderen Worten ist jedes Ca^{2+}-Ion *oktaedrisch* von 8 F^--Ionen und jedes F^--Ion *tetraedrisch* von 4 Ca^{2+}-Ionen umgeben.

In der ebenfalls sehr häufig (z. B. bei vielen Metalldifluoriden – wie MgF_2 – bzw. -dioxiden) anzutreffenden **„Rutil-Struktur“** (TiO_2-Struktur) sind die Titan-Ionen *oktaedrisch* von 6 Oxid-Ionen O^{2-} und die Oxid-Ionen *trigonal-planar* von 3 Titan-Ionen koordiniert (vgl. den in Fig. 53a abgebildeten tetragonalen Raumausschnitt der vollständigen Kristallstruktur). Dabei haben die (geringfügig längsverzerrten) TiO_6-Oktaeder (Basisfläche in Fig. 53a grau unterlegt) jeweils zwei *gegenüberliegende Kanten* mit zwei anderen Oktaedern *gemeinsam* und sind demgemäß miteinander zu langen Ketten verknüpft, die ihrerseits wieder untereinander über *gemeinsame Oktaederecken* zu einem dreidimensionalen Ionen-Netzwerk verbunden sind (vgl. die in Fig. 53b und c abgebildeten, etwas größeren Raumausschnitte der vollständigen Kristallstruktur).

Unter den AB- sowie AB_2-Verbindungen weisen mithin die Kationen im Falle des Cäsiumchlorids und Calciumdifluorids eine *kubische* Koordination mit jeweils 8 Anionen, im Falle des Natriumchlorids und Titandioxids *oktaedrische* Koordination mit jeweils 6 Anionen auf. Vier negative Verbindungspartner umgeben die positiven Verbindungspartner jeweils *tetraedisch* z. B. im Falle von Zinkoxid ZnO (ZnS-Struktur, „*Zinkblende*“- sowie „*Wurtzit-Struktur*“, s. dort) bzw. von Berylliumdifluorid BeF_2 (SiO_2-Struktur, „*Quarz*-“ sowie „*Cristobalit-Struktur*“, s. dort).

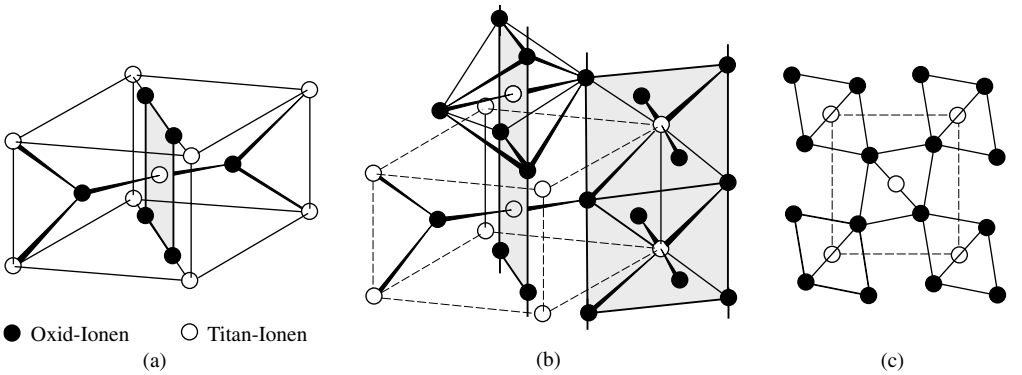


Fig. 53 Kristallstruktur des Titandioxids TiO_2 („Rutil"): (a) Elementarzelle; (b) Verknüpfung der TiO_6-Oktaeder; (c) Struktur (b) von oben in einer Projektion gesehen.

AB_3-Strukturen. Als Beispiel für eine AB_3-Struktur sei die **„Rheniumtrioxid-Struktur"** (ReO_3-Struktur) erwähnt, die – zum Teil verzerrt – auch von anderen Trioxiden sowie Trifluoriden (z. B. AlF_3, NbF_3, TaF_3, MoF_3, FeF_3) ausgebildet wird. Jedes Rheniumion ist hierbei *oktaedrisch* von 6 O^{2-}-Ionen umgeben, wobei die ReO_6-Oktaeder über *gemeinsame Ecken* nach den drei Raumrichtungen hin miteinander verknüpft sind. Zwischen den Oktaedern verbleiben hierbei große, von jeweils 12 O^{2-}-Ionen begrenzte Lücken, die in Salzen MAB_3 mit der **„Perowskit-Struktur"** ($CaTiO_3$-Struktur) von großen Kationen M^{p+} eingenommen werden (z. B. Ca^{2+}-Ionen im Falle von $CaTiO_3$; vgl. S. 1527).

Man pflegt bei der *Wiedergabe von Kristallstrukturen* der Salze häufig nur die *Schwerpunkte* („*Gitterpunkte*") der einzelnen *Ionen* anzudeuten (vgl. Fig. 51a und 52a). In *Wirklichkeit* liegen die Verhältnisse so, dass sich die entgegengesetzt geladenen Ionen im Kristall so weit nähern, bis sie sich berühren (genauer: bis die abstoßenden Kräfte der Elektronenhüllen wirksam werden; s. weiter oben). Berücksichtigt man dabei die verschiedenen *Ionendurchmesser von Kationen und Anionen* (Tab. 16), so erhält man beispielsweise im Falle des Natrium- oder Cäsiumchlorids das in Fig. 51b und 52b wiedergegebene wahrheitsgetreuere Bild, dem zu entnehmen ist, dass die *kleineren Kationen* Na^+ bzw. Cs^+ die oktaedrischen bzw. kubischen Lücken einer kubisch-flächenzentrierten bzw. kubisch-einfachen Packung der *größeren Anionen* Cl^- besetzen.

Anionenpackung in Salzen. *Dichteste Kugelpackungen* liegen nicht nur den Metallstrukturen zugrunde, sondern werden *allgemein* sowohl von *ungeladenen* (z. B. Edelgase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) als auch von *geladenen* kugelförmigen oder fast kugelförmigen Teilchen (Ionen in Salzen wie Hal^-, C_2^{2-}) bevorzugt. Da in den Salzen die Anionen wesentlich größer sind als die Kationen (vgl. Tab. 18, S. 129), wird die dichteste Kugelpackung von den Anionen gebildet, während die Kationen die n Oktaeder- und/oder $2n$ Tetraederlücken *vollständig* oder auch nur *teilweise* besetzen (n = Anzahl der Anionen; bzgl. der vollständigen bzw. hälftigen Besetzung der kubischen Lücken in kubisch-einfachen Anionen-Packungen vgl. die „*Cäsiumchlorid*"- sowie die „*Calciumdifluorid-Struktur*" („*Fluorit-Struktur*"), vgl. S. 125).

Besetzung von Oktaederlücken in dichtesten Anionenpackungen. In **„Natriumchlorid"** NaCl besetzen die Na^+-Ionen *alle* Oktaederlücken einer *kubisch-dichtesten* Cl^--Ionenpackung. Im – bereits mehr legierungsartigen – **„Nickelarsenid"** NiAs bilden die Arsenid-Ionen eine *hexagonal-dichteste* Packung mit Nickel-Ionen in *allen* Oktaederlücken. Nur jede *übernächste* Oktaederlücke einer *hexagonal-dichtesten* Cl^--Ionenpackung wird in **„Calciumdichlorid"** $CaCl_2$ von den Ca^{2+}-Ionen eingenommen (die TiO_2-(*Rutil*-)Struktur stellt eine verzerrte $CaCl_2$-Struktur dar), während sich im **„α-Dialuminiumtrioxid"** Al_2O_3 („*Korund*") die Al^{3+}-Ionen so auf *zwei Drittel* der Lücken einer *hexagonal-dichtesten* O^{2-}-Ionenpackung verteilen, dass jedes O^{2-}-Ion von 4 Al^{3+}-Ionen umgeben ist (**„Ilmenit"** $FeTiO_3$ entspricht α-Al_2O_3, nur sind die Al^{3+}-Ionen abwechselnd gegen Ti^{4+}- und Fe^{2+}-Ionen ausgetauscht; vgl. S. 1528). Im **„Cadmiumdichlorid"** $CdCl_2$ bzw. **„Cadmiumdiiodid"** CdI_2 sowie im **„Chromtrichlorid"** $CrCl_3$ bzw. **„Bismut-**

triiodid“ BiI_3 werden in einer *kubisch dichtesten* Cl^--Ionenpackung bzw. *hexagonal-dichtesten* I^--Ionenpackung die Oktaederlücken zwischen jeder *übernächsten Anionenschicht* (vgl. Fig. 44, S. 115) mit Cd^{2+}-Ionen *vollständig* bzw. mit Cr^{3+}- sowie Bi^{3+}-Ionen zu *zwei Drittel* besetzt. Im Unterschied zu NaCl, $CaCl_2$, NiAs, TiO_2, α-Al_2O_3, $FeTiO_3$ mit *Raumstruktur* kommt damit $CdCl_2$, CdI_2, $CrCl_3$ bzw. BiI_3 eine *Schichtstruktur* zu (Schichtfolge: Halogenidschicht – Metallionenschicht – Halogenidschicht – Halogenidschicht – Metallionenschicht usw.).

Besetzung von Tetraederlücken in dichtesten Anionenpackungen. Im **„Dilithiumoxid“** Li_2O besetzen die Li^+-Ionen *alle* Tetraederlücken einer *kubisch-dichtesten* O^{2-}-Ionenpackung (= **„Antifluorit-Struktur“**). Eine Belegung aller Tetraederlücken einer hexagonal-dichtesten Anionenpackung mit anionenberührenden Kationen ist aus räumlichen Gründen unmöglich. Demgegenüber kann sowohl in einer kubisch- wie einer hexagonal-dichtesten Anionenpackung jede *übernächste* Tetraederlücke mit einem Kation besetzt werden, wofür **„Zinksulfid“** ZnS ein Beispiel bietet („*Zinkblende*“ bei kubisch-, „*Wurtzit*“ bei hexagonal-dichtester S^{2-}-Ionenpackung).

Besetzung von Okta- und Tetraederlücken in dichtesten Anionenpackungen. Ein Beispiel hierfür bildet **„Magnesiumdialuminiumtetraoxid“** $MgAl_2O_4$, (ein **„Spinell“**; vgl. S. 1162), in welchem die Al^{3+}-Ionen die *Hälfte aller Oktaederlücken* und die Mg^{2+}-Ionen ein *Achtel aller Tetraederlücken* einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Ionenpackung besetzen.

Kristallgitter von Salzen und anderen Festkörpern

Durch einen Ionenkristall lassen sich in jedem Falle *Netze aus drei* – räumlich unterschiedlich orientierten – *Scharen paralleler Geraden* in der Weise legen, dass sich jeweils drei Geraden verschiedener Scharen im Schwerpunkt („*Gitterpunkt*“) eines Ions des betrachteten Salzes (s. oben und weiter unten) *schneiden* (Fig. 54a). Die Geraden kreuzen sich dabei unter den so genannten „*Gitterwinkeln*“ α, β und γ (Fig. 54b). Auf der eindimensionalen Geraden („*Gittergeraden*“) einer Geradenschar ordnen sich die Gitterpunkte zwangsläufig in gleichen Abständen an, und zwar beträgt der Abstand („*Gitterabstand*“) von Gitterpunkten auf Geraden der ersten, zweiten bzw. dritten Schar a, b bzw. c (Fig. 54b). Wie der Fig. 54a weiter zu entnehmen ist, liegen die Schnittpunkte von bestimmten Geraden zweier Scharen stets zweidimensional in einer Ebene („*Gitterebene*“, „*Netzebene*“) und die Schnittpunkte aller drei Geradenscharen dreidimensional im Raum („*Raumgitter*“, **„Kristallgitter“**).

Das durch a, b und c sowie α, β und γ festgelegte Parallelepiped wird als **„Elementarzelle“** des Kristallgitters bezeichnet (Fig. 54a, links unten, bzw. Fig. 54b), da dessen dreidimensionale Aneinanderschichtung das vollständige Kristallgitter ergibt (vgl. hierzu „*Quasikristalle*“, S. 1402). Es gibt jeweils mehrere Möglichkeiten der Zerlegung eines Raumgitters in Elementarzellen. In Fig. 54a sind als Beispiele zwei, das Raumgitter beschreibende Zellen eingezeichnet (links unten und rechts oben). Aus praktischen Gründen wählt man die Elementarzelle im Allgemeinen so, dass die Gitterabstände möglichst klein werden oder dass ein oder mehrere Gitterwinkel 90° betragen. Der Typ letzterer Elementarzellen kommt dabei häufig in der äußeren Form („Habitus“) des Kristalls zum Ausdruck.

Insgesamt unterscheidet man 7 verschiedene Typen von Elementarzellen, die den 7 **„Kristallsystemen“** zugrunde liegen (Tab. 16). Häufig wählt man allerdings statt der erwähnten, nur einen Gitterpunkt enthaltenden, „*einfach primitiven*“ Elementarzelle („*P-Gitter*“; jeder Eckgitterpunkt gehört 8 an einer Ecke zusammenstoßenden Zellen gemeinsam an und darf deshalb nur zu 1/8 gezählt werden), eine größere

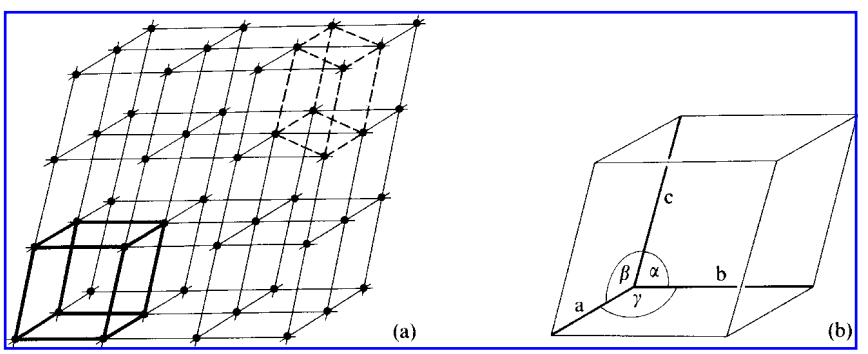


Fig. 54 Kristallgitter: (a) Größerer Ausschnitt mit Andeutung von zwei Zerlegungsmöglichkeiten in Elementarzellen; (b) Elementarzelle aus (a), links unten, vergrößert (man merke sich: gegenüber von a, b, c liegen α, β, γ).

Tab. 16 Kristallsysteme.

Elementarzelle	**Gitterabstände**	**Gitterwinkel**	**Punktgruppen** (vgl. S. 180)
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (alle $\neq 90^\circ$)	C_1, C_i
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	C_2, C_s, C_{2h}
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C_{2v}, D_2, D_{2h}
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C_4, C_{4v}, S_4, C_{4h}, D_4, D_{2d}, D_{4h}
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	C_6, C_{6v}, C_{3h}, C_{6h}, D_6, D_{3h}, D_{6h}
rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	C_3, C_{3v}, S_6, D_3, D_{3d}
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	T, T_h, O, O_h, T_d

Zelle, die zwar zusätzliche Gitterpunkte in den Flächenmitten („*flächenzentrierte*“ Elementarzellen, „*F-Gitter*“) bzw. in der Raummitte enthält („*innenzentrierte*“ Elementarzellen, „*I-Gitter*“), dafür aber rechte Winkel aufweist. Beispielsweise wählt man aus dem Chloridionen-Teilgitter des Natriumchlorids lieber die höhersymmetrische, vier Gitterpunkte enthaltende, kubisch-flächenzentrierte (Fig. 51), als eine ebenfalls mögliche, weniger symmetrische rhomboedrisch-primitive Elementarzelle mit $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$. Berücksichtigt man die mehr Gitterpunkte enthaltenden Zellen, so ergeben sich zusammen mit den oben wiedergegebenen, jeweils einen Gitterpunkt enthaltenden Zellen 14 verschiedene Elementarzellen, welche den 14 **„Bravais-Gittern“** zugrunde liegen (vgl. Lehrbücher der Kristallographie).

Bisher haben wir einen Gitterpunkt jeweils mit dem *Schwerpunkt* eines Ions identifiziert. Dies muss nicht notwendigerweise der Fall sein. Je nach Art des betrachteten Ionenkristalls repräsentiert er die Lage eines Atomions, eines Molekülions, einer Gruppe von Atomionen bzw. einer Gruppe von Molekülionen. Dabei kann es wie im Falle des Natrium- oder Cäsiumchlorids zweckmäßig sein, die betreffende Kristallstruktur durch zwei ineinander gestellte (kubisch-flächenzentrierte bzw. kubisch-einfache) Gitter zu beschreiben (s. weiter oben). In analoger Weise gibt er im Falle eines „Molekül-Kristalls“ (vgl. Atombindung) die Lage eines Moleküls oder einer Gruppe von Molekülen wieder. Man kann für NaCl und CsCl natürlich auch ein einziges kubisch-flächenzentriertes bzw. kubisch-einfaches Gitter mit Gitterpunkten wählen, die in der Mitte zwischen Kationen und Anionen liegen und mithin jeweils ein Ionenpaar repräsentieren. Somit kommt den Begriffen Kristallstruktur und Kristallgitter eine verschiedene Bedeutung zu: *das Gitter ist ein Hilfsmittel zur Beschreibung der Struktur eines Kristalls, unter der man die exakte geometrische Anordnung der Kristallbausteine versteht.*

Röntgenstrukturanalyse. Die Abstände der Gitterebenen (Fig. 54) voneinander entsprechen in ihrer Größenordnung den Wellenlängen der Röntgenstrahlen (s. dort). Daher werden die Röntgenstrahlen an diesen Netzebenen in analoger Weise gebeugt wie sichtbare Strahlen an Strichgittern von ebenfalls vergleichbarem Gitterabstand (Max von Laue, Nobelpreis 1914). Diese „*Beugung*“ („*Diffraktion*“) von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen kristallisierter Stoffe gleicht formal einer Reflexion, sodass der Beugungswinkel gleich dem Einfallswinkel ist. Zum Unterschied von den sichtbaren Strahlen werden aber die Röntgenstrahlen bei gegebener Wellenlänge λ nur unter einem ganz bestimmten Beugungswinkel ϑ („*Glanzwinkel*“) gespiegelt, dessen Größe von dem Netzebenenabstand d gemäß

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$$

(**„Bragg'sche Gleichung“**) abhängt (n = Ordnung des Reflexes).

Entsprechend dieser Beziehung kann man durch Messung von ϑ bei Kenntnis von λ den Netzebenenabstand d und bei Kenntnis von d die Wellenlänge λ der auftreffenden Röntgenstrahlung ermitteln. Von der ersteren Möglichkeit macht man ganz allgemein zur Aufklärung der Kristall*struktur* („*Röntgenstrukturanalyse*“, „*Kristallstrukturanalyse*“; engl. *X-ray structure analysis* oder *determination*), von der letzteren zur Wellenlängenbestimmung von Röntgenstrahlen („*Röntgenspektroskopie*“) Gebrauch (Näheres s. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Dem Röntgenbeugungsdiagramm lassen sich darüber hinaus Aussagen über *Elektronendichteverteilungen* in Kristallen entnehmen. Die heute als Routinemethode praktizierte Röntgenstrukturanalyse hatte und hat noch eine immense Bedeutung für die Entwicklung u. A. der Molekül-, Komplex-, Festkörper- und Biochemie. Demgemäß wurden viele Ergebnisse der Anwendung dieser Methode mit Nobelpreisen gewürdigt (vgl. Anh. VII).

Ionenradien

Der von den Salzen AB bzw. AB_2 jeweils bevorzugte Kristallstruktur-Typ wird durch das **Radienverhältnis** r^+/r^- von Kation und Anion mitbestimmt, da ein Kation umso mehr Anionen um sich gruppieren („*koordinieren*“) kann, je größer es im Verhältnis zum Anion ist,

Tab. 17 Grenzradienverhältnisse r^+/r^- für unterschiedliche Koordinationszahlen der Kationen.

r^+/r^- a)	KZ des Kations b)	Anionenanordnung um das Kation	Strukturtyp c) AB (r^+/r^-)	AB_2 (r^+/r^-)
> 0.732	8	kubisch	CsCl (1.13)	CaF_2 (1.06)
> 0.414	6	oktaedrisch	NaCl (0.70)	TiO_2 (0.45)
> 0.225	4	tetraedrisch	ZnS (0.44)	SiO_2 (0.33)
> 0.155	3	trigonal-planar	BN	

a) Weitere Grenzradienverhältnisse: > 1.000 (KZ = 12, kuboktaedrisch), > 0.902 (KZ = 12, ikosaedrisch), > 0.732 (KZ = 9, dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch neben kubisch), > 0.668 (KZ = 8, dodekaedrisch), > 0.645 (KZ = 8, antikubisch), > 0.592 (KZ = 7, überkappt-oktaedrisch), > 0.528 (KZ = 6, trigonal-prismatisch). – **b)** Bei gegebener *Salzformel* AB_n und gegebener *Kationenkoordinationszahl* KZ_K *berechnet sich die Anionenkoordinationszahl* KZ_A wie folgt: $KZ_A = KZ_K/n$ (z. B. $Al_2O_3 \triangleq AlO_{1.5}$ mit $KZ_K = 6 : KZ_A = 6 : 1{,}5 = 4$). – **c)** In Klammern jeweils berechnetes Radienverhältnis bei Zugrundelegen der für die betreffende KZ gültigen Radien von Kation und Anion.

und da die sich so ergebende **„Koordinationszahl"** (KZ; vgl. S. 151) des Kations bezüglich des betreffenden Anions die Typen energetisch günstiger Kristallstrukturen festlegt. So berechnet sich für den Fall, dass ein Kation kubisch von 8 bzw. oktaedrisch von 6 bzw. tetraedrisch von 4 Anionen in der Weise umgeben ist, dass sich *sowohl die ungleich- als auch die gleichgeladenen Ionen gerade berühren*, ein **Grenzradienverhältnis** von 0.732 bzw. 0.414 bzw. 0.225 (bezüglich weiterer Grenzradienverhältnisse vgl. Tab. 17). Demgemäß ist zu erwarten, dass die CsCl-Struktur mit KZ = 8 der Kationen (Fig. 52a) bzw. die NaCl-Struktur mit KZ = 6 der Kationen (Fig. 51a) bzw. die ZnS-Struktur mit KZ = 4 der Kationen bis zum Verhältnis $r^+/r^- = 0.732$ bzw. 0.414 bzw. 0.225 stabil bleibt. Wird das jeweilige *Grenzradienverhältnis unterschritten*, so entfällt der Berührungskontakt zwischen Kationen und Anionen. Es wird dann aus energetischen Gründen eine Struktur mit kleinerer Koordinationszahl der Kationen gebildet, in welcher sich wieder alle entgegengesetzt geladene Ionen berühren. Wird andererseits das jeweilige *Grenzradienverhältnis überschritten*, so kann sich eine Struktur mit höherer KZ der Kationen bilden; ein energetischer Zwang hierfür besteht allerdings weniger.

Wie aus Tab. 18 hervorgeht, welche **Kationen- und Anionenradien** wiedergibt, beträgt das für KZ = 6 berechnete Radienverhältnis r^+/r^- im Falle von MgO 0.68, im Falle von BeO ca. 0.40. Gemäß Tab. 18 kommt dem „Berylliumoxid" somit nicht mehr wie dem „Magnesiumoxid" die NaCl-Struktur, sondern die ZnS-Struktur zu, da das Radienverhältnis seiner Ionen unter dem kritischen Verhältnis von 0.414 liegt. Ganz entsprechend vermag der „Rutil" TiO_2 nicht mehr in der CaF_2-Struktur zu kristallisieren, da das für KZ = 8 seiner Kationen berechnete Radienverhältnis (0.70) das kritische Verhältnis von 0.732 unterschreitet. Ande-

Tab. 18 Ionenradien [Å] von Shannon und Prewitt für Kationen und Anionen der Hauptgruppenelemente der Koordinationszahl 6 (die Radien vierfach bzw. achtfach koordinierter Kationen sind um ca. 0.1 Å kleiner bzw. größer; die Anionenradien ändern sich wenig mit der Koordinationszahl). Für weitere Ionenradien und Literatur hierzu vgl. Anhang IV.

Hauptgruppenelemente

Li^+	0.73	Be^{2+}	0.41	B^{3+}	0.25	C^{4+}	0.29	N^{3+}	0.30	N^{3-}	1.32	O^{2-}	1.26	F^-	1.19
Na^+	1.16	Mg^{2+}	0.86	Al^{3+}	0.68	Si^{4+}	0.54	P^{3+}	0.58	P^{5+}	0.52	S^{2-}	1.70	Cl^-	1.67
K^+	1.52	Ca^{2+}	1.14	Ga^{3+}	0.76	Ge^{4+}	0.67	As^{3+}	0.72	As^{5+}	0.60	Se^{2-}	1.84	Br^-	1.82
Rb^+	1.66	Sr^{2+}	1.32	In^{3+}	0.94	Sn^{4+}	0.83	Sb^{3+}	0.90	Sb^{5+}	0.74	Te^{2-}	2.07	I^-	2.06
Cs^+	1.81	Ba^{2+}	1.49	Tl^{3+}	1.03	Pb^{4+}	0.92	Bi^{3+}	1.17	Bi^{5+}	0.90	Po^{4+}	1.08		
Fr^+	1.94	Ra^{2+}	1.62	Tl^+	1.64	Pb^{2+}	1.33								

Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide: Anhang IV.

rerseits können CsI und RbI gemäß ihren Radienverhältnissen (0.88 und 0.81 für KZ = 6 bzw. 0.91 und 0.85 für KZ = 8) gleichermaßen in der CsCl- wie NaCl-Struktur existieren. Tatsächlich kristallisiert CsI (wie CsBr und CsCl) in der CsCl-Struktur, RbI (wie alle „Alkalimetallhalogenide" außer CsCl, CsBr, CsI) in der NaCl-Struktur. Bei *hohen Drücken* geht allerdings RbI wie auch viele andere Alkalimetallhalogenide mit NaCl-Struktur unter Wechsel der „*Modifikation*" (vgl. S. 545) in die CsCl-Struktur über, wie überhaupt feste Stoffe mit steigendem Druck *Kristallstrukturen mit größeren Koordinationszahlen* der Kristallbausteine bevorzugen („*Druckkoordinations-Regel*"). Andererseits wandelt sich das Salz CsCl bei *hohen Temperaturen* (oberhalb 469 °C) unter Wechsel seiner CsCl-Struktur in eine NaCl-Struktur um. Auch lassen sich die gasförmigen Verbindungen CsCl, CsBr und CsI auf geeigneten Oberflächen (z. B. NaCl, KBr) mit NaCl-Struktur abscheiden („*Epitaxie*", vgl. S. 1044).

Bezüglich der von *Stellung, Ladung und Koordinationszahl abhängigen Ionendurchmesser* $2r$ folgt aus Tab. 18 in Übereinstimmung mit dem auf S. 99 Besprochenen, dass die Größe der Kationen bei *gleicher Ladung* innerhalb einer *Elementperiode* von *links nach rechts* und innerhalb einer *Elementgruppe* von *unten nach oben* abnimmt (bezüglich der in letzteren Fällen zu beobachtenden Ausnahme von der Regel bei schwereren Übergangsmetallen vgl. S. 340). Darüber hinaus *verringert* sich die Größe eines Kations mit *wachsender Ladung* (Oxidationsstufe) und *sinkender Koordinationszahl*. Letzterer Sachverhalt erklärt sich damit, dass sich mit abnehmender Koordinationszahl die Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Anionen verringert, sodass sie näher zusammenrücken können. Die Größe der Anionen nimmt ähnlich wie die der Kationen innerhalb einer *Periode* von *links nach rechts* und innerhalb einer *Gruppe* von *unten nach oben* ab. Ein Wechsel der Ladung und Koordinationszahl bewirkt hierbei weit kleinere Größenveränderungen als bei den Kationen. Dementsprechend ist die *Bildung eines Salzes* wie NaI ($r_{Na^+} = 1.16$ Å, $r_{I^-} = 2.06$ Å) aus Metallen und festen Nichtmetallen (z. B. Na und I_2; Metallatomradius von Natrium 1.86 Å, van der Waals-Radius von Iod 2.05 Å) insgesamt mit einer *Volumenminderung* verbunden. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die *Anionen größer als die Kationen* (vgl. Tab. 18).

Die **Bestimmung der Ionenradien**, d. h. die Aufteilung der experimentell zugänglichen Kernabstände d auf Kationen- und Anionenradien erfolgt mit Vorteil über die aus Röntgenbeugungsexperimenten (s. oben) ableitbaren *Elektronendichteverteilungen*, wobei das *Minimum* der Elektronendichte zwischen Kation und Anion als Punkt genommen werden kann, bis zu dem die betreffenden Ionen „reichen". Es genügt hierbei die Kenntnis des Radius eines Ions; denn über dessen Größe lassen sich aus Abständen $d_{+/-}$ zu entgegengesetzt geladenen Ionen in Salzen Radien der Gegenionen ermitteln ($d_{+/-} = r_+ + r_-$), welche ihrerseits wieder für Ionenradienbestimmungen nach der gleichen Methode genutzt werden können. Die in Tab. 18 wiedergegebenen, von R. D. Shannon und C. T. Prewitt 1969 und 1976 veröffentlichten, auf den Radius von $F^- = 1.19$ bezogenen Ionenradien wurden auf diese Weise erhalten.

Früher bestimmte man die Ionenradien nach Landé (1920) und V. M. Goldschmidt (1926; „*Goldschmidt'sche Ionenradien*") über den kürzesten Abstand $d_{-/-}$ zwischen den Anionen geeigneter Salze mit kleinen Kationen und großen Anionen ($r_- = d_{-/-}/2$ und hieraus: $r_+ = d_{+/-} - r_-$), wobei die *Annahme* gemacht wurde, dass sich die *Anionen berühren* und dass die betreffenden Ionen in *allen* Salzen den *gleichen Radius* haben. Tatsächlich ist letzte Forderung nicht immer erfüllt, wie die unterschiedlichen O^{2-}/O^{2-}-Abstände in folgenden – hinsichtlich der O^{2-}-Packung (dichtest) und Kationenkoordinierung (KZ = 6) vergleichbaren – Verbindungen lehrt: $d_{O^{2-}/O^{2-}} = 2.97$ Å (MgO), 2.75 Å (TiO_2, Rutil), 2.49 Å (SiO_2, Stishovit). Die „neueren" Ionenradien von Shannon und Prewitt unterscheiden sich von den „traditionellen" Ionenradien um ca. +0.14 Å (Kationen) bzw. −0.14 Å (Anionen).

Mischkristallbildung

Die Kationen und Anionen eines Ionenkristalls können in vielen Fällen schrittweise durch andere Kationen und Anionen ersetzt werden, ohne dass sich der Kristallstrukturtyp dabei ändert. So kann man z. B. in einem Natriumchloridkristall das Natrium Ion für Ion durch Silber ersetzen, wodurch die Eigenschaften des Natriumchlorids kontinuierlich in die des Silberchlorids übergehen. Man nennt diese Erscheinung **„Mischkristallbildung"** („*Isomorphie*") und unterscheidet zwischen „*vollständiger*" und „*unvollständiger Mischkristallbildung*", je nachdem der gegenseitige Ersatz der Ionen unbegrenzt („*Mischkristalle ohne Mischungslücke*") oder nur begrenzt („*Mischkristalle mit Mischungslücke*") möglich ist.

Früher glaubte man, dass nur chemisch gleichwertig zusammengesetzte Verbindungen zur Mischkristallbildung fähig seien (**„Regel von Mitscherlich"**). Man benutzte diese Regel zur Ermittlung unbekannter Atommassen, indem man rückwärts aus der Isomorphie zweier

Verbindungen auf deren analoge Zusammensetzung schloss. So zog man beispielsweise aus der Tatsache der Isomorphie zwischen Kaliumperchlorat $KClO_4$ und Kaliumpermanganat KMn_xO_4 die Schlussfolgerung, dass dem Kaliumpermanganat die Formel $KMnO_4$ zukomme, dass also die – zunächst unbekannte – Größe x den Wert 1 habe.

Heute wissen wir, dass in Wirklichkeit die Gleichheit des Formeltyps, der Gitterabstände und in den meisten Fällen auch des Strukturtyps (**„homöotype Mischkristallbildung“**, **„Homöomorphie“**) die Voraussetzung für die Erscheinung der Mischkristallbildung zweier Salze ist, während Wertigkeit und chemische Ähnlichkeit der Gitterbausteine nicht so ausschlaggebend in Erscheinung treten. Beispielsweise bilden die Verbindungen $K[MnO_4]$, $K[BF_4]$, $Ba[SO_4]$ und $Y[PO_4]$ untereinander Mischkristalle, obwohl sie sich in der Wertigkeit der Bausteine und in ihrem chemischen Charakter weitgehend voneinander unterscheiden. Sind die Gitterabstände völlig oder praktisch gleich, so findet man sehr häufig unbegrenzte Mischbarkeit. Bei größeren Unterschieden in den Gitterabständen (im Allgemeinen sind bei Zimmertemperatur Differenzen bis zu etwa 6% zulässig) vermag ein Salz die Ionen eines zweiten Salzes nur bis zu einem bestimmten Grenzwert aufzunehmen und umgekehrt, sodass mehr oder minder große Mischungslücken auftreten.

In manchen Fällen zwingt ein Salz dem anderen beim Einbau in sein Ionengitter seinen Strukturtyp auf. In diesem Falle spricht man von **„heterotyper Mischkristallbildung“** oder **„Heteromorphie“**. So haben z. B. die Mischkristalle, die bei der Aufnahme des monoklinen Eisenvitriols $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in das Gitter des rhombischen Magnesiumvitriols $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ entstehen, eine rhombische Kristallform, während umgekehrt das monokline $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ das rhombische $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ zu monoklinen Mischkristallen einbaut.

Das sich gegenseitig vertretende Ionenpaar braucht nicht immer rein statistisch auf das Ionengitter verteilt zu sein, sondern kann sich auch nach einem bestimmten räumlichen Verteilungsplan im Gitter anordnen. In diesem Falle resultiert ein „*Doppelsalz*“ mit stöchiometrischer Zusammensetzung. Als Beispiel sei hier erwähnt: der *Dolomit* $CaMg(CO_3)_2$. Bei den Mischkristallen mit rein statistischer Verteilung des isomorphen Salzpaares lässt sich natürlich keine solche charakteristische stöchiometrische Formel angeben. Dies bedeutet aber keinen Widerspruch gegen das Gesetz der konstanten Proportionen (s. dort), weil sich dieses Gesetz auf die Zusammensetzung der Moleküle bezieht und in diesem Falle der ganze Kristall ein einziges Riesenmolekül darstellt, dessen stöchiometrische Zusammensetzung allein durch die Bedingung der Elektroneutralität bestimmt wird.

Auch bei einem aus nur zwei verschiedenen Ionenarten aufgebauten Ionengitter kann das Gesetz der konstanten Proportionen formal versagen, wenn z. B. eine der beiden Ionenarten in verschiedenen Wertigkeiten vorkommt und im Gitter entsprechende „*Leerstellen*“ auftreten. Beispielsweise hat das Oxid des zweiwertigen Eisens normalerweise nicht die Zusammensetzung FeO, sondern die Formel $Fe_{0.84}O$ bis $Fe_{0.95}O$, weil im FeO-Gitter einzelne Fe^{2+}-Gitterstellen unbesetzt sind und zum Valenzausgleich dafür an anderen Stellen Fe^{3+}-Ionen auftreten:

O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}
O^{2-}		O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}

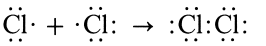
Es handelt sich hier um einen homöotypen Mischkristall aus den Oxiden des zwei- und dreiwertigen Eisens, FeO und Fe_2O_3. Das Phänomen, dass hochmolekulare Verbindungen keine stöchiometrischen Zusammensetzungen aufweisen (**„nichtstöchiometrische Verbindungen“**) ist sehr verbreitet (vgl. S. 1762).

1.1.3 Die Atombindung

Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Atomverbindungen

Nicht immer kann durch Elektronenübergang für die beteiligten Atome eine stabile Edelgasschale erreicht werden. *Kombinieren* wir etwa zwei im Periodensystem der Elemente *rechts*

stehende Atome, z. B. zwei Chloratome, miteinander, so ist ist das Ziel der Bildung stabiler Edelgasschalen nur dadurch zu erreichen, dass sich beide Atome *ein Elektronenpaar* („*Dublett*“) *teilen*:



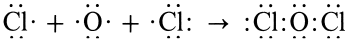
Das *gemeinsame Elektronenpaar* stellt ganz allgemein einen weiteren Typus von chemischer Bindung zwischen zwei Atomen dar, den man als **Atombindung** (**Kovalenz**, **homöopolare Bindung**) bezeichnet. Zum Unterschied von der Ionenbindung ist die Atombindung *räumlich gerichtet* (s. weiter unten).

Wie ein Vergleich der kovalent gebauten „*Atomverbindungen*“ (**Moleküle** im engeren Sinne) mit den ionisch gebauten Salzen zeigt, bilden die Verbindungen mit Atombindungen im Allgemeinen keine Riesenmoleküle, sondern abgeschlossene *kleinere Teilchen* („*niedermolekulare Atomverbindungen*“), da infolge Fehlens von Ionenkräften keine Veranlassung zur Zusammenlagerung der Einzelmoleküle zu Riesenverbänden besteht. Allerdings können einzelne Moleküle als solche aus sehr vielen bis überaus vielen Atomen bestehen und sind dann *sehr groß bis riesengroß*. Als Beispiele derartiger „*hochmolekularer Atomverbindungen*“ sind hier der später noch zu besprechende „Diamant“ C_x (S. 868) und der „Quarz“ $(SiO_2)_x$ (S. 952) erwähnt. Sie zählen zusammen mit den aus Kationen und Elektronen zusammengesetzten „Metallen“ (S. 113) und den aus Kationen und Anionen zusammengesetzten „Salzen“ (S. 120) zur Klasse der „*Festkörper*“ (vgl. S. 1882).

Charakterisierung der Atomverbindungen. Thermisches Verhalten. *Niedermolekulare* Atomverbindungen sind zum Unterschied von den schwerflüchtigen Salzen meist *flüchtige Stoffe* (niedrige Schmelz- und Siedepunkte), womit eine auf S. 112 gestellte Frage nach der unterschiedlichen Flüchtigkeit von HCl und NaCl ihre Beantwortung gefunden hat. Allerdings kann die Flüchtigkeit durch *Assoziation der Moleküle infolge Dipolwirkung* (S. 157) herabgesetzt werden. Auch sind natürlich alle *hochmolekularen* Atomverbindungen wie Diamant oder Quarz *schwerflüchtig*. – Löslichkeit, mechanisches Verhalten. Bestehen Moleküle eines Stoffes aus nicht allzu vielen Atomen, so *lösen* sich die betreffenden Verbindungen in der Regel in *organischen* und vielen *anorganischen Medien*. Darüber hinaus sind sie nur von *geringer Härte*, da sich die Moleküle bei *mechanischer* Beanspruchung der Verbindungen im Allgemeinen leicht gegeneinander *verschieben* lassen. Mit wachsender Molekülgröße nimmt naturgemäß die Löslichkeit der Verbindungen ab und die Härte der Stoffe zu, sodass etwa „Diamant“ in allen gebräuchlichen Medien völlig unlöslich ist und zugleich an Härte von keinem anderen Stoff übertroffen wird (vgl. S. 958). – Elektrisches Verhalten. Der Aufbau aus Atomen statt aus Ionen bedingt, dass kovalente Stoffe wie HCl oder NH_3 zum Unterschied vom heterovalenten NaCl in reinem Zustand *keine elektrische Leitfähigkeit* zeigen, also **Nichtleiter** sind, womit sich eine weitere auf S. 112 gestellte diesbezügliche Frage beantwortet. Dass sie in wässeriger Lösung zum Teil (z. B. HCl) den elektrischen Strom leiten, beruht auf der Bildung von Ionen durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (vgl. elektrolytische Dissoziation, S. 196). – Optisches Verhalten. Ähnlich wie die Ionenverbindungen sind auch die Atomverbindungen vielfach *lichtdurchlässig* und *farblos*. Farbe weisen sie nur dann auf, wenn sie spezielle Atomgruppierungen (z. B. die Azogruppe, vgl. S. 175f) enthalten, deren Elektronen mit *sichtbarem Licht* angeregt werden können.

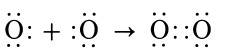
Atomwertigkeit

Die Zahl der von einem Atom ausgehenden Atombindungen, seine „*Wertigkeit*“ (**„Bindungszahl“**; **„Bindigkeit“**; **„Atomwertigkeit“**), hängt wie bei der Ionenbindung von der Zahl seiner Außenelektronen ab. Vereinigen wir z. B. Chlor mit Sauerstoff, so muss letzterer, da seinen Atomen zwei Elektronen zur Achterschale fehlen, zwei Elektronenpaare mit zwei Chloratomen teilen, um zur Neonschale, d. h. zu einem **„Elektronenoktett“** der Außenschale zu kommen:

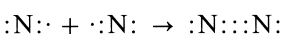


Sauerstoff ist daher zum Unterschied von „*einwertigem*“ („*einbindigem*“) Chlor „*zweiwertig*“ („*zweibindig*“). Dementsprechend sind auch die beiden Sauerstoffatome eines Sauerstoffmoleküls zum Unterschied von den Chloratomen des Chlormoleküls nicht durch eine „*ein-*

fache Bindung“ (ein gemeinsames Elektronenpaar), sondern durch eine „*Doppelbindung*“ (zwei gemeinsame Elektronenpaare) miteinander verknüpft[7]:

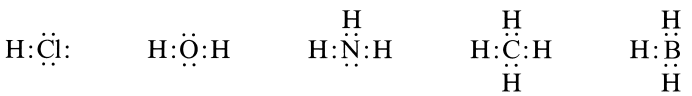


Beim Stickstoffmolekül muss die Verknüpfung der beiden Stickstoffatome sogar durch eine „*Dreifachbindung*“ erfolgen, da nur auf diesem Wege Achterschalen für die Stickstoffatome zu erzielen sind:

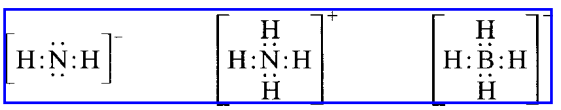


Ganz allgemein ergibt sich gemäß der **„(8 − *N*)-Regel“** die Bindigkeit eines kovalent gebundenen Atoms der IV.–VIII. Hauptgruppe aus der Differenz der Außenelektronenzahl *N* des Atoms von der Zahl acht.

In analoger Weise wie oben treten die Atome *Chlor*, *Sauerstoff* und *Stickstoff* auch gegenüber dem die Heliumschale erstrebenden *Wasserstoff ein-* oder *zwei-* oder *dreiwertig* auf, während sich das *Kohlenstoffatom* mit seinen vier Außenelektronen bzw. das *Boratom* mit seinen drei Außenelektronen sowohl gegenüber Wasserstoff (als auch gegenüber anderen Elementen) als *vierwertig* (C-Atom) bzw. *dreiwertig* (B-Atom) erweist:



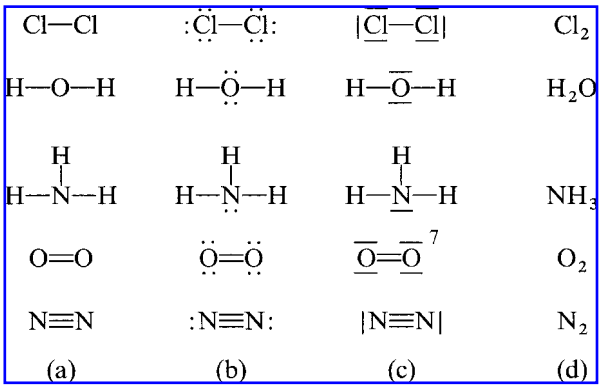
Unter Berücksichtigung des Besprochenen lassen sich nun auch die auf S. 112 gestellten Fragen beantworten, warum Chlor, Sauerstoff und Stickstoff zum Unterschied von den monoatomaren Edelgasen diatomar aufgebaut sind und warum Ammoniak die Zusammensetzung NH_3 und nicht etwa die Formel NH_2 oder NH_4 hat. Letztere Zusammensetzungen sind nur in Form des Anions NH_2^- und Kations NH_4^+ möglich, die wie NH_3 *Edelgaselektronenkonfigurationen* besitzen und mit H_2O bzw. CH_4 „*isoelektronisch*“ sind (bezüglich isoelektronischer Moleküle s. weiter unten).



Das Bor erreicht in Verbindungen BX_3 (X = H, F, Cl, Br, I, OR usw.) durch Verbindungsbildung zunächst kein Elektronenoktett und muss sich dieses erst durch besondere Bindungsmechanismen wie *Mesomerie* (S. 136), *Dimerisierung* (S. 155) oder *Anlagerung* von Teilchen mit freiem Elektronenpaar „aufbauen“. Z. B. besitzt das aus BH_3 und H^- hervorgehende, mit CH_4 isoelektronische Anion BH_4^- im Sinne vorstehender Elektronenformel Edelgaskonfiguration.

Formeln. Der Chemiker vereinfacht die bisher genutzten „*Elektronenformeln*“ homöopolarer Verbindungen meist dadurch, dass er jedes *gemeinsame* („*anteilige*“, „*bindende*“) Elektronenpaar, also jede Atombindung durch einen vom betrachteten Atom ausgehenden *Valenzstrich* kennzeichnet (a) („*Valenzstrichformeln*“). Vielfach ist es dabei zweckmäßig, auch die *unbeanspruchten* („*freien*“, „*einsamen*“, „*nicht bindenden*“) Elektronenpaare durch *Punkte* (b) oder durch – quergerichtete – Striche wiederzugeben (c). Für die gewöhnliche Beziehung von Verbindungen genügt allerdings auch hier wie bei den heteropolaren Verbindungen die bloße Aneinanderreihung der Elementsymbole (d):

[7] Die **Elektronenformel von O_2** ist oben vereinfacht dargestellt und gilt nur für eine angeregte Form des Sauerstoffs („*Singulett-Sauerstoff*“, s. dort). Im normalen Sauerstoff („*Triplett-Sauerstoff*“, s. dort) entspricht die Bindungsstärke zwar einer Doppelbindung, doch ist er paramagnetisch, was für die Anwesenheit ungepaarter Elektronen spricht (vgl. S. 353 und Kapitel über Sauerstoff).

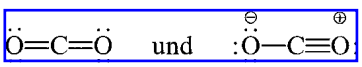


Einfachbindungen werden auch als „*σ-Bindungen*", die zugehörigen Bindungselektronenpaare als „*σ-Elektronenpaare*" bezeichnet. Im Falle von *Mehrfachbindungen* bezeichnet man die über die Einfachbindung (*σ*-Bindung) hinaus vorhandenen Bindungen als „*π-Bindungen*", sodass etwa die Dreifachbindung des Stickstoffs N≡N aus einer *σ*- und zwei *π*-Bindungen besteht und mithin neben einem *σ*-Elektronenpaar zwei „*π-Elektronenpaare*" aufweist (vgl. S. 346f). Die freien Elektronenpaare werden „n-*Elektronenpaare*" genannt.

Formale Ladungszahl. Ein sehr nützlicher Begriff bei der Bildung von Molekülen aus Atomen ist die so genannte „*formale Ladungszahl*". Man erhält diese (rein fiktive) Zahl, wenn man die zu einem gebundenen Atom gehörenden Elektronen zusammenzählt – wobei gemeinsame Elektronenpaare *halb zum einen* und *halb zum anderen* Atom zu rechnen sind (Verfahren der „*Homolyse*"[8] einer Bindung) – und die so erhaltene Elektronenzahl mit der Zahl der Außenelektronen des neutralen freien Atoms vergleicht. So tragen etwa die Atome des Stickstoffmoleküls N_2 keine formalen Ladungen (auf jedes N-Atom entfallen wie im freien Zustand 5 Elektronen), während im Kohlenoxidmolekül CO am Kohlenstoff eine negative, am Sauerstoff eine positive Formalladung anzunehmen ist (sowohl auf das C- wie auf das O-Atom entfallen 5 Elektronen, entsprechend 1 Elektron mehr bzw. weniger als im freien Zustand):



Nach einer Regel, die 1920 von I. Langmuir ausgesprochen und 1948 von L. Pauling weiterentwickelt wurde (**„Elektroneutralitätsregel"**), erstreben die Atome in Molekülen möglichst kleine formale Ladungszahlen (nicht mehr als +1 bzw. −1). Beim Kohlendioxid CO_2 ist mithin von den beiden möglichen Valenzstrichformeln



die erstere bei weitem bevorzugt (vgl. unten, Mesomerie).

Isosterie. Nach der Elektronenformel ist das Kohlenoxid CO mit dem Stickstoff N_2 isoelektronisch, wobei man unter **isoelektronischen (isosteren)** Molekülen nach Langmuir (1919) analog gebaute Moleküle mit *gleicher Atom- und Außenelektronenzahl* (Isosterie im weiteren Sinne) bzw. mit *gleicher Atom- und Gesamtelektronenzahl* (Isosterie im engeren Sinne) versteht. Isoelektronische Verbindungen zeichnen sich, falls die Kernladungssummen übereinstimmen,

[8] „*Homolyse*" = Zerlegung in gleiche Teile: homoios (griech.) = gleichartig und lysis (griech.) = Trennung. Beim Verfahren der „*Heterolyse*" einer Bindung, bei dem die gemeinsamen Elektronen ganz zu dem elektronegativeren Atom gezählt werden – heteros (griech.) = andersartig –, erhält man eine andere (ebenfalls fiktive) Zahl: die „*Oxidationsstufe*" (vgl. S. 219).

Tab. 19 Physikalische Eigenschaften isoelektronischer Moleküle CO und N_2 sowie CO_2 und N_2O.

	CO	≙	**N_2**	**CO_2**	≙	**N_2O**
Schmelzpunkt [K]	68		63	217		182
Siedepunkt [K]	82		77	195		184
Kritische Temperatur [K]	133		126	305		310
Kritischer Druck [bar]	35		34	73		72
Flüssigkeitsdichte [g/cm^3]	0.793		0.796	1.031		0.996
Löslichkeit in Wasser bei 0 °C (l Gas/l H_2O)	0.033		0.023	1.710		1.305

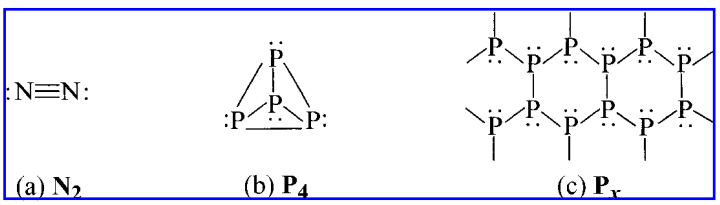
vielfach durch eine auffallende *Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften* aus, wie Tab. 19 am Beispiel der Verbindungspaare :C≡O:/:N≡N: und Ö=C=Ö/N̈=N=Ö zeigt. In analoger Weise beobachtet man *Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften*. Unterscheiden sich die Kernladungssummen der isoelektronischen Moleküle voneinander, d. h. tragen die Moleküle als Ganzes verschiedene Ladungen wie z. B. Stickstoff :N≡N:, Cyanid :C≡N:$^-$, Acetylid :C≡C:$^{2-}$ oder Kohlenstoffdioxid Ö=C=Ö, Azid N̈=N=N̈$^-$, so sind sie physikalisch naturgemäß weniger vergleichbar, während nach wie vor vielseitige chemische Analogien zu beobachten sind. (Vgl. hierzu auch „*isolobale*" Moleküle, S. 1379.)

Bindungsgrad, Bindungslänge und Atomradien

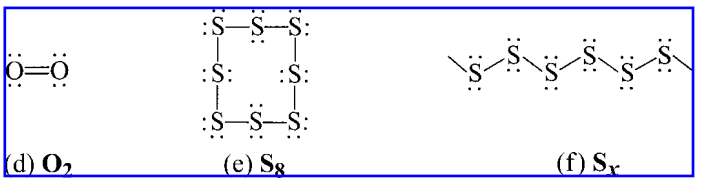
Wie aus der Elektronentheorie der Valenz abgeleitet wurde, enthält das „Chlor" Cl_2 eine *Einfach*-, der „Sauerstoff" O_2 eine *Doppel*- und der „Stickstoff" N_2 eine *Dreifachbindung*. Man spricht hier auch von einem **„Bindungsgrad"** (einer **„Bindungsordnung"**) 1 in Cl_2, 2 in O_2 und 3 in N_2. Diese vom Cl_2 zum N_2 hin wachsende Bindungsordnung und damit auch *Bindungsfestigkeit* drückt sich beispielsweise in der in gleicher Richtung zunehmend aufzuwendenden *Dissoziationsenergie* zur Spaltung der Moleküle in die Atome aus, womit die diesbezügliche Frage auf S. 112 beantwortet wäre:

$$:\ddot{Cl}—\ddot{Cl}: + 244\,\text{kJ/mol}; \qquad \ddot{O}=\ddot{O} + 499\,\text{kJ/mol}; \qquad :N\equiv N: + 946\,\text{kJ/mol}.$$

Doppel- und Dreifachbindungen kommen in Verbindungen erster Ordnung bevorzugt bei *Elementen der* ersten Achterperiode vor, wogegen die Tendenz der *Elemente höherer Achterperioden* zur Ausbildung von Mehrfachbindungen *weniger ausgeprägt* ist mit der Folge, dass Doppel- und Dreifachbindungen durch Zusammenlagerung der betreffenden Moleküle zu größeren (*dimeren*, *trimeren*, ... *polymeren*) Moleküleinheiten in *Einfachbindungen* übergehen (**„Doppelbindungsregel"**; vgl. hierzu S. 933). So besitzt z. B. der Phosphor (zweite Achterperiode) im Gegensatz zum homologen Stickstoff (a) nicht die Molekularformel P_2, da diese eine Dreifachbindung voraussetzt: :P≡P:. Er weicht vielmehr der Ausbildung einer solchen Mehrfachbindung aus, indem er entweder ein Molekül P_4 („*weißer Phosphor*") bildet, den kleinsten Molekülverband, zu welchem sich dreiwertige Phosphoratome ohne Ausbildung von Mehrfachbindungen zusammenschließen können (b), oder indem er ein wabenförmiges, hochmolekulares Molekül P_x (c) aufbaut („*schwarzer Phosphor*"), in welchem das gleiche Ziel einer mehrfachbindungsfreien Dreiwertigkeit erreicht wird:



In analoger Weise vermeidet der Schwefel die Doppelbindung des homologen Sauerstoffs (d), indem sich seine Atome nicht zu S_2-Molekülen S═S, sondern zu Ringen S_n (e) („*Cycloschwefel*"; *n* z. B. = 6, 7 oder 8) oder zu hochmolekularen Ketten S_x (f) („*Catenaschwefel*") zusammenschließen:



(d) **O_2** (e) **S_8** (f) **S_x**

Dem *monomolekularen* Kohlendioxid O═C═O entspricht aus den gleichen Gründen das homologe, *hochmolekulare* Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$, dem *monomeren* Distickstofftrioxid O═N—O—N═O das homologe, *dimere* Tetraphosphorhexaoxid $(P_2O_3)_2 = P_4O_6$, dem *monomolekularen* Nitrat-Ion NO_3^- das homologe, *trimere* Metaphosphat-Ion $(PO_3^-)_3$ usw. Diese „Scheu" der Elemente höherer Elementperioden vor der Ausbildung von Mehrfachbindungen bestimmt maßgeblich die chemischen Unterschiede zwischen den Elementen der ersten Achterperiode und ihren höheren Homologen, wie später ausführlich am Beispiel der Sauerstoff/Schwefel- (S. 550), Stickstoff/Phosphor- (S. 757), Kohlenstoff/Silicium- (S. 928) und Bor/Aluminium-Chemie (S. 1145) gezeigt werden wird. Sie beantwortet zugleich die auf S. 112 gestellte Frage nach dem Grund der unterschiedlichen Molekülgröße von Sauerstoff/Schwefel, Stickstoff/Phosphor und Kohlendioxid/Siliciumdioxid.

Mesomerie (Resonanz), Konjugation, Hyperkonjugation. Elektronenformeln wie Ö═Ö—Ö: für das Ozonmolekül O_3 oder $[Ö{=}\ddot{N}{-}Ö{:}]^-$ für das isoelektronische Nitrit-Ion NO_2^- dürfen nicht dazu verleiten anzunehmen, dass das *eine* endständige O-Atom *doppelt*, das *andere* dagegen *einfach* an das Zentralatom gebunden sei, dass also das *eine* O-Atom zugleich durch eine „*lokalisierte*"[9] σ- sowie π-Bindung, das *andere* nur durch eine *lokalisierte* σ-Bindung mit dem mittleren Atom verknüpft sei. Vielmehr sucht jedes der beiden O-Atome in gleichem Maße an den π-Bindungselektronen zu partizipieren, sodass der *wahre Bindungszustand* des Moleküls einem *Zwischenzustand* mit „*delokalisierten*"[9] π-Elektronenpaaren entspricht, der sich im Sinne der „*Mesomerieformeln*" (g) und (h) durch Angabe der möglichen „*Alloktett*"-Formeln („*Grenzformeln*") wiedergeben lässt:



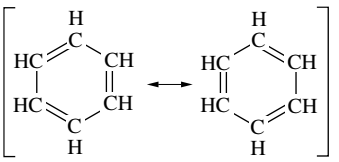
(g) **O_3** (h) **NO_2**

Die Zustände (g) und (h) sind dabei nicht als *stoffliche Mischung* der – mehr als Hilfsmittel dienenden – Grenzstruktur-Moleküle, sondern als *energetischer Mischzustand* des betrachteten Teilchens aufzufassen. Die angegebenen Grenzformeln stehen dabei zueinander in der Beziehung einer **„Mesomerie"**[9] (in der angelsächsischen Literatur: **„Resonanz"**[9], ausgedrückt durch das Symbol „↔" („*Mesomeriepfeil*", „*Resonanzpfeil*"). Das gesamte Resonanzsystem wird als „*Resonanzhybrid*" bezeichnet und in eckige Klammern gesetzt. Um das Resonanzhybrid in einen durch die Grenzformeln wiedergegebenen Elektronenzustand zu bringen, müsste man dem Molekül eine bestimmte Energiemenge („*Mesomerieenergie*", „*Resonanzenergie*") zuführen; umgekehrt wird diese Energiemenge beim Übergang der Grenzformeln in das Resonanzhybrid frei, was dessen erhöhte Beständigkeit erklärt (vgl. hierzu auch S. 368).

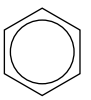
[9] Unter lokalisierten Elektronen versteht man Elektronen, die sich vorzugsweise zwischen zwei Atomen aufhalten, also platzgebunden sind: locus (lat.) = Platz. Bei delokalisierten Elektronen ist dies nicht der Fall: de (lat.) = von … weg. Der Ausdruck „*Mesomerie*" von mesos (griech.) = mittlerer und meros (griech.) = Teil deutet auf einen mittleren Zustand eines Teilchens. Der Ausdruck „*Resonanz*" – von resonus (lat.) = mitschwingend – geht auf ein dabei verwendetes Rechenverfahren zurück. Die Begriffe „*Konjugation*" und „*Hyperkonjugation*" – von coniugatio (lat.) = Vereinigung, hyper (griech.) = darüber hinaus – weisen auf Bindungsbeziehungen hin.

Der *Bindungsgrad* der OO-Bindung im Ozon O_3 bzw. der NO-Bindung im Nitrit NO_2^- liegt gemäß (g) und (h) *zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung*. Zahlenmäßig ergibt er sich ganz allgemein als arithmetisches Mittel aller Bindungsordnungen in den möglichen Grenzstrukturen, im Falle des Ozons O_3 bzw. Nitrits NO_2^- also zu $(2+1)/2 = 1.5$ für jede der beiden OO- bzw. NO-Bindungen.

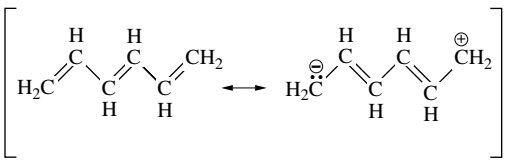
In analoger Weise wie die Atome in Ozon oder Nitrit sind die C-Atome im ringförmig gebauten *Benzolmolekül* C_6H_6 nicht abwechselnd durch Einfach- und Doppelbindungen verknüpft, sondern die π-Elektronenpaare verteilen sich gemäß der Mesomerieformel (i) gleichmäßig über alle CC-Bindungen, sodass der Bindungsgrad letzterer 1.5 beträgt. Tatsächlich sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Benzols nur unter Annahme völliger Gleichheit der C-Atome erklärbar, was den Chemiker August Kekulé von Stradonitz bereits im Jahre 1865 zu der Auffassung führte, die Doppelbindungen würden in C_6H_6 zwischen den beiden möglichen Valenzbindungsstrukturen „*oszillieren*". Kekulé wurde damit zum Begründer der – noch in manchen Punkten zu modifizierenden – Mesomerielehre. Benzol, das kürzer gemäß (i′) durch ein 6eck (jede Ecke = CH) mit einem Kreis für die sechs π-Elektronen wiedergegeben wird, ist der Prototyp der organischen und auch anorganischen *aromatischen Verbindungen*, denen wie anderen Ringverbindungen mit $(4n+2)$ π-Elektronen ($n = 2$ im Falle von Benzol und seinen Derivaten) besonders hohe Mesomerieenergie zukommt (Näheres S. 888; anorganische Ringverbindungen mit $(4n+2)$ π-Elektronen werden als „*pseudoaromatisch*" bezeichnet). Dementsprechend kommt dem „*Hexatrienmolekül*" (j), das zwar wie Benzol drei durch Einfachbindungen verknüpfte („*konjugierte*") Doppelbindungen aufweist, die aber nicht einer Ring-, sondern einer Kettenverbindung zugrunde liegen, eine deutlich kleinere Mesomerieenergie zu.



(i) **C_6H_6**

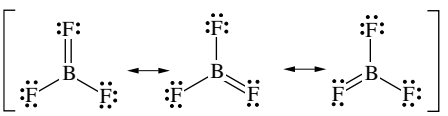


(i′) **C_6H_6**

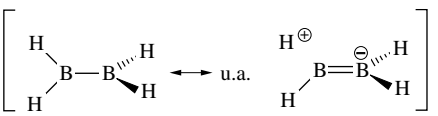


(j) **C_6H_8**

In diesem Zusammenhang sei auch das *Bortrifluoridmolekül* BF_3 erwähnt, in welchem dem B-Atom zunächst nur ein Elektronen*sextett* zukommt (S. 133). Es erreicht im Sinne der Mesomerieformel (k) durch Betätigung freier Elektronenpaare als π-Bindungen an den drei BF-Bindungen ein Elektronen*oktett*, wobei sich der Bindungsgrad der BF-Bindungen von 1 auf nunmehr $(3+1):3 = 1.33$ erhöht (Entsprechendes gilt für andere BX_3-Bindungen mit ungebundenen Elektronenpaaren an X; vgl. S. 13). Auch das (nicht isolierbare) *Dibortetrahydridmolekül* $H_2B{-}BH_2$ enthält Boratome mit Elektronensextett, Letztere erreichen nicht wie im Falle von BF_3 durch „*Konjugation*" von n-Elektronenpaaren (k), sondern durch „*Hyperkonjugation*" von σ-Elektronenpaaren (l) der Bindungspartner eine gewisse „Mesomeriestabilisierung" (Wechselwirkung der BH-Bindungselektronen mit der „Elektronenlücke" des jeweils anderen B-Atoms; bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. S. 1051, 1132).

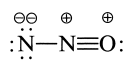


(k) **BF_3**

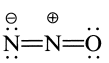


(l) **B_2H_4**

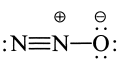
Für die Formulierung von Mesomerieformeln bei Verbindungen erster Ordnung ist insbesondere die Regel zu beachten, dass nur Grenzformeln mit Alloktett-Konfigurationen und möglichst kleinen *formalen* Ladungszahlen der gebundenen Atome zu einer sinnvollen Beschreibung der Elektronenstruktur eines Moleküls führen. So erstrebt z. B. das *Distickstoffoxid* N_2O, in welchem die Stickstoffatome direkt miteinander verbunden sind, von den nach der Oktett-Theorie formal möglichen drei Formeln



(m) **N_2O**



(n) **N_2O**



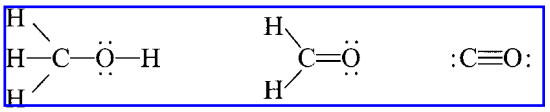
(o) **N_2O**

einen Zwischenzustand zwischen den beiden letzten Grenzformeln (n) und (o), da die erste Formel (m) eine doppelt negative Formalladung am endständigen Stickstoffatom verlangt. Tatsächlich sind die effektiven Ladungen der Molekülatome in N_2O kleiner, als die Formeln (n) und (o) zum Ausdruck

bringen. Denn einerseits ist mit der Resonanz [n ↔ o] ein „*mesomerer Ladungsausgleich*" verbunden, andererseits erfolgt auch eine Verringerung der Atomladungen durch Verschiebung der bindenden Elektronenpaare zum positiven Molekülteil, beim N_2O also zum mittleren Stickstoffatom hin („*induktiver Ladungsausgleich*").

Atomradien. Die „*Bindungslänge*" („*Atomabstand*") d_{AB} zweier durch eine einfache, doppelte oder dreifache Kovalenz miteinander verbundener Atome A und B lässt sich als *Summe* $d_{AB} = r_A + r_B$ von *Einzelradien* („*Kovalenzradien*") r der ein-, zwei- oder dreifach gebundenen Atome A und B wiedergeben. Gemäß Tab. 20, welche derartige experimentell bestimmte Radien wiedergibt, verkleinert sich der Kovalenzradius der Elementatome innerhalb einer *Elementp*eriode von *links nach rechts* und innerhalb einer *Elementgruppe* – mit Ausnahme von Gallium (Erklärung S. 146) – von *unten nach oben*, darüber hinaus in Richtung einfach, doppelt oder dreifach gebundener Atome.

Eine *Anwendung* der Atomradien besteht etwa in der Abschätzung der *Bindungsordnungen*. So ergibt sich etwa aus einem Vergleich der für CO-Bindungen berechneten Abstände $d_{C-O} = 1.43$ Å, $d_{C=O} = 1.23$ Å und $d_{C\equiv O} = 1.10$ Å mit den experimentell gefundenen Werten d_{CO} für Methanol H_3COH (1.43 Å), Formaldehyd H_2CO (1.21 Å) und (festes) Kohlenmonoxid CO (1.06 Å), dass die Moleküle entsprechend den Elektronenformeln



im ersten Fall eine Einfach-, im zweiten eine Doppel- und im dritten eine Dreifachbindung enthalten. Weiterhin erkennt man z. B., dass in Übereinstimmung mit den weiter oben wiedergegebenen Elektronenformeln im Chlor eine Einfachbindung (ber. 1.98 Å; gef. 1.988 Å), im Sauerstoff eine Doppelbindung (ber. 1.12 Å; gef. 1.207 Å)[7] und im Stickstoff eine Dreifachbindung vorliegt (ber. 1.10 Å; gef. 1.098 Å). Schließlich deutet der im Falle von Ozon O_3 bzw. Nitrit NO_2^- experimentell bestimmte Abstand $d_{OO} = 1.278$ bzw. $d_{NO} = 1.236$ Å darauf, dass die Moleküle entsprechend den Mesomerieformeln (g) bzw. (h) Bindungen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung enthalten (ber. $d_{O-O} = 1.32$ Å; $d_{O=O} = 1.12$ Å; $d_{N-O} = 1.36$ Å; $d_{N=O} = 1.16$ Å).

Die aus den Kovalenzradien der Tab. 20 *berechneten Bindungslängen* stellen nur Näherungswerte dar, da die Bindungsabstände naturgemäß nicht nur von der Art der *direkt verbundenen Atome*, sondern – in geringerem Maße – auch von der Art der zusätzlich mit den betreffenden Atomen verbundenen *benachbarten Atomgruppen* abhängt. Des Weiteren beeinflusst die Verknüpfungsart dieser Atomgruppen mit den betreffenden Atomen deren Radius. So beträgt beispielsweise der Einfachbindungs-Kovalenzradius eines Kohlenstoffatoms 0.77 Å bzw. 0.73 Å bzw. 0.70 Å, je nachdem an das Kohlenstoffatom außer dem betrachteten Atom, dessen Abstand vom Kohlenstoff berechnet werden soll, noch weitere

Tab. 20 Kovalenzradien (Å) einiger Hauptgruppenelemente (für weitere Kovalenzradien sowie Literatur hierzu vgl. Anh. IV, für Bindungslängen Anh. V).

Einfachbindungsradien r:									
								H	0.37
B	0.82[a)]	C	0.77	N	0.70[b)]	O	0.66[b)]	F	0.64[b)]
Al	1.30	Si	1.17	P	1.10	S	1.04	Cl	0.99
Ga	1.24	Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14
In	1.43	Sn	1.40	Sb	1.41	Te	1.37	I	1.33
Tl	1.53	Pb	1.46	Bi	1.52	Po		At	
Doppelbindungsradien r':									
($r' \approx r - 0.10$ Å)[c)]		C	0.67	N	0.60	O	0.56		
		Si	1.07	P	1.01	S	0.94		
Dreifachbindungsradien r'':									
($r'' \approx r - 0.15$ Å)[c)]		C	0.60	N	0.55	O	0.50		

a) Dreibindiges Bor. Für vierbindiges Bor ist $r = 0.88$ Å, für zweibindiges < 0.82 Å. – **b)** In der Literatur werden auch folgende Radien verwendet: N: 0.75, O: 0.73, F: 0.71. – **c)** Gültig für *planare* Gerüste >E=E< oder *lineare* Gerüste —E≡E— (E/E gleich- oder ungleichartig; Striche gleich gebundene oder freie Elektronenpaare). Bei nicht planaren bzw. nicht linearen Mehrfachbindungsgerüsten kommt den Elementatomen ein größerer Radius zu.

Atomgruppen einfach bzw. doppelt bzw. dreifach gebunden sind. Von Einfluss auf die Bindungslänge ist auch der *Elektronegativitätsunterschied* der Bindungspartner: ein wachsender Unterschied der Elektronegativitäten miteinander verbundener Atome A und B führt zu einer Verkürzung der Bindungslänge d_{AB} (Näheres vgl. S. 145). Schließlich treten bei Abständen von Bindungen, an denen nur die kleinen Atome N, O und/oder F beteiligt sind, Anomalien wegen der verstärkten Abstoßungskräfte der *freien Elektronenpaare* auf, und zwar sind hierbei die experimentell gefundenen Bindungslängen stets größer als die nach Tab. 20 aus Kovalenzradien berechneten (z. B. $:\ddot{F}-\ddot{F}:$ gef. 1.43 Å; ber. 1.28 Å). In den in Tab. 20, Anm. b, wiedergegebenen Radien ist der radienvergrößernde Effekt der freien Elektronenpaare von N, O und F bereits berücksichtigt (z. B. F_2: $d_{ber.} = 1.42$ Å).

Molekülgestalt und Bindungswinkel

Der *räumliche Bau* eines aus mehreren, kovalent verknüpften Atomen bestehenden *Moleküls* ist durch die *Bindungsabstände* (s. oben) sowie die *Bindungswinkel* festgelegt. Unter einem **„Bindungswinkel“** versteht man dabei den Winkel zwischen den Verbindungslinien eines Atoms zu jeweils zwei Bindungsnachbarn. Seine Größe lässt sich im Falle kovalenter Moleküle mittels des anschaulichen *Modells* der „*elektrostatischen Valenzelektronenpaar-Abstoßung*“ („***V**alence **s**hell **e**lectron **p**air **r**epulsion*“; **„VSEPR“-Modell**) von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm in einfacher Weise abschätzen. Dieses Modell basiert u. A. auf folgenden Regeln („*Regeln von Gillespie und Nyholm*“; Näheres vgl. S. 314):

1. Bindende σ- und freie n-*Elektronenpaare* eines Moleküls ZL_n (Z = Zentralatom, L = Ligand[10] ordnen sich aufgrund ihrer Abstoßungskräfte so um das Zentralatom an, dass sie den *größtmöglichen Abstand* voneinander besitzen (π-Bindungselektronenpaare bleiben bei der Ableitung der Molekülgestalt zunächst unberücksichtigt).
2. Die *Abstoßungskräfte* der *bindenden* Elektronen sind *kleiner* als jene der *nichtbindenden* Elektronen.

Tetraedrische Strukturen. Gemäß der Regel 1 des VSEPR-Modells werden sich die vier von einem Zentralatom Z ausgehenden σ-Elektronenpaarbindungen eines Moleküls ZL_4 nach den vier *Ecken eines Tetraeders*[11] abstoßen, da sie dann die größtmögliche Entfernung voneinander aufweisen (Fig. 55). Dementsprechend bilden z. B. die 4 Wasserstoffatome des „Methans“ CH_4 ein *regelmäßiges Tetraeder*, in dessen Mittelpunkt der Kohlenstoff sitzt, während das „Ammoniak“ NH_3, bei dem eine der 4 Bindungen unbeansprucht ist (ein freies Elektronenpaar), die Form einer flachen *dreiseitigen Pyramide* (Grundfläche: 3 Wasserstoffatome; Spitze: 1 Stickstoffatom) und das „Wasser“ H_2O, das nur 2 Kovalenzen betätigt (zwei freie Elektronenpaare), die Form eines *gleichschenkligen Dreiecks* (Spitze: 1 Sauerstoffatom; Grundlinie: 2 Wasserstoffatome) besitzt (Fig. 55). Der Valenzwinkel LZL entspricht in allen drei Fällen angenähert dem Tetraederwinkel von 109.5° (s. unten). Analoges gilt für die vom CH_4, NH_3 und H_2O durch Austausch („*Substitution*“)[10] der Wasserstoffatome gegen andere

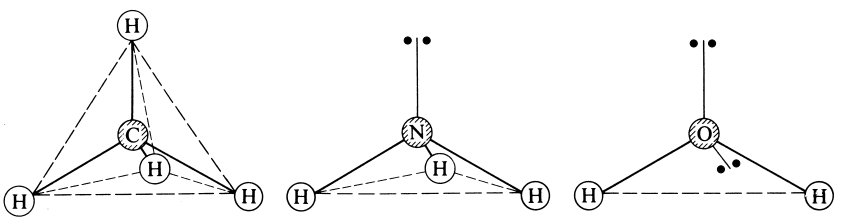


Fig. 55 Räumliche Atomanordnung im Methan-, Ammoniak- und Wassermolekül.

[10] ligare (lat.) = binden; substituere (lat.) = an die Stelle setzen; derivare (lat.) = ableiten.
[11] Tetraeder von tetra (griech.) = vier und hedra (griech.) = Fläche; calotte (franz.) = Kugelkappe.

Atome oder Atomgruppen („*Substituenten*“) ableitbaren Abkömmlinge („*Derivate*“)[10] bzw. auch für die mit CH_4, $:NH_3$ und $H_2\ddot{O}$ isoelektronischen Verbindungen (z. B. BH_4^-, NH_4^+, $:CH_3^-$, $:OH_3^+$, $\ddot{N}H_2^-$, $\ddot{F}H_2^+$).

Da sich bei den kovalenten Molekülen die Bindungspartner wie im Falle der Salze (S. 122) soweit einander nähern, bis die Abstoßungskräfte ihrer Elektronenhüllen wirksam werden, lassen sich die Molekülbilder wahrheitsgetreuer durch **„Kalottenmodelle“** (Fig. 56) als durch Valenzmodelle der in Fig. 55 gezeigten Art wiedergeben. Bei den Atomkalotten wird jedes Atom durch eine Kugel vom Wirkungsradius r_W (*van-der-Waals-Radius*) dargestellt, von der an der Stelle, an der sich ein zweites Atom unter Ausbildung einer Atombindung bis auf den Atombindungsradius r_A nähern kann, eine „*Kalotte*“[11] von der Höhe $r_W - r_A$ abgetrennt ist.

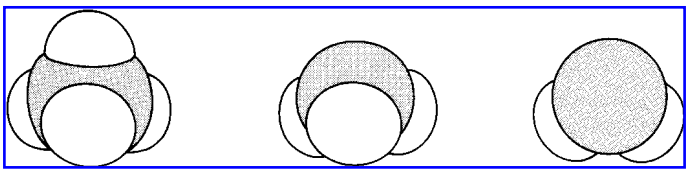
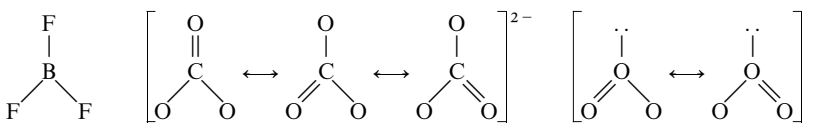


Fig. 56 Kalottenmodelle des Methan-, Ammoniak- und Wassermoleküls.

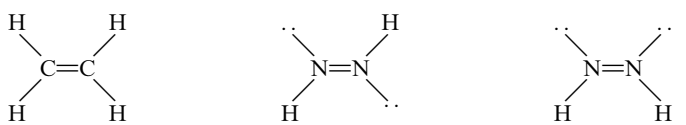
Tatsächlich ist der *reale Bindungswinkel* im Falle von Ammoniak und Wasser *kleiner* als der Tetraederwinkel (NH_3: 106.8°, H_2O: 104.5°). Dies ist gemäß Regel 2 des VSEPR-Models darauf zurückzuführen, dass *freie* Elektronenpaare eines Moleküls *stärkere* Abstoßungskräfte ausüben als *bindende*, sodass die Abstoßungskraft von Elektronenpaaren in der Richtung frei/frei → frei/bindend → bindend/bindend abnimmt. Da die Zahl der *freien* Elektronenpaare in der Reihe der Wasserstoffverbindungen ZH_4, $:ZH_3$, $\ddot{Z}H_2$ (IV., V., VI. Hauptgruppe) von 0 bis 2 *anwächst*, nimmt dementsprechend der HZH-Bindungswinkel in einer waagrechten Elementperiode mit wachsender Atommasse des Zentralatoms der Wasserstoffverbindung ab.

Dass er auch innerhalb einer senkrechten Elementgruppe mit zunehmender Atommasse des Zentralatoms (V., VI. Hauptgruppe) abnimmt (z. B. NH_3: 106.8°, PH_3: 93.5°, AsH_3: 92.0°, SbH_3: 91.5°), lässt sich u. A. dadurch erklären, dass in dieser Richtung die Bindungslängen Z—H wachsen, sodass gleichgroße abstoßende Kräfte zwischen den Schwerpunkten der elektrischen Ladung zweier Z—H-Bindungen des ZH_n-Moleküls erst bei kleineren Bindungswinkeln HZH resultieren (Näheres S. 314f).

Trigonale Strukturen. *Drei* von einem Zentralatom Z ausgehende bindende σ-Elektronenpaare eines Moleküls ZL_3 stoßen sich gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells nach den *Ecken eines gleichseitigen Dreiecks* ab. Daher besitzen Teilchen ZL_3 wie „Bortrifluorid“ BF_3 (vgl. Mesomerieformel auf S. 137) oder „Carbonat“ CO_3^{2-} (kein freies Elektronenpaar) *trigonal-planare* Strukturen mit Bindungswinkeln von 120° und Teilchen $:ZL_2$ wie etwa „Ozon“ O_3 (ein freies Elektronenpaar) *gewinkelte* Strukturen mit Bindungswinkeln, die – aufgrund der größeren Abstoßungskraft freier gegenüber bindender Elektronenpaare (Regel 2) – etwas kleiner als 120° sind (im Falle von O_3: 116.8°; vgl. S. 316):



In analoger Weise enthält etwa „Ethylen“ C_2H_4 (kein freies Elektronenpaar) trigonal-planare Kohlenstoffatome und „Diimin“ N_2H_2 (ein freies Elektronenpaar) gewinkelt strukturierte Stickstoffatome, wobei die H-Atome in letzterem Falle auf entgegengesetzter (*trans*-N_2H_2) oder gleicher Seite (*cis*-N_2H_2) angeordnet sein können:



Im Ethylen ist der gefundene HCC-Winkel mit 117.7° kleiner als 120° und der HCC-Winkel demgemäß größer als 120° (121.2°), weil die Abstoßungskraft einer Doppelbindung etwas größer als die einer Einfachbindung ist (vgl. S. 315). Da andererseits ein freies Elektronenpaar wiederum stärker abstoßend als eine Doppelbindung ist, weisen die Diiminmoleküle HNN-Winkel $< 120°$ auf.

Lineare Strukturen. *Zwei* von einem Zentralatom Z ausgehende σ-Elektronenpaare eines Moleküls ZL_2 stoßen sich gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells unter Ausbildung einer *linearen Struktur* ab, da sie dann den größtmöglichen Abstand voneinander aufweisen. Dementsprechend besitzen Moleküle wie „Kohlendioxid" CO_2, „Cyanat" NCO^-, „Fulminat" CNO^- oder „Blausäure" HCN eine *lineare* Gestalt (Bindungswinkel 180°):

$$O{=}C{=}O \qquad N{=}C{=}O^- \qquad C{\equiv}N{-}O^- \qquad H{-}C{\equiv}N$$

Sie unterscheiden sich damit von den oben besprochenen, gewinkelten Molekülen des Typs $H{-}\ddot{O}{-}H$ oder $O{-}\ddot{O}{=}O$, womit zugleich eine diesbezügliche, auf S. 112 gestellte Frage nach den unterschiedlichen Strukturen von H_2O und CO_2 beantwortet ist.

Isomere Strukturen. Die erwähnten Formeln Cyanat $N{=}C{=}O^-$ und Fulminat $C{\equiv}N{-}O^-$ sowie die Formeln für *trans*- und *cis*-Diimin symbolisieren jeweils zwei *isomere Formen* gleicher Zusammensetzung (CNO bzw. N_2H_2). Auch im Falle anderer chemischer Verbindungen bestehen häufig Isomeriemöglichkeiten, wobei man unter „*Isomerie*" die Erscheinung versteht, dass zwei verschiedene Stoffe *dieselbe Summenformel und Molekülgröße* besitzen. Haben hierbei die Atome der formelgleichen Isomeren wie Cyanat und Fulminat nicht *überall dieselben Bindungspartner*, so spricht man von „*Konstitutionsisomerie*" („*Strukturisomerie*"). Weisen sie andererseits wie im Falle von *cis*- und *trans*-Diimin zwar überall dieselben Bindungspartner auf, sind aber *räumlich verschieden angeordnet*, so spricht man von „*Stereoisomerie*" („*Raumisomerie*"). Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. S. 325, 405, 1343.

Bindungsenergie

Allgemeines. Auf S. 80 haben wir die **„Bindungsenergie"** (genauer: **„Bindungsenthalpie"**) bereits als arithmetisches Mittel der Summe der ersten, zweiten, dritten … bis *n*-ten Dissoziationsenergie eines Moleküls AB_n kennengelernt (A, B = Elementatome). Experimentell bestimmt man sie statt über Dissoziationsenergien einfacher aus den zur Zerlegung gasförmiger Moleküle AB_n in Atome A sowie *n* Atome B erforderlichen Energien (**„Atomisierungsenthalpien"** der Moleküle), die ihrerseits aus den Bildungsenthalpien der Verbindungen AB_n sowie den Atomisierungsenergien der Elemente A_x und B_y (vgl. Tab. 4 auf S. 72) zugänglich sind.

Ein Beispiel – nämlich die Ermittlung der CH-Bindungsenergie des Methans – möge die Verfahrensweise verdeutlichen: „Methan" ist eine exotherme Verbindung ($\Delta H_f = -75$ kJ/mol). Die Spaltung der Verbindung in die Elemente, $CH_4 \rightarrow \frac{1}{x}C_x + 2H_2$, erfordert mithin einen Energiebetrag von 75 kJ/mol. Zur Atomisierung des gebildeten festen Kohlenstoffs (Graphit) sowie des molekularen Wasserstoffs müssen gemäß $717\,\text{kJ} + \frac{1}{x}\,C_x \rightarrow C$ bzw. $872\,\text{kJ} + 2H_2 \rightarrow 4H$ weitere $717 + 872 = 1589$ kJ/mol aufgewendet werden (Fig. 57, mittlere Spalte), sodass die Atomisierung von Methan unter Spaltung von 4 CH-Bindungen, $CH_4 \rightarrow C + 4H$, insgesamt $75 + 1589 = 1664$ kJ/mol erfordert. Ein Viertel dieses Betrags, $1664/4 = 416$ kJ/mol, entspricht dann der molaren CH-Bindungsenergie des Methans.

Die gemäß $717\,\text{kJ} + \frac{1}{x}C_x \rightarrow C$ aus festem Kohlenstoff gebildeten Kohlenstoffatome entstehen im Grundzustand (Elektronenkonfiguration s^2p^2), in welchem zwei der vier Außenelektronen ein s-Orbital als Paar besetzen (vgl. Bau der Elektronenhülle). Nur die verbleibenden beiden ungepaarten, je ein p-Orbital besetzenden Elektronen stehen somit für eine Elektronenpaarbindung mit dem Wasserstoff zur Verfügung (Fig. 57, linke Spalte, unten). Die Verbindungsformel des einfachsten Kohlenwasserstoffs sollte dann CH_2 lauten. Um zur tatsächlich verwirklichten Formel CH_4 zu kommen, muss das Kohlenstoffatom unter Energiezufuhr von etwa 400 kJ/mol zunächst in jenen angeregten Zustand übergeführt werden, in welchem die 4 Außenelektronen einzeln das s- sowie die drei p-Orbitale besetzen (Elektronenkonfiguration: sp^3; Fig. 57, linke Spalte, Mitte). Läge dem Kohlenstoffatom allerdings eine sp^3-Elektronenkonfiguration zugrunde, so wären sowohl s- als auch p-Elektronen des Kohlenstoffs an der Elektronenpaarbindung beteiligt, was zu unterschiedlichen CH-Bindungen in Methan führen müsste. Tatsächlich weist aber das CH_4-Molekül 4 gleichartige Bindungen auf. Das C-Atom muss daher unter

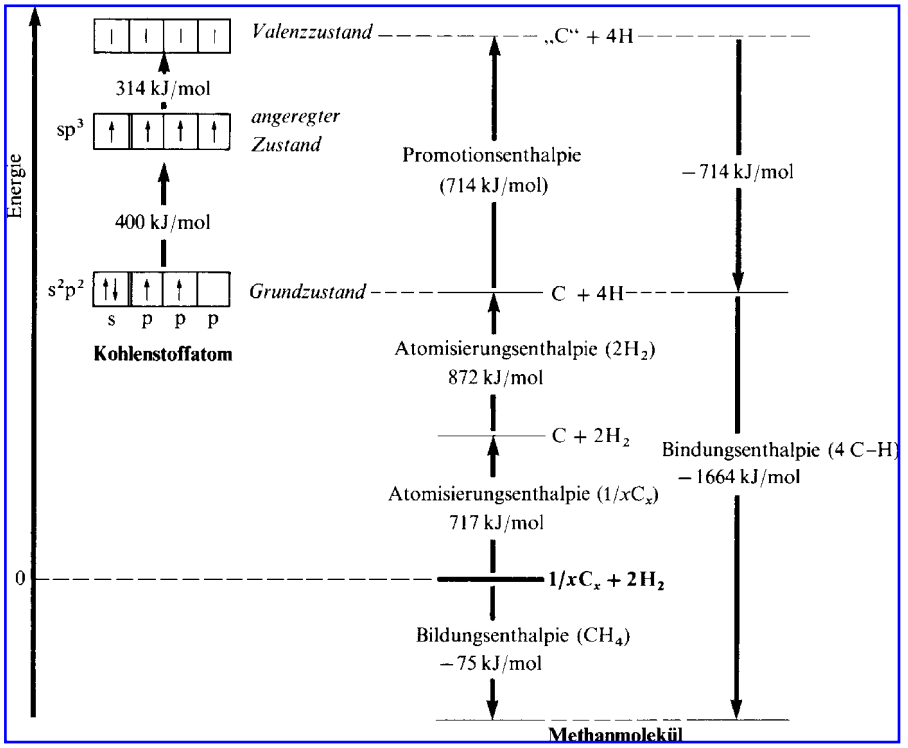


Fig. 57 Energetische Verhältnisse der CH_4-Bildung aus elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff (nicht maßstabsgerecht).

weiterer Energiezufuhr (ca. 314 kJ/mol) zunächst in einen real nicht erreichbaren, sondern nur errechenbaren, hypothetischen Zustand (**„Valenzzustand"** vgl. S. 349) gebracht werden, in welchem die im Atom wirksamen Kopplungen der vier Außenelektronen aufgehoben sind (vgl. Fig. 57, linke Spalte, sowie Anm.[29], S. 97). Nunmehr kann das Kohlenstoffatom mit 4 Wasserstoffatomen unter Energieabgabe zu CH_4 abreagieren. Der Energiegewinn ist dabei insgesamt so groß, dass er nicht nur die zur Überführung des Kohlenstoffatoms in den Valenzzustand aufzuwendende **„Promotionsenergie"** (genauer: **„Promotionsenthalpie"**)[12], sondern zusätzlich die für die Atomisierung von elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff benötigte Energie um 75 kJ/mol übertrifft (Fig. 57, rechte Spalte). Während mithin CH_4 in exothermer Reaktion aus den Elementen entsteht, ist CH_2 (Methylen), wie sich theoretisch ableiten und experimentell auch bestätigen lässt, ein endothermes Molekül, womit die Disproportionierung von Methylen in Kohlenstoff und Methan $2\,CH_2 \rightarrow \frac{1}{x}C_x + CH_4$ unter Energieabgabe verläuft. Die Methanist also vor der Methylenbildung bevorzugt, und die Formel der einfachsten Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs lautet – wie aus der Elektronentheorie der Valenz schon gefolgert wurde – CH_4.

Anwendungen. In Tab. 21 sind einige nach der oben beschriebenen bzw. nach anderen[13] Methoden ermittelte Bindungsenergien (-enthalpien) wiedergegeben, die u. A. zur überschlagsmäßigen Berechnung von Bildungsenthalpien chemischer Verbindungen genutzt werden. So ergibt sich z. B. die Enthalpie der Bildung von „Methylenchlorid" CH_2Cl_2 gemäß $\frac{1}{x}C_x + H_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2$ aus den aufzuwendenden Atomisierungsenthalpien der Elemente ($\frac{1}{x}C_x$: 717; H_2: 436; Cl_2: 242 kJ/mol), vermindert um die abgegebenen Energiebeträge für gebildete zwei CH- sowie zwei CCl-Einfachbindungen ($2 \times 416 = 832$

[12] promovere (lat.) = befördern.

[13] Zum Beispiel folgen **AB-Bindungsenergien** auch aus den Atomisierungsenergien von Molekülen des Typus H_xA-BH_y nach Abzug der Bindungsenergie für x HA- sowie y BH-Bindungen. So ergibt sich die NN-Einfachbindungsenergie aus der Atomisierungsenergie von Hydrazin H_2N-NH_2 (1723 kJ/mol), vermindert um den Energiebetrag von 4 NH-Bindungen ($4 \times 391 = 1564$ kJ/mol) zu 159 kJ/mol. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass *Bindungsenergien* nur im Falle zweiatomiger Moleküle mit *Dissoziationsenergien* identisch, im Falle anderer Moleküle aber meist sehr unterschiedlich sind (z. B. N—N-Bindungs-/Dissoziationsenergie von $H_2N—NH_2$: 159/251 kJ/mol).

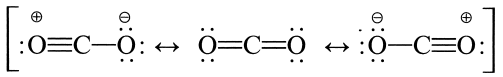
Tab. 21 Molare Bindungsenergien [kJ/mol] bei 298 K.

Einfachbindungen:	B[a]	C	Si	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
H	381	416	323	391	327	463	361	565	429	365	297
C	372	345[b]	306	305	264	358	289	489	327	272	214
Si	–	306	222	335	–	444	226	595	398	329	234
N	–	305	335	159	290	181	–	278	193	159	–
P	–	264	–	290	205	407	201	496	328	264	184
O	–	358	444	181	407	144	(285)	214	206	–	–
S	–	289	226	–	201	(285)	270[c]	368	272	(239)	(201)
F	646	489	595	278	496	214	368	158	255	238	–
Cl	444	327	398	193	328	206	272	255	243	217	209
Br	369	272	329	159	264	(239)	–	238	217	194	180
I	296	214	234	–	184	(201)	–	–	209	180	153
Doppelbindungen:	C=C 615		C=N 616		C=O 729		C=S > 200		N=N 466		O=O 498
Dreifachbindungen:	C≡C 811		C≡N 892		C≡O 1077		C≡S 762		N≡N 945		

a) BB = 332 kJ/mol. – **b)** Durchschnittswert (z. B. $H_3C—CH_3$: 331 kJ/mol; C_x (Diamant): 358 kJ/mol). – **c)** Vgl. S. 554.

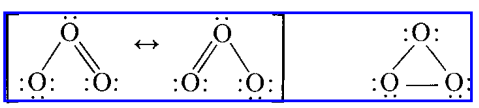
und $2 \times 327 = 654$ kJ/mol) zu $717 + 436 + 242 - 832 - 654 = -91$ kJ/mol (experimenteller Wert: -88 kJ/mol).

Auch zur näherungsweisen Bestimmung von Mesomerieenergien (s. dort) eignen sich die Bildungsenergien. So berechnet sich die Bildungsenthalpie für das „Kohlendioxid", dessen Bindungszustand durch folgende Mesomerieformel



beschrieben werden kann (der ungeladenen Grenzformel kommt hierin das größte Gewicht zu), aus den Element-Atomisierungsenergien ($\frac{1}{x}C_x$: 717; O_2: 498 kJ) sowie CO-Doppelbindungsenergien (2×729 kJ) zu -243 kJ/mol. Der experimentell gefundene Wert beträgt demgegenüber -394 kJ/mol, womit sich die Resonanzenergie zu -151 kJ/mol ergibt.

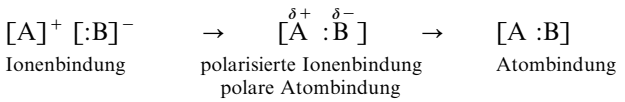
Schließlich können Bildungsenergien zur Lösung von Strukturfragen herangezogen werden. Beispielsweise ist für „Ozon" O_3 sowohl ein kettenförmiger als auch ringförmiger Aufbau denkbar:



Wegen der großen Differenz zwischen der für ein Molekül letzterer Struktur mit drei OO-Einfachbindungen berechneten Bildungsenthalpie ($+315$ kJ/mol) und der experimentell für O_3 gefundenen ($+143$ kJ/mol) scheidet jedoch eine Ringstruktur für das Ozonmolekül aus.

1.1.4 Übergänge zwischen den Bindungsarten

In einer Ionenverbindung $A^+ B^-$ kann das Kation A^+ infolge seiner positiven Ladung („*induktiver Effekt*" des kationischen Bindungspartners) die Elektronenhülle des Anions B^- zu sich herüberziehen („*Deformation*" der Elektronenhülle), sodass diese nicht mehr allein dem Anion, sondern teilweise auch dem Kation mit angehört. Es entsteht dann aus der *Ionenbindung* ein Übergangszustand (**„polarisierte Ionenbindung"**), der im Grenzfall in die *Atombindung* übergeht (vgl. hierzu auch Fig. 58):

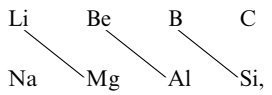


Da bei gegebenem Anion die deformierende Wirkung des Kations um so stärker ist, je kleiner dessen Radius und je größer dessen positive Ladung ist, nimmt z. B. in der Reihe

$$\underset{\text{Ionenbindung}}{NaCl} \quad MgCl_2 \quad AlCl_3 \quad SiCl_4 \quad PCl_3 \quad SCl_2 \quad \underset{\text{Atombindung}}{ClCl}$$

(A in AB variant, B konstant) von links nach rechts der Salzcharakter ab und der Molekülcharakter zu, sodass ganz *links* (Natriumchlorid) praktisch reine Ionen- und ganz *rechts* (Chlor) praktisch reine *Atombindung* vorliegt, während etwa das *dazwischen*liegende Aluminiumchlorid einen ausgesprochenen Übergangstyp zwischen Ionen- und Atombindung verkörpert und auch in seinen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen den Salzen (S. 120) und Atomverbindungen (S. 131) einnimmt.

Die Tatsache, dass das erste Element einer Hauptgruppe weniger dem zweiten Element der gleichen als dem zweiten Element der folgenden Hauptgruppe ähnelt, dass also z. B. die Lithiumverbindungen mehr den Magnesium- als den Natriumverbindungen (S. 1261), die Berylliumverbindungen mehr den Aluminium- als den Magnesiumverbindungen (S. 1218) und die Borverbindungen mehr den Silicium- als den Aluminiumverbindungen (S. 1153) ähneln (**„Schrägbeziehung“** im Periodensystem):



beruht mit auf dieser deformierenden Wirkung der Kationen, da in diesen Fällen die durch die Zunahme des Kationenradius ($Li^+ \rightarrow Na^+$; $Be^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$; $B^{3+} \rightarrow Al^{3+}$) bedingte Verringerung der deformierenden Wirkung durch eine entsprechende Zunahme der Kationenladung ($Na^+ \rightarrow Mg^{2+}$; $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$; $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$) wieder kompensiert wird.

Die **Deformierbarkeit eines Anions** nimmt bei gegebenem Kation mit *wachsender* Größe des Radius und der negativen Ladung des Anions zu. Daher besitzen die Sulfide eines Metalls weniger Salzcharakter als seine Chloride und Oxide und die Iodide eines Metalls weniger Salzcharakter als seine Bromide. In analoger Weise besitzen – wegen der deformierenden Wirkung kleiner, hoch geladener Kationen (s. o.) – die Berylliumverbindungen weniger Salzcharakter als die entsprechenden Lithium- oder Natriumverbindungen und die Magnesiumverbindungen weniger Salzcharakter als die entsprechenden Natrium- oder Calciumverbindungen.

Der Übergang zwischen Ionen- und Atombindung lässt sich natürlich auch von der Seite der *Atombindung* her betrachten: In einer kovalenten Verbindung A–B ist das gemeinsame Elektronenpaar nur dann symmetrisch auf die beiden Bindungspartner verteilt, wenn A und B identisch sind. Sind aber A und B voneinander verschieden, so wird im Sinne von Fig. 58 das gemeinsame Elektronenpaar zunehmend stärker auf die Seite des Atoms B mit der größeren Elektronenanziehungskraft gezogen („*induktiver Effekt*“ des anionischen Bindungspartners), wobei durch „*Polarisierung*“ der Atombindung ein *Übergangszustand* (**„polare Atombindung“**) entsteht, der im Grenzfall in die *Ionenbindung* übergeht (vgl. hierzu *Elektronegativität* und *Dipolmoment*, weiter unten).

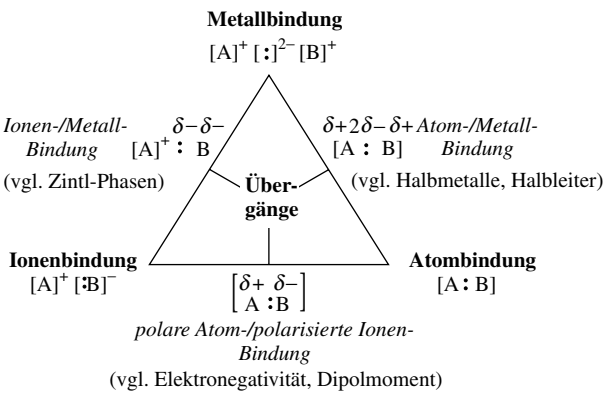


Fig. 58 Übergänge zwischen Metall-/Ionen-/Atombindung.

Ersetzt man in Na^+Cl^- nicht das Natrium, sondern das Chlor der Reihe nach durch die übrigen Elemente der 3. Periode des Periodensystems:

NaCl	Na_2S	Na_3P	NaSi	Na_xAl	Na_xMg	NaNa
Ionenbindung						Metallbindung

(A in AB konstant, B variant), so kommt man im Sinne der Fig. 58 von der *reinen Ionenbindung* (Natriumchlorid) auf dem Wege über eine **„Ionen-/Metallbindung“** (z. B. Natriumsilicid) zur *reinen Metallbindung* (Natrium). Es erfolgt also dabei ein allmählicher Übergang von gebundenen Elektronen in freie Leitungselektronen (vgl. hierzu Zintl-Phasen, weiter unten). In analoger Weise kann auch ein allmählicher Übergang von der *Atombindung* über eine **„Atom-/Metallbindung“** in die *Metallbindung* erfolgen, wie man etwa aus der Reihe der Elemente

ClCl	SS	PP	SiSi	AlAl	MgMg	NaNa
Atombindung						Metallbindung

(A und B in AB variant) ersieht, die im Sinne von Fig. 58 vom Molekül Chlor (*elektronischer Nichtleiter*, S. 132) über das Halbmetall Silicium (*elektrischer Halbleiter*, s. weiter unten) zum Metall Natrium (*elektrischer Leiter*, S. 114) führt.

Nachfolgend sei im Zusammenhang mit den Übergängen Ionen-/Atom- bzw. Metall-/Ionen- bzw. Metall-/Atombindung kurz auf den *Elektronegativitätsbegriff*, auf das *Dipolmoment* der Moleküle sowie auf *Halbmetalle* und *-leiter* eingegangen. Die *Zintlphasen* als wichtige Übergangsglieder zwischen Ionen- und Metallverbindungen werden auf S. 925 eingehend behandelt.

Elektronegativität[14,15]

Nützlich für die Beurteilung des polaren Charakters von Atomen in Molekülen ist die schon mehrmals erwähnte, von Linus Pauling im Jahre 1932 eingeführte **„Elektronegativität“**, unter der man das *Bestreben der Atome* versteht, *Bindungselektronen in Bindungen* A–B *an sich zu ziehen*, sodass die Differenz $\chi_A - \chi_B$ der Elektronegativitäten χ von A und B den ionischen Charakter der Bindung veranschaulicht. „Elektronegativität“ und „Elektronenaffinität“ (s. dort) sind dementsprechend nicht identisch, da sich erstere auf „gebundene“, letztere auf „freie“ Atome bezieht.

In der Tab. 22 sind die häufig genutzten Allred-Rochow-Werte der Elektronegativitäten, die sich nicht viel von den Pauling-Werten unterscheiden, zusammengestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wächst die Elektronegativität der Hauptgruppenelemente innerhalb einer

---

[14] **Literatur.** H. O. Pritchard, H. A. Skinner: „*The Concept of Electronegativity*“, Chem. Rev. **55** (1955) 745–786; A. L. Allred: „*Electronegativity Values from Thermochemical Data*“, J. Inorg. Nucl. Chem. **17** (1961) 215–221; J. Hinze: „*Elektronegativität der Valenzzustände*“, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1968) 448–485; D. Bergmann, J. Hinze: „*Elektronegativität und Moleküleigenschaften*“, Angew. Chem. **108** (1996) 162–176; Int. Ed. **35** (1996) 150.

[15] **Geschichtliches.** Linus Pauling (1901–1994) legte seinen **Elektronegativitätswerten** die Bindungsdissoziationsenergie D_{A-B} (in eV) zugrunde, indem er empirisch folgerte, dass die Differenz zwischen der experimentell gefundenen Bindungsdissoziationsenergie D_{A-B} und der als geometrisches Mittel der Bindungsdissoziationsenergien D_{A-A} und D_{B-B} berechneten (kleineren) Bindungsdissoziationsenergie durch die (absolute) Elektronegativitätsdifferenz $|\chi_A - \chi_B|$ bedingt wird (Erschwerung der Dissoziation infolge der Polarität der Bindung). Da sich auf diese Weise nur Differenzen von Elektronegativitäten ermitteln lassen, musste willkürlich ein *Referenzpunkt* festgelegt werden, wofür ursprünglich der Wert $\chi_H = 0$, dann, um negative χ-Werte zu vermeiden, der Wert $\chi_F = 4$ gewählt wurde:

Pauling: $\sqrt{\Delta} = k\,|\chi_A - \chi_B|$ mit $\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$.

Später (1958) haben dann A. L. Allred und E. G. Rochow als Maß für die Anziehungskraft eines Atomkerns auf die Elektronen einer Bindung die wirksame Coulomb-Kraft F eingeführt, die dem Wert Z/r^2 (Z = effektive Kernladung, vgl. dort; r = Atomradius) proportional ist, und haben durch Wahl passender Koeffizienten die so sich ergebenden Elektronegativitätswerte χ den Paulingschen Werten angepasst. R. S. Mulliken (1934) nutzte zur Berechnung der χ-Werte Ionisierungsenergien und die Elektronenaffinitäten der Atome (jeweils positive Werte in eV):

Allred-Rochow: $\chi = 0.359\,Z/r^2 + 0.744$; **Mulliken:** $\chi = 0.168\,(IE_V + EA_V) - 0.207$.

Allerdings verwendet man zur EN-Berechnung in letzterem Falle nicht IE und EA für den Atomgrundzustand (z. B. s^2p^2 für C/Si: IE = 11.26/8.15 eV; EA = 1.12/1.36 eV), sondern für den Atomvalenzzustand, z. B. ergibt sich $IE_v(sp^3)$ von sp^3-hybridisiertem Kohlenstoff bzw. Silicium aus den Ionisierungsenergien IE(p) von s- und p-Elektronen des durch Elektronenanregung aus dem s^2p^2-Atomgrundzustand (^{3}P-Zustand) erreichbaren sp^3-Atomzustand (^{5}S-Zustand) gemäß $IE_v(sp^3) = \frac{1}{4}IE(s) + \frac{3}{4}(IE)(p)$ zu $\frac{1}{4} \times 24.7 + \frac{3}{4} \times 12.4 = 15.5$ eV (C) bzw. $\frac{1}{4} \times 19.8 + \frac{3}{4} \times 9.8 = 12.3$ eV (Si).

Tab. 22 Elektronegativitäten (nach Allred-Rochow) der Elemente (vgl. Tafeln III–V)[a].

H	2.20					**Hauptgruppenelemente**								**He**	5.2
Li	0.97	**Be**	1.47	**B**	2.01	**C**	2.50	**N**	3.07	**O**	3.50	**F**	4.10	**Ne**	4.5
Na	0.93[b]	**Mg**	1.23	**Al**	1.47	**Si**	1.74	**P**	2.06	**S**	2.44	**Cl**	2.83	**Ar**	3.2
K	0.91	**Ca**	1.04	**Ga**	1.82	**Ge**	2.02	**As**	2.20	**Se**	2.48	**Br**	2.74	**Kr**	2.9
Rb	0.89	**Sr**	0.99	**In**	1.49	**Sn**	1.72	**Sb**	1.82	**Te**	2.01	**I**	2.21	**Xe**	2.4
Cs	0.86	**Ba**	0.97	**Tl**	1.44	**Pb**	1.55	**Bi**	1.67	**Po**	1.76	**At**	1.96	**Rn**	2.1
Fr	0.86	**Ra**	0.97												

a) Die **Nebengruppenelemente** haben χ-Werte zwischen 1.00 und 1.75 (1. Übergangsperiode: 1.20–1.75; 2. Übergangsperiode: 1.11–1.46; 3. Übergangsperiode einschließlich **Lanthanoide**: 1.01–1.55; 4. Übergangsperiode einschließlich **Actinoide**: 1.00–1.22). – **b)** Wert nach Pauling, der wie Werte anderer Bearbeiter (Ausnahme Allred-Rochow) kleiner als der von Li ist.

Elementperiode von links nach rechts (zunehmende effektive Kernladung Z) und innerhalb einer Elementgruppe – abgesehen von 4 Ausnahmen (Ga → Al; Ge → Si; As → P; Se → S) – von unten nach oben (abnehmende Zahl elektronenbesetzter Hauptschalen). Je größer die Differenz zwischen den Elektronegativitäten zweier miteinander verbundenen Atome ist, desto ausgeprägter ist der ionische Charakter der Bindung, wobei das Atom mit der kleineren Elektronegativität den positiveren, das mit der größeren Elektronegativität den negativeren Bindungspartner darstellt. So ist etwa der Wasserstoff im Aluminiumwasserstoff AlH_3 elektronegativ, im Chlorwasserstoff HCl elektropositiv. In analoger Weise kehren sich z. B. bei den Verbindungspaaren OF_2/OCl_2, NF_3/NCl_3 und NCl_3/PCl_3 die relativen Polaritäten der Bindungspartner um (OF_2, NF_3, PCl_3: Halogen elektronegativerer Partner; OCl_2, NCl_3: Halogen elektropositiverer Partner), was sich etwa bei der Hydrolyse bemerkbar macht (s. dort).

Dass die *Elektronegativität* beim Übergang der in der 3. Periode stehenden Elemente Al, Si, P und S zu den in der 4. Periode stehenden Homologen Ga, Ge, As und Se nicht ab-, sondern *zunimmt*, rührt daher, dass zwischen den Elementen Mg (II. Hauptgruppe) und Al (III. Hauptgruppe, jeweils 3. Periode) keine weiteren Elemente stehen, während zwischen den Elementen Ca (II. Hauptgruppe) und Ga (III. Hauptgruppe, jeweils 4. Periode) noch 10 Nebengruppenelemente (Sc bis Zn) plaziert sind. Der Übergang Mg → Al ist infolgedessen mit der Erhöhung der Kernladung um 1, der Übergang Ca → Ga mit einer solchen um 11 verbunden. Letzterer Sachverhalt führt dazu, dass die positive Kernladung die Außenelektronenschale von Ga stärker anzieht als die von Al, obwohl die betreffende Schale von Ga (4. Hauptschale) kernferner als die von Al (3. Hauptschale) ist. Als Folge hiervon wächst die Element-Elektronegativität beim Übergang Al → Ga. Der Effekt wirkt sich – in abnehmendem Ausmaße – auch bei den Übergängen Si → Ge, P → As sowie S → Se aus. Beim Übergang Cl → Br erfolgt zwar bereits eine Elektronegativitätsabnahme, diese ist aber noch verschwindend klein. Die beachtliche Steigerung der Kernladungszahl in Richtung Ca → Ga macht sich naturgemäß auch in einer auffallenden Verkleinerung der *Atomradien* bemerkbar. Dieser als „d-*Orbitalkontraktion*" bezeichnete Effekt hat zur Folge, dass der Atomradius von Ga (1.24 Å) kleiner als der von Al (1.30 Å) und der von Ge (1.22 Å) nur geringfügig größer als der von Si (1.17 Å) ist.

Die Elektronegativitäten stellen *veränderliche Atomeigenschaften* dar, da in Verbindungen die Werte χ_A und χ_B miteinander verknüpfter Atome A und B naturgemäß auch von der Art und Elektronegativität der zusätzlich mit A und B verbundenen *benachbarten Atomgruppen* abhängt. Z. B. wächst die Elektronegativität für Kohlenstoff unter dem Einfluss von F-Atomen (für $H_3C—/F_3C—$ ca. 2.3/3.3) oder mehrfach gebundenen Resten (für $H_3C—CH_2—/H_2C{=}CH—/HC{\equiv}C—$ ca. 2.5/2.7/3.0). Dementsprechend reagiert etwa Hydroxid OH^- mit H_3CI/F_3CI unter Bildung von H_3COH/F_3CH neben I^-/IOH und $HC{\equiv}CH$ unter Bildung von $HC{\equiv}C:^-$ neben HOH.

Man pflegt den polaren Zustand einer kovalenten Bindung häufig durch ihren **„partiellen Ionencharakter"** auszudrücken, welcher definitionsgemäß im Falle reiner Atombindung gleich 0 %, im Falle reiner Ionenbindung gleich 100 % ist und mit der Differenz der Elektronegativitäten näherungsweise wie folgt zusammenhängt:

$\lvert\chi_A-\chi_B\rvert$	= 0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
Ionencharakter (%)	= 0	3	12	25	40	54	68.

Bei einer Elektronegativitätsdifferenz von etwa 2 (z. B. BF_3) handelt es sich hiernach um eine Atombindung mit etwa 50%igem Ionencharakter, bei kleineren Differenzen (z. B. NF_3) um vorwiegend kovalente, bei größeren (z. B. NaF) um vorwiegend elektrovalente Bindungen.

Die *Elektronegativitätsdifferenz* $|\chi_A - \chi_B|$ der Bindungspartner verringert sich sowohl beim Übergang von der *Ionen-* zur *Atombindung* als auch von der *Ionen-* zur *Metallbindung, wobei die* Elektronegativitätssumme $|\chi_A + \chi_B|$ in ersterem Falle meist *zunimmt*, in letzterem *abnimmt*. Beim Übergang von der *Atom-* zur *Metallbindung* bleibt $|\chi_A - \chi_B|$ *klein*, während sich $|\chi_A + \chi_B|$ verringert. Da sich die Elementelektronegativitäten (Tab. 22) nicht innerhalb der *Perioden*, sondern auch innerhalb der *Gruppen* ändern, führt naturgemäß der Ersatz der Bindungspartner in AB durch Gruppenhomologe zu Bindungsübergängen. Z. B. erfolgt im Falle der *Interchalkogene* (A und B = Chalkogen) beim Erstatz beider Bindungspartner durch schwerere Gruppenhomologe zu einem Übergang Atom-/Metallbindung (O_2, S_8, Se_x, Te_x, Po_x) oder bei Ersatz nur eines Bindungspartners durch ein schwereres Gruppenhomologes zu einem Übergang Ionen-/Metallbindung PoO_2, PoS, PoSe, $PoTe_x$, Po_x) und vice versa.

Der partielle Ionencharakter von Molekülbindungen bewirkt – wie kurz erläutert sei – Änderungen von deren *Längen*, deren *Winkel* sowie deren *Energie*:

Bindungslängen. Die *Bindungslängen* d_{AB} berechnen sich nach der „*Schomaker-Stevenson-Gleichung*" aus den Atomradien r_A und r_B wie folgt:

$$d_{AB} = r_A + r_B - c\,|\chi_A - \chi_B| \quad \text{(falls } d, r \text{ in Å: } c \approx 0.09\text{; vgl. Anh. V)}$$

Darüber hinaus wird die Anwendung folgender Beziehung empfohlen („*Haaland'sche Gleichung*"):

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0.085\,|\chi_A - \chi_B|^{1.4}$$

Die Korrektur der Bindungslängen wird bei großen Elektronegativitätsunterschied der an der Bindung beteiligten Atome A und B beachtlich und führt etwa dazu, dass Al—X-Bindungen in Aluminiumverbindungen mit stark elektronegativem X (z. B. N, O, Hal) kürzer sind als entsprechende Ga—X-Bindungen in Galliumverbindungen (z. B. Al—Cl/Ga—Cl in $AlCl_3/GaCl_3$ 2.06/2.10 Å) obwohl $r_{Al} > r_{Ga}$ ist (vgl. Tab. 20).

Bindungswinkel. Wie auf S. 314 im Zusammenhang mit dem VSEPR-Modell noch eingehend besprochen wird, führt ein *wachsender* Elektronegativitätsunterschied von weniger elektronegativem A und elektronegativerem B in Verbindungen AB_n mit freien Elektronenpaaren an A zu einer *Erniedrigung der Abstoßungskräfte* der Bindungen A—B und mithin zu einer *Verkleinerung des Winkels* B—A—B (vgl. auch S. 139).

Bindungsenergien. Bindungsenergien für polare Moleküle A—B sind in der Regel *größer als erwartet*, d. h. größer als das Mittel der Summe der Bindungsenergien der unpolaren Moleküle A—A und B—B (z. B. Bindungsenergie für F—F/Cl—Cl/Cl—F 158/243/255 kJ/mol), da A und B in AB als Folge des Elektronegativitätsunterschieds partiell positiv und negativ geladen sind, sodass beide Atome nicht nur durch eine Kovalenz, sondern zusätzlich durch eine partielle Elektrovalenz verknüpft sind. L. Pauling hat aus diesem Befund die Elektronegativitäten der Elemente abgeleitet[15]. Andererseits sind Einfachbindungen, an denen die kleineren Atome N, O, F beteiligt sind, *schwächer als erwartet* wegen der verstärkten Abstoßungskräfte der freien Elektronenpaare (vgl. Gang der CC-, NN- OO-, FF-Bindungsenergien mit denen der SiSi-, PP-, SS-, ClCl-Bindungsenergien, Tab. 21).

Dipolmoment der Moleküle[16, 17]

Zahlenmäßig wird der polare Charakter eines Moleküls AB durch das elektrische **„Dipolmoment"** μ

$$\mu = \delta \cdot l$$

[16] **Literatur.** M. Klessinger: „*Polarität kovalenter Bindungen*", Angew. Chemie **82** (1970) 534–547; Int. Ed. **9** (1970) 500; G. J. Moody and J. D. R. Thomas: „*Dipole Moments in Inorganic Chemistry*", Edward Arnold, London 1971; C. J. F. Böttcher, L. P. Bordwijk: „*Theory of Electric Polarization*", Elsevier, Amsterdam 1978.

[17] **Geschichtliches.** Man hat für 3.3356×10^{-30} C m des Dipolmoments die Bezeichnung „*Debye*" (D) eingeführt, weil die Entdeckung der permanenten molekularen elektrischen Dipole dem niederländischen Physiker Peter Debye (1884–1966) zu verdanken ist und weil alle Zahlenwerte des Dipolmoments in dieser Größenordnung liegen.

zum Ausdruck gebracht (δ = Ladung; l = Abstand der Ladungsschwerpunkte). So besitzt z. B. der *Chlorwasserstoff* HCl ein Dipolmoment, weil das gemeinsame Elektronenpaar mehr dem Chlor als dem Wasserstoff angehört. Bei Ionenaufbau (H^+ :$\ddot{\text{C}}$l:$^-$; *reine Ionenbindung*) müsste das Dipolmoment $(1.602 \times 10^{-19}) \times (1.275 \times 10^{-10}) = 20.43 \times 10^{-30}$ C · m = 6.12 „*Debye*" betragen, weil der Abstand der beiden Atomkerne im HCl-Molekül 1.275 Å = 1.275×10^{-10} m beträgt und jedem Ion eine elektrische Elementarladung von $\delta = e = 1.602 \times 10^{-19}$ Coulomb zukäme. In Wirklichkeit (H$\rightarrow$$\ddot{\text{C}}$l: *polarisierte Ionenbindung, polare Atombindung*) sind aber die elektrischen Ladungen kleiner ($\delta+$ bzw. $\delta-$), da das gemeinsame Elektronenpaar dem Chloratom *nicht* völlig, sondern *nur* bevorzugt angehört. Dementsprechend beträgt das gefundene Dipolmoment nur 1.03 Debye. Selbst so typisch salzartige Verbindungen wie KCl, KBr oder CsCl weisen im *gasförmigen Zustand* noch einen *partiellen kovalenten* Charakter auf, wie man an den Dipolmomenten der gasförmigen monomeren Halogenide erkennt. Lägen in ihnen kugelsymmetrische Ionen in gemessenem Kernabstand l vor, so sollte das Dipolmoment $\mu = e \cdot l = 13$ bis 15 D betragen, während es tatsächlich kleiner ist und zwischen 8 und 10 D liegt.

Selbstverständlich kann man rückwärts aus der *Größe des gefundenen Dipolmoments* Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung und damit den inneren Bau der Moleküle ziehen. Allerdings kommt das *Gesamtdipolmoment* eines Moleküls durch *Überlagerung der Teilmomente* der Bindungen und freien Elektronenpaare zustande, sodass es oft nicht ganz einfach ist, vom Dipolmoment auf die Bindungspolarität oder den Molekülbau zurückzuschließen. Bei Molekülen mit einem *Inversionszentrum* (vgl. S. 180) – z. B. einem aus zwei gleichartigen Atomen bestehenden Stoff wie H_2, I_2, N_2 – ist natürlich das *Dipolmoment gleich Null*.

Ein großer Elektronegativitätsunterschied zweier kovalent miteinander verbundener Atome bedingt nicht notwendigerweise auch ein großes Dipolmoment. So beträgt das Dipolmoment des Kohlenoxids CO trotz der beachtlichen Differenz von 1.00 der Elektronegativitätswerte für Kohlenstoff (2.50) und Sauerstoff (3.50) nur 0.112 D. Der Grund hierfür folgt aus der Valenzstrichformel des Moleküls. $:\text{C}\overset{\ominus}{\equiv}\text{O}\overset{\oplus}{}:$, wonach dem weniger elektronegativen Verbindungspartner eine negative, dem elektronegativeren eine positive Formalladung zukommt. Hier bewirken die unterschiedlichen Atomelektronegativitäten deshalb umgekehrt eine Verringerung der Ladungen („induktiver Ladungsausgleich") durch Verschiebung der bindenden Elektronen zum elektronegativen Sauerstoff hin.

Halbmetalle und Halbleiter

Zum Unterschied von den *Metallen* (S. 114), die eine hohe elektrische Leitfähigkeit[18] aufweisen („Leitfähigkeitsbereich" etwa 10^6 bis $10^4\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur)[19] sind die Stoffe im Zwischenbereich der Metalle und der Nichtmetalle (teils **Halbmetalle**, teils **Halbleiter**; vgl. S. 1421) *mäßig bis schlechte Stromleiter* („Leitfähigkeitsbereich" etwa 10^1 bis $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$). Sie stellen aber – anders als die elektrisch „nichtleitenden" *Nichtmetalle* (S. 132; „Leitfähigkeitsbereich" etwa 10^{-10} bis $10^{-22}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$) – noch ausgesprochene Elektronenleiter dar. In analoger Weise liegt die thermische Leitfähigkeit der Halbmetalle und Halbleiter *zwischen der von Metallen und Nichtmetallen*. Darüber hinaus unterscheiden sich die Halbmetalle und Halbleiter von den Metallen und Nichtmetallen dadurch in ihren optischen, mechanischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften, dass sie *grauen Metallglanz* zeigen (Metalle: im Allgemeinen silberweißer Glanz; Nichtmetalle: kein Metallglanz, dafür aber charakteristische Farben), *spröde* und *wenig flüchtig* sind (Metalle: duktil (formbar) und wenig flüchtig; Nichtmetalle: z. T. flüssig bis gasförmig und – mit Ausnahme von B_x, C_x – flüchtig) sowie Raum- bzw. Schichtstrukturen mit *mittlerer Koordinationszahl* KZ_E der Elementatome ausbilden (Metalle: Raumstrukturen mit hoher KZ_E – meist 12 bzw. 8 + 4; Nichtmetalle: Molekülstrukturen mit kleiner KZ_E). Die Metalle Sn (β-Form), Pb, In, Tl werden neben Zn, Cd, Hg auch als **Metametalle** bezeichnet. Sie unterscheiden sich von ihren metallischen linken Periodennachbarn u. A. durch verhältnismäßig *niedrige Schmelzpunkte*, durch vergleichsweise *kleine elektrische und thermische Leitfähigkeiten* sowie durch *weniger symmetrische Kristallstrukturen* (kleinere Koordinationszahlen nächster Metallnachbarn; in Pb bleibt die Koordinationszahl 12 der Metallatome zwar erhalten, die Pb—Pb-Abstände sind aber extrem lang). Die Metametalle sind jedoch wie die übrigen Metalle *metallisch glänzend, duktil* und *normale Elektronenleiter* (negativer Temperaturkoeffizient; die Halbmetalle sowie Halbleiter sind demgegenüber metallisch grau, spröde und weisen in letzteren Fällen einen positiven Temperaturkoeffizienten auf). Auch zeigen die Metametalle wie Metalle normales Schmelzverhalten (die Halbmetalle und Halbleiter Ga, Si, Ge, Sb, Bi schmelzen wie Eis unter Volumenverminderung).

---

[18] Die *spezifische Leitfähigkeit* wird in $\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ bzw. $\text{S}\,\text{cm}^{-1}$ gemessen. Ω (Ohm) ist die Einheit für den *Widerstand*, S (Siemens) die Einheit für den *Leitwert*: $\Omega = 1/\text{S}$.

[19] Noch höhere elektrische Leitfähigkeiten ($> 10^{10}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$) kommen Metallen bei sehr tiefen Temperaturen zu (z. B. Al bei $\leqslant 1.14$ K), bei welchen sie in den **supraleitenden Zustand** übergehen (vgl. S. 1425).

Zu den **Elektronenhalbleitern**, deren Leitfähigkeit in charakteristischer Weise mit der Temperatur wächst („positiver" Temperaturkoeffizient der Leitung; vgl. Ionen- und Elektronenleiter, S. 120, 114) zählen außer den erwähnten, *zwischen den kovalenten „Atomverbindungen" und „Metallen"* stehenden Halbmetallen auch viele – zum Teil farbige (S. 176) – Stoffe, die im weiter oben diskutierten Sinne einen Zustand *zwischen den heterovalenten „Salzen" und den „Metallen"* sowie „Legierungen" einnehmen. Beispiele bieten insbesondere Verbindungen, die mit Elementen der IV. Hauptgruppe isoelektronisch sind ($A^{III}B^{V}$-Verbindungen wie BN, GaAs, InSb; $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen wie BeO, MgTe, CdS; $A^{I}B^{VII}$-Verbindungen wie CuCl, AgBr), eine Reihe von Übergangsmetallboriden, -carbiden, -nitriden sowie auch viele Metalllegierungen (z. B. NaSi, Mg_2Ge, ZnSb). Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. S. 1421.

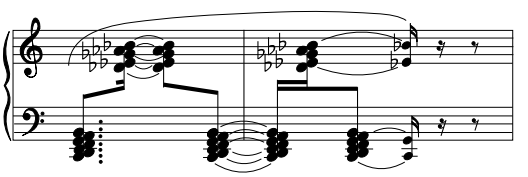
1.1.5 Übergänge zwischen Verbindungen und Elementen. Clusterverbindungen [20, 21]

Wie auf S. 24 besprochen wurde, besteht zwischen *Verbindungen* und *Elementen* kein prinzipieller Unterschied: Verbindungen sind aus *verschiedenartigen Atomarten*, Elemente aus einer *einzigen Atomart* aufgebaut. Enthalten Stoffe neben einer großen Zahl miteinander verknüpfter „Atome einer Sorte" nur wenige Fremdatome, so liegen *Übergänge* zwischen Verbindungen und Elementen vor.

Ersetzt man beispielsweise in der *Atomverbindung „Schwefelwasserstoff"* H_2S das zentrale Schwefelatom durch zwei, drei, vier, ..., n, ... x Schwefelatome, so gelangt man über H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4, ... H_2S_n, ... $H_2S_x \approx S_x$ letztendlich zum *nichtmetallischen Element „Schwefel"* S_x (vgl. S. 557, 540). Auch werden Aluminiumverbindungen, ausgehend von der *Atomverbindung „Aluminiumwasserstoff"* AlR_3 (R = H), in Richtung aluminiumreicherer Spezies wie Al_2R_4, Al_4R_4, Al_7R_6, $Al_{69}R_{18}$, $Al_{77}R_{20}$ (R ≠ H; zum Teil negativ geladen) hinsichtlich Struktur und Eigenschaften dem *metallischen Element „Aluminium"* Al_x immer ähnlicher). Analoges gilt für den anionischen und kationischen Teil binärer

[20] **Literatur.** F. A. Cotton: „*Transition-Metal-Compounds Containing Clusters of Metal Atoms*", Quart. Rev. **20** (1966) 389–401; M. Moscovits (Hrsg.): „*Metal Clusters*", Wiley, New York, 1986; I. G. Dance: „*Clusters and Cages*", Comprehensive Coord. Chem., Vol. 1, Pergamon, Oxford, 1987, S. 135–178; D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams: „*The Chemistry of Metal Cluster Complexes*", VCH, New York, 1990; D. M. P. Mingos, D. I. Wales: „*Introduction to Cluster Chemistry*", Prentice Hall, New York, 1990; G. Gonzales-Moraga: „*Cluster Chemistry*", Springer, Berlin, 1994; G. Schmid (Hrsg.): „*Clusters and Colloides. From Theory to Applications*", VCH, Weinheim, 1994; C. E. Housecroft: „*Cluster Molecules of the p-Block elements*", Oxford University Press, 1994; „*Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente*", VCH, Weinheim, 1996; P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Hrsg.): „*Metal Clusters in Chemistry*", 3 Bände, Wiley–VCH, 1999; M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): „*Molecular Clusters of Main-Group Elements*", Wiley–VCH, 2004; B. Hartke: „*Strukturübergänge in Clustern*", Angew. Chem. **114** (2002) 1534–1554; Int. Ed. **41** (2002) 1468; T. F. Fässler, S. D. Hoffmann: „*Endohedrale Zintl-Ionen: intermetalloide Cluster*", Angew. Chem. **116** (2004) 6400–6406; Int. Ed. **43** (2004) 6242.

[21] **Geschichtliches.** Der englische Begriff Cluster (= Haufen, Klumpen) hat Eingang in Kunst, Wissenschaft und tägliches Leben gefunden. So wird er in der *Musik* als Begriff für Akkorde (Klangbilder, Klangfelder, Tontrauben), bestehend aus vielen übereinandergeschichteten kleinen Tonintervallen benutzt (vgl. Notenbeispiel aus der Oper „Lulu" von Alban Berg), in der *Kernphysik* für besonders stabile Kombinationen von Nukleonen (z. B. α-Teilchen $^4_2He^{2+}$) und in der *Sprachwissenschaft* u. a. für eine Folge ungleicher Konsonanten in Wörtern (z. B. Bor*scht*suppe, *Wrdlbrmpfd* (Name des Radfahrers aus Verkehrscene von Karl Valentin, Piper, München, **4** (1996) 13)).



In der **Chemie** ist der Begriff Cluster im Jahr 1964 durch E. A. Cottton für chemisch miteinander verknüpfte Metallatome M_n ($n \geq 2$) in Übergangsmetallverbindungen („*Metallatom-Clusterverbindungen*") wie folgt eingeführt worden[20]: „Metallatom-Clusterverbindungen enthalten eine begrenzte Anzahl von Metallatomen, welche ausschließlich, hauptsächlich oder zumindest signifikant durch Bindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, wobei auch einige Nichtmetallatome mit dem Cluster assoziiert sein können. Inzwischen wird der Begriff Cluster für den *chemisch abgegrenzten Bereich von zwei, mehreren oder sehr vielen miteinander verknüpften, gleichen oder ungleichen Elementatomen in Verbindungen* („*Elementatom-Clusterverbindungen*") genutzt. Vielfach ähneln die Atomcluster der Clusterverbindungen ausschnittsweise den Elementen, aus deren Atomen sie aufgebaut sind; sie tragen als „Zwischenstufen" auf dem Wege zum Element gewissermaßen bereits die „Idee" des betreffenden Elements in sich. Für letztere Clusterverbindungen, deren Studium für das Verständnis vieler Elementeigenschaften (z. B. normale und super-elektrische Leitfähigkeiten von Metallen) wichtig ist, hat H. Schnöckel im Jahre 2000 die Begriffe **metalloide** bzw. – allgemein – **elementoide** Cluster geprägt (... oid von griech. ... oeides = ... ähnlich; die Idee von ...; vgl. hierzu J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 9178, Ref. 3) und T. F. Fässler für metallzentrierte, heteroatomare Cluster den Begriff „*intermetalloide*" Cluster.

Ionenverbindungen MX, MX_2, M_2X usw. nach Addition weiterer Atome X bzw. M. Hierbei verwandelt sich etwa P^{3-} in $M^I_3P_n$ ($n = 1$) auf dem Wege über phosphorreichere Anionen P_7^{3-}, P_{11}^{3-}, P_{21}^{3-}, P_{45}^{3-} ($n = 7$, 11, 21, 45; letzteres Anion polymer) in *elementaren Phosphor* P_x (S. 743), während *Cäsiumoxid* Cs_2O auf dem Wege über Cs_3O, Cs_4O, Cs_7O, Cs_nO in *elementares Cäsium* Cs_x übergeht.

Die *abgegrenzten Bereiche* von zwei, mehreren oder sehr vielen *chemisch miteinander verknüpften* gleichartigen (gegebenenfalls auch ungleichartigen) *Elementatomen* (ursprünglich *Metallatomen*) einer Verbindung werden in der Chemie – weitestgefasst – als **Cluster** bezeichnet[21]. Letztere können als *molekulare Ausschnitte* aus bekannten oder noch zu entdeckenden Formen (Modifikationen) der betreffenden *Elemente* (gegebenenfalls Elementverbindungen) interpretiert werden. Die Verknüpfung der Atome im – meist mehr oder weniger *kugel-* oder *käfig*förmigen, aber auch *scheiben-* und *stab*förmigen – Cluster erfolgt in vielen Fällen durch *delokalisierte Bindungen*, wie sie in Metallen (S. 113), in Elektronenmangelverbindungen (S. 155) oder selbst in Nichtmetallen (z. B. P_4) auftreten („*Cluster im engeren Sinne*"), in anderen Fällen aber auch durch *lokalisierte* einfache oder mehrfache, normal- oder hypervalente *Bindungen* (bzgl. der Hypervalenz vgl. S. 366, bzgl. der auf van der Waals-Bindungen zurückgehenden Assoziate bzw. Aggregate S. 157). Eine „*Ligandenhülle*" aus *elektro-* bis *kovalent* gebundenen Atomen bzw. Atomgruppen ergänzt den „*Clusterkern*" zur **Clusterverbindung**, wobei Kern und Hülle als Verbindungsbereiche chemisch *deutlich voneinander unterscheidbar* sein sollten (Vorliegen anderer Bindungsmechanismen innerhalb des Kerns und zwischen Kern und Hülle). Bei fehlender Hülle (Hülle = Vakuum) spricht man von *nackten* Clustern (z. B. enthalten Metall-Molekularstrahlen meist Cluster M_n, deren Charakterisierung derzeit ein wichtiges Anliegen ist; auch stellen Nichtmetalle wie Cl_2, P_4, S_8 in gewissem Sinne „nackte" Cluster und – in letzter Konsequenz – alle Moleküle „Atomcluster" dar).

Der Begriff Cluster erfordert, da er in der modernen Chemie einen weiten Bereich umfasst, Spezifikationen. So lassen sich etwa Cluster unterteilen (i) nach der *Art* ihrer Bausteine in „*Metall*"-, „*Halbmetall*"- oder „*Nichtmetall*"-Cluster, (ii) nach der *Vielfältigkeit* ihrer Bausteine in „*homoleptische*" (aus einer Atomsorte bestehende) und „*heteroleptische*" (aus mehreren Atomsorten bestehende) Cluster, (iii) nach der *Bindung* ihrer Bausteine in „*hypo-*", „*normal-*" oder „*hypervalente*" Cluster (s. oben) und (iv) nach der *Anordnung* ihrer Bausteine u.a. in „*polygone*" (vieleckig-ringförmige), „*polyedrische*" (vielflächig-käfigförmige) bzw. „*metalloide*"/„*elementoide*" Cluster (letztere, bereits oben erwähnte Cluster sind häufig kugelförmig-kompakt; mit Atomen zentrierte metalloide Cluster werden auch als „*intermetalloide Cluster*" bezeichnet). Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf einschlägige Kapitel des Lehrbuchs z. B. über folgende Verbindungen verwiesen: Metallcluster vom Halogenid-Typ (S. 1756; z. B. $(MoCl_2)_6$, $Re_2Cl_8^{2-}$, $Cr_2(OAc)_4$, Chevrelphasen wie $Pb^{II}Mo_6S_8$), Metallcluster vom Carbonyl-Typ (S. 1780; z. B. $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$, $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$, $Pd_3(CNR)_8^{2+}$, $Cp_3Mn_3(NO)_4$ mit $Cp = C_5H_5$), donorstabilisierte Metallcluster und -kolloide (s. bei den betreffenden Metallen; z. B. $Au_{55}Cl_6(PPh_3)_{12}$, $Pd_{561}O_{\approx 200}R_{36}$ mit R = Phenanthren), Polyborane und Heteropolyborane (S. 1054f, 1089; z. B. B_5H_9, $B_{10}H_{14}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, $C_2B_{10}H_{12}$, $NB_{11}H_{12}$), Clusterverbindungen der schweren Triele (S. 1174, 1193; z. B. Al_4R_4, Ga_8R_6, $In_{12}R_8$, $Al_{77}R_{20}^{2-}$, $Ga_{84}R_{20}^{4-}$; bzgl. R vgl. bei den betreffenden Clustern), gemischte Metall-Nichtmetallatom-Cluster (S. 1735; z. B. $[Co_6S_8](PPh_3)_6$, $[Ni_8X_6]Cl_4(PPh_3)_4$ mit X = PPh, $[Cu_{36}Se_{18}](PtBu_3)_{12}$), Clusterverbindungen der Tetrele, Pentele, Chalkogene (vgl. bei den einzelnen Elementen, z. B. C_{60}, Si_4R_4, Sn_6R_6, Na_4Pb_9, P_7H_3, Bi_6Cl_7, Cs_4Se_{16}, Rb_2Te_5), Alkalimetallsuboxide (S. 1285; z. B. Rb_9O_2, $Cs_{11}O_3$).

1.2 Verbindungen höherer Ordnung

Verbindungen, wie die bis jetzt besprochenen, bei denen durch kovalenten oder elektrovalenten Elektronenausgleich für die beteiligten Bindungspartner erstmals Edelgasschalen erreicht werden, heißen **„Verbindungen erster Ordnung"**. Die Fähigkeit der Atome zur Bindung anderer Atome ist aber nach Bildung dieser Verbindungen *noch nicht erschöpft,* wenn sie über *ungebundene Elektronen* oder über *Elektronenlücken* verfügen: durch Anlagerung von Atomen oder Molekülen vermögen viele Verbindungen erster Ordnung unter Energiegewinn in **„Ver-**

bindungen höherer Ordnung“ („Koordinationsverbindungen“[22] bzw. **„Komplexe“**[22]) überzugehen. Bezüglich der Namen (**Nomenklatur**) der betreffenden Verbindungen vgl. Anh. VIII.

1.2.1 Die koordinative Bindung

Bindungsmechanismus. Die Verknüpfung der bei der Komplexbildung neu in ein zentrales Teilchen **Z** (Atom, Ion oder Molekül) eintretenden *Liganden*[22] **L** erfolgt jeweils durch ein *gemeinsames Elektronenpaar* unter Ausbildung einer **„koordinativen Bindung“**:

Z:L

Letztere stellt eine mehr oder weniger *polare Atombindung* dar, die bei sehr *großem Elektronegativitätsunterschied* der Komplexpartner Z und L in eine mehr oder weniger *polarisierte Ionenbindung* übergeht (vgl. S. 143). Das betreffende Elektronenpaar der Koordinationsbindung kann dabei formal *ganz* von L, *hälftig* von Z und L oder *ganz* von Z stammen:

$Z: + L \rightarrow Z:L$	$Z^{\cdot} + {}^{\cdot}L \rightarrow Z:L$	$Z + :L \rightarrow Z:L$
Komplexbildung am Elektronendonator	*Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor*	*Komplexbildung am Elektronenakzeptor*

Im Allgemeinen vermag ein Zentralatom oder -ion gleichzeitig mit mehreren Liganden Bindungsbeziehungen einzugehen. In den so gebildeten Komplexen ZL_n bezeichnet man die Zahl der vom Zentrum gebundenen Liganden als **„Koordinationszahl“** (**„Zähligkeit“**; „*Liganz*“; „*koordinative Wertigkeit*“). Erfolgt die Komplexbildung eines *Nichtmetall-Liganden L* mit einem *Nichtmetallatom* oder *-ion*, so deutet man den Bindungsmechanismus mit Vorteil als Komplexbindung am Elektronendonator oder -donatorakzeptor Z (Bildung von **Nichtmetall-Komplexen**), erfolgt sie andererseits mit einem *Metallatom* oder *-ion*, so beschreibt man die Bindungsknüpfung zweckmäßigerweise als Komplexbildung am Elektronenakzeptor Z (Bildung von **Metall-Komplexen**).

Gemäß dem Gesagten sind *koordinative* Bindungen von *kovalenten* oder e*lektrovalenten* Bindungen nicht zu unterscheiden, da die Herkunft der Elektronen bei der fertigen Bindung keine Rolle mehr spielt. So sind z. B. in dem aus H^+ und $:NH_3$ zustandekommenden Komplex NH_4^+ alle 4 N—H-Bindungen genau gleichwertig; die koordinative N—H-Bindung unterscheidet sich also in nichts von den drei kovalenten N—H-Bindungen des Moleküls NH_3. Entsprechendes gilt etwa für die Element-Fluor-Bindungen in den aus BF_3 oder BeF_2 und F^- hervorgehenden Anionen BF_4^- oder BeF_4^{2-}.

Die Komplexbildung am Elektronendonator bzw. -akzeptor führt zu einer positiven bzw. negativen *Formalladung* an Z und einer negativen bzw. positiven Formalladung an L, während die Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor den Ladungszustand von Z und L nicht ändert. Tragen Z und/oder L vor der Komplexbildung bereits Ladungen, so addieren sich naturgemäß die bei der koordinativen Verknüpfung neu auftretenden Ladungen zu den bereits vorhandenen. Allerdings sagen die Formalladungen im Falle der koordinativen Bindungen nichts über die *effektive Ladung* der Bindungspartner, d. h. nichts über die *Bindungspolaritäten* aus (bezüglich Einzelheiten siehe unten).

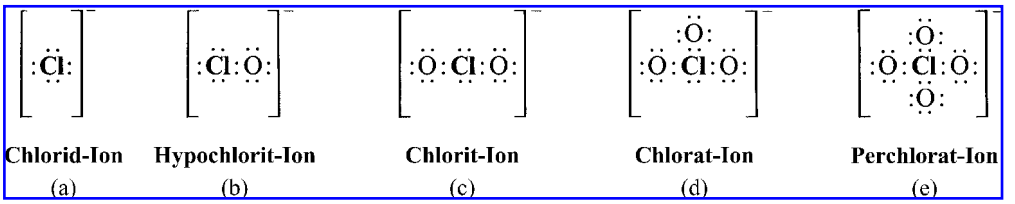
Charakterisierung der Koordinationsverbindungen. Sind Komplexe ZL_n nach außen hin ungeladen („*komplexe Moleküle*“), so entsprechen deren Eigenschaften (z. B. thermisches, Löslichkeits-, elektrisches Verhalten) im Wesentlichen den kovalenten Verbindungen (S. 132). Sind sie andererseits positiv oder negativ geladen, so bilden sie zusammen mit Gegenionen „Ionenkristalle“ („*komplexe Salze*“) mit den typischen Eigenschaften heterovalenter Verbindungen (S. 120).

1.2.2 Komplexbildung am Elektronendonator

Das Chlorid-Ion **Cl^-** (a) im Natriumchloridmolekül Na^+Cl^- enthält *vier freie Elektronenpaare*, die zur Auffüllung unvollständiger Elektronenschalen anderer Atome dienen können. Lagert man etwa an diese Elektronenpaare 1, 2, 3 oder 4 *Sauerstoffatome* **O** an, deren Elekt-

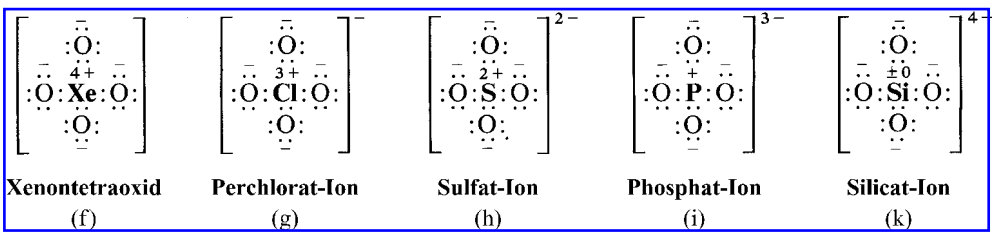
[22] coordinare (lat.) = beiordnen; complexus (lat.) = verbunden; ligare (lat.) = binden; donator (lat.) = Geber; acceptor (lat.) = Empfänger.

ronen*sextett* dabei zu einem *Oktett* ergänzt wird, so gelangt man zu den vier Komplexionen (b)–(e) mit den *„Zähligkeiten"* 1–4 des zentralen Chlors:

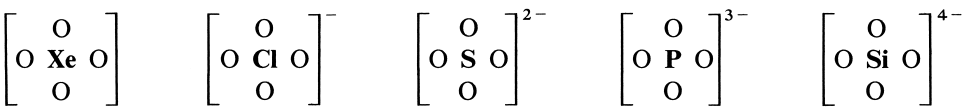


Damit ist zugleich die auf S. 112 gestellte Frage beantwortet, warum sich vom Natriumchlorid NaCl zwar Verbindungen der Formel NaClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$ und $NaClO_4$, aber keine der Zusammensetzung $NaClO_5$, $NaClO_6$ usw. ableiten und warum z. B. $NaClO_3$ in wässeriger Lösung in die Ionen Na^+ und ClO_3^- dissoziiert.

In ähnlicher Weise wie das Chlorid-Ion $\mathbf{Cl}^-$ können z. B. auch an das Xenon-Atom **Xe**, Sulfid-Ion $\mathbf{S}^{2-}$, Phosphid-Ion $\mathbf{P}^{3-}$ und Silicid-Ion $\mathbf{Si}^{4-}$, die jeweils ein Außenelektronenoktett aufweisen, Sauerstoffatome angelagert werden. Die Endglieder $[ZO_4]^{n-}$ (jeweils Zähligkeit 4 für Z) haben dabei, wenn man zugleich die bei der koordinativen Bindung auftretenden formalen Ladungszahlen berücksichtigt, folgende *Elektronenformeln* (f)–(k):



Man kann die Schreibweise letzterer Elektronenformeln dadurch *weitgehend vereinfachen*, dass man alle Elektronen und Formalladungen weglässt und die Verbindungen durch **„Komplexformeln"**:



zum Ausdruck bringt. Diese „komplexe Schreibweise" wurde von dem deutsch-schweizerischen Chemiker Alfred Werner (1866–1919) schon lange vor Kenntnis der Elektronenformeln eingeführt. Noch *kürzer* kann man natürlich die Formeln durch einfache Aneinanderreihung der Atomsymbole wiedergeben: XeO_4, ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}.

Nicht nur *Atome* oder *Atomionen*, sondern auch *Molekülatome mit abgeschlossener* Elektronenschale (Oktett), darüber hinaus Atome mit *unvollständiger* Elektronenschale vermögen als Elektronendonatoren Liganden mit Elektronenlücken zu koordinieren. So kann etwa an das Molekülatom **N** der Amine $:NH_3$ oder $:NF_3$ in ersterem Falle H^+, in letzterem Falle O oder F^+ unter Bildung von Ammonium $\mathbf{N}H_4^+$, Stickstofftrifluoridoxid $\mathbf{O}NF_3$ und Trifluorammonium $\mathbf{N}F_4^+$ angelagert werden. Auch addiert das Schwefelatom **S**, das in der Außenschale ein Elektronensextett aufweist, 1, 2 oder 3 O-Atome unter Bildung von Schwefelmonooxid **S**O (isoelektronisch mit O_2; s. dort), Schwefeldioxid $\mathbf{S}O_2$ (isoelektronisch mit O_3) oder Schwefeltrioxid $\mathbf{S}O_3$ (kein Sauerstoffanalogon bekannt; s. unten).

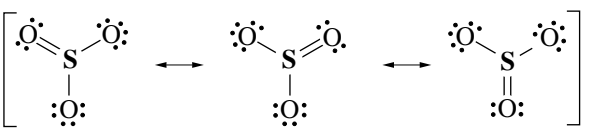
Die **Gesamtwertigkeit** („*Oxidationsstufe*"; s. dort) der Zentralatome in Komplexen ist gleich der *Summe* der aus den „*Elektronenformeln*" zu entnehmenden „*Bindungs- und Formalladungszahlen*" (Xenon im Tetraoxid: 4 + 4 = 8-wertig; Chlor im Perchlorat: 4 + 3 = 7-wertig; Schwefel im Sulfat: 4 + 2 = 6-wertig; Phosphor im Phosphat: 4 + 1 = 5-wertig; Silicium im Silicat: 4 + 0 = 4-wertig usw.).

Für die **Struktur** von Komplexen gilt das bei den kovalenten Verbindungen erster Ordnung Gesagte (vgl. S. 139 und 314). Demgemäß sind die Komplexe (f)–(k) sowie NH_4^+, ONF_3, NF_4^+ *tetraedrisch*, das Ion (d) *pyramidal* und das Ion (c) *gewinkelt* aufgebaut, da das jeweilige Zentralatom von vier ($\sigma + n$)-Elektronenpaaren umgeben ist, die sich nach den *Ecken eines Tetraeders* abstoßen und von denen vier, drei bzw. zwei mit Sauerstoff verbunden, die restlichen ligandenfrei sind. In analoger Weise kommt SO_2 und SO_3 ein *gewinkelter* und *trigonal-planarer* Bau zu, da das S-Atom drei nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks ausgerichtete ($\sigma + n$)-Elektronenpaare aufweist.

Bindungsverhältnisse. In den Elektronendonator-Komplexen erfolgt typischerweise eine Kombination von im Periodensystem der Elemente *rechts stehenden* Atome, sodass also – gemäß dem auf S. 131 Besprochenem – die Zentralatome oder -ionen mit den Ligandenatomen durch mehr oder weniger polare *kovalente Bindungen* (Atombindungen) verknüpft sind (die durch Kombination von Nichtmetall-Elektronendonatoren als Zentrum mit Metallkation-Liganden hervorgehenden Komplexe rechnet man in der Regel nicht zu den Elektronendonator-, sondern Elektronenakzeptor-Komplexen und betrachtet mithin die Metallkationen als Zentrum, die Nichtmetalldonatoren als Liganden). Außer durch kovalente Bindungen sind die Partner der Elektronendonator-Komplexe – bedingt durch die positiven Ladungen von Z und negativen Ladungen von L – im Sinne des auf S. 120 Besprochenen zusätzlich durch *elektrovalente Bindungen* (Ionenbindungen) verknüpft.

Teilt man etwa im Falle der Komplexe (b)–(k) die *m* positiven Formalladungen von Z durch die Anzahl *n* der formal einfach-negativ geladenen O-Atome und addiert den so ermittelten *elektrovalenten* Anteil der ZO-Bindungen zur jeweils vorliegenden *kovalenten Einfachbindung,* so ergibt sich insgesamt der „*formale Bindungsgrad*" der betreffenden ZO-Bindungen. Im Falle des Sulfat-Ions SO_4^{2-} beträgt letzterer etwa $m/n + 1 = \frac{1}{2} + 1 = 1.5$, womit auch die SO-Bindungslänge von 1.51 Å übereinstimmt die zwischen der kovalenten SO-Einfach- und -Doppelbindungslänge liegt. Entsprechend der Zunahme der Formalladung des Z-Atoms in Richtung SiO_4^{4-} über PO_4^{3-} und SO_4^{2-} bis ClO_4^- erhöht sich der Bindungsgrad der ZO-Bindungen von 1.0 über 1.25 und 1.5 bis 1.75; in gleicher Richtung verkürzt sich die Bindungslänge von 1.63 Å über 1.55 Å und 1.51 Å bis 1.46 Å. Die XeO-Bindungslänge in XeO_4 (XeO-Bindungsgrad 2.0) von 1.74 Å lässt sich allerdings nicht mit den ZO-Bindungslängen von SO_4^{4-}, PO_3^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- vergleichen, in welchen Z einer niedrigeren Elementperiode entstammt, sondern nur mit der IO-Bindung in IO_4^- (1.78 Å). Bei Komplexen wie XeO_4, ClO_4^- oder SO_4^{2-} können allerdings die hohen „*Formalladungen*" der Zentralatome (4+, 3+ bzw. 2+; vgl. f–h) durch eine Polarisierung der ZO-Bindungen kompensiert werden. Die größere Elektronegativität des Sauerstoffs (3.50) im Vergleich zum Xenon (2.4), Chlor (2.83) oder Schwefel (2.44) bedingt jedoch, dass die **effektiven Ladungen** der Zentralatome auch im Ion noch kleine positive Werte besitzen (z. B. ca. 0.3+ in SO_4^{2-}).

In SO, SO_2 und SO_3, die durch Kombination von S-Atomen (Elektronensextett) als Elektronendonatoren mit O-Atomen (Elektronensextett) hervorgehen, erlangen zunächst *nur* die Ligandenatome ein Elektronen*oktett*. Durch Betätigung freier Elektronenpaare an SO-π-Bindungen erreicht aber auch das Schwefelatom in den betreffenden Komplexen das erwünschte Elektronen*oktett*, wie im Falle von SO_3 durch die Mesomerieformel (l) zum Ausdruck gebracht sei (für SO und SO_2 vgl. das auf S. 132 und 136 bei O_2 und O_3 Gesagte):

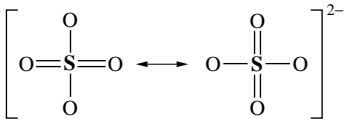


Schwefeltrioxid
(l)

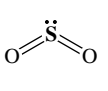
Somit sind die S- und O-Atome in Schwefeltrioxid SO_3, das mit Bortrifluorid BF_3 isovalenzelektronisch ist (vgl. S. 137), durch *kovalente* Bindungen der Ordnung 1.33 verknüpft. Darüber hinaus führt der Elektronegativitätsunterschied der Bindungspartner zu effektiven positiven bzw. negativen Ladungen auf dem S-Atom bzw. O-Atom, sodass auch *elektrovalente* SO-Bindungen zu berücksichtigen sind, die zusammen mit den kovalenten Bindungen einen relativ kurzen SO-Abstand von 1.43 Å bedingen. Letzterer ist ersichtlicherweise kürzer als der SO-Abstand in SO_4^{2-} (1.51 Å; s. oben), was wesentlich darauf zurückzuführen ist, dass im Zuge

der Bildung von SO_4^{2-} aus SO_3 (formal: $SO_3 + O^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$) die Ordnungen der kovalenten SO-Bindungen von 1.33 auf 1.00 erniedrigt werden (in entsprechender Weise verlängert sich der BF-Abstand beim Übergang vom BF_3 in BF_4^- von 1.30 auf 1.41 Å).

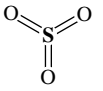
Früher erklärte man die vergleichsweise kurzen Bindungsabstände in den Komplexen (b)–(k) bzw. in SO_2 sowie SO_3 durch zusätzliche „Hingabe" (engl. „*donation*") freier Elektronenpaare vom negativen Liganden in elektronenunbesetzte d-Orbitale des positiven Zentralatoms *unter Erweiterung von dessen Außenelektronenschale* und formulierte Valenzstrichformeln wie etwa (m)–(o).



Sulfat-Ion
(m)



Schwefeldioxid
(n)

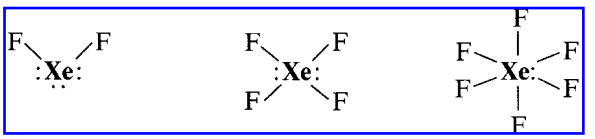


Schwefeltrioxid
(o)

Tatsächlich beteiligen sich – laut ab initio Berechnungen – d-Orbitale nicht (bzw. nur in geringem Ausmaße) an den Bindungen der Partner in Elektronendonator-Komplexen. Im Prinzip kann man sich aber noch der *alten Formulierungen* bedienen, wenn man sich nur dessen bewusst bleibt, dass die Summe der *Bindungs-* und *freien Elektronenpaare* des Zentrums der Elektronendonator-Komplexe immer *vier* beträgt und dass die darüber hinaus durch Valenzstriche angedeuteten *weiteren Elektronenpaare* keine Symbole für kovalente, sondern für *elektrovalente* Bindungen darstellen.

1.2.3 Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor

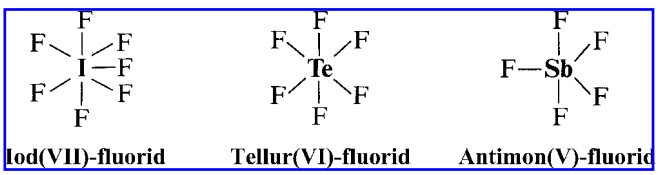
Erfolgt die Komplexbildung z. B. am **Xe**-Atom (4 freie Elektronenpaare) in der Weise, dass sich dessen freie Elektronenpaare jeweils mit zwei F-Atomen verbinden, welche hierbei je 1 Elektron zur koordinativen Bindung beisteuern, so kommt es bei der Anlagerung von 2, 4, oder 6 F-Atomen formal zur Ausbildung einer 10er-, 12er bzw. 14er-Elektronenschale (Bildung von Xenon(II)-, Xenon(IV)- oder Xenon(VI)-fluorid).



Xenon(II)-fluorid **Xenon(IV)-fluorid** **Xenon(VI)-fluorid**

Hierbei treten wie ersichtlich, keine formalen Ladungen auf, da die auf das Xe-Atom entfallende Elektronenzahl gleich 8 ist (*gebundene* Elektronenpaare *hälftig*, *freie* Elektronen *ganz* zu Xe gerechnet), sodass die „*Gesamtwertigkeit*" („*Oxidationsstufe*"; s. dort) hier gleich der Zahl der Bindungen ist.

In analoger Weise wie das Xe-Atom vermag das I-Atom des Iodfluorids **I**F (3 freie Elektronenpaare), das Te-Atom des Tellurdifluorids **Te**F_2 (2 freie Elektronenpaare) und das Sb-Atom des Antimontrifluorids **Sb**F_3 (1 freies Elektronenpaar) je freies Elektronenpaar 2 F-Atome zu binden unter Bildung der „*hypervalenten*"[23] Endglieder Iod(VII)-, Tellur(VI)- und Antimon(V)-fluorid.



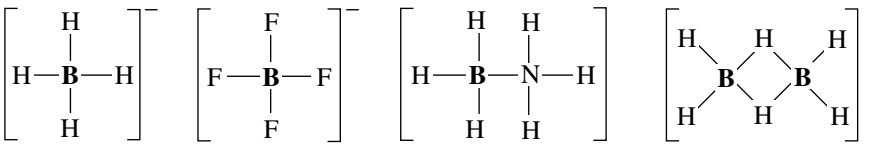
Iod(VII)-fluorid **Tellur(VI)-fluorid** **Antimon(V)-fluorid**

[23] hyper (griech.) = über, darüber hinaus, mehr als gewöhnlich; die p-Block-Zentralatome hypervalenter Verbindungen weisen mehr als 8 Elektronen auf.

Elektronendonatorakzeptor-Komplexe werden von Atomen oder Molekülatomen als Zentren mit freien Elektronenpaaren nur mit besonders elektronegativen Teilchen wie F_2, Cl_2, $(OR)_2$ als Liganden gebildet. Bezüglich weiterer Einzelheiten über die **Bindungsverhältnisse** (polare Atombindungen) und die **Struktur** der betreffenden Komplexe (XeF_2: *gewinkelt*; XeF_4 *quadratisch-planar*; XeF_6: *verzerrt-oktaedrisch*; IF_7: *pentagonal-bipyramidal*; TeF_6: *oktaedrisch*; SbF_5: *trigonal-bipyramidal*) vgl. S. 365 und 316.

1.2.4 Komplexbildung am Elekronenakzeptor

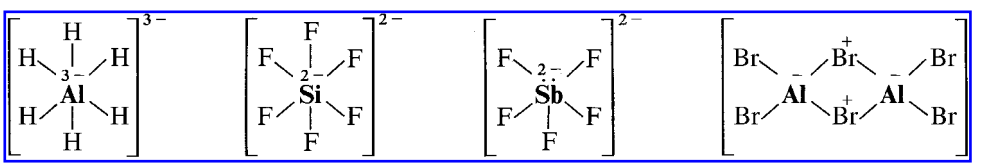
Das Molekülzentrum Bor in Verbindungen $\mathbf{B}X_3$ wie etwa BH_3 oder BF_3 wirkt als *Elektronenakzeptor*, da es im Sinne des auf S. 133 Besprochenen nur ein *Elektronensextett* aufweist. Es ist dementsprechend zur Erlangung eines *Elektronenoktetts bestrebt, einen* Elektronendonator wie H^-, F^- oder NH_3 – unter Bildung der durch Valenzstrichformeln wiedergegebenen Komplexe (a)–(c) – anzulagern:



Tetrahydrido-borat(III)-Ion (a) | **Tetrafluoro-borat(III)-Ion** (b) | **Ammin-boran** (c) | **Diboran** (d)

Das Bestreben der B-Atome in BH_3 nach *Vervollständigung seiner Elektronenschale* ist dabei so groß, dass sich zwei BH_3-Moleküle im Sinne der Valenzstrichformel (d) zusammenlagern, indem sich die B-Atome jeweils an einem BH-Bindungselektronenpaar des anderen BH_3-Moleküls beteiligen und dadurch ein Elektronenoktett erlangen (im monomeren BF_3 erfolgt die Auffüllung der Elektronenschale des Bors durch Betätigung der hier vorhandenen freien Elektronenpaare von F an den BF-Bindungen; vgl. S. 137). Wie sehr in der Tat die Vereinigung zweier BH_3-Moleküle zur Stabilisierung von BH_3 beiträgt, ersieht man daraus, dass die Bindungsenthalpie ΔH_f für BH_3 den Wert $+100\,kJ/mol$ und für $\frac{1}{2}(BH_3)_2$ den Wert $+18\,kJ/mol$ besitzt, sodass die Dimerisierung von BH_3 also vergleichsweise *exotherm* ist: $BH_3 \rightarrow \frac{1}{2}(BH_3)_2 + 82\,kJ$. Zum Unterschied von den *endständigen* H-Atomen in Diboran $(BH_3)_2$, die wie üblich mit einem B-Atom durch **„Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen"** (**2z2e**-Bindungen) verbunden sind, erfolgt die Verknüpfung der *mittelständigen* H-Atome („*Brückenwasserstoffatome*") gleich mit *zwei* B-Atomen durch *ein* Elektronenpaar, sodass also **„Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen"** (**3z2e**-Bindungen) vorliegen. Da in $(BH_3)_2$ die Zahl zur Verfügung stehenden Außenelektronen zur Bildung von 2z2e-Bindungen nicht ausreicht, zählt man Diboran zur Klasse der **„Elektronenmangel-Verbindungen"**. Man hat die 3z2e-Wasserstoffbrücken A···H···A′ von H zwischen positivierten Bindungspartnern A und A′ (H ist elektronegativer als B in B···H···B) früher auch als „*anionische Wasserstoffbrücken*" bezeichnet und sie damit von den auf S. 160 zu besprechenden „*kationischen Wasserstoffbrücken*" X—H···:Y von H zwischen negativierten Bindungspartnern X und Y unterschieden (S. 164). Das H-Atom der 3z2e-Wasserstoffbrücken liegt typischerweise *symmetrisch* zwischen den Bindungspartnern und bildet mit diesen einen *spitzen Winkel*.

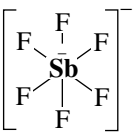
Im Unterschied zu den Verbindungen des Typs BX_3, CX_4 und NX_3, deren Molekülzentren der *ersten Achterperiode* angehören und welche einen oder – in letzteren beiden Fällen – keinen Elektronendonator zu koordinieren vermögen, lagern deren Verbindungshomologen mit Molekülzentren aus der *zweiten* oder einer *höheren Achterperiode* bis zu drei Liganden mit freien Elektronenpaaren an. Beispielsweise addieren AlH_3, SiF_4 oder SbF_3 maximal $3H^-$ oder $2F^-$ (vgl. e–g; analog bildet AlF_3 mit F^- den Komplex AlF_6^{3-}):



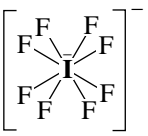
Hexahydrido-aluminat(III)-Ion (e) | **Hexafluoro-silicat(IV)-Ion** (f) | **Pentafluoro-antimonat(III)-Ion** (g) | **dimeres Aluminium(III)-bromid** (h)

Das Bestreben der Al-Atome in AlH_3 zur Koordination von Elektronendonatoren ist wiederum so groß, dass sich AlH_3-Moleküle über „anionische" Al···H···Al-Brücken zusammenlagern. Wegen der Möglichkeit von Al in AlH_3 zur Addition von 3 Donatoren werden alle 3 H-Atome des Moleküls für 3z2e-Bindungen herangezogen, was zu einem „Polyalan" (AlH_3) führt (ReO_3-Struktur, vgl. S. 126). In analoger Weise bildet AlF_3 ein Polymer $(AlF_3)_x$, wogegen $AlBr_3$ – als Folge der größeren räumlichen Ausdehnung von Br – Dimere $(AlBr_3)_2$ (h) ergibt, in welchen die Al-Atome der $AlBr_3$-Moleküle jeweils eines der freien Elektronenpaare des anderen $AlBr_3$-Moleküls koordinieren (eine *intermolekulare* Koordination der freien Elektronenpaare ist hier – und entsprechendes gilt für AlF_3 – energetisch günstiger als eine intramolekulare Elektronenkoordination wie bei BF_3). Da die Zahl der zur Verfügung stehenden Außenelektronen in vorliegendem Falle für 2z2e-Bindungen ausreicht, ist $(AlBr_3)_2$ naturgemäß *keine Elektronenmangelverbindung*.

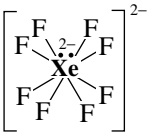
Außer Atomen von Verbindungen *erster Ordnung* vermögen vielfach auch Atome von Verbindungen *höherer Ordnung* weitere Elektronendonatoren zu koordinieren, wie die Formeln (i)–(m) (Addukte von SbF_5, IF_6, IF_7, XeF_6 mit F^- bzw. SO_3 mit O^{2-}) zum Ausdruck bringen (SO_4^{2-} lässt sich mithin als Elektronendonator-Komplex von $S^{2-} + 4O$ (s. oben) oder als Elektronenakzeptor-Komplex von $SO_3 + O^{2-}$ beschreiben).



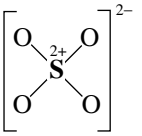
Hexafluoro-antimonat(V)-Ion
(i)



Octafluoro-iodat(VII)-Ion
(k)

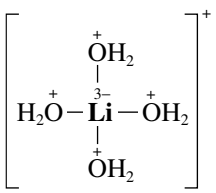


Octafluoro-xenat(VI)-Ion
(l)

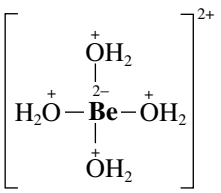


Tetraoxo-sulfat(VI)-Ion
(m)

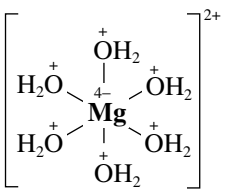
Während *Atome der Nichtmetalle* in Verbindungen *gegebenenfalls* als *Elektronenakzeptoren* wirken, trifft letztere Eigenschaft für *alle Kationen der Metalle* zu. Beispiele sind etwa die aus den Ionen Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} und dem Elektronendonator H_2O hervorgehenden Komplexe (n)–(q), die man als „*Hydrate*" (allgemein „*Solvate*"[24]): bei Koordination mit Donatoren wie Wasser, Ammoniak, Alkohol usw.) bezeichnet:



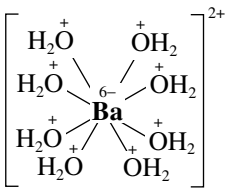
Tetraaqua-lithium(I)-Ion
(n)



Tetraaqua-beryllium(II)-Ion
(o)



Hexaaqua-magnesium(II)-Ion
(p)



Octaaqua-barium(II)-Ion
(q)

Die weiter oben beschriebene *Komplexbildung am Elektronendonator* und *-donatorakzeptor* lässt sich formal auch als *Komplexbildung* am Elektronenakzeptor behandeln. So könnten die Komplexverbindungen und -ionen XeO_4, ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} und SiO_4^{4-} durch Koordination von jeweils 4 Oxid-Ionen O^{2-} mit den als Elektronenakzeptoren wirkenden, positiv geladenen Zentral-Ionen Xe^{8+}, Cl^{7+}, S^{6+}, P^{5+} und Si^{4+} entstanden sein. In analoger Weise könnten sich die Moleküle IF_7, TeF_6 oder SbF_5 aus den Ionen I^{7+}, Te^{6+} oder Sb^{5+} und 7, 6 oder 5 Fluorid-Ionen F^- aufbauen. Vielfach bevorzugt man letztere Betrachtungsweise, und zwar insbesondere dann, wenn das Zentralatom wie im Falle von Si oder Sb relativ *elektropositiv* ist oder wenn die Herkunft *komplexer Nichtmetall-Kationen* wie etwa XeF_3^+, XeF_5^+, BrF_4^+, IF_6^+, ClO_3^+ usw. gedeutet werden soll.

Wie bei den Komplexen des Elektronen*donator*-Typs berechnet sich auch bei den Komplexen des Elektronen*akzeptor*-Typs die **„Gesamtwertigkeit"** („*Oxidationsstufe*" s. dort) der Zentralatome als Summe der Bindungs- und Formalladungszahlen (z. B. B in BH_4^- oder BF_4^-

[24] Solvo (lat.) = ich löse. Solvatation = Bildung von Solvaten mit dem Lösungsmittel.

$4-1=3$; Al in AlH_6^- oder AlF_6^-: $6-3=3$; Sb in SbF_5^{2-} oder SbF_6^-: $5-2=3$ oder $6-1=5$; Li in $Li(OH_2)_4^+$: $4-3=1$).

Was die **Bindungsverhältnisse** betrifft, so sind die Donatoren in den Elektronenakzeptorkomplexen an *Nichtmetall-Atomzentren* durch mehr oder weniger polare *Atombindungen* und an *Metall-Ionenzentren* durch mehr oder weniger *polarisierte Ionenbindungen* (bzw. Ionen-Dipol-Bindungen) geknüpft. Bezüglich Einzelheiten zu den in ersterem Komplextypus vorliegenden Kovalenzen (2z2e-, 3z2e-, 3z4e-Bindungen) vgl. das über gebundene Atome mit Elektronen*oktett* (S. 132, 364), mit Elektronen*mangel* (S. 155) oder mit Elektronen*überschuss* (S. 365) an anderen Stellen Gesagte. Komplexe, bei denen die Bindung der Liganden (Anionen, Donoratome in Molekülen wie H_2O, NH_3) an die Metall-Kationen nicht durch Kovalenzen, sondern *Elektrovalenzen* erreicht wird, sind umso *beständiger*, je *größer* die Ladung des Zentralkations bzw. Donoranions oder das *Dipolmoment* (S. 147) der Donormoleküle ist und je *kleiner* der durch die Kationen- oder Anionenradien (S. 122, 128) bedingte *Abstand* ist, bis zu dem sich die Komplexpartner nähern können.

Die **formalen Ladungen** der Elektronenakzeptorkomplexe (vgl. a–r) beschreiben – insbesondere im Falle weniger elektonegativer Komplexzentren – die tatsächlich vorliegenden Ladungsverhältnisse nicht richtig. Z. B. beträgt die Formalladung von Be im Tetrafluoroberyllat-Ion BeF_4^{2-}, das man sich aus einem Be^{2+}-Kation und vier F^--Anionen entstanden denken kann, gleich 2−, die sich mit dem Metallcharakter von Be naturgemäß nicht vereinbaren lässt (pro angelagertes F^--Ion wird dem Be^{2+}-Ion formal 1 negative Ladung übertragen, während die Ladung von F^- verschwindet). Ein *mesomerer Ladungsausgleich* ist hier nicht möglich. Tatsächlich handelt es sich wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz der Komplexpartner ($\chi_F - \chi_{Be} = 4.10 - 1.47 = 2.63$), die einen 75%igen Ionencharakter der BeF-Bindungen bedingt (S. 147), nicht um polare BeF-Atombindungen, sondern wahrheitsgetreuer um polarisierte $Be^{2+}F^-$-Ionenbindungen, in die erstere durch *reduktiven Ladungsausgleich* übergehen. In Wirklichkeit wird nur $\frac{1}{4}$ der Ladung jedes F^--Ions – also insgesamt 1 negative Ladung – auf das Be^{2+}-Ion übertragen, sodass es statt der formalen Ladungszahl 2− die **effektive Ladungszahl** 1+ besitzt. In Übereinstimmung mit der Erwartung ist somit im BeF_4^{2-}-Ion das zentrale *Metall-Ion positiv* und jedes der vier *Fluorid-Liganden* partiell *negativ* aufgeladen. Entsprechendes gilt für andere Elektronenakzeptor-Komplexe, die sich in der Regel aus weniger elektronegativen Zentren und elektronegativeren Liganden aufbauen.

Bezüglich der **Strukturen** der Elektronenakzeptor-Komplexe mit *Nichtmetall-Zentren* (B in BX_4^-, H_3BNH_3, B_2H_6: *tetraedrisch*; SiF_6^{2-}: *oktaedrisch*; SbF_5^{2-}: *quadratisch-pyramidal*; SbF_6^-: *oktaedrisch*; IF_8^-, XeF_8^{2-}: *antikubisch*) vgl. S. 314. Die *Zahl* der vom *Metall-Kationzentrum* angelagerten Ionen oder Dipolmoleküle wird – einerseits von den *Ladungsverhältnissen* – andererseits durch den auf der Oberfläche des Zentralions zur Verfügung stehenden *Platz* und durch die Möglichkeit einer *regelmäßigen Anordnung* der – sich meist gegenseitig abstoßenden – Addenden bedingt. Die drei einfachsten Körper von *hoher Symmetrie* sind das *Tetraeder,* das *Oktaeder* und das *Hexaeder* (Würfel)[25]. Dementsprechend findet man je nach dem Größenverhältnis von Kation zu Addend vor allem die Koordinationszahlen 4 (*vier* Ecken eines Tetraeders besetzt), 6 (*sechs* Ecken eines Oktaeders besetzt) und 8 (*acht* Ecken eines Antiprimas besetzt)[25], während die sehr *kleinen* Koordinationszahlen 2 und 3 bzw. die *ungeraden* Koordinationszahlen 5, 7 und 9 viel seltener vorkommen.

1.3 Assoziate von Molekülen

Nach Vereinigung der Atome zu *valenzmäßig abgesättigten* Verbindungen erster oder höherer Ordnung (S. 113, 150) als Folge der Wirkung „*zwischen-atomarer Kräfte*" („*chemischer Kräfte*") bleibt den betreffenden Verbindungsmolekülen noch die Fähigkeit, sich als Folge der Wirkung der – viel kleineren – „*zwischen-molekularen Kräfte*" (**„van-der-Waals-Kräfte"** im

[25] *Tetraeder* = Vierflächner (4 Ecken, 6 Kanten, 4 Dreiecksflächen), *Hexaeder* (Würfel) = Sechsflächner (8 Ecken, 12 Kanten, 6 Quadratflächen) und *Oktaeder* = Achtflächner (6 Ecken, 12 Kanten, 8 Dreiecksflächen) gehören neben dem *Pentagondodekaeder* = Zwölfflächner (20 Ecken, 30 Kanten, 12 Fünfecksflächen; vgl. S. 871) und dem *Ikosaeder* = Zwanzigflächner (12 Ecken, 30 Kanten, 20 Dreiecksflächen; vgl. S. 871) zu den fünf so genannten „*regelmäßigen Polyedern*" (**„Platonische Körper"**). Vom Pentagondodekaeder ist ein weiterer Zwölfflächner, das (Trigon-)*Dodekaeder*, zu unterscheiden (8 Ecken, 18 Kanten, 12 Dreiecksflächen; vgl. S. 1059). Das *Antiprisma* stellt einen Würfel dar, bei dem gegenüberliegende quadratische Flächen um 45° gegeneinander verdreht sind. Die antiprismatische Koordination ist aus elektrostatischen Gründen günstiger als die kubische. („Polyederformel von L. Euler (1707–1783): Ecken + Flächenzahl = Kantenzahl + 2.)

weiteren Sinne) zu **„Assoziaten“ („Aggregaten“)** dieser Moleküle zu vereinigen (gelegentlich werden Assoziate auch als „Komplexe“ bezeichnet, z. B. CT-Komplexe, s. u.). Letztere Kräfte bedingen den *Zusammenhalt* der Moleküle in der *kondensierten* (seltener gasförmigen) *Phase,* sodass sie also die Struktur der Flüssigkeiten und Feststoffe mitbestimmen. Die *schwachen zwischenmolekularen* Kräfte (Bindungsenergien meist < 20 kJ/mol) stellen im gewissen Sinne Folgeerscheinungen der *stärkeren zwischenatomaren* Kräfte dar (Bindungsenergien meist > 200 kJ/mol; man vergleiche die auf extrem starken Wechselwirkungen beruhenden Bindungen der Quarks innerhalb der Nukleonen und – als Folgeerscheinung hierzu – die schwächeren Bindungen der Nukleonen untereinander in den Atomkernen, S. 86). Nachfolgend sei zunächst allgemein auf die *zwischenmolekularen* Bindungen von (ungeladenen oder geladenen) Molekülen begrenzter dreidimensionaler Ausdehnung eingegangen, die im Grenzfall in *zwischenatomare* Bindungen übergehen können. Anschließend sollen die durch teilweisen *Protonen-* oder *Elektronen-Transfer* zwischen Molekülen hervorgehenden Assoziate als Beispiele eingehender besprochen werden.

1.3.1 Die zwischenmolekulare Bindung[26]

Bindungsmechanismen. In derselben Weise, in der sich *entgegengesetzt geladene Ionen* untereinander *anziehen* (S. 122), können sich auch *Ionen* und *Moleküle* mit **„permanenten Dipolmomenten“** μ, sowie *Dipolmoleküle untereinander* anziehen und auf diese Weise Molekülaggregate bilden. Die Kraft F, mit der dies geschieht, lässt sich für verschiedene Fälle durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$F_{\text{Ion/Ion}} \sim \left|\frac{e_1\, e_2}{d^2}\right| \qquad F_{\text{Ion/Dipol}} \sim \left|\frac{e_1\, \mu_2}{d^3}\right| \qquad F_{\text{Dipol/Dipol}} \sim \left|\frac{\mu_1\, \mu_2}{d^4}\right|$$

Reichweite ca. 500 Å — ca. 15 Å — ca. 5 Å

(e = Ladung des Ions; μ = Dipolmoment; d = Abstand der Ladungsschwerpunkte der Ionen bzw. Dipolmoleküle). Man sieht daraus, dass die „*Dipolkräfte*“ bei gleichen Abständen d gemäß dem größenmäßigen Unterschied zwischen e und μ (vgl. S. 147) *sehr viel kleiner* als die „*Ionenkräfte*“ sind und zudem mit wachsendem Abstand der Ladungen entsprechend der höheren Potenz von d sehr viel *rascher abklingen* als diese.

Die vergleichsweise großen Anziehungskräfte zwischen *Kationen* und *Anionen* bedingen – wie besprochen – in jedem Falle *chemische Bindungen* zwischen den Teilchen. Die Wechselwirkungskräfte zwischen *Ionen* und *Dipolmolekülen* variieren jedoch mit der Größe und mit dem Abstand der Ladungen beachtlich und werden dementsprechend je nach ihrer Stärke als *zwischenatomare* oder *-molekulare Bindungen* klassifiziert. So sind die Bindungen zwischen den kleinen *Kationen* und *Dipolmolekülen* aufgrund der Möglichkeit, sich bis zu kurzen Abständen anzunähern, den *chemischen Bindungen* zuzurechnen (s. oben), während die Anziehungskräfte zwischen den größeren *Anionen* und *Donormolekülen*, die sich weniger weitgehend annähern können, zu den *van-der-Waals-Bindungen* gezählt werden. Die vergleichsweise kleinen und richtungsabhängigen auch als „*Orientierungskräfte*“ bezeichneten Anziehungskräfte zwischen *Dipolmolekülen untereinander* liefern immer *zwischenmolekulare Bindungen*.

Auch *ungeladene Teilchen ohne permanentes Dipolmoment* können mit *Ionen, Dipolmolekülen* oder sogar ungeladenen dipollosen Teilchen in Bindungsbeziehung treten. So vermag etwa ein Ion oder ein Dipolmolekül die Elektronenhülle eines dipollosen Teilchen entsprechend seiner *Polarisierbarkeit* („*Weichheit*“) α in ähnlicher Weise wie ein Kation die Elektronenhülle eines Anions zu deformieren (polarisieren). Hierdurch erlangt das betrachtete Teilchen (Edelgasatom, symmetrisches Molekül) ein mehr oder weniger großes **„induziertes Dipolmoment“** μ und wird dann vom Ion bzw. von dem Molekül mit permanentem Dipol gebunden. Die anziehende Wechselwirkung dipolloser *Moleküle* (oder Atome) *untereinander*, welche in Form

[26] **Literatur.** P. L. Huyskens, W. A. P. Luck: „*Intermolecular Forces*“, Springer, Berlin 1991; J. N. Israelachvili: „*Intermolecular and Surface Forces*“, 2. Aufl., Acad. Press, London 2002.

der **„London'schen Dispersionskräfte"** den Zusammenhalt derartiger Teilchen (z. B. Edelgasatome, H_2, CH_4) in der kondensierten Phase vermitteln, lässt sich in stark vereinfachender Weise mit einer *Korrelation* (*Synchronbewegung*) der durch das Umlaufen der negativen Atomelektronen um die positiven Atomkerne bedingten *fluktuierenden Dipolmomente* zurückführen (tatsächlich sind die Dispersionswechselwirkungen eine quantenmechanische Erscheinung). Die Kräfte F (*van-der-Waals-Kräfte* im engeren Sinne), welche die Anziehung zwischen den dipollosen Teilchen und den Ionen, Dipolen sowie zwischen den dipollosen Teilchen untereinander bewirken („*London'sche Dispersionskräfte*"), können durch nachfolgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$F_{\text{Ion/ind. Dipol}} \sim \left|\frac{e_1^2\,\alpha_2}{d^5}\right| \qquad F_{\text{Dipol/ind. Dipol}} \sim \left|\frac{\mu_1^2\,\alpha_2}{d^7}\right| \qquad F_{\text{Dispersion}} \sim \left|\frac{\mathrm{I}\,\alpha_1\,\alpha_2}{d^7}\right|$$

(e bzw. μ = Ladung bzw. Dipolmoment der Teilchen, von denen das polarisierende Feld ausgeht; $\mathrm{I} = \mathrm{I}_1\mathrm{I}_2/(\mathrm{I}_1 + \mathrm{I}_2)$ mit I_1, I_2 = Ionisierungsenergien; d = Abstand der Ladungsschwerpunkte der Ionen bzw. Moleküle mit induziertem Dipol). Als Folge der hohen Potenzen von d sind die betreffenden Anziehungskräfte von sehr kleiner Reichweite und auch vergleichsweise klein.

Die Dispersionskräfte nehmen als *schwächste* aller zwischenmolekularen *Kräfte* mit der *Molekülmasse* (richtiger: *Molekülvolumen*) und der *Zahl* sowie *Weichheit polarisierbarer Elektronen* rasch zu. Demgemäß steigt etwa der Siedepunkt für Wasserstoff in Richtung zunehmender Masse (für $H_2/D_2/T_2$ = 20/23/25 K); auch haben fluorhaltige Verbindungen wegen der schlecht polarisierbaren Fluorelektronen vergleichsweise niedrige Siedepunkte (z. B. SF_6/CCl_4 bei fast gleicher Masse = $-64/+77\,^\circ$C).

Den besprochenen *anziehenden Kräften* $F_{\text{anziehend}}$ wirken – wie bei der Ionenbindung (S. 122) bereits besprochen wurde – *abstoßende Kräfte* von der Größe $F_{\text{abstoßend}} \sim \mathrm{B}/d^n$ der sich gegenseitig durchdringenden Elektronenhüllen der betrachteten Atome, Ionen, Dipole, dipollosen Molekülen entgegen. Tatsächlich ist der als „*Austauschabstoßung*" (engl. „*exchange repulsion*") bezeichnete Effekt eine Folge des Pauli-Prinzips, wonach die Annäherung von Elektronen gleichen Spins energetisch ungünstig ist. Erst die Summe der entsprechenden Energiebeiträge $E_{\text{anziehend}}$ und $E_{\text{abstoßend}}$, die den erwähnten Kräften entsprechen, ergibt die Gesamtenergie E, welche im Sinne der Fig. 50 auf S. 123 beim Abstand d_0 ein Minimum durchläuft. Dieses liegt mit abnehmenden Anziehungskräften der betrachteten Teilchen bei wachsenden Abständen und ist dann auch abnehmend tief. Naturgemäß wirken im Falle der Bindungen zwischen den Ionen zusätzlich die erwähnten schwächeren Bindungen, die aber hier in erster Näherung vernachlässigt werden können.

Charakterisierung der Assoziate von Molekülen. Die zwischenmolekularen Kräfte sind u. a. für den *Zusammenhalt* der Moleküle („*Kohäsion*"[27]) sowie die *Haftwirkung* zwischen den Stoffen („*Adhäsion*"[27]) verantwortlich und bedingen damit den Übergang der Gase in den flüssigen oder festen Zustand, den Widerstand der so gebildeten festen Stoffe gegen ein Zerbrechen, Zerreißen, Zerschneiden, die Viskosität der flüssigen Stoffe, die Wirksamkeit eines Klebers, die Adsorption von Stoffen an Grenzflächen (vgl. S. 1429) usw. (bei makromolekularen Stoffen sind die zahlreichen zwischenmolekularen Kräfte so groß, dass diese nicht ohne Spaltung chemischer Bindungen verdampfen). Besondere Formen der zwischenmolekularen Kräfte und zugleich Übergänge zu den chemischen Kräften stellen die nachfolgend besprochenen, zu *Protonendonatorakzeptor-Komplexen* („*Wasserstoffbrücken-Assoziaten*") sowie zu *Elektronendonatorakzeptor-Komplexen* („*charge-Transfer-Komplexen*") führenden Wechselwirkungen dar. Charakteristisch für ersteren/letzteren Typ von Assoziaten ist der *partielle Übergang von Protonen* bzw. *Elektronen* von einem Teilchen auf seinen als Protonenakzeptor bzw. Elektronenakzeptor wirkenden Bindungspartner.

[27] cohaerere (lat.) = zusammenhängen; adhaerere (lat.) = anhängen.

1.3.2 Wasserstoffbrücken-Assoziate [28, 29]

Allgemeines. Der *Fluorwasserstoff* HF sucht die sehr hohe Polarität seiner Bindung dadurch auszugleichen, dass sich – ganz im Sinne des oben Besprochenen – jeweils der *positivierte* Wasserstoff eines HF-Dipols an das *negativierte* Fluor eines anderen Dipolmoleküls lagert, wodurch Zick-Zack-*Ketten* $(HF)_x$ oder gewellte *Ringe* $(HF)_6$ gebildet werden, die in *festem* und *flüssigem* HF (in ersterem Falle ohne $(HF)_6$-Ringe) vorliegen (die unterschiedlichen Elektronegativitäten $\chi_H = 2.20$ bzw. $\chi_F = 4.10$ bedingen HF-Bindungen mit hohen positiven bzw. negativen Partialladungen auf H bzw. F und damit ein hohes HF-Dipolmoment μ von 1.80 Debye).



Der Wasserstoff liegt *unsymmetrisch* zwischen den F-Atomen, wobei der Abstand der *polaren kovalenten* F—H-Bindung etwas länger (0.92 Å in $(HF)_x$ und $(HF)_6$), der der *polarisierten elektrovalenten* H···F-Bindung viel länger (1.58/1.61 Å in $(HF)_x/(HF)_6$) ist als der Abstand in monomerem HF (0.917 Å); auch ist der FF-Abstand (2.50/2.53 Å in $(HF)_x/(HF)_6$) *kleiner* als der van-der-Waals-Abstand zweier F-Atome (2.70 Å). Die Gruppierung F—H···F ist *linear* (Winkel FHF 180°) und die Gruppierung H···F—H *gewinkelt* (120/104° in $(HF)_x/(HF)_6$), was damit erklärt werden kann, dass sich die *negativierten* F-Atome der F—H···F-Brücke voneinander *abstoßen* und die Verknüpfung des *positivierten* H-Atoms naturgemäß mit einem der besonders *negativierten freien Elektronenpaare* des FH-Bindungspartners erfolgt, wobei die vier $(n + \delta)$-Elektronenpaare in HF an den Ecken eines Tetraeders lokalisiert sind.

Im Unterschied zum Wasserstoff in *monomerem* HF, der wie üblich durch eine **Zweizentren-Zweielektronen-Bindung** (**2z2e**-Bindung) mit *einem* F-Atom verbunden ist, erfolgt die Verknüpfung der „*Brückenwasserstoffe*" in *polymerem* und *hexamerem* HF jeweils gleich mit *zwei* F-Atomen über 2 Elektronenpaare, sodass also **Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen** (**3z4e**-Bindungen) vorliegen. Man bezeichnet derartige, auch von anderen Elementwasserstoffen X—H mit positivierten H-Atomen und negativierten Elektronendonatoren :Y gebildeten 3z4e-Wasserstoffbrücken X—H···:Y (X = Y = F in HF) als **„Wasserstoffbrückenbindung"** (kurz „*Wasserstoffbrücke*"; missverständlich: „*Wasserstoffbindung*"). Früher benannte man derartige Gruppierungen X—H···:Y mit negativierten Partnern X und Y auch als „*kationische Wasserstoffbrücken*" und unterschied sie dadurch von „*anionischen Wasserstoffbrücken*" A···H···A′ (3z2e-Wasserstoffbrücken; vgl. S. 164) mit positivierten Partnern A und A′.

Wie sehr die Vereinigung von HF-Molekülen zur Stabilisierung von HF beiträgt, folgt aus den Bildungsenthalpien ΔH_f für monomeres HF (−268 kJ/mol) und polymeres HF (−300 kJ pro mol HF), wonach gilt: $HF \rightarrow 1/n\,(HF)_n + 32\,kJ$. Hiernach ist die *Bindungsenergie* der 3z4e-Wasserstoffbrücke in

---

[28] **Literatur.** C. B. Aakeröy, K. R. Seddon: „*The Hydrogen Bond and Crystal Engineering*", Chem. Soc. Rev. (1993) 379–407; R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle: „*A New Intermolecular Interaction: Unconventional Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptor*", Acc. Chem. Res. **29** (1996) 348–354; G. A. Jeffrey: „*An Introduction to Hydrogen Bonding*", Oxford University Press, Oxford 1997; S. Schreiner: „*Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*", Oxford University Press, Oxford 1997; I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero: „*Non-Conventional Hydrogen Bonds*", Chem. Soc. Rev. (1998) 163–170; G. R. Disirajuj, T. Steiner: „*The Weak Hydrogen Bond in Structual Chemistry and Biology*", Oxford University Press, Oxford 1999; T. Steiner: „*Die Wasserstoffbrücke im Festkörper*", Angew. Chem. **114** (2002) 50–80; Int. Ed. **114** (2002) 48; N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein: „*Diverse World of Unconventional Hydrogen Bonds*", Acc. Chem. Res. **38** (2005) 624–631; K. Bowman-James: „*Alfred-Werner Revisted: The Coordination Chemistry of Anions*", Acc. Chem. Res. **38** (2005) 671–678; M. Meot-Ner: „*The Ionic Hydrogen Bond*", Chem. Rev. **205** (2005) 213–284; L. M. Epstein, E. S. Shubina: „*New type of hydrogen bonding in organometallic chemistry*", Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 165–182.

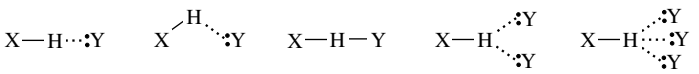
[29] **Geschichtliches.** Die Vorstellungen über die Wasserstoffbrücken wurden ab dem Beginn des 20. Jahrhunderts in deutsch- und englischsprachigen Publikationen mehr und mehr konkretisiert. Die weitreichende Bedeutung der Wasserstoffbrücken erkannten dann ab 1920 W. M. Latimer, W. H. Rodebush, M. L. Huggins und L. Pauling. Ende 1930 lag das „*klassische Konzept*" der Wasserstoffbrücke vor, das etwa ein halbes Jahrhundert lang hindurch alle diesbezüglichen Studien bestimmte. Erst danach führten neue experimentelle Einsichten und zudem quantenmechanische Berechnungen zu dem heute vorliegenden „*modifizierten Konzept*" der Wasserstoffbrücken.

$(HF)_n$ (-32 kJ/mol) etwas kleiner als die der 3z2e-Wasserstoffbrücke in $(BH_3)_2$ (-82 kJ/mol; S. 164). In der Tat zählt man letztere H-Brückenbindungen noch zu den *chemischen*, erstere bereits zu den *assoziativen Bindungen* und klassifiziert demgemäß $(HF)_n$ als Assoziat und $(BH_3)_2$ als Koordinationsverbindung. Andere Verbindungen mit H-Brücken weisen häufig ähnliche Bindungsenergien auf wie festes HF (z. B. 21/ < 20 kJ/mol für festes H_2O/NH_3), vereinzelt aber auch viel höhere und vielfach auch deutlich geringere.

Das anhand von polymeren HF erörterte, für viele andere Wasserstoffbrücken-Assoziate gültige „*klassische Modell*" der Wasserstoffbrückenbindung wurde in jüngerer Zeit aufgrund neuer experimenteller Einsichten und eingehender quantenmechanischer Rechnungen vertieft und erweitert („*modifiziertes Modell*" der Wasserstoffbrückenbindung).[29] Hiernach binden Protonendonatoren nicht ausschließlich Protonenakzeptoren mit *ungebundenen* n-Elektronenpaaren, sondern auch solche mit *gebundenen* π-Elektronenpaaren und – in Ausnahmefällen – wohl auch mit gebundenen σ-Elektronenpaaren. Darüber hinaus müssen die Reste X und Y in X—H···:Y *nicht* unbedingt sehr *elektronegativ* sein; erforderlich ist zur Assoziatbildung nur eine *schwache* permanente oder induzierte Polarität des Protonendonators und ein *sterisch zugängliches* Elektronenpaar des Protonenakzeptors. Des Weiteren sind einige H-Brücken so *schwach* (Bindungsenergien bis minimal 0.8 kJ/mol), dass man sie kaum von *Dispersionsbindungen* unterscheiden kann, andere wiederum so *stark* (Bindungsenergien bis maximal 160 kJ/mol), dass sie den Charakter von Kovalenzbindungen haben. Tatsächlich setzt sich die *Gesamtenergie* einer H-Brücke aus mehreren Teilenergiebeträgen zusammen (Elektrostatik, Polarisation, Ladungstransfer, Dispersion, Austauschabstoßung), wobei der Energiebeitrag der *Austauschabstoßung* in jedem Falle eine zu weit gehende Annäherung der Bindungspartner begrenzt und der Beitrag der vergleichsweise weitreichenden *elektrostatischen Energie* in vielen Fällen dominiert (die Streckung einer H-Brücke aus ihrer Gleichgewichtslage macht sie elektrovalenter, die Stauchung kovalenter). Schließlich findet man erstaunlich *vielseitige Strukturmotive* für H-Brücken, wobei die *XY-Abstände* zwar häufig *kleiner*, gelegentlich aber auch *größer* als die *Summe der van-der-Waals-Radien* von X und Y sind.[30]

Unter Berücksichtigung der neueren Studien definiert man eine H-Brückenbindung mit Vorteil wie folgt: *In einer Wasserstoffbrücke wirkt H als zentraler Bindungspartner, der Elementwasserstoff X—H als Protonendonator* (bzw. Elektronenakzeptor) *und der Bindungspartner* :Y *mit freien oder gebundenen Elektronenpaaren als Protonenakzeptor* (bzw. Elektronendonator). Nachfolgend seien zunächst die *Bindungs-* und *Energieverhältnisse* von H-Brückenassoziaten, dann die *Bedeutung* der betreffenden Assoziate für die Chemie und schließlich *andere Typen* von Verbindungen mit H-Brücken (Diwasserstoffbrückenbindungen, inverse, agostische Wasserstoffbrückenbindungen) besprochen.

Bindungsverhältnisse. Was die **Strukturen** der H-Brücken betrifft, so sind die X—H···:Y-Gruppen – wie erwähnt – häufig unsymmetrisch und linear (a), vielfach auch unsymmetrisch und stumpf-gewinkelt (b) oder symmetrisch und linear (c). Darüber hinaus vermag ein Protonendonator X—H nicht nur einen Protonenakzeptor :Y zu binden („ungegabelte" H-Brücken), sondern auch mehrere (Bildung von unsymmetrischen, gewinkelten „einfach", „zweifach" oder „mehrfach gegabelten" Wasserstoffbrücken, vgl. (d) und (e)). Letzteres setzt voraus, dass die Konzentration der Protonenakzeptoren am Ort des Protonendonators hoch ist, was etwa für den Fall zutrifft, dass Protonendonatoren und sterisch zugängliche Elektronen der Protonenakzeptoren im gleichen Molekül gebunden vorliegen (vgl. f, g).



(a) (b) (c) (d) (e)

[30] Das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich u. A. aus physikalischen Verbindungseigenschaften (z. B. hoher Schmelz- und Siedepunkt, hohe Verdampfungsenthalpie), aus spektroskopischen Untersuchungen (z. B. Schwingungs-, Massen-, NMR-Spektren, s. dort) und aus Röntgenstruktur- bzw. Neutronenbeugungs-Untersuchungen (Lokalisierung von X, Y und H) ableiten.

Die ungegabelten H-Brücken können im Sinne des nachfolgenden Gleichungsschemas als eingefrorene Zwischenstadien des Protonentransfers von X—H auf :Y beschrieben werden, wobei sich mit der Symmetrisierung der Brücken – ausgehend sowohl von X—H und :Y wie von $X:^-$ und $H—Y^+$ – die kovalenten X—H- bzw. $H—Y^+$-Bindungen verlängern und die elektrovalenten $H\cdots:Y$- bzw. $X:^-\cdots H$-Bindungen sowie auch die X—Y-Abstände verkürzen (z. B. F···F in HF_{fest}/F—H—F^- = 2.50/2.26 Å; O···O in H_2O_{fest}/HO—H—OH^- = 2.75/2.29 Å).

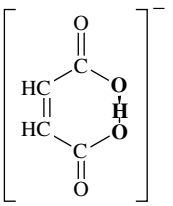
$$X—H + :Y \underset{\text{vollständiger}}{\overset{\text{schwacher}}{\rightleftharpoons}} X—H\cdots:Y \underset{\text{sehr starker}}{\overset{\text{starker}}{\rightleftharpoons}} X—H—Y \underset{\text{starker}}{\overset{\text{sehr starker}}{\rightleftharpoons}} X:^-\cdots H—Y^+ \underset{\text{schwacher}}{\overset{\text{vollständiger}}{\rightleftharpoons}} X: + H—Y^+$$

← *Protonentransfer* →

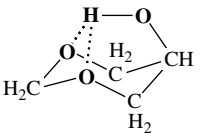
(Partialladungen übersichtlichkeitshalber unberücksichtigt)

Das **Ausmaß des Protonentransfers** in einer H-Brücke wird durch die Protonen-Akzeptorfähigkeit der Partner $X:^-$ und :Y bestimmt. Ist sie für $X:^-$ deutlich größer als für :Y, so kommt es zur Ausbildung einer H-Brücke des Typs $X—H\cdots:Y$ mit langer, *gerichteter, elektrovalenter* $H\cdots:Y$-Bindung, ist sie für $X:^-$ deutlich kleiner als für :Y, so bildet sich eine H-Brücke des Typs $X:^-\cdots H—Y^+$ mit langer *gerichteter, elektrovalenter* $X:\cdots H$-Bindung und (zusätzlich) mit einer Ionenbindung zwischen X^- und HY^+ (z. B. $RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOO:^-\cdots H—NH_3^+$). Der Zusammenhalt der Partner geht in letzterem Falle naturgemäß wesentlich auf die sehr großen Coulomb-Energie der sich anziehenden Ionen und nur untergeordnet auf die viel kleinere Energie der H-Brücken zurück. Trotzdem bleiben die H-Brücken *gerichtet*, d. h. strukturbestimmend.

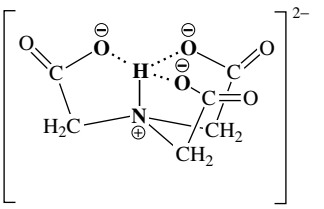
Ist die Protonen-Akzeptortendenz für $X:^-$ und :Y etwa gleich groß, so bilden sich Brücken X—H—Y mit *gerichteten, kovalenten* X—H- und H—Y-Bindungen, in welchen die H-Atome eine Position zwischen X und Y einnehmen oder um die betreffende Position oszillieren („*Flip-Flop-Brücken*"; *Übergang* in eine *Atomverbindung* mit H-Brücken). Eine gute Voraussetzung für die Bildung solcher H-Brücken besteht naturgemäß dann, wenn die H-Brückenpartner identisch sind (Y = X), was zu Assoziaten des Typs HX_2 (positiv oder negativ geladen) führt. Beispiele für derartige „Solvate des Protons" sind etwa $H(Hal)_2^-$, $H(OH_2)_2^+$, $H(OH)_2^-$, $H(NH_3)_2^+$, $H(NO_3)_2^-$, $H(CO_3)_2^{3-}$. Entsprechende Brücken bilden sich nicht nur inter-, sondern auch intramolekular aus (f), wobei in letzteren Fällen zudem mehrfach gegabelte H-Brücken beobachtet werden (g, h).



Hydrogenmaleinat
(f)



1,3-Dioxanol-5
(g)



Hydrogennitrilotriacetat
(h)

Eine Verringerung der Polarität bzw. Polarisierbarkeit von X—H und/oder :Y führt letztendlich zu H-Brücken mit sehr schwachen, *nicht gerichteten und unpolaren* $H\cdots:Y$-Dispersionsbindungenen (Übergang in eine „*van-der-Waals-Verbindung*" mit H-Brücken).

Energieverhältnisse. Die Energie der H-Brückenbindung $X—H\cdots:Y$ hängt von der Art der Partner X und Y ab, wie aus Tab. 23 hervorgeht. Ihr ist folgendes zu entnehmen: *Fluor, Sauerstoff* sowie *Stickstoff* führen als Partner von H zu relativ *starken* H-Brücken, deren *Elementhomologe* sowie *Kohlenstoff* und auch *Wasserstoff* (s. u.) zu *schwachen* bis *sehr schwachen* H-Brücken (vgl. z. B. $HO—H\cdots OH_2$ mit $HS—H\cdots SH_2$ bzw. $H_2N—H\cdots OH_2$ mit $H_3C—H\cdots OH_2$; Tab. 23). *Symmetrische* H-Brücken sind *stärker* als vergleichbare *asymmetrische* H-Brücken (vgl. z. B. $H_2O—H—OH_2^+$ und $H_3N—H\cdots NH_3^+$ mit $H_3N—H\cdots OH_2^+$; Tab. 23) und *intramolekulare* H-Brücken vielfach *stärker* als intermolekulare. Die H-Brücken in neutralen Elementwasserstoffen *verstärken* sich (und werden zugleich symmetrischer) nach deren *Protonierung* oder *Deprotonierung* (vgl. z. B. $HO—H\cdots OH_2$ mit $H_2O—H—OH_2^+$ und $HO—H—OH^-$; Tab. 23).

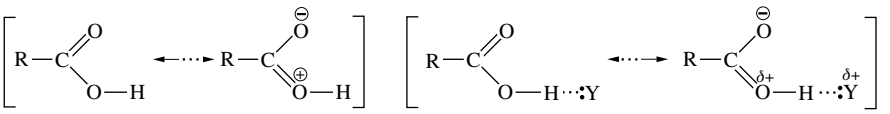
Die Energie einer H-Brückenbindung $X—H\cdots:Y$ stellt keine integrale Eigenschaft des Protonendonators sowie -akzeptors dar und hängt demgemäß nicht ausschließlich von der Art, sondern auch *vom Umfeld der Partner X und Y* ab. So weisen H-Brücken in *Festkörpern* wegen der Einflüsse der Umgebung keine optimalen Geometrien und damit keine *maximalen* Bindungsenergien auf (vgl. Tab. 23). Auch wird ein Elementwasserstoff durch *Einbeziehung in eine Wasserstoffbrücke polarer* und damit sowohl als Protonendonator als auch -akzeptor *wirksamer*, sodass also *beide* H-Brücken in einer Kette

Tab. 23 Berechnete Dissoziationsenergien [kJ/mol] von H-Brücken für einige Dimere mit optimaler Geometrie in der Gasphase[a].

H-Brücken--Dimer	-Energie	H-Brücken--Dimer	-Energie	H-Brücken--Dimer	-Energie
F—H—F^-	163	HO—H···Cl	56.6	HCl—H···OH_2[d]	9.2
H_2O—H—OH_2^+	138	HO—H···OH_2	20.3	H_3C—H···Bz[b]	5.9
H_3N—H—NH_3^+	100	NC—H···OH_2[c]	15.9	HCC—H···CCH [d]	5.0
HO—H—OH^-	96	HO—H···Bz[b]	13.4	HS—H···SH_2	4.6
H_3N—H···OH_2^+	80	F_3C—H···OH_2	13.0	H_3C—H···OH_2	2.3
H_3N—H···Bz^+[b]	71	H_2N—H···Bz[b]	9.2	H_3C—H···FCH_3	0.8

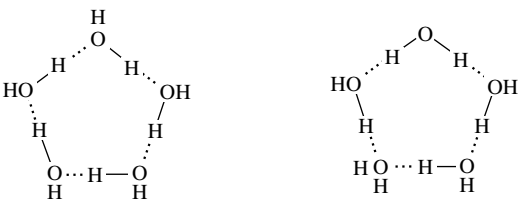
a) In Festkörpern weisen H-Brücken wegen der Einflüsse der Umgebung keine optimale Geometrie und damit keine optimale H-Brückenenergie auf. – **b)** Bz = Benzol C_6H_6 (vgl. S. 137); das H-Atom des Protonendonators weist auf das π-System von C_6H_6. – **c)** NCH = Blausäure N≡C—H. – **d)** HCCH/CCH^- = Acetylen H—C≡C—H/Acetylid :C≡C—H^-.

X—H···:Y—H···:Z *stärker* sind, als sie es einzeln wären (z. B. Förderung der Aggregation polarer Elementwasserstoffe, vgl. HF, oben). Diesem als „*σ-Bindungs-Kooperativität*" bezeichneten Effekt entspricht die „*π-Bindungs-Kooperativität*" von H-Brücken, die man etwa im Falle von Carbonsäuren RCO(OH) findet, deren Bindungszustand durch die Mesomerieformel (i) beschrieben wird. Nach Einbeziehen der O—H-Gruppen in eine O—H···:Y-Brücke wächst – im Sinne der Mesomerieformel (k) – das Gewicht der Grenzstruktur mit negativ-einwertigem Sauerstoff und damit die Fähigkeit der Carbonsäure zur Assoziation mit Protonendonatoren (letzter Effekt spielt eine wichtige Rolle für die Bildung der Sekundärstruktur von Proteinen; vgl. Lehrbücher der Biochemie).



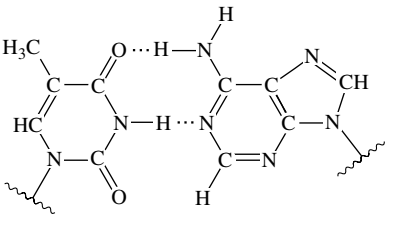
(i) **RCOOH** (k) **RCOOH ··· Y**

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich Doppelprotonendonatoren bzw. -akzeptoren wie H_2O zu Ringen mit gleichlaufender („*homodromer*") und nicht entgegenlaufender („*antidromer*") Richtung der H-Brücken zusammenlagern, wobei die $(H_2O)_5$-Form (l) günstiger ist als die Form (m).



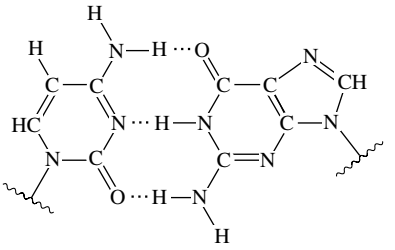
(l) **$(H_2O)_5$** (m) **$(H_2O)_5$**

Naturgemäß erhöht sich die Assoziationsenergie mit der Zahl der X—H···:Y-Brücken zwischen zwei betrachteten Molekülen. So bilden z. B. Carbonsäuren RCO(OH) (vgl. i) Dimere (vgl. S. 903), indem die OH-Gruppe des einen Moleküls als Protonendonator jeweils in Wechselbeziehung mit der CO-Gruppe des anderen Moleküls als Elektronenakzeptor tritt (zusätzlich wird hierbei noch die erwähnte π-Bindungs-Kooperativität wirksam). Als weitere Beispiele seien die vier „*Nucleobasen*" Thymin, Adenin, Cytosin, Guanin genannt, welche in der Natur über phosphathaltige Zuckermoleküle (Desoxyribose) zu langen Ketten („*Desoxyribonucleinsäuren*" DNS; engl. DNA) verbrückt vorliegen. Zwei DNA-Stränge mit aufeinander abgestimmter Abfolge ihrer Nucleobasen sind dabei durch Wasserstoffbrücken zwischen *Thymin* und *Adenin* (n) sowie *Cytosin* und *Guanin* (o) (andere Kombinationen treten aus energetischen Gründen nicht auf) zu *Doppelsträngen* („*Genen*") vereinigt (vgl. S. 915 und Lehrbücher der Biochemie):



Thymin **Adenin**

(n)

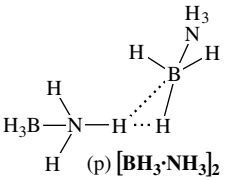


Cytosin **Guanin**

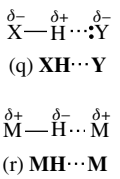
(o)

Charakterisierung der H-Brückenverbindungen. Die Wasserstoffbrücken sind von außerordentlicher *Bedeutung* für die *Struktur, Funktion* sowie *Dynamik* vieler Stoffe der anorganischen und organischen Chemie, der Biochemie und Biologie, der Mineralogie, der supramolekularen Chemie, der molekularen Medizin und Pharmazie. Die H-Brücken bewirken u. a. ungewöhnlich *hohe Schmelzpunkte, Siedepunkte, Verdampfungsenthalpien* von HF, H_2O und NH_3 sowie von anderen OH- und NH-Gruppen enthaltenden Molekülen, außergewöhnliche *Lösungseigenschaften von Wasser* (s. dort), *mangelnde Stabilität* mancher *Komplexe* in protischen Lösungsmitteln, starke *Haftungen* von Textilmitteln (z. B. Farbstoffe) auf Fasern. Auch ist *Leben auf der Erde* nur durch Wasserstoffbrücken möglich geworden. Beispielsweise verursachen letztere die „*Anomalien des Wassers*" (s. dort), welche die chemischen Lebensvorgänge im Medium Wasser erst ermöglichen (ohne Existenz von H-Brücken bei würde H_2O bei $-90\,^\circ C$ schmelzen und bei $-80\,^\circ C$ sieden). Zudem spielen die H-Brücken eine zentrale Rolle für die *Strukturbildung* der meisten lebensnotwendigen Stoffe (Gene, Proteine, Polysaccharide usw.), und sind darüber hinaus für die *biologische Erkennung* sowie die *enzymatische Katalyse* von größter Bedeutung.

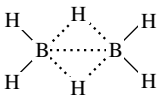
Andere Typen von H-Brücken. Der sehr hohe Schmelzpunkt des auf S. 1117 erwähnten *Amminborans* $H_3B{-}NH_3$ ($+114\,^\circ C$; zum Vergleich: für isoelektronisches Ethan $H_3C{-}CH_3$: Smp. $-181\,^\circ C$) deutet auf besondere Wechselbeziehungen zwischen den Amminboran-Molekülen hin, als welche **„Diwasserstoffbrücken"** erkannt wurden. Im Sinne der Formel (p) bildet hierbei die NH-Gruppe eines $H_3B{-}NH_3$-Moleküls als Protonendonator zu einer BH-Gruppe eines anderen $H_3B{-}NH_3$-Moleküls als Protonenakzeptor eine Wasserstoffbrücke aus, sodass also N- und B-Atom zweier Amminborane durch eine H_2-Brücke miteinander verknüpft sind. Anders als im Falle der „normalen" H-Brücke (q) weist der Protonenakzeptor diesmal kein ungebundenes Elektronenpaar auf, sodass dem Protonendonator nur das σ-Elektronenpaar der BH-Bindung verbleibt (sowohl B wie H ist in BH_3 des Amminborans negativ polarisiert). Letzter Sachverhalt erklärt den bei nahe 90° liegenden HHB-Winkel (der NHH-Winkel liegt nahe bei 180°). Ganz allgemein findet man H···H-Brücken zwischen NH- oder OH-gruppenhaltigen Molekülen als Protonendonatoren und Molekülen mit negativierten Element-Wasserstoff-Gruppen als Elektronenakzeptoren, wobei das Element ein Boratom (womöglich auch ein Borhomologes) oder ein Übergangsmetall (z. B. Ir, Re) sein kann. Die H···H-Abstände betragen 1.75–1.90 Å (van-der-Waals-Abstand zweier H-Atome > 2.40 Å), die Bindungsenergien der Diwasserstoffbrücken 10–30 kJ/mol (im Falle von (p) 12.7 kJ/mol).



(p) $\mathbf{[BH_3{\cdot}NH_3]_2}$



(q) **XH···Y** (r) **MH···M**



(s) $\mathbf{B_2H_6}$

Verbindungen mit H-Brücken, die jenen von Elementwasserstoffen X—H mit Elektronendonatoren :Y (X, Y = negativiert) gleichen (q), aber umgekehrte Polarität aufweisen (r), bilden Elementwasserstoffe MH mit Elektronenakzeptoren M′ (M, M′ = positiviert). Man bezeichnet Verbindungen letzteren Typs auch als solche mit **„inverser Wasserstoffbrücke"**. Offensichtlich findet sie sich u. a. in polymerem Aluminiumwasserstoff AlH_3, in welchem (vgl. S. 1147) jedes Al-Atom über sechs inverse AlHAl-Brücken mit benachbarten Al-Atomen zu einem Raumnetzverband in Kontakt tritt (Verknüpfung von AlH_6-Oktaedern über gemeinsame Ecken in den drei Raumrichtungen: Ausbildung einer ReO_3-Struktur, s. dort).

Der zu AlH_3 homologe Borwasserstoff BH_3 ist – anders als AlH_3 – nicht polymer, sondern dadurch im Sinne des Formelbilds (s) dimer, dass sich das B-Atom eines als Elektronenakzeptor wirkenden BH_3-Moleküls an eine σ-Bindung des anderen, als Elektronendonator wirkenden BH_3-Moleküls anlagert und vice versa (vgl. S. 1055). Hierdurch resultiert ein H-Brückenverband, den man früher als „*anionische*

Wasserstoffbrücke" ansprach und heute als **„agostische Wasserstoffbrücke"** bezeichnet (Näheres S. 1319). Letztere H-Brücken unterscheiden sich von den Brücken (q) und (r) dadurch, dass die H-Atome die beiden – ebenfalls schwach miteinander verknüpften – B-Atome symmetrisch und spitzgewinkelt verbrücken. Ähnlich wie $(BH_3)_2$ ist auch der Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_2$ der sich in Spuren bei höheren Temperaturen aus $(AlH_3)_x$ in der Gasphase bildet, sowie der Galliumwasserstoff $(GaH_3)_2$ bei Raumtemperatur aufgebaut.

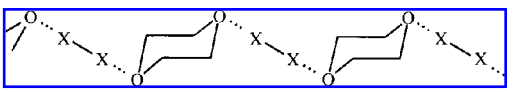
1.3.3 Charge-Transfer-Komplexe[31]

Bindungsverhältnisse. Löst man *Iod* I_2 in unterschiedlichen Medien auf, so macht man die interessante Beobachtung, dass die *Lösungen* teils *violett* (etwa in Schwefelkohlenstoff CS_2, Chloroform $CHCl_3$, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4), teils braungelb (etwa in Wasser H_2O, Alkoholen ROH, Ethern R_2O, Ketonen R_2CO, Aminen R_3N), teils rot sind (etwa in Aromaten wie Benzol C_6H_6). Während in den violetten Lösungen das Iod wie im Gaszustand in Form von I_2-Molekülen vorliegt, enthalten die braungelben und roten Lösungen Assoziate des Iods mit den Lösungsmittelmolekülen. Diese und entsprechende Assoziate kommen dadurch zustande, dass sich Halogene (Cl_2, Br_2, I_2) oder andere geeignete Stoffe (Halogenverbindungen oder Verbindungen mit π-Systemen wie Nitroaromaten, Chinone, Tetracyanethylen) als Elektronenakzeptoren A mit geeigneten Elektrodonatoren **:**D (etwa N-, O-, S-, Se-, Te-haltige Stoffe oder Verbindungen mit π-Systemen wie Benzol, Toluol, Mesitylen) unter teilweiser Elektronenübertragung („charge transfer") zu schwachen „**E**lektronen**d**onator**a**kzeptor-Komplexen" (**„EDA-Komplexen"**) bzw. „**C**harge-**T**ransfer-Komplexen" (**„CT-Komplexen"**) vereinigen können:

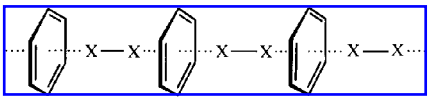
$$A + :D \rightarrow \overset{\delta-}{A}\cdots\overset{\delta+}{:D}$$

Die CT-Komplexe gleichen demgemäß in mancher Beziehung den besprochenen Wasserstoffbrücken-Komplexen, sofern man bei letzteren nicht die Protonen-, sondern die Elektronenübertragung betrachtet.

Die gebildeten EDA-Komplexe sind zum Teil *nur* im betreffenden *Donorlösungsmittel beständig*, zum Teil lassen sie sich bei tiefen Temperaturen *isolieren*. Zu letzterem Typ gehört etwa der 1:1-Komplex von *Iod* und *Trimethylamin* $I_2\cdots{:}NMe_3$ (Me = CH_3), in welchem eine lineare I—I···N-Gruppierung vorliegt und dessen I—I-Abstand (2.83 Å) etwas länger als der in elementarem Iod (2.27 Å) ist, während der I···N-Abstand (2.27 Å) auffallend kürzer als der sich berechnende van-der-Waals-Abstand (3.65 Å) ist. Weitere Beispiele für isolierbare CT-Komplexe bieten etwa die kettenförmig gebauten 1:1 Verbindungen des *Chlors* bzw. *Broms* mit *Dioxan* (t) oder *Benzol* (u), welche lineare O···X—X···O-Gruppen (Abstände Cl—Cl = 2.02 Å, Br—Br = 2.31 Å) oder in welchen die Hal_2-Moleküle auf den Achsen von hintereinander geschichteten Benzolringen liegen (Abstände: Cl—Cl = 1.99 Å, Br—Br = 2.28 Å):



Dioxan-Halogen-Addukte
(t)



Benzol-Halogen-Addukte
(u)

[31] **Literatur.** G. Briegleb: „*Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*", Springer, Berlin 1961; H. A. Bent: „*Structural Chemistry of Donor-Acceptor Interactions*", Chem. Rev. **68** (1968) 587–648; C. K. Prout, J. D. Wright: „*Betrachtungen zu den Kristallstrukturen von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen*", Angew. Chem. **80** (1968) 688–697; Int. Ed. **7** (1968) 659; W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann: „*Farbige Komplexe: das Charge-Transfer-Phänomen*", Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 50–58; C. A. Hunter: „*Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen: Beruhen sie auf elektrostatischen Kräften oder Charge-Transfer-Übergängen?*", Angew. Chem. **105** (1993) 1653–1655; Int. Ed. **32** (1993) 1584.

Beispiele sind auch Assoziate von Cl_2 mit Cl_2^+ bzw. von I_2^+ mit I_2^+ (S. 445), in welchen die Halogenmoleküle senkrecht zu ihren Bindungsachsen („*side on*") miteinander verknüpft sind. Die Strukturen der in Donorlösungen vorliegenden CT-Komplexe unterscheiden sich wohl etwas von der Struktur der aus diesen Medien bei tiefen Temperaturen isolierten Komplexe.

Die Bildung der CT-Komplexe ist im Allgemeinen nur mit einer *geringen Ladungsübertragung* vom Donor auf den Akzeptor verbunden. Tatsächlich resultiert nur dann eine CT-Komplexbildung, wenn die Elektronegativität des Donors größer ist als die des Akzeptors. Anderenfalls käme es zur vollständigen Elektronenübertragung, verbunden mit der Ausbildung chemischer Bindungen im Zuge einer „Oxidation" des Akzeptors (z. B. $Cl_2 + Te^{II}Me_2 \rightarrow \{Cl—Cl\cdots:TeMe_2\} \rightarrow Cl_2Te^{IV}Me_2$). Durch *Licht* (meist des sichtbaren Bereichs) lassen sich die Komplexe in einen angeregten Molekülzustand mit mehr oder minder *vollständiger Ladungsübertragung* auf das Akzeptormolekül überführen:

$$\overset{\delta-}{A}\cdots\overset{\delta+}{:D} \xrightarrow{+h\nu} \overset{-}{A}—\overset{+}{D}$$

CT-Komplexe zeichnen sich deshalb ganz allgemein durch *intensive Farben*, d. h. starke Lichtabsorption im Sichtbaren aus (vgl. die oben erwähnten braungelben und roten Iodlösungen). Die Bildung eines CT-Komplexes lässt sich infolgedessen am Auftreten einer neuen, für den Komplex charakteristischen, meist sehr breiten Absorptionsbande (vgl. S. 172) im sichtbaren bzw. ultravioletten Bereich („*Charge-Transfer-Bande*" oder kurz „*CT-Bande*") erkennen.

Energieverhältnisse. Die CT-Komplex-Bindung ist wie die H-Brücken-Bindung meist *schwach*. Die *Bindungsenthalpien* liegen im Bereich 5 – 50 kJ/mol. Naturgemäß wachsen die Bindungsenergien mit *zunehmender Akzeptortendenz* ($Cl_2 < Br_2 < I_2$) in Bezug auf einen bestimmten Donor und mit *steigender Donortendenz* (Benzol < organische Iodide, Alkohole, Ether, Ketone < organische Sulfide < organische Selenide < organische Amide) bezüglich eines bestimmten Akzeptors. Mit zunehmender Stärke der Komplexbindung nimmt die Ladungsübertragung vom Donor auf den Akzeptor zu. Ist letzterer ein Halogenmolekül, so verlängert sich in gleicher Richtung die Hal—Hal-Bindung und verkürzt sich die Hal···Donor-Bindung (vgl. hierzu Polyhalogenide, S. 446).

Charakterisierung der CT-Komplexe. CT-Komplexe sind von Bedeutung bei *chemischen* und *photochemischen* Reaktionen, welche häufig durch eine rasch erfolgende CT-Komplexbildung eingeleitet werden. (vgl. z. B. Hydrolyse von Hal_2, S. 446). Des Weiteren spielen sie in der Chemie der *Antioxidantien,* als Initiatoren spezieller *Polymerisierungsreaktionen* und im Zusammenhang mit der Frage nach *organischen Metallen* oder der *Supraleitung* (S. 1425) eine Rolle. Auch ist die EDA-Komplexbildung zur Deutung von *Energie-* und *Stoff-Übertragungsprozessen* in der Biochemie wesentlich. Eine Anwendung finden CT-Komplexe schließlich in der *CT-Chromatographie* (S. 10).

1.4 Kolloiddisperse Systeme[32]

Unter einem dispersen[33] System versteht man ganz allgemein ein aus zwei (oder mehreren) Phasen bestehendes System, bei welchem die eine Phase („*disperse Phase*") in der anderen („*Dispersionsmittel*") fein verteilt ist. Je nach dem Zerteilungsgrad („*Dispersitätsgrad*") der dispersen Phase unterscheidet man „*grobdisperse*", „*kolloiddisperse*" und „*molekulardisperse*" Systeme:

Disperse Phase:	*molekulardispers*	*kolloiddispers*	*grobdispers*
Teilchendurchmesser:	< 10 Å	100–1000 Å	> 10000 Å

(Übergänge zwischen 10–100 und 1000–10000 Å.) Da disperse Phasen der kolloiddispersen Systeme in gewissem Sinne verwandt mit den oben behandelten Assoziaten (Aggregaten) von Molekülen sind, sei nachfolgend kurz auf die – am besten untersuchten – *flüssig-festen Systeme* eingegangen.

---

[32] **Literatur.** ULLMANN: „*Colloids*", **A7** (1986) 341–367; D. J. Shaw: „*Introduction to Colloid and Surface Chemistry*", 3. Aufl., Butterworth, London 1980; R. J. P. Corriu, D. Leclercq: „*Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse*", Angew. Chem. **108** (1996) 1524–1540; Int. Ed. **35** (1996) 1420; T. Hofmann: „*Kolloide*", Chemie in unserer Zeit **38** (2004) 24–35; M. Antonietti (Hrsg.): „*Colloid Chemistry, I/II*", Topics Curr. Chem. **226/227** (2003).

[33] Das Wort kolloid (leimartig) leitet sich von kolla (griech.) = Leim ab, weil Leim – wie Th. Graham 1860 erstmals feststellte – „kolloide" Lösungen zu bilden vermag; – dispergere (lat.) = verteilen; – solutio (lat.) = Lösung; – suspendere (lat.) = schweben; – emulgere (lat.) = ausmelken; – dialysis (griech.) = Trennung; – hydor (griech.) = Wasser; – lyein (griech.) = lösen; – philos (griech.) = Freund; – phobos (griech.) = Scheu; – gelare (lat.) = zum Erstarren bringen; – coagulare (lat.) = gerinnen lassen; – pepsis (griech.) = Verdauung; – thixis (griech.) = Berührung; – tropos (griech.) = Wandlung.

Vergleich grob-, kolloid- und molekulardisperser Lösungen

Tyndall-Effekt. Ist ein fester Stoff in einem flüssigen Lösungsmittel so weit zerteilt, dass er in der Lösung nur in Form von Einzelmolekülen oder in Form von Aggregaten weniger, miteinander verbundener („*assoziierter*“) Moleküle vorliegt („*Amikronen*“, Durchmesser bis 10 Å $= 10^{-7}$ cm), so erscheint dieses molekulardisperse System sowohl dem bloßen als auch dem bewaffneten Auge als eine vollkommen klare Flüssigkeit. Wir sprechen dann von einer **„echten Lösung“**.

Liegt der Partikeldurchmesser im Bereich 100–1000 Å (10^{-4}–10^{-5} cm), so sind die Teilchen – auch unter dem Mikroskop – immer noch nicht sichtbar, da ihre Größe unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (400 bis 800 nm) liegt. Ein solches kolloiddisperses System, das man auch **„kolloide Lösung“** oder **„Sol“**[33] nennt, erscheint daher für relativ grobe Untersuchungsmittel immer noch als homogene Lösung. Dass hier aber gröbere Partikel als in einer echten Lösung vorliegen, kann man z. B. dadurch zeigen, dass man einen Lichtstrahl durch die Lösung schickt. Während in echten Lösungen dieser Lichtstrahl bei seitlicher Beobachtung unsichtbar bleibt („*optisch leere*“ Flüssigkeit), kann man in kolloiden Lösungen seinen Gang verfolgen, da die kleinen festen Partikel das Licht nach allen Richtungen streuen, so dass seitlich eine leuchtende Trübung zu beobachten ist (Fig. 59). Diese Erscheinung – die man auch im täglichen Leben beobachtet, wenn ein Sonnenstrahl in ein von Tabakrauch erfülltes dunkles Zimmer fällt – wurde von dem englischen Naturforscher Michael Faraday (1791–1867) im Jahre 1857 entdeckt und von dem englischen Physiker John Tyndall (1820–1893) näher untersucht und wird daher **Faraday-Tyndall-Effekt** genannt. Wegen der Kleinheit der kolloiden Teilchen sieht man bei diesem Effekt für gewöhnlich keine gesonderten Partikelchen, sondern nur ein diffuses Licht. Betrachtet man den Lichtkegel aber mit Hilfe eines besonders leistungsfähigen Mikroskops („*Ultramikroskop*“), so lässt sich bei Teilchengrößen bis herab zur Größenordnung von 100 Å auch die Leuchterscheinung der einzelnen submikroskopischen Teilchen („*Ultramikronen*“, „*Submikronen*“) als Lichtfleck beobachten.

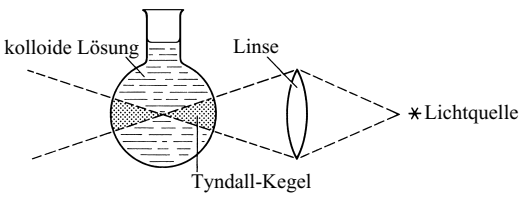


Fig. 59 Tyndall-Effekt.

Sind die in einem flüssigen Lösungsmittel verteilten festen Partikel größer als 10000 Å („*Mikronen*“), so liegt ein grobdisperses System vor, das auch als **„Suspension“**[33] bezeichnet wird und dem Auge nicht mehr als klare, sondern als trübe Lösung erscheint (die entsprechende grobdisperse Verteilung einer Flüssigkeit in einer Flüssigkeit nennt man **„Emulsion“**[33].

Entsprechend ihrer Mittelstellung zwischen echten Lösungen und grobdispersen Systemen lassen sich kolloide Lösungen entweder durch Teilchenverkleinerung grober Verteilungen („*Dispersionsmethoden*“) oder durch Teilchenvergrößerung molekulardispers gelöster Stoffe („*Kondensationsmethoden*“) herstellen. Von Dispersionsmethoden seien hier erwähnt: die mechanische Zerkleinerung in der „*Kolloidmühle*“, das Zerstäuben von Metallelektroden in einem übergehenden elektrischen Bogen unter Wasser und die kolloide Zerteilung durch „*Ultraschall*“; bei der Kondensationsmethode geht man zweckmäßig so vor, dass man die Bildung des gewünschten schwerlöslichen Stoffs in sehr verdünnter Lösung oder bei Gegenwart von „*Schutzkolloiden*“ (s. unten) vornimmt, wodurch die Vereinigung zu größeren Partikeln erschwert wird.

Die festen Teilchen einer kolloiden Lösung können ganz verschiedene – z. B. kugelige (Silber, Platin, Arsentrisulfid, Polykieselsäure), scheibenförmige (gealtertes Eisenhydroxid), stäbchenförmige (Vanadiumpentaoxid, Wolframsäure) – Gestalt haben.

Filtration; Dialyse. Gröbere Suspensionen (Teilchengröße > 10000 Å) lassen sich leicht durch Papierfilter filtrieren, da die mittlere Porenweite solcher Filter 10000 Å ($\frac{1}{1000}$ mm) beträgt und größere Teilchen daher zurückgehalten werden. Dagegen laufen kolloide Teilchen (Teilchengröße 100–1000 Å) glatt durch solche Filter hindurch, da ihr Durchmesser 10–100mal kleiner als diese Porenweite ist. Hier muss man sich zur Trennung von disperser Phase und Dispersionsmittel der sogenannten **„Ultrafiltration“** bedienen, bei welcher „*Ultrafilter*“ (tierische, pflanzliche oder künstliche Membranen) mit einer mittleren Porenweite von 100 Å zur Anwendung gelangen. Echte Lösungen (Teilchengröße < 10 Å) laufen natürlich auch durch diese Ultrafilter hindurch. Daher benutzt man solche Ultrafilter auch zur Trennung von kolloid und echt gelösten Stoffen durch **„Dialyse“**. Der hierbei benutzte Apparat („*Dialysator*“)[33] besteht im Prinzip aus einem unten mit einer Membran (z. B. Pergamentpapier oder Schweinsblase oder künstliches Ultrafilter wie Cellophan) verschlossenen zylindrischen Gefäß, das die zu dialy-

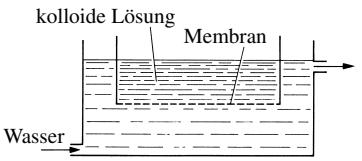


Fig. 60
Dialysator.

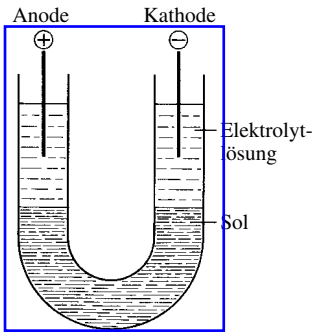


Fig. 61
Elektrophorese.

sierende Lösung enthält und in ein weiteres, von reinem Wasser durchströmtes Gefäß gehängt wird (Fig. 60). Die echt gelösten Stoffe diffundieren dann – unter dem Einfluss der Brownschen Bewegung – durch die Membran hindurch und werden von dem strömenden Außenwasser weggeführt, während die kolloid gelösten Stoffe von der Membran zurückgehalten werden.

Die Abnahme der Konzentration des diffundierenden molekulardispers gelösten Stoffs pro Zeiteinheit („*Dialysegeschwindigkeit*“ $v = -\mathrm{d}c/\mathrm{d}t$) ist immer der gerade vorhandenen Konzentration c proportional: $v = \lambda \cdot c$ (λ = von der Temperatur, der Membran und der Schichthöhe der Lösung abhängiger „*Dialysekoeffizient*“). Da die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung und damit auch der Dialyse der Wurzel aus der Masse M der gelösten Teilchen umgekehrt proportional ist, gilt für zwei Stoffe A und B die Beziehung: $\lambda_A/\lambda_B = \sqrt{M_B/M_A}$. Man kann letztere Beziehung dazu benutzen, um die relative Molekülmasse eines gelösten Stoffes A zu ermitteln, indem man den Dialysekoeffizient λ_A des Stoffes bestimmt und mit dem Dialysekoeffizienten λ_B eines Stoffes B von bekannter relativer Molekülmasse vergleicht.

Beständigkeit kolloider Lösungen

Die feinteilige, d. h. oberflächenreiche Materie hat infolge der an der Oberfläche vorhandenen freien Valenzen, ein großes Bestreben, „sich selbst zu adsorbieren“, d. h. unter Energieabgabe in einen gröberen, oberflächenärmeren Zustand überzugehen (S. 1440). Daher sollten kolloide wässerige Lösungen eigentlich instabil sein und zum „*Ausflocken*“ neigen. Dass sie entgegen dieser Erwartung nicht spontan ausflocken, hat seinen Grund darin, dass die Vereinigung der kleinen Teilchen zu größeren bei kolloid auftretenden Stoffen durch Gegenkräfte behindert wird, unter denen vor allem die elektrische Aufladung und die Umhüllung mit Wassermolekülen zu nennen sind. Die letztere Art der Stabilisierung findet man vor allem bei den sogenannten „*hydrophilen*“ („*lyophilen*“, *solvatokratischen*“)[33], die erstere bei den sogenannten „*hydrophoben*“ („*lyophoben*“, *elektrokratischen*“)[33] Kolloiden.

Hydrophobe Kolloide. Erstreckt sich das Adsorptionsvermögen kolloider Teilchen bevorzugt auf eine bestimmte, in der Lösung vorhandene Ionenart, so laden sich alle Teilchen gleichsinnig auf. Die dadurch erfolgende gegenseitige elektrische Abstoßung verhindert dann den Zusammentritt der Teilchen zu größeren Verbänden und bedingt so die Stabilität des Sols. Die Aufladung kann z. B. durch Adsorption von Wasserstoff-Ionen (z. B. bei Hydroxiden) oder von Hydroxid-Ionen (z. B. bei Sulfiden) aus dem Wasser, aber auch durch Adsorption einer der Ionenarten bewirkt werden, aus denen die Moleküle der kolloiden Teilchen selbst bestehen (z. B. bei AgCl; vgl. S. 1457).

Das Vorzeichen der Aufladung lässt sich leicht ermitteln, indem man das Sol in den unteren Teil eines U-Rohres einfüllt, die beiden Schenkel des U-Rohres vorsichtig mit einer Elektrolytlösung auffüllt und dann mit Hilfe zweier eingebrachter Elektroden eine kräftige Gleichspannung anlegt (Fig. 61). Je nach der positiven oder negativen Aufladung der kolloiden Teilchen wandert dann die Grenzschicht zwischen Sol und Lösung zur Kathode oder Anode hin (**„Elektrophorese“**). Auf diese Weise hat man z. B. festgestellt, dass Metallhydroxidsole wie $Fe(OH)_3$, $Cd(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ und Metalloxidsole wie TiO_2, ZrO_2, CeO_2 meist positiv, Metallsole wie Au, Ag, Pt und Metallsulfidsole wie As_2S_3, Sb_2S_3 meist negativ geladen sind.

Will man einen durch elektrische Aufladung stabilisierten kolloiden Stoff (etwa eine durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige, nicht angesäuerte Arseniklösung gewonnene, tiefgelbe kolloide As_2S_3-Lösung) zum Ausflocken bringen, so muss man die abstoßende Ladung der kolloiden Teilchen beseitigen. Dies kann in verschiedener Weise geschehen. Ein häufig beschrittener Weg ist der Zusatz besonders gut adsorbierbarer, entgegengesetzt geladener Ionen (im Falle des negativ geladenen

As_2S_3-Sols beispielsweise die Zugabe von H^+-Ionen in Form verdünnter Salzsäure). Ganz allgemein sind daher Lösungen hydrophober Kolloide sehr empfindlich gegenüber Elektrolytzusatz. Der Punkt, an dem die elektrische Ladung des Kolloids gerade kompensiert ist, heißt **„isoelektrischer Punkt"**.

Es ist leicht verständlich, dass mehrwertige Ionen wegen ihrer größeren Ladung stärker ausflockend wirken als einwertige. So verhalten sich die Mengen K^+, Ba^{2+} und Al^{3+}, die zur Fällung eines negativ geladenen Arsentrisulfidsols erforderlich sind, etwa wie 1000 : 10 : 1, und in gleicher Weise hängt z. B. die Ausflockung eines positiv geladenen Eisenhydroxidsols von der Wertigkeit der zugesetzten Anionen ab. Gibt man den zur Neutralisation verwendeten Elektrolyten über den isoelektrischen Punkt hinaus zu, so gelingt es, die Teilchen – falls sie auch den neutralisierenden Elektrolyten zu adsorbieren vermögen – noch vor der Ausflockung umzuladen und auf diese Weise kolloid in Lösung zu halten, da die Ausflockung beim isoelektrischen Punkt eine gewisse Zeit erfordert. Bisweilen lassen sich die ausflockenden Ionen durch Auswaschen wieder beseitigen. Dann verläuft – falls nur ein schwacher innerer Zusammenhang in den Flöckchen besteht – der eben geschilderte Vorgang der Ausflockung wieder rückwärts, und der gefällte Niederschlag geht wieder kolloid in Lösung. Man beobachtet diese der Ausflockung entgegengesetzte Erscheinung häufig beim Auswaschen gefällter Sulfide und Halogenide.

Eine andere Möglichkeit der Ausflockung besteht im Zusammengeben eines positiv und eines negativ geladenen Kolloids. Sind die beiden Sole – z. B. Eisenhydroxid- und Arsentrisulfidsol – in elektrisch äquivalenten Mengen vorhanden, so flocken sie sich gegenseitig vollständig aus, sodass oberhalb des Niederschlags reines Wasser stehenbleibt. Ist eines der Kolloide im Überschuss vorhanden, so behält die Lösung oberhalb des Niederschlags die Ladung des überschüssigen Kolloids. Bringt man zwei positiv oder zwei negativ geladene Sole zusammen, so findet selbstverständlich keine Ausflockung statt.

Hydrophile Kolloide. Bei den hydrophilen Kolloiden wirkt weniger die elektrische Aufladung als vielmehr die Umhüllung mit Wassermolekülen („*Hydratation*") stabilisierend auf die kolloid gelösten Teilchen. Denn hydrophile Kolloide haben ein großes Bestreben, Wassermoleküle zu adsorbieren, welche die Vereinigung der Kolloidteilchen zu gröberen Partikeln verhindern. Dieses Bestreben zur Anlagerung von Wasser kann so weit gehen, dass – wie z. B. bei konzentrierten Polykieselsäure- oder Aluminiumhydroxidlösungen – das Sol zu einer gallertartigen, wasserreichen Masse **(„Gel")**[33] erstarrt, welche – falls keine Alterserscheinungen (chemische Teilchenvergrößerungen wie bei der Polykieselsäure; S. 924) eingetreten sind – beim Verdünnen mit Wasser wieder zu einem Sol gelöst werden kann („*reversible Kolloide*"):

$$\text{Sol} \underset{\text{„Peptisation"}^{33}}{\overset{\text{„Koagulation"}^{33}}{\rightleftarrows}} \text{Gel}.$$

Solche hydrophile Kolloide sind dementsprechend viel weniger empfindlich gegenüber Elektrolytzusätzen als hydrophobe Kolloide und werden nur durch relativ große Mengen von Salzen ausgeflockt, wobei letztere wasserentziehend wirken.

In den Gelen haben wir uns unregelmäßige, von Lösungsmittel „durchtränkte", weitmaschige Gerüste aus kolloiden Bauteilchen vorzustellen, die an einzelnen Punkten durch van der Waalssche oder chemische Kräfte miteinander verbunden sind. Infolge der geringen Zahl der Verknüpfungsstellen genügt bisweilen – bei Vorliegen schwacher Bindungen – ein bloßes Schütteln des Gels, um diese lokalen Bindungen zu lösen und damit das Gel zu verflüssigen (Erscheinung der **„Thixotropie"**)[33]. Nach Aufhören der mechanischen Störung treten im Laufe längerer oder kürzerer Zeit die verknüpfenden Bindungen erneut auf, sodass das Gel wieder erstarrt.

Hydrophobe Kolloide (z. B. Metallsole) lassen sich zum Unterschied von hydrophilen Kolloiden (z. B. Metallhydroxidsole) nach der Ausflockung nicht wieder in den Solzustand zurückversetzen („*irreversible Kolloide*"), da infolge des Fehlens einer schützenden Wasserhülle die Koagulation zu einer stabilen Teilchenvergrößerung führt. Will man diese Teilchenvergrößerung vermeiden, so muss man die kolloide Lösung des hydrophoben Kolloids durch Zusatz eines adsorbierbaren hydrophilen Kolloids **(„Schutzkolloid")** stabilisieren. Denn dann nehmen die Teilchen des hydrophoben Kolloids durch Adsorption des hydrophilen Kolloids den Charakter eines hydrophilen Kolloids an. So kann man z. B. kolloides Silber durch Zusatz eiweißartiger Stoffe wasserlöslich erhalten („*Kollargol*"). (Vgl. hierzu auch „*Cassiusschen Goldpurpur*", S. 1469, 1480.)

2 Molekülspektren[34]

2.1 Überblick

Möglichkeiten der Molekülanregung. Viel komplizierter als die Atomspektren (S. 100) sind die Molekülspektren. Denn im Falle von Molekülen können ja bei Energiezufuhr außer *Elektronensprüngen* auch *Rotationen* (Drehbewegungen) der Moleküle und *Oszillationen* (Schwingungen) der Atome innerhalb der Moleküle angeregt werden (vgl. hierzu spezifische Wärmekapazität, S. 40).

Am leichtesten gelingt die Anregung von **Molekülrotationen**. Die dazu erforderlichen Energiebeträge (ca. 0.001–1 kJ/mol) entsprechen den Energiegehalten der Lichtquanten des Mikrowellenbereichs und des langwelligen Infrarots (λ ca. 100–0.1 mm; vgl. Fig. 62). Daher findet man in diesem Wellenbereich der Molekülspektren die „*Rotationsspektren*", wobei die Frequenzen der Rotationsspektrallinien durch die zwischen den verschiedenen Rotationsenergiezuständen des Moleküls bestehenden Energiedifferenzen gemäß $h \cdot \nu = |\mathrm{E}|_{\mathrm{nach}} - |\mathrm{E}|_{\mathrm{vor}}$ (vgl. Atomspektren) gegeben sind. Die Anregung von **Molekülschwingungen** erfordert Energiemengen, wie sie im Wesentlichen in den Energiequanten des Infrarots und des langwelligen sichtbaren Bereichs vorliegen (ca. 0.1–200 kJ/mol, entsprechend λ ca. 1000–0.6 µm; Fig. 62). Somit findet man im infraroten Wellenbereich die „*Schwingungsspektren*". Die **Molekülelektronenanregungen** treten schließlich im sichtbaren und kürzerwelligen Gebiet auf. Wie bei den Atomen, unterscheidet man auch bei den „*Elektronenspektren*" zwischen den Spektren der *inneren Elektronen*, die nur durch Zufuhr von Photonen im Energiebereich der Röntgenstrahlen ($>$ 5000 kJ/mol, entsprechend $\lambda < 1$ nm) angeregt werden können, und den Spektren der *äußeren Elektronen*, die durch Absorption von Lichtquanten im sichtbaren und ultravioletten Bereich in Zustände höherer Energie übergeführt werden (ca. 150–5000 kJ/mol, entsprechend λ ca. 800–1 nm); Fig. 62).

Neben den Rotations-, Schwingungs- und Elektronenspektren der Moleküle sind unter den Molekülspektren die „*Kernresonanzspektren*" sowie die „*Elektronenspinresonanzspektren*" chemischer Verbindungen von Bedeutung. Wie im Falle der anderen spektroskopischen Methoden, nimmt die Substanzprobe auch bei der Kern- bzw. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie aus der angebotenen elektromagnetischen Strahlung Energiequanten bestimmter Größe auf (in ersterem Falle nur bei Vorliegen eines Kernspins, vgl. S. 274). Sie dienen hier zur Anregung von Atomkernen bzw. Elektronen, und zwar hinsichtlich der **Ausrichtung ihres magnetischen Spinmoments** in einem *äußeren Magnetfeld*. Voraussetzung ist mithin, dass die Verbindungsprobe einem (möglichst starken) homogenen Magnetfeld ausgesetzt ist und dass die Kerne der Molekülatome ein magnetisches Moment besitzen (Kernresonanz-Spektroskopie) bzw. dass die untersuchten Moleküle ungepaarte Elektronen aufweisen (Elektronenspinresonanz-Spektroskopie). Bei dem in gängigen Kern- bzw. Elektronenspinresonanz- Spektrometern erreichten Induktionen von einigen Tesla liegen die zur Kernanregung benötigten Energiequanten im Radiowellenbereich (Me-

[34] **Literatur.** Rotationsspektren. H. W. Kroto: „*Molecular Rotation Spectra*", John Wiley, London 1975; C. H. Townes, A. L. Schawlow: „*Microwave Spectroscopy*", Dover, New York 1975; D. Christen: „*Determination of Molecular Structure by Microwave Spectroscopy and Electron Diffraction*", Elsevier, Amsterdam 1983. Schwingungsspektren. G. Herzberg: „*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*", Van Nostrand, New York 1966; E. B. Wilson jr., I. C. Decius, P. C. Cross: „*Molecular Vibrations*", New York 1955; H. Siebert: „*Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*", Springer Verlag, Berlin 1966; J. Brandmüller, H. Moser: „*Einführung in die Ramanspektroskopie*", Darmstadt 1962; J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: „*Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung*", Thieme, Stuttgart 1982; H. Günzler: „*IR-Spectroscopy*", VCH, Weinheim 2000. Elektronenspektren. A. B. P. Leber: „*Inorganic Spectroscopy*", Elsevier, Amsterdam 1968; G. Herzberg: „*Elektronic Spectra of Polyatomic Molecules*", Van Nostrand, London 1966; B. G. Ramsey: „*Electronic Transitions in Organometalloids*", Academic Press, New York 1969; C. R. Brundle, A. D. Baker (Hrsg.): „*Electron-Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*", Volume I–IV, Academic Press, London 1977–1981. Elektronenspinresonanz. K. Scheffler, H. B. Stegmann: „*Elektronenspinresonanz*", Springer Verlag, Berlin 1970; G. Gerson: „*Hochauflösende ESR-Spektroskopie*", Verlag Chemie, Weinheim 1967; D. J. Lowe: „*Endor and EPR of metalloproteins*", Landes, Berlin 1995. Kernspinresonanz. H. Günther: „*NMR-Spektroskopie*" 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983; H. Friebolin: „*Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*", Verlag Chemie, Weinheim 1988; A. E. Derome: „*Modern NMR-Techniques for Chemistry Research*", Pergamon, Oxford 1987; R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: „*Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*", Clarendon Press, Oxford 1987; B. Cowan: „*Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*", Cambridge University Press 1997; Kimmisch: „*NMR*", Springer, Berlin 1997.

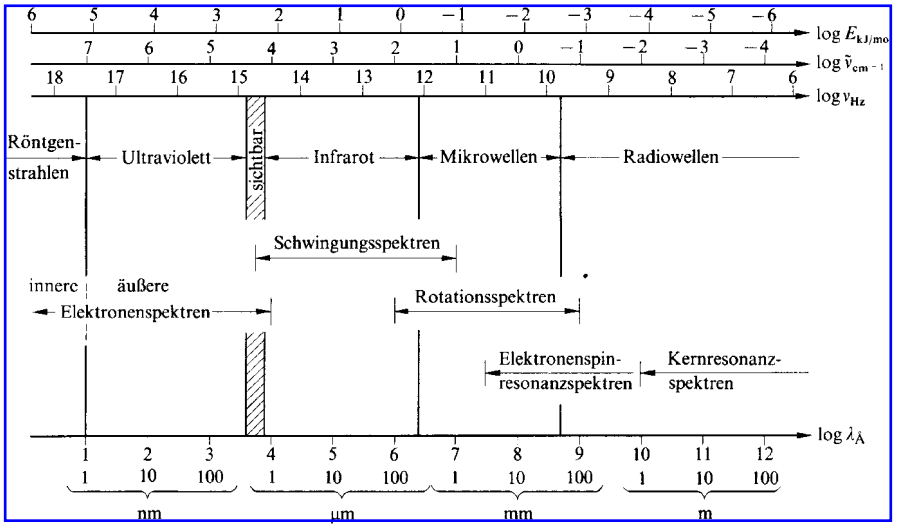


Fig. 62 Rotations-, Schwingungs-, Elektronen-, Kernresonanz- und Elektronenspinresonanzspektren von Molekülen im Spektrum der elektromagnetischen Wellen.

terbereich; ν um 10^8 Hz; Fig. 62), die zur Elektronenspinanregung erforderlichen Quanten im Mikrowellenbereich (Millimeterbereich; ν um 10^{10} Hz; Fig. 62).

Anwendungen. Die Molekülspektren stellen ein wichtiges Hilfsmittel zur Klärung von Struktur- und Bindungsfragen dar. So kann man den **Rotationsspektren** („*Mikrowellenspektren*") einfach gebauter Moleküle etwa Aussagen über die Trägheitsmomente der Moleküle entnehmen. In besonders günstigen Fällen (z. B. bei dreiatomigen Molekülen ABA) lassen sich dann aus dem Trägheitsmoment eines Moleküls die *Bindungslängen* und *-winkel* mit hoher Präzision bestimmen. Voraussetzung für eine messtechnisch ausreichend intensive Absorption von Mikrowellen durch ein Molekül ist, dass dieses ein Dipolmoment aufweist. Aus diesem Grunde lassen sich Mikrowellen zur Ortung von Flugkörpern nutzen („*Radarstrahlen*"), da die wesentlichen Bestandteile der Luft (O_2, N_2, Edelgase, CO_2) kein Dipolmoment besitzen und deshalb die Mikrowellen nicht absorbieren. Aus Zahl, Lage und Intensität der in den **Schwingungsspektren** (in Form von „*Infrarot*"- und „*Ramanspektren*") beobachtbaren Banden lassen sich ebenfalls Aussagen über die *Symmetrie* (S. 180) und die *Struktur* (Atomfolge, Bindungswinkel, Bindungsenergie) der untersuchten Moleküle machen. Der Wert der **Elektronenspektroskopie** („*Ultraviolettspektroskopie*") sowie auch der **Elektronenspinresonanzspektroskopie** (ESR; „*elektronenparamagnetische Resonanz*" EPR) von Molekülen liegt u. a. darin, dass sich diese Messmethoden vorzüglich dazu eignen, die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen zu überprüfen. Durch eine derartige Korrelation zwischen Theorie und Experiment hat man erkenntnisreiche Einblicke in die *elektronische Struktur* bestimmter Verbindungsklassen gewonnen, z. B. in die Klasse der theoretisch relativ leicht zu behandelnden zweiatomigen Moleküle, in die Klasse der Moleküle mit Mehrfachbindungssystemen, in die Klasse der Übergangsmetall-Komplexverbindungen (S. 1315) oder in die Klasse der Radikale. Die **Kernresonanzspektroskopie** („*kernmagnetische Resonanz*" KMR; „*nuclear magnetic resonance*" NMR) ermöglicht schließlich wertvolle Einsichten in *Bindungsarten* und die *räumliche Atomaufteilung* in Molekülen; auch gestatten sie, *schnelle reversible Reaktionen* zu untersuchen.

2.2 Farbe chemischer Stoffe[35]

2.2.1 Allgemeines

Farben faszinieren den Menschen seit alters her und lösen in ihm sowohl psychologische wie ästhetische Sinneserlebnisse aus (man denke nur an die Mode, die Architektur, die Gebrauchs-

[35] **Literatur.** K. Nassau: „*Wie entstehen Farben*?", Spektrum der Wissenschaft, Dezember (1980) 65–81; W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann: „*Farbige Komplexe: das Charge-Transfer Phänomen*", Chemie in unserer Zeit, **21** (1987) 50–58.

gegenstände, das Signalwesen, die Werbung, die Malerei, die Filmkunst). So nimmt es nicht wunder, dass man intensiv nach naturwissenschaftlichen Antworten auf die Frage nach den *Ursachen der Farben* chemischer Stoffe wie „Ozon" O_3 (*blau*), „Stickstoffdioxid" NO_2 (*braun*), „Rubin" Al_2O_3 (*rot*), „Smaragd" $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (*grün*), „Zinnober" HgS (*rot*), „Malachit" $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (*grün*), „Berliner Blau" $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ (*blau*), „Gold" Au (*goldgelb*) gesucht hat.

Tatsächlich beruht die Farbe der anorganischen sowie organischen natürlichen bzw. synthetischen „farbgebenden" Stoffe (**„Farbmittel"**), die man in *lösliche* **„Farbstoffe"** und *unlösliche* **„Farbpigmente"** unterteilt, in der Regel auf der Absorption von sichtbarem Licht bestimmter Wellenlängenbereiche. Weißem Licht werden somit beim Durchstrahlen der reinen oder gelösten Farbmittel Farben entzogen, sodass man nur die Summe der verbleibenden Farben als *charakteristische Komplementärfarbe* (vgl. Fig. 63) „sieht". Die zur Elektronen- sowie auch Schwingungs- und Rotationsanregung der Stoffe genutzten Energieabsorptionen geben sich im „*Absorptionsspektrum*" als „*Absorptionsbanden*" zu erkennen (s. u., S. 1370 und Fig. 65). Andererseits können die durch Licht oder auf anderen Wegen – z. B. durch thermische, elektrische, chemische Energie – angeregten Farbmittel ihrerseits unter Übergang in den Grundzustand Licht *emittieren*, d. h. „*fluoreszieren*" oder „*phosphoreszieren*" (vgl. S. 104).

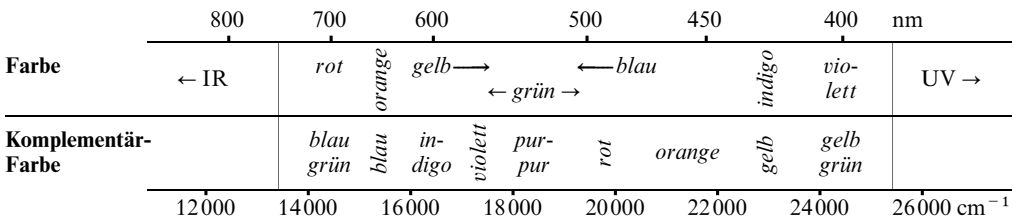


Fig. 63 Sichtbarer Bereich: *Farben* im wiedergegebenen Wellenzahlenbereich [cm^{-1}] bzw. Wellenlängenbereich [nm] sowie *Komplementärfarben* nach Absorption der Farbe im betreffenden Wellenzahlen-(Wellenlängen-)bereich.

Strahlungsabsorption und -emission. Das *Absorptionsvermögen* und das damit verbundene *Emissionsvermögen* der chemischen Stoffe für Strahlung ist sehr unterschiedlich. So absorbiert das „Fensterglas" praktisch kein sichtbares, jedoch fast alles ultraviolette Licht, das „Farbmittel" einen Teil des sichtbaren Lichts, die „Metallfolie" alles sichtbare und ultraviolette Licht, jedoch fast keine Röntgenstrahlung. Absorbiert ein Stoff Strahlung des *gesamten Wellenzahlenbereichs*, so bezeichnet man ihn als „*idealschwarzen Körper*" („schwarzer Körper", „Schwarzkörper")[36]. Erwärmt man ihn, ausgehend von 0 K (alle Atome im Grundzustand), so verteilt sich die aufgenommene und zur Anregung der Stoffatome genutzte Energie gemäß Fig. 64 in der Weise, dass die weitaus meisten Atome eine mittlere, für jede Temperatur charakteristische und mit steigender Temperatur wachsende Energie aufweisen. Bei Raumtemperatur ist die vom schwarzen Körper aufgenommene Energie allerdings noch so klein, dass er im „*Strahlungsgleichgewicht*" (d. h. absorbierte = emittierte Strahlung) nur infrarote Strahlung aussendet, während bei 1000 K (ca. 700 °C) bereits eine kleine Anzahl stärker angeregter Atome beim Übergang in den Grundzustand sichtbares Licht des langwelligen Bereichs ausstrahlt (Fig. 64): der schwarze Körper glüht *dunkelrot*. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich der Farbton des Glühens von *Dunkelrot* (700 °C) über *Rot* (900 °C) und *Gelb* (1100 °C) nach *Weiß* (z. B. glühender Wolframdraht: 2200 °C; Blitzlicht: 4000 °C; Sonnenlicht: ca. 6000 °C; vgl. Fig. 64).

Absorptionsspektren. Charakteristisch für alle im *Schwingungs-* oder *Elektronenspektrum* chemischer Stoffe erscheinenden *Absorptionsbanden* ist deren *Kontur*, *Wellenlängen-* (*Wellenzahlen-*) *bereich* und *Intensität* (vgl. Fig. 65). – Kontur von Absorptionsbanden. Schwingungs- und Elektronenspektren von Molekülen bestehen in der Regel nicht wie die Elektronenspektren von Atomen (S. 103) aus einzelnen „*Linien*",

[36] Tatsächlich gibt es keinen Stoff, der sämtliche Strahlung absorbiert und emittiert. Sehr nahe an die (hypothetische) Strahlung eines schwarzen Körpers kommt die aus einer kleinen Öffnung eines geschwärzten Hohlraums tretende und sich im Hohlraum bei jeder Temperatur ins Strahlungsgleichgewicht setzende Strahlung.

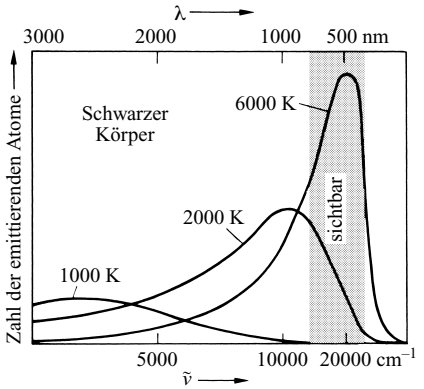


Fig. 64 Spektrale Energieverteilung der Strahlung des schwarzen Körpers bei 1000, 2000, 6000 K.

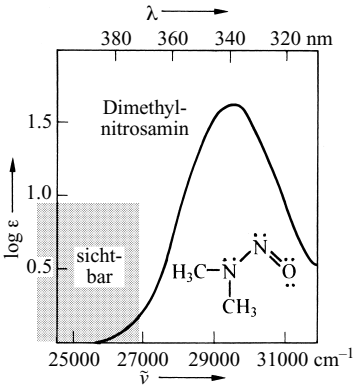


Fig. 65 Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Me_2NNO in Wasser.

sondern aus einer Folge von „*Banden*". Jede Bande beinhaltet viele nebeneinanderliegende und im einzelnen nicht sichtbare (*nicht aufgelöste*) *Spektrallinien* (vgl. Fig. 65; in der Regel liefern Farbmittel mehrere Absorptionsbanden). Die betreffenden Linien gehen auf die mit der Schwingungs- bzw. Elektronenanregung „gleichzeitig" erfolgende Anregung von Molekülrotationen bzw. von Molekülrotationen/-schwingungen zurück. Mithin stellen die Schwingungsspektren tatsächlich „*Rotations-Schwingungs-Spektren*" und die Elektronenspektren tatsächlich „*Rotations-Schwingungs-Elektronenspektren*" dar. Bei „guter" Spektrenauflösung geben sich jedoch die Rotationsanregungen im Schwingungspektrum als „*Rotationsfeinstruktur*" der Schwingungsbanden bzw. die Schwingungsanregungen im Elektronenspektrum als „*Schwingungsfeinstruktur*" der Elektronenbanden zu erkennen. – Wellenlänge, Wellenzahl. Die in den IR- und UV-Spektren als *Abszisse* gewählte „Wellenzahl" $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] hängt mit der „Wellenlänge" λ [nm], der „Frequenz" ν [s^{-1}] und dem „Lichtäquivalent" E [J/Photon bzw. kJ/mol Photonen] durch folgende, auf S. 100 bereits abgeleiteten Beziehungen zusammen:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c;\ E = h\nu = hc\tilde{\nu}\ \text{[J/Photon]} \quad \text{bzw.} \quad E = 10^{-3}\, N_A hc\tilde{\nu}\ \text{[kJ/mol Photon]}$$

(c = Lichtgeschwindigkeit, h = Planck'sches Wirkungsquantum, N_A = Avogadro'sche Zahl). Somit ergibt sich für den wechselseitigen Übergang von Wellenzahlen in Lichtäquivalente (1 eV = 96.485 kJ/mol):

$$1\ cm^{-1} \triangleq 0.01196\ kJ/mol \qquad 1\ kJ/mol \triangleq 83.60\ cm^{-1}$$
$$\triangleq 0.000124\ eV \qquad 1\ eV \triangleq 8066\ cm^{-1}$$

Tabellarisch gibt man nur Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{max}$ bzw. Wellenlängen λ_{max} der Bandenmaxima in IR-, sichtbaren oder UV-Spektren wieder und erfasst gegebenenfalls die Breite der Banden bei der Hälfte des Bandenmaximums („*Halbhöhenbreite*" in cm^{-1} bzw. nm). – Molare Extinktion. Die in den IR-, sichtbaren und UV-Spektren als *Ordinate* gewählte, wellenlängenabhängige „molare Extinktion" ε ist gemäß dem **Lambert-Beer'schen Gesetz**:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot x$$

gleich dem Logarithmus des Quotienten der Intensität I_0 des eingestrahlten Lichts und der Intensität I des Lichts nach Durchstrahlung von $x = 1$ cm einer Lösung, welche die Probe in der Konzentration $c = 1$ mol/l enthält: $\varepsilon = \log I_0/I$. Der Zusammenhang bringt die Gesetzmäßigkeiten zum Ausdruck, dass der durch einen Stoff absorbierte Lichtanteil $\Delta I = I_0 - I$ proportional der Intensität I_0 und zugleich der Stoffdicke (*Lambert'sches Gesetz*) bzw. der Anzahl Moleküle, d.h. der Stoffkonzentration (*Beer'sches Gesetz*) ist. Die – meist in Form ihrer Logarithmen tabellierten – Werte ε (Bereich 10^0–10^5; $\log \varepsilon = 0$–5) liegen im Falle „erlaubter" bzw. „verbotener" bzw. „stark verbotener" Anregungen im Bereich $> 10^2$ bzw. 10^2–10^1 bzw. $< 10^1$.

Farbverursachende Prozesse. Die Farben chemischer Stoffe beruhen in der Regel auf *Elektronenanregungen* der betreffenden Farbmittel (Einzelheiten siehe unten). Nur in Ausnahmefällen gehen Farben auf *Schwingungsanregungen* der Verbindungsatome zurück. Beispielsweise bedingt die Anregung einiger Obertöne von Schwingungen der H_2O-Moleküle eine schwache Lichtabsorption am langwelligen Ende des sicht-

baren Bereichs, wodurch „Wasser“ und „Eis“ in dicker Schicht *bläulich* erscheinen (vgl. Fig. 63). In der Regel liegen jedoch die für Schwingungsanregungen benötigten Energiequanten meist im unsichtbaren infraroten Bereich und werden in Form von Wärmestrahlung aufgenommen sowie abgegeben. Außer durch Elektronen- und Schwingungsanregung können Farben schließlich durch *optische Phänomene* wie „*Lichtbrechung*“(z. B. Farben des Regenbogens, Feuer geschliffener Edelsteine), „*Lichtstreuung*“ (z. B. blauer Tageshimmel, roter Sonnenuntergang; vgl. S. 512), „*Lichtinterferenz*“ (z. B. Regenbogenfarben eines dünnen Ölfilms sowie dünner Häute einiger Insekten), „*Lichtbeugung*“ (z. B. farbig schillernde Opale, Farben einiger Schmetterlinge und anderer Insekten) zustande kommen (vgl. hierzu Lehrbücher der Physik).

Dass wir elektromagnetische Strahlung gerade des sichtbaren Bereichs (12 800–26 300 cm^{-1}; 780–380 nm) „sehen“, lässt sich damit erklären, dass *energieärmere Strahlung* ($< 13\,000\ cm^{-1}$) in der Regel unspezifisch zur Anregung der ungeordneten Wärmebewegung von Atomen und Molekülen aufgenommen wird, während *energiereichere Strahlung* ($> 25\,000\ cm^{-1}$) bereits stoffzerstörend wirken kann.

2.2.2 Spezielles

Farbe von Atomen und Atomionen

Abgeschlossene Außenelektronenschalen. Die zu einem *Linienspektrum* führende Strahlungsabsorption isolierter Atome und Atomionen wurde bereits auf S. 100 f besprochen. „Edelgasatome“, „Alkali“- und „Erdalkalimetallkationen“ bzw. „Halogen“- und „Chalkogenanionen“ mit abgeschlossenen Edelgasschalen treten in der Regel nur mit energiereicher Ultraviolett- oder Röntgen-Strahlung in Wechselwirkung; eine *Absorption* sichtbaren Lichts wird nicht beobachtet, und die betreffenden Stoffe (z. B. Edelgase, Alkalimetallhalogenide) erscheinen somit *farblos*. Andererseits erfolgt der Übergang *elektronisch hoch angeregter* edelgaskonfigurierter Atome und Atomionen in den Grundzustand häufig über *dazwischenliegende* Zustände in kleineren, *sichtbarem* Licht entsprechenden Energiestufen. Demgemäß enthält etwa die Strahlungs-*Emission* angeregter Edelgasatome auch sichtbare Anteile, was das – u. a. für Reklamezwecke genutzte – „farbige“ Leuchten der betreffenden Gase nach ihrer Anregung durch elektrische Entladung bedingt („Helium“: *elfenbeinfarben*, „Neon“: *scharlachrot*, „Argon“: *blaustichigrot*, „Krypton“: *grünlichlila*, „Xenon“: *violett*).

Unvollständige Außenelektronenschalen. Haben Atome oder Atomionen keine Edelgasschalen, so *absorbieren* sie häufig auch *sichtbares Licht* und erscheinen dann *farbig*. Beispiele für **Atome** dieses Typs bieten etwa die „Alkali“- und „Erdalkalimetallatome“ in der Gasphase, die sichtbares Licht charakteristischer Wellenlängen absorbieren und auch wieder emittieren (letzterer Vorgang wird für den Nachweis der betreffenden Atome durch „*Flammenfärbung*“ bzw. „*Atomabsorptionsspektroskopie*“ (AAS) genutzt; vgl. S. 103, 1274). Die absorbierten Photonen dienen im Falle der betreffenden Atome zum „Heben“ eines Außenelektrons vom energieärmeren s- in den energiereicheren p-Zustand (**s→p-Übergänge**).

Wichtige Beispiele für **Atomkationen**, die aufgrund unvollständiger Elektronenschalen sichtbares Licht absorbieren, stellen andererseits „Übergangsmetallionen“ in vielen ihrer Verbindungen dar. Demgemäß weisen etwa die Cr-, Fe-, Co- und Cu-haltigen Substanzen $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (*violettes* „Hexaaquachrom(III)-Ion“), Cr_2O_3 (*grünes* „Chrom(III)-oxid“), $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ (*rubinroter* „Karfunkel“), $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (*goldbraunes* „Hexaammincobalt (III)-Ion“), $Cu(CO_3) \cdot Cu(OH)_2$ (*grüner* „Malachit“), $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (*blauer* „Azurit“), $4\,AlPO_4 \cdot 2\,Al(OH)_3 \cdot Cu(OH)_2$ (*blauer* „Türkis“) charakteristische Farben auf. Auch die *rote* Farbe des „Rubins“ bzw. *grüne* Farbe des „Smaragds“ geht auf ein Übergangsmetallkation, nämlich dreiwertiges Chrom Cr^{3+} zurück, das in kleiner Menge statt dreiwertigen Aluminiums Al^{3+} im farblosen „Korund“ Al_2O_3 bzw. farblosen „Beryll“ $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ eingebaut ist (vgl. S. 1372). In entsprechender Weise führt der Einbau einiger Eisenionen in Beryll anstelle von Aluminiumionen zu *meerwasserblauem* „Aquamarin“, der Einbau von Eisenionen in „Quarz“ SiO_2 anstelle von Silicium zu *gelbem* „*Citrin*“. Da die Lichtabsorption in letzteren Fällen zur Anregung eines d-Außenelektrons der Übergangsmetallionen innerhalb der d-Unterschale genutzt wird, spricht man von farbverursachenden **d→d-Übergängen** (Näheres S. 1370).

Die **Atomanionen** mit unvollständiger Elektronenaußenschale sind wie entsprechende Kationen in der Regel ebenfalls *farbig*. Ein Fall besonderer Art liegt dann vor, wenn Elektronen den Platz einiger Anionen eines Salzes einnehmen. Man erhält derartige „defekte“ Ionenkristalle wie *purpurfarbenen* „Fluorit“ CaF_2 oder *blaues* „Steinsalz“ NaCl etwa dadurch, dass man Salze MX_n in Gegenwart von überschüssigem Metall M auskristallisiert oder dass man Salze der Elektrolyse oder Hochenergie-Bestrahlung aussetzt. Den „freien“ Elektronen kommen an ihren durch die Kationenumgebung diktierten Orten – ähnlich wie „gebundenen“ Elektronen in Atomen – diskrete Energiezustände zu; sie bilden – da ihre Anregung durch sichtbares Licht erfolgt – „*Farbzentren*“ (F-Zentren) in den betreffenden (farblosen) Salzen. Auch „Rauchquarz“ SiO_2 (*braun*) und „Amethyst“ SiO_2 (*blau*) verdanken ihre Lichtabsorption F-Zentren, welche – grob vereinfachend – auf Sauerstoffanionen O^- mit nur sieben Außenelektronen zurückgehen.

Und zwar leiten sich die betreffenden Quarz-Abarten von SiO_2 durch Ersatz einiger Si^{4+}-Ionen durch Al^{3+} (Rauchquarz) bzw. Fe^{3+} (Amethyst) ab, wobei die fehlenden Kationenladungen durch ebensoviele fehlende Anionenladungen (O^- statt O^{2-}) ausgeglichen werden.

Farbe von Molekülen und Molekülionen

Abgeschlossene Außenelektronenschalen. Moleküle und Molekülionen mit Edelgasschalen der Molekülatome sind – falls die betreffenden Teilchen nur „gebundene" *σ-Elektronenpaare*, jedoch keine „gebundenen" π- oder „freien" n-Elektronenpaare aufweisen – ähnlich wie edelgaskonfigurierte Atome und Atomionen in der Regel farblos, da die Überführung eines Bindungselektrons vom energiearmen σ-Grundzustand in einen energiereichen σ*-Anregungszustand (**σ→σ*-Übergänge**) „nahe" bzw. „ferne" Ultraviolettstrahlung ($\tilde{\nu} = 25000-50000$ bzw. $> 50000\ cm^{-1}$, $\lambda = 400-200$ bzw. < 200 nm), also energiereiches, nicht-sichtbares Licht erfordert. Kleinere Energiequanten (Licht kleinerer Wellenzahlen bzw. größerer Wellenlängen) benötigt man zum „Heben" eines π-Elektrons in einen angeregten π*-Zustand (**π→π*-Übergänge**) sowie eines n-Elektrons in einen σ*- oder π*-Zustand (**n→σ*-** bzw. **n→π*-Übergänge**), weshalb edelgaskonfigurierte Moleküle und Molekülionen mit π- *und/oder n-Elektronenpaaren* vielfach *farbig* sind und somit ein *Bandenspektrum* mit Absorptionen im *sichtbaren* Bereich liefern. In der Tat verdanken zahlreiche *Farbmittel der Natur* (z. B. Blattgrün, roter Blutfarbstoff, Sehpurpur) und der *Industrie* (z. B. Azo-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Polymethinfarbstoffe) ihre *Farbe* sowie ihre Möglichkeit zur *Fluoreszenz* oder *Phosphoreszenz* derartigen π→π*- bzw. n→π*-Übergängen.

Moleküle mit π-Elektronen erscheinen insbesondere dann farbig, wenn deren Nichtmetallatome (z. B. Kohlenstoffatome) abwechselnd durch Einfach- und Doppelbindungen miteinander verknüpft sind, sodass die π-Bindungen („*konjugierte Doppelbindungen*"[37]) im Sinne des auf S. 137 Besprochenen miteinander in eine „mesomere Wechselbeziehung" treten können, z. B.:

$$[{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-} \leftrightarrow {-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}]$$

Mit *wachsender Zahl* konjugierter Mehrfachbindungen verschiebt sich hierbei die π→π*-*Absorptionsbande* der Doppelbindungsmoleküle zunehmend zu *kleineren Wellenzahlen* (größeren Wellenlängen). Beispielsweise sind unter den „Polyenen" $H(-CH{=}CH-)_nH$ die Glieder bis $n = 4$ *farblos* und ab $n = 5$ *farbig* (z. B. $n = 5$: *gelb*; $n = 8$: *orangefarben*; $n = 11$: *rot*; $n = 15$: *violett*). Man bezeichnet hierbei die farbverursachenden Gruppen mit Doppelbindungen wie die Ethylengruppe $>C{=}C<$ oder die weiter unten erwähnte Carbonylgruppe $>C{=}O$, Nitrosylgruppe $-N{=}O$, Azogruppe $-N{=}N-$ als „*Chromophore*"[37], zusätzlich mit den Chromophoren verknüpfte, die Farbwirkung des Chromophors beeinflussende Substituenten wie $-NR_2$, $-OR$, $-CR{=}O$, $-NO_2$ mit freien oder π-Elektronenpaaren als „*Auxochrome*"[37]. Letztere Gruppen bewirken hierbei sowohl eine Farbverschiebung in Richtung längerer bzw. kürzerer Wellenlängen (*bathochrome* bzw. *hypsochrome* Farbverschiebung[37]: gelb ⇄ rot ⇄ blau ⇄ violett) als auch eine Farbintensivierung bzw. -aufhellung (*hyperchromer* bzw. *hypochromer* Effekt[37]).

Moleküle mit n- und π-Elektronen. Der Einbau *einfach gebundener* Nichtmetallatome mit freien Elektronenpaaren in ein edelgaskonfiguriertes Molekül oder Molekülion führt in der Regel zu *keiner Farbe*, es sei denn, das betreffende Atom entstammt wie Iod einer hohen Elementperiode. So sind viele „iodhaltige" Stoffe auch bei Ausschluss zwischenmolekularer Beziehungen (s. u.) aufgrund von n→σ*-Absorption *farbig*. Andererseits wirkt der Einbau *doppelt gebundener* Nichtmetallatome mit freien Elektronenpaaren in edelgaskonfigurierte Moleküle häufig *farbgebend*. Zwar liegt die n→π*-Absorption der als Chromophor dienenden Carbonylgruppe $>C{=}\ddot{O}$ noch im nicht-sichtbaren UV-Bereich ($\tilde{\nu}$ bei ca. $37000\ cm^{-1}$, λ ca. 270 nm), die der Nitrosogruppe $-\ddot{N}{=}\ddot{O}$ oder Azogruppe $-\ddot{N}{=}\ddot{N}-$ (freie Elektronenpaare an jedem Doppelbindungsatom) aber bereits im sichtbaren Bereich. „Nitroso"- und „Azoverbindungen" weisen aus diesem Grunde *prächtige Farben* auf, die sich zudem durch geeignete auxochrome Substituenten beliebig batho- oder hypsochrom verschieben lassen (Näheres vgl. S. 688, 722; vgl. auch das *blassgelbe* „Nitrosoamin" $Me_2\ddot{N}-\ddot{N}{=}\ddot{O}$ (Fig. 65) sowie das *blaue* „Ozon" $:\ddot{O}-\ddot{O}{=}\ddot{O}$).

Unvollständige Außenelektronenschalen ermöglichen nicht nur „freien", sondern auch „gebundenen" Atomen vielfach die Absorption sichtbaren Lichts, sodass Moleküle ohne Edelgaskonfiguration ihrer Atome meistens *farbig* sind. Beispiele bieten etwa die „Radikale" NF_2 (*blau*, S. 703), O_2F (*rot*, S. 481), ClO_2 (*gelb*, S. 482), NO_2 (*braunrot*, S. 713), die „Radikalanionen" O_2^- (*gelb*, S. 508), O_3^- (*rot*, S. 509), S_3^- (*blau*, Farbprinzip des Lapislazuli, S. 557, 940) und das „Radikalkation" S_5^+ (*blau*, S. 556).

[37] coniugatio (lat.) = Vereinigung; chroma (griech.) = Farbe; phoros (griech.) = tragend: auxanein (griech.) = wachsen, verstärken; bathos (griech.) = Tiefe; hypsos (griech.) = Höhe; hypo (griech.) = unterhalb, darunter, weniger als gewöhnlich; hyper (griech.) = über, darüber, mehr als gewöhnlich.

Farbe von Komplexen

Die *charakteristische Farbe* vieler „Übergangsmetallkomplexe" ML_n (vgl. S. 1370, 1372) beruht einerseits auf den weiter oben diskutierten **d→d-Übergängen** *innerhalb eines Metallzentrums M* (vgl. z. B. *violettes* $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, *goldbraunes* $[Co(NH_3)_6]^{3+}$), andererseits auf „*Ladungsübergängen*", d. h. **charge-transfer-(CT-)Übergängen** *zwischen Metallzentrum M und Liganden L* (Näheres vgl. S. 1374). Man unterscheidet hierbei Wechselprozesse der Elektronen e vom Typus $e_{Ligand} \rightarrow e_{Metall}$ („*Ligand→Metall-CT-Übergänge*"), die wie im Falle von hydratisiertem *blutrotem* $[Fe(SCN)_3]$ zu sogenannten „*Metallreduktionsbanden*" im UV-Spektrum führen, und Prozesse vom Typus $e_{Metall} \rightarrow e_{Ligand}$ („*Metall→Ligand-CT-Übergänge*"), die wie im Falle von *rotem* $[Fe(2,2'\text{-Bipyridyl})_3]^{2+}$ „*Metalloxidationsbanden*" verursachen. Enthält ein Komplex wie das *blaue* Ion $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]^-$ („*Berliner Blau*") *unterschiedlich oxidierte Metallzentren*, so kann sich der „charge transfer" darüber hinaus *zwischen zwei Metallzentren M und M'* abspielen („*Metall→Metall-CT-Übergänge*"). Auch das Mineral „Magnetit" $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$ (*schwarz*) und der Edelstein „Saphir" (*blau*), einem Mineral der Zusammensetzung Al_2O_3, in welchem dreiwertiges Aluminium Al^{3+} in kleiner Menge durch Fe^{2+}/Ti^{4+} ersetzt ist, verdanken ihre Farbe solchen Metall→Metall-CT-Übergängen. Schließlich kann ein Elektronentransfer *zwischen zwei Liganden L und L'* in gemischt-koordinierten Komplexen $ML_nL'_m$ erfolgen („*Ligand→Ligand-CT-Übergänge*"), wenn eine Ligandensorte *Elektronendonator*-, die andere Sorte *Elektronenakzeptor*-Eigenschaften aufweist. Hierbei kommt dem Metallzentrum allerdings keine wesentliche Bedeutung zu. Demgemäß beobachtet man derartige CT-Übergänge auch *zwischen zwei Molekülen*, die aufgrund ihres Elektronendonator- und -akzeptor-Charakters über *zwischenmolekulare Bindungen* verknüpft sind. Tatsächlich sind *Donator→Akzeptor-CT-Übergänge* vielfach für die intensiven Farben von Mischungen elektronenliefernder und -aufnehmender Moleküle verantwortlich (z. B. *braune* Lösungen von „Iod" in „Alkohol"; vgl. S. 165).

Farbe von Festkörpern

Als Beispiele farbiger Festkörper (s. dort) wurden weiter oben bereits **Ionenverbindungen** („Salze"; S. 120) besprochen, deren Farben auf eine Anregung *lokalisierter Elektronen* bestimmter Zentren (*Übergangsmetallionen, F-Zentren*) bzw. einen Elektronenübergang zwischen *unterschiedlich oxidierten* Zentren im Festkörper zurückgehen.

Vielfach beruht die Farbe fester Körper wie etwa die der **Metalle** (S. 113) aber auf einer Anregung *nicht-lokalisierter* („*delokalisierter*") *Elektronen*, d. h. Elektronen, die sich als „Elektronengas" innerhalb des ganzen Festkörpers mehr oder weniger frei bewegen (bei den weiter oben besprochenen Teilchen mit konjugierten Doppelbindungen bestand diese freie Beweglichkeit innerhalb der betreffenden Moleküle). Die „delokalisierten" Elektronen der Metalle (um 10^{23} Atome pro cm^3) besetzen dabei paarweise mit entgegengesetztem Spin über den Festkörper delokalisierte Energiezustände (Molekülorbitale; vgl. Atomorbitale S. 332). Ein Metall weist eine *ungeheuer große Zahl* derartiger Zustände auf, wobei die Energieniveaus der einzelnen Zustände *lückenlos übereinander* liegen. Sie bilden ein kontinuierliches, sich über einen bestimmten Energiebereich erstreckendes Band („*Energieband*"), das beim absoluten Temperaturnullpunkt – ausgehend vom energieärmsten Energieniveau – bis zu einer bestimmten Energie („*Fermi-Energie*", „*Fermi-Grenze*"; benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi) mit Elektronen gefüllt ist (vgl. hierzu auch S. 1420). Durch Lichteinwirkung werden die Metallelektronen in einen elektronenleeren Zustand oberhalb der Fermi-Grenze gehoben. Da auch die elektronenleeren Niveaus innerhalb eines weiten Energiebereichs dicht übereinander liegen, kann ein Metall Strahlung jeder Wellenlänge absorbieren und wieder emittieren. Letzterer Vorgang verleiht ihm seinen typischen *silberigen* Glanz. Dass hiervon abweichend Cu und Au *farbig* sind, beruht wohl darauf, dass die Zahl der Zustände vergleichbaren Energieinhalts („*Zustandsdichte*") oberhalb der Fermi-Grenze unterschiedlich ist, womit Licht unterschiedlicher Wellenlängenbereiche unterschiedlich stark absorbiert und wieder emittiert wird (vgl. bzgl. Gold auch S. 1471).

Hochmolekulare **Atomverbindungen** (S. 131) weisen statt eines „breiten" zwei oder mehrere „schmälere", durch „*Energielücken*" („*Bandlücken*") getrennte Bänder auf. Die energieärmeren Bänder („*Valenzbänder*") sind vollständig mit Elektronen besetzt, die energiereicheren Bänder („*Leitungsbänder*") leer. Im Falle von „Diamant" C_x beträgt der Abstand zwischen dem elektronenbesetzten und -unbesetzten Band 5.4 eV ≙ 43600 cm^{-1}. Somit benötigt man zur Anregung der Diamantelektronen unsichtbares „Röntgenlicht"; Diamant ist *farblos*.

Festkörper aus dem *Übergangsbereich zwischen Metallen* und *Atom-* bzw. *Ionenverbindungen* (**Halbleiter**, S. 148) weisen ebenfalls Energiebänder auf. Diese sind aber durch vergleichsweise *kleine Lücken* voneinander getrennt, sodass die betreffenden Stoffe häufig bereits mit *sichtbarem Licht* in Wechselwirkung treten („Heben" eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband). Ist der Bandabstand $< 12500\ cm^{-1}$ (< 1.6 eV), so absorbiert der Halbleiter das gesamte sichtbare Licht und erscheint – falls er das absorbierte Licht wieder vollständig im gleichen Wellenzahlenbereich emittiert – *metallisch glänzend* (z. B. Si_x: Bandabstand 1.09 eV; vgl. S. 1420), ansonsten *schwarz* (z. B. CdTe: Bandabstand 1.6 eV). Ent-

spricht andererseits der Bandabstand des Halbleiters der Energie sichtbaren Lichts (ca. 12500–25000 cm^{-1} = 1.6–3.1 eV), so erscheint er *farbig* wie z.B. *gelbes* CdS („Cadmiumgelb"; Bandabstand 2.6 eV), *rotes* HgS („Zinnober"; Bandabstand 2.1 eV). Man beschreibt die farbgebende Absorption von Halbleitern MX_n wie CdS, CdSe, HgS häufig einfach als „*charge-transfer-Übergänge*" zwischen M und X (vgl. weiter oben sowie S. 1374).

Ein „*farbloser*" *Halbleiter* (Bandabstand > 25000 cm^{-1}; > 3.1 eV) lässt sich durch Ersatz einiger seiner Atome durch außenelektronenärmere oder -reichere Fremdatome („*Dotierung*") „*farbig machen*", falls die Energieniveaus der fehlenden oder überschüssigen Fremdatomelektronen in der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleiters liegen. Es werden dann Elektronenübergänge vom Valenzband in leere Fremdatomzustände oder von Fremdatomelektronen in das leere Leitungsband möglich (vgl. S. 1424). Beispielsweise erscheint Boratom-dotierter Diamant *blau* („*Wittelsbacher Diamant*" der Bayerischen Krone), Stickstoffatom-dotierter Diamant *gelb-grün* („*Tiffany-Diamant*").

3 Laser und Anwendungen[38,39]

Zum *Betrieb eines* **Lasers** können chemische Stoffe wie etwa die in Fig. 67 wiedergegebenen Elemente und Verbindungen als aktives „*Lasermedium*" dienen. Wegen der *großen Bedeutung* der Laser-Technik u.a. für die Werkstoffbearbeitung, Medizin, Messtechnik, Datenübertragung oder Informationstechnik sei nachfolgend kurz auf *Funktionsweisen* und *Anwendungsbereiche* der Laser eingegangen.

Allgemeines. Ein *Laser* stellt einen *Energieumwandler* dar, der *niederwertige* (ungeordnete, entropiereiche) eingespeiste *thermische, optische, elektrische* oder *chemische Energie* unter Energieverlust in *hochwertige* (wohlgeordnete, entropiearme) *Strahlungsenergie* hoher Dichte umwandelt (engl. **l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation; Abkürzung: „Laser")[38]. Die als „*Lichtverstärkung*" (**stimulierte Emission**)[40] bezeichnete Energieumwandlung beruht darauf, dass im Laser *angeregte Atome, Ionen* oder *Moleküle* M* in sehr *hoher Konzentration* durch ein *spontan gebildetes*[40], den Laser mit Lichtgeschwindigkeit durchlaufendes Photon (vgl. Fig. 66a) zur (praktisch) *gleichzeitigen Abgabe von Photonen* veranlasst werden, wobei die zusätzlich gebildeten Photonen in ihrer Energie, Ausbreitungsrichtung sowie Phase

[38] **Literatur.** W.J. Jones: „*Lasers*", Quart. Rev. **23** (1969) 73–57; U. Schindewolf: „*Der Laser und seine Anwendungen in der Chemie*", Chemie in unserer Zeit **6** (1972) 17–26; K.L. Kompa: „*Chemical Lasers*", Topics Curr. Chem. **37** (1973) 1–92; A. Beu-Shaul, Y. Haas, K.L. Kompa, R.D. Levine: „*Lasers and Chemical Change*", Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981; W. Brunner, K. Junge: „*Lasertechnik – Eine Einführung*", Hüthig, Heidelberg 1982; K. Kleinermanns, J. Wolfram: „*Laser in der Chemie – wo stehen wir heute?*", Angew. Chem. **94** (1987) 38–58; Int. Ed. **26** (1987) 38; F. Kneubühl, M. Sigrist: „*Laser*", Teubner, Stuttgart 1988; A. Müller: „*Laser in der Chemie*", Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 280–291; Ullmann (5. Aufl.): „*Lasers*", **A15** (1990) 165–181; S. Georgiou, F. Hillenkamp (Hrsg.): „*Laser Ablation of Molecular Substrates*", Chem. Rev. **103** (2003) 317–644; N.E. Henriksen: „*Laser control of chemical reactions*", Chem. Soc. Rev. **31** (2002) 37–42.

[39] **Geschichtliches.** Die Idee des Lasers ist alt. Bereits 1917 findet sich in einer Arbeit von Albert Einstein über die *Natur der elektromagnetischen Strahlung* eine Beschreibung der drei relevanten optischen Übergänge zwischen atomaren bzw. molekularen Energieniveaus: „*Absorption*", „*Spontane Emission*", „*Stimulierte Emission*" (vgl. Anm.[43)]). Die für das Laserphänomen verantwortliche stimulierte Emission wurde erstmals von Ch.H. Townes (Nobelpreis 1964) im Jahre 1954 in Form eines **Masers** („*Ammoniak-Maser*") zur *Verstärkung von Mikrowellen* eingesetzt (**m**icrowave **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation) und von T. Maiman im Jahre 1960 in Form eines **Lasers** („*Rubin-Laser*"; erster „*Festkörper-Laser*") zur *Verstärkung von sichtbarem Licht* praktisch genutzt. In der Folgezeit entwickelten u.A. A. Javan, W. Bennett, D. Herriot 1961 den ersten „*Gas-Laser*" (He/Ne-Laser), R. Hall 1962 den ersten „*Halbleiter-Laser*" (Dioden-Laser), J.V.V. Kasper, G.C. Pimentel 1964 und 1965 die ersten „*chemischen Laser*" (Iod- bzw. Wasserstoff/Chlor-Laser). Bezüglich CO_2- und HF-Laser vgl. oben.

[40] Wie auf S. 100 ausgeführt, wird ein chemischer Stoff durch **Absorption** von elektromagnetischer Strahlung in Form von *Photonen* geeigneter Energie in einen rotations-, schwingungs- oder elektronisch-*angeregten Zustand* übergeführt. Letzterer, auch durch Einwirkung thermischer, elektrischer oder chemischer Energie erreichbare Zustand kann ohne äußere Energieeinwirkung unter **spontaner Emission** eines Photons in irgendeine Raumrichtung nach 10^{-9} s („*Fluoreszenz*") bis 10^{-4} s und länger („*Phosphoreszenz*") in den Grundzustand oder einen anderen energieärmeren Zustand „zurückfallen" (vgl. Glühlampen, Gasentladungslampen). Das emittierte Photon vermag seinerseits eine **stimulierte Emission** (s.o.) auszulösen. Damit die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission größer als die für die spontane Emission ist (zunehmend schwerer für zunehmend kurzwelligeres Licht erreichbar), muss der angeregte Zustand deutlich stärker als der weniger oder nicht angeregte Zustand „besetzt" sein („*Populationsinversion*").

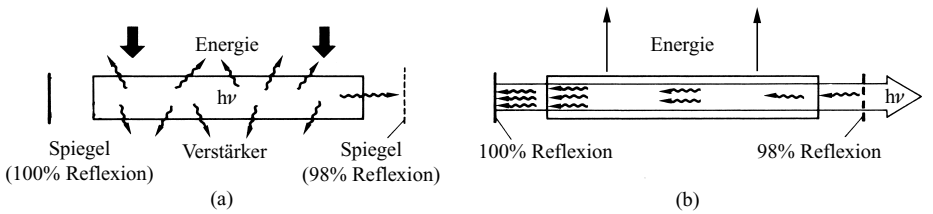


Fig. 66 Aufbau und Wirkungsweise eines Lasers: (a) Spontane Lichtemission. (b) Stimulierte Lichtemission (die durch die Spiegel reflektierten, gem. (a) gebildeten Photonen werden verstärkt).

mit dem einlaufenden Photon übereinstimmen („*kohärente Strahlung*“) und ihrerseits die Abgabe weiterer Photonen auslösen können (vgl. Fig. 66b):

$$h\nu + n\mathrm{M}^* \rightarrow (n+1)\,h\nu + n\,\mathrm{M}.$$

Um die im Lasermedium gespeicherte Energie vollständig zu gewinnen, ist es in der Regel erforderlich, dass die gebildeten Photonen dieses Medium mehrmals durchlaufen, ehe sie den Verstärker verlassen. Dies erreicht man durch zwei *Endspiegel* (optische „*Resonatoren*“), von denen einer nicht-, der andere teildurchlässig ist (vgl. Fig. 66b). Die Lichtverstärkung erfolgt naturgemäß nur so lange, wie die Stoffanregung durch gepulste oder stetige Energiezufuhr von außen („*Pumpen*“ des Lasers) aufrecht erhalten wird. Demgemäß können Laser, deren wichtigste Typen in Fig. 67 zusammengefasst sind, sowohl im *Puls*-, als auch im *Dauerbetrieb* arbeiten.

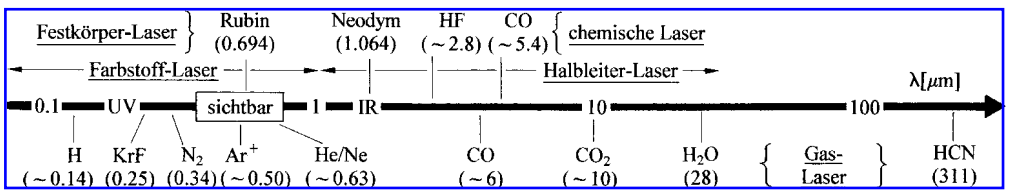


Fig. 67 Wichtige Lasermedien und Lasertypen (1 μm ≙ 1.25 eV; in Klammern jeweils Laseremission in μm; mittlerer Wert bei mehreren Emissionen)[41].

Als Beispiele für Laser sollen nachfolgend der *Kohlendioxid*-, der *Rubin*- und der *Fluorwasserstoff-Laser* stellvertretend für „*Gas*-“, „*Festkörper*-“ und „*chemische Laser*“ eingehender besprochen werden. Bezüglich weiterer, mit Leistungen im Bereich 10^{-6} bis 10^{12} Watt arbeitender Lasertypen vgl. Fig. 67 und Anm.[41].

[41] **Excimer-** und **Exciplex-Laser** (Untergruppe der Gas-Laser): Durch Gasentladung werden aus Teilchen A oder A + B Moleküle AA* bzw. AB* erzeugt, die nur im angeregten Zustand existieren (excimer von engl. *exci*ted dim*er* = angeregtes Dimeres; exciplex von engl. *exci*ted com*plex* = angeregter Komplex). Der Übergang AA* bzw. AB* → A + A + hν bzw. A + B + hν ist stimulierbar (stimulierte UV-Emissionen für $(F_2)^*_2$/ArF*/KrCl*/KrF*/XeCl*/XeF* = 0.157/0.193/0.222/0.248/0.308/0.351 μm). – **Edelgasionen-Laser** (Untergruppe der Gas-Laser): Bildung angeregter Edelgasionen durch Gasentladung. Stimulierte Emissionen für Edelgasion* → Edelgasion + hν im sichtbaren und UV-Bereich. – **Helium-Neon-Laser** (Untergruppe der Gas-Laser): Die stimulierten Emissionen stammen von angeregtem Neon (Ne* → Ne + hν), das durch gasentladungsangeregtes Helium über einen Energietransfer (He* + Ne → He + Ne*) gebildet wird. – **Farbstoff-Laser**: Gelöste organische Farbstoffe werden durch Bestrahlung mit UV- oder Laserlicht in angeregte Singulett-Zustände übergeführt, die durch stimulierte Emission in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. – **Halbleiter-Laser** („*Dioden-Laser*“): Die Funktion beruht auf einer stimulierten Emission von Photonen im Zuge der durch elektrischen Strom erzeugten Elektronen-Loch-Paare in np-Halbleiterdioden.

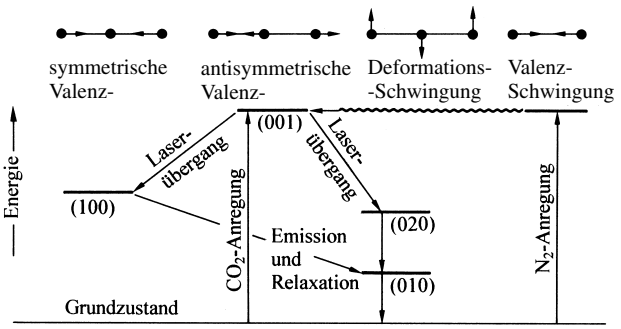


Fig. 68 Veranschaulichung der Laserwirkung von CO_2-Gas (nicht maßstabsgerecht) sowie der Energiespeicherwirkung von N_2-Gas (●–●–● = CO_2; ●–● = N_2).

Kohlendioxid-Laser. Die *Funktion* des von C.K.N. Patel 1963 entdeckten[39] *CO_2-Lasers* beruht darauf, dass bei *elektrischer Entladung* von CO_2-Gas durch Elektronenstoß eine Überbesetzung des vergleichsweise langlebigen Zustands der antisymmetrischen Valenzschwingung (001) gegenüber dem Zustand der symmetrischen Valenzschwingung (100) und dem des ersten Obertons der Deformationsschwingung (020) auftritt (vgl. Fig. 68). Die durch stimulierte Emissionen („*Laserübergänge*") erreichbaren Zustände 100 und 020 (IR-Licht der Wellenlängen 10.6 bzw. 9.6 μm) werden durch spontane Strahlung oder Relaxation über den Zustand 010 der Deformationsschwingung rasch abgebaut. Durch stoßinduzierte Energieübertragung mit beigemischtem Stickstoff kann die Überbesetzung des 001-Zustands zudem noch erhöht werden. Das N_2-Molekül wird nämlich unter den Bedingungen der elektrischen Entladung selbst schwingungsangeregt und kann so (da es als Molekül mit Inversionszentrum nicht unter Abstrahlung in den Grundzustand übergehen darf) als Energiespeicher dienen, der den CO_2-Schwingungszustand 001 durch Energietransfer „auffüllt". In ähnlicher Weise wie der CO_2-Laser funktionieren andere „*Gas-Laser*" (vgl. Fig. 67).

Rubin-Laser. Die *Funktion* des von T. Maiman 1960 entdeckten *Rubinlasers* (Rubin = Korund Al_2O_3, in welchem rund 0.05 Gew.-% Al^{3+} durch Cr^{3+} ersetzt sind; vgl. S. 1575) beruht darauf, dass Cr^{3+}-Ionen ($^4A_{2g}$-Grundzustand im oktaedrischen Feld von sechs O^{2-}-Ionen) bei Bestrahlung mit *blauem* bzw. *grünem Pumplicht* (Wellenlängen um 0.40 bzw. 0.55 μm) in den angeregten $^4F_1$- bzw. $^4F_2$-Zustand übergehen (bezüglich der Zustandssymbole vgl. S. 96f und Anm.[21] auf S. 1371). Beide Zustände wandeln sich rasch – u.a. durch Abgabe von IR-Quanten – in den *metastabilen*, d.h. langlebigen ^2E_g-Zustand um – der seinerseits durch *stimulierte Emission* („*Laserübergang*") in den $^4A_{2g}$-Grundzustand zurückgeführt werden kann. Man bewerkstelligt das *optische Pumpen* des Rubin-Lasers mit einer Blitzlichtlampe, die um den Rubinstab gewickelt ist, d.h. man arbeitet im Pulsbetrieb. In ähnlicher Weise wie der Rubin-Laser funktioniert der Neodym-Laser, ein weiterer wichtiger „*Festkörper-Laser*". Meist nutzt man den *Nd-YAG-Laser* (Ersatz von ~1% Y^{3+} in **Y**ttrium-**A**luminium-**G**ranat $Y_3Al_5O_{12}$ = YAG durch Nd^{3+}), ferner den *Nd-Glas-Laser* (Nd^{3+} in Silicat- oder Phosphatgläsern als Wirtsmaterial).

Fluorwasserstoff-Laser. Die *Funktion* des von K. Kompa und G.C. Pimentel 1965 entdeckten *Fluorwasserstoff-Lasers* beruht auf der Umsetzung von *Wasserstoffatomen* mit *Fluormolekülen* (oder anderen Fluorverbindungen), die gemäß $H + F_2 \rightarrow HF^* + F$ und $F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ zu schwingungsangeregten HF-Molekülen führt (Population der Valenzschwingungsniveaus 0/1/2/3 bei ersterer Reaktion rund 1 : 2 : 10 : 4). Die Besetzungsinversion der Schwingungsniveaus gibt Anlass zur Abstrahlung von Laserenergie im Wellenlängenbereich 2.7–2.9 μm. Der HF-Laser wird in der Weise betrieben, dass man wasserstoffatomhaltiges Gas (H wird durch Gasentladung erzeugt) und F_2-Gas unabhängig voneinander in den Laserverstärker leitet, wobei es in der Mischzone zur Bildung von HF* kommt. Der – sowohl im Dauer- als auch Pulsbetrieb arbeitende – HF-Laser zählt angesichts seiner hohen Strahlungsausbeute und angesichts der Vorteile einer chemischen Energiespeicherung zu den stärksten bisher bekannten Laserquellen.

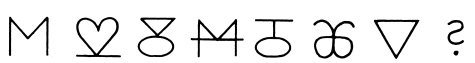
Dem HF-Laser analog arbeiten der *HCl-* und *HBr-Laser* (Emissionen 3.0 bzw. 4.3 μm). Als weitere wichtige „*chemische Laser*" seien der *Iod-Laser* (Bildung angeregter Atome I* durch UV-Photodissotiation z.B. von CF_3I; stimulierter Übergang $I^* \rightarrow I + h\nu$) und der *Kohlenoxid-Laser* genannt (Bildung schwingungsangeregter Moleküle CO* u.a. durch Photolyse von CS_2/O_2-Gemischen; $CS_2 \rightarrow CS + S$; $S + O_2 \rightarrow SO + O$; $CS + O \rightarrow CO^* + S$; stimulierter Übergang $CO^* \rightarrow CO + h\nu$).

Anwendungen der Laser. Im Bereich der Materialbearbeitung eignet sich die Lasertechnik zum *Bohren, Fräsen, Schneiden, Schweissen* hochschmelzender Materialien (selbst cm-dicker Stahlplatten) sowie für filigrane Arbeiten auf elektronischen Mikrochips (Einsatz insbesondere von CO_2- und YAG-Lasern). In der Medizin nutzt man Laserstrahlen (Einsatz insbesondere von Festkörperlasern) zum *Schneiden*

von Gewebe (u. a. Warzen- oder Melanomentfernung von der Haut; Abtragen von Karzinomen im gynäkologischen sowie Hals-, Nasen-, Ohren-, Magen- und Darmbereich; Rekanalisierung von Arterien) und zum *Verschweißen von Gewebe* (u. a. Fixierung der Augennetzhaut, Verschließen von Blutadern). Des weiteren nutzt man Laser in der *Messtechnik* (Einsatz insbesondere von kleinen Gas- und Festkörperlasern, z. B. He/Ne-Lasern) und zwar im *Baugewerbe* (u. a. Ausrichten, Entfernungsmessungen), in *Flugzeugen* (u. a. Messung von Drehbewegungen), in der *Geologie* (u. a. Messung der Drift von Erdkrustenschollen, der Höhe von Bergen, der Tiefe des Meeres), in der *Astronomie* (u. a. Bestimmung von Planetenabständen) und der *Kristallographie* (Bestimmung von Gitterabständen). Auch beim *Militär* bedient man sich der Lasertechnik (z. B. Steuerung von Bomben oder Raketen entlang eines auf ein Objekt gerichteten Laserstrahls). Wichtig ist schließlich der Einsatz von Lasern in der *Datenübertragung* (Lichtleitfasern erlauben eine Übertragung von mehr Daten pro Zeiteinheit als herkömmliche Kupferkabel) und der *Informationstechnik* (Ablesen der CD-Platten oder des Strichmusters auf Verkaufsartikeln). In beiden Fällen setzt man bevorzugt Diodenlaser ein. Besonders interessant erscheint die Verwendung von Lasern als Energiequelle in der *Chemie* (Einsatz insbesondere von Exciplex- und Festkörperlasern). Die geringe Entropie von Laserlicht lässt erwarten, dass laserinduzierte chemische Reaktionen zu Produkten führen könnten, deren Bildung mit einem geringen Entropieumsatz verbunden ist. Diesbezügliche Studien stellen derzeit eine große Herausforderung der Laserchemie dar.

4 Molekülsymmetrie[42]

Die Frage[43] nach der Gestalt des Symbols, das – folgerichtig – an achter Stelle der Reihe



stehen müsste, lässt sich über eine Betrachtung der **Symmetrie**[44], welche den wiedergegebenen *sieben Symbolen* innewohnt, leicht lösen: durch jedes Zeichen verläuft in der Mitte von oben nach unten eine *Ebene*, an der sich die beiden Hälften jedes einzelnen Symbols *spiegeln*. Die „rechte" Hälfte entspricht – der Reihe nach – den Zahlen 1 2 3 4 5 6 7 , die „linke" Hälfte den Spiegelbildern dieser Zahlen. Somit hat das *achte Symbol* der Reihe das Aussehen 8.

Die Symmetrie stellt eine in der Natur und der Kunst weit verbreitete Erscheinung dar, bei der man *im alltäglichen Leben* an regelmäßige Formen, angenehme Proportionen, harmonische Anordnungen, periodische Wiederholungen denkt. Im *naturwissenschaftlichen Sinne* verbindet man mit dem Begriff Symmetrie andererseits die Möglichkeit, *Objekte* (Moleküle, Kristallbausteine usw.) oder *Bewegungsformen* (Molekülschwingungen, Elektronenbahnen) durch geeignete „*Symmetrieoperationen*" *zur Deckung zu bringen* (s. u.). Ähnlich wie für das oben angeschnittene Zahlenproblem sind hierbei Symmetriebetrachtungen auch für die Lösung naturwissenschaftlicher Fragestellungen äußerst hilfreich und tragen etwa in der Chemie zum *Verständnis der Eigenschaften und des Verhaltens von Verbindungen* wesentlich bei. Nachfolgend sei deshalb im Zusammenhang mit dem Bau der Moleküle – dem Leitthema dieses Kapitels VI – auf die *Molekülsymmetrie* eingegangen. Letztere dokumentiert sich in *Symmetrieelementen* und *-operationen* und wird durch die sogenannten „*Punktgruppen*" (s. u.) zum Ausdruck gebracht (die mathematische Behandlung von Symmetrieoperationen ist Gegenstand der **Gruppentheorie**).

---

[42] **Literatur.** F. A. Cotton: „*Chemical Applications of Group Theory*", 2. Aufl. Wiley, New York 1971; J. P. Fackler jr.: „*Symmetry in Coordination Chemistry*", Academic Press, New York 1971; M. Orchin, H. H. Jaffé: „*Symmetry, Orbitals and Spectra*", Wiley New York 1971; P. B. Dorain: „*Symmetrie und anorganische Strukturchemie*", Vieweg, Braunschweig 1972; W. E. Hatfield, W. E. Parker: „*Symmetry in Chemical Bonding and Structure*", Merrill, Columbus, Ohio 1974; J. M. Hollas: „*Die Symmetrie von Molekülen*", Walter de Gruyter, Berlin, New York 1975.

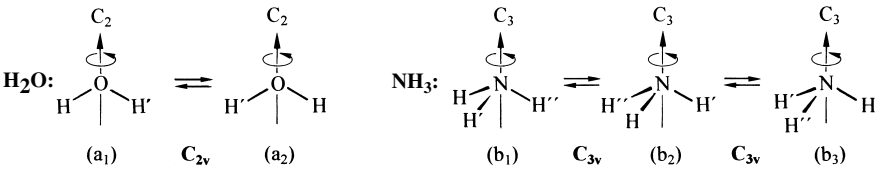
[43] Gestellt im Rahmen einer Aufnahmeprüfung der Akademie in London.

[44] symmetria (griech.) = Gleichmaß; – C von cycle (engl.) = Zyclus, Kreislauf, Umlauf; – S von Spiegelachse; – i von Inversion; – σ von Spiegelebene; – m von mirror (engl.) = Spiegel; – E bzw. I von equivalence, identity (engl.) = Gleichwertigkeit, Gleichheit.

4.1 Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen

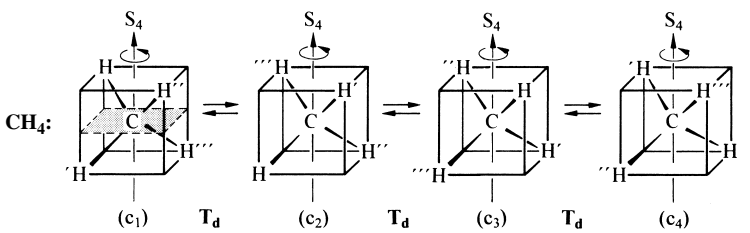
Unter einer **Symmetrieoperation** („*Deckoperation*“) versteht man einen Vorgang wie etwa das oben erwähnte „Spiegeln“, durch den gleichartige Objekte so ineinander übergeführt werden, dass deren *Ausgangs- und Endlage nicht zu unterscheiden* („*deckungsgleich*“) sind. **Symmetrieelemente** (z. B. die „Spiegelebene“ im Falle des Spiegelns) schreiben hierbei vor, wie die betreffenden Symmetrieoperationen ausgeführt werden sollen. Es lässt sich zeigen, dass zur Klassifizierung der Molekülsymmetrie nur zwei grundlegende Symmetrieelemente berücksichtigt werden müssen: „*Drehachsen*“ („*Symmetrieachsen*“; Symbol: C^{44}; zugehörige Operationen: „*Drehungen*“) und „*Drehspiegelachsen*“ (Symbol: S^{44}; zugehörige Operationen: „*Drehspiegelungen*“).

Beispielsweise enthalten die Moleküle „Wasser“ und „Ammoniak“ **Drehachsen** des Typs C_2 bzw. C_3, welche in nachfolgenden Formelbildern (a) und (b) durch Pfeile symbolisiert sind:



Nach Drehung der Moleküle um 180° (H_2O) bzw. um 120° (NH_3) um die betreffenden Achsen nehmen alle Molekülatome Positionen ein, die mit der Ausgangsposition deckungsgleich sind. Demgemäß unterscheiden sich die Formelbilder (a_1) und (a_2) bzw. (b_1), (b_2) und (b_3) nur in der – nicht realen – „Nummerierung“ der Wasserstoffatome. Würde man während des Drehvorgangs die Augen schließen, so wüsste man nach Wiederöffnen der Augen nicht, ob die Drehung tatsächlich ausgeführt wurde oder nicht. Da nach zweimaliger Drehung von Wasser um 180° bzw. nach dreimaliger Drehung von Ammoniak um 120° wieder die Ausgangsposition hinsichtlich der Wasserstoffnummerierung erreicht wird, spricht man im Falle der betreffenden Symmetrieachsen von einer „zweizähligen“ bzw. „dreizähligen“ Drehachse (Symbole: C_2, C_3). Ganz allgemein heißt das Symmetrieelement der Drehung ***n*-zählige Drehachse C_n** (n = *Ordnung* der Rotation). *Die Symmetrieoperation C_n^m besteht in einer m-maligen Drehung eines Objektes um den Winkel 360°/n*, wobei nach $m = n$ Drehschritten die jeweilige Ausgangsposition des Objekts erreicht wird. Ein Spezialfall der Drehung stellt die *einzählige Drehung* C_1^1 dar, der als Symmetrieelement die **Identität E^{44}** (auch mit I^{44} bezeichnet) zugeordnet wird; sie kommt als „Pseudooperation“ jedem Objekt zu und führt letztendlich zu keiner Atomvertauschung in Molekülen ($C_1^1 = C_n^n = E$).

Das Molekül „Methan“ enthält andererseits drei Drehspiegelachsen S_4, die in Richtung der HCH-Winkelhalbierenden verlaufen (im Formelbild c ist *eine* derartige Achse eingezeichnet; die beiden *anderen* Achsen verlaufen durch die Mitte der vorderen und hinteren bzw. linken und rechten Würfelfläche):



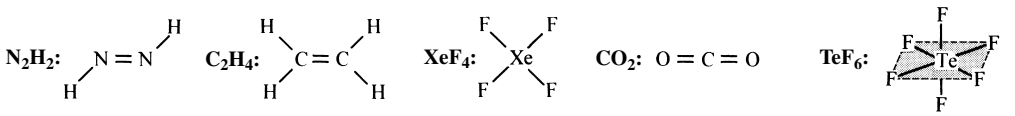
Nach Drehung des Moleküls um 90° bei *gleichzeitiger* Spiegelung an einer senkrecht zur Drehspiegelachse durch das zentrale Kohlenstoffatom verlaufenden Ebene (nur im Formelbild c_1 wiedergegeben) nehmen wiederum alle Molekülatome äquivalente Positionen ein, wobei

hier nach viermaliger Wiederholung dieser Drehspiegelung die Molekülausgangsposition erreicht wird (charakterisiert durch den Index 4 am Symmetriesymbol S). Allgemein heißt das Symmetrieelement der Drehspiegelung ***n*-zählige Drehspiegelachse S_n**. *Die Symmetrieoperation S_n^m besteht in einer m-maligen Drehspiegelung eines Objekts um den Winkel 360°/n*, wobei nach $m = n$ Drehspiegelschritten die jeweilige Ausgangsposition des Objekts erreicht wird. (Die kombinierte Operation S_n^m kann hierbei sowohl im Sinne „*Drehung, dann Spiegelung*", als auch im umgekehrten Sinne „*Spiegelung, dann Drehung*" ausgeführt werden.)

Spezialfälle der Drehspiegelung sind die *ein-* und *zweizähligen Drehspiegelungen* S_1^1 und S_2^1, deren zugehörige Symmetrieelemente als **Spiegelebene** („*Symmetrieebene*") **σ** und **Inversionszentrum** („*Symmetriezentrum*") **i** bezeichnet werden.[44]

Durch einmalige „*Spiegelung*" σ^m ($m = 1$) werden Molekülatome auf der einen Seite einer durch ein Molekül verlaufenden Spiegelebene in entsprechende Atome auf der anderen Seite dieser Ebene übergeführt, während Atome, die auf der Spiegelebene liegen, in sich selbst übergehen. Zweimalige Spiegelung σ^m ($m = 2$) führt zur Ausgangsposition des Objekts zurück ($\sigma^2 = E$). Das „Wasser" (a) enthält z. B. zwei Spiegelebenen, nämlich die durch die Molekülatome festgelegte Ebene sowie die senkrecht zu dieser „Molekülebene" in Richtung der HOH-Winkelhalbierenden verlaufende Ebene. „Ammoniak" (b) weist drei Spiegelebenen auf; sie erstrecken sich jeweils in Richtung einer NH-Bindung und der Winkelhalbierenden der beiden anderen NH-Bindungen. Dem „Methan" (c) liegen schließlich sogar 6 Spiegelebenen zugrunde. Bezieht man sich hierbei auf den Würfel des Formelbildes (c), so spannen sich letztere in Richtung der Flächendiagonalen auf (jeweils 2 gegenüberliegende Diagonalen der insgesamt 12 Flächendiagonalen eines Würfels liegen auf der gleichen Ebene).

Die „*Inversion*" stellt andererseits eine Spiegelung an einem Symmetriezentrum dar; durch einmalige Inversion i^m ($m = 1$) werden Molekülatome in Richtung des in der Molekülmitte lokalisierten Inversionszentrums auf die andere Seite befördert, wobei der Abstand zum Zentrum in Ausgangs- und Endposition der invertierten Atome gleich groß ist. Zweimalige Inversion i^m ($m = 2$) führt zur Ausgangsposition des Objekts zurück ($i^2 = E$). Ersichtlicherweise besitzen Wasser (a), Ammoniak (b) und Methan (c) kein Inversionszentrum. Symmetriezentren kommen aber den nachfolgend wiedergegebenen Molekülen „*trans*-Diimin" (d), „Ethylen" (e), „Xenontetrafluorid" (f), „Kohlendioxid" (g) und „Tellurhexafluorid" (h) zu:



C_{2h} (d) **D_{2h}** (e) **D_{4h}** (f) **$D_{\infty h}$** (g) **O_h** (h)

4.2 Punktgruppen

Wie oben bereits angedeutet wurde und aus den Formelbildern (a)–(h) hervorgeht, besitzen Moleküle häufig nicht nur ein, sondern *mehrere Symmetrieelemente*. Beispielsweise enthält „Methan" (c) 3 vierzählige Drehspiegelachsen (jeweils in Richtung der HCH-Winkelhalbierenden), 6 Spiegelebenen (alle durch ein C- und zwei H-Atome gebildete Ebenen) sowie 4 dreizählige Drehachsen (jeweils in Richtung der CH-Bindungen). Je mehr Symmetrieelemente einem Molekül zukommen, desto *symmetrischer* ist es. Demgemäß wächst etwa die Symmetrie in Richtung H_2O (C_2, $2\sigma_v$), NH_3 (C_3, $3\sigma_v$), CH_4 ($3S_4$, $4C_3$, $6\sigma_v$). Der komplette Satz aller Symmetrieelemente bzw. -operationen eines Moleküls (*Ordnung* der Gruppe) stellt dann dessen **Punktgruppe** („*Symmetriegruppe*") dar, charakterisiert durch eines der nachfolgend wiedergegebenen **Punktgruppensymbole** (bezüglich einiger Punktgruppensymbole, zugehöriger Symmetrieelemente sowie Verbindungsbeispiele vgl. Tab. 24, erste, vierte und fünfte Spalte):

C_n	C_{nv}	C_{nh}	D_n	D_{nh}	S_n	$S_{nv} \triangleq D_{\frac{n}{2}d}$	($n = 1, 2, 3 \ldots \infty$)
T	T_d	T_h	O	O_h	I	I_h	K_h

Der Begriff Punktgruppe geht darauf zurück, dass sich die Symmetrieelemente in der Regel in einem Punkt schneiden bzw. dass bei Ausführung aller Symmetrieoperationen eines Moleküls mindestens ein Punkt unberührt bleibt (der betreffende Punkt ist identisch mit dem *Molekülschwerpunkt*). Die einzelnen Punktgruppensymbole resultieren andererseits aus einer Aneinanderreihung von Symmetrieelementen, die voneinander unabhängig sind.

Tab. 24 Punktgruppen einiger Moleküle.

Punktgruppen Schoenflies/International		**Zähligkeit**	**Symmetrieelemente** (außer E)	**Beispiele** (für Strukturen vgl. einschlägige Kap.)
$\mathbf{C_1}$	1	1	C_1	CHFClBr, POFClBr, SiFClBrI
$\mathbf{C_2}$ ($\equiv \mathbf{D_1}$)	2	2	C_2	H_2O_2, N_2H_4, *gauche*-$CHCl_2$–$CHCl_2$
$\mathbf{C_3}$	3	3	C_3	*sym*-P_7H_3 $[Co(pn)_3]^{3+}$
$\mathbf{C_4}$	4	4	C_4	–
$\mathbf{C_6}$	6	6	C_6	–
$\mathbf{C_s} \equiv \mathbf{S_1}$	$m \equiv \bar{2}$	2	σ	HOCl, SO_2FCl, BFClBr
$\mathbf{C_{2v}}$ ($\equiv \mathbf{D_{1h}}$)	2 mm	4	C_2, $2\sigma_v$	H_2O, *cis*-N_2H_2, ClF_3, SF_4, *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $B_{10}H_{14}$
$\mathbf{C_{3v}}$	3 m	6	c_3, $3\sigma_v$	NH_3, PCl_3, $CHCl_3$, NSF_3, XeO_3, $[Cr(C_6H_6)(CO)_3]$, P_4S_3
$\mathbf{C_{4v}}$	4 mm	8	C_4, $4\sigma_v$	BrF_5, IF_5, $SClF_5$, $XeOF_4$
$\mathbf{C_{5v}}$		10	C_5, $5\sigma_v$	$[Ni(C_5H_5)(NO)]$
$\mathbf{C_{6v}}$	6mm	12	C_6, $6\sigma_v$	$[Cr(C_6H_6)(C_6Me_6)]$
$\mathbf{C_{\infty v}}$		∞	C_∞, $\infty\sigma_v$	CO, NO, HCN, COS
$\mathbf{C_i} \equiv \mathbf{S_2}$	$\bar{1}$	2	$S_2 \equiv i$	CHClF–CHClF (antiperiplanar)
$\mathbf{S_4}$	$\bar{4}$	4	S_4, C_2	*cyclo*-$B_4N_4Cl_4R_4$, $C(OMe)_4$, $Ti(NMe_2)_4$
$\mathbf{S_6}$	$\bar{3}$	6	S_6, C_3	–
$\mathbf{C_{2h}} \equiv \left.\begin{matrix}\mathbf{D_{1d}}\\ \mathbf{S_{2v}}\end{matrix}\right\}$	2/m	4	C_2, σ_h, i	*trans*-N_2H_2, *trans*-$CHCl=CHCl$
$\mathbf{C_{3h}} \equiv \mathbf{S_3}$	$3/m \equiv \bar{6}$	6	C_3, σ_h	$B(OH)_3$
$\mathbf{C_{4h}}$	4/m	8	C_4, σ_h, i	$[Re_2(\mu\text{–}\eta^2\text{-}SO_4)_4]$
$\mathbf{C_{6h}}$	6/m	12	C_6, σ_h, i	–
$\mathbf{D_2} \equiv \mathbf{S_{1v}}$	222	4	$3C_2$	$[Mo(CO_3)_4]^{4-}$, $[MO(C_2O_4)_4]^{4-}$
$\mathbf{D_3}$	32	6	C_3, $3C_2$	$[Co(en)_3]^{3+}$, P_{11}^{3-}
$\mathbf{D_4}$	422	8	C_4, $4C_2$	–
$\mathbf{D_6}$	62	12	C_6, $6C_2$	–
$\mathbf{D_{2d}} \equiv \mathbf{S_{4v}}$	$\bar{4}2$ m	8	S_4, $3C_2$, $2\sigma_d$	S_4N_4, As_4S_4, B_2Cl_4, $H_2C=C=CH_2$, $B(OH)_4^-$
$\mathbf{D_{3d}} \equiv \mathbf{S_{6v}}$	$\bar{3}$ m	12	S_6, C_3, $3C_2$, $3\sigma_d$, i	S_6, $H_3C\text{–}CH_3$, $S_2O_6^{2-}$, $R_3W \equiv WR_3$
$\mathbf{D_{4d}} \equiv \mathbf{S_{8v}}$		16	S_8, C_4, $4C_2$, $4\sigma_d$	S_8, *closo*-$B_{10}H_{10}^{2-}$
$\mathbf{D_{2h}}$	mmm	8	$3C_2$, $2\sigma_v$, σ_h, $i \equiv S_2$	$H_2C=CH_2$, B_2H_6, Al_2Br_6, *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, I_2Cl_6
$\mathbf{D_{3h}}$	$\bar{6}$ m2	12	C_3, $3C_2$, $3\sigma_v$, σ_h, S_3	BCl_3, PF_5, NO_3^-, $B_3N_3H_6$, ReH_9^{2-}, C_3H_6
$\mathbf{D_{4h}}$	4/mmm	16	C_4, $4C_2$, $4\sigma_v$, σ_h, i, S_4	XeF_4, ICl_4^-, $PtCl_4^{2-}$, $[Cl_4Re \equiv ReCl_4]^{2-}$
$\mathbf{D_{5h}}$		20	C_5, $5C_2$, $5\sigma_v$, σ_h, S_5	$C_5H_5^-$, $[Fe(C_5H_5)_2]$, $B_7H_7^{2-}$, XeF_5^-
$\mathbf{D_{6h}}$	6/mmm	24	C_6, $6C_2$, $6\sigma_v$, σ_h, i, S_6	C_6H_6
$\mathbf{D_{\infty h}}$		∞	C_∞, $\infty\sigma_v$, i, S_∞	CO_2, Cl_2, $HC \equiv CH$
$\mathbf{T}$	23	12	$4C_3$, $3C_2$, $3S_4$	$(Me_3C)_4P^+$(f)
$\mathbf{T_d}$	43 m	24	$4C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $3S_4$	CH_4, SiF_4, P_4, XeO_4, $[Ni(CO)_4]$, $[Ir_4(CO)_{12}]$, B_4Cl_4
$\mathbf{T_h}$	m3	24	$4C_3$, $3C_2$, $3\sigma_h$, i, $4S_6$	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[W(NMe_2)_6]$
$\mathbf{O}$	432	24	$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$	–
$\mathbf{O_h}$	m3m	48	$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, $3\sigma_h$, $6\sigma_v$, i, $3S_4$, $4S_6$	TeF_6, $B_6H_6^{2-}$, $[Cr(CO)_6]$
$\mathbf{I_h}$		60	$6C_5$, $10C_3$, $15C_2$, $15\sigma_v$, i, $12S_{10}$, $10S_6$	*closo*-$B_{12}H_{12}^{2-}$
$\mathbf{K_h}$		∞	∞C_∞, $\infty\sigma$, i	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Nach Schoenflies (**„Schoenflies-Symbole“**, Tab. 24, erste Spalte) gibt man zunächst die höchstzählige Drehachse C_n oder Drehspiegelachse S_n („*Hauptachse*“) bzw. – bei Vorliegen von *Dieder-*, *Tetraeder-*, *Oktaeder-*, *Ikosaeder-* oder *Kugelsymmetrie* – den Symmetrietypus D, T, O, I oder K an, anschließend die Art der vorhandenen Spiegelebenen als Index (Diedersymmetrie haben Moleküle mit einer Hauptachse C_n und n hierzu senkrecht angeordneten zweizähligen „*Nebenachsen*“ C_2). Im Falle der Spiegelebenen unterscheidet man zusätzlich horizontal zur Hauptachse verlaufende *Horizontalebenen* (Index h) sowie vertikal zu den betreffenden Achsen verlaufende *Vertikalebenen* (Index v) bzw. – falls Vertikalebenen zwischen zwei zweizähligen Achsen liegen – *Diederebenen* (Index d). Im Einzelnen ist noch zu beachten, dass Moleküle, die ausschließlich eine Spiegelebene bzw. ein Inversionszentrum aufweisen, durch das Punktgruppensymbol C_s bzw. C_i charakterisiert werden ($C_{1v} = C_{1h} = S_2 = C_s$; $S_i = C_i$). Darüber hinaus gilt: $C_2 = C_1$ und $C_{2v} = D_{1h}$. Schließlich enthält jede geradzählige Drehspiegelachse S_n ($n = 2, 4, 6 \ldots$) eine Drehachse $C_{n/2}$, jede ungeradzählige Drehspiegelachse ($n = 1, 3, 5 \ldots$) eine Drehachse C_n, wodurch sich folgende Punktgruppen einander entsprechen: $S_{nv} = D_{n/2d}$ (n = gerade) und $S_n = C_{nh}$ (n = ungerade).

Neben den zur Charakterisierung der *Molekülsymmetrie* verwendeten Punktgruppensymbolen von Schoenflies benutzt man – insbesondere zur Symmetrie-Charakterisierung der 32 *Kristallklassen*[45] die Punktgruppensymbole von Hermann und Mauguin, (**„Hermann-Mauguin-Symbole“**, **„Internationale Symbole“**) die in der zweiten Spalte der Tab. 24 wiedergegeben sind. Sie resultieren aus einer Aneinanderreihung von *Drehachsen* (charakterisiert durch die Zahlen 1, 2, 3, 4, 6; fünfzählige Achsen sind wie höher als sechszählige Achsen mit Kristallen in der Regel nicht vereinbar), *Drehinversionsachsen* (statt Drehspiegelachsen; charakterisiert durch die Zahlen $\bar{1} \equiv i$, $\bar{2} \equiv \sigma$, $\bar{3} \equiv S_6$, $\bar{4} \equiv S_4$, $\bar{6} \equiv S_3$) und *Spiegelebenen* (charakterisiert durch m[44], die vertikale bzw. horizontale Lage von m zur Drehachse X wird wie folgt symbolisiert: Xm bzw. X/m).

Es lässt sich zeigen, dass nur die in den Punktgruppensymbolen zum Ausdruck gebrachten *Kombinationen von Symmetrieelementen* bzw. *-operationen* für Moleküle möglich sind. Symmetrieelementkombinationen haben hierbei vielfach zwangsläufig andere Symmetrieelemente zur Folge, z. B. die Kombination von C_2 oder C_4 mit σ_h (Punktgruppen C_{2h} bzw. C_{4h}) ein Inversionszentrum i. Auch lässt sich eine Lageänderung eines Moleküls, die durch das Hintereinanderschalten „zweier“ Symmetrieoperationen hervorgerufen wurde („*Multiplikation*“ von Operationen), *immer* auch durch „eine“ Symmetrieoperation erzielen. Z. B. entspricht im Falle der Punktgruppe T_d (vgl. c, Methan) die Folge der Operationen S_4^1 und S_4^1 der Operation S_4^2 ($S_4^1 \times S_4^1 = S_4^2$). In analoger Weise gilt etwa für die Punktgruppe C_{2h}: $C_2^1 \times \sigma_h^1 = i^1$.

Zur Identifizierung der Punktgruppensymmetrie eines Moleküls sucht man mit Vorteil zunächst dessen *Hauptsymmetrieachsen* (Bestimmung der Zähligkeit n), dann hierzu unter einem Winkel angeordnete C_1-, C_2-, C_3-, C_4- oder C_5-*Nebenachsen* (Bestimmung des Hauptsymbols C/S, D, T, O, I), schließlich *Spiegelebenen* und deren Lage zur Hauptachse (Bestimmung des Index h, v, d).

4.3 Anwendungen

Aussagen über *Moleküleigenschaften*, die aus *Symmetriebetrachtungen gefolgert* werden können, betreffen die optische Aktivität von Molekülen (S. 406), das Dipolmoment (S. 147), physikalische Eigenschaften der Kristalle, Orbitale von Molekülen (S. 355), Zahl, Lage und Intensität von Molekülschwingungen (S. 171), Elektronenspektren von Verbindungen (S. 170f), NMR-Spektren, Synchronreaktionen chemischer Verbindungen (S. 171) (vgl. hierzu Lehrbücher der physikalischen und theoretischen Chemie sowie der Spektroskopie). Der *Schmelzpunkt* einer Substanz wächst mit der Symmetrie von Verbindungsmolekülen vergleichbarer Masse, falls diese nur durch van-der-Waals-Kräfte im engeren Sinne verknüpft sind, da sich geordnete Kristalle aus entropischen Gründen umso leichter bilden, je symmetrischer die Kristallbausteine sind.

Lage von Molekülatomen, -bindungen, -winkeln. *Molekülatome* wie die Wasserstoffatome des Wassers (a), Ammoniaks (b), Methans (c), die sich durch Symmetrieoperationen des betreffenden Teilchens ineinander überführen lassen, heißen **äquivalente Atome**. Die Gesamtheit der äquivalenten Atome bildet einen „*Atomsatz*“. Liegen hierbei die Atome eines Satzes auf *keinem* Symmetrieelement, so spricht man von einer „*allgemeinen Lage*“, liegen sie wie die Wasserstoffatome in H_2O, NH_3, CH_4 auf einem oder mehreren Symmetrieelementen, so nehmen die Atome eine „*spezielle Lage*“ ein. Bei allgemeiner Lage entspricht

[45] Im Falle von **Kristallen** sind nur die mit den **7 Kristallsystemen** in Tab. 16 (S. 128) wiedergegebenen 32 Punktgruppen (**32 Kristallklassen**) vereinbar, die nochmals in **230 Raumgruppen** unterteilt werden. Zur Ableitung letzterer Gruppen nutzt man neben Dreh- und Drehspiegelachsen noch die **Translation** als drittes Grundsymmetrieelement. Die gleichzeitige Ausführung von Spiegelung bzw. Drehung und Translation führt dabei zur *Gleitspiegelung* sowie *Schraubenbewegung* als Folgesymmetrieoperation.

die Atomzahl (der „*Rang*“) eines Satzes der Zähligkeit, welcher der Punktgruppe des betrachteten Moleküls zukommt (vgl. Tab. 24, dritte Spalte); bei spezieller Lage ist diese Zahl kleiner[46].

Entsprechendes wie für die Molekülatome gilt auch für die *Molekülbindungen* und *Molekülwinkel*. Demgemäß spricht man von äquivalenten Bindungen und Winkeln bzw. von einem Bindungs- oder Winkelsatz. Auch unterscheidet man *äquivalente*, zu einer *Klasse* zählende *Symmetrieelemente* von *nicht äquivalenten*. Beispielsweise sind die drei Spiegelebenen des Ammoniaks (b) äquivalent, weil sie sich durch dreizählige Drehung ineinander überführen lassen, wogegen die beiden Spiegelebenen des Wassers (a) keine Äquivalenz aufweisen, weil keine Symmetrieoperation existiert, welche sie zur Deckung bringen könnte.

Lage von Molekülkoordinaten. Die *Symmetrieelemente* eines Moleküls bestimmen auch die *Lage der Koordinatenachsen*. Und zwar wird der Koordinatenursprung mit dem *Molekülschwerpunkt* gleichgesetzt. Die Symmetrieachse mit der höchsten Zähligkeit (*Hauptachse*) wird dann zur *z-Achse* (bei mehreren gleichwertigen Hauptachsen soll die z-Achse durch die meisten Atome gehen). Die *x-Achse* liegt senkrecht zur Molekülebene, falls die z-Achse in der Molekülebene verläuft und umgekehrt; sie soll dabei durch die meisten Atome gehen. Die *y-Achse* ergibt sich zwangsläufig.

[46] Die **Zähligkeit einer Punktgruppe** ergibt sich als Produkt von Zähligkeiten, welche den im Punktgruppensymbol aufgeführten Symmetrieebenen zukommt (2 im Falle von σ bzw. i; *n* im Falle von C_n bzw. S_n; 2*n* im Falle von D_n; 12, 24 bzw. 20 im Falle von T, O bzw. I). Der Rang eines Atomsatzes ist dann die Punktgruppenzähligkeit geteilt durch die Zähligkeit der Symmetrieelemente, auf denen ein Atom des Satzes liegt. Demgemäß umfasst der Wasserstoffatomsatz in H_2O (C_{2v}, H-Lage auf σ), NH_3 (C_{3v}, H-Lage auf σ) bzw. CH_4 (T_d, H-Lage auf C_3 und σ): $4 : 2 = 2$ Atome; $6 : 2 = 3$ Atome; $24 : (3 \times 2) = 4$ Atome.A.A.

Kapitel VII

Die Molekülumwandlung

Die chemische Reaktion, Teil II[1]

Die Physikochemiker Gilbert Newton Lewis und Merle Randall berichten in der ersten Auflage ihres Standardwerkes „*Thermodynamic and Free Energy of Chemical Substances*“ (New York 1923) über die Begegnung mit einem angesehenen Chemiker, der experimentell die Frage zu entscheiden suchte, ob Stickstoff bei entsprechend hohen Drücken mit Wasser in der Umkehrung der bekannten Stickstoffdarstellung (S. 652) in merklichem Ausmaße Ammoniumnitrit bilde:

$$N_2 + 2H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + NO_2^-$$

und so der Luftstickstoff für Düngezwecke fixiert werden könne. Er wurde von Lewis und Randall darauf aufmerksam gemacht, dass die Größe des zu erwartenden Effekts viel einfacher den auf S. 491 behandelten Tabellen der freien Bindungsenthalpie ΔG_f chemischer Substanzen zu entnehmen sei, wobei der Wert ΔG_f seinerseits die Berechnung des Ausmaßes chemischer Reaktionen (Lage des „*chemischen Gleichgewichts*“) in quantitativer Weise (in Form von „*Gleichgewichtskonstanten*“) gestatten würde. Bei der Nachprüfung ergab sich im vorliegenden Falle, dass selbst zur Bildung einer nur 0.000 001-molaren, also analytisch noch gerade nachweisbaren NH_4NO_2-Lösung, ein Stickstoffdruck von

1 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 bar

erforderlich ist, dass es also mit anderen Worten keinen Sinn hat, Zeit, Mittel und Arbeit auf das genannte Problem zu verschwenden. Heute, fast ein Jahrhundert später, gibt es keine Chemiker mehr, die – im übertragenden Sinne – dem Phantom einer Stickstoffhydrolyse nachspüren und in mühevollen, kostspieligen Untersuchungen Fragen experimentell zu klären suchen, die sich anhand des vorliegenden thermodynamischen Zahlenmaterials leicht und rasch beantworten lassen.

In diesem Sinne sei nachfolgend zunächst das „*chemische Gleichgewicht*“ besprochen. Im Anschluss hieran soll dann auf die „*Oxidation-Reduktions-*“ sowie die „*Säure-Base-Reaktionen*“ näher eingegangen werden, welche für die Chemie von grundlegender Bedeutung sind.

1 Das chemische Gleichgewicht

Erwärmt man Iodwasserstoff HI, ein bei Zimmertemperatur farbloses Gas, in einem geschlossenen Gefäß auf höhere Temperaturen, so beginnt er sich wenig oberhalb von 180 °C in Wasserstoff und Iod zu zersetzen:

$$9.46\,kJ + 2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2(g),$$

wie an dem Auftreten violetter Ioddämpfe zu erkennen ist. Mit steigender Temperatur nimmt das Ausmaß dieser Zersetzung zu. Kühlt man umgekehrt ein H_2/I_2-Gasgemisch von hohen Temperaturen ausgehend langsam ab, so vereinigen sich Iod und Wasserstoff rückwärts zu Iodwasserstoff. Dabei macht man in beiden Fällen die interessante experimentelle Beobachtung, dass *jeder Temperatur ein ganz bestimmter Zersetzungsgrad* entspricht. So sind beispielsweise bei 300 °C stets 19 %, bei 1000 °C stets 33 % des Iodwasserstoffs zerfallen, gleichgültig ob man diese Temperaturen von niedrigeren oder höheren Temperaturen ausgehend einstellt

[1] **Teil I**: S. 44; **Teil III**: S. 371; **Teil IV**: S. 1348

oder ob man von Iodwasserstoff oder einem äquimolekularen Gemisch von Iod und Wasserstoff ausgeht. Wir beobachten also, dass derartige Umsetzungen zu einem „*chemischen Gleichgewicht*" führen, wobei die Reaktion mit zunehmender Annäherung an den Gleichgewichtszustand zunehmend langsamer erfolgt. Zur Ableitung des für das Gleichgewicht gültigen Gesetzes („*Massenwirkungsgesetz*") geht man zweckmäßig vom Begriff der *Reaktionsgeschwindigkeit* aus.

1.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit

1.1.1 Die „Hin"-Reaktion

In einem geschlossenen Gefäß möge sich bei gegebener Temperatur zwischen zwei gasförmigen oder zwei gelösten Stoffen AB und CD eine im Sinne der Gleichung (1)

$$AB + CD \rightarrow AD + BC \tag{1}$$

einsinnig von links nach rechts verlaufende Reaktion mit der Geschwindigkeit $v_{\rightarrow}$ abspielen. Die **„Reaktionsgeschwindigkeit"** (genauer: „*Konzentrationszuwachsrate*") $v_{\rightarrow}$ kann man dabei wahlweise definieren als die Abnahme der „*Konzentration*" (S. 30) c_{AB} bzw. c_{CD} der Ausgangsstoffe AB und CD oder als Zunahme der Konzentration c_{AD} bzw. c_{BC} der Endstoffe AD und BC je Sekunde (zur Formulierung als Differentialquotient vgl. weiter unten)[2]:

$$v_{\rightarrow} = -\frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_{CD}}{dt} = +\frac{dc_{AD}}{dt} = +\frac{dc_{BC}}{dt}. \tag{2}$$

Die direkte Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsänderung eines reagierenden Stoffes ohne Störung des Reaktionssystems stößt häufig auf experimentelle Schwierigkeiten. Man verfolgt dann die Änderung anderer physikalischer Größen (z. B. Druck, Brechungsindex, elektrische Leitfähigkeit, Lichtabsorption), die mit der Konzentration in irgendeiner – meist linearer – Beziehung stehen. So lässt sich beispielsweise bei mit Volumenänderungen verbundenen Gasreaktionen die zeitliche Änderung des Gasdrucks experimentell einfach an einem Manometer verfolgen. Man definiert dann in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit als Ab- bzw. Zunahme des Partialdrucks eines an der Reaktion beteiligten Gases.

Da die beiden betrachteten Substanzen AB und CD gasförmig oder gelöst sein sollen, fliegen ihre Moleküle im homogenen Reaktionsraum regellos umher. Damit eine Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen erfolgen kann, muß je ein Molekül AB mit einem Molekül CD zusammenstoßen (**„Stoßtheorie"**). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also der Zahl der Zusammenstöße je Sekunde (z) proportional sein ($v_{\rightarrow} = k' \cdot z$). Da letztere ihrerseits mit der Konzentration sowohl von AB als auch von CD wächst ($z = k'' \cdot c_{AB} \cdot c_{CD}$), ergibt sich insgesamt die einfache Beziehung

$$\boxed{v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD}} \tag{3}$$

wonach die Geschwindigkeit einer einsinnig ablaufenden chemischen Umsetzung den Konzentrationen der Reaktanden proportional ist.

Die darin vorkommende Konstante $k_{\rightarrow}$ ($= k' \cdot k''$) bezeichnet man aus naheliegenden Gründen als **„Geschwindigkeitskonstante"** der Reaktion. Sie entspricht zahlenmäßig der Geschwin-

[2] Ganz allgemein gilt für die Geschwindigkeit einer Reaktion des Typus $qAB + rCD \rightarrow sAD + tBC$ die Beziehung:

$$v_{\rightarrow} = -\frac{1}{q} \cdot dc_{AB}/dt = -\frac{1}{r} \cdot dc_{CD}/dt = +\frac{1}{s} \cdot dc_{AD}/dt = +\frac{1}{t} \cdot dc_{BC}/dt.$$

Z. B. entstehen bei der Umsetzung von Wasserstoff und Iod zu Iodwasserstoff $HH + II \rightarrow HI + HI$, einem Spezialfall der allgemeinen Reaktion (1), pro H_2- und I_2-Molekül jeweils zwei HI-Moleküle. Die Abnahme von c_{H_2} bzw. c_{I_2} entspricht also nur der Hälfte der Zunahme von c_{HI}, und es gilt mithin: $v_{\rightarrow} = -dc_{H_2}/dt = -dc_{I_2}/dt = +\frac{1}{2}\, dc_{HI}/dt$.

digkeit der Reaktion bei den Einheiten der Konzentration der reagierenden Stoffe, hat für jeden chemischen Vorgang bei gegebener Temperatur einen charakteristischen konstanten Wert und wächst bei nicht zusammengesetzter Reaktion mit steigender Temperatur (s. unten).

Zum Unterschied von der Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit $v_{\rightarrow}$ keine bei gegebener Temperatur konstante Größe (Ausnahme: Reaktion 0. Ordnung; vgl. S. 372). Sie hängt vielmehr, wie Gleichung (3) zeigt, von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe ab und nimmt daher nach Einsetzen einer chemischen Reaktion in dem Maß dauernd ab, in dem die Konzentrationen dieser Stoffe infolge der Umsetzung kleiner werden. Aus diesem Grunde muss sie – vgl. Gleichung (2) – durch einen Differentialquotienten ausgedrückt werden, da sie in jedem Zeitmoment eine andere Größe besitzt.

Würde jeder Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen AB und CD zur Reaktion führen, so müsste $k_{\rightarrow}$ bei Gasreaktionen einen ungeheuer großen Wert (10^{11} bis 10^{12} pro Mol und Sekunde) besitzen, da die Zahl der Zusammenstöße eines einzelnen Moleküls mit anderen je Sekunde ungeheuer groß ist ($\approx 10^{11}$ bei den Einheiten der Konzentration und $\approx 10^{10}$ bei 1 bar):

$$v_{\max} = k_{\max} \cdot c_{\mathrm{AB}} \cdot c_{\mathrm{CD}}$$

($v_{\max}$: maximale Reaktionsgeschwindigkeit; $k_{\max}$: maximale Geschwindigkeitskonstante). In Wirklichkeit ist aber die Geschwindigkeitskonstante im Allgemeinen um viele Zehnerpotenzen kleiner als dieser maximal zu erwartende Wert $k_{\max}$, so dass die meisten Gasreaktionen nicht mit unmessbar großer Geschwindigkeit, sondern in endlicher Zeit ablaufen. Dies rührt daher, dass nicht alle Zusammenstöße zur Reaktion führen, sondern nur die Zusammenstöße besonders energiereicher („*reaktionsbereiter*“) Moleküle, deren kinetische Energie (Translationsenergie) einen bestimmten Energiebetrag E_a (**„Aktivierungsenergie“** der „Hin“-Reaktion) – bei Gasreaktionen meist 80–400 kJ/mol – überschreitet. Der Bruchteil von Molekülen, der pro Mol eine höhere Energie als E_a aufweist, ist nach S. 33 gleich $e^{-E_a/RT}$. Daher gilt:

$$k_{\rightarrow} = k_{\max} \sim e^{-E_a/RT} .$$

Die maximale Geschwindigkeitskonstante $k_{\max}$ ändert sich nur wenig mit der Temperatur und kann näherungsweise als konstant angesehen werden. Die bekannte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur beruht also hauptsächlich auf einer Zunahme energiereicher Moleküle und nur untergeordnet auf einer Zunahme der Stoßzahl.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt nicht ausschließlich von der Zahl der Zusammenstöße energiereicher Moleküle, sondern – in weniger starkem Maße – auch von der richtigen räumlichen Orientierung der zusammenstoßenden Moleküle sowie von der Rotations- und Schwingungsenergie (s. dort), welche den reagierenden Molekülen neben der Translationsenergie zukommt, ab. Man berücksichtigt diesen Sachverhalt durch einen Faktor p („*sterischer Faktor*“), und es gilt dann:

$$\boxed{k_{\rightarrow} = A_{\rightarrow} \cdot e^{-E_a/RT}} \qquad (4)$$

(**„Arrhenius'sche Gleichung“**) mit $A_{\rightarrow} = p \cdot k_{\max}$ („*Häufigkeitsfaktor*“, „*Frequenzfaktor*“). Mit steigender Reaktionstemperatur steigt mithin die Geschwindigkeitskonstante exponentiell an.

Beispiel: Für die Umsetzung von Wasserstoff und gasförmigem Iod zu Iodwasserstoff ist $A_{\rightarrow} = 10^{11.3}$ l/mol · s und $E_a = 167.5$ kJ/mol. Daraus folgt z. B. für 356 °C (629 K) unter Berücksichtigung der Arrhenius'schen Gleichung in logarithmischer Schreibweise: $\ln k_{\rightarrow} = \ln A_{\rightarrow} - E_a/RT$ bzw. (da $\ln k = 2.303 \log k$): $\log k_{\rightarrow} = 11.3 - 167.5/(2.303 \times 0.008314 \times 629) = -2.61$ oder $k_{\rightarrow} = 2.46 \times 10^{-3}$ l/mol · s in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2.55×10^{-3} l/mol · s. Ganz entsprechend berechnet sich für 377 °C (650 K) ein Wert von 5.75×10^{-3} l/mol · s.

1.1.2 Die „Rück"-Reaktion

Die bisherigen Betrachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeit gelten nur für den Fall, dass die Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung (1) einsinnig („*irreversibel*") von links nach rechts verläuft. Diese Voraussetzung trifft aber nur für einen Teil der bekannten chemischen Umsetzungen näherungsweise zu. Im Allgemeinen sind die chemischen Reaktionen umkehrbar („*reversibel*"), d.h. die an der Reaktion beteiligten Stoffe haben das Bestreben, im Sinne der Reaktionsgleichung

$$AB + CD \rightleftarrows AD + BC$$

sowohl von links nach rechts („Hin"-Reaktion) wie von rechts nach links („Rück"-Reaktion) zu reagieren. Es werden also die Moleküle AD und BC bei Zusammenstößen ihrerseits die Neigung zeigen, sich wieder rückwärts unter Bildung der ursprünglichen Stoffe AB und CD umzusetzen. Für diese Reaktion lässt sich, falls die Stoffe AD und BC ebenfalls gasförmig oder gelöst sind, in entsprechender Weise eine der Gleichung (3) analoge Geschwindigkeitsgleichung ableiten:

$$\boxed{v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC}} \tag{5}$$

wobei $v_{\leftarrow}$ hier in Anlehnung an Gleichung (2) als Zunahme der Konzentration der Stoffe AB bzw. CD oder als Abnahme der Konzentration der Stoffe AD bzw. BC je Sekunde definiert ist[2]:

$$v_{\leftarrow} = + \frac{dc_{AB}}{dt} = + \frac{dc_{CD}}{dt} = - \frac{dc_{AD}}{dt} = - \frac{dc_{BC}}{dt}. \tag{6}$$

Der im Allgemeinen von $k_{\rightarrow}$ verschiedene Zahlenwert von $k_{\leftarrow}$ lässt sich wieder bei Kenntnis der Aktivierungsenergie E_a sowie des Häufigkeitsfaktors $A_{\leftarrow}$ für die Rückreaktion über die Arrhenius'sche Gleichung (4) für jede beliebige Temperatur berechnen.

Beispiel: Für die Spaltung von Iodwasserstoff in Wasserstoff und gasförmiges Iod ist $A_{\leftarrow} = 10^{10.8}$ l/mol · s und $E_a = 184.2$ kJ/mol. Hieraus folgt gemäß (4) z.B. für 356 °C (629 K): $\log k_{\leftarrow} = 10.8 - 184.2/(2.303 \times 0.008314 \times 629) = -4.49$ oder $k_{\leftarrow} = 3.24 \times 10^{-5}$ l/mol · s (experimenteller Wert 3.02×10^{-5} l/mol · s).

Die Aktivierungsenergien für „Hin"- und „Rück"-Reaktion, $E_{a\rightarrow}$ und $E_{a\leftarrow}$, stellen keine unabhängigen Größen dar, sondern sie stehen zahlenmäßig durch die chemische Reaktionsenergie (s. dort) miteinander in Beziehung. Dies lässt sich in einfacher Weise im Rahmen der auf dem Physikochemiker Henry Eyring zurückgehenden **„Theorie des Übergangszustandes"** („*transition state theory*") – einer der Stoßtheorie gleichwertigen, mehr auf den Stoßkomplex der reagierenden Moleküle (statt auf deren Zusammenstoß) ausgerichteten Beschreibung des Ablaufs chemischer Reaktionen – verständlich machen: Im Zuge der „Hin"- (bzw. „Rück"-)Reaktion $AB + CD \rightleftarrows AD + BC$ nähern sich die Moleküle AB und CD (bzw. AD und BC), wobei unter stetiger Energieaufnahme eine Lockerung gewisser Molekülbindungen, verbunden mit einer mehr oder minder starken Knüpfung neuer zwischenmolekularer Bindungen, erfolgt („*Reaktionsknäuel*"). Es entsteht schließlich in einem „*Übergangszustand*" der Reaktion ein besonders energiereicher Komplex $[ABCD]^{\ddagger}$ (**„aktivierter Komplex"**; charakterisiert durch das Zeichen $\ddagger$), der rasch unter Energieabgabe in die Moleküle AD und BC (bzw. AB und CD) zerfällt:

$$\underset{\textit{Edukte}}{AB + CD} \rightleftarrows \underset{\substack{\textit{aktivierter}\\ \textit{Komplex}}}{[ABCD]^{\ddagger}} \rightleftarrows \underset{\textit{Produkte}}{AD + BC}.$$

Zur Auslösung einer chemischen Reaktion genügt hiernach häufig eine Lockerung chemischer Bindungen. Die zur Bildung des aktivierten Komplexes aufzuwendende Aktivierungsenergie ist damit im Allgemeinen kleiner als die Summe der Dissoziationsenergien der in Reaktion tretenden Molekülbindungen (bei Gasreaktionen häufig ⅓ dieser Energie). Nach dem *Postulat von G.S. Hammond* ist dabei die Bindungslockerung bei der Bildung aktivierter Komplexe im Falle exothermer Reaktionen kleiner als im Falle endothermer Reaktionen, d.h. der aktivierte Komplex gleicht im ersteren Falle mehr den Ausgangs-, in letzterem Falle mehr den Endstoffen der Umsetzung.

Die Geschwindigkeit der „Hin"- (bzw. „Rück"-)Reaktion $AB + CD \rightleftarrows AD + BC$ ist nun verständlicherweise umso größer, 1. je höher die Konzentration $c_{[ABCD]^{\ddagger}}$ des gebildeten aktivierten Komplexes ist, 2. je rascher der aktivierte Komplex $[ABCD]^{\ddagger}$ in die Produkte (bzw. Edukte) zerfällt und 3. je größer die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass der Zerfall von $[ABCD]^{\ddagger}$ in der gewünschten und nicht in der umgekehrten Richtung abläuft („*Durchlässigkeit*" der Reaktion)[3]. Wie dabei aus der Theorie des Übergangszustandes folgt, hängt die für eine chemische Reaktion charakteristische Geschwindigkeit insbesondere von der Konzentration $c_{[ABCD]^{\ddagger}}$ ab, die ihrerseits von der zur Bildung des Komplexes $[ABCD]^{\ddagger}$ erforderlichen Energie, auf die wir nun näher eingehen wollen, bestimmt wird.

Der Energiegehalt des „Reaktionsknäuels" hängt von der räumlichen Orientierung der Atome im Komplex $[ABCD]^{\ddagger}$ ab. Jener Reaktionsweg, auf dem die Edukte (bzw. Produkte) unter Überschreiten des energieärmsten der möglichen Übergangsstufen in die Produkte (bzw. Edukte) übergeführt werden, wird als „*Reaktionskoordinate*" bezeichnet. Dabei werden „Hin"- und „Rück"-Reaktion durch die gleiche Reaktionskoordinate beschrieben („*Gesetz der mikroskopischen Reversibilität*").

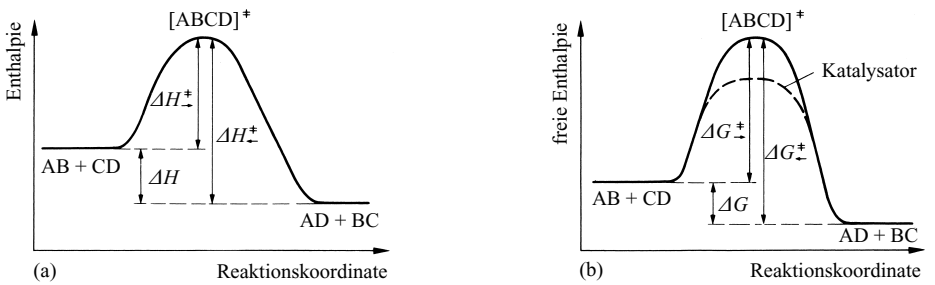


Fig. 69 Reaktionskoordinaten-Diagramm: Profil der Enthalpie (a) bzw. freien Enthalpie (b) einer chemischen Umsetzung (bezüglich der Katalysatorwirkung (b) vgl. S. 203).

In übersichtlicher Form trägt man die Energie in einem **„Reaktionskoordinaten-Diagramm"** gegen die Reaktionskoordinate in der in Fig. 69a veranschaulichten Weise auf („*Energieprofil*" einer chemischen Reaktion). In diesem Diagramm stellen die waagrechten Niveaus zu Beginn und am Ende des Kurvenzuges den Energiegehalt des Ausgangs- bzw. Endstoffs („*Ausgangs*"- bzw. „*Endzustand*" der Reaktion) dar, während das Maximum („*Übergangszustand*" der Reaktion) dem Energiegehalt des aktivierten Komplexes entspricht. Dabei verläuft die „Hin"-Reaktion entlang der Reaktionskoordinate von links nach rechts, die „Rück"-Reaktion umgekehrt von rechts nach links. Die Energiedifferenz zwischen dem Energiegehalt der Reaktanden AB/CD bzw. AD/BC und dem des aktivierten Komplexes ist dann die **„Aktivierungsenthalpie"** $\Delta H^{\ddagger}_{\rightarrow}$ bzw. $\Delta H^{\ddagger}_{\leftarrow}$ der „Hin"- und „Rück"-Reaktion. Sie entspricht näherungsweise der Aktivierungsenergie:

$$\Delta H^{\ddagger} \approx E_a \,. \tag{7}$$

[3] Im Gegensatz hierzu sind für die Geschwindigkeit im Rahmen der Stoßtheorie (s. dort) 1. die Zahl der Molekülzusammenstöße pro Zeiteinheit, 2. der Bruchteil energiereicher Zusammenstöße und 3. die Geometrie des Zusammenstoßes (sterischer Faktor) von Bedeutung.

Die Differenz der Aktivierungsenthalpien für die „Hin"- und „Rück"-Reaktion gibt, wie der Fig. 69a leicht zu entnehmen ist, die im Zug der Reaktion $AB + CD \rightleftarrows AD + BC$ abgegebene bzw. aufgenommene Reaktionsenthalpie wieder:

$$\Delta H^{\ddagger}_{\rightarrow} - \Delta H^{\ddagger}_{\leftarrow} = \Delta H \,. \tag{8}$$

Mithin wird die Geschwindigkeit einer Reaktion nicht von der Reaktionsenthalpie ΔH bestimmt, wie man früher einmal annahm.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion wird allerdings auch nicht von der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ (bzw. Aktivierungsenergie E_a) bestimmt; denn die Aktivierungswärme $W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = \Delta H^{\ddagger}$ der Bildung des aktivierten Komplexes aus den Reaktanden AB/CD bzw. AD/BC setzt sich ähnlich wie die Reaktionswärme (s. dort) aus zwei Gliedern, der „*freien*" ($W^{\ddagger}_{\text{frei}}$) und der „*gebundenen Aktivierungswärme*" ($W^{\ddagger}_{\text{gebunden}}$) zusammen (vgl. hierzu S. 49):

$$W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = W^{\ddagger}_{\text{frei}} + W^{\ddagger}_{\text{gebunden}} \,. \tag{9}$$

Nur der bezüglich seiner Energieform freie Anteil $W^{\ddagger}_{\text{frei}} = \Delta G^{\ddagger}$ (**„freie Aktivierungsenthalpie"**) bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien für die „Hin"- und „Rück"-Reaktion $\Delta G^{\ddagger}_{\rightarrow} - \Delta G^{\ddagger}_{\leftarrow}$, stellt gemäß Fig. 69b die *freie Reaktionsenthalpie* ΔG dar, welche ihrerseits die Affinität einer chemischen Reaktion (s. dort) bestimmt. Mithin wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die chemische Affinität, sondern ausschließlich durch die freie Aktivierungsenthalpie einer Umsetzung festgelegt. Ein *thermodynamisch instabiles* chemisches System (negatives ΔG) kann dementsprechend sowohl *kinetisch stabil* („*inert*", „*metastabil*"; großes $\Delta G^{\ddagger}$) als auch *kinetisch instabil* („*labil*"; kleines $\Delta G^{\ddagger}$) sein. *Thermodynamisch stabile* (kurz: „*stabile*") chemische Systeme (positives ΔG) sind andererseits immer *kinetisch stabil* (Fig. 69b, Reaktionskoordinate von rechts nach links gelesen; $\Delta G^{\ddagger} > \Delta G$). Vgl. hierzu auch S. 49.

Die in ihrer Energie *gebundene Aktivierungswärme* $W^{\ddagger}_{\text{gebunden}}$ ist mit der Bildung des aktivierten Komplexes zwangsläufig gekoppelt. Sie hängt mit der so genannten **„Aktivierungsentropie"** $\Delta S^{\ddagger}$ durch die Beziehung $\Delta W^{\ddagger}_{\text{gebunden}} = T\Delta S^{\ddagger}$ zusammen (vgl. gebundene Reaktionswärme, S. 51), worin die Aktivierungsentropie in gleicher Weise wie die Reaktionsentropie ein Maß für die Erhöhung (positives Vorzeichen von $\Delta S^{\ddagger}$) bzw. Erniedrigung (negatives Vorzeichen von $\Delta S^{\ddagger}$) der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit) bei der Bildung des aktivierten Komplexes aus den Edukten (bzw. Produkten) ist. Die Beziehung (9) für den Gesamtumsatz der Aktivierungswärme $W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = \Delta H^{\ddagger}$ lässt sich mithin wie folgt formulieren:

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + T\Delta S^{\ddagger} \,. \tag{10}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ hängt, wie die Theorie des Übergangszustandes lehrt, mit der Geschwindigkeitskonstante k für die „Hin"- oder „Rück"-Reaktion folgendermaßen zusammen:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \tag{11}$$

(k_B = Boltzmannsche Konstante $= 1.380\,662 \times 10^{-23}$ J/K; h = Planck'sches Wirkungsquantum $= 6.626\,176 \times 10^{-34}$ Js). Eine exaktere Form der Beziehung (11) enthält noch den Faktor κ („*Durchlässigkeits*-", „*Übergangs*-" bzw. „*Transmissionskoeffizient*"), der zwischen 0.5 und 1 liegt und im Allgemeinen gleich 1 gesetzt wird. Bei Berücksichtigung der Beziehung (10) und des Zusammenhangs $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$ ergibt sich hieraus die **„Eyring'sche Gleichung"**:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \,. \tag{12}$$

Einer Gegenüberstellung des Ausdrucks (12) mit der Arrhenius'schen Gleichung (4) lässt sich unter Berücksichtigung von $\exp(-E_a/RT) \approx \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT)$ somit die Beziehung

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

entnehmen, wonach die Häufigkeitsfaktoren wesentlich durch die Änderung der Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ (Änderung der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit)) beim Übergang der Reaktanden in den aktivierten Komplex bestimmt werden.

Beispiel: Für die Umsetzung von H_2 und gasförmigen I_2 zu HI ergibt sich $k_{\rightarrow}$ bei 356 °C (629 K) experimentell zu $2{,}53 \times 10^{-3}$ l/mol · s. Aus der Gleichung (11) in logarithmischer Schreibweise (Zahlenwerte für k_B, h, R berücksichtigt), $\log k_{\rightarrow} = 10.32 + \log T - 52.23\,\Delta G^{\neq}/T$, folgt dann $\Delta G^{\neq} = 0.01915\,T \times (10.32 + \log T - \log k_{\rightarrow}) = 0.01915 \times 629 \times (10.32 + \log 629 - \log 2.53 \times 10^{-3}) = 189.3$ kJ/mol. Zur Berechnung von $\Delta S^{\neq}$ und $\Delta H^{\neq}$ aus Gleichung (12) (bzw. (10)) ist die Kenntnis von Geschwindigkeitskonstanten (bzw. freier Aktivierungsenthalpien) bei mindestens zwei Temperaturen einer chemischen Reaktion Voraussetzung.

1.1.3 Die Gesamtreaktion

Der in jedem Zeitmoment nach außen hin beobachtete Bruttoumsatz der Gesamtreaktion ist gleich dem Umsatz der „Hin"-Reaktion vermindert um den Umsatz der „Rück"-Reaktion. Daher stellt sich die Geschwindigkeit r der Gesamtreaktion als die Differenz der Geschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen dar:

$$r = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} \,. \tag{13}$$

Die messende Verfolgung der Geschwindigkeit einer Reaktion ergibt dementsprechend immer nur die Differenz der Teilgeschwindigkeiten $v_{\rightarrow}$ und $v_{\leftarrow}$. Nur bei solchen Reaktionen, bei denen $k_{\leftarrow}$ im Vergleich zu $k_{\rightarrow}$ klein ist, $v_{\leftarrow}$ daher gegenüber $v_{\rightarrow}$ vernachlässigt werden kann, ist r annähernd gleich $v_{\rightarrow}$. Dies sind dann die praktisch quantitativ von links nach rechts verlaufenden Reaktionen. Alle anderen Reaktionen führen zu einem Gleichgewichtszustand, dessen Lage durch die relative Größe von $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ bestimmt wird (S. 193)[4].

Um alles bisher Gesagte durch ein *Zahlenbeispiel* zu veranschaulichen, sei die bereits öfter erwähnte Reaktion der *Bildung* und des *Zerfalls* von Iodwasserstoff eingehender betrachtet:

$$H_2 + I_2(g) \rightleftharpoons HI + HI + 9.46\,\text{kJ} \,.$$

Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion von den Konzentrationen der Reaktanden fand M. Bodenstein im Jahre 1894 ein aus (13) nach Einsetzen von (3) und (5) folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = -\frac{\mathrm{d}c_{H_2}}{\mathrm{d}t} = k_{\rightarrow} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} - k_{\leftarrow} \cdot c_{HI}^2 \,. \tag{14}$$

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ haben bei den in Spalte 1 der Tab. 25 angegebenen Temperaturen die in Spalte 2 und 3 wiedergegebenen Werte (wobei $k_{\rightarrow}$ in diesem Temperaturbereich durchweg um rund 2 Zehnerpotenzen größer als $k_{\leftarrow}$ ist, entsprechend einer Begünstigung der HI-Bildung gegenüber dem HI-Zerfall):

Tab. 25 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der HI-Bildung und -Zersetzung.

t °C	Geschwindigkeitskonstanten		Gleichgewichtskonstanten	
	$k_{\rightarrow}$ [l/mol · s]	$k_{\leftarrow}$ [l/mol · s]	$k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$	K_c
356	2.53×10^{-3}	3.02×10^{-5}	0.84×10^{2}	0.67×10^{2}
393	1.42×10^{-2}	2.20×10^{-4}	0.64×10^{2}	0.60×10^{2}
443	1.40×10^{-1}	2.50×10^{-3}	0.56×10^{2}	0.50×10^{2}
508	1.34×10^{0}	3.96×10^{-2}	0.34×10^{2}	0.40×10^{2}

Befinden sich also in 1 Liter 1 mol (= 2 g) Wasserstoff und 1 mol (254 g) Iod bei Abwesenheit von Iodwasserstoff, so werden gemäß der dann gültigen Geschwindigkeitsgleichung (14) ($c_{H_2} = c_{I_2} = 1$; $c_{HI} = 0$) bei 356 °C je Sekunde $2.53 \cdot 10^{-3}$ mol (= 5,06 mg) Wasserstoff pro Liter umgesetzt. Umgekehrt entstehen bei einer Konzentration von 1 mol (= 128 g) reinem Iodwasserstoff je Liter und Sekunde gemäß der

[4] Will man in den letztgenannten Fällen die für einsinnig verlaufende Reaktionen geltenden Gleichungen (3) und (5) zur Berechnung der Teilgeschwindigkeiten v benutzen, so muss man die Geschwindigkeitsbestimmung ganz zu Beginn der chemischen Umsetzung vornehmen, wo infolge Fehlens von Reaktionsprodukten die Gegenreaktion noch nicht ins Gewicht fällt.

Gleichung (14) ($c_{H_2} = c_{I_2} = 0$; $c_{HI} = 1$) bei 356 °C $3.02 \cdot 10^{-5}$ mol (= 0.06 mg) Wasserstoff durch Zerfall des Iodwasserstoffs. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von je 1 mol H_2, I_2 und HI je Liter beträgt daher die Bruttoabnahme an Wasserstoff je Sekunde $0.00253 - 0.00003 = 0.00250$ mol (= 5.00 mg) Wasserstoff. Dabei werden $2 \times 0.0025 = 0.005$ mol (= 640 mg) Iodwasserstoff gebildet. Betragen die Konzentrationen nicht 1 sondern nur 0.1 mol/l, so ergibt sich für die je Sekunde gebildeten und verbrauchten Mengen und damit für die Geschwindigkeit r der HI-Bildung, wie durch Einsetzen der Konzentrationen in die Geschwindigkeitsgleichung (14) hervorgeht, ein 100-mal kleinerer Wert.

Wie Tab. 25 weiter zeigt, wachsen die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ mit steigender Temperatur, und zwar nimmt $k_{\rightarrow}$ weniger rasch zu als $k_{\leftarrow}$ (bei 800 °C gilt: $k_{\rightarrow} \approx k_{\leftarrow}$). Der Iodwasserstoffzerfall wird also bei Temperaturerhöhung stärker begünstigt als die Iodwasserstoffbildung, so dass in summa mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung des Iodwasserstoffs erfolgt (bezüglich der Spalten 4 und 5 der Tab. 25 vgl. S. 192). Bei Zimmertemperatur sind $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ so klein, dass hier weder Umsetzung von H_2 und I_2 zu HI noch Zerfall von HI in H_2 und I_2 erfolgt. $k_{\leftarrow}$ ist dabei um 4 Zehnerpotenzen kleiner als $k_{\rightarrow}$, so dass bei Raumtemperatur ein gasförmiges H_2/I_2-Gemisch als metastabil, HI dagegen als stabil anzusehen ist.

1.2 Der Gleichgewichtszustand

1.2.1 Das Massenwirkungsgesetz

Nach Gleichung (14) ist die Geschwindigkeit einer Gesamtreaktion $AB + CD \rightleftarrows AD + BC$ gleich der Differenz der Geschwindigkeit der „Hin"- und „Rück"-Reaktion. Nun nimmt, wie schon erwähnt, die Geschwindigkeit $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD}$ (3) der Teilreaktion $AB + CD \rightarrow AD + BC$ nach Einsetzen der Reaktion dauernd ab, da die Stoffe AB und CD dabei verbraucht und die Konzentrationen c_{AB} und c_{CD} dementsprechend kleiner werden. Umgekehrt wächst die Geschwindigkeit $v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC}$ (5) der Gegenreaktion in dem Maße, in dem sich bei der Gesamtreaktion die Reaktionsprodukte AD und BC bilden, c_{AD} und c_{BC} daher größer werden. Die Geschwindigkeit $r_{\rightarrow} = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}$ (14) der von links nach rechts verlaufenden Gesamtreaktion muß demnach nach Beginn der chemischen Umsetzung dauernd abnehmen. Schließlich kommt ein Punkt, bei dem $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ wird. Dann ist

$$r_{\rightarrow} = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = 0 \,. \tag{15}$$

Das heißt: die Geschwindigkeit der nach außen hin beobachtbaren Reaktion ist gleich Null; die Reaktion ist nach außen hin zum Stillstand gekommen, sie befindet sich „*im chemischen Gleichgewicht*".

Das chemische Gleichgewicht ist also kein statisches, sondern ein dynamisches. Im Gleichgewichtszustand befinden sich nicht etwa die Moleküle AB, CD, AD und BC indifferent nebeneinander („*statisches Gleichgewicht*"). Vielmehr findet auch hier wie zuvor eine „Hin"- und „Rück"-Reaktion statt; nur hebt sich nunmehr der gegenseitige Umsatz gerade auf („*dynamisches Gleichgewicht*"). Es werden mit anderen Worten in einem gegebenen Zeitabschnitt ebenso viele Moleküle AB und CD unter Bildung von AD und BC verbraucht, wie umgekehrt Moleküle AB und CD aus AD und BC wieder entstehen, so dass keine Konzentrationsänderungen mehr erfolgen, nach außen hin also keine Veränderung des Systems mehr wahrzunehmen ist.

Bei welchen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sich das dynamische Gleichgewicht einstellt, ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (15). Ersetzen wir hierin die Werte $v_{\rightarrow}$ und $v_{\leftarrow}$ durch die Ausdrücke (3) und (5), so erhalten wir:

$$k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} - k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC} = 0 \quad \text{bzw.} \quad k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} = k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC} \quad \text{oder}$$

$$\boxed{\frac{c_{AD} \cdot c_{BC}}{c_{AB} \cdot c_{CD}} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K_c} \tag{16}$$

Diese Gleichung (16) ist unter dem Namen „*Massenwirkungsgesetz*“ bekannt und besagt folgendes: *Eine chemische Reaktion kommt bei gegebener Temperatur dann zum Stillstand* („*Gleichgewichtszustand*“), *wenn der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert K_c erreicht hat*. Welche Einzelwerte den verschiedenen Konzentrationen im Gleichgewichtszustand zukommen, ist gleichgültig, sofern nur der Quotient aus den Konzentrations-Produkten dem Wert der **„Gleichgewichtskonstante“** K_c entspricht. Es gibt also unendlich viele Gemische von AB, CD, AD und BC, die der Gleichgewichtsbedingung (16) genügen und daher nach außen hin nicht reagieren. Ist der Quotient aus den Konzentrationsprodukten kleiner (größer) als die Gleichgewichtskonstante, so verläuft eine chemische Reaktion so lange von links nach rechts (von rechts nach links), bis durch die Konzentrationsänderung der Reaktionsteilnehmer das Massenwirkungsgesetz schließlich wieder erfüllt und somit der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung wurde zum ersten Male klar und umfassend im Jahre 1867 von dem norwegischen Mathematiker Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) und dem norwegischen Chemiker Peter Waage (1833–1900) ausgesprochen. Es blieb zunächst unbekannt und wurde dann von verschiedenen Seiten, unabhängig von Guldberg und Waage, neu entdeckt.

Dass in der Tat gemäß Gleichung (16) die Gleichgewichtskonstante K_c gleich dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ ist, geht für das schon behandelte Beispiel $H_2 + I_2 \rightleftarrows HI + HI$ aus der Tab. 25 (S. 192) hervor, in welcher der Quotient $k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ (Spalte 4) dem durch analytische Bestimmung der HI-, H_2- und I_2-Konzentrationen im Gleichgewicht gemäß der Massenwirkungsgleichung

$$\frac{c_{HI} \cdot c_{HI}}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = K_c$$

ermittelten K_c-Wert (Spalte 5) gegenübergestellt ist. Die Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung. Entsprechend der Tatsache, dass in diesem speziellen Fall $k_{\leftarrow}$ mit steigender Temperatur rascher wächst als $k_{\rightarrow}$, wird $K_c = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ mit Temperaturerhöhung kleiner: die Dissoziation des Iodwasserstoffes nimmt zu, das Gleichgewicht „*verschiebt sich zugunsten der linken Seite*“ der obigen Reaktionsgleichung.

Beteiligen sich an einer Einzelreaktion mehrere Moleküle ein- und derselben Molekülart, so verändert sich das Massenwirkungsgesetz sinngemäß. Betrachten wir etwa den Deacon-Prozess (s. dort) $HCl + HCl + HCl + HCl + O_2 \rightleftarrows H_2O + H_2O + Cl_2 + Cl_2$ bzw. $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$, so lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot c_{Cl_2} \cdot c_{Cl_2}}{c_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot c_{O_2}} = K_c \quad \text{oder zusammengefasst:} \quad \frac{c^2_{H_2O} \cdot c^2_{Cl_2}}{c^4_{HCl} \cdot c_{O_2}} = K_c\,. \qquad (17)$$

Allgemein: *Nehmen an einer Reaktion zwei, drei oder mehr Moleküle der gleichen Molekülart teil, so ist in der Massenwirkungsgleichung die Konzentration dieser Molekülart in die zweite, dritte oder höhere Potenz zu erheben*. Führt man für das Produkt der zur jeweiligen Potenz erhobenen Konzentrationen den Ausdruck „*Massenwirkungsprodukt*“ ein, so ergibt sich für das Massenwirkungsgesetz in seiner allgemeinen Form die einfache Formulierung: *Im Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion besitzt der Quotient aus den Massenwirkungsprodukten der End- und Ausgangsstoffe bei gegebener Temperatur einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert K_c*.

Es ist zu beachten, dass der *Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten* von der Schreibweise der für einen chemischen Prozess benutzten Reaktionsgleichung abhängt. So stellen etwa die Gleichungen $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$ und $2HCl + 1/2\,O_2 \rightleftarrows H_2O + Cl_2$ zwei gleichwertige Formulierungen des Deacon-Prozesses dar. Wie sich jedoch unschwer aus einem Vergleich der den beiden Formulierungen entsprechenden Massenwirkungsausdrücken $c^2_{H_2O} \cdot c^2_{Cl_2}/c^4_{HCl} \cdot c_{O_2} = K_c$ und $c_{H_2O} \cdot c_{Cl_2}/c^2_{HCl} \cdot c^{1/2}_{O_2} = K'_c$ ergibt, ist der Zahlenwert K'_c gleich der Quadratwurzel aus dem Zahlenwert K_c, also: $K'_c = \sqrt{K_c}$. Ganz allgemein muss der Zahlenwert einer Gleichgewichtskonstanten, der für eine gewählte Formulierung

eines chemischen Prozesses zutrifft, mit n potenziert werden, wenn die gewählte Reaktionsgleichung mit n multipliziert wird (n = ganze oder gebrochene positive Zahlen bzw. – falls die Gesamtgleichung umgedreht werden soll – auch -1).

Statt mit den Konzentrationen c kann man bei Gasen (Lösungen) ebensogut auch mit den Gasdrücken (osmotischen Drücken) p der einzelnen Reaktionsteilnehmer im Reaktionsraum rechnen, da ja Konzentration (= Anzahl Mole pro Volumeneinheit) und Druck eines gasförmigen (gelösten) Stoffes bei gegebener Temperatur einander proportional sind; $p = RT \cdot n/V = RT \cdot c = k \cdot c$. Gleichung (17) lautet dann z. B.:

$$\frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}} = K_p \,.$$

K_p und K_c hängen dabei, wie leicht abzuleiten, ganz allgemein durch die Gleichung $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ bzw. $\ln K_p = \ln K_c + \Delta n \cdot \ln(RT)$ zusammen, wenn wir unter Δn die Zunahme (Δn positiv) beziehungsweise Abnahme (Δn negativ) der Molzahl n bei einer chemischen Reaktion verstehen ($\Delta n = \Sigma n^{\text{Endprodukte}} - \Sigma n^{\text{Ausgangsprodukte}}$). Im obigen Falle des Deacon-Gleichgewichtes ist also $K_p = K_c/RT$, da Δn den Wert $2 + 2 - 4 - 1 = -1$ besitzt.

Da die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ temperaturabhängig sind, gilt der Zahlenwert einer Gleichgewichtskonstante K immer nur für eine *bestimmte Temperatur*, und man bezeichnet aus diesem Grunde das Massenwirkungsgesetz auch als **„Reaktionsisotherme“**[5]. Allerdings wird die Bezeichnung „*Reaktionsisotherme*“ auch für die Gleichungen (18a) und (18b) gebraucht, welche die *freie Energie* ΔA bzw. *freie Enthalpie* ΔG einer Reaktion (vgl. S. 94) mit den zugehörigen *Gleichgewichtskonstanten* K_c bzw. K_p bei den Einheiten der Konzentration bzw. des Partialdruckes der Reaktionsteilnehmer verknüpft:

$$\text{(a)}\ \Delta A = -RT \ln K_c \qquad \text{(b)}\ \Delta G = -RT \ln K_p \tag{18}$$

Je nachdem, ob bei Temperaturerhöhung $k_{\rightarrow}$ oder $k_{\leftarrow}$ schneller wächst, nimmt der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante wegen der Beziehung $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ (16) mit steigender Temperatur zu oder ab. Quantitativ ergibt sich dabei die Änderung der Gleichgewichtskonstante K_c mit der absoluten Temperatur T aus der **„Reaktionsisochore“**[5] (18c):

$$\text{(c)}\ \frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad \text{(d)}\ \frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{18}$$

(ΔU = Reaktionswärme bei konstantem Volumen während der Reaktion; R = Gaskonstante). Eine ganz entsprechende Funktion, in welcher ΔH die Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme bei konstantem Druck während der Reaktion) bedeutet, gilt für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p: **„Reaktionsisobare“** (18d)[5].

Der Anwendungsbereich des Massenwirkungsgesetzes ist recht vielseitig und beschränkt sich keineswegs auf die quantitative Beschreibung von chemischen Reaktionen des vorstehend geschilderten Typus. Unter den weiteren Anwendungsmöglichkeiten des Massenwirkungsgesetzes sei im Folgenden auf den Fall des mehr physikalischen Gleichgewichts der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Phasen sowie auf die elektrolytische Dissoziation, also die Beteiligung elektrisch geladener Teilchen an chemischen Gleichgewichten näher eingegangen.

1.2.2 Das Verteilungsgesetz

Wenn ein Stoff A die Möglichkeit hat, sich zwischen zwei Phasen (z. B. einer gasförmigen und einer flüssigen Phase oder zwei flüssigen Phasen) physikalisch zu verteilen:

$$A_{\text{Phase 1}} \rightleftarrows A_{\text{Phase 2}} \,,$$

[5] isos (griech.) = gleich; therme (griech.) = Wärme; chora (griech.) = Raum; baros (griech) = Druck.

so führt diese Verteilung wie bei einer chemischen Reaktion zu einem Gleichgewicht, welches durch die Beziehung

$$\frac{c_{\mathrm{A(Phase\ 2)}}}{c_{\mathrm{A(Phase\ 1)}}} = K \tag{19}$$

charakterisiert ist. Denn die Geschwindigkeit $v_{\rightarrow}$ des Übergangs von A aus Phase 1 in Phase 2 ist proportional der Konzentration von A in Phase 1: $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{\mathrm{A(Phase\ 1)}}$, und die Geschwindigkeit des rückläufigen Vorgangs ist proportional der Konzentration von A in Phase 2: $v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c_{\mathrm{A(Phase\ 2)}}$; entsprechend diesen verschiedenen Geschwindigkeiten ändern sich die beiden Konzentrationen $c_{\mathrm{A(Phase\ 1)}}$ und $c_{\mathrm{A(Phase\ 2)}}$ so lange, bis $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ geworden ist, was zur Gleichung (19) führt.

Die Beziehung (19) wird **„Nernst'sches Verteilungsgesetz"** genannt und besagt, dass *das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes im Gleichgewichtszustande bei gegebener Temperatur konstant ist*. Die Konstante K heißt „*Verteilungskoeffizient*" und hat bei gegebenen Phasen für jeden Stoff einen charakteristischen Wert. Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes ist, dass der Stoff in beiden Phasen denselben Molekularzustand aufweist.

Ist eine der beiden Phasen eine Gasphase, so kann man bei gegebener Temperatur die Konzentration des betreffenden Stoffs in der Gasphase auch durch seinen Druck ersetzen ($c = p/RT$). Gleichung (19) geht dann über in die spezielle Form

$$\frac{c_{\mathrm{A(Lösung)}}}{p_{\mathrm{A(Gas)}}} = \frac{K}{RT} = K' \quad \text{oder} \quad c_{\mathrm{A(Lösung)}} = \mathrm{K}' \cdot p_{\mathrm{A(Gas)}}. \tag{20}$$

In Worten: *Die Löslichkeit eines Gases ist bei gegebener Temperatur proportional seinem Druck* (**„Henry-Dalton'sches Gesetz"**). Der Proportionalitätsfaktor K' wird in diesem speziellen Fall „*Löslichkeitskoeffizient*" genannt. Erhöht man also den Druck eines Gases – z. B. von Sauerstoff – aufs vierfache, so steigt auch seine Löslichkeit – z. B. in Wasser – aufs vierfache.

Das Henry-Dalton'sche Gesetz kann auch wie folgt formuliert werden: *Das von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöste* **Volumen** *eines Gases ist bei gegebener Temperatur unabhängig von dessen Druck*. Denn die in einem bestimmten Gasvolumen (V = konstant) enthaltene Molmenge n eines Gases ist gemäß dem Gasgesetz $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ genau wie die gelöste Molmenge c_{A} (20) bei gegebener Temperatur (T = konstant) dem Druck p proportional.

So lösen sich in 1 Liter Wasser, unabhängig vom Druck, bei 0 °C 49.1 $\mathrm{cm^3}$ O_2 bzw. 23.2 $\mathrm{cm^3}$ N_2. Da der Partialdruck von O_2 und N_2 in Luft von Atmosphärendruck 0.21 bzw. 0.78 atm beträgt, werden hiernach von 1 Liter Wasser bei 0 °C $n = 0.46$ mmol O_2 bzw. $n = 0.81$ mmol N_2 aufgenommen ($n = pV/RT = pV/22.4$), was $0.46 \times 22.4 = 10.3$ $\mathrm{cm^3}$ O_2 bzw. $0.81 \times 22.4 = 18.1$ $\mathrm{cm^3}$ N_2 von Atmosphärendruck entspricht. Mit steigender Temperatur nimmt die Gaslöslichkeit ab, so dass sich z. B. bei 50 °C in 1 Liter Wasser, unabhängig vom Druck, nur noch 20.9 (statt 49.1) $\mathrm{cm^3}$ bzw. 10.2 (statt 23.2) $\mathrm{cm^3}$ N_2 lösen.

1.2.3 Die elektrolytische Dissoziation

Allgemeines

Das Massenwirkungsgesetz kann auch auf Reaktionen angewendet werden, an denen Ionen beteiligt sind, solange die Ionenkonzentrationen so klein, die Lösungen also so verdünnt („*ideal*") sind, dass die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilchen vernachlässigt werden können und sich diese – im Sinne der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes – ungestört voneinander im homogenen Raum bewegen können. So gilt z. B. für elektrolytische Dissoziationen des Typus

$$\mathrm{BA} \rightleftharpoons \mathrm{B^+ + A^-}$$

(B^+ = Kation; A^- = Anion) die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{A^-}}{c_{BA}} = K_c\,. \tag{21}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c heißt in diesem Falle **„Dissoziationskonstante"**.

Der Zahlenwert der Dissoziationskonstante ist ein Maß für die Stärke eines Elektrolyten. Elektrolyte (z. B. Säuren, Basen) mit einer Dissoziationskonstante $K_c < 10^{-4}$ nennt man „*schwache*", solche mit einer Dissoziationskonstante $K > 10^{-4}$ „*mittelstarke*", während unter „*starken*" Elektrolyten solche verstanden werden, die praktisch vollkommen dissoziiert sind.

Statt durch die Dissoziationskonstante K_c kann man die Stärke von Elektrolyten auch durch den „*Dissoziationsgrad*" α (S. 55) ausdrücken. *Schwache* Säuren (Basen) sind dann solche, die in 1-molarer Elektrolyt-Lösung zu weniger als 1 % ($\alpha < 0.01$), *mittelstarke* solche, die in 1-molarer Lösung zu mehr als 1 % ($\alpha > 0.01$) und *starke* solche, die praktisch 100 %ig ($\alpha = 1$) dissoziiert sind. Dissoziationsgrad α und Dissoziationskonstante K_c hängen bei einem in zwei Ionen zerfallenden („*binären*") Elektrolyten durch die Gleichung (22a)

$$\text{(a)}\ \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K_c \cdot V \qquad \text{(b)}\ \alpha^2 = K_c \cdot V \text{ (bei kleinem } \alpha) \tag{22}$$

(**„Ostwald'sches Verdünnungsgesetz"**) zusammen. Wenn von 1 mol des Elektrolyten BA der Definition von α entsprechend α Mole ($\alpha < 1$) in Kation und Anion zerfallen sind, so hat die Konzentration c_{BA} (= Mole pro Liter) den Wert $(1-\alpha)/V$ und die Konzentration $c_{B^+} = c_{A^-}$ den Wert α/V, was beim Einsetzen in Gleichung (21) die obige Beziehung (22a) ergibt. Dem Dissoziationsgrad $\alpha = 0.01$ in 1-molarer Lösung ($V = 1$) entspricht demnach eine Dissoziationskonstante $K_c = (0.01)^2/0.99 = 10^{-4}$, dem Dissoziationsgrad $\alpha = 0.99$ formal (vgl. das weiter unten über reale Lösungen Gesagte) eine Dissoziationskonstante $K_c = (0.99)^2/0.01 = 10^2$. Bei sehr kleinem α geht (22a) in die vereinfachte Beziehung (22b) über, da dann im Nenner α gegenüber 1 vernachlässigt werden kann. Gemäß dieser Beziehung nimmt der Dissoziationsgrad α mit steigender Verdünnung (wachsendem Lösungsvolumen V) zu.

Bei schwachen Elektrolyten kann das Massenwirkungsgesetz auf konzentriertere als 0.1-molare, bei mittelstarken und starken Elektrolyten schon auf konzentriertere als 0.01- bis 0.001-molare Lösungen nicht mehr angewandt werden, da in diesen Fällen die Ionenkonzentrationen schon solche Werte erreichen, dass infolge der gegenseitigen Anziehung der Ionen die bei der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes gemachten Voraussetzungen einer ungestörten regellosen Bewegung der Moleküle nicht mehr zutrifft („*reale Lösungen*"). Die Anziehungskräfte der Ionen wirken sich nach außen hin so aus, als wäre die Konzentration der Ionen geringer und damit die Konzentration der undissoziierten Moleküle größer, als sie es in Wirklichkeit ist.

Will man auch bei stärkeren Elektrolyten oder in konzentrierteren Lösungen schwacher Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz anwenden, so muss man die tatsächlich vorhandenen Konzentrationen an BA, B^+ und A^- nach dem Vorschlag des amerikanischen Physikochemikers Gilbert Newton Lewis (1875–1946) mit Korrekturfaktoren (**„Aktivitätskoeffizienten"**) multiplizieren, welche normalerweise kleiner als 1 sind und die wahre Elektrolyt- bzw. Ionenkonzentration c in die wirksame (z. B. potentiometrisch gemessene, s. dort) **„Aktivität"** a verwandeln:

$$a = y \cdot c\,. \tag{23}$$

An die Stelle der Massenwirkungsgleichung (21) tritt damit die Beziehung:

$$\frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{BA}} = K_a, \tag{24a}$$

in welcher K_a („*thermodynamische Dissoziationskonstante*") zum Unterschied von K_c („*stöchiometrische Dissoziationskonstante*") bei gegebener Temperatur eine Konstante ist. Das heißt, in der Formulierung (24a) gilt das Massenwirkungsgesetz für die elektrolytische Dis-

soziation exakt. Bei nicht allzu hoher BA-Konzentration ist der Aktivitätskoeffizient y_{BA} des ungeladenen Stoffs BA näherungsweise gleich 1, d.h. $a_{BA} \approx c_{BA}$ und somit:

$$\frac{a_{B^+} \cdot a_{a^-}}{c_{BA}} = K_a \,. \tag{24b}$$

Der Einfluss der Ionenanziehung wirkt sich auch bei anderen Erscheinungen, z. B. beim osmotischen Druck (s. dort) und bei der elektrischen Leitfähigkeit (s. dort) so aus, dass die Ionenkonzentrationen geringer erscheinen, als sie es in Wirklichkeit sind. Daher fallen die experimentell ermittelten osmotischen Drücke π (bzw. die damit proportionalen Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen Δt) und die molekularen Leitfähigkeiten Λ von Lösungen mittelstarker und starker Elektrolyte kleiner aus, als sie nach den wahren Ionenkonzentrationen zu erwarten wären. Will man daher von den gemessenen osmotischen Drücken und Leitfähigkeiten auf die wirklich vorhandenen Ionenkonzentrationen und damit auf den wahren – nicht nur den „scheinbaren"-Dissoziationsgrad α rückschließen, so muss man auch hier mithilfe von Korrektionsfaktoren („*osmotischen Koeffizienten*" und „*Leitfähigkeitskoeffizienten*") den Einfluss der Ionenanziehung kompensieren. Die betreffenden Koeffizienten, die lediglich rechnerische Hilfsgrößen darstellen, sind im Allgemeinen untereinander nicht gleich, da sich die Ionenanziehung beim Massenwirkungsgesetz, beim osmotischen Druck und bei der elektrischen Leitfähigkeit verschieden auswirkt. Mit steigender Verdünnung streben sie alle dem Grenzwert 1 zu.

Die Aktivitätskoeffizienten y werden bei gegebener Temperatur mit zunehmender Konzentration und Ladung der in der Lösung befindlichen Ionen kleiner und lassen sich nach einer von den Physikern Peter Debye (1884–1966) und Erich Hückel (1895–1973) stammenden Theorie errechnen. In einer 0.01-molaren Bariumchloridlösung ($BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2Cl^-$) hat $y_{Ba^{2+}}$ beispielsweise den Wert 0.51 und y_{Cl^-} den Wert 0.86. Vergrößert man die Ionenkonzentration in der Lösung durch Zugabe von 0.1 mol/l Kaliumchlorid, so fallen die Aktivitätskoeffizienten auf die Werte $y_{Ba^{2+}} = 0.10$ und $y_{Cl^-} = 0.79$. In letzterer Lösung darf also z. B. nicht die Konzentration der Barium-Ionen $c_{Ba^{2+}} = 0.01$, sondern nur der korrigierte Wert $a_{Ba^{2+}} = 0.01 \times 0.1 = 0.001$ in die Massenwirkungsgleichung eingesetzt werden. Mit abnehmender Ionenkonzentration werden die Aktivitätskoeffizienten größer (Entsprechendes gilt für die osmotischen und Leitfähigkeits-Koeffizienten), um bei der Konzentration 0 den Grenzwert 1 zu erreichen. Bei genügend verdünnten Lösungen („*ideale Lösungen*") weichen daher die Aktivitäten a so wenig von den analytischen Konzentrationen c ab, dass man ohne große Ungenauigkeit letztere an Stelle der ersteren in die Massenwirkungsgleichung einsetzen kann (es gilt dann: $K_c \approx K_a$).

Der Aktivitätskoeffizient y_i eines z_i-fach geladenen Ions i lässt sich durch die Beziehung (25a) gut abschätzen, wenn die gemäß (25b) definierte Ionenstärke I der wässrigen Elektrolytlösung (25 °C) den Wert 0.1 nicht überschreitet:

$$\text{(a)}\ \log y_i = -0.5 \times \frac{z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \qquad \text{(b)}\ I = 0.5 \times \sum_i z_i^2 \cdot c_i \,. \tag{25}$$

Nach (25b) berechnet sich beispielsweise für eine 0.01-molare $BaCl_2$-Lösung ($c_{Ba^{2+}} = 0.01$; $c_{Cl^-} = 0.02$ mol/l): $I = 0.5\ (2^2 \times 0.01 + 1 \times 0.02) = 0.03$ mol/l. Einsetzen dieses Werts in die Beziehung (25a) ergibt dann für den Aktivitätskoeffizienten der Ba^{2+}-Konzentration: $\log y_{Ba^{2+}} = -[0.5 \times 2^2 \times \sqrt{0.03}]$: $[1 + \sqrt{0.003}] = -0.295$ und $y_{Ba^{2+}} = 0.51$.

Fügt man zur Lösung eines teilweise in Ionen B^+ und A^- dissoziierten Elektrolyten BA ein beliebiges, lösliches Salz C^+D^-, wodurch sich die Ionenstärke I der Elektrolytlösung vergrößert (vgl. (25b)), so erniedrigen sich aufgrund der Beziehungen (25a) und (23) die Ionenaktivitäten a_{B^+} und a_{A^-}. Mithin muss sich wegen der Konstanz der für den Dissoziationsvorgang in guter Näherung gültigen thermodynamischen Massenwirkungsbeziehung (24b) die Konzentration c_{BA} des undissoziierten Elektrolyten verringern und die Konzentration c_{B^+} sowie c_{A^-} der Ionen B^+ und A^- also erhöhen: mit zunehmender Ionenstärke einer (nicht allzu konzentrierten) Elektrolytlösung erhöht sich der Dissoziationsgrad des Elektrolyten. Ein Beispiel hierfür ist etwa die Aufhellung einer roten Eisen(III)-rhodanid-Lösung $Fe(SCN)_3$ bei Zusatz eines Salzes (vgl. S. 206):

$$\underset{\textit{rot}}{Fe(SCN)_3} \rightleftarrows \underset{\textit{gelb}}{Fe^{3+}} + \underset{\textit{farblos}}{3SCN^-}$$

In *konzentrierterer* Lösung ($I > 10^{-1}$), für welche die Beziehung (25a) *ungültig* ist, durchläuft $\log y_i$ mit *wachsender Ionenkonzentration* ein *Minimum* mit der Folge, dass y_i in *sehr konzentrierter* Lösung *größer* als 1 werden kann.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf schwache Elektrolyte, für welche die Beziehung (21) näherungsweise Gültigkeit hat, führt zu einer Reihe von Folgerungen, die für die Praxis des Laboratoriums vielfach von Wichtigkeit sind. Dies sei im Folgenden an einigen Beispielen der Dissoziation schwacher Säuren gezeigt.

Dissoziation schwacher Säuren

Allgemeines. Für die Dissoziation $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ (richtiger: $HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$; vgl. S. 240) einer schwachen Säure HA mit der „*Säure-Dissoziationskonstante*" K_S (kurz: **„Säurekonstante"**) geht die Beziehung (21) in die Beziehung (26a) bzw. – da durch Dissoziation von HA immer gleiche Mengen an H^+ und A^- entstehen ($c_{H^+} = c_{A^-}$) – in die Beziehung (26b) über:

$$\text{(a)}\ \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = K_S \qquad \text{(b)}\ c_{H^+} = \sqrt{K_S \cdot c_{HA}}\,. \tag{26a}$$

Beträgt demnach die Säurekonstante K_S einer 0.1-molaren wässrigen Lösung einer schwachen Säure 10^{-5} (etwa Essigsäure), so ist die Wasserstoffionen-Konzentration gleich: $c_{H^+} = \sqrt{10^{-5} \times 0.1} = 10^{-3}$ mol/l. Mithin liegen nur rund 1 % der Säure in dissoziierter Form vor.

Wegen des sehr kleinen Dissoziationsausmaßes schwacher Säuren kann man im Allgemeinen – ohne einen wesentlichen Fehler zu machen – in der Beziehung (26b) für c_{HA} die Gesamtkonzentration der Säure HA statt der – nur unwesentlich kleineren – aktuellen HA-Konzentration einsetzen. Bei verdünnten Lösungen starker Säuren, die vollständig nach $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ in Wasserstoff-Kationen sowie Säure-Anionen dissoziiert sind, gilt die Beziehung natürlich nicht. Die Wasserstoffionen-Konzentration entspricht bei ihnen einfach der Gesamtkonzentration an gelöster Säure.

Die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} (genauer: Wasserstoffionen-Aktivität a_{H^+}) pflegt man hier und in anderen Fällen der kürzeren Schreibweise halber statt durch eine Zehnerpotenz ($c_{H^+} = 10^{-pH}$) durch den negativen Potenzexponenten pH (**„Wasserstoffionen-Exponent"**, **„pH-Wert"**) auszudrücken: $pH = -\log c_{H^+}$ (exakter: $pH = -\log a_{H^+}$). Einer Zunahme des pH-Werts entspricht hiernach einer Abnahme der Wasserstoffionen-Konzentration (z. B. $pH = -1/\pm 0/+1/+2$ entspricht $c_{H^+} = 10/1/0.1/0.01$). Analog der Wasserstoffionen-Konzentration kann man allgemein eine Ionen-Konzentration (exakter: Ionen-Aktivität) durch den negativen Potenzexponenten (**„Ionen-Exponent"**) ausdrücken: $pX = -\log c_x$ (X = Kation oder Anion; z. B. $pOH = -\log c_{OH^-}$). Auch drückt man die Dissoziationskonstante K_S einer Säure (oder K_B einer Base: $BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$) statt durch eine Zehnerpotenz ($K = 10^{-pK}$) häufig einfach durch den negativen Potenzexponenten pK (**„Säure-Exponent"**, **„Base-Exponent"**, allgemein: **„Gleichgewichts-Exponent"**) aus: $pK = -\log K$. Mithin lautet die Beziehung (26b) in logarithmierter Schreibweise:

$$pH = \tfrac{1}{2} \times (pK_S - \log c_{HA})\,. \tag{26c}$$

Die für schwache Säuren gültige Massenwirkungsbeziehung (26a) lässt sich wie folgt in Gleichung (26d) bzw. – logarithmiert – Gleichung (26e) umstellen:

$$\text{(d)}\ c_{H^+} = K_S \times \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \qquad \text{(e)}\ pH = pK_S - \log \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}\,. \tag{26}$$

Danach ist die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} vom Verhältnis c_{HA}/c_{A^-} abhängig und umgekehrt. Sind c_{HA} und c_{A^-} einander gleich, liegt also eine äquimolare Mischung der – praktisch undissoziierten (s. oben) – schwachen Säure HA und ihres – praktisch vollständig in $M^+ + A^-$ dissoziierten – Alkalisalzes MA vor, so ist die Wasserstoffionen-Konzentration gleich dem Wert K_S der Dissoziationskonstante. Ist $K_S = 10^{-5}$ mol/l und c_{HA}/c_{A^-} gleich 10

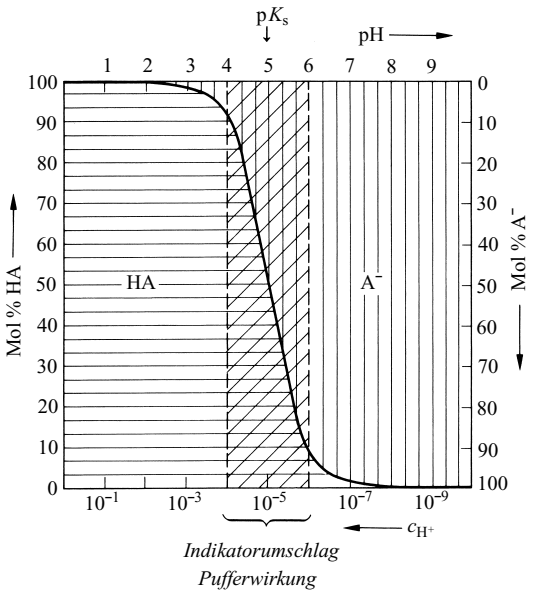


Fig. 70 Molprozente HA und A^- einer schwachen Säure HA ($K_S = 10^{-5}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

(100), so ist c_{H^+} gleich 10^{-4} (10^{-3} mol/l), ist c_{HA}/c_{A^-} gleich 0,1 (0.01), so nimmt c_{H^+} den Wert 10^{-6} (10^{-7} mol/l) an usw. Trägt man daher auf der *Abszisse* eines Koordinatensystems die Wasserstoffionen-Konzentrationen in Zehnerpotenzen bzw. die pH-Werte und auf der *Ordinate* die zugehörigen Mengen HA und A^- in Molprozenten auf, so erhält man das in Fig. 70 wiedergegebene Kurvenbild, aus dem sich für jede vorgegebene Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} (für jeden pH-Wert) das Molverhältnis HA/A^- und für jedes vorgegebene Molverhältnis HA/A^- die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} (der pH-Wert) entnehmen läßt. Die Kurve hat bei allen schwachen Säuren das gleiche Aussehen, nur ist sie entsprechend den verschiedenen Werten von K_S längs der Abszisse mehr nach links ($K_S > 10^{-5}$) oder mehr nach rechts ($K_S < 10^{-5}$) verschoben (vgl. S. 210).

Wie aus Fig. 70 ersichtlich ist, entspricht in dem schräg schraffierten Gebiet einem kleinen pH-Intervall ($pH = pK_S \pm 1$) eine große Änderung des Molverhältnisses HA/A^- (10 : 1 bis 1 : 10). Diesen Umstand nutzt man im Laboratorium einerseits bei den so genannten „*Indikatoren*“ (große Änderung von HA/A^- bei kleiner Änderung von pH) und andererseits bei den so genannten „*Puffergemischen*“ (kleine Änderung von pH bei großer Änderung von HA/A^-) aus.

Indikatoren[6] sind schwache Säuren $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$, bei denen HA eine *andere Farbe* hat als A^- (Analoges gilt für Basen).

Ändert man daher in einer mit wenig[7] Indikator versetzten Lösung die Wasserstoffionen-Konzentration (z. B. bei der Neutralisation; s. dort), so beobachtet man in einem bestimmten „*Umschlagsbereich*“ ($pH \approx pK_S \pm 1$, entsprechend $HA/A^- = 10$ bis 1/10) einen Umschlag der Indikatorfarbe, da hier (vgl. schräg schraffiertes Gebiet in Fig. 70) die Mischfarbe des HA/A^--Gemisches auftritt, während außerhalb dieses Gebietes wegen zu starken Überwiegens der einen Farbkomponente die Farbe als reine Farbe von HA bzw. A^- empfunden wird. Auf diese Weise kann man mit Hilfe geeigneter Indikatoren bei Neutralisationstitra-

[6] indicare (lat.) = anzeigen.

[7] Man darf bei der *Neutralisationstitration* naturgemäß nur wenig Indikator zufügen, damit die zur Umsetzung des Indikators erforderliche Säure- bzw. Basemenge gegenüber der zur Titration des Titranden notwendigen nicht ins Gewicht fällt. Die **Pufferwirkung** ist naturgemäß umso ausgiebiger, die **„Pufferkapazität“** also umso beachtlicher, je größer die Menge des zugesetzten Puffergemisches ist.

tionen leicht den Äquivalenzpunkt ermitteln, da geringe Änderungen des pH-Wertes (um 2 Einheiten) im Äquivalenzpunktbereich große Änderungen im Molverhältnis $HA : A^-$ der farbtragenden Komponenten des Indikators (10 : 1 bis 1 : 10) zur Folge haben. Als Beispiele für Indikatoren seien angeführt (in Klammern die pH-Umschlagsbereiche und zugehörigen Farben): *Methylrot* (4–6; rot–gelb), *Lackmus* (6–8; rot–blau), *Bromthymolblau* (6–8; gelb–blau), *Phenolphthalein* (8–10; farblos–rot).

Indikatoren eignen sich naturgemäß auch für pH-Bestimmungen. Zur näherungsweisen pH-Bestimmung verwendet man dabei Indikatorpapiere, die mit Universalindikatoren, d.h. Mischungen aus bis zu fünf Indikatoren getränkt sind und bei Berührung mit der zu untersuchenden Lösung eine bestimmte, auf den jeweiligen pH-Wert der Lösung weisende Farbe annehmen. Zur genaueren pH-Bestimmung vergleicht man die Farbe einer, mit einem geeigneten – gerade umschlagenden – Indikator versetzten Lösung mit der Farbe von zwei hintereinander geschalteten Lösungen, die den Indikator in der einen bzw. anderen Grenzform (HA bzw. A^-) enthalten. Hat man durch Änderung der Schichtdicken der beiden letzteren Indikatorlösungen Farbgleichheit mit der Probelösung erreicht, so ist das Schichtdickenverhältnis gleich dem Konzentrationsverhältnis c_{HA}/c_{A^-} von undissoziiertem und dissoziiertem Indikator, womit sich aus der Beziehung (26e) der pH-Wert der Lösung errechnet („*kolorimetrische pH-Bestimmung*“, vgl. auch potentiometrische pH-Bestimmung, S. 230).

Puffergemische („*Pufferlösungen*“) sind Substanzgemische, deren pH-Wert („*Pufferniveau*“) in wässerigen Lösungen recht unempfindlich gegen Säure- oder Basezusatz ist. Nach Fig. 70 lassen sich äquimolekulare Mischungen schwacher Säuren HA und ihrer Alkalisalze A^- (Analoges gilt von den Basen) gut als solche Puffergemische verwenden (z. B. HAc/Ac^- (HAc = Essigsäure), NH_4Cl/NH_3, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$): Denn große Änderungen im Molverhältnis HA/A^- (Neutralisation von HA durch Basezusatz: $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$; Bildung von HA durch Säurezusatz: $A^- + H^+ \rightarrow HA$) haben in dem schraffierten Gebiet von Fig. 70 nur eine geringe Änderung des pH-Wertes zur Folge[7]. Das Pufferniveau entspricht gemäß (26c) ($c_{HA} = c_{A^-}$) dem pK_S-Wert der betreffenden Säure HA: $pH = pK_S$ (z. B. HAc/Ac^- 4.75, NH_4Cl/NH_3 9.25, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 7.21).

Für die chemischen Prozesse in lebenden Organismen, die im Allgemeinen nur innerhalb enger pH-Bereiche (z. B. im menschlichen Blut im Bereich pH 7.3 bis 7.5) ablaufen, sind Puffergemische naturgemäß von besonderer Bedeutung. Als Puffer wirken hier die in der Körperflüssigkeit gelösten Eiweißstoffe.

Eigendissoziation des Wassers. Erwähnt sei zum Schluss noch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers: $HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$ (richtiger: $H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$; vgl. S. 240). Die Dissoziationskonstante K hat hier bei 25 °C den außerordentlich kleinen Wert (Dissoziationsgrad α gemäß (22) 1.8×10^{-9}):

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} = 1.8 \times 10^{-16} . \qquad (27a)$$

Hierin ist die Konzentration c_{H_2O} des Wassers – die wegen des äußerst geringen Dissoziationsgrades praktisch der Gesamtkonzentration an Wasser gleichkommt – bei reinem Wasser (1 l ≙ 997 g bei 25 °C) gleich 997 : 18 = 55.3 mol/l, während sie in verdünnten wässrigen Lösungen, bei denen 1 Liter etwas mehr oder weniger als 997 g Wasser enthalten kann, ein wenig, aber nicht viel von 55.3 mol/l verschieden ist. Man pflegt daher diese praktisch konstante Größe mit der Dissoziationskonstante K zusammenzuziehen ($55.3 \times 1.8 \times 10^{-16} = 1.0 \times 10^{-14}$) und kommt so zu der Beziehung (27b) (exakter: $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_W$), die man als **„Ionenprodukt des Wassers“** (bei 25 °C) bezeichnet und die logarithmiert in die Gleichung (27c) übergeht:

$$\text{(b)}\ c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_W = 1.0 \times 10^{-14} \qquad \text{(c)}\ pH + pOH = 14.00 \qquad (27)$$

Entsprechend dem außerordentlich kleinen Wert des Ionenprodukts des Wassers können in einer wässrigen Lösung niemals größere Mengen an Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen

Tab. 26 H^+- sowie OH^--Ionenkonzentrationen saurer, neutraler und basischer Lösungen.

	c_{H^+}	c_{OH^-}	pH	pOH
Saure Lösungen	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7	> 7
Neutrale Lösungen	10^{-7}	10^{-7}	7	7
Basische Lösungen	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7	< 7

gleichzeitig nebeneinander bestehen. Gibt man daher eine Säure und eine Base zusammen, so wird – falls die beiden nicht sehr schwach, d.h. außerordentlich wenig dissoziiert sind – der im Unterschuss vorhandene Partner praktisch quantitativ gemäß $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ neutralisiert.

Reines *neutrales* Wasser, für welches gilt: $c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$ (pH = pOH = 7; „*Neutralpunkt*"), enthält pro Liter (997 g) nur 1/10 000 000 g H^+-Ionen. In *saurer* Lösung ist $c_{H^+} > 10^{-7}$ (pH < 7), in *alkalischer* Lösung $c_{H^+} < 10^{-7}$ (pH > 7) wie Tab. 26) zum Ausdruck bringt. Mit steigender Temperatur nimmt das Ionenprodukt des Wassers zu. Während es bei 22 °C den Wert 1.001×10^{-14} mol²/l² hat, besitzt es bei 100 °C den Wert 5.483×10^{-13} mol²/l². Die Konzentrationen (exakter: Aktivitäten) von H^+ und OH^- in reinem Wasser betragen also bei 22 °C je 1.000×10^{-7}, bei 100 °C je 7.405×10^{-7} mol/l. Der Neutralpunkt bei 100 °C liegt dementsprechend statt bei pH 7.00 (22 °C) bei pH 6.13. Zum Unterschied vom *Ionenaktivitätsprodukt* $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ ist das *Ionenkonzentrationsprodukt* $c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$ des Wassers noch von der Ionenstärke der wässrigen Lösung abhängig. In reinem Wasser haben beide Ionenprodukte wegen der verschwindenden Ionenstärke den gleichen Wert.

1.3 Die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung

Liegt ein Zerfallsgleichgewicht $AB \rightleftarrows A + B$ ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (großes $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$), so wird Substanz AB dann rasch zerfallen, wenn die Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ groß ist; wir nennen die Substanz in diesem Falle wie beprochen (S. 191) „*labil*". Ist $k_{\rightarrow}$ dagegen unmessbar klein, so ist die Verbindung „*metastabil*", obwohl sie nach der Lage des Gleichgewichts eigentlich zerfallen müsste. Als „*stabil*" bezeichnen wir eine Substanz AB nur dann, wenn das obige Zerfallsgleichgewicht ganz auf der linken Seite der Reaktionsgleichung liegt (kleines $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$).

So sind z.B. bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck CO_2 und H_2O stabil, NO ($\rightarrow 1/2\,N_2 + 1/2\,O_2$) und CO ($\rightarrow 1/2\,C + 1/2\,CO_2$) metastabil, N_2O_3 ($\rightarrow NO + NO_2$) und flüssiges NH_3 ($\rightarrow$ gasförmiges NH_3) labil. Auch chemische Verbindungsgemische können stabil, metastabil oder labil sein. Zum Beispiel dürfte bei gewöhnlicher Temperatur eigentlich kein Sauerstoff neben Wasserstoff und kein Schwefeldioxid neben Sauerstoff bestehen, da die Gleichgewichte $2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$ bzw. $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ ganz auf der linken Seite liegen. Ebenso müssten sich bei Zimmertemperatur eigentlich alle organischen Substanzen an der Luft zu CO_2, H_2O usw. oxidieren, so dass ein pflanzliches und tierisches Leben unmöglich wäre, wenn es sich hier nicht um metastabile Zustände handeln würde, die unter normalen Bedingungen nur mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit in den wahren stabilen Endzustand übergehen.

Ein *metastabiles System* ist einem Wagen *vergleichbar*, der auf einem Bergabhang stehen bleibt, weil die Bremse angezogen ist, oder auch einem Uhrenräderwerk, das sich – ungeölt – nur sehr langsam unter der Spannung der Feder bewegt. Erst wenn die „Reibung" durch Lösen der Bremse bzw. Ölen des Uhrwerks mehr oder weniger beseitigt ist, setzt sich der Wagen bzw. das Räderwerk als Folge der Schwerkraft bzw. der Federspannung in Bewegung. Noch zutreffender ist vielleicht der Vergleich mit einem auf einem Bergabhang in einer Mulde stehenden Wagen, der unter Arbeitsaufwand erst auf den – gegebenenfalls zuvor erniedrigten – Muldenrand geschoben werden muss, damit er den Berg herun-

terrollen kann. Bei chemischen Reaktionen bewirkt ein *Katalysator* – im übertragenen Sinne – eine Erniedrigung des Muldenrandes, der bei *Temperaturerhöhung*, d. h. wachsender Schubkraft zunehmend leichter erreichbar wird.

1.3.1 Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren

Unter **„Katalysatoren“**[8] versteht man ganz allgemein Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen („*positive Katalysatoren*“) oder erniedrigen („*negative Katalysatoren*“), ohne dabei im Endeffekt verbraucht zu werden, so dass sie nach der Reaktion unverändert wieder vorliegen und in der Reaktionsgleichung daher nicht auftreten. So setzt sich etwa ein metastabiles Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung mit fein verteiltem Palladium oder Platin bereits bei Raumtemperatur rasch – oft unter Explosion – zu Wasser um bzw. werden die metastabilen Nahrungsmittel im menschlichen Körper unter dem Einfluss von Katalysatoren (Enzymen) oxidiert.

Ein positiver Katalysator beeinflusst eine chemische, auf dem Wege über einen aktivierten Komplex (s. dort) ablaufende Reaktion in der Weise, dass er die Bindung eines energieärmeren aktivierten Komplexes ermöglicht. Positive Katalysatoren setzen mithin die freien Aktivierungsenergien einer „Hin“- und „Rück“-Reaktion, $\Delta G^{\ddagger}_{\rightarrow}$ und $\Delta G^{\ddagger}_{\leftarrow}$, um den gleichen Betrag herab (vgl. Fig. 65 auf S. 183, gestrichelte Linie), erhöhen also die Geschwindigkeit sowohl der „Hin“- als auch der „Rück“-Reaktion gleichermaßen und beschleunigen demgemäß die Gleichgewichtseinstellung. Negative Katalysatoren erniedrigen in analoger Weise die Geschwindigkeit der „Hin“- und „Rück“-Reaktion um gleiche Beträge und hemmen damit die Gleichgewichtseinstellung. An der Differenz der freien Aktivierungsenthalpien, also an der freien Reaktionsenthalpie ΔG ändert sich hierdurch naturgemäß nichts; d. h. die *chemische Affinität* einer Reaktion, welche ja deren *Gleichgewichtslage* bestimmt, *wird durch Katalysatoren nicht verändert*.

Die katalytischen Wirkungen, deren eingehende Erfassung wir dem deutschen Physikochemiker Wilhelm Ostwald (1853–1932) verdanken, können verschiedene Ursachen haben. So kann etwa eine Reaktion etwa des Typus $A + B \rightleftarrows AB$ bei Anwesenheit eines Katalysators K nach dem Schema

$$\begin{array}{rcl} A + K & \rightleftarrows & AK \\ AK + B & \rightleftarrows & K + AB \\ \hline A + B & \rightleftarrows & AB \end{array}$$

derart ablaufen, dass ein Zwischenprodukt AK gebildet wird, welches sofort nach seiner Entstehung unter Rückbildung des Katalysators weiterreagiert. Die beiden Teilreaktionen sind dabei dadurch charakterisiert, dass sie zusammengenommen mit größerer Geschwindigkeit ablaufen als die direkte Reaktion. Man nennt derartig wirkende Katalysatoren „*Überträger*“. Ein hierher gehörendes Beispiel ist etwa die Übertragung von Sauerstoff auf Schwefeldioxid ($SO_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow SO_3$) durch Stickstoffoxide (Bleikammerverfahren der Schwefelsäuregewinnung, s. dort). Man beobachtet diese Überträgerwirkung von Katalysatoren vor allem bei der **„homogenen Katalyse“**, bei der reagierende Stoffe und Katalysatoren eine einzige Phase (Gas- oder Lösungsphase) bilden.

[8] Von katalyein (griech.) = losbinden, aufheben.

Die **„heterogene Katalyse“**, bei der Gas- oder Lösungsreaktionen durch feste Katalysatoren (**„Kontakte“**; vgl. das Kontaktverfahren der Schwefelsäuregewinnung) beschleunigt werden, ist meist durch eine Oberflächenwirkung des Katalysators zu deuten. Hiernach werden die reagierenden Stoffe durch physikalische oder auch chemische Bindung an der Oberfläche des Katalysators in einen reaktionsbereiteren Zustand übergeführt, in dem sie befähigt sind, schneller als im „*unaktivierten*“ Zustand zu reagieren.

Die Festigkeit der Adsorptions-Bindung muss dabei naturgemäß sehr spezifisch abgestuft sein, damit das adsorbierte Molekül zwar durch die Oberflächenbindung in einen gegenüber dem Normalzustand reaktionsfähigeren Zustand versetzt wird, andererseits aber nicht infolge zu fester Bindung eine stabile chemische Oberflächen-Verbindung mit dem festen Katalysator bildet (auf die Bildung solcher Oberflächen-Verbindungen ist z. B. die „*Passivierung*“ (s. dort) vieler Metalle an der Luft oder in oxidierenden Säuren zurückzuführen). Auch muss die Art der Bindung eine leichte Loslösung des Reaktionsproduktes vom Katalysator ermöglichen, was ebenfalls dazu beiträgt, dass für jede chemische Reaktion ganz spezifische Katalysatoren erforderlich sind. Die Tatsache, dass die Wirkung fester Katalysatoren häufig durch minimale Mengen von **„Kontaktgiften“** („*Hemmstoffen*“) aufgehoben werden kann, zeigt, dass nicht die ganze Oberfläche des festen Katalysators, sondern wahrscheinlich nur bestimmte „*aktive Stellen*“ (z. B. Spitzen, Ecken, Kanten, Kristallgitterstörungen) des Katalysators – welche bei der „*Vergiftung*“ durch anderweitige Adsorption blockiert werden – für die Katalysatorwirkung verantwortlich zu machen sind. Durch Zugabe bestimmter Fremdstoffe (**„Aktivatoren“**, **„Promotoren“**), die an sich für die fragliche Reaktion gar nicht katalytisch wirksam zu sein brauchen, kann die Wirkung eines Kontakts häufig in sehr bedeutendem Maße verstärkt werden. So beschleunigt beispielsweise fein verteiltes Eisen die Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff ($3\,H_2 + N_2 \rightarrow 2\,NH_3$) weit weniger als ein Gemisch von Eisen und Aluminiumoxid (vgl. NH_3-Synthese), da das schwerschmelzende Aluminiumoxid die Eisenteilchen bei der erhöhten Reaktionstemperatur der Ammoniaksynthese am allmählichen Zusammensintern („*Rekristallisieren*“) hindert und so deren große unregelmäßige Oberfläche stabilisiert. Die Entwicklung solcher aus mehreren Stoffen bestehender **„Mischkatalysatoren“**, die den Ausgangspunkt der modernen katalytischen Großindustrie bildet, ist weitgehend den systematischen Untersuchungen des deutschen Naturforschers A. Mittasch (1869–1953) zu danken.

1.3.2 Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung

Ein anderes Mittel zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Umsetzung ist, wie bereits erwähnt wurde (S. 188), die Erhöhung der Reaktionstemperatur, und zwar steigert bei Raumtemperatur eine Temperaturerhöhung um je 10 °C nach einer von van't Hoff erkannten Faustregel die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen auf das zwei- bis vierfache. Eine chemische Reaktion verläuft daher bei 100 °C mindestens $2^{10} \approx 1000$-mal schneller als bei 0 °C, so dass Reaktionen, die bei 100 °C in einer Stunde ablaufen, bei 0 °C mindestens 40 Tage erfordern.

Zum Unterschied vom Katalysator, welcher die Lage eines Gleichgewichts nicht verändert, also die Geschwindigkeit der „Hin“- und „Rück“-Reaktion in gleicher Weise beschleunigt, beeinflusst die Temperatursteigerung auch den Gleichgewichtszustand, da sie die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion in verschieden starker Weise erhöht. Daher lässt sich das Mittel der Geschwindigkeitssteigerung durch Temperaturerhöhung immer dann nicht anwenden, wenn es mit einer Verschlechterung der Gleichgewichtslage der erwünschten Reaktion verbunden ist. Das ist bei exothermen Reaktionen der Fall (s. unten), weshalb man bei solchen Umsetzungen (etwa der NH_3-Synthese; s. dort) zum Unterschied von endothermen Reaktionen (etwa der NO-Synthese; s. dort) Katalysatoren statt Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung anwendet.

1.4 Die Verschiebung von Gleichgewichten

1.4.1 Qualitative Beziehungen

Das Prinzip von Le Chatelier

Ein Gas oder ein gelöster Stoff ist nach der allgemeinen Zustandsgleichung $p = c \cdot R \cdot T$ durch drei Größen charakterisiert: den Druck p, die Konzentration c und die Temperatur T. Dementsprechend kann man ein im chemischen Gleichgewicht befindliches homogenes System durch Veränderung dieser Größen, also durch Vergrößern (Verkleinern) des Reaktionsdrucks, durch Vergrößern (Verkleinern) der Konzentration der Reaktionspartner oder durch Erhöhen (Erniedrigen) der Reaktionstemperatur stören und verschieben. Nach welcher Seite der chemischen Reaktionsgleichung hin die Gleichgewichtsverschiebung bei derartigen äußeren Eingriffen erfolgt, geht qualitativ aus dem im Jahr 1888 von dem französischen Chemiker Henry Le Chatelier (1850–1936) formulierten **„Prinzip des kleinsten Zwanges“** hervor: *Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem äußeren Zwange ausweicht.*

Das Gesetz gilt sowohl für physikalische wie für chemische Gleichgewichte. Beispiele ersterer Art sind z. B. die Veränderung des Schmelzpunktes mit dem Druck und das Verdampfen einer Flüssigkeit beim Erwärmen: Übt man auf ein bei 0 °C im Gleichgewicht befindliches Gemisch von Wasser und Eis einen Druck aus, so tritt Schmelzen des Eises ein (Grundlage des Schlittschuhlaufens), weil beim Übergang von Eis in Wasser eine Volumenverminderung erfolgt und so dem äußeren Druck ausgewichen wird. Erhitzt man ein bei 100 °C im Gleichgewicht befindliches Gemisch von Wasser und Wasserdampf, so erfolgt Verdampfung des Wassers, weil der Übergang von flüssigem in dampfförmiges Wasser Wärme verbraucht und so dem äußeren Zwang der Wärmezufuhr ausgewichen wird. In ganz entsprechender Weise lassen sich auch die Verschiebungen voraussehen, welche die Ausübung eines äußeren Zwanges bei chemischen Gleichgewichten zur Folge haben muss (vgl. die nächsten Unterkapitel).

Folgerungen des Prinzips von Le Chatelier

Veränderung der Konzentration eines Reaktionspartners. Fügt man zu einem im chemischen Gleichgewicht befindlichen System

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

neuen Stoff A hinzu, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, da hierdurch dem äußeren Zwang der Konzentrationsvergrößerung von A durch Verbrauch von A ausgewichen wird. Wie weit die Verschiebung geht, ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz, da auch die Stoffkonzentrationen des sich neu einstellenden Gleichgewichts natürlich wie vorher der Beziehung (28 a) genügen müssen. Befanden sich also vorher in der Volumeneinheit a mol A, b mol B, c mol C und d mol D und erhöhen wir die Konzentration des Stoffs A um a' mol auf $a + a'$, so wird, wenn wir die bis zur neuen Gleichgewichtseinstellung umgesetzte Molmenge des Stoffs A mit x bezeichnen, das neue Gleichgewicht durch die Beziehung (28 b) wiedergegeben, aus der sich x errechnen lässt.

$$\text{(a)}\ \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c \qquad \text{(b)}\ \frac{(c+x)(d+x)}{(a+a'-x)(b-x)} = K_c$$

Fügt man also z. B. zu einer Säure HA oder einer Base BOH:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$

weitere Ionen A^- (in Form eines Salzes MA der Säure) bzw. B^+ (in Form eines Salzes BX der Base) hinzu (etwa Natriumacetat zu Essigsäure oder Ammoniumchlorid zu Ammoniak), so müssen sich die obigen Gleichgewichte nach links verschieben, so dass die saure (basische) Wirkung der Lösung abnimmt („*Abstumpfen*“ von Säuren und Basen). Ein anderes Beispiel für eine Gleichgewichtsverschiebung durch

Konzentrationsänderung ist etwa der Übergang von gelbem Chromat CrO_4^{2-} in orangefarbenes Dichromat $Cr_2O_7^{2-}$ bei Zusatz von Säure (S. 1567):

$$\underset{gelb}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftarrows \underset{orange}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

oder der Umschlag von Indikatoren (s. dort) bei Änderung der Wasserstoffionen-Konzentration.

In gleicher Richtung wie die Vermehrung der Konzentration eines Reaktionspartners auf der einen Seite der Reaktionsgleichung wirkt natürlich die Verminderung der Konzentration eines Reaktionspartners auf der anderen Seite.

Veränderung des Reaktionsdrucks. Übt man auf eine Gasreaktion des Typus $A + B \rightleftarrows C + D$ einen Druck aus, so erfolgt nach dem Prinzip von Le Chatelier keine Verschiebung des Gleichgewichts, da die Zahl der Moleküle und damit das Volumen der Reaktionspartner auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich ist, also weder durch eine Reaktion von links nach rechts noch durch eine solche von rechts nach links dem Zwang des Drucks ausgewichen werden könnte. Besitzen aber z. B. die gasförmigen Reaktionsprodukte ein kleineres Volumen als die gasförmigen Ausgangsstoffe, wie dies z. B. bei der Ammoniakbildung aus Wasserstoff und Stickstoff der Fall ist:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3,$$

so führt eine Druckerhöhung (Verminderung des Reaktionsraums) zu einer Verschiebung nach rechts und damit zu einer Ausbeuteverbesserung (vgl. Ammoniaksynthese).

Vergrößerung des Reaktionsraumes (Verminderung des Drucks) ergibt umgekehrt eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite mit dem größeren Volumen. So nimmt beispielsweise bei elektrolytischen Dissoziationen des allgemeinen Typus

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

die Spaltung mit steigender Verdünnung der Lösung (Erniedrigung des osmotischen Drucks) zu. Die quantitative Zunahme der Dissoziation folgt wieder aus dem Massenwirkungsgesetz, bei binären Elektrolyten also aus der bereits erwähnten (S. 197), hier nochmals wiedergegebenen Gleichung (22a), die direkt die Beziehung zwischen Dissoziationsgrad α und Volumen V wiedergibt. Bei kleinen Dissoziationsgraden, bei denen α gegenüber 1 vernachlässigt werden kann, ist nach (22b) der Dissoziationsgrad α der Wurzel aus dem Volumen V proportional:

$$\text{(a)}\ \ \alpha^2/(1-\alpha) = K_c \cdot V \qquad \text{(b)}\ \ \alpha = k \cdot \sqrt{V} \qquad \text{(bei kleinen } \alpha \text{ und } k = \sqrt{K}\text{).} \quad (22)$$

Verdünnt man demnach das Lösungsvolumen eines schwachen binären Elektrolyten aufs vierfache, so nimmt der Dissoziationsgrad α aufs doppelte zu. Für $V = \infty$ folgt aus (22a) $\alpha = 1$, da nur dann die linke Seite von (22a) den Wert ∞ annimmt ($\alpha^2/(1-\alpha) = 1/0 = \infty$); bei „*unendlicher Verdünnung*" sind also auch schwache Elektrolyte vollständig dissoziiert (die Beziehung (22a) gilt nicht mehr für sehr schwache Elektrolyte).

Ein Beispiel für den mit steigender Verdünnung zunehmenden Dissoziationsgrad ist etwa die Aufhellung von rot nach gelb beim Verdünnen einer roten Eisen(III)-rhodanid-Lösung $Fe(SCN)_3$ (vgl. S. 198):

$$\underset{rot}{Fe(SCN)_3} \rightleftarrows \underset{gelb}{Fe^{3+}} + \underset{farblos}{3SCN^-},$$

ein Umschlag, der sich durch Zugabe von Fe^{3+} oder SCN^- zur gelben Lösung (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach links) wieder rückgängig machen lässt.

Veränderung der Reaktionstemperatur. Bei Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt sich ein chemisches Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier nach der unter Wärmeverbrauch (-entwicklung) entstehenden Seite hin. Liegt also ein Gleichgewicht der Art

$$A + B \rightleftarrows C + D + W$$

(W = Reaktionswärme = $-\Delta H$) vor, so begünstigt Temperaturerhöhung die von rechts nach links verlaufende endotherme, Temperaturerniedrigung die von links nach rechts verlaufende exotherme Reaktion, da sich die Wärme W hierbei wie ein Reaktionsteilnehmer verhält, dessen Vermehrung (Temperaturerhöhung) mit Wärmeverbrauch (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach links) und dessen Verminderung (Temperaturerniedrigung) mit Wärmeentwicklung (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach rechts) beantwortet wird.

So vertieft sich etwa die gelbe Farbe einer Eisen(III)-Salzlösung Fe^{3+} beim Erhitzen gemäß der Hydrolysegleichung

$$W + \underset{gelb}{Fe^{3+}} + 3H_2O \rightleftarrows \underset{braun}{Fe(OH)_3} + 3H^+$$

nach Braun hin, während sie sich beim Abkühlen umgekehrt aufhellt. Der gleiche Effekt der Aufhellung kann naturgemäß durch Zugabe von Säure (Verschiebung des obigen Gleichgewichtes nach links durch Vergrößerung der H^+-Konzentration; s. oben) erzielt werden.

Ganz allgemein herrschen bei hohen Temperaturen die endothermen, bei tiefen Temperaturen die exothermen Vorgänge vor. Beim absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K) können sich nur exotherme Reaktionen abspielen (natürlich verlaufen letztere bei 0 K unmessbar langsam); bei gewöhnlicher Temperatur ($T = 300$ K) verlaufen die meisten Umsetzungen noch exotherm, doch kommen bereits endotherme Reaktionen vor; bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogens ($T > 3000$ K) dagegen werden die exothermen Verbindungen größtenteils zerstört und endotherme gebildet.

Quantitativ lässt sich die Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturveränderung mithilfe der Reaktionsisochore (18c) bzw. Reaktionsisobare (18d) (s. weiter oben) errechnen, die sich ja für negatives ΔU bzw. ΔH (exotherme Reaktionen) eine Abnahme und für positives ΔU bzw. ΔH (endotherme Reaktionen) eine Zunahme der Gleichgewichtskonstante K von Reaktionen ergibt. Zur Auswertung der Differentialgleichungen (18) ist allerdings eine vorherige Integration erforderlich, welche die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von ΔU bzw. ΔH voraussetzt.

1.4.2 Quantitative Anwendungsbeispiele

Die Hydrolyse

Salze BA (Baserest B, Säurerest A) sind im allgemeinen praktisch vollständig dissoziiert ($BA \rightarrow B^+ + A^-$). Löst man ein solches Salz BA in Wasser auf, welches in geringem Betrage in Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gespalten ist ($HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$), so liegen in der wässrigen Lösung nebeneinander die Ionen

$$B^+, A^-, H^+, OH^-$$

vor. Je nach der Stärke der aus diesen Ionen zusammensetzbaren Säure HA und Base BOH kann nun verschiedenerlei erfolgen. Handelt es sich um eine starke Säure HA und eine starke Base BOH – wie bei dem Salz NaCl (B = Na; A = Cl) –, so können die vier Ionen unverändert nebeneinander bestehen (I), so dass keine Reaktion des Salzes mit dem Wasser (**„Hydrolyse“**) eintritt, die Lösung also neutral reagiert (pH = 7). Ist aber bei starker Base BOH die Säure HA oder bei starker Säure HA die Base BOH schwach – wie im Falle von Natriumacetat NaAc[9] (B = Na; A = Ac) bzw. von Ammoniumchlorid NH_4Cl ($B = NH_4$; A = Cl) –, so setzen sich die Anionen A^- bzw. Kationen B^+ mit den – in geringer Konzentration vorliegenden – Wasserstoff- bzw. Hydroxid-Ionen des Wassers teilweise zu

[9] Die Abkürzung **„ac$^-$“** symbolisiert **„Acetat“** $CH_3CO_2^-$, das Deprotonierungsprodukt der Essigsäure CH_3CO_2H (lat.) acetum = Essig), die Abkürzung **„Ac“** den „*Acetylrest*“ CH_3CO. Vielfach wird Ac auch als Abkürzung für „*Acylreste*“ genutzt, einer Bezeichnung für Atomgruppen, die formal aus Säuren durch Abspaltung einer OH-Gruppe resultieren.

undissoziierter Säure (Base) um, so dass eine alkalische (saure) Reaktion der Lösung auftritt (II; III). Sind schließlich sowohl Säure HA wie Base BOH schwach – wie im Falle von Ammoniumacetat NH_4Ac ($B = NH_4$; $A = Ac$) –, so bildet sich unter Hydrolyse sowohl undissoziierte Säure wie undissoziierte Base (IV), und die Reaktion der Salzlösung hängt in diesem Falle von der relativen Stärke der hydrolytisch gebildeten schwachen Säure und schwachen Base ab (vgl. unten):

$B^+OH^-H^+A^-$	$B^+OH^-\underbrace{H^+A^-}$
(I)	(II)
(starke Base, starke Säure)	(starke Base, schwache Säure)
$\underbrace{B^+OH^-}H^+A^-$	$\underbrace{B^+OH^-}\underbrace{H^+A^-}$
(III)	(IV)
(schwache Base, starke Säure)	(schwache Base, schwache Säure)

Wie weit jeweils die Hydrolyse fortschreitet, lässt sich leicht mithilfe des Massenwirkungsgesetzes errechnen, wie nachfolgend am Beispiel eines aus einer schwachen Säure HA und einer starken Base B^+OH^- aufgebauten Salzes B^+A^- gezeigt sei: Die Hydrolyse eines solchen Salzes setzt sich aus den beiden Teilreaktionen

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^- \tag{29a}$$
$$H^+ + A^- \rightleftarrows HA \tag{29b}$$
$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + OH^- \tag{29}$$

zusammen. Solange die durch die Gleichgewichtskonstante der ersten Teilreaktion (Ionenprodukt des Wassers: $K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$; s. dort) bedingte Wasserstoffionen-Konzentration $c_{H^+} = K_W/c_{OH^-}$ größer als die durch die Gleichgewichtskonstante der zweiten Teilreaktion („Säurekonstante" K_S) bedingte Wasserstoffionen-Konzentration $c'_{H^+} = K_S \cdot c_{HA}/c_{A^-}$ ist, geht die Hydrolyse gemäß (29) weiter. Dabei nimmt c_{H^+} infolge Zunahme von c_{OH^-} ab und c'_{H^+} infolge Zunahme von c_{HA} und Abnahme von c_{A^-} zu. Gleichgewicht tritt dann ein, wenn $c_{H^+} = c'_{H^+}$. Dann gilt die Beziehung (30a) oder – umgeformt – Gleichung (30b)

$$\text{(a)}\ \frac{K_W}{c_{OH^-}} = \frac{K_S \cdot c_{HA}}{c_{A^-}} \qquad \text{(b)}\ \frac{c_{HA} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} = \frac{K_W}{K_S} = K_{Hydr.} = K_B, \tag{30}$$

K_{Hydr} nannte man früher die **„Hydrolysekonstante"** $K_{Hydr.}$ des Salzes B^+A^-, während man heute (was im Endergebnis auf das gleiche hinauskommt) im Sinne der Brönsted'schen Säure-Base-Auffassung (S. 240) die Hydrolyse (29) als Basewirkung der starken „Anionbase" A^- und die Hydrolysekonstante (30) dementsprechend als „*Basekonstante*" K_B von A^- definiert. Nach (30) ist die Hydrolysekonstante (die Stärke der Anionbase A^-) umso größer, die Hydrolyse gemäß (29) also umso stärker, je kleiner K_S, d. h. je schwächer die bei der Reaktion (29) gebildete Säure HA ist. Ist die Säurekonstante K_S der schwachen Säure HA – wie häufig der Fall – größer als das sehr kleine Ionenprodukt $K_W = 10^{-14}$ des Wassers (z. B. Essigsäure: K_S ca. 10^{-5}), so folgt für $K_{Hydr.} = K_B$ ein Wert < 1. Das Gleichgewicht (29) liegt dann weitgehend auf der linken Seite.

Der pH-Wert der Lösung eines Salzes B^+A^-, das sich von einer schwachen Säure HA und einer starken Base B^+OH^- ableitet, folgt aus der Gleichung (30), sofern berücksichtigt wird, dass beim Umsatz von A^- mit Wasser gemäß (29) OH^--Ionen und HA-Moleküle in äquimolekularer Menge entstehen ($c_{OH^-} = c_{HA}$): $c^2_{OH^-}/c_{A^-} = K_W/K_S$ bzw. (da $c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_W$): $c_{H^+} = \sqrt{K_W \cdot K_S/c_{A^-}}$. In logarithmischer Schreibweise ergibt sich damit:

$$pH = \tfrac{1}{2} \times (pK_W + pK_S + \log c_{A^-}) .$$

Hat also z. B. die Säure HA eine Dissoziationskonstante $K_S = 10^{-5}$ ($pK_S = 5$; etwa Essigsäure), so berechnet sich für den pH-Wert einer 0.1-molaren B^+A^--Lösung mit $c_{A^-} \approx c_{B^+A^-}$ (das Gleichgewicht (29) ist praktisch vollständig nach links verschoben): $pH = 0.5 \times (14 + 5 + \log 0.1) = 9$. Die wässerige Lösung von Salzen derartiger Säuren (also z. B. Natriumacetat) reagiert demnach alkalisch, so dass etwa bei der Titration von Essigsäure mit Natronlauge (s. unten) der Äquivalenzpunkt (quantitative Natriumacetatbildung) nicht mit dem Neutralpunkt zusammenfällt, sondern im alkalischen Gebiet (bei $pH = 9$) liegt.

In ganz entsprechender Weise leitet sich für Salze B^+A^-, die aus einer starken Säure H^+A^- und einer schwachen Base BOH gebildet sind, die Hydrolysekonstante

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{BOH}}{c_{B^+}} = \frac{K_W}{K_B} = K_{Hydr.} = K_S \tag{31}$$

ab, die sich auf die Hydrolysegleichung (32) bezieht:

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^- \tag{32a}$$
$$B^+ + OH^- \rightleftarrows BOH \tag{32b}$$
$$\overline{B^+ + HOH \rightleftarrows BOH + H^+} \tag{32}$$

und im Sinne der Brönsted'schen Säure/Base-Auffassung (S. 240) zahlenmäßig die Säurewirkung der starken „Kationsäure" B^+ wiedergibt. Die Säurekonstante K_S von B^+ und damit das Ausmaß der Hydrolyse (32) ist dabei gemäß (31) umso größer, je kleiner K_B, d. h. je schwächer die bei der Reaktion (32) gebildete Base BOH ist.

Für den pH-Wert der Lösung eines Salzes B^+A^-, das sich von einer starken Säure H^+A^- und einer schwachen Base BOH ableitet, folgt aus der Beziehung (31) mit $c_{H^+} = c_{BOH}$: $c_{H^+}^2/c_{B^+} = K_W/K_B$ bzw.: $c_{H^+} = \sqrt{K_W \cdot c_{B^+}/K_B}$. In logarithmischer Schreibweise ergibt sich damit:

$$pH = \tfrac{1}{2} \times (pK_W - pK_B - \log c_{B^+})$$

Hat also z. B. die Base BOH eine Dissoziationskonstante $K_B = 10^{-5}$ ($pK_B = 5$; etwa Ammoniak), so berechnet sich für den pH-Wert einer 0.1-molaren B^+A^--Lösung mit $c_{B^+} \approx c_{B^+A^-}$ (das Gleichgewicht (32) ist praktisch vollständig nach links verschoben): $pH = 0.5 \times (14 - 5 - \log 0.1) = 5$. Die wässerige Lösung von Salzen derartiger Basen (also z. B. von Ammoniumchlorid) reagiert also sauer, so dass man etwa bei der Titration von Ammoniak mit Salzsäure (s. unten) zur Erkennung des Endpunkts der Titration (Äquivalenzpunkt) einen Indikator (s. dort) verwenden muss, der im sauren Gebiet (bei $pH = 5$) umschlägt.

Für Salze B^+A^-, denen eine schwache Säure HA und eine schwache Base BOH zugrunde liegt (also z. B. für Ammoniumacetat) gilt gemäß der Hydrolysegleichung

$$A^- + B^+ + HOH \rightleftarrows HA + BOH \tag{33}$$

die Hydrolysekonstante

$$\frac{c_{HA} \cdot c_{BOH}}{c_{A^-} \cdot c_{B^-}} = \frac{K_W}{K_S \cdot K_B} = K_{Hydr.}, \tag{34}$$

wonach die Hydrolysetendenz (33) mit abnehmender Größe von K_S und K_B wächst.

Für den pH-Wert der Lösung eines Salzes B^+A^-, das sich von einer schwachen Säure und einer schwachen Base ableitet, gilt in guter Näherung:

$$pH = \tfrac{1}{2} \times (pK_W + pK_S - pK_B)\,.$$

Die Neutralisation

Während bei der Hydrolyse aus Salz und Wasser Säure und Base entstehen, bilden sich bei der **„Neutralisation"** umgekehrt aus Säure und Base Salz und Wasser:

$$\text{Säure} + \text{Base} \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Neutralisation}}{\rightleftharpoons}} \text{Salz} + \text{Wasser}\,.$$

Die Hydrolyse ist also die Umkehrung der Neutralisation. Beide führen naturgemäß zu demselben Gleichgewichtszustand:

starke Säure	+ starke Base:	$H^+ + OH^- \rightleftarrows HOH$,	(35)
schwache Säure	+ starke Base:	$HA + OH^- \rightleftarrows HOH + A^-$,	(36)
starke Säure	+ schwache Base:	$H^+ + BOH \rightleftarrows HOH + B^+$,	(37)
schwache Säure	+ schwache Base:	$HA + BOH \rightleftarrows HOH + A^- + B^+$.	(38)

Beim Zusammengeben äquivalenter Mengen starker Säure H^+ und starker Base OH^- (35) entsteht somit eine neutrale Lösung, da das bei der Neutralisation neben Wasser verbleibende, vollkommen dissoziierte Salz B^+A^- nach dem weiter oben Gesagten keine Neigung zur Hydrolyse besitzt, so dass die Salzlösung äquivalente Mengen H^+ und OH^- ($c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$) aufweist. Dagegen bildet sich beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen einer schwachen Säure und starken Base (bzw. einer starken Säure und schwachen Base) eine basisch (bzw. sauer) reagierende Lösung, da das gebildete Salz B^+A^- gemäß Gleichung (36) bzw. (37) – Umkehrung von Gleichung (29) und (32) – bis zum Hydrolysegleichgewicht (s. oben) hydrolysiert ist. Äquimolekulare Mischungen einer schwachen Säure und schwachen Base schließlich (38) – Umkehrung von (33) – können schwach sauer, schwach basisch oder neutral reagieren, je nachdem die schwache Säure HA im Vergleich zur schwachen Base BOH stärker, schwächer oder gleich stark ist.

Wichtig für die Praxis des Laboratoriums ist die Änderung des pH-Wertes während des Verlaufs der Neutralisation einer Säure durch eine Base und umgekehrt. Denn die Art dieser Abhängigkeit des pH-Wertes vom Neutralisationsgrad (**„Neutralisationskurve“**) legt – wie im folgenden gezeigt sei – die Bedingungen fest, unter denen der **„Äquivalenzpunkt“** – d. h. der Punkt, bei dem gerade die der Säure (Base) äquivalente Menge Base (Säure) zugesetzt ist – erkannt werden kann.

Die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} einer zehntelmolaren („0.1-molaren“-)Lösung einer starken Säure H^+A^- (z. B. Salzsäure) beträgt 10^{-1}, entsprechend einem pH-Wert von 1. Neutralisiert man durch Zusatz einer starken Base B^+OH^- (z. B. Natronlauge) 90 % der Säure, so dass nur noch $^1/_{10}$ der ursprünglichen Säure vorhanden ist, so verringert sich – wenn wir die Volumenvergrößerung der Lösung bei der Titration außer acht lassen[10] – die Wasserstoffionen-Konzentration auf den zehnten Teil ($c_{H^+} = 10^{-2}$), entsprechend einem pH-Wert von 2. Bei abermaliger Neutralisation von 90 % der jetzt noch vorhandenen Säuremenge (entsprechend einer Gesamtneutralisation von 99 %) nimmt der pH-Wert, da nunmehr nur noch $^1/_{100}$ der ursprünglichen Säure vorliegt, wieder um 1 Einheit auf den Wert 3 zu usw. Ist der pH-Wert 7 erreicht, so liegt nach dem früher Gesagten der Äquivalenzpunkt, d. h. eine – in diesem Falle neutrale – wässrige Lösung des Salzes B^+A^- vor. Bei weiterer Zugabe von starker Base ergibt ganz entsprechend jede Vermehrung der gerade vorhandenen Hydroxidionen-Konzentration c_{OH^-} auf das zehnfache eine Abnahme des pOH-Wertes und damit Zunahme des pH-Wertes um 1 Einheit, so dass ein bestimmter Basezusatz nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes zuerst eine große und dann eine immer mehr abnehmende Änderung des pH-Wertes zur Folge hat. Trägt man alle diese pH-Werte in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die in Fig. 71 mit „starker Säure“ und „starke Base“ gekennzeichnete Kurve.

Man ersieht daraus, dass der Äquivalenzpunkt durch einen steilen Abfall der Kurve, d. h. eine sprunghafte Zunahme des pH-Wertes charakterisiert ist. Diese sprunghafte pH-Änderung lässt sich in einfachster Weise mithilfe eines Indikators (s. dort) erkennen, der in dem betreffenden pH-Gebiet „*umschlägt*“. Die Umschlagsbereiche zweier solcher Indikatoren sind in Fig. 71 mit eingetragen. Will man demnach den unbekannten Gehalt der wässrigen Lösung einer starken Säure ermitteln, so braucht man nur nach Zusatz einer geringen Indikatormenge so lange eine Baselösung bekannter Konzentration („*eingestellte Lösung*“,

[10] Man kann, um dieser Voraussetzung näher zu kommen, annehmen, dass die zugesetzte starke Base konzentriert sei. Aber auch bei der Titration mit einer zehntelmolaren starken Base unterscheidet sich die Titrationskurve nicht wesentlich von der in Fig. 71 gezeichneten: Endprodukt der Kurve (200 % zugesetzte Base) bei pH = 12.53 statt 13.00.

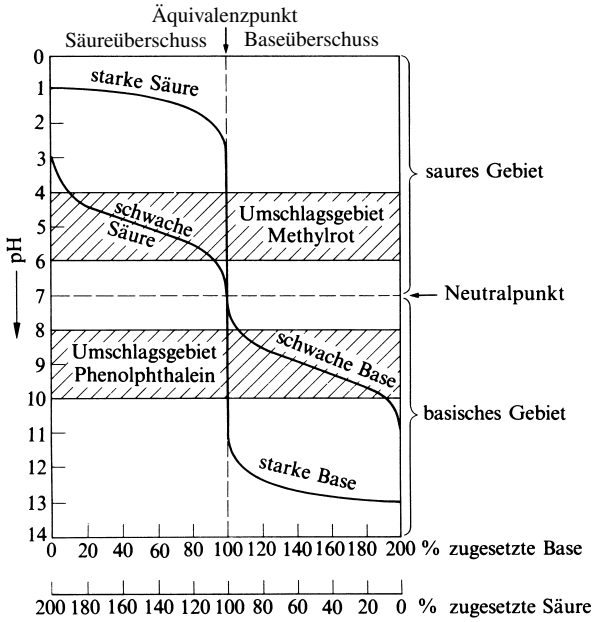


Fig. 71 Neutralisationskurven starker und schwacher Säuren und Basen.

„*Maßlösung*", „*Titrierflüssigkeit*", „*Titrant*") zufließen zu lassen, bis der zugesetzte Indikator umschlägt. Aus Milliliter-Anzahl und Konzentration („*Titer*") der verbrauchten Base lässt sich dann ohne weiteres der Säuregehalt der in dieser Weise „*titrierten*" Lösung (früher als „Titrand" bezeichnet) errechnen (**„Acidimetrie"**). In gleicher Weise lässt sich eine „*Titration*" („*Maßanalyse*") von Basen mit Säuren (**„Alkalimetrie"**) durchführen; man durchläuft dann in Fig. 71 die Neutralisationskurve von rechts nach links (vgl. untere Abszisse).

Titriert man eine schwache Säure (z. B. Essigsäure) mit einer starken Base (z. B. Natronlauge), so sieht das Kurvenbild etwas anders aus. Denn eine zehntelmolare Lösung einer schwachen Säure mit z. B. der Dissoziationsonstante $K_S = 10^{-5}$ (Essigsäure) hat ja nicht wie eine starke Säure einen pH-Wert von 1, sondern gemäß der Beziehung (39a)

$$\text{(a)}\ \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = 10^{-5} \qquad \text{(b)}\ c_{H^+} = 10^{-5} \cdot \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \tag{39}$$

($c_{H^+} = c_{A^-}$; c_{HA} praktisch $= 10^{-1}$) einen pH-Wert von 3. Die Neutralisationskurve beginnt damit in Fig. 71 beim Ordinatenpunkt 3. Der weitere Verlauf ergibt sich ebenfalls aus der obigen Beziehnung (39a), die zweckmäßigerweise zur Beziehung (39b) umgeformt wird, indem man für das Verhältnis c_{HA}/c_{A^-} die dem gerade vorliegenden Neutralisationsgrad entsprechenden Werte einsetzt. So ist für $c_{HA}/c_{A^-} = 10$ (9%ige Neutralisation; $c_{HA}/c_{A^-} = 91/9 \approx 10$) $c_{H^+} = 10^{-4}$ (pH = 4), für $c_{HA}/c_{A^-} = 1$ (50 %ige Neutralisation) $c_{H^+} = 10^{-5}$ (pH = 5), für $c_{HA}/c_{A^-} = {}^1/_{10}$ (91 %ige Neutralisation; $c_{HA}/c_{A^-} = 9/91 \approx {}^1/_{10}$) $c_{H^+} = 10^{-6}$ (pH = 6), für $c_{HA}/c_{A^-} = {}^1/_{100}$ (99 %ige Neutralisation) $c_{H^+} = 10^{-7}$ (pH = 7) usw. (vgl. S. 200). Der Äquivalenzpunkt liegt bei pH = 9 (s. oben). Bei weiterer Zugabe von starker Base mündet die Neutralisationskurve der schwachen Säure in die mit „starke Base" bezeichnete Kurve ein (Fig. 71); der Kurvenverlauf „schwache Säure" in Fig. 71 entspricht ganz dem Kurvenverlauf von Fig. 70 (vertauschte Koordinaten!).

Wie aus dem Kurvenbild („schwacher Säure", „starke Base") hervorgeht, lässt sich von den beiden in Fig. 71 angeführten Indikatoren in diesem Falle nur das Phenolphthalein

zur Erkennung des Äquivalenzpunktes verwenden; denn das Methylrot würde schon lange vor dem Äquivalenzpunkt (pH = 9), nämlich ab pH = 4 (entsprechend einer erst rund 10 %igen Neutralisation der schwachen Säure) umzuschlagen beginnen (Endpunkt des Umschlags bei pH = 6, entsprechend einer erst rund 90 %igen Neutralisation). Umgekehrt ist bei der Titration einer schwachen Base ($K_B = 10^{-5}$) mit einer starken Säure, etwa von Ammoniak mit Salzsäure (Kurvenbild „starke Säure", „schwache Base"), zur Erkennung des Äquivalenzpunktes pH = 5 (s. oben) nur das Methylrot, nicht aber das Phenolphthalein zu gebrauchen, da letzteres schon ab pH = 10 (entsprechend einer erst rund 10 %igen Neutralisation der schwachen Base) umzuschlagen begänne (Endpunkt des Umschlags bei pH = 8, entsprechend einer erst rund 90 %igen Neutralisation). Und die Titration einer schwachen Säure ($K_S = 10^{-5}$) mit einer schwachen Base ($K_B = 10^{-5}$), etwa von Essigsäure mit Ammoniak, lässt sich (vgl. Kurvenbild „schwache Säure", „schwache Base") mit keinem der beiden angeführten Indikatoren durchführen und ist zudem nicht empfehlenswert, weil der pH-Sprung beim Äquivalenzpunkt (pH = 7) nur klein und wenig ausgeprägt (undeutlicher Indikatorumschlag) ist.

Bei starken, d. h. vollkommen in Ionen dissoziierten Säuren stimmt die durch Titration ermittelte Säurekonzentration mit der wirklich vorhandenen Wasserstoffionen-Konzentration numerisch überein. Bei schwachen Säuren dagegen ist die durch Titration gefundene Säurekonzentration selbstverständlich weit größer als die vorhandene Konzentration freier Wasserstoff-Ionen, da bei der Titration (Gleichgewichtsverschiebung) nicht nur die freien, sondern auch die gebundenen (potentiellen) H^+-Ionen der schwachen Säure erfasst werden. Man unterscheidet hier daher zwischen einer „*potentiellen*" und einer „*aktuellen*" Wasserstoffionen-Konzentration. Die erstere findet man bei der Titration, die letztere mithilfe von Indikatoren und Vergleichslösungen bekannten pH-Wertes oder auf potentiometrischem Wege (S. 230).

Die von F. Descroizilles im Jahre 1791 begründete und in der Folgezeit von R. Boyle und insbesondere J. L. Gay-Lussac (1830) ausgebaute **„Maßanalyse"** (**„Titrimetrie"**, **„Titrimetrische Analyse"**), d. h. die quantitative Analyse eines gelösten Stoffs durch Bestimmung des Endpunktes einer Titrationskurve mit Indikatoren oder physikalischen Methoden (z. B. ampero-, kondukto-, potentio-, volta-, polaro-, nephelometrischen Messungen) nach Zugabe von *n* ml Maßlösung, beschränkt sich nicht auf Säure- und Base-Titrationen. Voraussetzung für die – verglichen mit einer *gravimetrischen* Bestimmung (S. 217) einfacheren und rascheren – *maßanalytische* Stoffbestimmung ist eine schnell, eindeutig und quantitativ erfolgende Reaktion des Stoffs mit dem für die Titration genutzten Reagens. Wichtige maßanalytische Verfahren sind neben der „*Neutralisations-Titration*" („Acidimetrie", „Alkalimetrie") die „*Komplexometrie*" (Titration von Metallionen mit starken Komplexbildnern, vgl. S. 1332), die „*Fällungstitration*" (Titration von Kationen bzw. Anionen mit Niederschlag bildenden Anionen bzw. Kationen; vgl. nachfolgenden Abschnitt) und die „*Redoxtitration*" (Titration von Ionen und Molekülen mit Oxidationsmitteln („*Oxidimetrie*", z. B. „Bromato"-, „Iodo"-, Dichromato"-, „Mangano"-, „Cerimetrie"; S. 473, 597, 1568, 1618, 1940) und – weniger gebräuchlich – Reduktionsmitteln („*Reduktometrie*", z. B. „Titanometrie"; S. 1529)).

1.5 Heterogene Gleichgewichte

Alle bisher behandelten chemischen Gleichgewichte bezogen sich auf homogene, d. h. aus einer einzigen Phase (Gasphase, Lösungsphase) bestehende Systeme. Liegen heterogene, d. h. aus mehreren Phasen bestehende Systeme vor (z. B. Gas und fester Stoff; Lösung und fester Stoff), so lässt sich das Massenwirkungsgesetz nicht unmittelbar anwenden, da dieses unter der Voraussetzung frei und ungeordnet im Reaktionsraum herumschwirrender Moleküle abgeleitet wurde (S. 187), eine Voraussetzung, die bei festen Stoffen nicht erfüllt ist. Man kann sich hier aber so helfen, dass man die Reaktion als nur in einer Phase verlaufend betrachtet.

1.5.1 Fest-gasförmige Systeme

Als Beispiel eines fest-gasförmigen Systems sei die – etwas vereinfacht formulierte (S. 1644) – Umsetzung von Eisen und Wasserdampf zu Eisenoxid und Wasserstoff herangezogen:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2\,, \tag{40}$$

die im geschlossenen Reaktionsgefäß zu einem Gleichgewichtszustand führt. Als fester Stoff hat Eisen bei gegebener Temperatur wie jeder Stoff einen konstanten Sättigungsdruck p_{Fe}. Der Druck ist zwar wegen seiner Kleinheit nicht direkt messbar, besitzt aber einen bestimmten endlichen Wert. Das Eisen wird daher im Reaktionsgefäß (vgl. Fig. 72) bis zur Erreichung des Wertes p_{Fe} verdampfen. Im Gasraum findet dann gemäß (40) die Umsetzung zwischen Eisen- und Wassermolekülen statt. Der dabei gebildete Eisenoxiddampf scheidet sich wegen des außerordentlich kleinen Sättigungsdruckes von festem Eisenoxid sofort in fester Form ab, bis der Druck auf diesen Sättigungsdruck p_{FeO} gesunken ist. Umgekehrt verdampft das Eisen in dem Maße, in dem es durch die Reaktion verbraucht wird, immer wieder nach, so dass auch sein Druck im Gasraum dauernd konstant bleibt, solange noch fester Bodenkörper vorhanden ist.

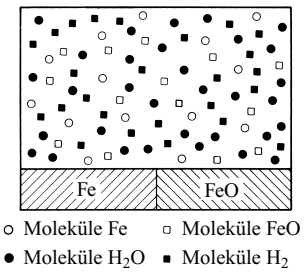


Fig. 72 Heterogener Reaktionsraum.

Im Gleichgewichtszustand gilt für den Gasraum das Massenwirkungsgesetz (41 a), wobei p_{Fe} und p_{FeO}, wie eben abgeleitet, konstante Größen sind, und zur mathematischen Vereinfachung mit der Konstante K_p zu einer neuen Konstante K'_p zusammengefasst werden können:

$$\text{(a)}\ \frac{p_{FeO} \cdot p_{H_2}}{p_{Fe} \cdot p_{H_2O}} = K_p \qquad \text{(b)}\ \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = K'_{px} \qquad (\text{mit } K'_p = p_{Fe}/p_{FeO})\,. \tag{41}$$

Die betrachtete Reaktion kommt danach bei gegebener Temperatur dann zum Stillstand, wenn das Verhältnis der Drücke von Wasserstoff und Wasserdampf einen bestimmten konstanten Wert K'_p erreicht hat. Da K'_p bei etwa 1350 °C den Wert 1 hat, verwandelt sich oberhalb (unterhalb) dieser Temperatur bei den Einheiten des Druckes von H_2 und H_2O Eisenoxid in Eisen (Fe in FeO). Solange das Druckverhältnis p_{H_2}/p_{H_2O} kleiner als K'_p ist, findet die Reaktion (40) in der Richtung von links nach rechts, im anderen Falle von rechts nach links statt. Arbeitet man nicht in geschlossenem Gefäß, sondern leitet man Wasserdampf durch ein mit Eisenpulver gefülltes erhitztes offenes Rohr, so erfolgt quantitative Oxidation des Eisens, da dann der Wasserstoff entweicht und deshalb den für die Einstellung des Gleichgewichts erforderlichen Druck nicht erreichen kann.

Das hier Abgeleitete gilt ganz allgemein: *Beteiligen sich an einem chemischen Gleichgewicht feste Stoffe, so können deren Drücke oder Konzentrationen bei der Aufstellung der Massenwirkungsgleichungen unberücksichtigt bleiben.*

Entwässert man also z. B. bei konstanter Temperatur ein kristallwasserhaltiges Salz („*Hydrat*“) wie Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – das zuerst 2, dann nochmals 2 und schließlich das letzte Wassermolekül abgibt –:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O,$$
$$CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 1H_2O + 2H_2O,$$
$$CuSO_4 \cdot 1H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O,$$

so gilt für den Gleichgewichtszustand in allen drei Fällen die einfache Beziehung (42):

$$p_{H_2O} = K'_p, \tag{42}$$

wobei K'_p (und damit der Wasserdampfdruck p_{H_2O}) für jede der drei Teilreaktionen einen charakteristischen konstanten Wert besitzt (bei 50 °C: 45 bzw. 30 bzw. 4.5 mbar). Saugt man daher bei 50 °C über dem Kupfersulfat-Hydrat den Wasserdampf ab, so erhält man beim Auftragen der Wasserdampfdrücke gegen die Zusammensetzung des Hydrats eine charakteristische Treppenkurve (Fig. 73), aus der man – hier wie in anderen Fällen – die bei der Entwässerung auftretenden Zwischenhydrate direkt entnehmen kann.

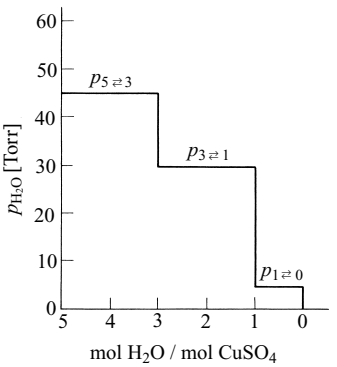


Fig. 73 Druckänderung bei der isothermen Entwässerung (50 °C) von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

1.5.2 Fest-flüssige Systeme

Als Beispiele für fest-flüssige Systeme seien die Kombinationen von Ionen B^+ und A^- zu unlöslichen Salzen BA betrachtet. Für die Dissoziation neutraler Moleküle BA in Ionen:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

gilt (vgl. Gl. (21)) die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{A^-}}{c_{BA}} = K_c.$$

Erhöht man durch Zugabe von B^+ und/oder von A^- und durch die hierdurch bedingte Gleichgewichtsverschiebung nach links die Konzentration von BA so weit, dass die Löslichkeit von BA erreicht wird, so fällt BA als fester Stoff aus. Jetzt ist seine Konzentration c_{BA} nicht mehr wie zuvor in der ungesättigten Lösung variabel, sondern gleich dem konstanten Wert der Löslichkeit. Man kann daher c_{BA} – wie vorher p_{Fe} und p_{FeO} – mit der Gleichgewichtskonstanten K_c zu einer neuen Konstanten L ($L = K_c \cdot c_{BA}$) zusammenfassen (statt L wird häufig auch K_L geschrieben):

$$c_{B^+} \cdot c_{A^-} = L_x = K_L, \tag{43a}$$

die man als **„Löslichkeitsprodukt“** des Stoffes BA bezeichnet, weil das Produkt der Ionenkonzentration c_{B^+} und c_{A^-} diesen Wert annehmen muss, damit die Löslichkeit der Verbindung BA erreicht wird und diese bei weiterer Erhöhung von c_{B^+} oder c_{A^-} ausfällt. Bei Salzen B_bA_a,

bei denen sich gemäß (43b) neutrale Moleküle B_bA_a in b Kationen B^{m+} und a Anionen A^{n-} aufspalten ($b \cdot m = a \cdot n$), nimmt das Löslichkeitsprodukt L die allgemeine Form (43c) an:

$$\text{(b) } B_bA_a \rightleftharpoons b\,B^{m+} + a\,A^{n-} \qquad \text{(c) } c^b_{B^{m+}} \cdot c^a_{A^{n-}} = L \qquad \text{(d) } c_{B_bA_a} = \sqrt[a+b]{L/b^b \cdot a^a}\,. \tag{43}$$

Auflösung von Salzen. Wie man der nach abnehmender Größe von L für Salze B_bA_a geordneten Tab. 27 entnehmen kann, sind die Löslichkeitsprodukte und damit die Löslichkeiten von Salzen sehr unterschiedlich. So berechnet sich die Löslichkeit eines schwerer löslichen, in zwei Ionen zerfallenden Salzes $BA \rightleftharpoons B^{m+} + A^{m-}$ unter der Annahme, dass undissoziierte Moleküle in der (sehr verdünnten) BA-Lösung nicht vorhanden sind und mithin die Konzentration des insgesamt gelösten BA-Anteils gleich der Konzentration der Kationen bzw. Anionen ist ($c_{BA} \triangleq c_{B^{m+}} = c_{A^{m-}}$), aus dem für den Dissoziationsvorgang gültigen Löslichkeitsprodukt $L = c_{B^{m+}} \cdot c_{A^{m-}} = c^2_{BA}$ zu $c_{BA} = \sqrt{L}$ (für Salze B_bA_a gilt (43d)). Demgemäß lösen sich in 1 Liter Wasser bei Raumtemperatur 4.9×10^{-3} mol $CaSO_4$, 3.9×10^{-5} mol $BaSO_4$, 7.1×10^{-7} mol AgBr oder gar nur 9.2×10^{-23} mol CuS (für L vgl. jeweils Tab. 27).

Enthält eine wässrige Lösung Kationen B^{m+} bzw. Anionen A^{n-}, die auch in dem zu lösenden Salz vorhanden sind („*gleichioniger*“ Zusatz), so wird die Dissoziation eines Salzes B_bA_a zurückgedrängt (vgl. Prinzip von Le Chatelier) und seine Löslichkeit mithin verringert: *Gleichionige Zusätze erniedrigen die Löslichkeit schwerer löslicher Elektrolyte*. Beispielsweise erniedrigt sich die $BaSO_4$-Löslichkeit von 3.9×10^{-5} mol/l in reinem Wasser auf 1.5×10^{-7} mol/l in einer wässrigen, 0.01-molaren $BaCl_2$-Lösung; denn mit $c_{Ba^{2+}} \approx c_{BaCl_2}$ und $c_{SO_4^{2-}} = c_{BaSO_4}$ folgt: $L_{BaSO_4} = c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = c_{BaCl_2} \cdot c_{BaSO_4}$ und $c_{BaSO_4} = L_{BaSO_4}/c_{BaCl_2} = 1.5 \times 10^{-9}/0.01 = 1.5 \times 10^{-7}$ mol/l. Tatsächlich ist die Löslichkeit von $BaSO_4$ in einer 0.01-molaren $BaCl_2$-Lösung etwas höher (5.8×10^{-7} mol/l), wie sich aus einer exakteren Rechnung mit Ionenaktivitäten statt -konzentrationen ergibt (s. u.).

Tab. 27 Löslichkeitsprodukte L einiger in zwei, drei bzw. vier Ionen dissoziierender Salze in Wasser[a,b].

Salz	L	pK_L	Salz	L	pK_L	Salz	L	pK_L
$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}	4.44	$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}	13.7	SrF_2	2.8×10^{-9}	8.55
$KClO_4$	2.9×10^{-5}	4.54	AgCN	1.6×10^{-14}	13.8	CaF_2	1.7×10^{-10}	9.77
$MgCO_3$	2.6×10^{-5}	4.59	MnS	7.0×10^{-16}	15.2	Ag_2CO_3	6.2×10^{-12}	11.2
$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	4.62	AgI	8.5×10^{-17}	16.1	Ag_2CrO_4	4.1×10^{-12}	11.4
CuCl	1.0×10^{-6}	6.00	FeS	3.7×10^{-19}	18.4	$Mg(OH)_2$	1.5×10^{-12}	11.8
$SrSO_4$	7.6×10^{-7}	6.12	ZnS	1.1×10^{-24}	24.0	$Mn(OH)_2$	6.8×10^{-13}	12.2
$NiCO_3$	1.4×10^{-7}	6.85	SnS	1.0×10^{-26}	26.0	$Cd(OH)_2$	2.3×10^{-14}	13.6
CuBr	4.2×10^{-8}	7.38	PbS	3.4×10^{-28}	27.5	$Pb(OH)_2$	4.2×10^{-15}	14.4
AgOH	2.0×10^{-8}	7.70	CdS	1.0×10^{-28}	28.0	$Fe(OH)_2$	1.6×10^{-15}	14.8
$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	7.80	CuS	8.5×10^{-45}	44.1[c]	$Ni(OH)_2$	3.2×10^{-17}	16.5
$CaCO_3$	4.7×10^{-9}	8.33	HgS	1.6×10^{-54}	53.8[c]	$Zn(OH)_2$	1.8×10^{-17}	16.7
$BaCO_3$	1.9×10^{-9}	8.72	$Ba(OH)_2$	4.3×10^{-3}	2.37	Hg_2Cl_2	2.0×10^{-18}	17.7
$SrCO_3$	1.6×10^{-9}	8.80	Li_2CO_3	1.7×10^{-3}	2.77	$Be(OH)_2$	2.7×10^{-19}	18.6
$BaSO_4$	1.5×10^{-9}	8.82	$Sr(OH)_2$	4.2×10^{-4}	3.38	$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}	18.8
AgCl	1.7×10^{-10}	9.77	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}	4.80	Hg_2Br_2	1.3×10^{-21}	20.9
$BaCrO_4$	8.5×10^{-11}	10.1	$Ca(OH)_2$	3.9×10^{-6}	5.41	Hg_2I_2	1.2×10^{-28}	27.9
$ZnCO_3$	6.3×10^{-11}	10.2	BaF_2	1.7×10^{-6}	5.77	Ag_2S	5.5×10^{-51}	50.3[c]
CuI	5.1×10^{-12}	11.3	PbF_2	3.6×10^{-8}	7.44	$Cr(OH)_3$	6.7×10^{-31}	30.2
AgBr	5.0×10^{-13}	12.3	PbI_2	1.4×10^{-8}	7.85	$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}	32.7
$PbCO_3$	3.3×11^{-14}	13.5	MgF_2	6.4×10^{-9}	8.19	$Fe(OH)_3$	5.0×10^{-38}	37.3

a) Bei leichter löslichen Salzen gibt man statt L die in 100 g Solvens lösliche Grammmenge der Substanz an. – **b**) Die L-Werte können wegen mangelnder Charakterisierung der vorliegenden Salzkristalle bis zu einer Zehnerpotenz und mehr schwanken. – **c**) Wegen der hohen Unlöslichkeit von CuS, Ag_2S und HgS (weit weniger als 10^6 gelöste Teilchen pro Liter), kommt hier den L-Werten keine reale Bedeutung zu.

Streng genommen gilt das Löslichkeitsprodukt (43b) nur für ideale, also ausreichend verdünnte Ionenlösungen. Diese Bedingung ist im Falle der Auflösung schwerer löslicher Salze B_bA_a in reinem Wasser naturgemäß erfüllt. Löst man die Salze jedoch in Wasser, welches „*fremdionige*" Zusätze, also Ionen, die in dem zu lösenden Salz nicht vorhanden sind, enthält, so muss – da nunmehr statt einer idealen eine reale Ionenlösung vorliegt – mit Aktivitäten $a = y \cdot c$ statt Konzentrationen c gerechnet werden (vgl. S. 197). An die Stelle des Löslichkeitsprodukts $c^b_{B^{m+}} \cdot c^a_{A^{n-}} = L_c$ (43b) tritt damit die Beziehung (43e):

$$a^b_{B^{m+}} \cdot a^a_{A^{n-}} = L_a, \tag{43e}$$

in welcher L_a („*thermodynamisches Löslichkeitsprodukt*") zum Unterschied von L_c („*stöchiometrisches Löslichkeitsprodukt*") bei gegebener Temperatur eine wahre, von der Ionenstärke (S. 197) der Lösung unabhängige Konstante ist (in Tab. 27 sind thermodynamische Löslichkeitsprodukte $L_a = L$ wiedergegeben.)

Aus der für ein schwerer lösliches, in B^+ und A^- dissoziierendes Salz gültigen Beziehung $L_a = a_{B^+} \cdot a_{A^-} = y_{B^+} \cdot c_{B^+} \cdot y_{A^-} \cdot c_{A^-}$ (vgl. 23)) folgt nun, da die Aktivitätskoeffizienten y für nicht allzu konzentrierte Elektrolytlösungen kleiner 1 sind und mit wachsender Ionenstärke der Lösung abnehmen (S. 197), dass sich die Konzentrationen c_{B^+} und c_{A^-} (zur Wahrung der Konstanz von L) mit zunehmender Ionenstärke erhöhen. Allgemein gilt: Mit zunehmender Ionenstärke einer (nicht allzu konzentrierten) Elektrolytlösung erhöht sich die Löslichkeit eines schwerer löslichen Salzes. So steigt etwa die Löslichkeit des Bariumsulfats $BaSO_4$ von 3.9×10^{-5} mol/l in reinem Wasser auf etwa das Doppelte, nämlich auf 7.6×10^{-5} mol/l in einer wässrigen 0.01-molaren $MgCl_2$-Lösung (Ionenstärke $I = 0.03$ mol/l; vgl. Gl. (26)).

Ausfällung von Salzen. Da Salze in wässriger Lösung vollkommen in Ionen gespalten sind, setzen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salzlösung additiv aus den Eigenschaften der das Salz aufbauenden Ionenarten zusammen. Gibt man daher die Lösung eines leichtlöslichen Salzes B^+A^- zu der Lösung eines anderen leichtlöslichen Salzes C^+D^-, so fällt aus dem Lösungsgemisch, falls keine Komplikationen (z. B. Komplexbildungen) auftreten, B^+D^- bzw. C^+A^- aus, wenn die Löslichkeit (das Löslichkeitsprodukt) von B^+D^- bzw. C^+A^- in Wasser kleiner ist als die von B^+A^- bzw. C^+D^- („*Fällungsreaktion*"). So fällt beispielsweise beim Vereinigen einer wässerigen Bariumchlorid bzw. -nitrat-Lösung mit einer wässerigen Natrium-, Zink- oder Kupfer(II)-sulfat-Lösung Bariumsulfat aus (z. B. $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow [BaSO_4]_{fest} + 2\,NaCl$; $Ba(NO_3)_2 + ZnSO_4 \rightarrow [BaSO_4]_{fest} + Zn(NO_3)_2$), da die Ionenkombination $Ba^{2+}SO_4^{2-}$ ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt (1.5×10^{-9} mol^2/l^2) aufweist, und demnach die Gleichgewichtskonstante der Fällungsreaktion:

$$\underset{farblos}{Ba^{2+}} + \underset{farblos}{SO_4^{2-}} \rightleftarrows \underset{farblos}{[BaSO_4]_{fest}} \tag{44}$$

sehr groß ist ($K_{Fällung} = 1/L_{BaSO_4} = 1/1.5 \times 10^{-9} = 6.7 \times 10^8$ l^2/mol^2). In analoger Weise führt z. B. die Vereinigung einer Ag^+- mit einer I^--haltigen Lösung zur Fällung von gelbem Silberiodid, die Vereinigung einer Hg^{2+}- mit einer S^{2-}-haltigen Löung zur Fällung von schwarzem Quecksilbersulfid:

$$\underset{farblos}{Ag^+} + \underset{farblos}{I^-} \rightarrow \underset{gelb}{AgI}\,, \tag{45}$$

$$\underset{farblos}{Hg^{2+}} + \underset{farblos}{S^{2-}} \rightarrow \underset{schwarz}{HgS}\,. \tag{46}$$

Man nutzt die Schwerlöslichkeit vieler Salze in der analytischen Chemie zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Ionen löslicher Salze. So lassen sich Ionen qualitativ an charakteristischen Fällungsreaktionen sowie Eigenschaften der gebildeten Niederschläge (z. B. Farbe, vgl. (44)–(46)) er-

kennen. Andererseits kann die quantitative Bestimmung der Menge einer bestimmten, in Wasser gelösten Ionensorte B^{m+} bzw. A^{n-} in einfacher Weise durch Wägung eines, über eine charakteristische Fällungsreaktion erhaltenen, unlöslichen Niederschlags B_bD_d bzw. C_cA_a eindeutiger und bekannter Zusammensetzung erfolgen (**„Gravimetrie“**; zur Erzielung einer möglichst vollständigen Fällung setzt man das Fällungsmittel gemäß dem oben Besprochenen zweckmäßig im Überschuss ein). Multipliziert man die gefundene Niederschlagsmasse mit dem – tabellierten und wie folgt festgelegten – Massenanteil („*gravimetrischer*“ bzw. „*analytischer Faktor*“) des betreffenden Ions (z. B. B^{m+}) in der ausgefällten Verbindung (z. B. B_bD_d):

$$\text{gravimetrischer Faktor (für } B^{m+} \text{ in } B_bD_d) = \frac{b \times \text{rel. Ionenmasse von } B^{m+}}{\text{rel. Formelmasse von } B_bD_d},$$

so erhält man die Ionenmasse und damit die ursprünglich in der Lösung vorhandene Ionenmenge. Analog folgt aus dem Produkt der Niederschlagsmasse mit dem gravimetrischen Faktor eines bestimmten, im ausgefallenen Salz anwesenden Elements die Masse des betreffenden Elements. Beispielsweise beträgt der gravimetrische Faktor für Barium in Bariumsulfat ($A_r(Ba^{2+}) = 137.34$; $M_r(BaSO_4) = 233.40$) $1 \times 137.34/233.40 = 0.5884$. Fallen also beim Versetzen einer Ba^{2+}-haltigen Lösung mit Natriumsulfat 2.3319 g $BaSO_4$ aus, so enthielt die Lösung $0.5884 \times 2.3319 = 1.3721$ g Ba^{2+} (also etwa 0.01 mol Ba^{2+}).

2 Die Oxidation und Reduktion

Bei der Besprechung der Einteilung chemischer Reaktionen (s. dort) wurde u. a. auch auf die Begriffe der Oxidation und Reduktion eingegangen. Aufgrund der im vorangehenden Kapitel VI entwickelten Elektronentheorie der Valenz lässt sich nun die Erscheinung der Oxidation und Reduktion auf breiterer Grundlage diskutieren.

2.1 Ableitung eines neuen Oxidations- und Reduktionsbegriffs

2.1.1 Das Redoxsystem

Nach der ursprünglichen Definition bedeutet die **Oxidation** eine Vereinigung mit Sauerstoff (Oxygenium). Verbindet sich nun z. B. ein Metallatom M mit einem Sauerstoffatom O ($M + O \rightarrow MO$), so beruht die Oxidbildung nach der Elektronentheorie der Valenz auf einem Übergang von Elektronen ($\ominus$) vom Metall- zum Sauerstoffatom:

$$\begin{array}{rcl} M & \rightarrow & M^{2+} + 2\ominus \\ 2\ominus + O & \rightarrow & O^{2-} \\ \hline M + O & \rightarrow & M^{2+} + O^{2-}. \end{array}$$

Das Sauerstoffatom entzieht dem Metallatom Elektronen, da es die Tendenz hat, sich durch Aufnahme zweier Elektronen eine Achterschale aufzubauen. Nun haben auch andere Stoffe dieses Bestreben. Daher kann man dem Metall auch mithilfe z. B. von Chlor seine Valenzelektronen entreißen:

$$\ominus + Cl \rightarrow Cl^-.$$

Es liegt nahe, den dabei sich ergebenden Gesamtvorgang ($M + Cl_2 \rightarrow MCl_2$) ebenfalls als eine Oxidation des Metalls zu bezeichnen. In der Tat hat man schon früher von einer „Oxidationswirkung“ des Chlors und von einem „Verbrennen“ von Metallen im Chlorstrom gesprochen. Die Schwierigkeit, dass solche sauerstoff-freien Oxidationsmittel wie das Chlor entgegen der ursprünglichen Definition keine sauerstoff-übertragenden Mittel sind, umging man durch eine Erweiterung des Begriffs eines Oxidationsmittels, indem man in Analogie zur wasserstoffentziehenden Wirkung des Sauerstoffs ganz allgemein alle Wasserstoff-ent-

ziehenden Mittel (Chlor ist z. B. ein solches Mittel: $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$) als Oxidationsmittel bezeichnete.

Nach der neuen Definition besteht die *Oxidation* in einem Entzug von Elektronen und die *oxidierende Wirkung* eines Oxidationsmittels in dessen *elektronen-entziehender Wirkung*. In diese Definition fügen sich das Chlor und andere sauerstoff-freie Oxidationsmittel nunmehr zwangslos ein. Der elektronen-entziehende Stoff braucht dabei kein neutrales Atom, sondern kann z. B. auch ein geladenes Ion sein. So haben beispielsweise dreifach geladene Eisen-Ionen das Bestreben, durch Aufnahme je eines Elektrons in zweifach geladene überzugehen:

$$\ominus + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}\,.$$

Daher bezeichnet man auch Eisen(III)-Salze als Oxidationsmittel. Ebenso kann der Entzug von Elektronen auch ohne direkte Zuhilfenahme chemischer Stoffe elektrolytisch mittels einer Anode erfolgen („*anodische Oxidation*"), da die Anode als positive Elektrode ganz allgemein der Lösung Elektronen entzieht und sie an den positiven Pol der Stromquelle abführt.

Die gleiche Entwicklung hat der Begriff der **Reduktion** durchgemacht. Ursprünglich bedeutet die Reduktion das Rückgängigmachen der Oxidation. Lässt man z. B. auf ein Metalloxid bei erhöhter Temperatur Wasserstoff einwirken, so wird es zu Metall reduziert ($MO + H_2 \rightarrow M + H_2O$). Nach der Elektronentheorie der Valenz beruht dieser Vorgang darauf, dass das Metall die bei der Oxidation abgegebenen Elektronen wieder zurückerlangt: $M^{2+}O^{2-} + 2H \rightarrow M + H^+O^{2-}H^+$ bzw. (da sich O^{2-} heraushebt) $M^{2+} + 2H \rightarrow M + 2H^+$, indem der vorher ungeladene Wasserstoff unter Bildung von Wasserstoff-Ionen seine Außenelektronen an das Metall abgibt:

$$\begin{array}{rl} 2H & \rightarrow 2H^+ + 2\ominus \\ M^{2+} + 2\ominus & \rightarrow M \\ \hline 2H + M^{2+} & \rightarrow 2H^+ + M\,, \end{array}$$

wobei sich die gebildeten Wasserstoff-Ionen mit den Sauerstoff-Ionen des Metalloxids zu Wasser vereinigen ($2H^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O$).

Statt durch Wasserstoff kann nun die Zufuhr von Elektronen z. B. auch mittels Natrium erfolgen:

$$Na \rightarrow Na^+ + \ominus\,,$$

weshalb man ein Metalloxid auch mithilfe von Natrium zum Metall reduzieren kann.

Somit ergibt sich die *Reduktion* nach der erweiterten Definition als eine *Zufuhr von Elektronen* und ein *Reduktionsmittel* als ein *elektronenzuführendes Mittel*. Auch geladene Ionen – z. B. zweifach geladene Chrom-Ionen, die das Bestreben haben, in dreifach geladene überzugehen –:

$$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + \ominus\,,$$

können daher Reduktionsmittel sein. Ebenso stellt bei einer Elektrolyse die Kathode ein Reduktionsmittel dar („*kathodische Reduktion*"), weil die Kathode als negative Elektrode diejenige Elektrode ist, welche die vom negativen Pol der Stromquelle kommenden Elektronen der Lösung zuführt.

Die entwickelten Definitionen der Oxidation bzw. Reduktion und des Oxidationsmittels bzw. Reduktionsmittels können zu der Gleichung

$$\textbf{Reduktionsmittel} \underset{\text{Reduktion}}{\overset{\text{Oxidation}}{\rightleftharpoons}} \textbf{Oxidationsmittel} + \textbf{Elektron}$$

zusammengefasst werden. Man nennt ein dieser Definitionsgleichung entsprechendes elektronenabgebendes und -aufnehmendes System auch „*Reduktions-Oxidations-System*“ oder abgekürzt **„Redoxsystem“** („*korrespondierendes Redox-Paar*“):

$$\text{Red.} \rightleftarrows \text{Ox.} + \ominus .$$

Da unter normalen chemischen Bedingungen keine freien Elektronen existieren, erfolgt der Übergang eines Reduktionsmittels zum „*korrespondierenden*“ („*konjugierten*“) Oxidationsmittel unter Elektronenabgabe immer nur in Anwesenheit eines geeigneten Oxidationsmittels, welches die abgegebenen Elektronen unter Übergang in das mit ihm korrespondierende (konjugierte) Reduktionsmittel aufzunehmen vermag. Mithin setzen sich Redox-Reaktionen immer aus zwei korrespondierenden Redox-Paaren („Redox-Halbreaktionen“) wie folgt zusammen:

$$\begin{array}{ll} \text{Red.}_{\text{I}} & \rightleftarrows \text{Ox.}_{\text{I}} + \ominus \\ \text{Ox.}_{\text{II}} + \ominus & \rightleftarrows \text{Red.}_{\text{II}} \\ \hline \text{Red.}_{\text{I}} + \text{Ox.}_{\text{II}} & \rightleftarrows \text{Ox.}_{\text{I}} + \text{Red.}_{\text{II}} . \end{array}$$

2.1.2 Die Oxidationsstufe

Ein für den Chemiker recht nützlicher, wenn auch fiktiver Begriff ist der der „Oxidationsstufe“ („*Oxidationszahl*“, „*Oxidationsgrad*“, „*elektrochemische Wertigkeit*“). Man versteht darunter diejenige Ladung, die ein Atom in einem Molekül besäße, wenn letzteres aus lauter Ionen aufgebaut wäre (Verfahren der *Heterolyse* einer Bindung; vgl. formale Ladungszahl). So besitzt z. B. der Schwefel in der Dithionsäure ($H_2S_2O_6$) die Oxidationsstufe $+5$ ($2H^+ + 6O^{2-} + 2S^{5+}$), das Mangan im Permanganat-Ion (MnO_4^-) die Oxidationsstufe $+7$ ($4O^{2-} + Mn^{7+}$) und der Stickstoff im Nitrat-Ion (NO_3^-) bzw. im Ammoniumchlorid (NH_4Cl) die Oxidationsstufen $+5$ ($3O^{2-} + N^{5+}$) bzw. -3 ($4H^+ + Cl^- + N^{3-}$). Man pflegt diese elektrochemischen Wertigkeiten als kleine arabische Ziffern über das betreffende Elementsymbol zu setzen (vgl. auch Anh. VIII):

$$\overset{+5}{H_2S_2O_6}, \qquad K\overset{+7}{M}nO_4, \qquad Na\overset{+5}{N}O_3, \qquad \overset{-3}{N}H_4Cl .$$

Die Summe der Oxidationsstufen der Atome eines Moleküls bzw. Ions ist dann Null bei Molekülen bzw. gleich der Ladung des Ions bei Ionen [z. B. MnO_4^-: $(+7) + 4x(-2) = -1$].

Zur Erhöhung der Oxidationsstufe ist stets ein Oxidationsmittel, zur Erniedrigung ein Reduktionsmittel erforderlich; die Überführung von Stickstoffmonoxid NO (Oxidationsstufe des Stickstoffs: $+2$) in Nitrat kann also nur mithilfe eines Oxidationsmittels wie z. B. MnO_4^- oder HOCl, die Überführung von Permanganat in eine Mangan(II)-Verbindung (Oxidationsstufe des Mangans: $+2$) nur mithilfe eines Reduktionsmittels wie Fe^{2+} oder SO_3^{2-} bewerkstelligt werden:

$$\overset{+2}{N}O + 2H_2O \rightleftarrows \overset{+5}{N}O_3^- + 4H^+ + 3\ominus , \tag{1}$$

$$\overset{+7}{M}nO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightleftarrows \overset{+2}{M}n^{2+} + 4H_2O . \tag{2}$$

Die Formulierung komplizierter, in Wasser ablaufender Redoxsysteme wie (1) oder (2) erfolgt zweckmäßig in der Weise, dass man auf eine Gleichungsseite die tiefere (z. B. NO; Mn^{2+}), auf die andere Seite die höhere Oxidationsstufe (NO_3^-; MnO_4^-) schreibt und dann die dem Sauerstoffunterschied zwischen höherer und tieferer Oxidationsstufe entsprechende Zahl von Wassermolekülen (2; 4) auf der sauerstoffärmeren Gleichungsseite hinzufügt, was auf der anderen Seite eine entsprechende Zahl von Wasserstoff-Ionen (4; 8) ergibt. Aus dem Ladungsunterschied zwischen beiden Gleichungsseiten des betreffenden Redoxvorganges folgt nunmehr zwangsläufig die bei dem Vorgang umgesetzte Zahl von Elektronen (3; 5), die zugleich den „*Oxidationsstufenwechsel*“ („*Wertigkeitsunterschied*“) des betrachteten Redoxsystems wiedergibt.

Die Umformung der für saure Lösungen gewonnenen Redoxgleichungen auf basische Lösungen erfolgt am einfachsten so, dass man die in saurer Lösung vorhandenen Molekülformen durch die in basischer

Lösung existierenden ersetzt, wodurch sich gegebenenfalls die Anzahl der Wasserstoff-Ionen verändert. Anschließend tauscht man die Wasserstoff-Ionen durch die gleiche Zahl an Hydroxid-Ionen auf der anderen Gleichungsseite aus, was in der Gesamtbilanz einen der Anzahl der Hydroxid-Ionen entsprechenden Zuwachs von Wassermolekülen auf der Seite der Wasserstoff-Ionen ergibt.

Der Zunahme der Oxidationsstufe des oxidierten Stoffs (vgl. (1)) bzw. Abnahme der Oxidationsstufe des reduzierten Stoffs (vgl. (2)) entspricht jeweils eine gleich große Abnahme der Oxidationsstufe des Oxidationsmittels bzw. Zunahme der Oxidationsstufe des Reduktionsmittels. Beispielsweise steht im Falle der durch Permanganat erfolgenden Oxidation von Stickstoffmonoxid (Kombination von (1) und (2)) der Zunahme der Oxidationsstufe des Stickstoffs um $5 \times 3 = 15$ Einheiten eine Abnahme der Oxidationsstufe des Mangans um $3 \times 5 = 15$ Einheiten gegenüber:

$$\begin{array}{lrcl} \text{x}\,5| & \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} & \rightleftarrows & \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\ominus \quad (1) \\ \text{x}\,3| & \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\ominus & \rightleftarrows & \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (2) \\ \hline & 5\text{NO} + 3\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ & \rightleftarrows & 5\text{NO}_3^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}\,. \quad (3) \end{array}$$

Wie ersichtlich, ergeben sich die Gleichungen chemischer Redoxprozesse in einfacher Weise aus den beiden in Frage kommenden (Teil-)Redoxsystemen (z. B. (1) und (2)), indem man zuerst das elektronenabgebende, dann das elektronen-aufnehmende System formuliert und schließlich die beiden Reaktionsgleichungen mit solchen Faktoren multipliziert, dass die Zahl der abgegebenen und der aufgenommenen Elektronen einander entspricht (vgl. hierzu auch unten, Gl. (7) und (8)).

Die durch den elektrochemischen Wertigkeitsunterschied einer Redoxreaktion dividierte relative Formelmasse eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels nennt man **„relative elektrochemische Äquivalentmasse“** (früher: elektrochemisches Äquivalentgewicht; vgl. hierzu S. 27). Die der relativen elektrochemischen Äquivalentmasse entsprechende „*molare elektrochemische Äquivalentmasse*“ gibt dann den Massenanteil wieder, dem die Aufnahme (Abgabe) eines Mols Elektronen entspricht. Teilt man die molare elektrochemische Äquivalentmasse durch die Avogadro'sche Konstante $N_A = 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$, so erhält man die Masse, die einem „*elektrochemischen Äquivalent*“ – also dem (gedachten) *Bruchteil* $1/z$ eines Oxidations- bzw. Reduktionsteilchens (z = Wertigkeitsunterschied) – zukommt (vgl. S. 27). 1 mol elektrochemisches Äquivalent ($= N_A$ Äquivalentteilchen) Kaliumpermanganat (1 mol „*Oxidationsäquivalent*“) entspricht dann $158.038 : 5 = 31.608$ g $KMnO_4$, 1 mol elektrochemisches Äquivalent Kaliumiodid (1 mol „*Reduktionsäquivalent*“; $I^- \rightarrow 1/2\,I_2 + \ominus$) $166.006 : 1 = 166.006$ g KI. Eine Lösung die je Liter 1 mol Oxidations- bzw. Reduktionsäquivalent enthält, bezeichnet man als eine „*1-normale Lösung*“ eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels; sie kann je Liter 1 mol Elektronen (entsprechend 96484.6 Coulomb) aufnehmen bzw. abgeben. Dementsprechend verbrauchen a ml einer b-normalen Lösung eines Oxidationsmittels bei der Titration (s. dort) mit einer gleichfalls b-normalen Lösung eines Reduktionsmittels bis zum Äquivalenzpunkt genau ebenfalls a ml dieser Lösung (**„Oxidimetrie“**).

2.2 Die elektrochemische Spannungsreihe

2.2.1 Das Normalpotential

Allgemeines

Wie aus dem Vorstehenden leicht ersichtlich ist, kann es bei einem chemischen Vorgang keine Oxidation ohne eine gleichzeitige Reduktion geben und umgekehrt. Denn ein Stoff muss ja die Elektronen abgeben (Reduktionsmittel), ein anderer muß sie aufnehmen (Oxidationsmittel). Da nun ein gegebener Stoff Elektronen nicht von jedem anderen Stoff aufzunehmen oder an jeden anderen Stoff abzugeben vermag, gibt es keine absoluten Oxidations- und Reduktionsmittel. Vielmehr ist die Oxidations- oder Reduktionswirkung einer Substanz eine Funktion des zu oxidierenden oder zu reduzierenden Reaktionspartners.

Taucht man z. B. einen Zinkstab in eine Kupfersulfatlösung, so überzieht er sich mit Kupfer, weil das Zink bestrebt ist, an Kupfer-Ionen Elektronen abzugeben:

$$\mathrm{Zn} \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2\ominus \tag{4}$$
$$2\ominus + \mathrm{Cu^{2+}} \rightarrow \mathrm{Cu} \tag{5}$$
$$\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu^{2+}} \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu}\,. \tag{6}$$

Zink reduziert also die Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer. Taucht man aber umgekehrt einen Kupferstab in eine Zinksulfatlösung, so ist das Kupfer nicht imstande, die Zink-Ionen zu Zink zu reduzieren. Wohl aber wirkt es beispielsweise gegenüber Silber-Ionen als Reduktionsmittel:

$$\mathrm{Cu} \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + 2\ominus$$
$$2\ominus + 2\mathrm{Ag^{+}} \rightarrow 2\mathrm{Ag}$$
$$\mathrm{Cu} + 2\mathrm{Ag^{+}} \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{Ag}\,.$$

Will man diese unterschiedliche Oxidations- und Reduktionswirkung zahlenmäßig erfassen, so muss man nach der treibenden Kraft des Elektronenübergangs fragen. Die Tatsache, dass Zink an Kupfer-Ionen Elektronen abzugeben imstande ist, dass also zwischen dem Zinksystem (4) und dem Kupfersystem (5) ein elektrischer Strom fließt, zeigt, dass zwischen beiden Systemen eine Spannung („*Potentialdifferenz*“) besteht. Denn ein Strom – handele es sich um einen Wasser-, Wärme-, Gas- oder Elektrizitätsstrom – fließt nur beim Vorhandenensein eines „Niveau“-Unterschieds (Höhen-, Temperatur-, Druck-, Potential-Differenz), nämlich vom höheren zum tieferen Niveau hin.

Die zwischen Zink und Kupfer vorhandene Spannung oder Potentialdifferenz lässt sich beim bloßen Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung experimentell nicht messen, weil sich der Elektronenaustausch zwischen Atom und Atom, also innerhalb atomarer Dimensionen abspielt. Trennt man aber das Zinksystem (4) räumlich von dem Kupfersystem (5), indem man – vgl. Fig. 74 – einen Zinkstab in eine Zinksulfatlösung und einen Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung eintaucht und die beiden Lösungen durch eine poröse Scheidewand („*Diaphragma*“) voneinander scheidet („*Daniell-Element*“), so kann das Zink seine Elektronen nur auf dem Wege über einen das Zink mit dem Kupfer verbindenden äußeren Schließungsdraht an die Kupfer-Ionen abgeben. Der chemische Vorgang ist dabei derselbe (6) wie im Reagenzglas; die vorhandene Spannung lässt sich aber zum Unterschied von dort durch Anlegen einer gleich großen Gegenspannung an die beiden Elektroden messen (Stromlosigkeit im Schließungsdraht).

Die Potentialdifferenz hat im Fall des Zink-Kupfer-Elements, falls die Konzentration an Zink- und Kupfer-Ionen je 1 mol pro Liter beträgt, den Wert 1.10 V. Und zwar besitzt das Zink das höhere, das Kupfer das tiefere Potential, da die Elektronen in der Richtung des Pfeils (Fig. 74) vom Zink zum Kupfer hin fließen (vgl. Fig. 80, S. 235).

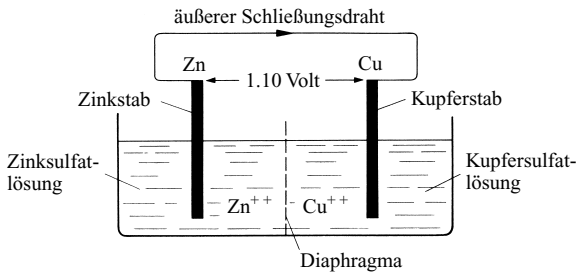


Fig. 74 Galvanisches Zink-Kupfer-Element.

Die Potential-Differenz zwischen den beiden Elektroden kann mit der Druck-Differenz zwischen zwei mit Gas von verschiedenem Druck gefüllten Gasbehältern verglichen werden. Wie sich beim Öffnen eines Verbindungsrohrs zwischen beiden Behältern der Gasdruck durch Fließen eines Gasstroms vom Behälter mit höherem zum Behälter mit niedrigerem Druck ausgleicht, fließt auch hier bei leitender Verbindung von Zink und Kupfer das „Elektronengas" vom Zink, der Stelle höheren „Elektronendrucks", zum Kupfer, der Stelle niederen „Elektronendrucks". Die Potential-Differenz ist demnach ein – logarithmisches – Maß für die Elektronendruck-Differenz zwischen zwei Elektroden. Die Reaktion (6) kommt dann zum Ende, wenn sich die Elektronendrücke von Zn und Cu ausgeglichen haben (vgl. weiter unten).

Kombiniert man das Kupfer statt mit Zink mit Silber (s. oben), so fließt der Strom in umgekehrter Richtung (Fig. 75), und die Potentialdifferenz hat bei Anwendung 1-molarer Ionenlösungen den Wert 0.46 Volt. Zink und Silber lassen sich ihrerseits in analoger Weise zu einem „*galvanischen Element*" (vgl. S. 237) zusammenstellen, dessen **„elektromotorische Kraft"** ($\boldsymbol{E_{MK}}$) gleich 1.56 V, also gleich der Summe der beiden anderen Potentialdifferenzen ($1.10 + 0.46 = 1.56$) ist und dessen Elektronenstrom vom Zink zum Silber fließt. Eine Wasserstoffelektrode, d. h. eine von Wasserstoff bei Atmosphärendruck umspülte und in eine 1-normale Wasserstoffionen-Lösung (genauer: in eine H^+-Lösung der Aktivität $a_{H^+} = 1$) bei 25 °C eintauchende platinierte Platinelektrode (**„Normal-Wasserstoffelektrode"**), liefert mit Zink bzw. Kupfer bzw. Silber galvanische Elemente der elektromotorischen Kraft 0.76 bzw. 0.34 bzw. 0.80 V, wobei der Elektronenstrom im ersten Fall vom Metall zu Wasserstoff, in den beiden letzten Fällen vom Wasserstoff zum Metall fließt.

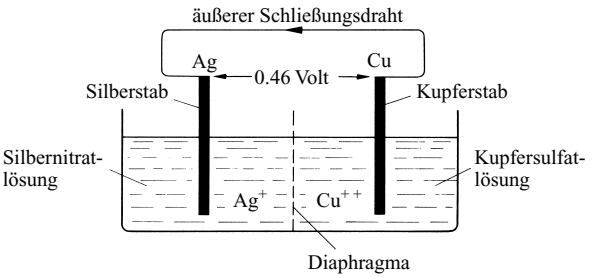


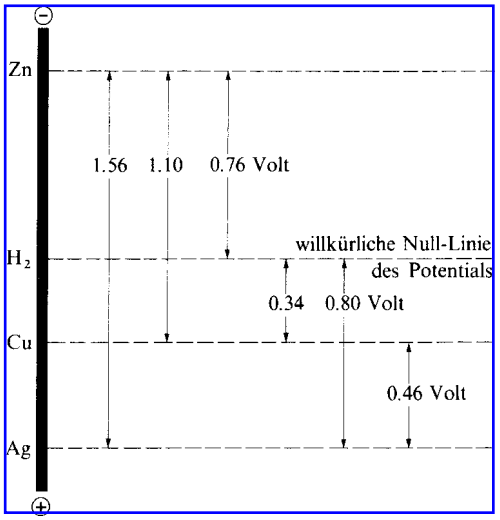
Fig. 75 Galvanisches Silber-Kupfer-Element.

Auch an der Grenzfläche der Kathoden- und Anodenflüssigkeit tritt jeweils eine kleine Potentialdifferenz („*Diffusionspotential*") auf. Bezüglich dieser Potentialdifferenz, die hier außer acht gelassen wurde, vgl. die Lehrbücher für physikalische Chemie.

Trägt man die obigen Ergebnisse nach Art der Fig. 76 maßstäblich auf, so erhält man eine **„elektrochemische Spannungsreihe"** (besser wäre die Bezeichnung „*Potentialreihe*"), in welcher jedes höherstehende Element an die tieferstehenden Elemente Elektronen abzugeben imstande ist, und aus der die jeweilige Potentialdifferenz E_{MK} (in Volt) eines galvanischen Elements unmittelbar zu entnehmen ist.

Die E_{MK} ist dabei ein Maß für die „*freie Energie*" $\Delta G = n \cdot F \cdot E_{MK}$ des dem galvanischen Element zugrunde liegenden elektrochemischen Vorgangs, ausgedrückt in „*Faradayvolt*" [FV] pro Molgleichung ≙ „*Elektronenvolt*" [eV] pro Molekülgleichung (n = Zahl der in der Gleichung umgesetzten Faraday-Einheiten bzw. Elektronen). Die von der Reaktion $2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$ abgegebene freie Energie ΔG beträgt somit (ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials) bei den Einheiten der Konzentration von Cu^{2+} und Ag^+ $2 \times 0.46 = 0.92$ eV pro Molekülgleichung ≙ 0.92 FV pro Molgleichung.

Natürlich sind bei der geschilderten Versuchsanordnung nur Potentialdifferenzen messbar. Die absoluten Potentialwerte der einzelnen Elektroden bleiben hierbei unbekannt. Ihre Kenntnis ist aber auch nicht erforderlich, da bei galvanischen Elementen nur die elektromotorische Gesamtkraft interessiert. Es genügt daher, einen willkürlichen Nullpunkt festzusetzen, so wie man etwa zur Temperaturmessung statt des absoluten Nullpunktes die Temperatur des schmelzenden Eises und zur Höhenmessung statt des Erdmittelpunktes



Red. ⇄ **Ox.**	+	$n\ominus$	ε_0[V]
Zn ⇄ Zn^{2+}	+	$2\ominus$	− 0.76
H_2 ⇄ $2H^+$	+	$2\ominus$	± 0.00
Cu ⇄ Cu^{2+}	+	$2\ominus$	+ 0.34
Ag ⇄ Ag^+	+	$\ominus$	+ 0.80

Fig. 76 Wahl eines willkürlichen Nullpunktes der elektrochemischen Spannungsreihe (a) und Normalpotentiale für Zn, H_2, Cu, Ag in saurer Lösung (b) („*Oxidationspotentiale*“ Red. ⇄ Ox. + $n\ominus$ werden vor „*Reduktionspotentialen*“ Ox. + $n\ominus$ ⇄ Red. bevorzugt: $\varepsilon_{Ox.} = \varepsilon_{Red.}$).

die Höhe des Meeresspiegels als willkürlichen Nullpunkt wählt. Bei der Spannungsreihe hat man sich dahin entschieden, das Potential einer Normal-Wasserstoffelektrode ($H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2\ominus$) (vgl. oben) willkürlich als Nullpunkt festzulegen[11] (vgl. Fig. 76); man hätte aber genau so gut auch das Potential des Silbers oder Kupfers zum Nullpunkt der Skala machen können. Zur Unterscheidung voneinander erhalten gemäß einer 1953 getroffenen internationalen Übereinkunft die Potentiale aller in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehenden Elemente ein negatives, die aller darunter stehenden Elemente ein positives Vorzeichen[12]. Zink, Kupfer und Silber haben demnach, bezogen auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode, in 1-molarer Metallionenlösung bei 25 °C **„Normalpotentiale“** („*Standardpotentiale*“) ε_0 von − 0.76 bzw. + 0.34 bzw. + 0.80 V (vgl. Fig. 76).

Es ist für die Angabe der Normalpotentiale gleichgültig, ob man z. B. für das Wasserstoff-Redoxsystem die Gleichung $H_2 \leftrightarrows 2H^+ + 2\ominus$ oder die Gleichung $\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrows H^+ + \ominus$ schreibt, da die Potentiale ja nur das „Niveau“ angeben, bei dem die Elektronen aufgenommen oder abgegeben werden. Dagegen ist die bei einer Redoxreaktion gewinnbare freie Energie $\Delta G = n \cdot F \cdot E_{MK}$ naturgemäß von der gewählten Reaktionsgleichung abhängig, da letztere die Zahl n der umgesetzten Elektronen und damit die fließende Ladungsmenge bestimmt (freie Energie = Ladungsmenge × Potentialdifferenz).

Normalpotentiale in saurer und basischer Lösung

Die in Tab. 28 wiedergegebene erweiterte Spannungsreihe enthält eine Zusammenstellung der Normalpotentiale ε_0 (in Volt) einiger wichtiger **Metalle** in saurer und basischer Lösung ($c_{H^+} = 1$ bzw. $c_{OH^-} = 1$; exakter: $a_{H^+} = 1$ bzw. $a_{OH^-} = 1$), geordnet nach der Höhe dieser

[11] In Wirklichkeit besitzt die Reaktion $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2\ominus$ gar nicht einen Wert Null der freien Energie, sondern erfordert eine Zufuhr von mehr als 800 kJ entsprechend einem Wasserstoffpotential ε_0 von 4.5 statt – wie willkürlich festgelegt – von 0 V.

[12] Auch die umgekehrte Vorzeichengebung für Potentiale ist im amerikanischen Schrifttum bisweilen noch gebräuchlich. Die hier verwendeten Vorzeichen der Normalpotentiale stimmen mit dem international festgelegten Vorzeichen der auf Wasserstoff bezogenen freien Energie $\Delta G = n \cdot F \cdot \varepsilon_0$ der tabellierten Redoxhalbsysteme Red. ⇌ Ox. + ⊖ überein. In elektrochemischen Spannungsreihen bevorzugt man dabei die Formulierung Red. ⇌ Ox. + ⊖ (**„Oxidationspotentiale“**: Oxidation = Elektronenentzug der Redox-Halbsysteme) vor der Formulierung Ox. + ⊖ ⇌ Red. (**„Reduktionspotentiale“**; Reduktion = Elektronenzufuhr der Redox-(Halbsysteme): $\varepsilon_{Ox.} = \varepsilon_{Red.}$.

Tab. 28 Spannungsreihe einiger Metalle (Wasser, 25 °C; weitere Werte: Anhang VI).

Saure Lösung ($a_{H^+} = 1$)

Red.	⇄	Ox.	$+n\ominus$	ε_0 [V]
Li	⇄	Li^+	$+\ \ominus$	−3.040
K	⇄	K^+	$+\ \ominus$	−2.925
Ca	⇄	Ca^{2+}	$+2\ominus$	−2.84
Na	⇄	Na^+	$+\ \ominus$	−2.713
Mg	⇄	Mg^{2+}	$+2\ominus$	−2.356
Al	⇄	Al^{3+}	$+3\ominus$	−1.676
Mn	⇄	Mn^{2+}	$+2\ominus$	−1.180
Zn	⇄	Zn^{2+}	$+2\ominus$	−0.7626
Cr	⇄	Cr^{3+}	$+3\ominus$	−0.744
Fe	⇄	Fe^{2+}	$+2\ominus$	−0.440
Cd	⇄	Cd^{2+}	$+2\ominus$	−0.4025
Sn	⇄	Sn^{2+}	$+2\ominus$	−0.137
Pb	⇄	Pb^{2+}	$+2\ominus$	−0.125
H_2	⇄	**$2H^+$**	**$+2\ominus$**	**±0.0000**
Cu	⇄	Cu^{2+}	$+2\ominus$	+0.340
Ag	⇄	Ag^+	$+\ \ominus$	+0.7991
Hg	⇄	Hg^{2+}	$+2\ominus$	+0.8595
Pd	⇄	Pd^{2+}	$+2\ominus$	+0.915
Pt	⇄	Pt^{2+}	$+2\ominus$	+1.188
Au	⇄	Au^{3+}	$+3\ominus$	+1.498

Basische Lösung ($a_{OH^-} = 1$)

Red.		⇄	Ox.		$+n\ominus$	ε_0 [V]
Li		⇄	Li^+		$+\ \ominus$	−3.040
Ca	$+2OH$	⇄	$Ca(OH)_2$		$+2\ominus$	−3.02
K		⇄	K^+		$+\ \ominus$	−2.925
Na		⇄	Na^+		$+\ \ominus$	−2.713
Mg	$+2OH^-$	⇄	$Mg(OH)_2$		$+2\ominus$	−2.687
Al	$+4OH^-$	⇄	$Al(OH)_4^-$		$+3\ominus$	−2.310
Mn	$+2OH^-$	⇄	$Mn(OH)_2$		$+2\ominus$	−1.55
Zn	$+4OH^-$	⇄	$Zn(OH)_4^{2-}$		$+2\ominus$	−1.285
Cr	$+4OH^-$	⇄	$Cr(OH)_4^-$		$+3\ominus$	−1.33
Sn	$+3OH^-$	⇄	$Sn(OH)_3^-$		$+2\ominus$	−0.909
Fe	$+2OH^-$	⇄	$Fe(OH)_2$		$+2\ominus$	−0.877
H_2	$+2OH^-$	⇄	$2H_2O$		$+2\ominus$	−0.828
Cd	$+2OH^-$	⇄	$Cd(OH)_2$		$+2\ominus$	−0.824
Pb	$+3OH^-$	⇄	$Pb(OH)_3^-$		$+2\ominus$	−0.540
Cu	$+2OH^-$	⇄	$Cu(OH)_2$		$+2\ominus$	−0.219
Pd	$+2OH^-$	⇄	$Pd(OH)_2$		$+2\ominus$	−0.07
Hg	$+2OH^-$	⇄	HgO	$+H_2O$	$+2\ominus$	+0.0977
Pt	$+2OH^-$	⇄	$Pt(OH)_2$		$+2\ominus$	+0.15
$2Ag$	$+2OH^-$	⇄	Ag_2O	$+H_2O$	$+2\ominus$	+0.342
Au	$+4OH^-$	⇄	$H_2AuO_3^-$	$+H_2O$	$+3\ominus$	+0.70

Normalpotentiale (für weitere Potentiale vgl. Anh. VI). Sie beziehen sich alle auf 25 °C, auf 1-molare wässerige Metallionenlösungen (genauer: Lösungen der Ionenaktivität 1) sowie auf die Normal-Wasserstoffelektrode als Nullpunkt und sind ein Maß für die reduzierende bzw. oxidierende Kraft des betreffenden Redoxsystems. Je höher (tiefer) das System in der Spannungsreihe steht, d. h. je negativer (positiver) sein Normalpotential ist, um so stärker ist seine reduzierende (oxidierende) Wirkung. Die an der Spitze der Reihe stehenden Metalle sind demnach besonders starke Reduktionsmittel und lassen sich hiernach besonders leicht oxidieren („*unedle Metalle*"); dagegen sind die am unteren Ende der Reihe stehenden Metalle nur schwer zu oxidieren („*edle Metalle*") und wirken in Form ihrer Ionen umgekehrt als starke Oxidationsmittel[13].

Aus der Stellung des Lithiums über dem Kalium und Natrium ersieht man, dass für die Aufeinanderfolge der Metalle in der Spannungsreihe nicht allein die *Ionisierungsenergie* IE (exakter: freie Ionisierungsenthalpie) maßgeblich ist, die bei den Alkalimetallen vom Cs zum Li zunimmt, sondern dass auch die *Hydratationsenthalpie* $\Delta H_{Hydr.}$ (exakter: freie Hydratationsenthalpie) eine Rolle spielt, die beim Li^+ besonders groß, bei Cs^+ am kleinsten ist und daher die Bildung positiver Li^+-Ionen in wässeriger Lösung begünstigt; ferner spielt die *Atomisierungsenergie* AE (exakter: freie Atomisierungsenthalpie), die in Richtung von Cs zum Li hin wächst, eine Rolle (bzgl. Ionisierungs-, Hydratations-, Atomisierungsenergie vgl. Tafel III). $1/n\ M_n \rightarrow M \rightarrow M^+ + e^- \rightarrow M^+_{Hydr.} + e^-$.

Jedes Redoxsystem kann – bei den Einheiten der Konzentration der Redoxpartner (vgl. unten, Abschn. 2.2.2) – nur gegenüber einem tiefer (höher) stehenden System als Reduktionsmittel (Oxidationsmittel) auftreten. Greifen wir etwa die Reduktion von Wasserstoff-Ionen zu elementarem Wasserstoff in saurer Lösung, also die Entwicklung von Wasserstoff aus Säuren heraus, kommen hierfür nur die in der Spannungsreihe über dem System $2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows H_2$ stehenden Metalle Blei bis Lithium, nicht aber die darunter stehenden Metalle Kupfer bis Gold in Frage. So kann man z. B. durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf Säuren Wasserstoff erzeugen, während die reduzierende Kraft von Kupfer oder Silber zur Entladung von Wasserstoff-Ionen nicht ausreicht, so dass sich diese Metalle in Säuren nicht unter Wasserstoffentwicklung auflösen, sondern umgekehrt aus den Lösungen ihrer Salze durch

[13] Da sich aus den jeweils 20 Systemen der in Tab. 28 angegebenen Spannungsreihen insgesamt $(20 \times 19) : 2 = 190$ Kombinationen bilden lassen, kann man allein anhand der obigen Tabelle fast 200 chemische Reaktionen vorauszusagen.

Wasserstoff (unter Druck) ausgefällt werden können. In ähnlicher Weise kann man z. B. Kupfer aus Kupfersalzlösungen durch Eisen und Silber aus Silbersalzlösungen durch Zink, nicht aber etwa Cadmium aus Cadmiumsalzlösungen durch Blei niederschlagen.

Beim Übergang von saurer zu basischer Lösung verschieben sich entsprechend Tab. 28 die Potentiale aller derjenigen Metalle, die Hydroxokomplexe oder schwerlösliche Hydroxide bilden, nach negativeren Werten hin, da dann die Metallionen-Konzentrationen stark herabgesetzt und die Redoxgleichgewichte daher nach rechts verschoben sind, entsprechend einer erhöhten Reduktionswirkung (vgl. hierzu Konzentrationsabhängigkeit der Einzelpotentiale, S. 229). So sind z. B. Aluminium, Zink oder Zinn in alkalischer Lösung noch wesentlich stärkere Reduktionsmittel als in saurer, wovon man für präparative Zwecke häufig Gebrauch macht. Ebenso sind z. B. Palladium und Platin in alkalischer Lösung wesentlich weniger edel als in saurer, was man beim Schmelzen von Alkalien in Tiegeln aus solchen Materialien beachten muss.

Auch für **Nicht- und Halbmetalle** lässt sich eine Spannungsreihe aufstellen, wobei die Nicht-(Halb-)metalle sowohl als Reduktions- wie als Oxidationsmittel auftreten können und mithin „*Redox-Amphoterie*" zeigen (vgl. hierzu Säure-Base-Amphoterie). So vermag etwa Chlor als redox-amphoteres Element unter Elektronenaufnahme (Wirkung als Oxidationsmittel) in Chlorid bzw. unter Elektronenabgabe (Wirkung als Reduktionsmittel) in unterchlorige Säure überzugehen. In analoger Weise lassen sich beispielsweise die Elemente Brom, Schwefel, Selen, Phosphor oder Arsen sowohl reduzieren als auch oxidieren (vgl. Tab. 29).

Wie bei den Metallen stehen oben die Redoxsysteme mit starker Reduktions- und unten die Redoxsysteme mit starker Oxidationskraft. So wirkt z. B. der Phosphor stärker reduzierend als Arsen und die Hypochlorige Säure stärker oxidierend als Hypobromige Säure: der Schwefelwasserstoff ist ein schwächeres Reduktionsmittel als Selenwasserstoff und das Fluor ein stärkeres Oxidationsmittel als Brom. Jedes Halogen lässt sich nur durch solche Oxidationsmittel aus seinen Anionen in Freiheit setzen, welche in der Spannungsreihe darunterstehen. Daher kann z. B. das Brom aus Iodiden Iod und das Chlor aus Bromiden Brom freimachen, nie umgekehrt. Unter den in obiger Tabelle aufgenommenen Nichtmetallen ist Phosphor das stärkste Reduktions-, Fluor das stärkste Oxidationsmittel. Das Fluor, welches das positivste Potential aller Oxidationsmittel überhaupt besitzt, kann dieser Stellung in der Spannungsreihe gemäß überhaupt nicht auf chemischem Wege, sondern nur durch eine Anode entsprechend positiven Potentials, also durch anodische Oxidation aus Fluoriden gewonnen werden.

Tab. 29 Spannungsreihe einiger Nicht- und Halbmetalle (Wasser, 25 °C; vgl. Anhang VI).

Saure Lösung ($a_{H^+} = 1$)						*Basische Lösung* ($a_{OH^-} = 1$)
Red.		⇄ **Ox.**		$+n\ominus$	ε_0 [V]	ε_0 [V]
AsH_3		⇄ As	$+3H^+$	$+3\ominus$	-0.225	-1.37
P	$+3H_2O$	⇄ H_3PO_3	$+3H^+$	$+3\ominus$	-0.502	-1.73
H_2Se		⇄ Se	$+2H^+$	$+2\ominus$	-0.40	-0.92
PH_3		⇄ P	$+3H^+$	$+3\ominus$	-0.063	-0.89
$\mathbf{H_2}$		⇄	$\mathbf{+2H^+}$	$\mathbf{+2\ominus}$	$\mp\mathbf{0.000}$	-0.828
H_2S		⇄ S	$+2H^+$	$+2\ominus$	$+0.144$	-0.476
As	$+3H_2O$	⇄ H_3AsO_3	$+3H^+$	$+3\ominus$	$+0.240$	-0.68
S	$+2H_2O$	⇄ SO_2	$+4H^+$	$+4\ominus$	$+0.500$	-0.659
$2I^-$		⇄ I_2		$+2\ominus$	$+0.535$	$+0.535$
Se	$+3H_2O$	⇄ H_2SeO_3	$+4H^+$	$+4\ominus$	$+0.74$	-0.366
$2Br^-$		⇄ Br_2		$+2\ominus$	$+1.065$	$+1.065$
$2H_2O$		⇄ O_2	$+4H^+$	$+4\ominus$	$+1.229$	$+0.401$
$2Cl^-$		⇄ Cl_2		$+2\ominus$	$+1.358$	$+1.358$
Br_2	$+2H_2O$	⇄ 2HBrO	$+2H^+$	$+2\ominus$	$+1.604$	$+0.455$
Cl_2	$+2H_2O$	⇄ 2HClO	$+2H^+$	$+2\ominus$	$+1.630$	$+0.421$
2HF		⇄ F_2	$+2H^+$	$+2\ominus$	$+3.053$	$+2.866$

Die Potentiale aller derjenigen Nichtmetalle, an deren Redoxgleichgewichten in saurer Lösung Wasserstoff-Ionen beteiligt sind, nehmen in alkalischer Lösung negativere bzw. weniger positive Werte an, da hier die H^+-Konzentrationen viel kleiner sind, was einer Verschiebung dieser Redoxgleichgewichte nach rechts entspricht. So ist z. B. das Sulfid-Ion S^{2-} (etwa in Form von Natriumsulfid Na_2S) in alkalischer Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als der zugehörige Schwefelwasserstoff H_2S in saurer Lösung, und Sauerstoff wirkt in saurer Lösung stärker oxidierend als in alkalischer.

Für die Chemie in wässeriger Lösung ist die Tatsache von Bedeutung, dass sich Wasser sowohl zu Wasserstoff reduzieren ($H_2O + \ominus \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$) als auch zu Sauerstoff oxidieren lässt ($H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2\ominus$). Reduktionsmittel wie beispielsweise Natrium (Oxidationsmittel wie beispielsweise Fluor), deren Normalpotential negativer (positiver) als das für die Reduktion (Oxidation) von Wasser gültige ist (vgl. Tab. 29), sind in Wasser – falls keine Reaktionshemmungen vorliegen (vgl. weiter unten, Abschn. 2.2.2) – instabil (Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung).

Weiterhin können Redoxsysteme in **Ionen-Umladungen** und in **komplizierteren chemischen Vorgängen** bestehen. Auch hier seien einige Beispiele in Tab. 30 gegeben (weitere Beispiele bei der späteren Besprechung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen; vgl. auch Anh. VI). Die Potentiale der Ionenumladungen in alkalischer Lösung sind alle negativer bzw. weniger positiv als in saurer, da die Konzentrationen der höherwertigen Ionen durch Hydroxid-, Oxid-, oder Hydroxokomplex-Bildung stärker herabgesetzt werden als die der niederwertigen. So wird z. B. Fe(II) in alkalischer Lösung durch Sauerstoff wesentlich leichter zu Fe(III) oxidiert als in saurer, und Sn(II) ist in alkalischer Lösung ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als in saurer, so wie auch Ag(II) in alkalischer Lösung wesentlich schwächer oxidierend wirkt als in saurer. Auch die Redoxpotentiale der komplizierteren Redoxsysteme verschieben sich beim Übergang von sauren zu alkalischen Lösungen stark zur negativeren Seite hin, da in basischen Lösungen die H^+-Konzentration klein ist, so dass sich die Redoxgleichgewichte der sauren Systeme in alkalischer Lösung nach rechts verschieben, entsprechend einer größeren Reduktionskraft (schwächeren Oxidationswirkung); vgl. Abschnitt 2.2.2. So wirken gemäß Tab. 30 z. B. Phosphonate und Sulfite in alkalischer Lösung wesentlich stärker reduzierend als Phosphonsäure bzw. Schwefeldioxid in saurer. Sulfate und Nitrate sind in alkalischer Lösung wesentlich schwächere Oxidationsmittel als Schwefel- und Salpetersäure in saurer.

Ganz allgemein lässt sich somit feststellen: *Oxidationsmittel sind in saurer, Reduktionsmittel in alkalischer Lösung stärker wirksam.* Demgemäß erzeugt man Kationen M^{n+} (Anionen MO_m^{p-}) mit M in *niedriger* (*hoher*) Oxidationsstufe mit Vorteil in *saurem* (*alkalischem*) Milieu. Natürlich sind in Wasser die betreffenden Ionen nur dann „haltbar", wenn sie H_2O nicht

Tab. 30 Spannungsreihe einiger Ionen-Umladungen und komplizierterer Redoxsysteme (Wasser, 25 °C; vgl. Anhang VI).

Saure Lösung ($a_{H^+} = 1$)						*Basische Lösung* ($a_{OH^-} = 1$)
Red.		⇄ **Ox.**		$+ n\ominus$	ε_0 [V]	ε_0 [V]
Cr^{2+}		⇄ Cr^{3+}		$+ \ominus$	− 0.408	− 1.33
H_3PO_3	$+ H_2O$	⇄ H_3PO_4	$+ 2H^+$	$+ 2\ominus$	− 0.276	− 1.12
Sn^{2+}		⇄ Sn^{4+}		$+ 2\ominus$	+ 0.154	− 0.93
SO_2	$+ 2H_2O$	⇄ SO_4^{2-}	$+ 4H^+$	$+ 2\ominus$	+ 0.158	− 0.936
Fe^{2+}		⇄ Fe^{3+}		$+ \ominus$	+ 0.771	− 0.69
NO	$+ 2H_2O$	⇄ NO_3^-	$+ 4H^+$	$+ 3\ominus$	+ 0.959	− 0.15
Pb^{2+}	$+ 2H_2O$	⇄ PbO_2	$+ 4H^+$	$+ 2\ominus$	+ 1.698	+ 0.28
Mn^{2+}	$+ 4H_2O$	⇄ MnO_4^-	$+ 8H^+$	$+ 5\ominus$	+ 1.51	+ 0.33
Ag^+		⇄ Ag^{2+}		$+ \ominus$	+ 1.980	+ 0.604
O_2	$+ H_2O$	⇄ O_3	$+ 2H^+$	$+ 2\ominus$	+ 2.075	+ 1.246

zu H_2 reduzieren oder zu O_2 oxidieren. In letzteren Fällen muss man zu redoxstabileren nichtwässerigen Medien übergehen (s. unten).

Ähnlich wie die OH^--Ionen vermögen auch andere Komplexbildner oder Fällungsmittel wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^- oder NH_3 infolge Bildung von Komplexionen oder schwerlöslichen Verbindungen die Redoxpotentiale von Metallen oder Ionenumladungen oft drastisch zu verschieben. So ist z. B. das edle Silber ($\varepsilon_0 = +0.7991$ V) in einer Cyanidlösung ($Ag + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + \ominus$; $\varepsilon_0 = -0.31$ V) unedler als etwa Zinn oder Blei in saurer Lösung, und auch die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) erfolgt im komplexierten Zustand (z. B. $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + \ominus$; $\varepsilon_0 = +0.361$ V) viel leichter als im unkomplexierten ($\varepsilon_0 = +0.771$ V).

Die Kenntnis der Redoxsysteme (zur Formulierung vgl. Abschnitt 2.1.2) und ihrer Normalpotentiale erleichtert sehr die Aufstellung von Oxidations-Reduktions-Gleichungen. Zum Beispiel folgt aus den Werten der Normalpotentiale, dass man bei den Einheiten der Konzentration mithilfe von Permanganat in saurer Lösung aus Chloriden Chlor in Freiheit setzen kann (vgl. Tab. 29 und 30):

$$\begin{array}{lrcl} \times 5| & 2Cl^- & \rightleftarrows & Cl_2 + 2\ominus \\ \times 2| & MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus & \rightleftarrows & Mn^{2+} + 4H_2O \\ \hline & 2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- & \rightleftarrows & 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O\,. \end{array} \qquad (7)$$

Als weiteres Beispiel sei etwa die Auflösung von Kupfer in Salpetersäure angeführt, die gemäß den Gleichungen

$$\begin{array}{lrcl} \times 3| & Cu & \rightleftarrows & Cu^{2+} + 2\ominus \\ \times 2| & NO_3^- + 4H^+ + 3\ominus & \rightleftarrows & NO + 2H_2O \\ \hline & 3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ & \rightleftarrows & 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O\,. \end{array} \qquad (8)$$

nicht unter Wasserstoff-, sondern unter Stickstoffoxid-Entwicklung vor sich gehen muss, da das Kupfer als edles Metall zum Unterschied vom Zink oder Eisen (vgl. Tab. 28) nicht von den Wasserstoff-Ionen, sondern von der Salpetersäure (vgl. Tab. 30) oxidiert wird.

Relative Stärke gebräuchlicher Oxidations- und Reduktionsmittel

Die Normalpotentiale von Redoxsystemen variieren, wie aus den oben wiedergegebenen Spannungsreihen hervorgeht, von -3 bis $+3$ V. Da die Oxidationskraft eines Oxidationsmittels (Reduktionskraft eines Reduktionsmittels) keine absolute Größe ist, sondern – außer von Konzentrationsänderungen (vgl. weiter unten, Abschnitt 2.2.2) – von dem zu oxidierenden (zu reduzierenden) Reaktionspartner abhängt, kann man nur in relativem Sinne von starken und schwachen Oxidations- und Reduktionsmitteln sprechen. Und zwar ist in Übereinstimmung mit dem weiter oben Besprochenen die elektronenentziehende oxidierende (elektronenzuführende reduzierende) Kraft eines Redoxsystems bezüglich eines anderen um so größer, je positiver bzw. weniger negativ (je negativer bzw. weniger positiv) sein Normalpotential, verglichen mit dem des anderen Redoxsystems, ist.

So ist z. B. Iodwasserstoff in saurer Lösung ($\varepsilon_0 = +0.5355$ V) gegenüber Arsensäure ($\varepsilon_0 = +0.560$ V) ein sehr schwaches, gegenüber Wasserstoffperoxid ($\varepsilon_0 = +1.763$ V) dagegen ein sehr starkes Reduktionsmittel; Sauerstoff vermag in alkalischer Lösung ($\varepsilon_0 = +0.401$ V) zwar Eisen(II) zu Eisen(III) ($Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3 + \ominus$; $\varepsilon_0 = -0.69$ V), aber nicht Silber(I) zu Silber(II) ($Ag_2O + 2OH^- \rightleftarrows 2AgO + H_2O + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.604$ V) zu oxidieren, wirkt also nur im ersteren Fall als Oxidationsmittel.

Die Fig. 77 gibt die Stärke einiger gebräuchlicher Reduktions- und Oxidationsmittel maßstäblich auf einer Potentialskala wieder. Besonders starke Reduktionsmittel sind danach sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung Li, Na und Ca, besonders starke Oxidationsmittel F_2, O und $S_2O_8^{2-}$. Potentiale im Bereich $> +2$ V (entsprechend sehr starker Oxidationskraft) besitzen nach unseren heutigen Kenntnissen in saurer Lösung: O_3 ($+2.08$), F_2O ($+2.15$), $S_2O_8^{2-}$ ($+2.01$), O ($+2.422$), H_4XeO_6 ($+2.42$) und F_2 ($+3.05$); Potentiale im Bereich < -2 V (entsprechend sehr hoher Reduktionskraft) weisen in alkalischer Lösung auf: H^+ (-2.93), 1. Hauptgruppe (-3.04 bis -2.713), 2. Hauptgruppe (-3.02 bis -2.62), Al und 3. Nebengruppe (-2.85 bis -2.31), Zr (-2.36), Hf (-2.50) und P (-2.05). Wie aus der Fig. 77 darüber hinaus anschaulich hervorgeht, gehört zu einem starken Reduktionsmittel jeweils ein schwaches korrespondierendes Oxidationsmittel und zu einem starken Oxidationsmittel umgekehrt ein schwaches konjugiertes Reduktionsmittel.

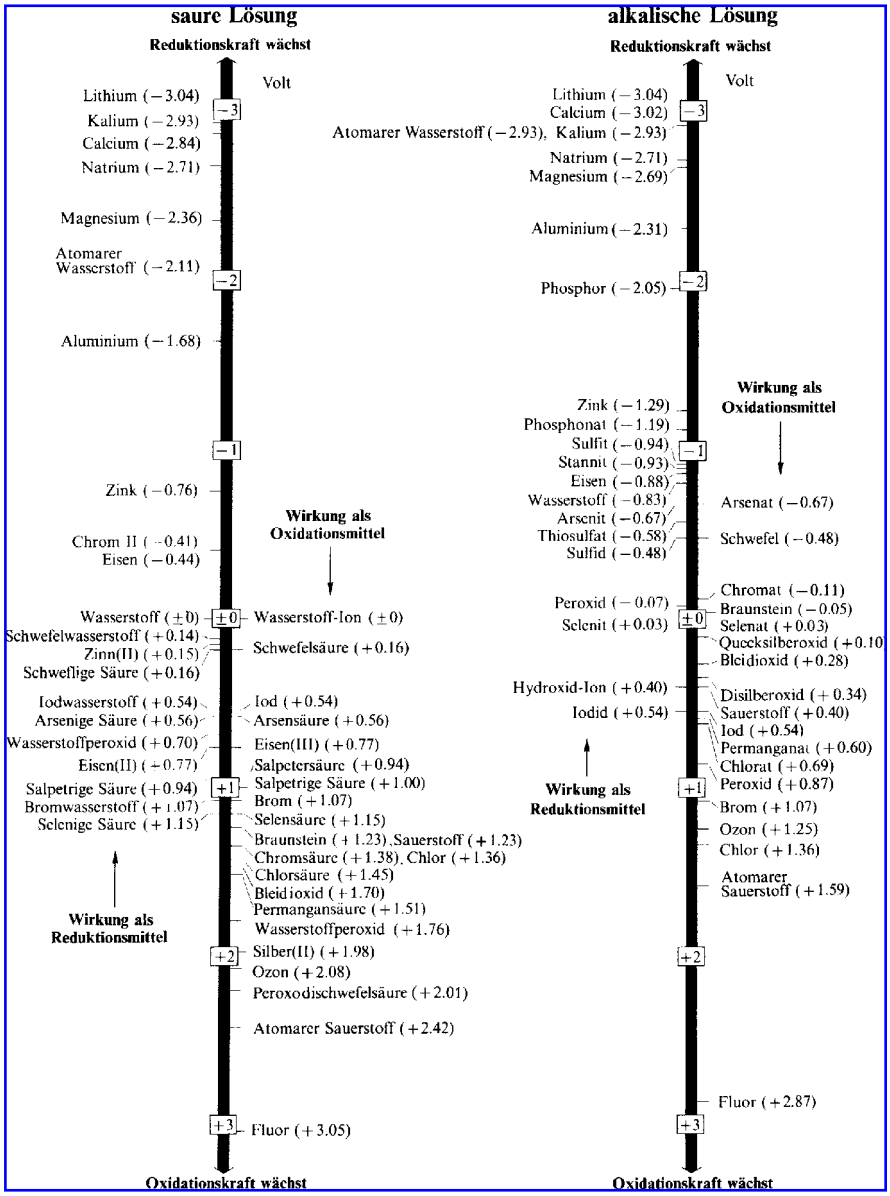
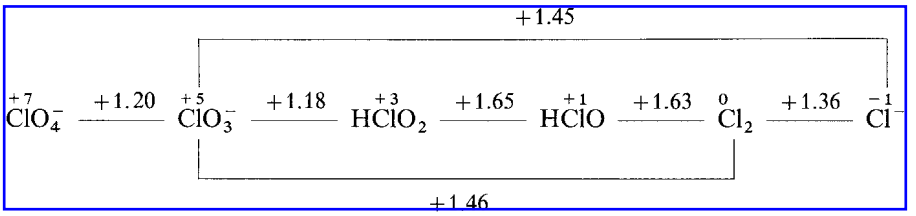


Fig. 77 Maßstäbliche Potentialskala (Volt) gebräuchlicher Reduktions- und Oxidationsmittel in saurer und basischer Lösung.

Sind von einem Element wie beispielsweise Chlor Verbindungen mehrerer unterschiedlicher Oxidationsstufen bekannt (z. B. HCl, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$), so lässt sich dessen Redoxverhalten besonders übersichtlich in Form eines **„Potentialdiagramms“** wiedergeben. Hierzu schreibt man die (ungeladenen bzw. geladenen) Elementverbindungen mit abnehmender Oxidationsstufe des Elements nebeneinander und verbindet jeweils Paare von Elementverbindungen mit einem Strich, auf dem das – für saure bzw. basische Lösung zutreffende – Normalpotential des Redoxprozesses steht. Als Beispiel sei nachfolgend das Potentialdiagramm einiger wichtiger Oxidationsstufen des Chlors wiedergegeben:

Saure Lösung



Ihm ist zu entnehmen, dass die Verbindungen des Chlors – mit Ausnahme von Chlorid Cl^- – in saurer Lösung bei den Einheiten der Konzentration mehr oder minder starke Oxidationsmittel sind (alle Potentiale > 1). Besonders hohe Oxidationskraft kommt der Chlorigen und Unterchlorigen Säure $HClO_2$ und HClO zu. Der als **„Disproportionierung“**[14] bezeichnete Übergang einer Elementverbindung aus einer mittleren in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe, der immer dann erfolgen kann, wenn das Potential des betreffenden Reduktionsprozesses positiver bzw. weniger negativ ist als das Potential des Oxidationsprozesses, ist z. B. ausgehend von Chlorat ClO_3^- unter Bildung von Perchlorat ClO_4^- sowie eine rechts von ClO_3^- stehende Chlorverbindung ($HClO_2$, HClO, Cl_2 bzw. Cl^-) möglich (vgl. (9). Ein Beispiel für den umgekehrten Vorgang, nämlich die Bildung einer Elementverbindung mittlerer Oxidationsstufe aus einer niedrigeren und einer höheren Oxidationsstufe (**„Komproportionierung“**[14]) bildet die Umsetzung von Hypochloriger Säure HClO mit Chlorid Cl^-, die in saurer Lösung zu Chlor führt (vgl. (9)).

Sind die Normalpotentiale einer zusammenhängenden Reihe von Redoxpaaren (z. B. $ClO_3^-/HClO_2$; $HClO_2/HClO$; $HClO/Cl_2$) bekannt, so berechnet sich das Normalpotential irgendeines Paares nicht benachbarter Oxidationsstufen dieser Reihe wie folgt: Man multipliziert jedes Normalpotential der Reihe von Redoxpaaren zwischen den betreffenden, nicht benachbarten Oxidationsstufen mit der Anzahl der beim zugehörigen Redoxschritt jeweils umgesetzten Elektronen und addiert die so erhaltenen Werte. Das durch die Anzahl der im Falle des zu berechnenden Redoxvorganges umgesetzten Elektronen dividierte Ergebnis stellt das gesuchte Redoxpotential dar. Demgemäß errechnet sich das Normalpotential für den Prozess ClO_3^-/Cl_2 aus den Potentialen für die Vorgänge $ClO_3^-/HClO_2$ (1.18 V), $HClO_2/HClO$ (1.65 V) und $HClO/Cl_2$ (1.63 V) zu: $[2 \times 1.18 + 2 \times 1.65 + 1 \times 1.63] : 5 = 1.46$ V.

2.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit des Einzelpotentials

Allgemeines

Durch Änderung der Konzentrationen der an einem Redoxsystem beteiligten Reaktionspartner kann man den Zahlenwert des Normalpotentials und damit die oxidierende bzw. reduzierende Kraft eines Redoxsystems **Red.** $\rightleftarrows$ **Ox.** $+ n\ominus$ willkürlich verändern. Es gilt dafür bei Zimmertemperatur (25 °C) die **„Nernst'sche Gleichung“**:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{c_{\text{Ox.}}}{c_{\text{Red.}}} \tag{10}$$

Hierin bedeutet ε_0 das Normalpotential (bei den Einheiten der Konzentration der Reaktionsteilnehmer), n die Zahl der in der Redoxgleichung abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen, c_{Ox} bzw. c_{Red} das Massenwirkungsprodukt (s. dort) der Konzentrationen – genauer: Aktivitäten (s. dort) – der Reaktionsteilnehmer auf der Oxidations- bzw. Reduktionsseite der Redoxgleichung und ε das bei diesen Konzentrationen resultierende Ein-

[14] dis. (lat.) = auseinander: com (lat.) = zusammen: proportio (lat.) = Verhältnis.

zelpotential[15]. Bei den Einheiten der Konzentration der Reaktionspartner folgt aus Gleichung (10): $\varepsilon = \varepsilon_0 + (0.05916/n) \log 1 = \varepsilon_0 + 0 = \varepsilon_0$, was der Definition von ε_0 entspricht.

Bei Kenntnis der Normalpotentiale ε_0 und der Konzentrationen der Reaktionspartner lassen sich mittels (10) die unter den betreffenden Bedingungen bei 25 °C gültigen Einzelpotentiale der Redoxteilsysteme berechnen. Beispielsweise ergibt sich für das Permanganatsystem ($MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$) die Beziehung ($c_{H_2O}$ ist als Konstante bereits in der Größe 1.51 enthalten):

$$\varepsilon = 1.51 + 0.0118 \log \frac{c_{MnO_4^-} \times c_{H^+}^8}{c_{Mn^{2+}}}. \tag{11}$$

Man kann demnach durch Vergrößerung (Verkleinerung) der Permanganat- und Wasserstoffionen-Konzentrationen bzw. durch Verkleinerung (Vergrößerung) der Manganionen-Konzentration die oxidierende Kraft des Permanganats nach Belieben erhöhen (erniedrigen).

So nimmt das Potential im Falle gegebener Permanaganat- und Manganionen-Konzentration bei Vergrößerung (Verkleinerung) der Wasserstoffionen-Konzentration um je 1 Zehnerpotenz – entsprechend der Erniedrigung (Erhöhung) des pH-Wertes um 1 Einheit – um je 0.0118 log $10^8 \approx 0.1$ V zu (ab). Demgemäß beträgt das Einzelpotential bei einer Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-3} (z. B. in 1/10-molarer Essigsäure) nicht mehr 1.5, sondern $1.5 - (3 \times 0.1) = 1.2$ V und bei einer Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-6} (z. B. in 1/10-molarer Borsäure) nur noch $1.5 - (6 \times 0.1) = 0.9$ V. Dementsprechend vermag Permanganat bei einem pH-Wert 0 Chlorid zu Chlor ($\varepsilon_0 = 1.4$ V), Bromid zu Brom ($\varepsilon_0 = 1.1$ V) und Iodid zu Iod ($\varepsilon_0 = 0.5$ V) zu oxidieren; bei einem pH-Wert 3 erstreckt sich dagegen die Oxidationswirkung nur noch auf das Bromid und Iodid und bei einem pH-Wert 6 nur noch auf das Iodid.

Bei Kenntnis der Normalpotentiale ε_0 kann man die Beziehung (10) zwischen Potential und Ionenkonzentration umgekehrt auch dazu verwenden, um durch Messung des Einzelpotentials ε (vgl. (12), (13)) einer in eine Lösung unbekannter Ionenkonzentration eintauchenden Elektrode die Ionenkonzentration c_{Ion} (genauer Ionenaktivität) der Lösung zu ermitteln. Man benutzt dieses Prinzip besonders häufig zur Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration einer Lösung („*potentiometrische* pH-Bestimmung"; vgl. Gl. (20) und Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Konstant bleibende Konzentrationen (wie z. B. die – verschwindend kleine – Konzentration einer Lösung an Metallelektronen oder die Konzentration einer Lösung an Gas bei Gaselektroden von 1 atm = 1.013 bar Druck) brauchen in die Massenwirkungsprodukte $c_{Ox.}$ bzw. $c_{Red.}$ nicht mit eingesetzt zu werden, da sie übereinkunftsgemäß als konstante Größen schon im Zahlenwert ε_0 des Normalpotentials mit enthalten sind. So gilt z. B. für Redoxsysteme des Typus $M \rightleftarrows M^{2+} + 2\ominus$ (M = Metall) die vereinfachte Beziehung:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0.02958 \log c_{M^{2+}} \tag{12}$$

und für Gaselektroden des Typus $2X^- \rightleftarrows X_2 + 2\ominus$ (X = Nichtmetall) bei 1.013 bar Druck die vereinfachte Beziehung:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 0.02958 \log c_{x^-}^2 . \tag{13}$$

Danach wirkt ein Kationen-bildendes Metall um so stärker reduzierend, je kleiner die Ionenkonzentration der Lösung ist, während bei einem Anionen-bildenden Nichtmetall umgekehrt die Oxidationswirkung mit abnehmender Ionenkonzentration steigt.

---

[15] Der Proportionalitätsfaktor 0.05916 resultiert aus einer Größe $\frac{RT}{F} \cdot \ln$, die bei der Umrechnung in $\frac{RT}{F} \cdot \log$ den Zahlenwert 0.05916 ergibt (Gaskonstante $R = 8.314412\ J\,mol^{-1}\,K^{-1}$; Temperatur $T = 298.15$ K (25 °C); Faraday $F = 96485\ J\,mol^{-1}\,V^{-1}$; Faktor zur Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus = 2.3026).

Auf die Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale ist es zurückzuführen, dass die Normalpotentiale solcher Metalle, die schwerlösliche Hydroxide bilden (Erniedrigung der Metallionen-Konzentration), in alkalischer Lösung wesentlich negativer sind als in saurer (vgl. Abschn. 2.2.1). Man kann diese Potentialänderung dazu benutzen, um die Löslichkeitsprodukte derartiger Hydroxide zu ermitteln. So errechnet sich etwa aus der Normalpotentialabnahme des Redoxsystems Fe/Fe(II) um 0.437 V beim Übergang von saurer ($Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = -0.440$ V) zu alkalischer Lösung ($Fe + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = -0.877$ V), dass der Logarithmus der Fe^{2+}-Konzentration in 1-molarer OH^--Lösung gemäß $-0.437 = 0.02958 \log c_{Fe^{2+}}$ einen Wert von $-0.437/0.02958 = -14.8$ besitzt, was einem Löslichkeitsprodukt $L = c_{Fe^{2+}} \cdot c_{OH^-}^2 = 10^{-14.8}$ von $Fe(OH)_2$ entspricht.

Im Verlaufe einer Reaktion zwischen zwei elektrochemischen Redoxsystemen I und II:

$$\begin{array}{lllll} & \text{Red.}_{\text{I}} & \rightleftarrows \text{Ox.}_{\text{I}} + n\ominus & \varepsilon_{\text{I}} & (14) \\ \times(-1)| & \text{Red.}_{\text{II}} & \rightleftarrows \text{Ox.}_{\text{II}} + n\ominus & \varepsilon_{\text{II}} & (15) \\ \hline & \text{Red.}_{\text{I}} + \text{Ox.}_{\text{II}} & \rightleftarrows \text{Ox.}_{\text{I}} + \text{Red.}_{\text{II}} & \varepsilon_{\text{I}} - \varepsilon_{\text{II}} & (16) \end{array}$$

(n = Zahl der in der Redoxgleichung (16) umgesetzten Elektronen (Faraday-Einheiten)) verringert sich wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Einzelpotentiale ε_{I} und ε_{II} die elektromotorische Kraft

$$E_{\text{MK}} = \varepsilon_{\text{I}} - \varepsilon_{\text{II}}\,, \tag{17}$$

denn das Potential ε_{I} des Elektronen-abgebenden Systems wird gemäß (10) infolge Vergrößerung des Quotienten $c_{\text{Ox.I}}/c_{\text{Red.I}}$ positiver (weniger negativ), das Potential ε_{II} des Elektronenaufnehmenden Systems wegen der Verkleinerung des Quotienten $c_{\text{Ox.II}}/c_{\text{Red.II}}$ umgekehrt weniger positiv (negativer). Die Reaktion kommt dann zum Stillstand, wenn die beiden Einzelpotentiale ε_{I} und ε_{II} einander gleich geworden sind. Die Potentialdifferenz E_{MK} (Triebkraft des Elektronenübergangs) ist jetzt gleich Null, was besagt, dass die in diesem Zeitpunkt erreichten Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer der Gleichgewichtsbedingung des Massenwirkungsgesetzes (Endpunkt der Reaktion) entsprechen.

Gehen wir beispielsweise bei der Reaktion

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightleftarrows Cr^{3+} + Fe^{2+} \tag{18}$$

von einer wässrigen Lösung (25 °C) aus, die je ein Mol Cr^{2+} und Fe^{3+} pro Liter enthält, und tragen die Einzelpotentiale der zugrunde liegenden Redoxsysteme $Cr^{2+} \rightleftarrows Cr^{3+} + \ominus$ ($\varepsilon_0 = -0.41$ V) und $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$ ($\varepsilon_0 = +0.77$ V) gemäß (10) ($n = 1$) als Funktion des prozentualen Umsatzes graphisch auf, so erhalten wir die in Fig. 78 wiedergegebenen ausgezogenen Kurven. Wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich, nimmt während der Umsetzung das Redoxpotential des Chromsystems ($\varepsilon_{(Cr)}$) ab, das des Eisensystems ($\varepsilon_{(Fe)}$) zu, und zwar anfangs rasch, dann innerhalb eines weiten Bereichs langsam[16], zum Schluss wieder rasch. Die Reaktion (18) kommt dann zum Stillstand wenn beide Potentiale einander gleich geworden sind ($\varepsilon_{(Cr)} = \varepsilon_{(Fe)}$), d.h. wenn die durch den jeweiligen Abstand zwischen den beiden ε-Kurven zum Ausdruck kommende elektromotorische Kraft E_{MK} des Vorgangs (vgl. (17)) Null geworden ist. Dies ist gemäß dem Diagramm erst nach praktisch quantitativem (99.99999999 %igen) Umsatz der Fall ($\varepsilon_{(Cr)} = \varepsilon_{(Fe)} = +0.18$ V; $E_{\text{MK}} = \varepsilon_{(Cr)} - \varepsilon_{(Fe)} = 0$ V).

Ersetzt man in der für den Gleichgewichtszustand des Redoxvorgangs (16) gültigen Beziehung: $\varepsilon_{\text{I}} = \varepsilon_{\text{II}}$ die Einzelpotentiale ε_{I} und ε_{II} der Redoxteilsysteme (14) und (15) durch

[16] Die geringe Konzentrationsabhängigkeit der Einzelpotentiale innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs der Partner eines korrespondierenden Redoxpaares ist typisch für Redoxsysteme: das Redoxpotential wird in erster Linie durch das für 50%igen Umsatz gültige Normalpotential eines Redoxsystems und erst in zweiter Linie durch die Konzentration des Reduktions- und Oxidationsmittels bestimmt (stärker wirkt sich in vielen Fällen die Wasserstoffionen-Konzentration auf das Redoxpotential aus; vgl. das MnO_4^-/Mn^{2+}-System, oben). Das Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen von Redoxysystemen lässt sich also bereits aufgrund ihrer Normalpotentiale in saurer bzw. basischer Lösung in guter Näherung richtig beurteilen.

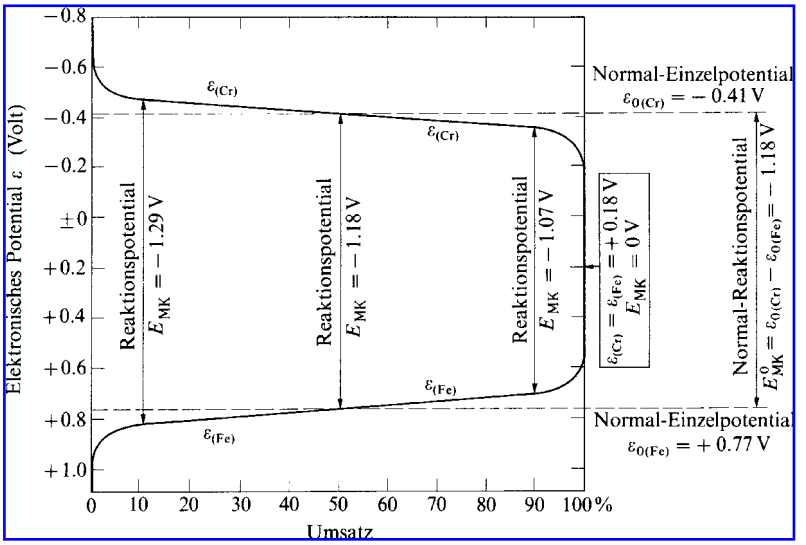


Fig. 78 Potentialänderungen im Verlauf der Umsetzung $Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightleftarrows Cr^{3+} + Fe^{2+}$.

die rechte Seite der Nernst'schen Gleichung (10), so erhält man – nach einfacher Umformulierung – die Beziehung

$$\frac{n}{0.05916} \times \Delta\varepsilon_0 = -\log\left[\frac{c_{\text{Ox.I}} \cdot c_{\text{Red.II}}}{c_{\text{Red.I}} \cdot c_{\text{Ox.II}}}\right]_{\text{Gleichgew.}} = -\log K = \text{p}K\,, \tag{19}$$

welche die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K einer Redox-Gesamtreaktion ($K = c_{\text{Ox.I}}\, c_{\text{Red.II}}/c_{\text{Red.I}}\, c_{\text{Ox.II}}$) bzw. ihres p$K$-Wertes aus der Differenz $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_{0,\text{I}} - \varepsilon_{0,\text{II}}$ von Normalpotentialen der ihr zugrunde liegenden Redox-Teilreaktionen gestattet[17].

Beispielsweise berechnet sich der pK-Wert für den Vorgang $Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$ des Daniell-Elements (Zn/Zn^{2+}: $\varepsilon_0 = -0.763$ V; Cu/Cu^{2+}: $\varepsilon_0 = +0.337$ V) nach (19) ($n = 2$) zu $[2/0.05916] \times [-0.763 - 0.337] = -37.2$. Die Gleichgewichtskonstante $K = c_{Zn^{2+}}/c_{Cu^{2+}}$ der Redoxreaktion beträgt also $10^{37.2}$, was einer quantitativen Reduktion von Cu^{2+} durch Zn zu Cu entspricht. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass eine Redoxreaktion, deren Redoxteilsysteme eine negative Normalpotentialdifferenz von 0.4 V und mehr aufweisen, praktisch quantitativ abläuft, da dann der pK-Wert gleich $-0.4/0.05916 = -7$ und kleiner ist.

Redoxkraft in saurer, neutraler und basischer Lösung

Beim **Wasserstoff** ($\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ + \ominus$) ergibt sich – da $\varepsilon_0 = 0$ ist – gemäß (10) die Veränderung des Einzelpotentials mit der Wasserstoffionen-Konzentration beim Wasserstoffdruck von 1 atm (1.013 bar)[18] aus der Beziehung

$$\varepsilon_{H_2} = 0.05916 \log c_{H^+} \quad \text{oder} \quad \varepsilon_{H_2} = -0.05916\,\text{pH}\,. \tag{20}$$

[17] Die Quotienten $\varepsilon_0/0.05916$ sind gleich den **„Oxidationsexponenten" p$K_{\text{Ox.}}$**, der auf einen Elektronenumsatz bezogenen Redox-Teilreaktionen Red. $\rightleftarrows$ Ox. $+ \ominus$: $\varepsilon_0/0.05916 = -\log c_{\text{Ox.}}/c_{\text{Red.}} = -\log K_{\text{Ox.}} = \text{p}K_{\text{Ox.}}$. $K_{\text{Ox.}}$ stellt dabei nicht die wahre, auf den Vorgang Red. $\rightleftarrows$ Ox. $+ \ominus$, sondern eine relative, auf den Vorgang Red. $+ H^+ \rightleftarrows$ Ox. $+ 1/2\,H_2$ bezogene Gleichgewichtskonstante dar (wendet man (19) auf letzteren Redoxprozess an, so folgt mit $n = 1$ und $\varepsilon_{0.\text{I}} = \varepsilon_0$ (für Red. $\rightleftarrows$ Ox. $+ \ominus$) sowie $\varepsilon_{0,\text{II}} = 0$ (für $H^+ + \ominus \rightarrow 1/2\,H_2$) wie gefordert: $\varepsilon_0/0.05916 = \text{p}K_{\text{Ox.}}$). Mithin vereinfacht sich (19) zur Beziehung $n \times \text{p}K_{\text{Ox.I}} - n \times \text{p}K_{\text{Ox.II}} = \text{p}K$ (n = Zahl der in der Redoxgesamtreaktion Red.$_{\text{I}}$ + Ox.$_{\text{II}}$ $\rightleftarrows$ Ox.$_{\text{I}}$ + Red.$_{\text{II}}$ umgesetzten Elektronen). Den für Prozesse Red. $\rightleftarrows$ Ox. $+ \ominus$ gültigen Oxidationsexponenten sind die auf Vorgänge Ox. $+ \ominus \rightleftarrows$ Red. bezogenen **„Reduktionsexponenten" p$K_{\text{Red.}}$** an die Seite zu stellen: $\text{p}K_{\text{Red.}} = -\text{p}K_{\text{Ox.}}$ (vgl. Säure- und Baseexponenten).

In 1-molarer H^+-Lösung (pH = 0) hat danach das Potential ε des Wasserstoffs den Wert ± 0.000 ($= \varepsilon_0$), in reinem Wasser (pH = 7) den Wert $-0.05916 \times 7 = -0.414$, in 1-molarer OH^--Lösung (pH = 14) den Wert $-0.05916 \times 14 = -0.828$ V. Dementsprechend lassen sich z. B. die Wasserstoff-Ionen des neutralen Wassers nur durch solche Metalle zu elementarem Wasserstoff entladen, deren Potential < -0.414 V ist, z. B. durch Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Zahl der zur Darstellung von Wasserstoff aus Wasser geeigneten Metalle ist also kleiner als die zur Wasserstoffstoffgewinnung aus Säuren in Frage kommende Zahl von Metallen mit einem Potential < 0 V (vgl. S. 261). Zur Wasserstoffentwicklung in alkalischen Lösungen kommen nach der zugehörigen Spannungsreihe der Metalle (Tab. 28) alle Metalle mit einem negativeren Normalpotential als -0.828 V in Frage, z. B. Aluminium oder Zink. Umgekehrt lässt sich H_2 in wässriger Lösung nur durch solche Stoffe zu H_2O *oxidieren*, deren Potential bei pH = 0 bzw. 7 bzw. 14 *positiver* als 0.000, -0.414 bzw. $-0{,}828$ V ist.

Die Tatsache, dass Stoffe wie Magnesium (s. dort), Aluminium (s. dort) oder Zink (s. dort) mit Wasser entgegen ihrer Stellung in der Spannungsreihe keinen Wasserstoff entwickeln, beruht darauf, dass das bei der Umsetzung gebildete unlösliche Metallhydroxid ($Mg + 2HOH \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$) eine Schutzschicht um das Metall bildet (**„Passivierung“**) (Fig. 79), welche den weiteren Angriff des Wassers verhindert, so dass die Reaktion gleich nach Beginn zum Stillstand kommt. Löst man die Hydroxidschicht durch Zugabe von Säure oder eines anderen Lösungsmittels auf, so geht die Wasserstoffentwicklung weiter. Metalle wie die Alkali- oder schwereren Erdalkalimetalle, die lösliche Hydroxide bilden, können keine solche Schutzschicht ausbilden und reagieren daher mit Wasser lebhaft unter Wasserstoffentwicklung.

Auch bei der Einwirkung von Metallen auf Säuren kann häufig die Wasserstoffentwicklung entgegen den Aussagen der Spannungsreihe wegen Ausbildung einer unlöslichen Schutzschicht ausbleiben. So löst sich z. B. Blei u. a. deshalb nicht in verdünnter Schwefelsäure, weil das dabei sich bildende Bleisulfat ($Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$) als schützende Deckschicht die weitere Einwirkung der Schwefelsäure unterbindet (wichtig für die Hemmung des Bleis, sich in Säuren zu lösen, ist allerdings auch die „*Überspannung*“ des Wasserstoffs am Blei). Man macht von dieser Beständigkeit des Bleis Gebrauch beim Bleikammerprozess (s. dort) und beim Akkumulator (s. dort).

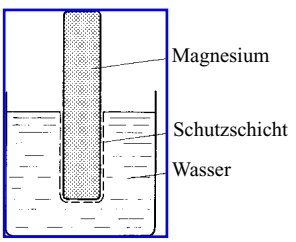


Fig. 79 Passivität des Magnesiums gegenüber Wasser.

[18] Für beliebigen Wasserstoffdruck folgt aus (10): $\varepsilon_{H_2} = -0.05916 \times (pH + 1/2 \log p_{H_2})$. Gemäß dieser Beziehung ist jedem Potentialwert ε_{H_2} bei gegebenem pH ein bestimmter Wasserstoffdruck zugeordnet: $-\log p_{H_2} = 2\,pH + \varepsilon_{H_2}/0.02958$. Bisweilen verwendet man zur Charakterisierung der Reduktionskraft eines Redoxsystems den **„Wasserstoff-Redoxexponenten“ rH**, der in Analogie zum „Wasserstoff-Ionenexponenten“ $pH = -\log c_{H^+}$ den negativen Logarithmus des Wasserstoffdrucks p_{H_2} einer Wasserstoffelektrode von gleich großem Reduktionsvermögen wiedergibt:

$$rH = -\log p_{H_2} = \varepsilon_{H_2}/0.02958 + 2\,pH$$

Hiernach besitzt ein Redoxsystem vom rH-Wert 5 die gleiche Reduktionskraft wie Wasserstoff von 10^{-5} Atmosphären ($1.013 \cdot 10^{-5}$ bar), der eine in Säure (pH = 0) tauchende Platinelektrode berührt, nämlich $\varepsilon_{H_2} = 0.02958 \times (rH - 2\,pH) = 0.02958 \times (5 - 2 \times 0) = 0.1479$ V. Die „normale“ rH-Skala (pH = 0) erstreckt sich von 0 (Normal-Wasserstoffelektrode, $\varepsilon_0 = 0$ V) bis 42 (Normal-Sauerstoffelektrode, $\varepsilon_0 = +1.229$ V). Bei rH-Werten < 0 bzw. > 42 wird aus wässerigen Lösungen vom pH-Wert = 0 Wasserstoff bzw. Sauerstoff entwickelt. Der rH-Wert ist wie der pH-Wert für biologische Prozesse insofern von Bedeutung, als organisches Leben nur innerhalb bestimmter rH-Grenzen möglich ist.

Zum Unterschied von anderen Ionenreaktionen in Wasser wie z. B. der Ausfällung unlöslicher Salze oder den Säure-Base-Reaktionen, die im Allgemeinen ungehemmt verlaufen, beobachtet man im Falle von Redoxumsetzungen bei normalen Temperaturen häufig Reaktionshemmungen. So ist etwa die Wasserstoffbildung nicht nur im Falle der Einwirkung von Metallen, sondern auch von anderen Reduktionsmitteln auf Wasser vielfach gehemmt. Beispielsweise sollte Cr^{2+} entsprechend dem für die Ionenumladung $Cr^{2+} \rightleftarrows Cr^{3+} + \ominus$ in saurer Lösung gültigen Normalpotential ($\varepsilon_0 = -0.41$ V) bei pH = 0 mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung reagieren ($Cr^{2+} + H^+ \rightleftarrows Cr^{3+} + \frac{1}{2}H_2$). Tatsächlich sind jedoch Chrom(II)-Ionen auch in saurer Lösung längere Zeit beständig.

Umgekehrt wirkt der Wasserstoff gegenüber wässrigen Lösungen von Oxidationsmitteln, mit denen er aufgrund der Redoxpotentialverhältnisse unter Wasserstoffaufnahme (Bildung von Wasser) reagieren sollte, bei normalen Temperaturen meist nicht reduzierend. So sollte beispielsweise Fe^{3+} entsprechend dem für die Ionenumladung $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$ in saurer Lösung gültigen Normalpotential ($\varepsilon_0 = +0.771$ V) bei pH = 0 in Wasser von Wasserstoff reduziert werden ($Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + H^+$). Tatsächlich wirkt H_2 jedoch auf Eisen(III)-Ionenlösungen nicht ein. Selbst so starke Oxidationsmittel wie MnO_4^- oder $S_2O_8^{2-}$ werden in wässrigen Lösungen von Wasserstoff nicht angegriffen.

Das Potential eines Redoxsystems, an dem H^+-Ionen beteiligt sind, wird beim Übergang von saurer (pH = 0) zu neutraler (pH = 7) und zu alkalischer Lösung (pH = 14), falls die übrigen Teilnehmer des Redoxsystems unverändert bleiben und das Verhältnis $H^+/\ominus$ gleich 1 ist (Red. $\rightleftarrows$ Ox. $+ n H^+ + n\ominus$) ganz allgemein um 0.414 bzw. 0.828 V negativer. So entspricht etwa dem Potentialwert -0.225 V des Redoxsystems AsH_3/As in saurer Lösung ($AsH_3 \rightleftarrows As + 3H^+ + 3\ominus$) ein Potentialwert $-0.225 - 0.414 = -0.639$ V in neutraler und $-0.225 - 0.828 = -1.053$ V in alkalischer Lösung ($AsH_3 + 3OH^- \rightleftarrows As + 3H_2O + 3\ominus$).

Beim **Sauerstoff** ($\frac{1}{2}H_2O \rightleftarrows \frac{1}{4}O_2 + H^+ + \ominus$) ergibt sich – da $\varepsilon_0 = +1.229$ V ist – gemäß (10),

$$\varepsilon_{O_2} = +1.229 + 0.05916 \log c_{H^+} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{O_2} = +1.229 - 0.05916\,\text{pH}$$

das Normalpotential in 1-molarer H^+-Lösung (pH = 0) zu $+1.229$, in reinem Wasser (pH = 7) zu $+1.229 - 0.05916 \times 7 = +0.815$ und in 1-molarer OH^--Lösung (pH = 14) zu $+1.229 - 0.05916 \times 14 = +0.401$ V. Sauerstoff kann somit thermodynamisch alles oxidieren, was bei pH 0 ein Potential von $< +1.229$, bei pH 7 von $< +0.815$ und bei pH 14 von $< +0.401$ V besitzt, wirkt also in saurer Lösung wesentlich stärker oxidierend als in alkalischer. So wird z. B. Cr(II) ($\varepsilon_0 = -0.41$ V in saurer und neutraler, -1.33 V in alkalischer Lösung) in luftgesättigtem Wasser rasch zu Cr(III) oxidiert, während es in luftfreiem Wasser beständig ist und in saurer (ε_0 von H_2 0.00 V) und alkalischer Lösung (ε_0 von H_2 -0.83 V) langsam (s. oben) Wasserstoff entwickelt. Auch Fe(II) ($\varepsilon_0 = +0.771$ V in saurer, -0.69 V in alkalischer Lösung) ist in luftfreiem Wasser stabil, während es in Gegenwart von Luft in Wasser langsam, in Säuren und Laugen schnell zu Fe(III) oxidiert wird. Umkehrt lässt sich H_2O in wässriger Lösung nur durch solche Stoffe zu O_2 oxidieren, deren Potential bei pH 0 bzw. 7 bzw. 14 positiver ist als $+1.229$, $+0.815$ bzw. $+0.401$ V.

Zum Unterschied von den im Allgemeinen stark gehemmten Reaktionen des Wasserstoffs mit in Wasser gelösten Oxidationsmitteln sind Umsetzungen von Sauerstoff mit in Wasser gelösten Reduktionsmitteln in vielen Fällen nicht gehemmt. Große Hemmung weist demgegenüber praktisch immer die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff ($2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4\ominus$) auf. So sollte etwa Chlorat ClO_3^- entsprechend dem für die Redoxreaktion $Cl^- + 3H_2O \rightarrow ClO_3^- + 6H^+ + 6\ominus$ in saurer Lösung gültigen Normalpotentials ($\varepsilon_0 = +1.45$ V) bei pH = 0 unter Sauerstoffentwicklung mit Wasser reagieren. Tatsächlich sind jedoch Chlorate in Wasser stabil. Ein Oxidationsmittel, das aus Wasser Sauerstoff rasch in Freiheit setzt, ist z. B. das Fluor.

2.3 Die elektrolytische Zersetzung

Die in den vorangehenden Abschnitten behandelte Theorie der galvanischen Elemente ermöglicht nunmehr auch ein besseres Verständnis für den Vorgang der elektrolytischen Zersetzung, da es sich bei der Elektrolyse um eine Umkehrung der in einem galvanischen Element freiwillig ablaufenden Redox-Reaktion handelt.

Schalten wir beispielsweise eine in Zinksulfatlösung tauchende Zinkelektrode mit einer in Kupfersulfatlösung eintauchenden Kupferelektrode zu einem Daniell-Element zusammen, so

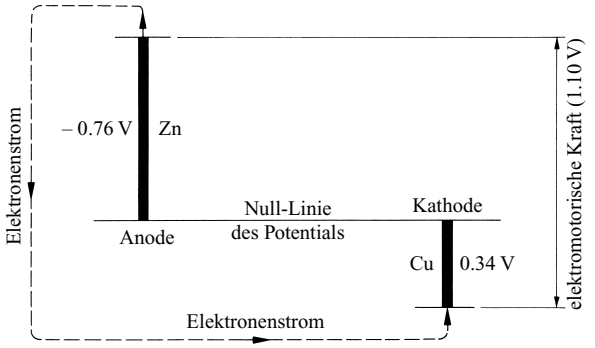


Fig. 80 Elektromotorische Kraft des Daniell-Elements.

„fließt" bei leitender Verbindung der beiden Elektroden durch einen äußeren Schließungsdraht der Elektronen-„Strom" gemäß dem vorhandenen Potential-„Gefälle" vom „höheren" (-0.76 V) zum „tieferen" ($+0.34$ V) Potential-„Niveau" (Fig. 80):

$$\begin{array}{rcll} Zn & \rightarrow & Zn^{2+} + 2\ominus & \text{(a)} \\ 2\ominus + Cu^{2+} & \rightarrow & Cu & \text{(b)} \\ \hline Zn + Cu^{2+} & \rightarrow & Zn^{2+} + Cu\,. & \end{array} \qquad (21)$$

Das Zink reduziert mit anderen Worten die Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer. Dabei wird eine elektrische Arbeitsmenge verfügbar, die durch das Produkt aus Potentialdifferenz und fließender Elektrizitätsmessung (Volt × Coulomb = Joule oder Volt × Faraday = Faradayvolt oder Volt × Elektronenladung = Elektronenvolt) gegeben ist.

Der umgekehrte Vorgang, d.h. die Abscheidung von Zink und die Auflösung von Kupfer, lässt sich nur dann erzwingen, wenn man durch Einschaltung einer Stromquelle von genügender Spannung in den äußeren Stromkreis der Zinkelektrode ein „höheres" (d.h. negativeres) Potential als -0.76 und der Kupferelektrode ein „tieferes" (d.h. positiveres) Potential als $+0.34$ V erteilt und damit in Umkehrung der Stromrichtung von Fig. 80 dem Kupfer Elektronen entzieht, dem Zink Elektronen aufzwingt (Fig. 81). Denn dann nimmt gemäß dem zwischen Stromquelle und Elektrode vorhandenen Potential- „gefälle" die vorher Elektronen-abführende Zinkanode (21a) jetzt Elektronen aus der Stromquelle auf und wird damit zur Elektronen-zuführenden Kathode (22a), während die vorher Elektronen-zuführende Kupferkathode (21b) jetzt Elektronen an die Stromquelle abgibt und damit zur Elektronen-abführenden Anode (22b) wird („*Elektroden*" können somit – je nach Stromrichtung – sowohl als „*Kathoden*" als auch „*Anoden*" wirken).

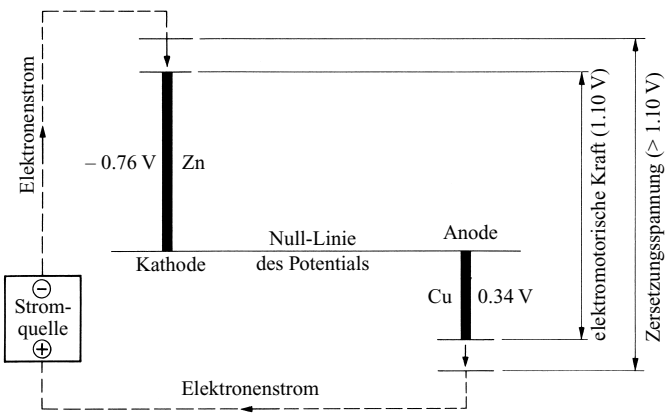


Fig. 81 Elektromotorische Kraft und Zersetzungsspannung.

$$\begin{array}{lll} \text{(a)} & \mathrm{Zn^{2+} + 2\ominus} & \rightarrow \mathrm{Zn} \\ \text{(b)} & \mathrm{Cu} & \rightarrow \mathrm{Cu^{2+} + 2\ominus} \\ \hline & \mathrm{Zn^{2+} + Cu} & \rightarrow \mathrm{Zn + Cu^{2+}}\,. \end{array} \qquad (22)$$

Insgesamt geht damit unter gleichzeitiger Abscheidung von Zink (anstelle von H_2, dessen Entladung gehemmt ist, s. u.) Kupfer in Lösung. Die für eine solche *elektrolytische Zersetzung* (**„Elektrolyse“**) erforderliche **„Zersetzungsspannung“** muss, wie aus Fig. 81 hervorgeht, ganz allgemein mindestens etwas größer als die elektromotorische Kraft des freiwillig ablaufenden Vorgangs sein. Das Mehr an Spannung (U) dient dabei zur Überwindung des Ohm'schen Widerstandes R der Zelle und damit zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromstärke I gemäß dem „*Ohm'schen Gesetz*“ ($U = I \cdot R$). Im Falle unseres Daniell'schen Elements muss also die Zersetzungsspannung größer als $0.76 + 0.34 = 1.10$ V sein (naturgemäß sind auch Zersetzungsspannungen wie die Normalpotentiale *konzentrationsabhängig*).

Die bei der Elektrolyse angewandte Stromquelle (vgl. Fig. 81) wirkt gewissermaßen als „Elektronenumlaufpumpe“. Sie „saugt“ an der Anode (Kupfer) die Elektronen mit „Unterdruck“ ab, „komprimiert“ sie auf höheren „Druck“ (die hierfür erforderliche Energie wird bei chemischen Stromquellen durch einen freiwillig ablaufenden chemischen Vorgang – beim Bleiakkumulator z. B. durch die Reaktion $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O +$ Energie – geliefert) und „presst“ die Elektronen mit diesem höheren „Druck“ in die Kathode (Zink) ein. Die hineingesteckte Arbeit speichert sich dabei in Form der Elektrolyseprodukte (im Falle des betrachteten Daniell-Elements also in Form der im Vergleich zu den Ausgangsstoffen Zn^{2+} und Cu energiereicheren Endprodukte Zn und Cu^{2+}) auf. Entfernt man die Elektronenpumpe (Stromquelle) aus dem äußeren Stromkreis (vgl. Fig. 80) und ersetzt sie durch einen Widerstandsdraht, so kehrt sich entsprechend dem zwischen Zink und Kupfer vorhandenen Potentialgefälle automatisch die Stromrichtung um, indem jetzt wieder das Elektronen-affinere Kupfer dem weniger Elektronen-affinen Zink die Elektronen entzieht.

Befinden sich in einer Lösung mehrere entladbare Ionensorten, so hängt die Reihenfolge der Entladung von der relativen Größe der verschiedenen Einzelpotentiale ab. Eine wässrige Natriumchloridlösung enthält beispielsweise Natrium-, Wasserstoff-, Chlorid- und Hydroxid-Ionen. Ihre Einzelpotentiale haben in 1-molarer Natriumchloridlösung die Werte $\varepsilon_{Na} = -2.7$ V, $\varepsilon_{H_2} = -0.4$ V, $\varepsilon_{Cl_2} = +1.4$ V, ε_{O_2} anstelle $+0.8$ V größer als 1.4 V (s. u.). Führt man daher in die Lösung etwa zwei Platinelektroden ein und legt an die Elektroden eine steigende Spannung an, so wird (vgl. Fig. 82) der Elektronenstrom zu fließen beginnen, sobald die Einzelpotentiale von Wasserstoff und Chlor überschritten werden. Die Natrium- und Hydroxid-Ionen bleiben unentladen als Natronlauge, NaOH, zurück. Man benutzt die Verschiedenheit der Abscheidungsspannung von Metallen und Nichtmetallen in der Analyse häufig zur Trennung und Bestimmung von Kationen und Anionen („*Elektroanalyse*“ und „*Polarographie*“; vgl. Lehrbücher der analytischen Chemie).

Bei ungünstiger Lage der Potentiale lassen sich häufig durch Konzentrationsänderungen, Komplexierung der Ionen (vgl. S. 231), Anwendung von Überspannungselektroden usw. die für eine

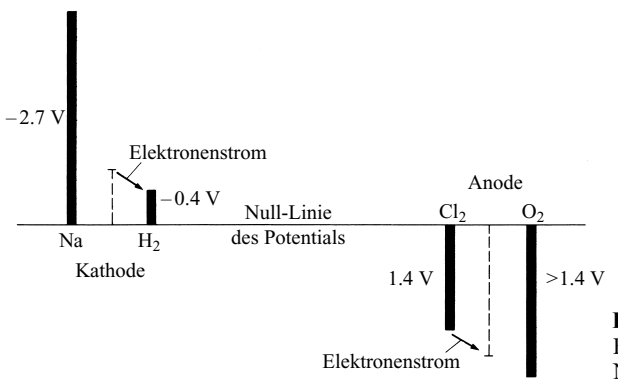


Fig. 82 Potentialverhältnisse bei der Elektrolyse einer 1-molaren wässrigen Natriumchlorid-Lösung.

erfolgreiche Elektrolyse erforderlichen Potentialverhältnisse schaffen. So kann man z. B. bei der Elektrolyse wässeriger Natriumchloridlösungen durch Anwendung von Quecksilberkathoden und von hohen Natriumchlorid-Konzentrationen die Abscheidung von Natrium statt Wasserstoff erzwingen (vgl. S. 435), weil unter diesen Versuchsbedingungen das Natriumpotential $\varepsilon = \varepsilon_0 + 0.05916 \log c_{Na^+}/c_{Na}$ infolge Vergrößerung von c_{Na^+} und Verkleinerung von c_{Na} (Amalgambildung) so weit nach der positiven und das Wasserstoffpotential ($\varepsilon = 0.05916 \log c_{H^+}$) infolge der großen *Überspannung* des Wasserstoffs an Quecksilber so weit nach der negativen Seite hin verschoben wird, dass Natrium und Wasserstoff in der Spannungsreihe ihre Plätze tauschen.

Die **Überspannung** η des Wasserstoffs an Quecksilber beträgt bei Raumtemperatur und niedrigen Stromdichten 0.78 V, an Blei bis 0.78 V, an Zink 0.70 V, an blankem Platin 0,10 V (platiniertes Pt 0.005 V), die des Sauerstoffs an Nickel 0.1, an Eisen 0.24 und an blankem Platin 0.44 V. Sie nimmt ganz allgemein mit wachsender Stromdichte I zu: $\eta = a + b \cdot \log I$ (a abhängig von der Art der Elektrode, b von der Natur des entwickelten Gases).

Elektrolysen spielen in Wissenschaft und Technik eine große Rolle. Als Beispiele seien die an anderen Stellen des Lehrbuches eingehend besprochenen Verfahren der „*Chloralkali-Elektrolyse*“ zur Gewinnung von Cl_2 und NaOH, der „*Schmelz-Elektrolyse*“ zur Herstellung und Reinigung von Metallen, der „*elektrolytischen Raffination*“ von Metallen (z. B. Cu, Ag, Au, Pt-Metalle) oder des „*Aufladens von Batterien*“ (s. nachfolgend) genannt.

2.4 Elektrische Batterien[19, 20]

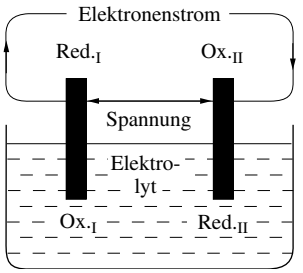
Ob Taschenlampe, Computer, Taschenradios, Laptops, Taschenrechner, Filmkameras, Mobiltelefone, Armbanduhren, Walkman's, Spielzeuge, Blitzgeräte, Akkubohrer, Hörgeräte, Herzschrittmacher: Es sind elektrische Batterien, welche für den Betrieb dieser Gebrauchsartikel die notwendige elektrische Gleichspannung und den Elektronenstrom liefern. Elektrische Batterien ermöglichen des weiteren das Starten eines Autos, auch den Betrieb von Kraftfahrzeugen sowie von Kraftwerken, die Notversorgung wirtschaftlicher, wissenschaftlicher oder medizinischer Einrichtungen nach einem Stromausfall und vieles mehr. Wie sind diese unentbehrlichen Begleiter unseres täglichen Lebens aufgebaut, wie funktionieren die elektrischen Batterien? Der Beantwortung dieser Fragen diene das nachfolgend Besprochene.

„*Galvanische Zellen*“ („*galvanische Elemente*“[20]) bestehen – im Sinne des weiter oben Besprochenem – aus zwei – durch einen ionendurchlässigen, aber elektronenundurchlässigen *Elektrolyten* voneinander – getrennten *Elektroden,* die als Folge chemischer Reaktionen an letzteren („*Entladung*“ der Zelle) *chemische Energie* in nutzbare *elektrische Energie* umwandeln. Man unterscheidet hierbei galvanische Zellen, die nur *einmal* entladen werden können, sowie solche, die nach Stromabgabe durch eine äußere Stromzufuhr *wieder aufladbar* sind (vgl. Elektrolyse, S. 234) und somit *nochmals* (bis zu 500-mal und darüber) als Stromquelle wirken (irreversible, die Zelle zerstörende Prozesse beschränken deren Lebensdauer). Zur

[19] **Literatur.** P. G. Bruce: „*Solid State Chemistry of Lithium power sources*“, Chem. Commun. (1997) 1817–1824; C. H. Haman„ W. Vielstich: „*Elektrochemie*“, Wiley-VCH, Weinheim 1998; L. F. Trueb, P. Rüetschi: „*Batterien und Akkumulatoren*“, Springer, Berlin 1998; H. Wendt, M. Götz: „*Brennstoffzellen*“, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 301–309; G. Eichinger, G. Semrau: „*Lithium-Primärzellen*“, Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 32–36; M. Winter, J. O. Besenhard: „*Wiederaufladbare Batterien*“, Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 252–266, 320–332; K. A. Friedrich: „*Die Brennstoffzelle: eine Zukunftstechnologie*“, Nachr. aus der Chemie **48** (2000) 1212–1217; L. J. Blomen, M. N. Mugerwa: „*Full Cell Systems*“, Plenum Press, New York 1993; J.-P. Gabano: „*Lithium Batteries*“, Acad. Press, London 1983; M. S. Whittingham, R. F. Savinell, T. Zawodzinski (Hrsg.): „*Batteries and Fuel Cells*“, Chem. Rev. **204** (2004) 4243–4886.

[20] **Geschichtliches.** Die Bezeichnung „*galvanische Elemente*“ („*galvanische Zellen*“) erfolgte zu Ehren des italienischen Arztes und Naturforschers Luigi Galvani (1737–1798), der viele elektrische Erscheinungen untersuchte (bekannt ist der Froschschenkelversuch aus dem Jahre 1789). Als galvanische Zellen, die frühzeitig größere technische Bedeutung erlangten, seien genannt: das 1836 vom englischen Forscher John Frederic Daniell (1790–1845) entdeckte Zn/Cu-Element („*Daniell-Element*“), das 1859 vom französischen Forscher Gaston Planté (1834–1889) entdeckte Pb/PbO_2-Element (Vorläufer des „*Bleiakkus*“), das 1860 vom französischen Forscher Georges Leclanché (1839–1882) entdeckte Zn/MnO_2-Element („*Leclanché-Element*) sowie das 1899 vom schwedischen Chemiker Waldemar Jungner (1869–1924) entdeckte Cd/NiO(OH)-Element („*Jungner-Element*“). Entwicklungen jüngeren Datums sind die Li-, die MH/NiO(OH)- und die Na-Batterien. Da die Vorgänge im Daniell-Element umkehrbar sind, ist die betreffende Zelle als Vorläufer der Akkumulatoren zu betrachten. Die Elektrolyse und der Akkumulator wurden vom Münchener Privatgelehrten Johann Wilhelm Ritter (1776–1810) um 1800 entdeckt.

Erhöhung der Zellspannung und der Stromausbeute werden mehrere dieser galvanischen Elemente zu *nicht-regenerierbaren* **„Primärbatterien“** (**„Batterien“**[21] im engeren Sinne, „*Wegwerfbatterien*“) oder zu *regenerierbaren* **„Sekundärbatterien“** (**„Akkumulatoren“**[21], „*Stromspeicher*“) zusammengefasst (im englischen Sprachgebrauch werden üblicherweise auch Zellen als Batterien bezeichnet). Von den erwähnten Batterien, die eine einmalige bzw. – nach zwischenzeitlichem Wiederaufladen – auch mehrmalige Stromentnahme erlauben, grenzt man noch die **„Brennstoffzellen“** („bzw. „*Stacks*“[21] dieser Zellen) ab, welche dadurch *kontinuierlich* Strom liefern, dass der porösen negativen Elektrode ununterbrochen gasförmiger Brennstoff (H_2, CO), der porösen positiven Elektrode ständig gasförmiges Oxidationsmittel (Luft, O_2) zugeführt wird. In stark vereinfachender Weise bringen die Fig. 83 und die Gleichungen (23) die *Wirkungsweise der elektrischen Batterien* zum Ausdruck (Entsprechendes gilt für Brennstoffzellen), wobei die Redoxteilreaktionen (23a) und (23b) im Falle der *nicht regenerierbaren* Batterien unter Energieabgabe (S. 222) nur von *links nach rechts,* die der *regenerierbaren* Batterien unter Energieaufnahme (S. 236) *zusätzlich* von *rechts nach links* ablaufen können. Die Addition beider Teilreaktionen ergibt dann die Gesamtreaktion (23c) der elektrischen Batterie, deren Ablauf von links nach rechts dem „*Entladen*“ (E) und von rechts nach links dem „*Laden*“ (L) der Batterie entspricht (die Zahl der von $Red._I$ abgegebenen und von $Ox._{II}$ aufgenommenen Elektronen ist – anders als in (23) wiedergegeben – häufig unterschiedlich).



$$Red._I \rightleftharpoons Ox._I + n\ominus \qquad (23a)$$

$$Ox._{II} + n\ominus \rightleftharpoons Red._{II} \qquad (23b)$$

$$Red._I + Ox._{II} \underset{L}{\overset{E}{\rightleftharpoons}} Ox._I + Red._{II} + \text{Energie} \qquad (23c)$$

Fig. 83 Aufbau einer Batteriezelle (schematisch), E = Entladen, L = Laden.

In Tab. 31 sind – abgesehen von Brennstoffzellen (S. 269) – die wichtigsten technisch genutzten elektrischen (Lithium-, Natrium-, Zink-, Blei- bzw. Hydrid-) *Primär-* und *Sekundärbatterien* zusammengestellt. Wiedergegeben sind deren Aktivmassen in geladenem und entladenem Zustand sowie die genutzten Elektrolyte, des weiteren einige charakteristische Kenndaten und Anwendungen (für Einzelheiten vgl. Seitenverweise). Die *Benennung* der Batterien erfolgt in vereinfachender Weise meist durch Angabe der reagierenden Elemente: Lithium-Mangan bzw. Zink-Mangan-Batterie usw. Die betreffenden *Aktivmassen* der Elektroden (negativer Pol = Elemente sowie Hydrid mit ausreichender Reduktionskraft; positiver Pol = Elemente, Elementoxide, Elementhalogenide mit ausreichender Oxidationskraft) sind meistens fest, gelegentlich aber auch flüssig (Na-Batterie) oder gasförmig (Brennstoffzellen, Zn/O_2-Zelle). Feste Aktivmassen bringt man meist fein verteilt auf dem Stromleiter auf (z. B. stromleitendes Gitter, Li eingelagert in Graphit) oder dispergiert sie im Elektrolyten, während gasförmige Aktivmassen über poröse Elektroden zur Reaktion kommen. Als *Elektrolyte* nutzt man gemäß Tab. 31 abgesehen von festen Ionenleitern in einigen Fällen – sowohl wässerige als auch organische salzhaltige Medien, welche vielfach durch aufsaugende Stoffe (Vliese) verfestigt werden, wodurch derartige „*Trockenbatterien*“ in jeder beliebigen Lage funktionsfähig bleiben.

Erwünscht sind elektrische Batterien mit großen Energiedichten (in Wh/kg oder Wh/l), Zellspannungen sowie Wirkungsgraden. Von entscheidender Bedeutung für eine hohe **Energiedichte** („*Strombelastbarkeit*“) der Batterie sind rasche elektrochemische Elektrodenprozesse (Beschleunigung durch Feinverteilung der Aktivmassen) und eine rasche Ionenbewegung in den Elektrolyten (feste Ionenleiter bei höheren

[21] Batterie (franz.) = mit mehreren Geschützen bestückte militärische Grundeinheit (battre = schlagen, Geschlagene); mit dem Fremdwort Batterie verbindet sich somit die Vorstellung vom „Zusammenwirken mehrerer Elemente zu einer Krafteinheit“; accumulare (lat.) = anhäufen; stark (engl.) = Stapel.

Tab. 31 Ausgewählte Primär- und Sekundärbatterien. Für Einzelheiten vgl. Seitenquerverweise, bezüglich der Brennstoffzellen S. 269.

Wichtige Typen von Batterien Aktivmassen[a)]	**Elektrolyte**	**Spannung**[b)] **Temperatur**[c)]	**Energiedichte**[d)]	**Giftigkeit**	**Anwendung** (bzgl. Consumer vgl.[e)])	Vgl. Seite
Primärbatterien						
Zn/MnO_2 $ZnCl_2/MnO(OH)$	NH_4Cl im Vlies	1.5–1.3 V Raumtemp.	105 Wh/kg 125 Wh/l	klein	Consumer	1488
Zn/MnO_2 $Zn(OH)_2/MnO(OH)$	wässerige KOH	1.5–1.3 V Raumtemp.	140 Wh/kg 370 Wh/l	klein	Consumer	1488
Li/MnO_2 $Li_{1-x}MnO_2$	organische Elektrolyte[f)]	2.8–2.6 V Raumtemp.	300 Wh/kg 600 Wh/l	mittel	Consumer	1260
$Li/(CF)_n$ LiF/C_n	organische Elektrolyte[f)]	2.7–2.5 V Raumtemp.	300 Wh/kg 500 Wh/l	mittel	Consumer	1260
Sekundärbatterien						
Pb/PbO_2 $PbSO_4/PbSO_4$	wässerige H_2SO_4	2.0–1.8 V −20 bis 35°	35 Wh/kg 100 Wh/l	groß	Autostarter, Elektroauto, Notstrom, Kraftwerke	1026
Cd/Ni(OH) $Cd(OH)_2$ /$Ni(OH)_2$	wässerige KOH	1.2–1.0 V −40 bis 45°	50 Wh/kg 155 Wh/l	groß	Consumer, Elektroauto, Notstrom, Raum-/Luftfahrt	1711
MH/NiO(OH) $M^{g)}/Ni(OH)_2$	wässerige KOH	1.2–1.0 V −20 bis 40°	80 Wh/kg 200 Wh/l	mittel	Consumer, Elektroauto, Raum-/Luftfahrt	296, 1711
Zn/MnO_2 $Zn(OH)_2/MnO(OH)$	wässerige KOH	1.4–0.8 V −10 bis 65°	75 Wh/kg 180 Wh/l	klein	Consumer, Solarbetrieb	1488
$Zn/O_2(g)$ $Zn(OH)_2/H_2O$	wässeriges KOH	1.2–0.9 V 5 bis 35°	85 Wh/kg 160 Wh/l	klein	Consumer	1488
$LiC_6/Li_{1-x}CoO_2$ $C_n/LiCoO_2$	organische Elektrolyte[f)]	4.0–3.0 V −30 bis 60°	110 Wh/kg 275 Wh/l	mittel	Consumer, Elektroauto	1261
$Na(fl)/Na_2S_{10}$ Na_2S_5/Na_2S_5	β-Al_2O_3 ($=NaAl_{11}O_{17}$)	2.0–1.7V 290 bis 330°	100 Wh/kg 145 Wh/l	mittel	Notstrom	1276
$Na(fl)/NiCl_2$ NaCl/Ni	β-Al_2O_3/ fl. $NaAlCl_4$	2.5–2.4 V 270 bis 350°	85 Wh/kg 140 Wh/l	mittel	Elektroauto	1276

a) Erste/zweite Zeile jeweils Aktivmasse nach Ladung/Entladung des Akkus. – **b)** Die Ruhespannung des Akkus ist jeweils höher als die wiedergegebene Arbeitsspannung. – **c)** Innerhalb der wiedergegebenen Temperaturbereiche arbeitet der Akku. – **d)** Die theoretische Energiedichte des Akkus ist jeweils größer als die wiedergegebene praktische. – **e)** Zum Bereich der von Consumern genutzten Geräte zählen u. A. Taschenlampen, -radios, -rechner, Computer, Laptops, Mobiltelefone, Spielzeuge, Blitzgeräte, Akkubohrer, -schrauber. – **f)** U. a. Ethylencarbonat (= 1,3-Dioxolan-2-on).

Temperaturen zeigen vergleichbare Ionenwandergeschwindigkeiten wie wässerige Medien bei Raumtemperatur). Die **Zellspannung** ist gemäß dem auf S. 236 Besprochenen in wässerigen Elektrolyten auf 1.23 V begrenzt, lässt sich aber bei ausreichender H_2- und O_2-Überspannung bis auf 2 V steigern. Trotzdem kommt es bei der Batterieladung und auch -lagerung durch H_2- und O_2-Entwicklung („Knallgasgemisch") zu kritischen Druckanstiegen in den (meist geschlossenen) Systemen, welche durch geeignete Maßnahmen verhindert werden müssen. Nicht-wässerige Elektrolytlösungen ermöglichen andererseits Zellspannungen bis zu 4 V und damit den Einsatz reaktiver Aktivmassen; auch lassen sich derartige Zellen bei tiefen Temperaturen betreiben. Nachteile organischer Elektrolyte sind deren hohe Toxiztät, leichte Entflammbarkeit und niedrigere Leitfähigkeit. Der **Wirkungsgrad** der Batterien (Ausmaß der Verwandlung chemischer in nutzbare elektrische Energie) ist aufgrund der eingeschränkten vollständigen Nutzung der Aktivmassen und der mit dem Batteriebetrieb verbundenen Wasserstoffentwicklung höchstens 50–80%.

Was werden **zukünftige Entwicklungen** den elektrischen Batterien, was werden sie uns bringen? Der weltweite *Absatz* der Batterien, welche derzeit die einzigen *mobilen Speicher* des in Verbrennungs-, Wasser-, Solar- oder Kernkraftwerken durch Umwandlung von Wärme-, mechanischer, Sonnen- oder Kern- in elektrische Energie gewonnenen Stroms darstellen, dürfte in Zukunft *steigen* (global werden derzeit 40

Milliarden Batterien pro Jahr hergestellt, und zwar hauptsächlich Bleiakkus als Starterbatterien, darüber hinaus Primär- und Sekundärbatterien im Verhältnis ca. 10 : 1 (Primärbatterien sind wegen der energieverbrauchenden Herstellung der Aktivmassen ebenfalls Stromspeicher im weiteren Sinne). Eine *Optimierung* von *Art, Anordnung* und *Verteilung* der aktiven Komponenten der in Form von Knopf-, Zylinder-, Prismen-, Plattenzellen (bzw. von Modulen dieser Zellen) erhältlichen Batterien dürfte eine weitere Erhöhung von deren *Wirkungsgrad* ermöglichen und deren *Anwendungsprofil* hinsichtlich des gewünschten Einsatzes verbessern (z. B. Li-/Pb-/Cd-Batterien für Herzschrittmacher/Autostarter/Hochstromanwendungen; mit einem 250 kg schweren Pb/PbO_2-Akku kann ein Auto ca. 60 km weit fahren, während der Aktionsradius mit einem 250 kg schweren LiC_6/CoO_2-Akku ca. 250 km beträgt). Eine wichtige Rolle für die Entwicklung der zum Teil sehr giftigen Batterien wird wohl der *Umweltschutz* spielen. Denn Batterien müssen nicht nur entsorgt werden, sondern sie nutzen zur Herstellung und Wiederaufladung vielfach Elektrizität aus fossilen Brennstoffen.

3 Die Acidität und Basizität

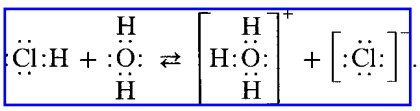
Die Begriffe „*Säure*“ und „*Base*“, wie sie 1887 von S. Arrhenius und W. Ostwald definiert wurden, haben eine ähnliche Erweiterung erfahren wie die vorstehend behandelten Begriffe „*Reduktionsmittel*“ und „*Oxidationsmittel*“.

3.1 Ableitung neuer Säure- und Basebegriffe

3.1.1 Brönsted-Säuren und -Basen[22]

Aquasystem

Arrhenius und Ostwald verstanden unter einer **Säure** einen sauer schmeckenden Stoff wie HCl, der in wässriger Lösung unter Bildung von Wasserstoff-Ionen dissoziiert (S. 53): $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$. Nach Brönsted und Lowry beruht die Säurewirkung eines Stoffes darauf, dass er an die Moleküle des Wassers Protonen abgibt („*protolytische Reaktion*“) und so zur Bildung von Oxonium-Ionen H_3O^+ Veranlassung gibt, die den sauren Geschmack der Lösung bedingen, z. B.:



(1)

Die Ionen einer wässrigen Salzsäure entstammen also nicht einer Dissoziation des Chlorwasserstoffs gemäß $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$, sondern einer (stark exothermen) chemischen Reaktion (1) zwischen Chlorwasserstoff und Wasser. Die gebildeten *Oxonium-Ionen* H_3O^+ liegen in Wasser als *Hydronium-Ionen* $[H_3O \cdot 3\,H_2O]^+ = H_9O_4^+$ vor, die ihrerseits hydratisiert sind (sowohl Oxonium- wie Hydronium-Salze lassen sich aus Lösungen isolieren). Der Kürze halber pflegt man statt der ausführlichen Gleichung (1) gewöhnlich die gekürzte Gleichung $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$ zu schreiben. Man muss sich dabei aber bewusst bleiben, dass die *Wasserstoff-Ionen* H^+ hier wie bei anderen Säuren HA in Wirklichkeit hydratisierte Oxonium-Ionen sind, dass also freie Protonen H^+ in Wasser (und anderen Medien) *nicht existieren*. Sie treten allerdings im Massenspektrometer (S. 62) bei Beschluss von H_2 mit Elektronen auf.

Definiert man nun ganz allgemein *eine Säure als einen chemischen Stoff, der imstande ist, an Wasser oder andere Stoffe Protonen abzugeben* („*Protonensäure*“), so steht – ähnlich wie beim Begriff des Reduktionsmittels (s. oben, Abschnitt 2.1.1) – nichts im Wege, auch *geladene*

[22] **Geschichtliches.** A. L. Lavoisier (1743–1794) hielt noch den „Sauer“stoff (daher der Name) für das maßgebende „saure Prinzip“ eines Stoffes, da beim Auflösen vieler Nichtmetalloxide in Wasser saure Lösungen entstehen (Oxygenium = Säurebildner). 1816 wies dann H. Davy (1779–1829) und später (1840) vor allem J. Liebig (1803–1873) dem durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff diese Rolle zu. Nach Arrhenius (1859–1927) schließlich ist nicht das Wasserstoff-Atom, sondern das Wasserstoff-Ion, nach J. N. Brönsted (1874–1947; dänische Schreibweise: Brønsted), T. M. Lowry (1874–1936) das *Oxonium-Ion* H_3O^+ als ursächlich für eine Säure in Wasser zu betrachten.

Ionen als Säuren zu bezeichnen. Denn die saure Reaktion z. B. von Hydrogensulfaten ($MHSO_4$) oder Ammoniumsalzen (NH_4X) in wässriger Lösung beruht ja auf einem ganz analogen Protonenübergang:

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad \text{bzw.} \quad NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3\,.$$

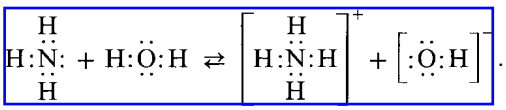
Dementsprechend unterscheidet man zwischen „*Neutral-säuren*" (z. B. HCl, HNO_3), „*Anion-säuren*" (z. B. HSO_4^-, $H_2PO_4^-$) und „*Kation-säuren*" (z. B. NH_4^+, $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$).

Viele *protonenfreie Stoffe* wie Nichtmetalloxide oder Metallkationen (z. B. in Form der Metallhalogenide) verwandeln sich erst beim Auflösen durch Reaktion mit dem Wasser in Brönsted-Säuren z. B.

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 \quad \text{bzw.} \quad Al^{3+} + 6H_2O \rightleftarrows Al(OH_2)_6^{3+}\,.$$

Man bezeichnet derartige, durch Wasseranlagerung in Brönsted-Säuren überführbare (bzw. umgekehrt durch Wasserentzug aus Brönsted-Säuren hervorgehende) Stoffe als **„Säureanhydride"**. Das Schwefeltrioxid bzw. das Aluminium(III)-Kation stellen also das Säure-anhydrid der Schwefelsäure H_2SO_4 bzw. der Kationsäure $Al(OH_2)_6^{3+}$ oder $Cr(OH_2)_6^{3+}$ dar. Reagieren Metallsalze M^+X^- (M^+ = Metallkation) in Wasser sauer, so beruht die saure Wirkung mithin auf der großen Stärke der in Wasser gebildeten Kationsäure $M(OH_2)_n^+$ [$M(OH_2)_n^+ + H_2O \rightleftarrows M(OH_2)_{n-1}(OH) + H_3O^+$] und nicht – wie früher angenommen (vgl. S. 207) – auf der geringen Stärke der Base MOH ($M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+$).

Unter einer **Base** verstanden Arrhenius und Ostwald einen seifig schmeckenden Stoff wie NaOH, der in wässriger Lösung unter Bildung von Hydroxid-Ionen dissoziiert (S. 53): $NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$. Nach Brönsted und Lowry dagegen *beruht die Basewirkung eines Stoffes darauf, dass er von Wassermolekülen Protonen aufnimmt* und so zur Bildung von Hydroxid-Ionen OH^- Veranlassung gibt, die den basischen Charakter der Lösung bedingen, z. B.:



(2)

Die Ionen NH_4^+ und OH^- einer wässrigen Ammoniaklösung kommen also nicht durch teilweise Dissoziation einer in der Lösung vorhandenen Base NH_4OH zustande: $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$, sondern durch eine chemische Reaktion zwischen Ammoniak und Wasser gemäß (2). Undissoziierte NH_4OH-Moleküle existieren in einer wässrigen Ammoniaklösung nicht. Mithin stellt Ammoniak nicht – wie man früher glaubte – das **„Base-anhydrid"** einer in Wasser gelösten Base NH_4OH, sondern die (Brönsted-)Base selbst dar.

Gemäß der neuen Basedefinition können auch geladene Ionen Basen sein, z. B.

$$ClO^- + H_2O \rightleftarrows ClOH + OH^-\,,$$
$$[Be(OH_2)_3(OH)]^+ + H_2O \rightleftarrows [Be(OH_2)_4]^{2+} + OH^-\,,$$

und wir können daher auch hier zwischen „*Neutral-Basen*" (z. B. NH_3, NH_2OH), „*Anion-Basen*" (z. B. ClO^-, HPO_4^{2-}) und „*Kation-Basen*" (z. B. $[Be(OH_2)_3OH]^+$, $[Al(OH_2)_5OH]^{2+}$, $[Cr(OH_2)_5OH]^{2+}$) unterscheiden. Die häufig als Base-Prototyp angesehenen Metallhydroxide $M(OH)_n$ sind nur ein spezieller Fall von Anionbasen, da die Basewirkung dieser Verbindungen auf die Hydroxid-Ionen OH^- zurückzuführen ist, bei welchen sich der Protonenübergang vom Wasser zum Anion wegen der Gleichheit von linker und rechter Seite der Reaktionsgleichung ($OH^- + H_2O \rightleftarrows H_2O + OH^-$) nach außen hin ebensowenig bemerkbar macht wie der Protonenübergang vom Oxonium-Ion zum Wasser ($H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$).

Der früher als *Hydrolyse* von Salzen bezeichnete Vorgang ist nichts anderes als die Säure-Wirkung von Ionensäuren bzw. Base-Wirkung von Ionenbasen; die Bezeichnung Hydrolyse müsste daher in solchen Fällen nicht mehr gebraucht werden. Gerechtfertigt ist der Ausdruck Hydrolyse dagegen bei der Zerlegung kovalenter Bindungen durch Wasser (z. B. $>P—Cl + H_2O \rightarrow >P—OH + HCl$).

Die im vorstehenden besprochene, von dem dänischen Physikochemiker Johannes Nikolaus Brönsted (1879–1947) und dem englischen Chemiker Thomas Martin Lowry (1874–1936)[22] unabhängig voneinander im Jahre 1923 entwickelte Definition der Säuren und Basen lässt sich zu der Gleichung

$$\textbf{Säure} \underset{\text{Protonenaufnahme}}{\overset{\text{Protonenabgabe}}{\rightleftharpoons}} \textbf{Base} + \textbf{Proton} \tag{3}$$

zusammenfassen, welche ganz der Definitionsgleichung eines Reduktions- und Oxidationsmittels (s. dort) entspricht. Man nennt die durch (3) definierten Säuren und Basen „*Brönsted-Säuren*" (Protonendonatoren) und „*Brönsted-Basen*" (Protonenakzeptoren), ein der Definitionsgleichung (3) entsprechendes protonenabgebendes und -aufnehmendes System auch als *Säure-Base-Paar* („*korrespondierendes*" bzw. „*konjugiertes Säure-Base-System*"). Da unter normalen chemischen Bedingungen in kondensierter Phase keine freien Protonen existieren, erfolgt die zur korrespondierenden (konjugierten) Base einer Säure führende Protonenabgabe nur in Anwesenheit einer geeigneten Base (z. B. Wasser), welche die abgegebenen Protonen unter Übergang in die korrespondierende (konjugierte) Säure aufzunehmen vermag. Mithin setzen sich Säure-Base-Reaktionen (4) immer aus zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren („*Säure-Base-Halbreaktionen*") wie folgt zusammen:

$$\mathrm{Säure_I} \rightleftarrows \mathrm{Base_I} + \mathrm{H^+} \tag{4a}$$
$$\mathrm{Base_{II}} + \mathrm{H^+} \rightleftarrows \mathrm{Säure_{II}} \tag{4b}$$
$$\mathrm{Säure_I} + \mathrm{Base_{II}} \rightleftarrows \mathrm{Base_I} + \mathrm{Säure_{II}}\,. \tag{4}$$

Zum Unterschied von den häufig gehemmten Redox-Reaktionen verlaufen Säure-Base-Reaktionen in Wasser immer sehr rasch. Dies rührt daher, dass einerseits selbst sehr schwache Säuren ihre Protonen – zumindest zu einem geringen Bruchteil – an das Wasser unter Bildung hydratisierter Protonen H^+_{aq} („*Hydronium-Ionen*") rasch abzugeben und Basen die in Wasser gelösten Protonen rasch aufzunehmen in der Lage sind und dass andererseits die Hydronium-Ionen unbegrenzt stabil sind. Demgegenüber vermögen nur stärkste Reduktionsmittel wie z. B. die Alkali- und Erdalkalimetalle Elektronen an das Wasser unter Bildung von hydratisierten Elektronen e^-_{aq} abzugeben, wobei letztere zudem sehr instabil sind und sich rasch gemäß $e^-_{aq} + H_2O \rightarrow 1/2\,H_2 + OH^-$ bzw. $e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow 1/2\,H_2 + H_2O$ umsetzen. Zum Unterschied von der Protonenübertragung zwischen zwei Säure-Base-Systemen kann das Wasser im Falle von Redox-Reaktionen demgemäß in den überwiegenden Fällen keine Elektronenübertragung zwischen den Redox-Teilsystemen vermitteln, so dass sich Redox-Reaktionen meistens auf umständlicheren – oft gehemmten – Wegen abwickeln.

Protonenhaltige und protonenfreie Systeme[23]

Die Brönsted'sche Definition der Säuren und Basen gemäß (3) ist nicht auf das Lösungsmittel Wasser („*Aquasystem*") beschränkt, sondern gilt auch für Reaktionen ohne Lösungsmittel oder für „wasserähnliche" Lösungsmittel wie flüssiges Ammoniak („*Ammonosystem*") oder Hydrogenfluorid. An die Stelle der in wässriger Lösung durch Protonenabgabe bzw. -aufnahme entstehenden Oxonium- und Hydroxid-Ionen treten dann natürlich andere Ionen. So entspricht z. B. im flüssigen Ammoniaksystem dem Oxonium-Ion H_3O^+ das Ammonium-Ion NH_4^+ und dem Hydroxid-Ion OH^- das Amid-Ion NH_2^-; z. B.:

$$\underset{\text{(Neutralsäure)}}{\mathrm{HCl} + \mathrm{NH_3}} \rightleftarrows \mathrm{NH_4^+ + Cl^-}, \qquad \underset{\text{(Anionbase)}}{\mathrm{CH_3^- + NH_3}} \rightleftarrows \mathrm{CH_4 + NH_2^-}\,.$$

[23] **Literatur.** J. Jander, Ch. Lafrenz: „*Wasserähnliche Lösungsmittel*", Verlag Chemie, Weinheim 1968; G. W. A. Fowles, D. Nicholls: „*Reactions in Liquid Ammonia*", Elsevier, Amsterdam 1979; T. C. Waddington (Hrsg.): „*Non-Aqueous Solvent Systems*", Academic Press, New York 1965; J. J. Lagowski (Hrsg.): „*Chemistry of Non-Aqueous Solvents*", Academic Press, New York, mehrere Bände 1966–1978; V. Gutmann: „*Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*", Springer-Verlag, Wien 1968; T. A. O'Donell: „*On the Commonality of Speciation of Inorganic Solutes in Superacids, Strong Bases, Molten Salts, and Water*", Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 21–34; „*Superacidity and Acid Melts as Inorganic Chemical Reaction Medium*", VCH, New York 1993.

Die Neutralisation besteht bei diesem Ammonosystem in einer Vereinigung von Ammonium- und Amid-Ionen zu Ammoniak:

$$NH_4^+ + NH_2^- \rightarrow 2NH_3$$

(Ionenprodukt $c_{NH_4^+} \cdot c_{NH_2^-} = 10^{-32}\,[mol^2/l^2]$ bei $-34\,^\circ C$, Neutralpunkt bei pH = 16). Sie erfolgt z. B. beim Zusammengeben von Ammoniumchlorid (Säure) und Natriumamid (Base) in flüssigem Ammoniak, lässt sich mit geeigneten Indikatoren verfolgen und entspricht ganz der Vereinigung von Oxonium- und Hydroxid-Ionen zu Wasser:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

(Ionenprodukt $c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}\,[mol^2/l^2]$ bei $25\,^\circ C$, Neutralpunkt bei pH = 7) beim Zusammengeben wässeriger Lösungen von Salzsäure und Natriumhydroxid (Näheres vgl. bei Ammoniak, S. 668).

Allgemein wirken in „*protonenhaltigen*" Lösungsmitteln („Solvenzien") HA mit Eigendissoziation (5a)

$$2HA \rightleftarrows H_2A^+ + A^- \tag{5a}$$

Stoffe, welche die Konzentration des kationischen Bestandteils des betreffenden Lösungsmittels erhöhen, als Säuren und Stoffe, welche diese erniedrigen (d. h. die Konzentration des anionischen Bestandteils erhöhen) als Basen. Kommt dem betreffenden Solvens das Ionenprodukt („*Autoprotolyse-Konstante*") $K_{HA} = c_{H_2A^+} \cdot c_{A^-}$ zu, so ergibt sich der Neutralpunkt jeweils zu $c_{H_2A^+} = \sqrt{K_{HA}}$ bzw. $pH = \frac{1}{2} pK_{HA}$. Nachfolgend sind K_{HA}-Werte $[mol^2/l^2]$ einiger wichtiger Solvenzien zusammengestellt (in Klammern °C]:

H_2SO_4 (25°) $10^{-2.9}$; HF(0°) $10^{-10.7}$; H_2O (25°) $10^{-14.0}$; CH_3CO_2H (25°) $10^{-15.8}$; CH_3OH (25 °C) $10^{-16.7}$; NH_3 (−34°) 10^{-32}; NH_3 (25°) $10^{-27.7}$; H_2S (25°) $10^{-32.6}$.

Wie bereits angedeutet (s. oben), bestimmt ein Solvens wesentlich die Säure-Base-Wirkung eines Stoffs. So verhalten sich etwa chemische Stoffe in flüssigem Ammoniak bevorzugt als Säuren, in Schwefelsäure bevorzugt als Basen. Z. B. wirkt Essigsäure in NH_3 als starke Säure, in H_2SO_4 als starke Base (in H_2O ist CH_3COOH eine schwache Säure). Nur besonders basische Stoffe wie das Hydrid-Ion H^- sind in NH_3 noch Basen bzw. besonders saure Stoffe wie die Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ in H_2SO_4 Säuren.

Die Definition (3) lässt sich sinngemäß auf „*protonenfreie*" Lösungsmittel BA (B = Baserest, A = Säurerest) übertragen, sofern diese Eigendissoziation gemäß (5b) zeigen:

$$BA \leftrightarrows B^+ + A^-, \qquad 2BA \leftrightarrows B_2A^+ + A^-, \qquad 2BA \leftrightarrows B^+ + BA_2^-. \tag{5b}$$

So genannte „*Solvo-Säuren*" sind in diesen Medien Stoffe, welche durch *Abgabe von B^+-Kationen* bzw. durch *Aufnahme von A^--Anionen* die Konzentration der charakteristischen *Lösungmittel-Kationen* (B^+, B_2A^+) *erhöhen*. Als „*Solvo-Basen*" bezeichnet man umgekehrt Stoffe, die durch *Abgabe von A^--Anionen* bzw. *Aufnahme von B^+-Kationen* die Konzentration der charakteristischen *Lösungsmittel-Anionen* (A^-, BA_2^-) *steigern*. Z. B. dissoziiert flüssiges BrF_3 (Flüssigkeitsbereich 8.8 bis 125.8 °C) in geringen Maße nach $2BrF_3 \leftrightarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$, wonach im BrF_3-System mithin Fluorid-Akzeptoren wie SbF_5 Solvo-Säuren, Fluorid-Donatoren wie NaF Solvo-Basen sind. Des Weiteren dissoziiert das in $M^+AlCl_4^-$-Schmelzen vorliegende $AlCl_4^-$-Anion gemäß $AlCl_4^- \leftrightarrows AlCl_3 + Cl^-$, sodass in solchen Schmelzen Chlorid-Akzeptoren wie BCl_3, $AlCl_3$, $SbCl_5$ Solvo-Säuren und Chlorid-Donatoren wie NaCl Solvo-Basen sind ($M^+ = Na^+$ bzw. N-Butylpyridinium $BuNC_5H_5^+$ bei 151 bzw. 40 °C). Die Lösungsmittel BA werden ihrerseits definitionsgemäß als *neutral* eingestuft.

Redox- sowie Säure-Base-Reaktionen weisen in protischen Medien (einschließlich H_2O) sowie in aprotischen Medien viele Gemeinsamkeiten auf, wobei die vorgegebenen Eigenschaften eines bestimmten Solvens naturgemäß dessen Verwendung vor anderen Lösungsmitteln notwendig machen kann, um anstehende chemische Probleme zu lösen. Einige Beispiele mögen dies verdeutlichen:

Redoxreaktionen. Wie in Wasser, so sind auch in anderen protischen sowie aprotischen Solvenzien *Oxidationsmittel* im *Sauren*, *Reduktionsmittel* im *Alkalischen* stärker wirksam (vgl. S. 218), so dass man niedrigere/höhere Oxidationsstufen mit Vorteil in saurem/alkalischem Milieu erzeugt, sofern keine anderen Gründe (z. B. Protonierung niedrigwertiger Anionen) dagegen sprechen. Minderung der Acidität begünstigt die Oxidation durch das Solvens bzw. die Disproportionierung niedriger Oxidationsstufen (z. B. in H_2O: $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$; in HF: $I_2^+ \rightarrow I_2 + IF_5$; $U^{3+} \rightarrow U + U^{4+}$). Andererseits weist flüssiger *Fluorwasserstoff* HF einen weit größeren Potentialbereich (4.0–4.5 V) zwischen anodischer/kathodischer Bildung von F_2/H_2 auf als Wasser (1.2–2.0 V) zwischen anodischer/kathodischer Bildung von O_2/H_2. Hierdurch sind in HF Kationen wie I_2^+, S_4^{2+}, N_5^+, Ti^{2+}, Sm^{2+}, U^{3+} mit „*ungewöhnlich niedriger*" oder Anionen wie NiF_6^{2-}, AgF_4^- mit „*ungewöhnlich hoher*" Oxidationsstufe haltbar, die von H_2O oxidiert oder reduziert werden (die in Wasser existierenden Kationen oder Anionen werden als solche mit „*normaler Oxidationsstufe*" klassifiziert). Entsprechendes gilt etwa auch für *Tetrachloroaluminat-Schmelzen* $M^+AlCl_4^-$, für welche der Potentialbereich zwischen anodischer/kathodischer Zersetzung unter Bildung von Cl_2/Al sehr groß ist.

Säure-Base-Reaktionen. Kationen M^{n+} liefern mit protischen und aprotischen Solvenzien wie H_2O, HF, NH_3, $AlCl_4^-$ übereinstimmend Solvate (z. B. für $M^{n+} = Cr^{3+}$: $Cr(OH_2)_6^{3+}$, $Cr(FH)_6^{3+}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(Cl_4Al)_n^{3-n}$), welche – da sie selbst als Säuren wirken – nur in den betreffenden acidifizierten Lösungsmitteln (z. B. $H_2O/HClO_4$, HF/BF_3, NH_3/NH_4^+, $AlCl_4^-/AlCl_3$) haltbar sind. Mit abnehmendem sauren (zunehmendem basischen) Charakter der Lösung gehen die betreffenden Komplexe unter Abgabe des sauren Solvensteilchen (H^+ im Falle des Hydrats, Fluorwasserstoff-Addukts, Ammoniakats) letztendlich in Komplexe von M^{n+} mit den basischen Solvensteilchen über (z. B. $Cr(OH)_4^-$, CrF_6^{3-}, $Cr(NH_2)_4^-$, $CrCl_6^{3-}$). Die zwischendurch in neutralen Medien gebildeten Formen (z. B. $Cr(OH)_3$, CrF_3, $Cr(NH_2)_3$, $CrCl_3$) sind in den betreffenden Solvenzien übereinstimmend unlöslich. Andererseits wirkt hinsichtlich *flüssigem Fluorwasserstoff* – abgesehen von HF selbst – kein Protonendonator, hinsichtlich *wässriger Schwefelsäure* fast kein Protonendonator als Säure. Ein Zusatz von F^- bzw. SO_4^{2-}-Akzeptoren wie BF_3 bzw. SO_3 überführt beide nichtwässrigen Säuren in extrem saure Medien, mit der Folge, dass sich mit letzteren Gemischen extrem schwache Neutralbasen wie HNO_3, H_3PO_4 protonieren und extrem starke Kationsäuren wie I_2^+, S_4^{2+} halten lassen (vgl. Supersäuren, S. 250). Will man umgekehrt extrem schwache Basen wie GeH_4 deprotonieren oder basische Anionen wie Pb_9^{4-} vor einer – zu ihrer Zersetzung führenden – Protonierung bewahren, so verwendet man *flüssiges Ammoniak*, dessen Basizität durch Zusatz von NH_2^- noch erhöht wird (bezüglich weiterer Einzelheiten der Reaktionen in HF, H_2SO_4, NH_3 vgl. S. 451, 589, 668).

3.1.2 Lewis-Säuren und -Basen

Im Jahre 1923 hat G. N. Lewis (1875–1946) den Säure-Base-Begriff nochmals erweitert und vom Proton völlig unabhängig gemacht. Gemäß (5) erfolgt die Vereinigung eines Protons mit einer Brönsted-Base derart, dass sich das die sauren Eigenschaften bedingende Proton, dem ein Elektronenpaar zu Erreichung einer Heliumschale fehlt, als Elektronenakzeptor an ein freies Elektronenpaar der Donator-Base (z. B. NH_3) unter Ausbildung einer Elektronenpaarbindung anlagert. Nun gibt es aber noch viele andere Elektronenakzeptoren, die sich analog dem Proton an freie Elektronenpaare von Elektronendonatoren anzulagern suchen. Solche Akzeptoren (wie BF_3, AlH_3, SO_3, H^+, Fe^{2+}) bezeichnet Lewis ganz allgemein als Säuren, die Donator-Partner (wie F^-, H_2O, OH^-, NH_3, CN^-) als Basen. Um sie von den vorher definierten Brönsted-Säuren und -Basen zu unterscheiden, nennt man sie heute „*Lewis-Säuren*" und „*Lewis-Basen*".

Das Vereinigungsprodukt einer Lewis-Säure (Elektronenpaar-Akzeptor) und einer Lewis-Base (Elektronenpaar-Donator, Ligand) wird als „*Säure-Base-Komplex*" („*Säure-Base-Addukt*", „*Koordinationsverbindung*", „*Elektronenpaar-Akzeptor-Donator-Komplex*") bezeichnet:

$$\textbf{Lewis-Säure} + \textbf{Lewis-Base} \underset{\text{Dissoziation}}{\overset{\text{Assoziation}}{\rightleftharpoons}} \textbf{Säure-Base-Komplex}\,. \qquad (6)$$

Hiernach stellen etwa H_3BNH_3, $[Ag(OH_2)_2]^+$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $AlCl_4^-$ bzw. NaBr Komplexe aus den Lewis-Säuren H_3B, Ag^+, Fe^{2+}, $AlCl_3$ bzw. Na^+ und den Lewis-Basen NH_3, H_2O,

CN^-, Cl^- bzw. Br^- dar. In entsprechender Weise lassen sich z. B. Brönsted-Säuren HA als Komplexe aus der Lewis-Säure H^+ und der Lewis-Base A^- beschreiben. Auch die Bildung einer Brönsted-Säure aus ihrem Anhydrid (= Lewis-Säure) und Wasser (= Lewis-Base) ist im Sinne von (6) als Komplexbildung zu klassifizieren (z. B. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$).

Da auch die Reduktionsmittel wie die Lewis-Basen Elektronendonatoren und die Oxidationsmittel wie die Lewis-Säuren Elektronenakzeptoren sind, gehen die beiden Begriffe im Grenzfall ineinander über. Man kann aber unterscheidend sagen, dass bei Redox-Reaktionen ein völliger Übergang eines oder mehrerer Elektronen vom einen zum anderen Reaktionspartner erfolgt (z. B.: $Zn: + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + :Cu$), während bei Lewis-Säure-Base-Reaktionen (4) nur der teilweise Übergang eines Elektronenpaares unter Ausbildung einer kovalenten Bindung stattfindet (z. B. $R_3N: + BF_3 \rightarrow R_3N{:}BF_3$).

Wenn man einen Vorgang wie die Vereinigung von PCl_3 mit O zu PCl_3O zugleich auch als Oxidationsvorgang (Oxidation des Phosphors von der Oxidationsstufe +3 zur Oxidationsstufe +5) betrachtet, obwohl es sich dabei nicht um einen völligen Elektronenübergang, sondern um die Ausbildung einer Elektronenpaarbindung handelt ($Cl_3P: + \ddot{O}: \rightarrow Cl_3P{:}\ddot{O}:$), so widerspricht dies nicht der obigen unterscheidenden Definition. Denn zur Ermittlung der Oxidationsstufen und damit zur Deklarierung der Reaktion als Oxidationsreaktion muss man ja im Sinne dieser Definition (s. dort) einen (fiktiven) völligen Übergang der Elektronen vom Phosphor zu den Liganden zugrunde legen.

3.2 Stärke von Brönsted-Säuren und -Basen[24]

3.2.1 Die protochemische Spannungsreihe

Wie die Redoxsysteme Red. $\rightleftarrows$ Ox. + Elektron (S. 217) lassen sich auch die Brönsted'schen Säure-Base-Systeme Säure $\rightleftarrows$ Base + Proton in eine Potentialreihe einordnen, wobei sich als ordnendes Prinzip in diesem Fall der Säureexponent pK_S („*protochemisches Normalpotential*") anbietet; denn dieser gibt den pH-Wert bei den Einheiten der Konzentration (genauer: Aktivität) von Säure und Base wieder [$pK_S = pH + \log (c_{Säure}/c_{Base}) = pH + \log 1 = pH$; vgl. S. 199]. Er ist daher ein logarithmisches Maß für die H^+-Konzentration (genauer: Aktivität) von Säure/Base-Systemen unter Standardbedingungen, so wie das Normalpotential ε_0 (s. dort) ein analoges logarithmisches Maß für die Elektronenkonzentration von Redoxsystemen bei den Einheiten der Konzentration des Reduktions- und Oxidationsmittels darstellt. Der Säureexponent pK_S von Säure-Base-Systemen entspricht dabei dem Oxidationsexponenten pK_{Ox} von Redox-Systemen (vgl. S. 232)[25].

Die in Tab. 32 wiedergegebene **„protochemische Spannungsreihe"** enthält eine Zusammenstellung der „*protochemischen Normalpotentiale*" einiger Säuren in wässeriger Lösung bei 25 °C, geordnet nach der Höhe des Säureexponenten pK_S. Je höher (tiefer) ein System in der protochemischen Spannungsreihe steht, d. h. je negativer (positiver) sein protochemisches Potential ist, um so stärker ist seine protonenabgebende (protonenaufnehmende) Wirkung. Die *überaus starken* ($pK_S <$ ca. -3.5) sowie die *sehr starken, starken* und *mittelstarken* Säuren (pK_S ca. 0 ± 3.5) stehen demgemäß im oberen, die *schwachen* Säuren (pK_S ca. 7 ± 3.5) im

---

[24] **Literatur.** R. P. Bell: „*Acids and Bases: Their Quantitative Behaviour*", Chapman and Hall, London 1969; R. J. Gillespie: „*Proton Acids, Lewis Acids, Hard Acids, Soft Acids and Superacids*" in E. F. Caldin, V. Gold: „*Proton Transfer Reactions*", Chapman and Hall, London 1975; F. Strohbusch: „*Neuere Erkenntnisse der Säure-Basen-Theorie*", Chemie in unserer Zeit **16** (1982) 103–110; G. A. Olah, D. A. Klumpp: „*Superelectrophilic Solvation*", Acc. Chem. Res. **37** (2004) 211–220.

[25] Da freie Protonen (wie auch freie Elektronen) in kondensierter Phase nicht existieren, bleiben die *wahren protochemischen Einzelpotentiale* $-\log K'_S = pK'_S$ der Systeme Säure $\rightleftarrows$ Base + H^+ ($K'_S = c_{Base} \cdot c_{H^+}/c_{Säure}$) *unbekannt*. Man kann aber wie im Falle der Redoxreaktionen einen *willkürlichen Nullpunkt* wählen, der sich zweckmäßigerweise auf das System $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$ bezieht ($K'_{H_3O^+} = c_{H^+}/c_{H_3O^+} = 1$; $pK'_{H_3O^+} = 0$). Für die Säurekonstanten K'_{HA} bzw. K_{HA}, welche sich auf die Säure-Base-Vorgänge $HA \rightleftarrows A^- + H^+$ bzw. $HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$ beziehen, ergibt sich dann folgender Zusammenhang: $K_{HA} = c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}/c_{HA}$ und nach Erweiterung mit c_{H^+}: $K_{HA} = (c_{A^-} \cdot c_{H^+}/c_{HA}) \times (c_{H_3O^+}/c_{H^+}) = K'_{HA}/K'_{H_3O^+}$. Mit $K'_{H_3O^+} = 1$ ergibt sich also: $K_{HA} = K'_{HA}$ bzw. $pK_{HA} = pK'_{HA}$. Somit stellen die für Wasser gültigen Säurexponenten pK_S in der Tat ein (logarithmisches) Maß für die Säuredissoziation dar.

Tab. 32 Protochemische „Spannungsreihe" einiger Säure-Base-Systeme (Wasser 25°C).

Säure	⇄ Base	$+H^+$	pK_S
$HClO_4$	⇄ ClO_4^-	$+H^+$	~ -10
HCl	⇄ Cl^-	$+H^+$	-7.0
H_2SO_4	⇄ HSO_4^-	$+H^+$	-3.0
$H_4PO_4^+$	⇄ H_3PO_4	$+H^+$	~ -3
$HClO_3$	⇄ ClO_3^-	$+H^+$	-2.7
HNO_3	⇄ NO_3^-	$+H^+$	-1.37
H_3O^+	⇄ **H_2O**	**$+H^+$**	**∓ 0**[a]
$SO_3 + H_2O$	⇄ HSO_3^-	$+H^+$	$+1.90$
HSO_4^-	⇄ SO_4^{2-}	$+H^+$	$+1.96$
H_3PO_4	⇄ $H_2PO_4^-$	$+H^+$	$+2.161$
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$	⇄ $[Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}$	$+H^+$	$+2.46$
HF	⇄ F^-	$+H^+$	$+3.17$
HAc	⇄ Ac^-	$+H^+$	$+4.75$
$[Al(OH_2)_6]^{3+}$	⇄ $[Al(OH_2)_5(OH)]^{2+}$	$+H^+$	$+4.97$
$CO_2 + H_2O$	⇄ HCO_3^-	$+H^+$	$+6.35$
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	⇄ $[Fe(OH_2)_5(OH)]^+$	$+H^+$	$+6.74$
H_2S	⇄ HS^-	$+H^+$	$+6.99$
HSO_3^-	⇄ SO_3^{2-}	$+H^+$	$+7.20$
$H_2PO_4^-$	⇄ HPO_4^{2-}	$+H^+$	$+7.207$
$HClO$	⇄ ClO^-	$+H^+$	$+7.537$
HCN	⇄ CN^-	$+H^+$	$+9.21$
NH_4^+	⇄ NH_3	$+H^+$	$+9.25$
$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$	⇄ $[Zn(OH_2)_5(OH)]^+$	$+H^+$	$+8.96$
HCO_3^-	⇄ CO_3^{2-}	$+H^+$	$+10.33$
H_2O_2	⇄ HO_2^-	$+H^+$	$+11.65$
HPO_4^{2-}	⇄ PO_4^{3-}	$+H^+$	$+12.325$
HS^-	⇄ S^{2-}	$+H^+$	$+12.89$
H_2O	⇄ **OH^-**	**$+H^+$**	**$+14.00$**[a]
NH_3	⇄ NH_2^-	$+H^+$	$+23$
OH^-	⇄ O^{2-}	$+H^+$	$+29$
H_2	⇄ H^-	$+H^+$	$+39$

a) Die Konzentration des Wassers (55.3 mol/l) ist als Konstante im pK_S-Wert mit enthalten (ist dies nicht der Fall, so gilt: $K_S = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O] = 10^{-15.9}$ [mol/l]).

mittleren und die *sehr schwachen* Säuren (pK_S ca. 14 ± 3.5) sowie die *überaus schwachen* Säuren ($pK_S >$ ca. 17.5) im unteren Teil der protochemischen Spannungsreihe.

Innerhalb der Reihe kann ähnlich wie im Falle der elektrochemischen Spannungsreihe (s. dort) bei den Einheiten der Konzentration von Säuren und korrespondierenden Basen eine Protonenabgabe nur von einem höherstehenden an ein tieferstehendes System erfolgen. So führt etwa die Vereinigung von NH_4^+ (Säure) mit OH^- (Base) gemäß der protochemischen Spannungsreihe unter Protonenübergang von NH_4^+ zu OH^- zur Bildung von NH_3 und H_2O (Ammoniakgewinnung im Laboratorium durch Freisetzen der schwächeren Base durch die stärkere), die Umsetzung von H_3O^+ mit S^{2-} unter Protonenübergang von H_3O^+ zu S^{2-} über SH^- zur Entwicklung von H_2S (Schwefelwasserstoffgewinnung im Laboratorium durch Freisetzen der schwächeren Säure durch die stärkere). Die jeweilige Potentialdifferenz ΔpK_S der Säurepotentiale pK_S zweier korrespondierender Säure-Base-Paare („*protomotorische Kraft*") ist dabei ein Maß für die „*freie Energie*" $\Delta G = 0.05916 \times \Delta pK_S$ (in Faradayvolt) bzw. $\Delta G = 5.2294 \times \Delta pK_S$ (in Kilojoule)[26] des aus beiden Teilsystemen zusammengesetzten Gesamtvorgangs.

Da die pK_S-Werte sowohl für die Brönsted-Säuren wie für die korrespondierenden Brönsted-Basen gelten, benötigt man nicht wie früher gesonderte Basekonstanten K_B (sowie

[26] Der Proportionalitätsfaktor resultiert aus einer Größe $RT \cdot \ln$ ($R = 8.617 \times 10^{-5}$ F · V/K bzw. 8.314×10^{-3} kJ mol^{-1} K^{-1}; $T = 273.15$ K: Faktor zur Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus = 2.3026); denn $\Delta G = -RT \ln K_S$.

Hydrolysekonstanten $K_{Hydr.}$, die im Brönsted'schen Sinne Säure- bzw. Basekonstanten von Ionensäuren bzw. -basen darstellen), sondern kommt mit der Säurekonstante K_S aus. Die auf Vorgänge des Typus

$$\underset{\textit{Säurereaktion mit Wasser}}{HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-} \qquad \underset{\textit{Basereaktion mit Wasser}}{A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-}$$

(HA z. B. NH_4^+ oder HF, A^- demgemäß NH_3 oder F^-) bezogenen Säure- und Basekonstanten $K_S = c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}/c_{HA}$ und $K_B = c_{HA} \cdot c_{OH^-}/c_{A^-}$ hängen, wie eine Multiplikation beider Konstanten ergibt, über das Ionenprodukt des Wassers $K_W = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}$ miteinander zusammen:

$$K_S \cdot K_B = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \quad \text{bzw.} \quad pK_S + pK_B = pK_W = 14.00\,. \tag{7}$$

Die Säure- und Baseexponenten eines korrespondierenden Säure-Base-Paares, welche die Säurestärken („*Acidität*") bzw. Basestärken („*Basizität*"), d. h. die Tendenz zur H^+-Abdissoziaton bzw. H^+-Assoziation von Säuren bzw. Basen zum Ausdruck bringen, ergänzen sich also zu 14.

So beträgt z. B. für das Ammoniak $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ der pK_B-Wert 4.75 (entsprechend einem pOH-Wert 4.75 für die Einheiten der Konzentration von NH_3 und NH_4^+), während der pK_S-Wert der zu NH_3 korrespondierenden Säure $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ gleich 9.25 ist ($pK_S = 14.00 - pK_B = 14.00 - 4.75 = 9.25$). Aus der Beziehung (7) folgt des weiteren, dass einer mittel- bis sehr starken Säure (pK_S ca. 0 ± 3.5) eine sehr schwache korrespondierende Base (pK_S ca. 14 ± 3.5) zugeordnet ist (z. B. HCl/Cl^-) und umgekehrt (z. B. S^{2-}/HS^-), während schwache Säuren auch schwache korrespondierende Basen bedingen (pK_S jeweils ca. 7 ± 3.5; z. B. HAc/Ac^- oder $HClO/ClO^-$).

Die pK_S-Werte (protochemische Normalpotentiale) wässeriger Säure-Base-Systeme variieren, wie aus Tab. 32 hervorgeht, von -10 bis ca. 40, was bedeutet, dass bei einer Protonenaktivität von $a_{H^+} = 10^{10}$ ($a_{H^-} = 10^{-40}$) die Säure HA zur Hälfte undissoziiert, zur Hälfte dissoziiert voliegen würde. Die Aciditäten der Wasserstoffverbindungen von Nichtmetallen EH_n nehmen dabei beim Austausch des Elements E durch ein im Periodensystem weiter unten bzw. rechts stehendes Element zu (z. B. pK_S $HF > HCl > HBr > HI$; pK_S $NH_3 > H_2O > HF$; vgl. auch Kapitel über Wasserstoffverbindungen). Bei Sauerstoffsäuren der Elemente $H_nEO_{m+n} = EO_m(OH)_n$ wächst die Acidität mit abnehmender Zahl von sauerstoffgebundenen H-Atomen und zunehmender Zahl von wasserstofffreien O-Atomen (z. B. pK_S $HClO > HClO_2 > HClO_3 > HClO_4$; pK_S $H_4SiO_4 > H_3PO_4 > H_2SO_4 > HClO_4$; vgl. abweichendes Verhalten von Säuren wie $H_2PO(OH)$, $HPO(OH)_2$, $HCO(OH)$). Nach R. P. Bell gilt für die Acidität von $EO_m(OH)_n$ die Überschlagsregel:

$$pK_S = 8 - 5m\,,$$

wonach unabhängig von der Zahl n der OH-Gruppen für $m = 0$ die pK_S-Werte bei 8 (± 1) (schwache Säuren), für $m = 1$ bei 3 (± 1) (mittelstarke Säuren), für $m = 2$ bei -2(± 1) (starke Säuren) und für $m = 3$ bei -7 (± 1) (überaus starke Säuren) liegen (vgl. Tab. 33). Darüber hinaus sind die pK_S-Werte für die 2. bzw. 3. Säuredissoziationskonstante (pK_2 und pK_3) ca. 5 bzw. ca. 10 Einheiten positiver als der entsprechende Wert (pK_1) für die 1. Säuredissoziationskonstante (erster, zweiter, dritter Wert in Tab. 33 jeweils pK_1, pK_2, pK_3).

Die saure oder basische Wirkung einer Substanz ist keine gegebene Stoffeigenschaft, sondern – abgesehen von ihrer Konzentration (s. unten) – eine Funktion des Reaktionspartners. Säuren und Basen im absoluten Sinne gibt es also ebensowenig wie absolute

Tab. 33 pK_S-Werte für Elementsauerstoffsäuren $EO_m(OH)_n$.

m = 0		**m = 1**		**m = 1**		**m = 2**	
ClOH	7.5	ClO(OH)	1.9	$TeO(OH)_2$	2.5/7.7	$ClO_2(OH)$	−2.7
$Te(OH)_6$	7.7	$IO(OH)_5$	1.6/8.3	NO(OH)	3.3	$SO_2(OH)_2$	−3.0/2.0
$As(OH)_3$	9.2	$SO(OH)_2$	1.8/7.2	$PO(OH)_3$	2.2/7.2/12.3	$SeO_2(OH)_2$	−3.0/1.7
$Si(OH)_4$	9.5	$SeO(OH)_2$	2.6/8.3	$AsO(OH)_3$	2.2/6.9/11.5	$NO_2(OH)$	−1.4

Reduktions- und Oxidationsmittel (s. dort). So ist etwa NH_3 gegenüber HClO eine schwache, gegenüber HCl dagegen eine starke Base (kleine pK_S-Differenz von 1.7 im ersten, große von 16.3 im zweiten Fall). Häufig vermögen chemische Stoffe (so genannte „Ampholyte") sowohl als Säure als auch als Base zu wirken und zeigen mithin „*Säure-Base-Amphoterie*". Beispielsweise ist $H_2PO_4^-$ als amphoteres Ion gegenüber NH_3 eine Säure, gegenüber HNO_3 eine Base. Auch das zu H_3O^+ protonierbare bzw. zu OH^- deprotonierbare Wasser ist ein Ampholyt.

In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion H_3O^+, die stärkste Base das Hydroxid-Ion OH^-, da sich alle – gemäß ihrem pK_S-Wert – stärkeren Säuren und Basen praktisch quantitativ zu H_3O^+ bzw. OH^- umsetzen, z. B.

$$\begin{aligned} HClO_4 + H_2O &\rightleftarrows H_3O^+ + ClO_4^- \\ NH_2^- + H_2O &\rightleftarrows NH_3 + OH^- . \end{aligned}$$

Dementsprechend sind alle sehr starken Säuren und Basen in Wasser gleich stark; das Wasser übt durch die Bildung von H_3O^+- bzw. OH^--Ionen einen „*nivellierenden*" Effekt auf die Acidität sehr starker Säuren und Basen aus.

Die Unterschiede der Säurekonstanten sehr starker Säuren (entsprechendes gilt für sehr starke Basen) machen sich in geeigneten nichtwässrigen Lösungsmitteln bemerkbar. So sind etwa entsprechend der kleineren Neigung der Essigsäure ($CH_3COOH = HAc$) zur Aufnahme von Protonen (Bildung von H_2Ac^+) alle in Wasser sehr starken Säuren in HAc nur schwache, in ihrer Acidität deutlich voneinander verschiedene Säuren. In Ammoniak (sehr kleine Neigung zur Abgabe von Protonen unter Bildung von NH_2^-) sind andererseits alle in Wasser starken Basen nur schwach. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die relativen Aciditäten von Säuren etwas vom gewählten Reaktionsmedium abhängen.

3.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Brönsted'schen Acidität und Basizität

Allgemeines

Durch Veränderung der Konzentrationen der Säure-Base-Partner lässt sich – analog wie bei den Redoxsystemen (s. dort) – die Acidität bzw. Basizität eines Stoffs und damit seine Stellung in der Säure-Base-Reihe willkürlich ändern. Es gilt dafür eine, bereits an anderer Stelle erwähnte Beziehung (s. S. 199), welche der Nernst'schen Gleichung (s. dort) sehr ähnlich ist:

$$\boxed{pH = pK_S + \log \frac{c_{Base}}{c_{Säure}}} \qquad (8)$$

Hierin bedeutet pK_S den Säureexponenten („*protochemisches Normalpotential*"), c_{Base} bzw. $c_{Säure}$ die Konzentration (genauer: Aktivität) der Base bzw. ihrer korrespondierenden Säure und pH den bei dieser Konzentration resultierenden Wasserstoffionenexponenten („*protochemisches Potential*"). Bei den Einheiten der Konzentration der Säure-Base-Partner folgt aus der Gleichung (8): $pH = pK_S + \log 1 = pK_S + 0 = pK_S$, was der Definition des pK_S-Wertes entspricht.

Bei Kenntnis der pK_S-Werte und der Konzentration der Säure-Base-Partner lässt sich mittels (8) das unter den betreffenden Bedingungen gültige protochemische Potential berechnen. Beispielsweise ergibt sich für das Ammoniumsystem ($NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$) die Beziehung (25 °C; Wasser):

$$pH = 9.25 + \log \frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4^+}} .$$

Man kann demnach durch Vergrößerung (Verkleinerung) der Ammoniakkonzentration bzw. durch Verkleinerung (Vergrößerung) der Ammoniumkonzentration die Acidität des Ammoniums in Wasser nach Belieben erniedrigen (erhöhen).

So beträgt etwa das protochemische Potential (pH) von NH_4^+ in Wasser ($c_{NH_4^+} = 1$ mol/l) bei Verminderung der NH_3-Konzentration von 1 auf 0.1 mol/l nicht mehr $+9.25$, sondern $9.25-1.00 = 8.25$, entsprechend einer Erhöhung seiner Acidität.

Bei Kenntnis der pK_S-Werte von Säure-Base-Systemen kann man die Beziehung (8) zwischen pH und der Konzentration der Säure-Base-Partner umgekehrt auch dazu verwenden, um durch Messung der Konzentrationen c_{Base} und $c_{Säure}$ eines in kleiner Menge einer Lösung zugesetzten Säure-Base-Systems den pH-Wert der betreffenden Lösung zu ermitteln (vgl. Indikatoren und weiter unten).

Das protochemische Potential einer Säure in Abwesenheit der korrespondierenden Base ($c_{Base} = 0$) liegt nach (8) unendlich hoch ($\log 0 = -\infty$), das einer entsprechenden reinen Base unendlich niedrig ($\log \infty = +\infty$). Bringt man daher eine reine Säure mit einer reinen Base zusammen, so ist im ersten Moment das Potentialgefälle und damit die protomotorische Kraft unendlich groß. Sobald sich aber Spuren von korrespondierenden Säuren und Basen gebildet haben, nimmt das Reaktionspotential sofort endliche Werte an. Die Reaktion geht dann solange weiter, bis das Potential des Säure-Base-Systems I (pH_I) infolge der Abnahme der Konzentration der Säure I und der Zunahme der Konzentration der korrespondierenden Base I soweit gesenkt und das Potential des Systems II (pH_{II}) infolge Abnahme der Konzentration der Base II und Zunahme der Konzentration der Säure II soweit gestiegen ist, dass beide einander gleich ($pH_I = pH_{II}$) und die treibende Kraft ($\Delta pH = pH_I - pH_{II}$) dementsprechend gleich 0 geworden ist (vgl. hierzu die entsprechenden Verhältnisse bei Redoxreaktionen S. 231).

Ersetzt man in der für den Gleichgewichtszustand des Säure-Base-Vorgangs

$$Säure_I + Base_{II} \rightleftarrows Base_I + Säure_{II} \tag{9}$$

gültigen Beziehung $pH_I = pH_{II}$ (s. oben) die protochemischen Potentiale pH_I und pH_{II} der Teilvorgänge $Säure_I \rightleftarrows Base_I + Proton$ und $Säure_{II} \rightleftarrows Base_{II} + Proton$ durch die rechte Seite der Gleichung (8), so erhält man – nach einfacher Umformulierung – die Beziehung:

$$\Delta pK_S = -\log \left[\frac{c_{Base\,I} \cdot c_{Säure\,II}}{c_{Säure\,I} \cdot c_{Base\,II}} \right]_{Gleichgew.} = -\log K = pK\,. \tag{10}$$

Sie gestattet die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K einer Säure-Base-Gesamtreaktion ($K = c_{BaseI} \cdot c_{SäureII}/c_{SäureI} \cdot c_{BaseII}$) bzw. ihres pK_S-Werts aus der Differenz $\Delta pK_S = pK_{S,I} - pK_{S,II}$ von protochemischen Normalpotentialen (pK_S-Werten) der ihr zugrundeliegenden Säure-Base-Teilreaktionen ($pK_{S,I}$ bzw. $pK_{S,II}$ beziehen sich auf die pK_S-Werte des protonenabgebenden bzw. -aufnehmenden Systems).

Gemäß Gleichung (10) berechnen sich folgende Zusammenhänge zwischen ΔpK_S-Werten und prozentualem Umsatz von Säure I mit Base II (jeweils Konzentration 1 mol/l):

ΔpK_S	$+6$	$+4$	$+2$	0	-2	-4	-6	...
% Umsatz ca.	0.1	1	10	50	90	99	99.9	

Sie ermöglichen in einfacher Weise eine Vorhersage über *Art* und *Ausmaß* von Säure-Base-Reaktionen in Wasser. Dies sei anhand einiger Beispiele aufgezeigt:

Reaktionen wässriger Säuren mit Basen („*Neutralisation*", S. 209). Gemäß der Zusammenstellung verhält sich eine Säure gegenüber allen in der protochemischen Spannungsreihe um 2 Einheiten und mehr unter ihr stehenden Basen als starke bis sehr starke, gegenüber allen in der Spannungsreihe um 2 Einheiten und mehr über ihr stehenden Basen als schwache bis sehr schwache Säure und umgekehrt. Essigsäure ($pK_S = 4.75$) ist z. B. gegenüber Wasser ($pK_S = 0.00$) eine schwache Säure, wobei die Potentialdifferenz

von $\Delta pK_S = +4.75$ einer geringeren als 1 %igen Dissoziation der Essigsäure entspricht (vgl. hierzu Dissoziationsgrad von Säuren sowie Ostwald'sches Verdünnungsgesetz). Dagegen ist Essigsäure gegenüber wässerigem Ammoniak ($pK_S = 9.25$) eine sehr starke Säure, da die Potentialdifferenz ΔpK_S von -4.50 zwischen CH_3COOH und NH_3 zu einer über 99 %igen Reaktion („Neutralisation") beider Stoffe zu CH_3COO^- und NH_4^+ führt.

Ist das Kation bzw. Anion eines Salzes amphoter, so kann das betreffende Ion auch mit sich selbst unter Säure-Base-Disproportionierung reagieren, z. B.: $2\,Al(OH_2)_5(OH)^{2+} \rightleftarrows Al(OH_2)_6^{3+} + Al(OH_2)_4(OH)_2^+$ bzw. $2\,H_2PO_4^- \rightleftarrows H_3PO_4 + HPO_4^{2-}$. Da jedoch der pK_S-Wert der $(n+1)$-ten Dissoziationskonstante einer Säure (pK_{n+1}) immer um mehrere Einheiten größer ist als der pK_S-Wert der n-ten Dissoziationskonstante (pK_n), die Differenz $\Delta pK_S = pK_{n+1} - pK_n$ beider pK_S-Werte also mehrere (positive) Einheiten beträgt (im Falle von H_nEO_m ca. 5 Einheiten; S. 239), liegt das Säure-Base-Disproportionierungsgleichgewicht weitgehend auf der linken Seite, d. h. die Reaktion mehrwertiger Säuren erfolgt immer im Sinne einer Komproportionierung der höheren und niederen zu der mittleren Aciditätsstufe. Dementsprechend sind Hydrogencarbonate HCO_3^- ($\Delta pK_S = 3.98$), Hydrogensulfate HSO_4^- ($\Delta pK_S = 5.0$) sowie Hydrogen- und Dihydrogenphosphate HPO_4^{2-} und $H_2PO_4^-$ (ΔpK_S ca. 5.1) zu weniger als 1 %, Hydrogensulfide SH^- ($\Delta pK_S = 5.9$) und Hydroxide ($\Delta pK_S = 15$) praktisch überhaupt nicht in die höhere und niedere Säurestufe disproportioniert. Die Titration einer mehrwertigen Säure mit einer Base verläuft demnach stufenweise. (Liegt der pK_S-Wert des amphoteren Ions unterhalb 0.00 (oberhalb von 14.00), so wirkt dieses gemäß oben Besprochenem gegenüber Wasser als Säure (Base).)

Reaktion von Salzen in Wasser („*Hydrolyse*"; S. 207). Eine wässrige Salzlösung reagiert sauer (basisch), wenn sich die Kationsäure B^+ eines Salzes mit Wasser weitgehender (unvollständiger) unter H_3O^+-Bildung umsetzt als die Anionbase unter Bildung von OH^- (z. B. saure Reaktion im Falle von NH_4Cl, basische Reaktion im Falle von NaAc). Sind die Salzionen B^+ bzw. A^- überaus schwache Säuren bzw. Basen wie im Falle von NaCl, so reagiert die Salzlösung neutral. Die pH-Werte wässeriger Salzlösungen lassen sich im Einzelnen nach den bereits auf S. 208 abgeleiteten Formeln berechnen. Alle Anionbasen A^- reagieren bei Standardbedingungen praktisch vollständig gemäß $A^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA$, wenn die pK_S-Werte der zu A^- korrespondierenden Säuren HA um einige Einheiten positiver sind als 14.00 ($= pK_S$ des Systems $H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$). Dementsprechend sind Salze wie $Na^+NH_2^-$ oder Na^+H^- ($pK_S(NH_3) = 23$; $pK_S(H_2) = 39$) wasserunbeständig und zersetzen sich zu NH_3 bzw. H_2 sowie Natronlauge. Ist demgegenüber der pK_S-Wert der korrespondierenden Säure des Anions A^- um einige Einheiten weniger positiv als 14.00, so erfolgt praktisch keine Reaktion in der angegebenen Weise. Zum Beispiel sind Salze wie Na^+CN^- oder Na^+Ac^- ($pK_S(HCN) = 9.21$; $pK_S(HAc) = 4.75$; weitere Beispiele vgl. Tab. 32) wasserbeständig und „hydrolysieren" nur zu rund 1 % bzw. 0.001 %. In analoger Weise setzen sich die Kationsäuren B^+, deren pK_S-Werte um einige Einheiten negativer (weniger negativ) sind als 0.00 ($= pK_S$ des Systems $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$), bei Standardbedingungen praktisch vollständig (praktisch nicht) mit Wasser unter Protonenübertragung um. Dementsprechend ist das Salz $H_2F^+ClO_4^-$ ($pK_S(H_2F^+) = -6$) wasserunbeständig ($H_2F^+ + H_2O \rightleftarrows HF + H_3O^+$), das Salz $NH_4^+ClO_4^-$ bzw. das Salz Na^+Cl^- ($pK_S(NH_4^+) = 9.25$; $pK_S(Na(OH_2)_6^+) =$ sehr groß) wasserbeständig (nur ca. 0.001 %ige Reaktion gemäß $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ bzw. keine Reaktion gemäß $Na(OH_2)_6^+ + H_2O \rightleftarrows Na(OH_2)_5OH + H_3O^+$; weitere Beispiele vgl. Tab. 32).

Zersetzung von Salzen. Liegen die pK_S-Werte beider Ionen eines Salzes B^+A^- innerhalb des Bereichs 0 bis 14, sodass also sowohl die Kationsäure B^+ als auch die Anionsäure A^- (praktisch) wasserbeständig ist, so beobachtet man eine mehr oder minder starke Zersetzung des Salzes durch Reaktion der Salzionen untereinander, je nachdem, ob der pK_S-Wert von B^+ weniger positiv oder positiver ist als der pK_S-Wert der zu A^- korrespondierenden Säure. Dementsprechend sind unter den Ammoniumverbindungen $NH_4^+A^-$ ($pK_S(NH_4^+) = 9.25$) in Wasser das Sulfid $(NH_4)_2S$ ($pK_S(SH^-) = 12.89$) zu ca. 99 %, das Carbonat $(NH_4)_2CO_3$ ($pK_S(HCO_3^-) = 10.33$) zu rund 75 %, das Cyanid NH_4CN ($pK_S(HCN) = 9.21$) zu rund 50 %, das Hydrogensulfid NH_4SH ($pK_S(H_2S) = 6.99$) zu 6 % und das Acetat NH_4Ac ($pK_S(HAc) = 4.75$) zu < 1 % gemäß $NH_4^+A^- \rightleftarrows NH_3 + HA$ zerfallen.

Sehr starke Säuren und Supersäuren[24]

Die Acidität nicht allzu konzentrierter wässeriger Säurelösungen, d. h. die Protonenaktivität a_{H^+} derartiger Lösungen geht auf die gebildeten, ihrerseits hydratisierten Oxonium-Ionen H_3O^+ zurück (vgl. S. 531). Demgemäß kann a_{H^+} in verdünnten wässrigen Lösungen gleich der Oxoniumionen-Aktivität $a_{H_3O^+}$, in sehr verdünnten wässrigen Lösungen gleich der Oxoniumionen-Konzentration $c_{H_3O^+}$ gesetzt werden, womit für den als negativen Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität definierten pH-Wert ($pH = -\log a_{H^+}$) die Beziehung $pH = -\log a_{H_3O^+}$ (verdünnte Lösung) und $pH = -\log c_{H_3O^+}$ (sehr verdünnte Lösung) gelten.

In wässrigen Lösungen wachsender Säurekonzentration, d.h. in Lösungen sinkenden Wassergehalts nimmt zunächst die Hydratation der Oxonium-Ionen, dann – bei gleichzeitiger Zunahme der Menge an undissoziierter Säure – die Konzentration der Oxonium-Ionen ab. Die Acidität konzentrierter wässeriger Säurelösungen geht also nicht auf die vollständig hydratisierten H_3O^+-Ionen, sondern auf teilweise- oder nicht-hydratisierte Oxonium-Ionen bzw. auf undissoziierte Säuremoleküle zurück. Der pH-Wert ($pH = -\log a_{H^+}$) der betreffenden Lösungen kann somit nicht mehr durch den negativen Logarithmus der Aktivität (hydratisierter) H_3O^+-Ionen beschrieben werden. So müsste etwa der pH-Wert einer Mischung von – in Wasser vollständig dissoziierter – Schwefelsäure und Wasser mit wachsender Schwefelsäure-Konzentration im Bereich äquimolekularer Zusammensetzung ein Maximum durchlaufen, würde man $-\log a_{H_3O^+}$ zum Maß der Acidität der Schwefelsäurelösung machen. Tatsächlich nimmt jedoch die (z.B. durch Indikatoren bestimmbare) Acidität mit zunehmender H_2SO_4-Konzentration stetig zu. Entsprechende Überlegungen gelten für die Basizität wässeriger Baselösungen, die – falls verdünnte Baselösungen vorliegen – auf hydratisierte Hydroxid-Ionen OH^- bzw. – falls konzentrierte Baselösungen betrachtet werden – auf teilweise oder nicht-hydratisierte OH^--Ionen bzw. auf die gelöste Base selbst zurückgeht.

Man betrachtet im Allgemeinen wässerige Säure- bzw. Baselösungen als verdünnt, wenn die Konzentration der Säure oder Base 1 mol pro Liter nicht überschreitet. Der „*normale*" pH-Bereich, d.h. der durch die Beziehung $pH = -\log a_{H_3O^+}$ beschreibbare Bereich – erstreckt sich mithin für wässrige Säure-Base-Systeme von $pH = 0$ bis $pH = pK_W$ ($K_W = 10^{-14}$ = Ionenprodukt des Wassers): $\Delta pH = \Delta pK_W$ (entsprechend gilt für andere protonenaktive Systeme $2HA \rightleftarrows H_2A^+ + A^-$: $\Delta pH = \Delta pK_{HA}$). Lösungen, deren pH-Wert < 0 (> 14) ist, werden als „*übersauer*" („*überbasisch*") bezeichnet. Sehr starke Säuren ($pK_S < 0$; z.B. $HClO_4$) bzw. sehr starke Basen ($pK_S > 14$, d.h. $pK_B < 14$; z.B. O^{2-}) liegen innerhalb des gesamten normalen pH-Bereichs in Wasser nur in deprotonierter bzw. nur in protonierter, sehr schwache Säuren ($pK_S > 14$; z.B. NH_3) bzw. sehr schwache Basen ($pK_S < 0$, d.h. $pK_B > 14$; z.B. HF) nur in unveränderter Form vor.

Die Messung der Acidität konzentrierter Lösungen sehr starker Säuren, die erstmals durch L.P. Hammett im Jahre 1930 durchgeführt wurde, kann mittels schwacher bis überaus schwacher Indikatorbasen In erfolgen (z.B. Nitroaniline, aromatische Nitroverbindungen), welche in der betreffenden Säurelösung nur teilweise protoniert werden. Bei Kenntnis des pK_S-Werts des Indikatorsystems ($InH^+ \rightleftarrows In + H^+$) lässt sich dann über die Beziehung (8) nach Einsetzen der auf spektroskopischem Wege bestimmten Konzentration c_{In} und c_{InH^+} der Indikatorbase In und ihrer korrespondierenden Säure InH^+ die Acidität der Lösung berechnen. Da wegen der hohen Säurekonzentration mit Aktivitäten $a = y \cdot c$ gerechnet werden muss (y = Aktivitätskoeffizient, s. dort) und die Beziehung (8) mithin $pH = pK_S + \log a_{In}/a_{InH^+} = pK_S + \log c_{In}/c_{InH^+} + \log y_{In}/y_{InH^+}$ lautet, erhält man allerdings nach Einsetzen der experimentell ermittelten wahren Konzentrationen c_{In} und c_{InH^+} nicht den pH-Wert selbst, sondern gemäß der unter diesen Bedingungen gültigen „*Hammet'schen Aciditätsfunktion*"

$$H_0 = pK_{S,In} + \log c_{In}/c_{InH^+} \tag{11}$$

den Hammet'schen H_0-Wert, der seinerseits ein Maß für den pH-Wert ist ($H_0 = pH - \log y_{In}/y_{InH^+} = -\log a_{H^+} \cdot y_{In}/y_{InH^+}$)[27].

Die H_0-Werte werden im einzelnen wie folgt ermittelt: Zunächst errechnet man mittels (11) nach Einsetzen der spektroskopisch bestimmten Konzentrationen c_{In} sowie c_{InH^+} eines noch relativ basischen, in einer verdünnten Säure gelösten Indikators sowie des konventionell bestimmten pH-Werts der Säurelösung den pK_S-Wert des betreffenden Indikators (für verdünnte Säurelösungen gilt: $H_0 \approx pH$[27]). Mit diesem Indikator bekannten pK_S-Werts bestimmt man dann, wie oben beschrieben, den H_0-Wert einer konzentrierteren Lösung der betreffenden Säure. Die konzentriertere Säurelösung dient anschließend wieder zur Ermittlung des pK_S-Werts eines weniger basischen Indikators mittels der Beziehung (11) usf.

[27] Man nimmt an, dass der Quotient y_{In}/y_{InH^+} in einer gegebenen Säurelösung für alle ungeladenen Basen gleich ist. Dieser Sachverhalt ist für verdünnte Lösungen experimentell bewiesen, für welche Aktivitätskoeffizienten nur eine Funktion der Ionenstärke sind (s. dort). Er trifft wohl näherungsweise auch für konzentrierte Lösungen zu, falls gleich geladene – und zudem ähnlich strukturierte – Basen betrachtet werden. Das Aciditätsmaß H_0 unterscheidet sich dann für alle derartigen Basen nur um einen Betrag $\log y_{In}/y_{InH^+}$ vom pH-Wert. Für negativ geladene Basen In^- ($HIn \rightleftarrows In^- + H^+$) verliert die H_0-Funktion naturgemäß ihre Bedeutung. Die Acidität wird hier durch eine entsprechende H_--Funktion definiert: $H_- = pK_{S,In^-} + \log c_{In^-}/c_{HIn}$ mit $H_- = -\log a_{H^+} \cdot y_{In^-}/y_{HIn}$. Die Größe des Quotienten y_{In}/y_{InH^+} hängt in jedem Falle von der Säurekonzentration ab, sie nähert sich mit zunehmender Säureverdünnung dem Wert 1.

Wie sich im Einzelnen ergab, weisen wässrige Lösungen starker Säuren bis zu einer Konzentration von etwa 8 mol/l sehr ähnliche – und mithin vom Säureanion unabhängige – H_0-Werte auf. Bei weiterer Konzentrierung steigen dann die H_0-Werte in Abhängigkeit von der Säure verschieden stark an und betragen z. B. im Falle von Schwefelsäure/Wasser-Gemischen (in Klammern jeweils das Verhältnis mol H_2SO_4/mol H_2O): − 2.5 (0.1/0.9; $c_{H_2SO_4}$ ca. 8 mol/l); − 4.9 (0.2/0.8); − 6.8 (0.4/0.6); − 8.5 (0.6/0.4); − 9.8 (0.8/0.2); − 11.9 (1.0/0.0; reine Schwefelsäure). Mit $H_0 = -11.9$ ist reine Schwefelsäure näherungsweise 1000000000000 mal (1 Billion mal) saurer als wässrige 1-molare Schwefelsäure. Weniger sauer als reine Schwefelsäure ist Salpetersäure HNO_3 (H_0 ca. − 6), Phosphorsäure H_3PO_4 (H_0 ca. − 5) bzw. Essigsäure CH_3CO_2H (H_0 ca. − 2). In ihrer Acidität übertroffen wird reine Schwefelsäure demgegenüber von völlig wasserfreiem *Fluorwasserstoff* (H_0 ca. − 15), von reiner Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ (H_0 ca. − 14.8), Fluoroschwefelsäure HSO_3F (H_0 ca. − 15.1) bzw. Perchlorsäure $HClO_4$ ($H_0 < -15$; bereits Spuren von Wasser erniedrigen den H_0-Wert). Man nennt letztere Systeme, welche sogar saurer als 100%ige Schwefelsäure sind, **„Supersäuren“**.

Eine Aciditätserhöhung von reiner, in geringem Umfang autoprotolytisch dissoziierter Schwefelsäure,

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

($pK_{H_2SO_4} = -2.9$), also die Überführung der starken Säure H_2SO_4 in eine Supersäure, lässt sich durch Zugabe der extrem starken Brönsted-Säuren $H_2S_2O_7$ oder HSO_3F (s. oben) bewirken. Diese Säuren vermögen H_2SO_4 zu protonieren und somit die Konzentration der (u. a.) für die Säurewirkung von Schwefelsäure verantwortlichen $H_3SO_4^+$-Kationen zu steigern (Aciditätszunahme von $H_0 = -12$ (reine H_2SO_4) bis $H_0 = -15$ (reine $H_2S_2O_7$ bzw. HSO_3F)).

Eine entsprechende Aciditätserhöhung von ebenfalls autoprotolytisch dissoziierter Fluoroschwefelsäure oder flüssigem Fluorwasserstoff

$$2HSO_3F \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + SO_3F^- \qquad \text{oder} \qquad 2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^-$$

scheitert am Fehlen geeigneter superstarker Brönstedsäuren zur Protonierung. Eine Aciditätssteigerung kann aber durch Zugabe sehr starker Lewis-Säuren wie SO_3, BF_3, AsF_5, SbF_5 erfolgen, welche durch Adduktbildung mit den sehr schwachen Lewis-Basen SO_3F^- oder F^- die Konzentration letzterer Teilchen erniedrigen und damit die Konzentration der für den sauren Charakter von Fluoroschwefelsäure bzw. Fluorwasserstoff verantwortlichen $H_2SO_3F^+$- bzw. H_2F^+-Kationen erhöhen (da das Produkt $c_{H_2A^+} \cdot c_{A^-}$ eine Konstante ist, bedingt eine Abnahme von A^- eine Zunahme von H_2A^+). Besonders drastisch steigert Antimonpentafluorid – eine flüssige, gut handhabbare Verbindung – die Acidität von HSO_3F bzw. HF (SbF_5/HSO_3F- bzw. SbF_5/HF-Mischungen werden auch als *„magische Säure“* bezeichnet). Da einem Gemisch von HSO_3F mit 25 mol-% SbF_5 ein H_0-Wert von − 21.5 zukommt, ist es ca. 10^{10} mal (10 Milliarden mal) saurer als reine Schwefelsäure und ca. 10^{22} mal (10 Trilliarden mal) saurer als eine wässrige 1-molare Schwefelsäure. Noch saurer sind Mischungen von HF und AsF_5 bzw. SbF_5. So beträgt etwa der H_0-Wert von HF (fl) mit nur 0.6 mol % SbF_5 bereits − 21.1. Eine entsprechend hohe Acidität kommt der *„Carbaboransäure“* $H(CHB_{11}Cl_{11})$ zu (vgl. S. 1090), die zudem – anders als die oben erwähnten Säuren – als reine Festsubstanz isolierbar ist.

Supersäuren vermögen als extrem starke Säuren überaus schwache Basen zu protonieren und führen beispielsweise Kohlensäure $CO(OH)_2$ in $C(OH)_3^+$, Ameisensäure $HCO(OH)$ in $HC(OH)_2^+$, Formaldehyd H_2CO in $H_2C(OH)^+$, Fluorbenzol C_6H_5F in $C_6H_6F^+$ bzw. Fulleren C_{60} in $C_{60}H^+$ über. Selbst Wasserstoff kann – wenn auch in sehr geringem Ausmaß – protoniert werden, wie aus der Bildung von HD beim Durchleiten von D_2 durch eine protonenhaltige Supersäure H_2A^+ folgt ($D_2 + H_2A^+ \rightleftarrows D_2H^+ + HA \rightleftarrows DH + HDA^+$). Supersäuren sind sogar befähigt, eine Hydrid-Abspaltung zu erzwingen ($H^- + H^+ \rightarrow H_2$), selbst wenn der Wasserstoff wie im Falle der Kohlenwasserstoffe praktisch keinen Hydridcharakter aufweist (z. B. $(CH_3)_3CH + H_2A^+ \rightarrow (CH_3)_3C^+ + H_2 + HA$).

Andererseits sind die korrespondierenden Basen der Supersäuren als extrem schwache Basen auch gegen starke Säuren stabil. Zum Beispiel ist das blaue, sehr Lewis-saure Diiod-Kation I_2^+ in Anwesenheit von SO_3F^- existenzfähig (vgl. Halogen- und Chalkogen-Kationen bzw. schwach koodinierende Anionen, S. 443, 554, 622, 256).

3.3 Stärke und Weichheit von Lewis-Säuren und -Basen[28]

3.3.1 Das HSAB-Prinzip

Allgemeines

Es läge nahe, auch die Lewis-Säuren und -Basen wie die Brönsted-Säuren und -Basen (vgl. voranstehenden Abschnitt) gemäß ihrer Stärke in eine Aciditäts- bzw. Basizitäts-Reihe einzuordnen und anzunehmen, dass ein gemäß

$$S + :B \rightleftarrows S:B \qquad (12)$$

gebildeter Lewis-Säure-Base-Komplex S : B eine umso größere, durch eine Komplexbildungskonstante quantitativ erfassbare Stabilität besitze, je höher die Acidität der Lewis-Säure S und die Basizität der Lewis-Base :B sei. Es zeigt sich aber, dass eine eindeutige Einordnung in solche Reihen nicht möglich ist. So bildet z. B. die Lewis-Säure BF_3 mit der Lewis-Base $:OR_2$ ($R = CH_3$) einen stabileren, mit der Lewis-Base $:SR_2$ dagegen umgekehrt einen instabileren Komplex als die Lewis-Säure BH_3. Um dieser Sachlage Rechnung zu tragen, hat der amerikanische Chemiker R. G. Pearson 1963 vorgeschlagen, zwischen „*harten*" (schwerer polarisierbaren) und „*weichen*" (leichter polarisierbaren) Lewis-Säuren und -Basen zu unterscheiden, wobei vergleichsweise *stabilere Säure-Base-Komplexe aus der Kombination von harten Säuren und harten Basen bzw. von weichen Säuren und weichen Basen* resultieren, während die Kombination von harten Säuren mit weichen Basen bzw. von weichen Säuren mit harten Basen weniger bevorzugt ist („***p**rinciple of **h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases*"; **HSAB-Prinzip**): z. B. $F_3B + :OR_2 \rightarrow F_3B:OR_2$ (hart/hart); $H_3B + :SR_2 \rightarrow H_3B:SR_2$ (weich/weich). Die Bindung zwischen harten Säuren und Basen (z. B. $F^-Ca^{++}F^-$) hat häufig mehr ionischen, zwischen weichen Säuren und Basen (z. B. I—Hg—I) mehr kovalenten Charakter.

Die *Akzeptoratome* der typischen **harten Säuren** weisen eine kleine räumliche Ausdehnung, eine hohe positive Ladung und keine d-Elektronen in der äußeren Schale auf, wogegen die Akzeptoratome der typischen **weichen Säuren** eine große räumliche Ausdehnung, eine kleinere positive Ladung und d-Elektronen in der äußeren Schale besitzen. Demgemäß zählt man alle Kationen mit abgeschlossener s^2p^6-Edelgasschale („A-Kationen") zu den mehr oder minder harten Säuren und alle Kationen ohne Edelgaskonfiguration („B-Kationen") zu den mehr oder minder weichen Säuren, z. B.:

harte Lewis-Säuren (u. a.)					*weiche Lewis-Säuren* (u. a.)					
H^+										
Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	...	...	Ni^{2+}	Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{2+}	...
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	...	...	Pd^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}	...
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	...	...	Pt^{2+}	Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	Pb^{2+}	...
⋮	⋮	⋮	⋮								

[28] **Literatur.** R. G. Pearson: „*Hard and Soft Acids and Bases*", Survey Progr. Chem. **5** (1969) 1–52; „*Hard and Soft Acids and Bases – the Evolution of a Chemical Concept*", Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 403–425; H. Werner: „*Harte und weiche Säuren und Basen*", Chemie in unserer Zeit **1** (1967) 135–139; R. G. Pearson (Hrsg.): „*Hard and Soft Bases and Acids*", Dowdon/Hutchinson/Ross, Stroudsburg (Pa), 1973; R. J. Gillespie: „*Proton Acids, Lewis Acids, Hard Acids, Soft Acids and Superacids*" in E. F. Caldin, V. Gold: „*Proton Transfer Reactions*", Chapman and Hall, London 1975; W. B. Jensen: „*The Lewis Acid-Base Concepts*". Wiley, New York 1980.

Je größer und weniger positiv dabei ein Akzeptorion ist, desto geringer ist seine „Härte" bzw. desto größer seine „Weichheit".

So werden gleichgeladene harte bzw. weiche Akzeptorionen innerhalb einer Elementgruppe von oben nach unten – also mit zunehmendem Radius – weicher (z. B. abnehmende Härte: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$; zunehmende Weichheit: $Cu^+ < Ag^+ < Au^+$ bzw. $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$). Andererseits wirken harte Akzeptorionen innerhalb einer Elementperiode von links nach rechts – also mit wachsender Ladung – zunehmend härter (z. B. $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < Si^{4+}$). Aus entsprechenden Gründen ist, auf das gleiche Element bezogen, ein Akzeptorion im Allgemeinen um so weicher je niedriger seine Oxidationsstufe ist (z. B. $Cu^+ > Cu^{2+}$; $Fe^0 > Fe^{2+} > Fe^{3+}$; $Ni^0 > Ni^{2+} > Ni^{4+}$; $RS^+ > RSO^+ > RSO_2^+$ (R = anorganischer oder organischer Rest)). Die größeren und einfach geladenen harten Metallkationen (z. B. Cs^+) bzw. die kleineren und zweifach geladenen weichen Metallkationen (z. B. Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) sind als Grenzfälle zu betrachten und zwischen den typischen harten und weichen Säuren einzureihen. Kleinere dreiwertige Kationen mit weniger als 10d-Elektronen wirken häufig bereits als harte Säuren (z. B. Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ln^{3+}, An^{3+}). Ausnahmen werden für große Ionen mit 10 äußeren d-Elektronen beobachtet: Hg^{2+} ist weicher als Hg_2^{2+}, Tl^{3+} weicher als Tl^+.

Neben der Größe und Ladung eines Akzeptoratoms bestimmen naturgemäß dessen Liganden seine Härte bzw. Weichheit: je mehr negative Ladungsanteile die Liganden auf das Lewis-saure Zentrum übertragen, desto kleiner wird dessen nach außen wirksame positive Ladung, was gemäß dem oben Besprochenen zu einer Abnahme seiner Härte (Zunahme seiner Weichheit) führen muss. So wirkt beispielsweise das Bor in der Lewis-Säure BH_3 ($= B^{3+} + 3H^-$) zum Unterschied vom Bor der harten Säure BF_3 ($= B^{3+} + 3F^-$) bereits als weiches Akzeptor-Zentrum, weil die Liganden H^- ihre negative Ladung (anders als die elektronegativen Liganden F^-) weitgehend auf das Bor-Kation übertragen, so dass dieses praktisch neutral und – als Folge hiervon – weich wird (**„synergetischer Effekt"**[29]). Demgemäß bildet die weiche Base CO zwar mit BH_3, nicht dagegen mit BF_3 einen Komplex (vgl. auch die oben erwähnten Umsetzungen von BH_3 und BF_3 mit OR_2 und SR_2).

Die *Donatoratome* der **Basen** sind im Allgemeinen umso *härter* (bzw. umso *weniger weich*), je kleiner (z. B. $S^{2-} < I^-$), je elektronegativer (z. B. $Cl^- > S^{2-}$) und je höher oxidiert sie sind (z. B. $SO_3^{2-} > S^{2-}$). Geordnet nach abnehmender Härte resultiert für einige wichtige Donatoratome in nicht allzu hoher Oxidationsstufe folgende Reihe:

Donatoratome E in Lewis-Basen E^{n-} *oder* ER_n

härter $\underbrace{F > O}_{\text{harte}} \gg \underbrace{N,\ Cl}_{\text{mittelharte}} > \underbrace{Br, H > S, C > I, Se > P, Te > As > Sb}_{\text{weiche Lewis-Basen}}$ *weicher*

Die Ladung hat in der Regel keinen deutlichen Einfluss auf den harten bzw. weichen Charakter einer Base (z. B. $O^{2-} \approx OH^- \approx H_2O$; $S^{2-} \approx SH^-$). Auch der Einfluss unterschiedlicher Substitution bleibt meist klein (z. B. $PR_3 \approx P(OR)_3$ (R = organischer Rest)). Demgegenüber nimmt die Härte mit zunehmendem Durchmesser einen oxid-haltigen Lewis-Base ab (z. B. $O^{2-} > SO_4^{2-}$).

Anwendungen

Mittels des empirischen Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip) lässt sich in vielen Fällen die **Stabilität von Komplexen** qualitativ richtig beurteilen. So kann etwa der bekannte Befund, dass Metallionen wie Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} in der Natur vielfach als Oxide, Carbonate bzw. Sulfate und Metallionen wie Cu^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} demgegenüber als Sulfide vorkommen, damit erklärt werden, dass erstere Ionen als harte Säuren wirken und deshalb die harte Base O^{2-} (bzw. Oxid-haltige Anionen wie CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) bevorzugen, während sich letztere Ionen als weiche Säuren lieber mit der weichen Base S^{2-} verbinden. In analoger Weise lässt sich die Tatsache, dass hohe Oxidationsstufen der Elemente vielfach nur in ihren Fluor- und Sauerstoffderivaten anzutreffen sind (z. B. SF_6, IF_7, PtF_6, CuF_4^-, ClO_4^-, XeO_6^{4-}, MnO_4^-, OsO_4) darauf zurückführen, dass hochgeladene und deshalb als sehr harte Säuren wirkende Elementkationen (z. B. S^{6+}, I^{7+}, Pt^{6+}, Cu^{3+}, Cl^{7+}, Xe^{8+}, Mn^{7+}, Os^{8+}) bevorzugt die härtesten Basen (F^-, O^{2-}) koordinieren. Umgekehrt werden die als weiche Säuren wirkenden Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen besonders durch weiche Basen wie CO, CN^-, PR_3 usw. stabilisiert (z. B. Bildung von $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_4^{2-}$, $Cr(CN)_6^{6-}$, $Pt(PR_3)_4$).

[29] synergein (griech.) = zusammenbinden.

Aus dem HSAB-Prinzip folgt weiterhin, dass **doppelte Lewis-Säure-Base-Umsetzungen** des Typs

$$S:B + S':B' \rightleftarrows S:B' + S':B \tag{13}$$

bevorzugt so ablaufen, dass sich jeweils Säure-Base-Adduktpaare (S : B und S′ : B′ bzw. S : B′ und S′ : B) mit vergleichbar harten und weichen Säure- und Basepartnern (S bzw. S′; B bzw. B′) bilden. Dieser Sachverhalt erklärt viele Reaktionen, die unter Komplex- bzw. Niederschlagsbildung (Bildung von Polynuklearkomplexen) erfolgen. So verdrängt etwa die weichere Base NH_3 die härtere Base H_2O in Komplexionen $M(OH_2)_n^{m+}$, in welchen M^{m+} als weiche Säure wirkt, zum Beispiel: $[Cu(OH_2)_4]^{2+} + 4\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O$. Kationen, die wie Ca^{2+} oder Al^{3+} als harte Säuren wirken, liegen demgegenüber auch in wässerigem Ammoniak in Form ihrer Hydrate bzw. – als Folge der Brönsted'schen Basewirkung von Ammoniak – in Form ihrer Hydroxide vor. Eine Verdrängung des harten Wassers ist in diesen Fällen aber vielfach durch die noch härtere Base Fluorid F^- möglich. So setzen sich etwa die in wässeriger Lösung vorliegenden Aquakomplexe der sehr harten Säuren Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+} und Ca^{2+} mit überschüssigem F^- gemäß (13) unter Bildung der schwer löslichen Salze LiF und CaF_2 bzw. der löslichen Komplexionen BeF_4^{2-} und MgF_4^{2-} um.

Außer über Komplex- und Niederschlagsbildung ermöglicht das HSAB-Prinzip in vielen Fällen qualitative Vorhersagen über **Energie- und Geschwindigkeitsverhältnisse** chemischer Reaktionen. So wäre etwa zu erwarten, dass bei der Hydrolyse von Natriumhydrid NaH *mehr Energie freigesetzt* wird als bei der Hydrolyse von Kupferhydrid CuH: $MH + H_{aq}^+ \rightarrow M_{aq}^+ + H_2$. Denn die Verdrängung der weichen Base H^- durch die harte Base H_2O erfolgt im ersteren Falle an einem harten Zentrum (Na^+), in letzterem Falle an einem weichen Zentrum (Cu^+) und führt mithin einmal zu einer günstigeren, einmal zu einer ungünstigeren Säure-Base-Kombination. Tatsächlich verläuft die NaH-Hydrolyse exotherm, die CuH-Hydrolyse endotherm. Der aus dem HSAB-Prinzip abzuleitende Sachverhalt, dass sich die weiche Base H^- lieber mit der weichen Säure Cu^+ als mit der harten Säure Na^+ verbindet, bedeutet natürlich nicht, dass CuH bezüglich eines Zerfalls in die Elemente stabiler als NaH ist. Denn für den Zerfall der Metallhydride in M_x und H_2 sind die Energien der homolytischen Dissoziation von MH in M und H sowie der Assoziation von M zu M_x und H zu H_2, nicht dagegen die Energie der heterolytischen Dissoziation von MH in M^+ und H^- maßgebend. Tatsächlich ist CuH eine endotherme, NaH eine exotherme Verbindung. – Bezüglich der Anwendung des HSAB-Prinzips auf *Reaktionsgeschwindigkeiten* vgl. S. 395.)

Neben der *Härte* und *Weichheit* spielt natürlich auch die **Stärke der Lewis-Säuren und -Basen** eine entscheidende – und in einigen Fällen sogar dominierende – Rolle für die Stabilität eines Säure-Base-Addukts. So vereinigen sich etwa H^+ (harte Säure) und H^- (weiche Base) miteinander zu einem beachtlich stabilen Komplex H_2 (Abgabe von 1675 kJ/mol), weil H^+ eine sehr starke Säure und H^- eine sehr starke Base ist. Dabei wirken Elemente in einer Verbindung um so stärker sauer, je positiver und je kleiner sie sind und um so stärker basisch, je negativer und größer sie sind. Zum Beispiel nimmt die Säurestärke des Aluminiums in der Reihe $AlCl_3 < AlCl_2^+ < AlCl^{2+} < Al^{3+}$, die Basestärke des Sauerstoffs in der Reihe $H_2O < OH^- < O^{2-}$ zu. Die relative Stärke von Lewis-Säuren mit nur einer Elektronenpaarlücke (z. B. $Al(OH_2)_5^{3+}$, $B(OH)_3$, SO_3, H^+) lässt sich hierbei näherungsweise aus der Stärke der sich unter Wasseraddition an diese Lewis-Säuren bildenden Brönsted-Säuren (z. B. $Al(OH_2)_6^{3+}$ $B(OH)_3(OH_2)$, H_2SO_4, H_3O^+) abschätzen, während die Stärke von Lewis-Basen aus der Stärke der mit ihnen identischen Brönsted-Basen hervorgeht. Demgemäß stellen z. B. viele Metallkationen M^{p+} schwache und SO_3 bzw. H^+ sehr starke Lewis-Säuren dar, da Hydrate $M(OH_2)_n^{p+}$ als schwache, H_2SO_4 bzw. H_3O^+ als starke Brönsted-Säuren wirken. Beispiele für schwache Lewis-Basen sind Cl^-, PR_3, CN^-, CO Beispiele für starke Lewis-Basen H^-, OH^-, S^{2-}.

Erst bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Stärke und der Weichheit bzw. Härte lassen sich Lewis-Säure-Base-Beziehungen angenähert richtig beurteilen. Setzt sich dabei der Säure-Base-Komplex wie im Falle der Hydrate oder Ammoniakate niedrig geladener Ionen oder der Wasserstoffbrücken-Addukte (s. dort) aus schwachen Säuren und Basen zusammen, so tritt verständlicherweise das HSAB-Prinzip besonders deutlich zutage; denn es bestimmt unter diesen Bedingungen allein die Stabilität eines Säure-Base-Addukts, d. h. die Gleichgewichtslage der Reaktion (12). Während im Bereich der schwachen Säuren und Basen Kombinationen aus harten (weichen) Säuren und weichen (harten) Basen ohne Wechselwirkung bleiben, führt praktisch jede Kombination von starken Säuren und Basen zu einem stabilen Säure-Base-Komplex. Das HSAB-Prinzip ist aber nach wie vor selektiv wirksam und bestimmt die Gleichgewichtslage der Reaktion (13): bevorzugt bilden sich die Kombinationspaare $S_{hart} : B_{hart}$ und $S_{weich} : B_{weich}$. So stellen beispielsweise Al_2S_3 und HgO sehr stabile Addukte der starken Säure Al^{3+} (hart) bzw. Hg^{2+} (weich) mit der starken Base S^{2-} (weich) bzw. O^{2-} (hart) dar, reagieren aber miteinander zu Al_2O_3 und HgS (Abgabe von über 850 kJ/mol).

Da sich die Härte oder Weichheit von Lewis-Säuren oder -Basen nicht theoretisch, sondern nur empirisch erfassen lässt, sind weder quantitative Angaben über die Säure- bzw. Basestärke, d. h. über den nicht durch Härte oder Weichheit verursachten Teil des Wechselwirkungsvermögens von Komplexpartnern, noch exakte Vorhersagen über Komplexstabilitäten möglich. Nach experimentellen Ergebnissen liefert die Adduktbildung harter Säuren mit harten Basen im allgemeinen mehr Energie (häufig viele

hundert Kilojoule) als die Adduktbildung weicher Säuren mit weichen Basen (gelegentlich nur einige Kilojoule pro Koordinationsbindung).

Die Bildung *sehr starker Lewis-Säure-Base-Komplexe* ist für viele Problemstellungen der Chemie von hoher Bedeutung, für andere umgekehrt die Bildung *sehr schwacher Lewis-Säure-Base-Komplexe*. Auf letzteren Sachverhalt sei im Zusammenhang mit der Besprechung *schwach koordinierender Anionen und Kationen* näher eingegangen (die betreffenden Anionen stellen dabei die konjugierten Basen der Supersäuren dar).

3.3.2 Schwach koordinierende Ionen[30]

Schwach koordinierende Anionen[30]

Eine Reihe *einfach geladener Komplexionen* wie

$[BX_4]^-$, (X = F) $[AlX_4]^-$, (X = Cl, Br, I) $[EF_6]^-$, (E = P, As, Sb) $[XSO_3]^-$, (X = F, CF_3) $[XO_4]^-$, (X = Cl)

zeichnen sich durch *geringe Basizität* aus und wirken demgemäß hinsichtlich Kationen als *schwach koordinierende Anionen* (engl. **W**eakly **C**oordinating **A**nions **WCA**). Die Basizität der Anionen und damit ihre Koordinationstendenz sowie die Stabilität der Anionen gegen ihre chemische Zersetzung durch elektrophile Kationen lässt sich dadurch weiter verringern, dass man Halogenid der wiedergegebenen Komplexanionen („WCAs der 1. Generation") gegen *raumerfüllende* (das Zentralatom sterisch abschirmende), ebenfalls einfach negativ geladene und – in der Regel – fluorierte Anionen ersetzt (Beispiele sind etwa die Ionen $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(OTeF_5)_4]^-$, $[Sb(OTeF_5)_6]^-$, $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$. Diese „neue Generation von WCAs", die dem Traum vom „*nicht koordinierenden Anion*" schon sehr nahe kommt, ist dadurch charakterisiert, dass die *negative Ladung über eine große, nicht basische, meist hochfluorierte Oberfläche delokalisiert wird* („*Teflon-Effekt*").

Das gleiche Ziel ist durch Komplexierung einfacher einwertiger Anionen wie F^-, CN^- mit starken Lewis-Säuren wie EF_5 (E = As, Sb), $B(C_6F_5)_3$, $Al\{OC(CF_3)\}_3$ unter Bildung von Monoanionen wie $[F_5E{-}F{-}EF_5]^-$, $[(F_5C_6)_3B{-}CN{-}B(C_6F_5)_3]^-$, $[\{(F_3C)_3CO\}_3Al{-}F{-}Al\{OC(CF_3)_3\}_3]^-$ zu erreichen. Schließlich weisen die chemisch inerten, voluminösen polyedrischen, auf S. 1090f. abgehandelten „*Carbaborate*" $[CB_{11}H_{12-n}X_n]^-$ und $[CB_9H_{10-n}X_n]^-$ (X = F, Cl, Br, I, CH_3, CF_3; $n = 1{-}12$ bzw. 1–10; vgl. Fig. 84d) extrem schwache Koordinationstendenz auf. Als Beispiele gibt Fig. 84 einige wichtige, in Richtung (a) bis (g) zunehmend raumerfüllendere WCAs wieder.

Die schwach koordinierenden Anionen *dienen* in der **Grundlagenforschung** zur Stabilisierung außerordentlich Lewis-acider Kationen, die sonst allenfalls in der Gasphase (z. B. in einem Massenspektrometer) existieren. In diesem Sinne bestehen in Salzen mit großen, schwach koordinierenden Anionen wie (d) bis (g) hinsichtlich der Kationen „*Pseudo-Gasphasen Bedingungen*". Stabilisiert werden etwa *homoatomare Nichtmetallkationen* wie C_{60}^+, N_5^+, Sb_8^{2+}, E_4^{2+}/E_8^{2+} (E = S, Se, Te), $X_2^+/X_3^+/X_5^+$ (X = Br, I), Xe_2^+, *protonierte Moleküle* wie $H(C_{60})^+$, $H(H_2SO_4)^+$, $H(C_6H_6)^+$, $H(OEt_2)_2^+$ oder einfache *Methyl-, Silyl-* oder *Phosphanyl-Kationen* („dehydridierte Moleküle") wie CX_3^+ (X = CH_3, OH, SH, Cl, Br, I), $SiMes_3^+$ (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$) $P_2X_5^+/P_3X_6^+/P_2X_2^+$ (X = Br, I), darüber hinaus *Kationen* ML_n^+ wie $Au(Xe)_4^{2+}$, $Hg(Xe)^{2+}$, $Ag(P_4)_2^+$, $Ag(S_8)_2^+$, $Ag(C_2H_4)_3^+$, $Ag(C_2H_2)_4^+$ *mit schwachen Liganden*. Letzterer Sachverhalt erklärt sich damit, dass die Gitterenthalpie von Salzen mit dem Raumbedarf der Kationen und Anionen deutlich *abnimmt* (z. B. ΔH_{Gitter} [kJ/mol] = 1036 (LiF), 740 (CsF), 568 ($CsAsF_6$), 362 ($CsAlX_4$ mit X = $OC(CF_3)_3$); vgl. S. 122). Als Folge hiervon sinkt die Differenz $\Delta\Delta H_{Gitter}$ der Gitterenthalpie eines donorhaltigen und -freien Salzes mit der Anionengröße (für unendlich große Anionen geht $\Delta\Delta H_{Gitter}$ gegen null). Bei wachsendem Raumbedarf der Anionen werden somit die erwähnten Komplexe ML_n^+ deshalb stabilisiert, weil selbst ein kleiner Enthalpiebeitrag der Komplexbildung $M^+(g) + nD(g) \rightarrow ML_n^+(g)$ in der Gasphase letztendlich größer als $\Delta\Delta H_{Gitter}$ ist (z. B. ist $Ag(C_2H_4)_3^+X^-$ für $X^- = Cl^-$ unbekannt, für $X^- = BF_4^-$ bei 0°C nur unter Druck haltbar und für $X^- = Al\{OC(CF_3)_3\}_4^-$ bei Raumtemperatur in N_2-Atmosphäre beständig). Entsprechendes gilt auch für die – als „*Coulomb-Explosion*" bezeichnete – Dissoziation mehrfach geladener, mehratomiger Kationen in zwei weniger geladene, kleinere Kationen.

[30] **Literatur.** I. Krossing, I. Raabe: „*Nichtkoordinierende Anionen – Traum oder Wirklichkeit? Ein Überblick zu möglichen Kandidaten*", Angew. Chem. **116** (2004) 2116–2142 und zit. Lit.; Int. Ed. **43** (2004) 2066; J. Dupont, J. Spencer: „*1,3-Dialkylimidazoliumsalze: Ionische Flüssigkeiten, aber keine unschuldigen Solventien*", Angew. Chem. **116** (2004) 5408–5409; Int. Ed. **43** (2004) 5296; K. Binnemans: „*Ionic Liquid Crystals*", Chem. Rev. **205** (2005) 4148–4204; P. Wasserscheid: „*Ionische Flüssigkeiten*", Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 52–63; J. H. Davis, Jr., P. A. Fox: „*From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition*", Chem. Commun. (2003) 1209–1212.

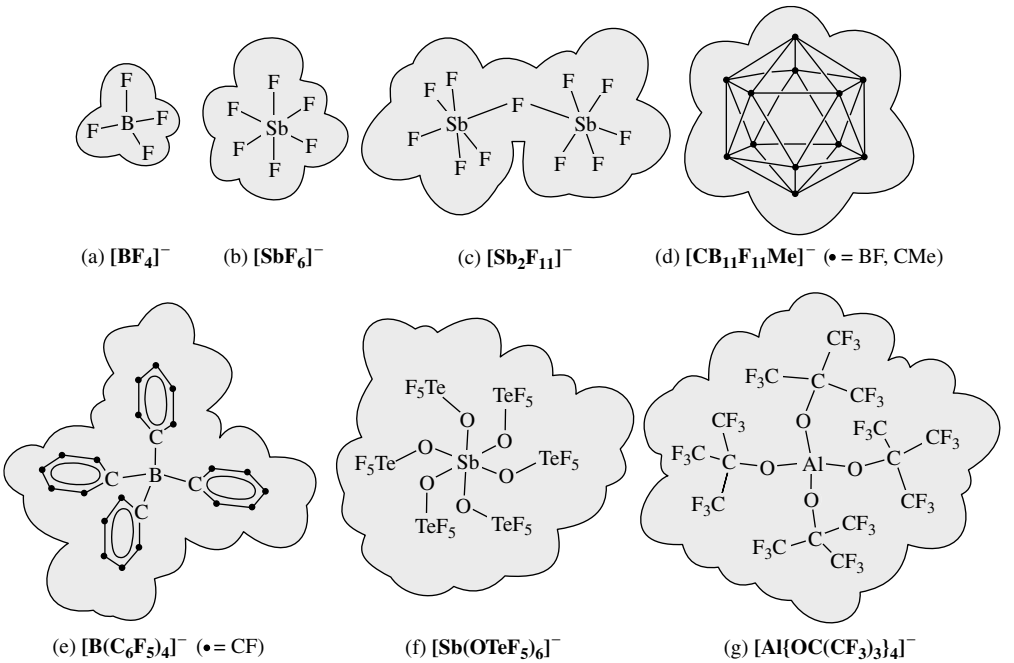


Fig. 84 Beispiele schwach koordinierender Anionen (WCAs).

Die hierbei in der Gasphase freigesetzte Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Diss.}}$ kann – bei geeigneter Größe des Gegenanions – den Verlust an Gitterenergie überkompensieren (ΔH_{Gitter} sinkt mit der Ionenladung, S. 122). So ist das $S_3N_2^{2+}$-Dikation nur mit dem kleineren AsF_6^--Ion im Festkörper stabil und bildet mit dem größeren $Sb_2F_{11}^-$-Ion eine 1 : 1 Mischung aus $SN^+Sb_2F_{11}^-$ und $S_2N^+Sb_2F_{11}^-$. Die geringe Gitterenthalpie der WCA-Salze führt naturgemäß zu ihrer guten Löslichkeit in wenig polaren Medien wie Toluol, Chloroform, Methylenchlorid und gelegentlich sogar zur Bildung eines flüssigen Aggregatzustandes selbst bei Raumtemperatur (besonders effektiv sind derartige „*ionische Flüssigkeiten*" mit den Anionen $Al\{OCPh(CF_3)_2\}_4^-$ und $B\{3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3\}_4^-$, gebräuchlich sind aber solche mit kleineren Anionen wie BF_4^-, PF_6^-, $(C_2F_5)_3PF_3^-$ und wenig symmetrischen Kationen; s. u.). Für Einzelheiten der erwähnten und anderer WCA-Salze vgl. Kapitel der betreffenden Anionen-Zentralelemente.

In der **Technik** werden WCAs als Gegenionen kationischer Katalysatoren für die *Olefin-* oder *ringöffnende Epoxid-Polymerisation* und in Salzen mit dem Diaryliodoniumion Ar_2I^+ („*Photosäuren*") für die photoinduzierte *kationische Polymerisation* eingesetzt, des weiteren dienen WCA-Salze als Leitsalze in der Elektrochemie sowie als *Elektrolyte in Lithiumionen-Batterien,* schließlich werden sie zur selektiven Extraktion von Lanthanoid-Kationen aus wässeriger Lösung sowie – in Form ionischer Flüssigkeiten – als *Medien für Reaktionen* genutzt (s. u.).

Schwach koordinierende Kationen[29]

Das Gegenstück zu den oben erwähnten Anionen bilden die *schwach koordinierenden Kationen* wie z. B. (R = Organylgruppe, Krone/Crypt = Kronenether/Cryptand, vgl. S. 1321):

$[ER_4]^+$	$[M(Krone)_n]^+$	$[M(Crypt)]^+$	$[E(NMe_2)_{3,4}]^+$	
(E = N, P, As)	(M = Alkalimetall)		(E = C, P, S)	(R/R z.B. Bu/Me)
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)

Für sie gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die schwach koordinierenden Anionen. Mit den Kationen lassen sich etwa *hochbasische* und/oder *nucleophile Anionen* (z. B. Na^-, e^-) oder *Ionenaddukte schwacher Lewissäuren* (z. B. $XeF_4 + NMe_4^+F^- \rightarrow NMe_4^+XeF_5^-$) stabilisieren (vgl. Kapitel der betreffenden Anionenzentralelemente). Des weiteren kann man mit ihnen die oben bereits erwähnten **ionischen Flüssigkeiten** K^+A^- erhalten mit K^+ z. B. *Trimethylorganylammonium* $[NMe_3R]^+$ (a) (R = Et, Bu, Hex),

N-Butylpyridinium $[C_5H_5NBu]^+$ oder 1,3-*Butylmethylimidazolium* $[C_3H_3N_2R_2]^+$ (e) und A^- z. B. BF_4^-, PF_6^-, $Et_3PF_3^-$, $CF_3SO_3^-$ (s. o.). Die Salze mit dem Kation (e) sind in einem großen Temperaturbereich (bis $-80\,^\circ C$) flüssig und thermisch wie chemisch stabil; sie verfügen über einen weiten Redoxstabilitätsbereich, eine hohe Dichte, eine relativ niedrige Viskosität und einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck. Sie werden in der **Technik** als fluide, umweltfreundliche Medien („*grüne Lösungsmittel*") für – unkatalytisch oder katalytisch durchgeführte – Synthesen, in der Spektroskopie und Elektrochemie, für den Umgang mit Nanomaterialien, bei Extraktions- und Trennverfahren benötigt.

Kapitel VIII

Der Wasserstoff und seine Verbindungen[1]

Der Wasserstoff (Atomnummer 1), der im Jahre 1766 von dem englischen Privatgelehrten Henry Cavendish (1731–1810) entdeckt wurde[1], ist das leichteste und einfachst gebaute Element. Demgemäß hat die wissenschaftliche Beschäftigung mit ihm und seinen Verbindungen wesentlich zur Entwicklung des Atom- und Molekülbegriffs sowie zum Verständnis des Baus und der Umwandlung von Atomen und Molekülen beigetragen (vgl. vorstehende Kapitel) und u.a. zu der Hypothese geführt, dass alle Elemente aus Wasserstoff (genauer: aus seinen Bestandteilen) zusammengesetzt sind.

Tatsächlich ist der zuletzt angedeutete Sachverhalt nicht nur formaler Art. Man nimmt nämlich an, dass bei der Entstehung des Weltalls durch einen „*Urknall*" primär neben kleineren Mengen Helium ausschließlich Wasserstoff gebildet wurde, der sich dann in der Folgezeit durch kernchemische Reaktionen teilweise in die übrigen Elemente umwandelte (vgl. S. 1917). So gehen die unendlich vielseitigen Erscheinungsformen der belebten und unbelebten Natur letztlich auf Wasserstoff zurück („Am Anfang war der Wasserstoff").

Im Folgenden wollen wir uns zunächst mit dem Vorkommen, der Darstellung und den physikalischen sowie chemischen Eigenschaften des natürlichen Wasserstoffs, dann mit einigen besonderen Formen des Wasserstoffs (atomarer, schwerer und superschwerer Wasserstoff, Ortho- und Parawasserstoff) befassen, um uns schließlich den Verbindungen des Wasserstoffs mit den übrigen Elementen zuzuwenden. Aus letzteren gehen nach Substitution der Wasserstoffatome gegen andere Atome oder Molekülreste die als „*Derivate*" der Wasserstoffverbindungen bezeichneten weiteren Verbindungen der betreffenden Elemente hervor. Spielt demnach das Element Wasserstoff die Rolle eines Vaters aller Elemente, so kann man in den Wasserstoffverbindungen gewissermaßen die den mannigfaltigen Verbindungen eines Elements zugrundeliegenden „Muttersubstanzen" sehen.

1 Das Element Wasserstoff[2]

1.1 Vorkommen

Der Wasserstoff kommt in der unteren Erdatmosphäre in freiem Zustande nur spurenweise (5×10^{-5} Vol.-%) vor. Mit steigender Höhe nimmt der prozentuale Wasserstoffgehalt zu, bis in einigen 100 km Höhe die dort außerordentlich dünne Erdatmosphäre fast ausschließlich aus Wasserstoff besteht. In gebundenem Zustande ist der Wasserstoff als Bestandteil des Wassers (11.19 Gewichtsprozente Wasserstoff) und anderer Verbindungen weit verbreitet; und zwar ist im Durchschnitt jedes sechste Atom aller am Aufbau der Erdkruste (einschließlich der Wasser- und Lufthülle) beteiligten Atome ein Was-

[1] **Geschichtliches.** Der englische Naturforscher Robert Boyle (1627–1691) beschreibt im Jahre 1671 die Bildung eines „leichtbrennbaren Dampfes" als Folge der Einwirkung von Eisenpulver auf verdünnte Schwefelsäure und hatte damit wohl als erster Wasserstoff in Händen (die Ansicht, Paracelsus (1493–1541) habe Wasserstoff bereits gekannt, ist umstritten). Erst von Henry Cavendish wurde die aus Metallen und Säuren erzeugbare „brennbare Luft" isoliert, sorgfältig charakterisiert und eingehend untersucht. Ihm wird deshalb die Entdeckung des Wasserstoffs zuerkannt. Der französische Chemiker Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794) hat dann im Jahre 1783 für Wasserstoff den Namen *Hydrogen* (= Wasserbildner; hydor (griech.) = Wasser) vorgeschlagen. Hiervon leitet sich das Elementsymbol H ab.

[2] **Literatur.** K.M. Mackay: „*The Element Hydrogen, Ortho- and Para-Hydrogen, Atomic Hydrogen*", Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 1–22; GMELIN: „Hydrogen", Syst. Nr. **2**; ULLMANN: „*Hydrogen*", **A13** (1989) 297–442; **A15** (1989) 1–61; KIRK-OTHMER: „*Hydrogen*", Vol. **13** (1995) 838–949; W.E. Jones, S.D. MacKnight, L. Teng: „*The Kinetics of Atomic Hydrogen Reactions in the Gas Phase*", Chem. Rev. **73** (1973) 407–440; P. Neta: „*Reactions of Hydrogen Atoms in Aqueous Solutions*", Chem. Rev. **72** (1972) 533–543; M. Mackay, M.F.A. Dove: „*Deuterium and Tritium*", Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 77–116; E.A. Evacer: „*Tritium and its Compounds*", Butterworth, London 1974; KIRK-OTHMER: „*Deuterium*", „*Tritium*", Vol. **8** (1995) 1–30, Vol. **17** (1995), 405f.; C.L. Young: „*Hydrogen and Deuterium*", Pergamon, Oxford 1981. Vgl. auch Anm. [10].

serstoffatom (entsprechend 0.74 Gewichtsprozenten Wasserstoff). Im Weltall ist der Wasserstoff das bei weitem verbreitetste Element (mittlere kosmische Dichte $= 2 \times 10^{-31}$ g/cm^3). So besteht etwa die Sonne ganz überwiegend (zu rund 80 Atom- = über 50 Gewichtsprozente) aus Wasserstoff, dessen unter riesiger Energieerzeugung erfolgende Umwandlung in Helium (die man in der „*Wasserstoffbombe*" nachzuahmen versucht) seit Jahrmilliarden der Erde Licht und Wärme spendet.

Isotope. Der natürlich vorkommende Wasserstoff besteht zu 99.9855 % aus dem Isotop $^1_1$H (relative Atommasse 1.00782519), zu 0.0145 % aus dem Isotop $^2_1$H (relative Atommasse 2.01410222) und zu 10^{-15} % aus dem Isotop $^3_1$H (relative Atommasse 3.0160497); ihre Häufigkeiten verhalten sich also näherungsweise wie $1 : 10^{-4} : 10^{-17}$. Der in elementarer Form diatomar auftretende Wasserstoff setzt sich mithin hauptsächlich aus dem Molekülisotop $^1_1H_2$ sowie untergeordnet aus den Isotopen $^2_1H_2$, $^3_1H_2$, $^1_1H\,^2_1H$, $^1_1H\,^3_1H$ und $^2_1H\,^3_1H$ zusammen. Da die aus nur einer Isotopensorte aufgebauten Wasserstoffmoleküle $^1_1H_2$, $^2_1H_2$ und $^3_1H_2$ zudem in zwei verschiedenen Formen (Ortho- und Para-Form, s. weiter unten) existieren, besteht natürlicher Wasserstoff insgesamt aus neun verschiedenen Molekülsorten. Berücksichtigt man, dass die Wasserstoffisotope auch atomar und ionisch auftreten (H, D, T, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+ ... H_{15}^+, D^+, T^+, D^-, T^-, D_2^+, HD_2^+ usw.), so existieren über 50 verschiedene, wohl charakterisierte Wasserstoffformen.

1.2 Darstellung[2]

Als Ausgangsstoff zur Wasserstoffgewinnung eignet sich praktisch jede Wasserstoffverbindung. Die Darstellung von Wasserstoff erfolgt jedoch zweckmäßig aus Wasser H_2O, das in praktisch unbegrenzten Mengen zur Verfügung steht, sowie auch aus Methan CH_4 (Erdgas) und anderen Kohlenwasserstoffen C_mH_n, die in Form der „*fossilen Brennstoffe*" Kohle, Erdöl und Erdgas – noch – reichlich zur Verfügung stehen.

Zur *großtechnischen Darstellung* von Wasserstoff (Weltjahresproduktion 1996 um 37 Millionen Tonnen) dienen als *Rohstoffquellen* zu über 90 % *fossile Stoffe* (insbesondere Erdgas und Erdöl, in geringerer Menge Kohle), die „*Crack*"-Prozessen, dem „*Steam-Reforming*"-Verfahren, der „*partiellen Oxidation*" bzw. der *Vergasung*, unterworfen werden (s. u.). Die technische H_2-Gewinnung aus *Wasser* hat in Kombination mit der O_2-Gewinnung („*Wasser-Elektrolyse*", s. u.) bisher nur untergeordnete, in Kombination mit der Cl_2-Gewinnung („*Chloralkali-Elektrolyse*", S. 433) etwas größere Bedeutung.

Wasserstoffgewinnung aus Wasser

Die Bindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist im Wassermolekül sehr fest und lässt sich nur durch Zufuhr erheblicher Energiemengen sprengen.

$$286.02\ \text{kJ} + H_2O\ (\text{fl}) \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \quad \text{bzw.} \quad 241.98\ \text{kJ} + H_2O\ (\text{g}) \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2.$$

Die Energie kann dabei in verschiedenster Weise, z. B. in Form thermischer, elektrischer oder chemischer Energie zugeführt werden. Die **„thermische Spaltung"** des Wassers in seine elementaren Bestandteile gelingt nur bei sehr hohen Temperaturen (vgl. S. 530) und spielt für die H_2-Darstellung keine Rolle.

Die **elektrochemische Spaltung** haben wir als besonders einfache Methode zur Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff bereits auf S. 17 kennengelernt (**„Elektrolyse des Wassers"**). Der Energieverbrauch zur Darstellung von 1 m^3 Elektrolysewasserstoff (neben $\frac{1}{2}$ m^3 Sauerstoff), der in sehr reiner Form entsteht und deshalb für katalytische Hydrierungen (z. B. Fetthärtung) verwendet werden kann (s. unten), beträgt immerhin rund 5 Kilowattstunden (kWh). Daher ist die technische Wasserstofferzeugung durch H_2O-Elektrolyse nur in Ländern mit billigen Wasserkräften (Ägypten, Indien, Peru, Norwegen) lohnend. Im Hinblick auf die angestrebte technische Nutzung von Wasserstoff als (sekundärem) Energieträger in naher Zukunft („Nach-Erdöl-Zeitalter") könnte allerdings die H_2-Erzeugung aus Wasser langfristig größere Bedeutung erlangen.

Technisch verfährt man bei dieser Methode im Prinzip so, dass man (Fig. 85) mehrere hundert Zersetzungszellen hintereinanderschaltet und die erste Elektrode (Nickel) der ersten Zelle mit dem positiven, die letzte Elektrode (Eisen) der letzten Zelle mit dem negativen Pol der Stromquelle

verbindet, während die mittleren Elektroden aus anodenseitig vernickeltem Eisenblech als „bipolare" (d. h. in der einen Zelle als Kathode, in der benachbarten als Anode wirkende) Elektroden benutzt werden. Eine poröse, den Stromtransport gestattende Scheidewand („*Diaphragma*") verhindert in jeder Zelle die Vermischung des kathodisch gebildeten Wasserstoffs und anodisch entwickelten Sauerstoffs zu Knallgas Zwecks besserer Stromleitung wird das Wasser mit Natron- oder Kalilauge versetzt (Spannung je Zelle rund 2 V; theoretische Zersetzungsspannung für eine 1-normale OH^--Lösung: 0.828 (H^+) + 0.401 (OH^-) = 1.229 V, S. 232). Die Elektrolysetemperatur beträgt hierbei 80–85 °C. Auch wässerige Kochsalzlösungen werden zur Elektrolyse verwandt („*Chloralkali-Elektrolyse*", vgl. S. 433). Der hierbei erzeugte Wasserstoff ist wegen seiner hohen Reinheit ein begehrtes Produkt.

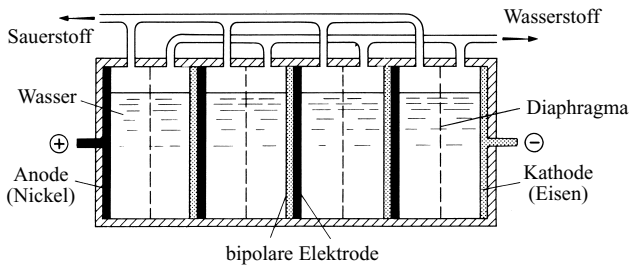


Fig. 85 Schematische Darstellung der Wasserstoff- und Sauerstoffgewinnung durch Wasserelektrolyse.

Für die **chemische Spaltung** des Wassers können alle Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle dienen, welche eine höhere *Affinität* zu Sauerstoff als der Wasserstoff haben. Das sind jene Elemente, deren Normalpotential negativer als das des Wasserstoffs ist (vgl. elektrochemische Spannungsreihe), deren Potential in saurem Wasser (pH = 0) also negativer als ± 0 V, in neutralem Wasser (pH = 7) negativer als – 0.414 V bzw. in alkalischem Wasser (pH = 14) negativer als – 0.828 V ist. Hierzu gehören (vgl. z. B. Tabellen 26 und 27 auf S. 202 und 215) – mit Ausnahme von Kohlenstoff – die Elemente der I.–IV. Hauptgruppe und darüber hinaus der Phosphor (alkalisches Milieu) aus der V.–VIII. Hauptgruppe sowie – mit Ausnahme der Metalle der Platingruppe, Kupfergruppe und des Quecksilbers – alle Elemente der Nebengruppen, Lanthanoiden und Actinoiden (s. dort). Ist das Normalpotential wie im Falle fast aller Nichtmetalle (z. B. Kohlenstoff) positiver als das des Wasserstoffs, so kann das betreffende Element Wasserstoff aus Wasser nur unter Energiezufuhr in Freiheit setzen.

Die *Geschwindigkeit* der Reaktionen von Wasser bzw. wässerigen Säuren oder Basen mit den Elementen, die aufgrund ihrer Stellung in der Spannungsreihe Wasserstoff entwickeln müssten, kann sehr groß bis verschwindend klein sein. Der zum Teil langsame Reaktionsablauf beruht, wie bereits erwähnt wurde (S. 233), u. a. auf der Ausbildung einer, den weiteren Elementangriff durch Wasser, Säuren oder Basen mehr oder weniger stark hemmenden Schutzschicht um das betreffende Element.

Für die *technische Darstellung* von Wasserstoff kommt der Umsetzung von Metallen mit Wasser keine Bedeutung zu. In begrenztem Umfang diente die Zerlegung von Wasser durch Eisen bei 500 °C zur H_2-Erzeugung (neben FeO entstehen auch andere Eisenoxide, vgl. S. 1644).

$$H_2O + Fe \rightleftharpoons FeO + H_2.$$

Von technischer, heute wieder zunehmender Bedeutung ist demgegenüber die Spaltung von Wasser durch das Nichtmetall Kohlenstoff (in Form von Koks, S. 866), der sich bei 800–1000 °C mit Wasserdampf nach der Gleichung

$$131.38\ kJ + H_2O\ (g) + C \rightleftharpoons CO + H_2$$

zu einem als „*Wassergas*“ oder „*Synthesegas*“[3] bezeichneten Gasgemisch von Kohlenoxid und Wasserstoff umsetzt (es entsteht nebenbei auch etwas Kohlendioxid, vgl. S. 878). Dabei wird der Energiebedarf dieser endothermen Reaktion (**„Kohlevergasung“**) durch Teilverbrennung der Kohle gedeckt. Hierzu leitet man entweder abwechselnd Luft und Wasserdampf über die Kohle, wodurch sich diese zunächst erhitzt („*Heißblasen*“, „*Blaseperiode*“) und dann wieder abkühlt („*Kaltblasen*“, „*Gaseperiode*“), oder man setzt gleich ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserdampf ein.

Die Abtrennung des Kohlenoxids aus Wassergas erfolgt in der Technik in geschickter Weise so, dass man es (nach Entfernung schwefelhaltiger Verunreinigungen; vgl. S. 558) mit weiterem Wasserdampf unter Neubildung von Wasserstoff zu Kohlendioxid oxidiert (**„Kohlenoxid-Konvertierung“**):

$$H_2O\,(g) + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2 + 41.19\,kJ,$$

welches sich zum Unterschied von CO unter Druck (25–30 bar) leicht mit Wasser, Methanol oder anderen Lösungsmitteln herauswaschen, durch Tiefkühlung abtrennen oder durch Basen (z. B. organische Amine, Kaliumcarbonat) chemisch binden lässt (Näheres vgl. S. 662 beim Ammoniak). Da die CO-Konvertierung eine exotherme Reaktion darstellt, verschiebt sich das Konvertierungsgleichgewicht mit abnehmenden Temperaturen nach rechts (vgl. S. 897). Eine praktisch quantitative Ausbeute wäre bei Raumtemperatur zu erwarten. Bei dieser Temperatur ist jedoch die Umsatzgeschwindigkeit unmessbar klein. Man führt die Reaktion dementsprechend in Anwesenheit von Katalysatoren durch, welche allerdings bestenfalls ab 200 °C genügend reaktionsbeschleunigend wirken. Die Gleichungen der Kohlevergasung und CO-Konvertierung ergeben addiert die Gesamtgleichung

$$90.19\,kJ + 2\,H_2O\,(g) + C \rightleftharpoons 2\,H_2 + CO_2.$$

In summa reagiert also Kohlenstoff mit dem Wasserdampf in endothermer Reaktion unter Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid.

Für die Darstellung von Wasserstoff im *Laboratorium* können die Umsetzungen der Metalle Aluminium bzw. Silicium (eingesetzt als Ferrosilicium, s. dort) mit heißer Natronlauge genutzt werden:

$$Al + OH^- + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_4^- + 1.5\,H_2,$$
$$Si + 2\,OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2\,H_2.$$

Je 27 g (1 mol) Aluminium werden dabei 33.6 l Wasserstoff (= 1.2 m^3 je kg Al) bzw. je 28 g (1 mol) Silicium 44.8 l Wasserstoff (= 1.6 m^3 H_2 je kg Si) entwickelt.

Im allgemeinen verwendet man jedoch Zink, das sich mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bereits bei Zimmertemperatur unter lebhafter Wasserstoffentwicklung umsetzt (mit Wasser reagiert es erst bei erhöhter Temperatur):

$$Zn + 2\,H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,H_2O + H_2.$$

Für die Reaktion nutzt man mit Vorteil einen **„Kipp'schen Apparat“** (vgl. Holleman-Wiberg, 101. Aufl., bzw. Lehrbücher der analytischen Chemie), der auch für die Entwicklung vieler anderer Gase wie CO_2, O_2, Cl_2, NO im Laboratorium geeignet ist. Heute entnimmt man allerdings die betreffenden Gase einfacher käuflich leicht erhältlichen Stahlflaschen mit Gasdruck-Reduzierventilen.

Da praktisch alle Nichtmetalle Wasser nur unter Energiezufuhr zu spalten vermögen (s. oben), spielen sie für die Wasserstoffdarstellung im Laboratorium keine Rolle. Eine gewisse Bedeutung zur Gewinnung kleiner Wasserstoffmengen hat die Umsetzung von Wasser mit Hydrid-Ionen H^- (erhältlich durch Re-

[3] Mit **Synthesegas** bezeichnet man CO/H_2-Gemische sowie auch $N_2/3H_2$-Gemische (für die NH_3-Synthese). Für einige CO/H_2-Gemische existieren auch andere Bezeichnungen (z. B. „*Wassergas*“ für CO/H_2 durch Kohlevergasung (s. o.), „*Spaltgas*“ für CO/H_2 durch chemische Kohlenwasserstoffspaltung (S. 263). Synthesegas stellt die Rohstoffbasis zur Gewinnung von Wasserstoff (s. o.), Kohlenmonoxid (S. 896) sowie einigen großtechnischen Basisprodukten wie Ammoniak (S. 661), Methanol und Oxoalkoholen (S. 899) und (möglicherweise in naher Zukunft) Kohlenwasserstoffen (S. 899) dar.

duktion von molekularem Wasserstoff mit elektropositiven Metallen wie Natrium oder Calcium), die insbesondere in Form des Calciumdihydrids CaH_2 eingesetzt werden:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Der so erzeugte Wasserstoff kann u.a. zum Füllen meteorologischer Ballone dienen.

Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen

Die Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen exotherme Verbindungen, d.h. ihre Zerlegung in die Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff kann nur unter Energiezufuhr – wenn auch kleinerer als im Falle von Wasser (s. oben) – erfolgen z.B.:

$$74.86\,kJ + CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2.$$

Die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen, die für das Laboratorium keine Bedeutung hat, erfolgt in der *Technik* durch Zufuhr thermischer sowie chemischer Energie. Ausgangsprodukt der **„thermischen Kohlenwasserstoffspaltung"** ist die Steinkohle, welche sich bei 1100–1300 °C unter Luftausschluss („*Verkokung*") in Koks (~ 98 %iger Kohlenstoff), Steinkohlenteer (= höhermolekulare Kohlenwasserstoffe) sowie – hauptsächlich aus Wasserstoff (60–64 Vol.-%) und Methan (25–27 Vol.-%) bestehendes – Koksofengas („*Kokereigas*") verwandelt. Aus dem Gas lässt sich durch Tieftemperaturfraktionierung (vgl. S. 500) Wasserstoff abtrennen. In entsprechender Weise lässt sich durch hohes Erhitzen von Erdölen („*Cracken*") Wasserstoff neben Kohlenstoff (Ruß, S. 866) erzeugen.

Bei der **„chemischen Kohlenwasserstoffspaltung"** verbindet man im Prinzip die thermische Kohlenwasserstoffspaltung mit einer Oxidation des hierbei gebildeten Kohlenstoffs, wobei der für den Oxidationsprozess benötigte Sauerstoff dem Wasser entnommen wird. Dabei ergibt sich für das Methan (aus Erdgasquellen bzw. Kokereigas) folgende Reaktionssummengleichung:

$$206.2\,kJ + CH_4 + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO + 3H_2.$$

Ihr ist zu entnehmen, dass sich Methan und Wasser nur unter Energiezufuhr in Wasserstoff und – seinerseits konvertierbares (s. oben) – Kohlenmonoxid umwandeln. Hohe Temperaturen begünstigen somit den Prozess der Bildung von CO/H_2 („*Spaltgas*", „*Synthesegas*"; vgl. Anm.[3]).

In der Praxis führt man die – gewissermaßen eine Kombination der Wasserstoffgewinnung aus Wasser und Kohlenwasserstoffen darstellende – Spaltung („Vergasung") von Erdöl und Erdgas in „Spaltröhren" aus Chrom-Nickel-Stahl bei 700–830 °C und 40 bar in Anwesenheit eines Nickelkatalysators oder bei 1200–1500 °C ohne Katalysator durch (Näheres vgl. S. 897). Im ersten Falle („*katalytische Röhrenspaltung von Kohlenwasserstoffen*", **„Steam Reforming"**) verbleiben etwa 8 Vol.-%, in letzterem 0.2 Vol.-% Methan im Gleichgewicht (um das erreichte Gleichgewicht der unkatalysierten Spaltung „einzufrieren", muss das Prozessgas sehr schnell abgekühlt werden). Die hohen Temperaturen des zweiten, insbesondere zur Umwandlung von Schwerölen aus Raffinerierückständen wichtigen (Texaco- bzw. Shell-) Verfahrens erzeugt man in geschickter Weise durch teilweise Verbrennung der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff („*partielle Oxidation" von Schweröl*).

Reinigung und Transport von Wasserstoff

Reiner Wasserstoff. Vor seiner Weiterverwendung (z.B. für Hydrierungen) muss der technisch aus Kohle, Koks, Erdöl, Erdgas und Wasser auf dem Wege der Kohlevergasung, Verkokung, chemischer Kohlenwasserstoffspaltung, Kohlenoxid-Konvertierung dargestellte Wasserstoff von verbliebenen Verunreinigungen (hauptsächlich H_2S, CO, CO_2) befreit werden, da sie z.B. die für Hydrierungen benützten Katalysatoren vergiften. Als Methoden zur Abtrennung des schwach sauer und reduzierend wirkenden Schwefelwasserstoffs aus Synthesegas (Anm.[3]) haben sich u.a. dessen *Absorption* in Methanol, dessen Bindung an Basen (festes ZnO bzw. Na_2O; wässrige $H_2NCH_2CH_2OH$- bzw. K_2CO_3-Lösung) sowie dessen Oxidation zu Schwefel bewährt (z.B. oxidative Adsorption an Aktivkohle oder Eisen(III)-hydroxid). Kohlenoxid sowie Kohlendioxid können – nachdem die Hauptmenge im Synthesegas durch CO-Konvertierung und CO_2-Druckwäsche beseitigt wurde – physikalisch durch Ausfrie-

ren bei tiefen Temperaturen im Zuge einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff oder chemisch durch Auswaschen mit einer ammoniakalischen Kupfer(I)-chlorid- oder -carbonatlösung unter Druck abgetrennt werden (vgl. hierzu NH_3-Darstellung). Beide Kohlenoxide lassen sich auch auf dem Wege einer *Umwandlung in Methan* bei 250–350 °C und 30 bar in Gegenwart eines Ni-Katalysators ($CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$; $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$; vgl. S. 899), welches sich leicht von Wasserstoff durch Ausfrieren trennen lässt, beseitigen.

Höchstreiner Wasserstoff. Relativ reiner Wasserstoff entsteht bei der Elektrolyse von Wasser an Platinelektroden. Zur Gewinnung höchstreinen Wasserstoffs lässt man diesen bei 300 °C durch Palladium diffundieren (vgl. S. 290; die Verunreinigungen wandern nicht durch Pd) oder setzt ihn bei 250 °C mit Uran zu Urantrihydrid um ($U + 1\frac{1}{2}H_2 \rightarrow UH_3$), welches nach Abpumpen der unumgesetzten Gasverunreinigungen in Umkehr seiner Bildung bei 500 °C im Vakuum wieder in Uran und Wasserstoff gespalten wird. In entsprechender Weise lässt sich Wasserstoff noch einfacher durch Umsetzen mit der Legierung $LaNi_5$ bei Raumtemperatur und anschließender Zersetzung des gebildeten Hydrids $LaNi_5H_x$ (x maximal 6.7) bei etwas erhöhter Temperatur reinigen (vgl. S. 295).

Transport. In den Handel kommt Wasserstoff in (rot gestrichenen) Stahlbomben, in denen er unter einem Druck von 200 bar steht. Der Transport von H_2 erfolgt darüber hinaus als *Gas* bei Raumtemperatur in Rohrleitungen oder als *Flüssigkeit* bei −253 °C in hochisolierten Drucktankwagen. Möglich erscheint in naher Zukunft ein Transport von „gespeichertem" Wasserstoff als „*Feststoff*" in Form von Hydriden (z. B. $LaNi_5H_x$, $TiFeH_x$, $MgNiH_x$). Der größte Teil des synthetisierten Wasserstoffs wird allerdings direkt in den H_2-erzeugenden Betrieben verbraucht.

1.3 Physikalische Eigenschaften

Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, wasserunlösliches Gas. Durch sehr starke Abkühlung lässt er sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche bei −252.76 °C (20.39 K) siedet und bei −259.19 °C (13.96 K) zu einer festen Masse (hexagonal-dichteste Packung der H_2-Moleküle) erstarrt. Bei Drücken im Megabar-Bereich geht nichtmetallischer Wasserstoff in eine *metallische Modifikation* über (s. unten). – Der HH-Abstand im gasförmigen H_2-Molekül beträgt 0.741 66 Å.

Dichte. Da der Wasserstoff unter allen Stoffen die kleinste Molekülmasse (2.01594) besitzt, ist er das leichteste aller Gase. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0 °C und 1 atm 0.089 870 g; die Luft besitzt demgegenüber unter gleichen Bedingungen ein rund 14 mal größeres Litergewicht von 1.2928 g. Dementsprechend zeigt der Wasserstoff in Luft eine *Auftriebskraft* von rund 1.2928 − 0.0899 = 1.2029 g je Liter oder 1.2029 kg je Kubikmeter. Er eignet sich somit als Füllgas für Luftballons und Luftschiffe. Zum Tragen von zwei Personen samt Ballon, Gondel und Ausrüstung sind 600 m^3 Wasserstoff (Auftrieb von 720 kg; Ballondurchmesser von 10–11 m) erforderlich; ein Zeppelinluftschiff benötigte seinerzeit etwa 250 000 m^3. Nachteilig für die Verwendung von Wasserstoff als Füllgas ist seine Brennbarkeit und sein großes Diffusionsvermögen (s. unten). Daher bevorzugt man jetzt Helium (s. dort) als Traggas. Auch im flüssigen und festen Zustande ist der Wasserstoff erheblich leichter als andere Stoffe. So beträgt die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt 0.0700 g/cm^3 und des festen Wasserstoffs beim Schmelzpunkt 0.0763 g/cm^3, was dem rund 800fachen Wert der Dichte des gasförmigen Wasserstoffs entspricht.

Kritische Daten. Lange Zeit hindurch hielt man den Wasserstoff – wie auch verschiedene andere Gase – für ein sogenanntes **„permanentes Gas"**, d. h. ein Gas, das in keinen der beiden anderen Aggregatzustände übergeführt werden kann. Zu dieser Meinung gelangte man, weil alle Versuche, den Wasserstoff durch Druck zu verflüssigen, fehlschlugen, obwohl man Drücke bis zu mehreren tausend Bar anwandte. Heute weiß man, dass es für jedes Gas eine Maximaltemperatur gibt, oberhalb derer es auch durch noch so hohen Druck nicht verflüssigt werden kann. Diese Temperatur nennt man **„kritische Temperatur"**. Man kann sich die Bedeutung dieser Temperatur wie folgt vergegenwärtigen: In einem geschlossenen Gefäß (Fig. 86) befinde sich eine Flüssigkeit unter ihrem eigenen Dampfdruck (S. 33). Bei bestimmter Temperatur T_1 hat die Flüssigkeit eine bestimmte Flüssigkeitsdichte d_{fl}, der Dampf eine wesentlich kleinere *Dampfdichte* d_d. Erhöht man die Temperatur auf den Wert T_2, so verdampft ein Teil der Flüssigkeit, bis der der Temperatur T_2 entsprechend höhere Dampfdruck erreicht ist. Die Dampfdichte d_d wird damit größer. Gleichzeitig nimmt d_{fl} ab, weil sich die Flüssigkeit mit steigender Temperatur ausdehnt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt d_d weiter zu, d_{fl} weiter ab. Schließlich kommt ein Punkt, bei dem $d_d = d_{fl}$ wird. Flüssigkeit und Dampf haben bei dieser Temperatur die gleiche Dichte, sodass kein Unterschied mehr zwischen beiden besteht. Die Temperatur, bei der dies der Fall ist, bezeichnet man als *kritische Temperatur*; die dazugehörige Dichte heißt *kritische Dichte*, der dazugehörige Druck *kritischer Druck*. Beim Wasserstoff beträgt die kritische Temperatur

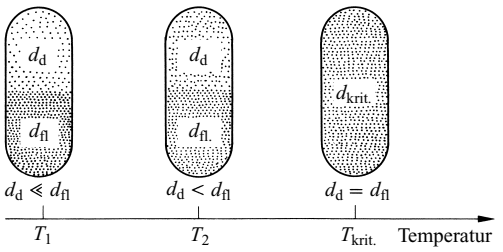


Fig. 86 Kritischer Zustand.

$-239.96\,^{\circ}C$ (33.19 K), der kritische Druck 13.10 bar und die kritische Dichte 0.0310 g/cm^3. Will man also den Wasserstoff verflüssigen, so muss man eine Temperatur von $-239.96\,^{\circ}C$ unterschreiten; es genügt dann ein Druck von 13.10 bar. In der Praxis erfolgt die Wasserstoffverflüssigung in analoger Weise wie die Verflüssigung der Luft (s. dort), wobei mit flüssiger Luft vorgekühlter Wasserstoff eingesetzt wird.

Bei sehr hohen Drücken (3–4 Millionen bar) geht der Wasserstoff, wie man annimmt, in eine metallische Form über, bei der die intermolekularen HH-Abstände den intramolekularen HH-Abständen gleichen, sodass die Elektronen wie in einem Metall als delokalisiert betrachtet werden können. Möglicherweise enthalten die großen Planeten wie Jupiter (der zu 78 % seiner Masse aus Wasserstoff besteht) in ihrem Inneren solchen metallischen Wasserstoff.

Diffusionsvermögen. Unter dem Diffusionsvermögen von Gasen versteht man ihre Fähigkeit, sich – auch durch poröses Material hindurch – in ein anderes Medium hinein auszubreiten. Die Geschwindigkeit v dieser Diffusion ist bei gegebenen äußeren Bedingungen der Wurzel aus der molaren Masse des Gases umgekehrt proportional. Daher verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase umgekehrt wie die Wurzeln aus ihren molaren Massen: $v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$. Als leichtestes Gas diffundiert dementsprechend der Wasserstoff am schnellsten durch poröse Trennwände – z. B. das Material einer Ballonhülle (s. oben) – hindurch (gemäß obiger Beziehung 4-mal schneller als der Sauerstoff). Ja selbst durch Metalle wie Eisen, Platin oder Palladium diffundiert der Wasserstoff (allerdings nicht physikalisch, sondern chemisch; vgl. metallartige Wasserstoffverbindungen) verhältnismäßig leicht. Ein heißes Palladiumblech z. B. stellt für Wasserstoff praktisch kein Hindernis dar (für Helium besteht diese Durchlässigkeit nicht). Analoges wie für das Diffusionsvermögen gilt für das Effusionsvermögen des Wasserstoffs, also sein Entweichen aus Kapillaren.

Wärmeleitvermögen. Das Wärmeleitvermögen des Wasserstoffs ist wesentlich höher als das der Luft, da sich die leichteren Wasserstoffmoleküle wesentlich schneller bewegen als die schwereren Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle (vgl. oben), dabei aber gleichviel Energie pro Molekül transportieren (vgl. S. 30). Bringt man z. B. in einem mit Stickstoff gefüllten Glaszylinder eine Platinspirale auf elektrischem Wege gerade zum Glühen und verdrängt dann den Stickstoff durch Wasserstoff, so leuchtet die Spirale nicht mehr, weil sie in Wasserstoff weit mehr Wärme durch Leitung verliert als in Stickstoff.

Löslichkeit. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in *Wasser* ist gering. 100 l Wasser lösen bei $0\,^{\circ}C$ und einem Druck von 1 atm = 1.013 bar 2.15 l Wasserstoff. In *Alkohol* ist die Löslichkeit etwas größer. Ein großes Lösungsvermögen für Wasserstoff besitzen dagegen viele *Metalle* (z. B. Pd) und *Legierungen* (z. B. $LaNi_5$, TiFe), was zur Wasserstoffspeicherung genutzt werden kann ($LaNi_5$ nimmt H_2 bei Raumtemperatur und 8.5 atm bis zur Grenzzusammensetzung $LaNi_5H_{6.7}$ auf, wobei die Wasserstoffdichte in der Legierung zweimal so groß wie in flüssigem Wasserstoff ist). Allerdings werden hierbei die H_2-Moleküle nicht „physikalisch", sondern „chemisch" unter Spaltung in H-Atome aufgenommen (vgl. S. 282).

1.4 Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten

Die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen des Wasserstoffmoleküls ist sehr stark, sodass zur *homolytischen Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Wasserstoffatome* erhebliche Energiemengen benötigt werden:

$$436.22\,kJ + H_2 \rightleftharpoons 2H.$$

Dementsprechend gelingt die thermische Spaltung von Wasserstoffmolekülen erst bei relativ *hohen Temperaturen* (K_p für obiges Gleichgewicht bei 25 °C = 10^{-71} mol/l). Beispielsweise sind gemäß folgender Tabelle

T [Kelvin]	300	1500	2000	3000	4000	5000	6000
% Spaltung	10^{-34}	10^{-3}	0.081	7.85	62.2	95.4	99.3

selbst bei 3000 K (~2700 °C) nur rund 8 % der Wasserstoffmoleküle gespalten (die Prozente beziehen sich auf einen Gesamtdruck $p = p_{H_2} + p_H = 1.013$ bar). Erst bei 6000 K liegt Wasserstoff praktisch vollständig in atomarer Form vor. Da die Außentemperatur der überwiegend aus Wasserstoff bestehenden Sonne etwa 6000 K beträgt, existieren hiernach an der *Sonnenoberfläche* im Wesentlichen nur Wasserstoffatome. Bei weiterer Erwärmung zerfallen dann die Wasserstoffatome bis 100000 K (Temperatur des *Sonnenmantels*) unter *Abspaltung von Elektronen in Wasserstoff-Kationen* ($1312.14\,kJ + H \rightleftharpoons H^+ + e^-$), welche ihrerseits ab 10000000 K (Temperatur des *Sonnenkerns*) zu *schwereren Atomkernen* wie ^4_2He *zusammenschmelzen* (S. 1917).

Säure-Base-Verhalten

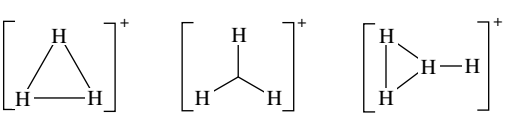
Energetisch noch aufwendiger als die homolytische H_2-Dissoziation (1) ist die *heterolytische Dissoziation* (2) der *Moleküle* H_2 in *Ionen* H^+ und H^-, eine Reaktion, die auch als H_2-Disproportionierung in die Oxidationstufen +1 und −1 beschrieben werden kann:

$$1675\,kJ + H_2 \leftrightarrows H^+ + H^- . \qquad (2)$$

Hiernach ist *molekularer Wasserstoff* eine *extrem schwache Säure bzw. Base*, das Wasserstoff-Kation H^+ (Proton) bzw. -Anion (Hydrid) also eine *überaus starke Säure bzw. Base*. Das Gleichgewicht liegt selbst in Wasser, welches die gebildeten Ionen durch Hydratation beachtlich stabilisiert ($\Delta H_{Hydr.}$ für H^+ −1168, für H^- ca. −350 J/mol), vollständig auf der linken Seite.

So berechnet sich aus der Säurekonstante für den Dissoziationsvorgang ($K_S = c_{H^+} \cdot c_{H^-} = 10^{-39}\,mol^2/l^2$) bei Berücksichtigung der für neutrales Wasser zutreffenden Protonenkonzentration ($c_{H^+} = 10^{-7}$ mol/l) eine Hydridionen-Konzentration von 10^{-32} mol/l. Demnach ist das Hydrid-Ion in Wasser nur bis zur unvorstellbar kleinen Konzentration von 10^{-32} mol/l existenzfähig und vereinigt sich bei höherer Konzentration mit den Protonen des Wassers unter Bildung molekularen Wasserstoffs. Aus diesem Grunde lösen sich die aus Metall-Kationen und Hydrid-Anionen aufgebauten Alkali- bzw. schweren Erdalkalimetallhydride (vgl. salzartige Hydride) in Wasser nur unter Zersetzung (z. B. $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$; vgl. protochemische Spannungsreihe). Analog entziehen H^--haltige Metallhydride selbst extrem schwachen Säuren wie NH_3 oder CH_4 Protonen.

Anders als H^- lässt sich das *Wasserstoff-Kation* nicht in Form von Salzen isolieren, da das Proton als überaus starke Säure selbst mit extrem schwach basischen n-, σ- und π-Elektronenpaaren reagiert (z. B. Bildung von HeH^+, CH_5^+, $C_6H_7^+$; vgl. Protonenaffinität). Es entsteht aber durch Elektronenstoß im Massenspektrometer (S. 62) aus Wasserstoffmolekülen H_2, auf dem Wege über das *Diwasserstoff-Kation* H_2^+, welches teilweise in H^+ und H zerfällt. H^+ sowie H_2^+ vermögen als stark saure Teilchen H_2-Moleküle unter Bildung von *Triwasserstoff* – bzw. *Tetrawasserstoff-Kationen* H_3^+ (a) bzw. $H_4{}^+$ (c) zu addieren, wobei beide Kationen als Säuren weitere H_2-Moleküle unter Bildung von H_n^+ ($n = 5-11$, 13, 15) aufnehmen. Das vergleichsweise stabile Kation H_3^+ ($H^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + 424\,kJ$) stellt das einfachste Beispiel einer Verbindung mit *Dreizentren-Zweielektronen-Bindung* (3z2e-Bindung) dar (b). Es bildet sich offensichtlich auch beim Einleiten von H_2-Gas in eine Supersäure als kurzlebiges Zwischenprodukt (vgl. S. 250) und vermag 1, 2 oder 3 H_2-Moleküle an seine H-Atome zu addieren, wobei die H_2-Bindungen senkrecht zur H_3^+-Ringebene angeordnet sind (H_4^+ lagert in entsprechender Weise 1 oder 2 H_2-Moleküle an seine H-Ringatome an):



(a) $\mathbf{H_3^+}$ (b) $\mathbf{H_3^+}$ (c) $\mathbf{H_4^+}$

Die Fähigkeit des Wasserstoffs, sowohl wie die Alkalimetalle im einfach positiv, als auch wie die Halogene im einfach negativ geladenen Zustand existieren zu können, legt eine Einordnung des Wasserstoffs in beide angesprochenen Elementgruppen nahe. Wie nachfolgende Zusammenstellung veranschaulicht, ist jedoch die Ionisierungsenergie des Wasserstoffs erheblich höher als die des typischen Reduktionsmittels Lithium und die Elektronenaffinität erheblich größer als die des typischen Oxidationsmittels Fluor; sodass der Vergleich von Wasserstoff mit den Alkalimetallen sowie Halogenen eher irreführend ist.

	H	Li	F
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1312	513	1681
Elektronenaffinität [kJ/mol]	−73	−60	−328

Außer der *Brönsted-Acidität/Basizität* kommt dem Wasserstoff auch *Lewis-Acidität/Basizität* hinsichtlich von Metallfragmenten L_nM (L = geeigneter Ligand) zu, mit denen er **Komplexe** des Typs $L_nM \cdot H_2$ bildet (Näheres S. 1748; vgl. hierzu auch Bildung von $H^+ \cdot H_2$, s. oben).

Redox-Verhalten

Die charakteristischste chemische Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit. Dagegen unterhält der brennbare Wasserstoff zum Unterschied vom nichtbrennbaren Sauerstoff (s. dort) nicht die Verbrennung: eine in Wasserstoffgas eingeführte Kerze erlischt.

Entzündet man Wasserstoff an der **Luft**, so verbrennt er mit fahler, bläulicher, heißer Flamme zu Wasser:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O\,(\text{fl.}) + 572.04\,\text{kJ}. \qquad (3)$$

Bei Zimmertemperatur erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser mit unmessbar geringer Geschwindigkeit, da der molekulare Wasserstoff H_2 infolge seiner hohen Dissoziationsenergie (s. oben) recht reaktionsträge ist. Ein Gemisch von H_2 und O_2 im Volumenverhältnis 2 : 1 kann man z. B. jahrelang aufbewahren, ohne dass es zu einer merklichen Umsetzung kommt. Dass aber auch bei dieser niedrigen Temperatur die Neigung zur Wasserbildung besteht, ersieht man daraus, dass bei Zugabe eines Katalysators die Reaktion stattfindet. Lässt man ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch beispielsweise in Berührung mit wenig fein verteiltem Palladium- oder Platinmetall stehen, welche den Wasserstoff in atomarer Form lösen (vgl. metallartige Hydride), so erfolgt schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit – oft unter Explosion – quantitative Bildung von Wasser.

Der deutsche Chemiker Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) bediente sich schon im Jahre 1823 dieser katalytischen Wirkung des Platins zur Herstellung eines Feuerzeugs („*Döbereiners Feuerzeug*“). Bei diesem Feuerzeug wurde in ähnlicher Weise wie im Kipp'schen Apparat (s. dort) aus Zink und Säure Wasserstoff entwickelt, der durch eine Düse gegen fein verteiltes Platin strömte. Die bei der so katalysierten Wasserbildung freiwerdende Wärme brachte das Platin zum Glühen, sodass sich der ausströmende Wasserstoff entzündete.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Wasserbildung aus H_2 und O_2 auch ohne Gegenwart eines Katalysators mit messbarer Geschwindigkeit. Erhitzt man z. B. ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch an einer Stelle durch Berühren mit einer Flamme auf etwa 600 °C, so kommt die Reaktion in Gang. Durch die hierbei frei werdende Wärme werden die Nachbarpartien der erhitzten Stelle zur Umsetzung angeregt. Die so in Form einer „Kettenreaktion“ (vgl. Mechanismus der H_2/O_2-Reaktion; S. 391) weitergeführte Umsetzung erzeugt ihrerseits Wärme usw., sodass sich die Umsetzung schließlich von der erhitzten Stelle ausgehend unter starker Temperatursteigerung explosionsartig durch das ganze Gemisch hindurch fortsetzt (**„Knallgasexplosion“**). Der dabei zu beobachtende laute Knall kommt dadurch zustande, dass der gebildete Wasserdampf infolge der momentan entwickelten Reaktionswärme plötzlich ein viel größeres Volumen erlangt, als es das ursprüngliche Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch einnahm, sodass die Luft mit großer Gewalt weggestoßen wird.

Besonders heftig explodiert ein Gemisch, das Wasserstoff und **Sauerstoff** im stöchiometrischen Volumenverhältnis 2 : 1 enthält (bei Luft statt Sauerstoff gilt das Volumenverhältnis 2 : 4.78, entsprechend 30 Vol.-% H_2). Wasserstoff-Luft-Gemische, die weniger als 6 oder mehr als 67 Vol.-% Wasserstoff enthalten, detonieren nicht mehr.

Wegen der Gefährlichkeit der Knallgasexplosion muss man sich beim Arbeiten mit Wasserstoff stets durch eine „*Knallgasprobe*" davon überzeugen, dass die verwendete Apparatur und das Wasserstoffgas luftfrei sind. Zu diesem Zwecke fängt man nach längerem Durchleiten von Wasserstoff etwas Gas in einem Reagensglas auf und bringt die Mündung des Glases an eine Flamme. Ist der Wasserstoff frei von Luft, so brennt er ruhig oder mit nur ganz schwachem Verpuffen ab. Erfolgt die Verbrennung dagegen mit pfeifendem Geräusch, so ist noch Knallgas vorhanden.

Mischt man dem Wasserstoff erst im Moment des Entzündens den zur Verbrennung notwendigen Sauerstoff bei, so wird naturgemäß eine Explosion vermieden, da sich dann die Verbrennung wegen des Fehlens eines zündfähigen Gasgemisches nicht ausbreiten kann. Man bedient sich dieser Art der gefahrlosen Wasserstoffverbrennung zur Erzeugung hoher Temperaturen im „*Knallgasgebläse*". Bei diesem Gebläse (Fig. 87) werden die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff mittels eines sogenannten **„Daniell'schen Hahns"** getrennt voneinander einer gemeinsamen Austrittsöffnung zugeführt, an der das entströmende Gasgemisch entzündet wird. Die Temperatur der Knallgasflamme kann bis zu 3000 °C betragen, sodass sich in dieser Flamme hochschmelzende Stoffe wie Platin Pt (Smp. 1772 °C), Aluminiumoxid Al_2O_3 (Smp. 2050 °C), Quarz SiO_2 (Smp. 1550 °C) leicht schmelzen lassen (verwendet man Luft, so werden nur 2000 °C erreicht).

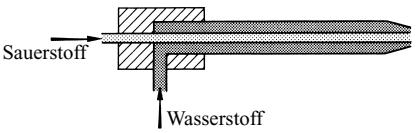


Fig. 87 Daniell'scher Hahn.

Technisch wird das Knallgasgebläse in großem Umfang zum autogenen Schweißen und Schneiden von Metallen angewendet. Beim **„autogenen Schweißen"** wird zum Unterschied von der Nietung oder Lötung eine Schweißnaht aus dem Metall selbst erzeugt[4]. Zur Vermeidung einer Oxidation der Schweißstelle verwendet man einen Überschuss an Wasserstoff (4 bis 5 Vol. H_2 auf 1 Vol. O_2); die Temperatur der so erzeugten Flamme beträgt 2000 °C). Höhere Temperaturen erreicht man bei der Acetylen-Sauerstoff-Schweißung ($C_2H_2 + 2.5\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 1300.5$ kJ), der verbreitetsten Art der autogenen Schweißung, bei der man auf 3 Teile Acetylen 4 Teile Sauerstoff anwendet. Zur Schweißung dienen in beiden Fällen „*Schweißbrenner*" oder „*Schweißpistolen*", die nach Art des Daniellschen Hahns (Fig. 87) konstruiert sind und denen die Gase aus Stahlflaschen durch Druckschläuche zugeführt werden. Autogen schweißen lassen sich z. B. Kupfer, Messing, Bronze, Eisen, Nickel und Aluminium, aber z. B. kein Werkzeugstahl. Das **„autogene Schneiden"** und Durchbohren von Metallen geschieht in der Weise, dass man mit einem Schweißbrenner eine kleine Stelle zur Weißglut erhitzt und dann mit Sauerstoffüberschuss (Drosselung der Wasserstoff- bzw. Acetylen-Zufuhr) weiterbläst. Das Metall verbrennt zu Oxid, welches weggeblasen wird, und die dabei auftretende Verbrennungswärme liefert die erforderliche Schmelzhitze. Das Verfahren des autogenen Schneidens liefert einen scharfen, sauberen Schnitt und wird in der Technik zum Schneiden von Panzerplatten, Ausschneiden von Kesselböden, Durchlochen von Profileisen, Demontieren alter Brücken und Schiffe usw. angewendet.

Wie mit Sauerstoff vereinigt sich der Wasserstoff auch mit fast allen anderen **Elementen** E_x zu Wasserstoffverbindungen EH_n. Ist dabei das Element wie im Falle des Sauerstoffs (s. oben), der Halogene oder des Stickstoffs elektronegativer als der Wasserstoff, so erfolgt die Bildung der Wasserstoffverbindung formal unter *Oxidation des Wasserstoffs* (Reduktion des Elements), ist es wie im Falle der Alkali- oder Erdalkalimetalle weniger elektronegativ, so erfolgt die Bildung des Elementwasserstoffs unter *Reduktion des Wasserstoffs* (Oxidation des Elements), z. B.:

$$\overset{\pm 0}{H_2} + \overset{\pm 0}{Cl_2} \rightarrow 2\overset{+1\,-1}{HCl} \qquad 3\overset{\pm 0}{H_2} + \overset{\pm 0}{N_2} \rightarrow 2\overset{-3\,+1}{NH_3}$$

$$\overset{\pm 0}{H_2} + 2\overset{\pm 0}{Na} \rightarrow 2\overset{+1\,-1}{NaH} \qquad \overset{\pm 0}{H_2} + \overset{\pm 0}{Ca} \rightarrow \overset{+2\,-1}{CaH_2}$$

[4] autos (griech.) = selbst; gennan (griech.) = erzeugen.

Wasserstoff vermag demgemäß sowohl als *Reduktionsmittel* als auch als *Oxidationsmittel* zu wirken.

Die unter Zufuhr von Wasserstoff ablaufenden und deshalb auch als „*Hydrierungen*" bezeichneten Umsetzungen des Wasserstoffs mit den Elementen erfolgen bei Raumtemperatur – ähnlich wie beim Sauerstoff bereits besprochen (s. oben) – häufig noch unmessbar langsam. Man führt sie zur Reaktionsbeschleunigung deshalb im allgemeinen bei höheren Temperaturen durch und katalysiert sie darüber hinaus in vielen Fällen (als „*Hydrierungskatalysatoren*" eignen sich u. a. die Metalle der VIII. Nebengruppe; insbesondere Fe, Co, Ni, Pd, Pt werden verwendet). So lässt sich etwa die Einfachbindung des Chlors (Cl—Cl) erst oberhalb 100°C, die Doppelbindung des Sauerstoffs (O=O; vgl. S. 501) erst oberhalb 400°C und die Dreifachbindung des Stickstoffs (N≡N) erst bei so hohen Temperaturen mit messbarer Geschwindigkeit hydrierend spalten, dass man zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen auf die Verwendung eines Katalysators (Fe) angewiesen ist (vgl. Darstellung von NH_3). Auch die technisch wichtigen Hydrierungen organischer ungesättigter Verbindungen (z. B. $H_2 + >C{=}C< \rightarrow >CH{-}CH<$; $2H_2 + >C{=}O \rightarrow >CH_2 + H_2O$) können meistens nur in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden. (Bezüglich weiterer Einzelheiten der Umsetzungen von Elementen mit Wasserstoff vgl. die Darstellung der Elementwasserstoffe, weiter unten.)

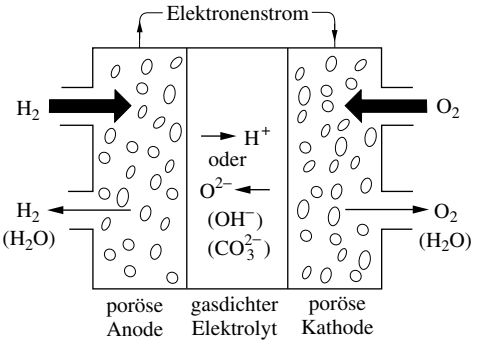
Außer mit den Elementen reagiert der Wasserstoff auch mit vielen **Elementverbindungen** EY_n (Y = elektronegativer Verbindungspartner), und zwar im Allgemeinen unter Reduktion des betreffenden Elements. So entzieht er vielen Metalloxiden EO_n den Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Leitet man z. B. Wasserstoff über erhitztes Kupferoxid, so wird letzteres zu metallischem Kupfer reduziert: $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$. In entsprechender Weise können Metallhalogenide $EHal_n$ durch Wasserstoff in Metalle und Halogenwasserstoffe übergeführt werden, z. B. Palladiumdichlorid in Palladium und Chlorwasserstoff: $PdCl_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HCl$. Da letztere Reaktion in wässrigem Medium – ausnahmsweise – selbst bei Raumtemperatur rasch abläuft, nutzt man sie als Testreaktion auf Wasserstoff. In einigen Fällen beobachtet man als Folge der Einwirkung von Wasserstoff auf Elementverbindungen aber auch eine Oxidation des (elektropositiven) Elements. So setzt sich etwa die Iridium(I)-Verbindung $IrClL_3$ (L = Ligand) unter „oxidativer Addition" von Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur zur Iridium(III)-Verbindung H_2IrClL_3 um.

1.5 Verwendung, Brennstoffzellen

Der größte Teil des technisch erzeugten Wasserstoffs (Jahresweltproduktion im zig Megatonnen-Bereich) dient zur *Synthese von Ammoniak* (s. dort). Technisch von großer Bedeutung sind weiterhin *Hydrierungen von Kohlenstoffverbindungen* wie etwa die Hydrierung von Kohle, Erdöl und Teer zu Benzin, die Hydrierung von Kohlenoxid zu Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen und die Hydrierung öliger Fette zu festen Fetten („*Fetthärtung*"). Erwähnt sei schließlich der Einsatz von Wasserstoff zur *Synthese von Chlorwasserstoff* (s. dort), als *Treibstoff für Raketen*, als *Brenngas für Kraftfahrzeuge oder Kraftwerke* z. B. in Brennstoffzellen (s. u), als *Heizgas*, als Reduktionsmittel zur *Darstellung von Metallen* (z. B. Mo, W, Co, Ge) aus den Oxiden und zum *autogenen Schweißen und Schneiden* (s. oben).

Die angesprochenen **Brennstoffzellen**[5] sind *Primärbatterien* (S. 237), welche die im Zuge der Wasserstoffverbrennung (3) freigesetzte *chemische* in *elektrische Energie* umwandeln. Der als „*elektrochemische Verbrennung*" bezeichnete Vorgang stellt die Umkehrung der zur H_2-Darstellung genutzten „*Wasserelektrolyse*" dar (S. 260). Eine – in Fig. 88 schematisiert wiedergegebene – Brennstoffzelle liefert dadurch kontinuierlich Strom, dass man einer porösen, elektronenleitenden Elektrode kontinuierlich *Wasserstoff als Brennstoff*, der anderen porösen, elektronenleitenden Elektrode *Sauerstoff als Oxidationsmittel* zuführt und gebildetes *Wasser als Reaktionsprodukt* kontinuierlich abführt; die beiden Elektroden sind durch einen ionendurchlässigen, aber elektronen- und gasundurchlässigen Elektrolyten voneinander

[5] **Literatur.** J. Simon: „*Brennstoffzellen*", Physik in unserer Zeit **26** (1995) 6–15; C. Nölscher: „*Brennstoffzellen*", **27** (1996) 52–59; Kirk-Othmer **3**, S. 139–160; Ullmann **12**, 113–136; K. A. Friedrich: „*Die Brennstoffzelle: eine Zukunftstechnologie*", Nachr. Chem. **48** (2000) 1212–1217; L. J. Blomen, M. N. Mugerwa: „*Fuel Cell Systems*", Plenum Press, New York 1993; C. H. Hamann, W. Vielstich: „*Elektrochemie IV*", VCH, Weinheim 2005; M. S. Whittingham, R. F. Savinell, T. Zawodzinski (Hrsg.): „*Batteries and Fuel Cells*", Chem. Rev. **204** (2004) 4243–4886; R. M. Ormerod: „*Solid oxide fuel cells*", Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 17–28; A. Reiche, S. Haufe: „*Brennstoffzellen*", Chemie in unserer Zeit **38** (2004) 400–411.



$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2\ominus \quad (3a)$$

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2\ominus \rightleftharpoons O^{2-} \quad (3b)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O + \text{Energie} \quad (3)$$

Fig. 88 Brenstoffzelle (schematisch). Gebildetes Wasser tritt im Falle von H^+-Wanderung bei der Kathode, im Falle von O^{2-}-(OH^--)Wanderung bei der Anode aus. Bezüglich der Potentiale für die Teilreaktion (3a) und (3b) in sauren, neutralen, alkalischen Medien vgl. S. 232.

getrennt (die erste „H_2/O_2-Batterie" konstruierte Grove im Jahre 1839). Den Ablauf der in Fig. 88 aufgeführten Redoxteilrektionen (3a) und (3b) ermöglichen dabei auf den porösen Elektroden aufgebrachte Katalysatoren (Edelmetalle, Raney-Nickel, Wolframcarbid, Molybdän- oder Wolframsulfide usw.)

Die Tab. 34 informiert über Elektroden, Elektrolyte, Betriebstemperaturen und Anwendungsbereiche technisch entwickelter Brennstoffzellen (die Einzelzellen werden über dipolare Platten (S. 260) zu Stapeln („*stacks*") zusammengeschaltet, um höhere Spannungen und Stromausbeuten zu erlangen). Ersichtlicherweise *klassifiziert* man die Brennstoffzellen nach ihren *Elektrolyten*, wobei man sie zudem in Nieder- und Hochtemperaturzellen unterteilt (50–200 °C bzw. 600–1000 °C).

Brennstoffzellen können zur *stationären* oder *mobilen* Stromerzeugung genutzt werden (z. B. in Kraftwerken, Mehrfamilienhäusern, Kraftfahrzeugen, Schiffen, Bahn, Kleintragegeräten). Der Betrieb der Zellen ist unvermeidlich mit *Abwärme* verbunden, auch verlässt immer ein kleiner Teil des Brenngases die Anode *elektrisch unverbrannt*. Zur Erhöhung des *Gesamtwirkungsgrades* kombiniert man demgemäß Brennstoffzellen in *Kraftwerken* mit brenngas- sowie dampfgetriebenen Turbinen (mit der Abwärme lässt sich z. B. auch ein Fernwärmenetz betreiben). Probleme für H_2-betriebenen *Fahrzeuge* sind das *hohe Gewicht der Wasserstoffspeicher*, die verhältnismäßig *kleinen Reichweiten*, die mit „vollgetanktem" Speicher erreicht werden können, und das Fehlen der nötigen *Wasserstoffinfrastruktur*.

Für einen *kostengünstigen Betrieb* einer Brennstoffzelle benötigt man *billigen Brennstoff*. Demgemäß benutzt man bisher fossile Stoffe, die durch thermische oder chemische Kohlenwasserstoffspaltung in der weiter oben beschriebenen Weise (S. 262) zunächst in H_2 und CO-haltiges Synthesegas, dann durch nachträgliche CO-Konvertierung in Wasserstoff verwandelt werden. Da CO ein Gift für viele Elektroden

Tab. 34 Technisch entwickelte Brennstoffzellen (engl. fuel cells) zur elektrochemischen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Luft zu Wasser (MCFC verbrennt zudem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid).

Brennstoff-Zellen[a]	Elektroden[b] Anode	Kathode	Elektrolyte[c] Typ	Matrix	Wanderg. A ↔ K	Betriebstemp.	Anwendungen (v. a.)[d]
AFC	Ni, Pt	Ag	30% KOH	Asbest	← OH^- —	< 100°	Transport,
PEMFC	Pt, Ru, C	Pt, C	Ionenleiter		— H^+ →	60–120°	Raumfahrt
PAFC	Pt, C	Pt, C	95% H_2PO_4	Teflon	— H^+ →	160–220°	Stromversorgung
MCFC	Ni-LiCrCO_2	$LiFeO_2$	$Li_xK_yCO_3$	Teflon	← CO_3^{2-} —	600–660°	Transport,
SOFC	Ni, ZrO_2	$Li_xSr_yMnO_3$	Ionenleiter		← O^{2-} —	850–1050°	Stromversorgung

a) AFC = **a**lkaline **f**uel **c**ell (realisierte Leistung: 5–150 kW); **PEMFC** = **p**olymer **e**lectrolyt **m**embran **f**uel **c**ell (0.01–250 kW); **PAFC** = **p**hosphonic **a**cid **f**uel **c**ell (50–11 000 kW); **MCFC** = **m**olten **c**arbonate **f**uel **c**ell (um 100 kW); **SOFC** = **s**olid **o**xide **f**uel **c**ell (um 100 kW). – **b)** CO wirkt mehr oder weniger als Katalysatorgift (AFC, PEMFC, PAFC) bzw. wird verbrannt (MCFC) bzw. stört nicht (SOFC). – **c)** Als Ionenleiter fungiert $H^+_{hydrat.}$-durchlässiges sulfoniertes Polytetrafluorethylen (PEMFC) bzw. mit Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 (SOFC), als Elektrolyt für PAFC/MCFC Polytetrafluorethylen (Teflon) + SiC. – **d)** Transport: Kraftfahrzeuge, Schiffe, Bahn.

darstellt, muss es – kostenungünstig – abgetrennt werden. Man sucht demgemäß nach Brennstoffzellen, welche CO in kleineren Mengen „vertragen" oder – besser – elektrochemisch mitverbrennen können. Letzteres gelingt mit MCFC (vgl. Tab. 34) im Zuge der Anodenreaktion: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2\ominus$ (der Kathode wird ein O_2/CO_2-Gemisch zugeführt: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2\ominus \rightarrow CO_3^{2-}$; gebildetes CO_3^{2-} wandert von der Kathode zur Anode). Auch in der SOFC ist es möglich, den aus fossilen Stoffen erhältlichen Wasserstoff ungereinigt umzusetzen. Große Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang einer sonnenbetriebenen Wasserstoffelektrolyse zu, von der man sich in Zukunft eine kostengünstige H_2-Gewinnung erwartet.

1.6 Besondere Formen des Wasserstoffs[2]

Atomarer Wasserstoff[2]

Wesentlich reaktionsfähiger als der gewöhnliche molekulare Wasserstoff (H_2) ist der atomare Wasserstoff (H). Man erhält ihn aus ersterem durch Zufuhr von Energie (z. B. Erhitzen auf einige tausend Grad (s. oben), elektrische Durchladung bei hoher Stromdichte und niedrigem Druck, Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht eines Quecksilberbogens, Bombardierung mit Elektronen im 10–20 eV-Energiebereich, Mikrowellenbestrahlung):

$$436.22\,\text{kJ} + H_2 \rightleftharpoons 2H.$$

Diese erhöhte Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome im Vergleich zu den Wasserstoffmolekülen erklärt sich aus dem Mehrgehalt an Energie. Besonders geeignet zur Darstellung größerer Mengen atomaren Wasserstoffs sind die Verfahren von R. W. Wood (1868–1955) und von I. Langmuir (1881–1957).

Wood'sches Darstellungsverfahren. Das Wood'sche Verfahren besteht darin, dass man gewöhnlichen molekularen Wasserstoff unter stark vermindertem Druck einer elektrischen Entladung aussetzt. Ein hierfür sehr zweckmäßiger Apparat wird in Fig. 89 wiedergegeben.

Er besteht im Wesentlichen aus einem elektrolytischen Wasserstoffentwickler und einem Entladungsgefäß. Letzteres ist ein 2 cm weites, 2 m langes, zwecks Platzersparnis U- oder S-förmig gebogenes, mit zylinderförmigen Aluminiumblech-Elektroden versehenes Glasrohr. Durch entsprechendes Einstellen eines zwischen Entwicklungs- und Entladungsgefäß angebrachten Regulierventils und durch lebhaftes Absaugen des Wasserstoffs am Ende der Apparatur wird der Druck des – in einem Ausfriergefäß von Wasserdampf befreitem – Wasserstoffs auf $^1/_{10}$ bis 1 Torr gehalten und ein rascher Gasstrom bewirkt. Durch Anlegen einer Spannung von 3000–4000 Volt an die Aluminiumelektroden des Entladungsgefäßes erzeugt man dann eine Glimmentladung, in welcher eine Aufspaltung der Wasserstoffmoleküle zu Atomen erfolgt. Da Metalle die Rückbildung von H_2 katalysieren, verwendet man heute bevorzugt elektrodenlose Entladungen zur Spaltung von H_2 (z. B. „*Mikrowellenentladung*"). Die Ausbeute beträgt bei geeigneten Vorsichtsmaßregeln (s. unten) bis zu 95% der Theorie. Zwar vereinigen sich die Atome nach kurzer Zeit ($^1/_3$ bis $^1/_2$ Sekunde) wieder zu Molekülen; diese Zeit genügt aber, um den

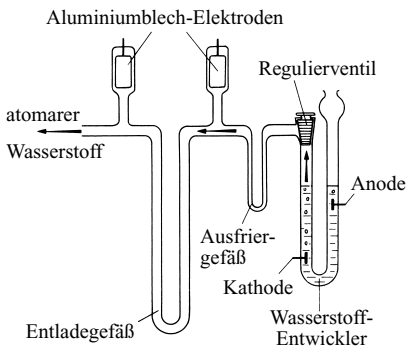


Fig. 89 Darstellung von atomarem Wasserstoff nach Wood.

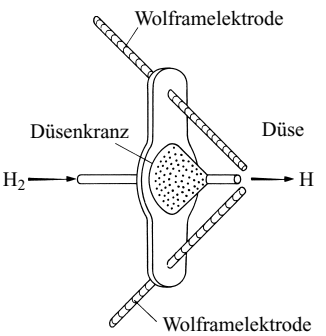


Fig. 90 Darstellung von atomarem Wasserstoff nach Langmuir.

atomaren Wasserstoff aus dem Entladungsgefäß abzusaugen und über die in Reaktion zu bringenden Stoffe zu leiten.

Langmuir'sches Darstellungsverfahren. Die bei der Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus Wasserstoffatomen freiwerdende Rekombinationswärme kann zum Schweißen und Schmelzen hochschmelzender Metalle oder Metallverbindungen verwandt werden. Man benutzt hierzu zweckmäßig die sogenannte „*Langmuir-Fackel*"[6] (Fig. 90). Im Prinzip beruht das Verfahren darauf, dass man zwischen Wolframelektroden in einer aus einem Kranz feiner Düsen ausströmenden Wasserstoffatmosphäre einen Lichtbogen erzeugt und durch diesen mittels einer Düse einen scharfen Wasserstoffstrahl bläst. Richtet man den auf solche Weise erzeugten Strom von heißem, atomarem Wasserstoff auf eine einige cm vom Lichtbogen entfernte Metalloberfläche, so erfolgt aufgrund der katalysierten Vereinigung der Atome zu Molekülen und der hierdurch bedingten sehr starken Wärmeentwicklung eine intensive lokale Erhitzung. Es lassen sich so die höchstschmelzenden Stoffe – z. B. Wolfram (Smp. 3410 °C). Tantal (Smp. 3000 °C), Thoriumdioxid (Smp. 3220 °C) – zum Schmelzen bringen. Technisch wendet man das geschilderte Langmuir-Verfahren zum Schweißen (s. oben) an; es besitzt den großen Vorteil, dass der Wasserstoff eine Schutzatmosphäre bildet, sodass ein oxidativer Angriff der Schweißfläche durch den Sauerstoff der Luft ausgeschlossen ist. Die maximale Temperatur der Langmuir-Fackel (4000 °C) ist um rund 1000 °C höher als die des Knallgasgebläses (s. oben).

Eigenschaften. Das größere *Reaktionsvermögen* des atomaren Wasserstoffs im Vergleich zum molekularen Wasserstoff zeigt sich z. B. darin, dass er sich zum Unterschied vom letzteren bereits bei Zimmertemperatur mit Chlor, Brom, Iod, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Germanium unter Bildung von Wasserstoffverbindungen (HCl, HBr, HI, H_2O, H_2S, PH_3, AsH_3, SbH_3, GeH_4) vereinigt und viele Oxide schon bei Raumtemperatur in Elemente (z. B. SO_2, CuO, SnO_2, PbO, Bi_2O_3) oder niedere Oxide (z. B. $NO_2 \rightarrow NO$) reduziert (NO katalysiert auf dem Wege $H + NO \rightarrow HNO$, $H + HNO \rightarrow H_2 + NO$ die Rekombination der H-Atome).

Die Vereinigung (**„Rekombination"**) von Wasserstoffatomen zu -molekülen kann nicht durch eine bimolekulare Stoßreaktion zweier H-Atome erfolgen, da hierbei die zur Aufspaltung der H_2-Moleküle erforderliche Energie von 436.22 kJ/mol wieder frei wird, aber nicht nach außen abgegeben werden kann. Sie verbleibt im H_2-Molekül und führt nach seiner Bildung wieder zu einer Spaltung in H-Atome. Erst die Anwesenheit eines, die Reaktionsenergie übernehmenden dritten Stoßpartners M (z. B. die Gefäßwand, ein Gasmolekül bzw. -atom) ermöglicht die Wasserstoffatomvereinigung: $H + H + M \rightarrow H_2 + M_{angeregt}$. Derartige trimolekulare Stoßreaktionen sind aber vergleichsweise selten: nur jeder millionste Zusammenstoß von H-Atomen in der Gasphase bzw. jeder zehntausendste Zusammenstoß an einer Glaswand führt zur H_2-Bildung. Demgemäß ist die mittlere Lebenszeit der Wasserstoffatome – gemessen an ihrer Reaktivität – relativ groß (bei einem Druck von 0.5 mbar etwa 0.5 s, s. oben).

Die Rekombination der Wasserstoffatome wird durch verschiedene Stoffe stark beschleunigt. Man kann die beschleunigende Wirkung der einzelnen Stoffe in einfacher Weise z. B. dadurch messen, dass man die Substanzen auf die Kugel eines Thermometers bringt und dieses in den H-Atom-haltigen Wasserstoffstrom einhängt. Je höher die katalytische Wirkung ist, umso höher steigt die Temperatur des Thermometers. Sie nimmt für Metalle beispielsweise in der Reihenfolge Platin, Palladium, Wolfram, Eisen, Chrom, Silber, Kupfer, Blei ab. Umgekehrt gibt es auch Stoffe, welche die Rückbildung der Wasserstoffmoleküle hemmen. Hierzu gehören z. B. die sirupöse Phosphorsäure, Silicone, Teflon. Daher pflegt man die Wandungen der Rohre, durch welche der atomare Wasserstoff geleitet wird, mit Phosphorsäure auszustreichen bzw. mit Siliconen oder Teflon zu beschichten.

„Status nascendi". Auch bei der auf S. 260f besprochenen chemischen und elektrochemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Wasser oder Säuren entsteht der Wasserstoff im ersten Augenblick atomar oder doch wenigstens in einem angeregten, energiereicheren Zustand:

$$Na(f) + H^+(aq) \rightarrow Na^+(aq) + H + 21.70\,kJ.$$

[6] Eine Weiterentwicklung der Langmuir-Fackel ist der „*Plasma-Brenner*", bei dem Gase durch ein 20 MHz-Hochfrequenzfeld in Atomionen und Elektronen gespalten werden, die sich am Brennerausgang in sehr starker exothermer Reaktion wieder zu normalen Gasmolekülen vereinigen und dabei Temperaturen von 15000–19000 °C erzeugen. Dabei versteht man im physikalischen Sinne unter einem **„Plasma"** („4. *Aggregatszustand*" der Materie) ein aus Kationen, Anionen, Elektronen sowie Radikalen, angeregten und nicht-angeregten Neutralteilchen bestehendes, insgesamt elektronenneutrales Gas (die Zahl der Ladungsträger beträgt normalerweise 10^9–$10^{15}\,cm^{-3}$, im Sterninneren bis $10^{27}\,cm^{-3}$; im Extremfall liegen nur Kationen und Elektronen vor). Die Plasmen bilden sich aus Gasen außer durch Hochfrequenz- bzw. elektrische Entladungen auch durch extrem hohe Wärmeeinwirkung (in heißen Sternen, explodierenden Kernwaffen, Kernfusionen) und werden technisch durch Ohm'sche Widerstandsheizung („*thermische Plasmen*"), im Lichtbogen, durch Photoionisation oder in Stoßwellen erzeugt.

So kommt es, dass der Wasserstoff im Augenblick des Entstehens („*in statu nascendi*“) viel reaktionsfähiger als gewöhnlicher Wasserstoff ist. Leitet man z. B. den in einem Kippschen Apparat aus Zink und Säure entwickelten Wasserstoff (s. dort) in eine mit Schwefelsäure angesäuerte, verdünnte violette Kaliumpermanganatlösung $KMnO_4$ oder orangegelbe Kaliumdichromatlösung $K_2Cr_2O_7$, so beobachtet man keine Farbänderung, da der reaktionsträge molekulare Wasserstoff diese sauerstoffreichen farbigen Stoffe nicht zu andersfarbigen sauerstoffärmeren Produkten zu reduzieren vermag. Gibt man aber das Zink direkt zu den beiden sauren Lösungen, sodass sich der Wasserstoff in diesen Lösungen selbst entwickeln und so in statu nascendi auf die gelösten Stoffe einwirken kann, so beobachtet man im Falle des Kaliumpermanganats bald eine reduktive Entfärbung (Bildung von farblosem Mn^{2+}, s. dort), im Falle des Kaliumdichromats bald eine reduktive Grünfärbung (Bildung von grünem Cr^{3+}, s. dort) der Lösung. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit von Stoffen im Augenblick des Entstehens ist eine ganz allgemeine Erscheinung.

Leichter, schwerer, superschwerer Wasserstoff[2, 7]

Da sich die Massen der drei in natürlichem Wasserstoff aufzufindenden Wasserstoffisotope ${}^1_1H$, ${}^2_1H$ und ${}^3_1H$ (Häufigkeiten 99.9855%, 0.0145%, 10^{-15}%) wie 1 : 2 : 3 verhalten, der prozentuale Massenunterschied also außerordentlich groß ist, werden die – in anderen Isotopiefällen verschwindenden – Eigenschaftsunterschiede hier so merklich, dass man zwischen einem **„leichten“**, einem **„schweren“** und einem **„superschweren“** Wasserstoff unterscheidet und ersteren als **Protium**[8] (Symbol ${}^1_1H$ oder H), den zweiten als **Deuterium**[8] (Symbol ${}^2_1H$ oder D) und den dritten als **Tritium**[8] (Symbol ${}^3_1H$ oder T) bezeichnet.

Darstellung. Eine Möglichkeit zur **Gewinnung von Deuterium** besteht in der Fraktionierung von natürlichem Wasserstoff nach den für Isotopentrennungen üblichen Verfahren (s. dort). Diese Methode spielt allerdings für die D_2-Gewinnung keine praktische Rolle, wird aber zur Isolierung von HD aus HD-reichen, gemäß $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD$ in Anwesenheit von Hydrierungskatalysatoren leicht zugänglichen Gemischen von H_2, D_2 und HD (s. weiter unten) genutzt. Entsprechend lassen sich HT und DT auf den Wegen $H_2 + T_2 \rightleftharpoons 2\,HT$ und $D_2 + T_2 \rightleftharpoons 2\,DT$ synthetisieren und anschließend durch Trennung der erhaltenen Gemische ($H_2/T_2/HT$ bzw. $D_2/T_2/DT$) isolieren. 98% reines HD lässt sich in einfacher Weise auch gemäß $LiAlH_4 + 4D_2O \rightarrow LiAl(OD)_4 + 4\,HD$ gewinnen.

Von großer Bedeutung für die Darstellung von Deuterium ist demgegenüber die Spaltung von „*schwerem Wasser*“ D_2O („*Deuteriumoxid*“) in Deuterium und Sauerstoff auf elektrochemischem bzw. chemischem Wege (z. B. mit Zn, vgl. Darstellung von H_2 aus Wasser; bzgl. der Gewinnung von D_2O vgl. S. 533):

$$294.80\ kJ + D_2O\ (fl) \rightleftharpoons D_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2.$$

Die **Gewinnung von Tritium** T_2, das in der Natur nur in Spuren als Produkt der Einwirkung schneller Neutronen (aus kosmischen Kernprozessen) auf den Luftstickstoff vorkommt, kann künstlich z. B. durch Bombardieren von ${}^6_3Li$ mit langsamen Neutronen erfolgen (vgl. S. 1911). Es ist β-radioaktiv mit einer Halbwertszeit von 12.346 Jahren. (Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. Kapitel über Radioaktivität.) An seiner Radioaktivität ist das Tritium leicht zu erkennen, weshalb Tritium-markierte Wasserstoffverbindungen z. B. beim Studium von Reaktionsmechanismen Verwendung finden (vgl. Isotopenmarkierung).

Eigenschaften. Größer als beim leichten und schweren Wasser (S. 533) sind wegen der größeren prozentualen Massenunterschiede die physikalischen und chemischen Unterschiede beim leichten, schweren und superschweren Wasserstoff, wie z. B. aus nachfolgender Zusammenstellung (Tab. 36) einiger physikalischer Daten von H_2, HD, D_2, HT, DT und T_2 hervorgeht (bzgl. der Gründe der unterschiedlichen Bindungslängen, Dissoziationsenergien sowie der Bedeutung der Nullpunktsenergie vgl. S. 344).

Chemisch ist der leichte Wasserstoff reaktionsfähiger als der schwere. So verlaufen z. B. die Reaktionen des leichten Wasserstoffs mit Chlor, Brom und Sauerstoff merklich schneller als die entsprechenden Umsetzungen des schweren Wasserstoffs. Auch unterscheiden sich die Gleichgewichtslagen von Reaktionen, an denen leichter bzw. schwerer Wasserstoff beteiligt ist. So ist etwa wegen der in

---

[7] **Geschichtliches.** *Deuterium* wurde 1932 von H. C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy im Absorptionsspektrum des Wasserstoffs entdeckt. Kurz darauf fanden H. C. Urey und E. W. Washburn, dass sich bei der Wasserelektrolyse das Deuterium im zurückbleibenden Wasser anreichert. 1933 konnten G. N. Lewis und R. T. Macdonald durch lange fortgesetzte Elektrolyse von Wasser erstmals einige ml D_2O gewinnen und dieses schwere Wasser letztendlich in D_2 und O_2 umwandeln. *Tritium* wurde 1934 von M. L. F. Oliphant, P. Harteck und E. Rutherford unter den Produkten der Kernreaktion ${}^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^1_1H + {}^3_1H$ entdeckt.

[8] to proton (griech.) = das Erste; to deuteron (griech.) = das Zweite; to triton (griech.) = das Dritte.

Tab. 35 Einige Kenndaten von leichtem, schwerem und superschwerem Wasserstoff.

Eigenschaften	H_2	HD	D_2	HT	DT	T_2
Smp. beim Tripelpunkt [K] [a]	13.957	16.60	18.73	18.5	19.7	20.62
Sdp. [K]	20.390	22.13	23.67	23.6	34.3	25.04
Dampfdruck beim Smp. [Torr]	55.1	92.9	128.5	124.6	142.9	162.0
Schmelzenthalpie [kJ/mol]	0.117	0.159	0.197			0.250
Verdampfungsenthalpie beim Sdp. [kJ/mol]	0.904	1.076	1.226			1.393
Sublimationsenthalpie beim Smp. [kJ/mol]	1.029		1.524			1.645
Dissoziationsenergie bei 298 K [kJ/mol]	436.2	439.6	443.6	440.9	445.5	447.2
Dissoziationsenergie bei 0 K [kJ/mol]	432.2	435.7	439.8	437.0	441.4	443.2
Nullpunktsenergie [kJ/mol] [b]	26.0	22.5	18.5	21.3	16.8	15.2
Kernabstand [Å]	0.74166	0.74136	0.74164			< 0.74164

a) Alle Wasserstoffarten kristallisieren aus der zugehörigen Flüssigkeit als hexagonal-dichtest gepackte Festkörper aus. **b)** Die Nullpunktsenergie (s. dort) ist die Schwingungsenergie, die dem Kern eines Moleküls in dessem niedrigsten Schwingungszustand bei 0 K verbleibt (Näheres S. 344).

Richtung $H_2 \rightarrow D_2$ zunehmenden Dissoziationsenergie (vgl. Tab. 35) der leichte Wasserstoff bei 2000 K zu 0.000813 %, der schwere aber nur zu 0.000746 % in Atome zerfallen.

Schwerer Wasserstoff D_2 kann wie schweres Wasser D_2O (S. 533) zur Herstellung deuterierter Verbindungen (etwa von Metalldeuteriden MD_n) dienen (z. B. $M + \frac{n}{2}D_2 \rightarrow MD_n$; $2Li_3N + 3D_2 \rightarrow 6LiD + N_2$). Mit H_2, H_2O, NH_3, CH_4 usw. reagiert D_2 an feinverteiltem Pt- oder Ni-Kontakt bis zu einem Gleichgewicht unter Bildung isotop substituierter Moleküle (HD, HDO usw.). Hierbei sollte etwa die Deuterierung von Protium gemäß $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ zu einem Produktgemisch mit gleichen Mengen H_2 und D_2 sowie der doppelten Menge HD führen, falls die Reaktion thermoneutral, d. h. ohne Zufuhr oder Abgabe von Energie verlaufen würde. Die Gleichgewichtskonstante hätte dann den Wert: $K_c = c^2_{HD}/c_{H_2}c_{D_2} = 2^2/1 \cdot 1 = 4$. Tatsächlich ist jedoch die HD-Dissoziationsenergie nicht gleich der mittleren Dissoziationsenergie von H_2 und D_2, sondern kleiner (vgl. Tab. 35), sodass zur Überführung von H_2 und D_2 in HD Energie aufgewendet werden muss:

$$0.6\,kJ + H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD.$$

Entsprechend dieser Gleichung ist das Gleichgewicht temperaturabhängig und verschiebt sich mit fallender Temperatur zugunsten der linken Seite. Beim absoluten Nullpunkt liegen dementsprechend ausschließlich H_2 und D_2 vor ($K_c = 0$). Mit steigender Temperatur setzen sich dann zunehmende Mengen von HD mit H_2 und D_2 ins Gleichgewicht, wobei sich die Gleichgewichtskonstante K_c der Reaktion zunehmend dem Wert 4 nähert. Bei Raumtemperatur beträgt $K_c = 3.26$. (Zum Mechanismus der Reaktion vgl. auch „Erhaltung der Orbitalsymmetrie", S. 402.)

Ortho- und Parawasserstoff[2, 9]

Wie dem *Elektron* so kann man auch dem *Proton* ein mechanisches und magnetisches Spinmoment so zuordnen, als ob die Protonenladung in ständiger Rotation in einer bestimmten ($m_s = +1/2$) oder entgegengesetzten Richtung ($m_s = -1/2$) begriffen sei. Tatsächlich ist der Kernspin wie der Elektronenspin (S. 95) als notwendige Konsequenz der relativistischen Quantentheorie keiner anschaulichen Deutung zugänglich. Beim H_2-Molekül können nun die Kernspins (Symbol ↑) der beiden Kernprotonen innerhalb der Elektronenhülle *ungepaart* (↑↑) oder *gepaart* (↑↓) sein (Fig. 91). Im ersten Falle spricht man von der „*symmetrischen*" oder „Ortho-Form" (**„Orthowasserstoff"**; resultierendes magnetisches Moment etwa doppelt so groß wie das eines Protons), im zweiten Falle von der „*antisymmetrischen*" oder „*Para*"-Form (**„Parawasserstoff"**; resultierendes magnetisches Moment gleich Null).

Als Folge der vektoriellen Addition von Spinbeiträgen der einzelnen Nukleonen können **Atomkerne** einen Spin („Kernspin") aufweisen und sind dann der Kernspinresonanz-Spektroskopie (vgl. S. 170) zu-

[9] **Geschichtliches.** Die Existenz von o- und p-H_2 folgerten D. M. Dennison und R. Mecke 1924 aus spektroskopischen Studien. W. Heisenberg lieferte dann 1927 eine quantenmechanische Interpretation („*Kernspin des Protons*") des Sachverhalts.

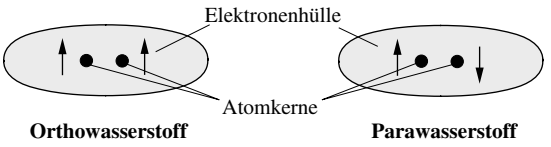


Fig. 91 Spin (↑) der Atomkerne im Wasserstoffmolekül.

gänglich. Und zwar ist der Gesamtspin bei Kernen mit gerader Zahl von Protonen und zugleich Neutronen (gg-Kerne) stets *Null*, während er bei Kernen mit gerader (ungerader) Zahl von Protonen und zugleich ungerader (gerader) Zahl von Neutronen (gu- und ug-Kerne) *halbzahlige Werte* im Bereich $^1/_2$ bis $^9/_2$ (selten höher) und bei Kernen mit ungerader Zahl von Protonen und zugleich Neutronen (uu-Kerne) *ganzzahlige* (kleine) *Werte* aufweist. Nun macht sich die eben erwähnte Art der Molekül-Isomerie (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) bei allen Molekülen bemerkbar, die aus zwei *ganz gleichartigen Atomen* aufgebaut sind und deren Kerne einen Spin aufweisen (also keine gg-Kerne). So findet man sie z. B. auch beim D_2 und T_2, aber nicht beim HD oder beim $^{16}O_2$.

Darstellung. Orthowasserstoff (o-H_2) und Parawasserstoff (p-H_2) haben einen verschiedenen Energieinhalt und hängen durch die Gleichgewichtsbeziehung

$$\text{o-}H_2 \rightleftarrows \text{p-}H_2 + 0.08\ \text{kJ}$$

miteinander zusammen. Entsprechend dieser Gleichung, nach welcher die Orthoform in Übereinstimmung mit dem auf S. 95 erwähnten Pauli-Prinzip die energiereichere ist, ist das Gleichgewicht temperaturabhängig und verschiebt sich mit fallender Temperatur zugunsten der rechten Seite (Fig. 92). Beim absoluten Nullpunkt liegt dementsprechend reiner Parawasserstoff vor. Mit steigender Temperatur setzen sich zunehmende Mengen von Orthowasserstoff mit der Paraform ins Gleichgewicht, bis bei Zimmertemperatur 75% Ortho- und 25% Paraform vorliegen. Dieser Sachverhalt lässt sich mit dem *Gesetz der Gleichverteilung der Energie* (S. 30) von Molekülen unterschiedlichen Energiegehalts bei ausreichend hohen Temperaturen (Energiedifferenzen < Wärmeenergie) erklären: o-H_2 kann als „Triplett"-Molekül (vgl. Ausführungen auf S. 97) drei Zustände, p-H_2 als „Singulett"-Molekül nur einen Zustand einnehmen. Demgemäß enthält Diprotium H_2 bei Raumtemperatur drei Volumenanteile des geringfügig energiereicheren Ortho- und ein Volumenanteil Para-Wasserstoff.

Die Einstellung des Gleichgewichts bei den verschiedenen Temperaturen erfolgt bei Abwesenheit von Katalysatoren nur außerordentlich langsam und erfordert Jahre. Aus diesem Grunde lassen sich Ortho- und Parawasserstoff, deren physikalische Eigenschaften sich geringfügig voneinander unterscheiden (s. unten) auf physikalischem Wege bei tiefen Temperaturen voneinander trennen. So kann etwa durch wiederholte Ad- und Desorption von normalem Wasserstoff H_2 an Aluminiumoxid bei 20.4 K und 50 mbar der adsorptionsfreudigere Orthowasserstoff o-H_2 in 99%iger Reinheit gewonnen werden. Bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren findet die gegenseitige Umwandlung von Ortho- und Parawasserstoff selbst bei sehr tiefen Temperaturen in wenigen Minuten statt. Ein sehr guter Katalysator ist z. B. Aktivkohle. Lässt man gewöhnlichen Wasserstoff bei 20 K in Berührung mit aktiver Kohle stehen, so kann man nach kurzer Zeit einen 99.7%igen Parawasserstoff absaugen, wie erstmals K. F. Bonhoeffer und P. Harteck im Jahre 1929 zeigten.

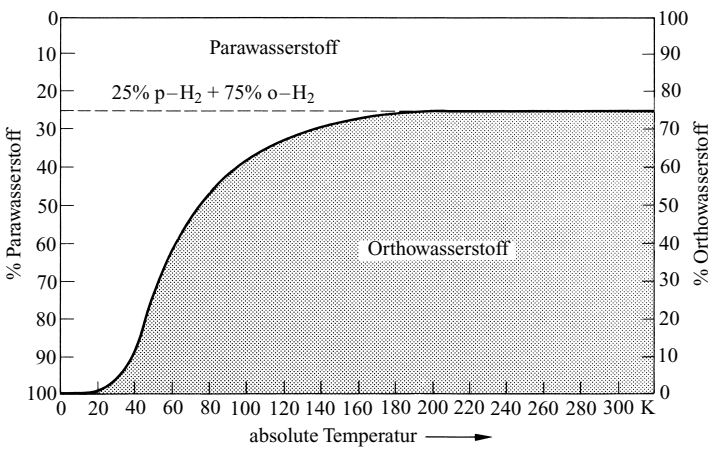


Fig. 92 Temperaturabhängigkeit des Ortho-Parawasserstoff-Gleichgewichts.

Beim Deuterium D_2 ist nicht wie beim leichten Wasserstoff H_2 die Ortho-, sondern die Paraform die energiereichere, sodass bei tiefen Temperaturen Orthodeuterium gebildet wird. Das Gleichgewichtsgemisch bei Zimmertemperatur besteht zu $^2/_3$ aus Ortho- und zu $^1/_3$ aus Paraform. Beim Deuteriumwasserstoff HD sind in Übereinstimmung mit der weiter oben angeführten Regel keine verschiedenen Sorten bekannt. Tritium T_2 besteht wie H_2 bei Zimmertemperatur zu 75% aus o-T_2 und zu 25% aus p-T_2.

Eigenschaften. Parawasserstoff hat ebenso wie der Orthowasserstoff andere physikalische Eigenschaften als der natürliche. So besitzt p-H_2 z. B. eine höhere spezifische Wärme, was man zur genauen Analyse von Ortho-Para-Wasserstoffgemischen benutzen kann. Weiterhin unterscheiden sich z. B. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dampfdrücke und Dissoziationsenergien, wie aus Tab. 36 hervorgeht.

Para- und Orthowasserstoff können in Abwesenheit von Katalysatoren bei Zimmertemperatur wochenlang in Glasgefäßen ohne merkliche Umwandlung in das Gleichgewichtsgemisch aufbewahrt werden (s. oben). Die Gleichgewichtseinstellung wird durch Erhitzen auf 800–1000 °C, durch elektrische Entladungen, durch atomaren Wasserstoff oder durch Katalysatoren beschleunigt. Als Katalysatoren sind paramagnetische Stoffe (z. B. molekularer Sauerstoff, Stickstoffmonoxid NO, Platinschwarz, Mn^{2+}-Ionen) wirksam, wobei die Umwandlung umso schneller verläuft, je größer der Paramagnetismus des Katalysators ist. Daher kann die Beschleunigung der Umwandlung z. B. von Para- in Orthowasserstoff zum Nachweis paramagnetischer Stoffe dienen.

Tab. 36 Einige Kenndaten von Ortho- und Parawasserstoffen.

Property	**p-H_2**	**o-H_2**	**p-D_2**	**o-D_2**
Smp. beim Tripelpunkt [K]	13.813	14.05	18.78	18.69
Sdp. [K]	20.273	20.454	23.66	23.53
Dampfdruck beim Smp. [Torr]	52.8	55.1		128.5
Dissoziationsenergie bei 298 K [kJ/mol]	436.23	436.15	443.64	443.64
Dissoziationsenergie bei 0 K [kJ/mol]	432.24	430.82	439.10	439.81
Anteile in H_2 (D_2) bei Raumtemp. [%] [a)]	25	75	33.3	66.7

a) T_2 enthält bei Raumtemperatur 25% p-T_2 und 75% o-T_2

2 Verbindungen des Wasserstoffs (Überblick)[2,10]

2.1 Grundlagen

2.1.1 Systematik

Abgesehen von den Edelgasen bildet der Wasserstoff mit jedem Element E mindestens eine Wasserstoffverbindung der Summenformel EH_n, wobei allerdings von einigen wenigen

[10] **Literatur.** E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides of the Elements of the Main Groups* I–VII", Elsevier, Amsterdam 1971; K. M. Mackay: „*Hydrides*", *Comprehensive Inorg. Chem.*, **1** (1973) 23–76; E. L. Muetterties: „*Transition Metal Hydrides*", Dekker, New York 1974; H. Peisl: „*Wasserstoff in Metallen*", Physik in unserer Zeit **9** (1978) 37–45; Ullmann: „*Hydrides*", **A 13** (1989) 199–226; J. C. Green, M. L. H. Green: „*Transition Metal Hydrogen Compounds*", Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 355–452; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Hydrogen and Hydrides as Ligands*" (vgl. Vorwort); W. Bronger: „*Komplexe Übergangsmetallhydride*", Angew. Chem. **103** (1991) 776–784; Int. Ed. **30** (1991) 759; M. Y. Darensbourg, C. E. Ash: „*Anionic Transition Metal Hydrides*", Adv. Organometal. Chem. **27** (1987) 1–50; R. G. Pearson: „*The Transition-Metal-Hydrogen-Bond*", Chem. Rev. **85** (1985) 41–49; L. Schlapbach: „*Hydrogen in Intermetallic Compounds*", Springer, Berlin 1988; R. H. Crabtree, P. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Reingold, T. F. Koetzle: „*A New Intermolecular Interaction: Unconvential Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptors*", Acc. Chem. Res. **29** (1996) 348–354; I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero: „*Non-Conventional Hydrogen Bonds*", Chem. Soc. Rev. **27** (1998) 163–170; S. Aldrige, A. J. Jones: „*Hydrides of the Main Group Metals: New Variation of an Old Theme*", Chem. Rev. (2001) 3305–3366; W. Crochala, P. P. Edwards: „*Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen*", Chem. Rev. **204** (2004) 1283–1316; F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff: „*Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage*", Chem. Commun. (2004) 2249–2259.

Nebengruppenelementen bisher nur Addukte $L_m \cdot EH_n$ der betreffenden Elementwasserstoffe mit geeigneten Elektronendonormolekülen („*Liganden*“) : L wie : PR_3 oder : CO bekannt sind. Der Index *n* kann in EH_n Werte bis 4, in $L_m \cdot EH_n$ Werte bis 7 annehmen.

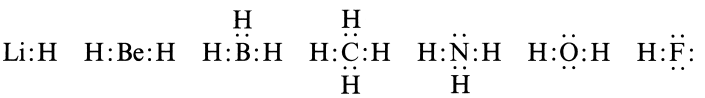
In den Elementwasserstoffen trägt der Wasserstoff teils positive, teils negative Ladungsanteile, je nachdem die mit Wasserstoff verbundenen Elemente elektronegativer oder weniger elektronegativ als der Wasserstoff sind. Somit kommt Wasserstoff in Verbindungen die **Oxidationsstufen +1** und **−1** zu. Die Grenze zwischen beiden Verbindungstypen, die gemäß der Elektronegativitätswerte (s. dort) formal zwischen B und Si, P und S, As und Se, Te und I, At und Rn verläuft, lässt sich – sofern man auch chemische Einsichten (z. B. Säure-Base-Verhalten) berücksichtigt – nicht scharf ziehen. Insbesondere hängt die Polarität des Wasserstoffs auch davon ab, ob das dem Hydrid zugrundeliegende Element E nur mit Wasserstoff oder wie bei den metallartigen bzw. höheren kovalenten Hydriden (s. dort) zusätzlich mit weiteren Elementen verknüpft ist. In letzteren Fällen ist der Wasserstoff weniger negativiert bzw. mehr positiviert als in ersteren Fällen. Häufig betrachtet man – mehr oder weniger willkürlich – die Wasserstoffverbindungen von B, Si, Ge, Sn, Pb sowie der links hiervon im Periodensystem stehenden Elemente als solche mit negativ polarisiertem Wasserstoff und die Wasserstoffverbindungen von C, P, As, Sb, Bi sowie der rechts hiervon stehenden Elemente als solche mit positiv polarisiertem Wasserstoff. Demgemäß ergeben sich dann die Oxidationsstufen der Zentralelemente von EH_n in BH_3 zu +3, in CH_4 zu −4, in SiH_4, GeH_4, SnH_4 sowie PbH_4 zu +4 und in PH_3, AsH_3, SbH_3 sowie BiH_3 zu −3. Nur am Rande sei erwähnt, dass Übergangsmetallverbindungen Lewis-Säure-Base-Komplexe $L_nM \leftarrow H_2$ bilden können (vgl. S. 1748), in welchen dem Wasserstoff naturgemäß die Oxidationsstufe **±0** zukommt.

Wasserstoff kann in seinen Verbindungen die **Koordinationszahlen** *eins* bis *sechs* aufweisen. Vielfach ist er *einzählig* (z. B. CH_4 und NH_3, H_2O, HF in der Gasphase) sowie *zweizählig* (z. B. *gewinkelt* in $(BH_3)_2$, *linear* in $(HF)_6$), selten *dreizählig* (*planar* und *pyramidal* in gegabelten H-Brückenverbindungen, *pyramidal* über Co_3-Flächen des Co_4-Tetraeders in $H_4Co_4(C_5H_5)_4$), *vierzählig* (z. B. *verzerrt-tetraedrisch* in doppelt gegabelten H-Brückenverbindungen oder in $H_2Ru_8(CO)_{21}^{2-}$), *fünfzählig* (z. B. in der Mitte der quadratischen Mg_4Ni-Pyramide in Mg_2NiH_4) und *sechszählig* (in der Mitte von M_6-Oktaedern z. B. in HNb_6I_{11} oder $HRu_6(CO)_{18}^-$).

Nachfolgend wollen wir uns zunächst etwas näher mit der stöchiometrischen Zusammensetzung, dann mit den Struktur- sowie Bindungsverhältnissen der Elementwasserstoffe befassen.

2.1.2 Stöchiometrie

Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente. Gemäß der Elektronentheorie der Valenz (S. 112), wonach die Hauptgruppenelemente bestrebt sind, durch Verbindungsbildung stabile Edelgas-Konfiguration mit 2 (Wasserstoff) bzw. 8 Elektronen (übrige Elemente) in der Außenschale zu erlangen, ergeben sich z. B. für die Wasserstoffverbindungen der Elemente Lithium bis Fluor (2. Periode) folgende Elektronenformeln:



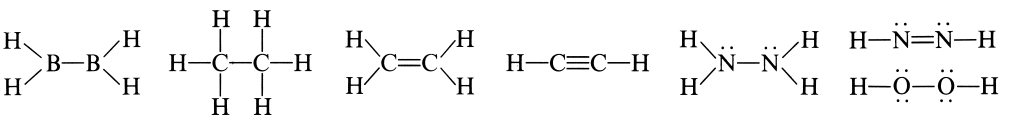
Entsprechende Formeln folgen für die Wasserstoffverbindungen der schwereren Gruppenhomologen der Elemente Li bis F. Hiernach kommt den einfachsten, nur jeweils ein Elementatom enthaltenden Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente im Falle der Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) bzw. Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) die Stöchiometrie EH bzw. EH_2, im Falle der Elemente der Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl), Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) bzw. Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi) die Stöchiometrie

EH_3, EH_4 bzw. EH_3, im Falle der Chalkogene (O, S, Se, Te, Po) bzw. Halogene (F, Cl, Br, I, At) die Stöchiometrie EH_2 bzw. EH zu. Dabei erlangen die Elemente der I.–III. Hauptgruppe nach Verbindungsbildung mit Wasserstoff zunächst noch kein Elektronenoktett. Sie vervollständigen ihre Elektronenschalen im Sinne des auf S. 160f Besprochenen durch Molekül-Assoziation.

Die Atome von Elementen der III. bzw. IV. Hauptgruppe weisen im Grundzustand (Elektronenkonfiguration: s^2p^1 bzw. s^2p^2) mit zwei Außenelektronen besetzte – und demgemäß abgeschlossene – s-Schalen (s-Orbitale, He-Schalen) auf, denen naturgemäß erhöhte Stabilität und somit geringere Bindungsbereitschaft zukommt (vgl. Bau der Elektronenhülle). Man hat deshalb auch mit Verbindungen der Stöchiometrie: :EH (E = Borgruppenelement) sowie $:EH_2$ (E = Kohlenstoffgruppenelement) zu rechnen. Beide Verbindungstypen addieren jedoch freiwillig molekularen Wasserstoff unter Bildung von EH_3 bzw. EH_4, da die zur Überführung der Elemente vom ein- bzw. zwei- in den drei- bzw. vier-bindigen „Valenzzustand" aufzubringende „Promotionsenergie" (s. dort) kleiner als die durch Bildung zweier zusätzlicher EH-Bindungen freiwerdende Energie ist. Die u. a. bezüglich einer Disproportionierung nach $3\,EH \rightarrow \frac{2}{n}E_n + EH_3$ bzw. $2\,EH_2 \rightarrow \frac{1}{n}E_n + EH_4$ instabilen Wasserstoffverbindungen :EH bzw. $:EH_2$ sind dementsprechend nur als instabile Reaktionszwischenprodukte bekannt (die Bildung eines bei Raumtemperatur stabilen Indium(I)-hydrids InH sowie Thallium(I)-hydrids TlH ist umstritten; stabil sind demgegenüber Derivate wie InCl, TlCl, $SnCl_2$, $PbCl_2$ usw.).

Zum Unterschied von den niedrigwertigen Wasserstoffverbindungen :EH bzw. $:EH_2$ der Elemente der III. bzw. IV. Hauptgruppe vermögen die (normalwertigen) Wasserstoffverbindungen $:EH_3$ der Elemente der V. Hauptgruppe, die wie erstere ein nichtbindendes Elektronenpaar aufweisen, nicht weiteren Wasserstoff unter Bildung von EH_5 (also unter Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, s. dort) zu addieren. Offensichtlich ist hier in jedem Falle die zur Überführung der Elemente vom drei- in den fünf-bindigen „Valenzzustand" erforderliche „Promotionsenergie" größer als die durch Bildung zweier zusätzlicher EH-Bindungen freiwerdende Energie (stabil sind demgegenüber Derivate wie PF_5, HPF_4, H_2PF_3, H_3PF_2, $HPO(OH)_2$ usw.). Entsprechendes gilt für die Wasserstoffverbindungen $\ddot{E}H_2$ bzw. $:\ddot{E}H$ von Elementen der VI. bzw. VII. Hauptgruppe.

Neben den bisher besprochenen einfachen Elementwasserstoffen bilden fast alle Elemente der III.–VI. Hauptgruppe noch höhere, jeweils mehrere Elementatome enthaltende Wasserstoffverbindungen, in welchen neben Element-Wasserstoff-Bindungen (E—H) auch ein oder mehrere Element-Element-Bindungen (E—E, E═E, E≡E) vorliegen. Als Beispiele aus dieser sehr umfangreichen Verbindungsgruppe seien die Valenzstrichformeln der Wasserstoffverbindungen mit jeweils zwei Bor-, Kohlenstoff-, Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen wiedergegeben (die Verbindung B_2H_4 lässt sich bisher nur in Form von $L_2 \cdot B_2H_4$ isolieren; L z. B. R_3P, BH_3):

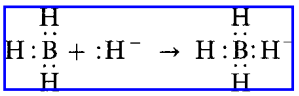


Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild möglicher Stöchiometrien neutraler, isolierbarer Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente:

Hauptgruppen						
I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**
EH	EH_2	(EH) EH_3	(EH_2) EH_4	EH_3	EH_2	EH
		E_mH_n mit E-E-Bindungen (E = B, C bis Sn, N bis Sb, O bis Se)				

Außer den neutralen existieren auch eine Reihe geladener Wasserstoffverbindungen, die sich von den bisher erwähnten Verbindungen durch Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff-Kationen bzw. -Anionen ableiten. So lassen sich etwa die Wasserstoffverbindungen der Elemente der V. bis VII. Hauptgruppe durch Anlagerung von Protonen H^+ an ungebundene Elektronenpaare in Elementwasserstoff-Kationen verwandeln (z.B. $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$; $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$; $HF + H^+ \rightarrow H_2F^+$). Selbst Edelgase vermögen Protonen unter Bildung kationischer, allerdings nur in Abwesenheit von Gegenionen in der Gasphase existierender Wasserstoffverbindungen zu addieren (vgl. Protonenaffinität). Umgekehrt können die Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV. bis VI. Hauptgruppe durch Protonenabspaltung in Elementwasserstoff-Anionen übergeführt werden (z.B. $CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^+$; $NH_3 \rightarrow NH_2^- + H^+$; $H_2O \rightarrow HO^- + H^+$). Sowohl die Anlagerung als auch die Abspaltung von Protonen ändert naturgemäß nichts an der Elektronenzahl des betreffenden Elementwasserstoffs.

Zum Unterschied hiervon führt die Anlagerung von Hydridionen $:H^-$ zu einer Erhöhung der Elektronenanzahl des Elementwasserstoffs um jeweils zwei. Die H^--Addition ist also nur bei jenen Elementwasserstoffen möglich, in welchen die Elemente noch „Elektronenpaarlücken" aufweisen. Dementsprechend addiert z.B. die einfachste Wasserstoffverbindung des Bors (entsprechendes gilt für die Gruppenhomologen des Bors) zur Vervollständigung der B-Elektronenschale ein Hydrid-Ion unter Bildung von BH_4^- (analog: AlH_4^-, GaH_4^-, InH_4^-):



In entsprechender Weise führt die Addition eines Hydrid-Ions an instabiles, nicht isolierbares Silicium(II)-hydrid $:SiH_2$ (analoges gilt für $:GeH_2$, $:SnH_2$), zum stabilen und z.B. als Na^+-Salz isolierbaren Anion $:SiH_3^-$, in welchem Silicium ein Elektronenoktett zukommt.

Wasserstoffverbindungen der Nebengruppenelemente. Die Stöchiometrien der bisher von den Übergangselementen bekannten Wasserstoffverbindungen sind in der nachfolgenden Übersicht wiedergegeben:

Nebengruppen							
III	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII** bzw. **0**	**I**	**II**
$EH_{\leq 3}$ [a]	$EH_{\leq 2}$	$EH_{\leq 2}$	$EH_{\leq 2}$ [b]	–	– – $EH_{\leq 2}$ [b]	EH	EH_2

a) Einschließlich Lanthanoid- und Actinoidhydride. **b)** Bisher nur von Cr bzw. Ni, Pd bekannt.

Es handelt sich zum Unterschied von den stöchiometrisch zusammengesetzten Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente in den überwiegenden Fällen um nichtstöchiometrische Verbindungen. Mit Ausnahme der Wasserstoffverbindungen von Elementen der I. und II. Nebengruppe sowie der Dihydride des Europiums und Ytterbiums (EuH_2, YbH_2) stellen die wiedergegebenen Atommengenverhältnisse nur obere, nicht in jedem Falle erreichbare Grenzstöchiometrien dar (symbolisiert durch das Zeichen $\leqslant$ vor dem Wasserstoffindex), die beachtlich unterschritten werden können. Beispielsweise ist für die kubische Hydridphase des Titans (s. weiter unten) jede Stöchiometrie zwischen den Grenzen TiH und TiH_2 zulässig.

Ersichtlicherweise existiert bisher nicht von jedem Nebengruppenelement eine Wasserstoffverbindung des Typs EH_n. Da jedoch jene Elemente, von denen keine Wasserstoffverbindungen bekannt sind, als Hydrierungskatalysatoren (s. dort) zu wirken vermögen und damit eine Affinität zu Wasserstoff dokumentieren, sollte ihre Überführung in Wasserstoffverbindungen unter verschärften experimentellen Bedingungen (etwa hohem H_2-Druck, vgl. Bildung von Nickelhydrid) prinzipiell möglich sein. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, dass von den betreffenden Elementen komplexstabilisierte Elementwasserstoffe $L_m \cdot EH_n$ bekannt sind. Als Beispiele seien genannt: L_5CrH_2, L_4ReH_3, L_4MoH_4, L_3WH_6, L_5MnH, L_2ReH_7, L_4FeH_2, L_3RuH_4, L_2OsH_6, L_4CoH, L_3CoH_3, L_2IrH_5, L_2PtH_2 ($L = R_3P$ mit R = organischer Rest oder gelegentlich F). Besonderes Interesse verdienen auch die Verbindungen L_2TcH_7 und L_2ReH_7 mit $L = H^- : TcH_9^{2-}$ und ReH_9^{2-}. Es wurde auch die Existenz eines Moleküls

TiH_4 in der Gasphase massenspektrometrisch nachgewiesen. So erscheint die Bildung weiterer, stöchiometrisch zusammengesetzter Nebengruppenelementwasserstoffe nicht ausgeschlossen.

Da die Elemente der I., II., III., IV. Nebengruppe usw. entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem ein, zwei, drei, vier ... usw. chemisch wirksame Außenelektronen aufweisen, sollte die Stöchiometrie der sich von den Elementen ableitenden Wasserstoffverbindungen EH, EH_2, EH_3, EH_4 usw. lauten. Wie jedoch schon aus der Nichtstöchiometrie vieler Verbindungen hervorgeht, folgt die Zusammensetzung der Nebengruppenelementhydride mit Ausnahme der stöchiometrisch zusammengesetzten Hydride der Kupfer- und Zinkgruppe offensichtlich anderen Gesetzmäßigkeiten (s. weiter unten).

2.1.3 Struktur und Bindung[10]

Die einfachen Elementhydride lassen sich ähnlich wie die Elemente in ein **Periodensystem der Elementwasserstoffe** einordnen, dem zweckmäßigerweise das Langperiodensystem der Elemente (s. dort) zugrunde liegt (vgl. Tab. 38). Es umfasst demgemäß wie dieses mehrere kürzere bzw. längere waagrechte Elementhydrid-Perioden und senkrechte Elementhydrid-Haupt- und -Nebengruppen. Innerhalb einer Elementhydridgruppe weisen dann die Elementwasserstoffe – abgesehen von übereinstimmenden Stöchiometrien (s. oben) – eine große Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften auf, während sich die Eigenschaften innerhalb der Elementhydridperioden beim Fortschreiten von einem zum nächsten Elementwasserstoff in gesetzmäßiger Weise ändern. Dies sei nachfolgend anhand von Struktur und Bindung der Elementhydride demonstriert (vgl. auch physikalische und chemische Eigenschaften der Elementhydride, Abschnitte 4.3 und 4.4).

Wasserstoff kann in seinen Verbindungen über Ionen-, Metall- bzw. Atombindungen mit den Elementen verbunden sein. Man unterscheidet dementsprechend salzartige, metallartige sowie kovalente Wasserstoffverbindungen, wobei – abgesehen von wenigen Ausnahmen – die im Langperiodensystem der Elementwasserstoffe links stehenden Hydride (1. und 2. Gruppe) salzartig, die in der Mitte stehenden (3. bis 10. Gruppe) metallartig und die rechts stehenden Wasserstoffverbindungen (11. bis 17. Gruppe) kovalent aufgebaut sind (vgl. Tab. 37).

Salzartige Wasserstoffverbindungen

Strukturverhältnisse. Den salzartigen Elementwasserstoffen, zu denen man die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle (ohne Beryllium) sowie die Dihydride des Europiums und Ytterbiums zählt (Tab. 37), liegen typische Salzstrukturen zugrunde. So kommt den Alkalimetallhydriden LiH, NaH, KH, RbH und CsH *Natriumchlorid-Struktur* (NaCl-Struktur) zu, in welcher jedes Hydrid-Ion von jeweils 6 Alkalimetall-Kationen (Koordinationszahl von H^- = sechs) und jedes Alkalimetall-Kation von 6 Hydrid-Ionen oktaedrisch umgeben ist (vgl. Fig. 51 auf S. 124 mit Hydrid- statt Chlorid-Ionen).

Die Erdalkalimetallhydride CaH_2, SrH_2 und BaH_2 sowie das Dihydrid YbH_2 kristallisieren mit *Fluorit-Struktur* (CaF_2-Struktur, S. 125), in welcher die Hydrid-Ionen jeweils tetraedrisch von 4 Erdalkalimetall-Kationen (Koordinationszahl von H^- = vier), die Erdalkalimetall-Kationen jeweils kubisch von 8 Hydrid-Ionen umgeben sind. Allerdings existiert diese „β-Form" nur bei höheren Temperaturen; sie geht unterhalb von 780 °C (CaH_2), 855 °C (SrH_2), 598 °C (BaH_2) bzw. bei Raumtemperatur (YbH_2) unter geringfügiger Verschiebung der Ionen-Lagen in die beständige „α-Form" mit *Bleidichlorid-Struktur* ($PbCl_2$-Struktur, S. 1014) über. Die gleiche Struktur weist EuH_2 bei Normalbedingungen auf.

In den α-Formen sind die Hydrid-Ionen teils von 4, teils von 5 Erdalkalimetall-Kationen verzerrt tetraedrisch bzw. quadratisch-pyramidal (Koordinationszahl von H^- = vier bzw. fünf) und die Erdalkalimetall-Kationen von 9 Hydrid-Ionen umgeben, von denen 6 an den Ecken eines trigonalen Prismas und 3 über den Rechtecksflächen des Prismas lokalisiert sind.

Dem Magnesiumhydrid MgH_2 liegt schließlich die *Rutil-Struktur* (TiO_2-Struktur) zugrunde mit trigonal-planarer Umgebung der Hydrid-Ionen mit Magnesium-Kationen (Ko-

Tab. 37 Periodensystem der Elementwasserstoffe.
(Stöchiometrie, Bindungsverhältnisse, Bildungsenthalpien, Bindungsenergien und Zersetzungstemperaturen einfache Elementwasserstoffe)

1	2	3	4	5	6	7	8 9 10	11	12	13	14	15	16	17
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa bzw. 0b	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb
LiH −91 *(238)* 972°	**BeH_2** um 0[b] *(<370)* ca. 190°	**Hydride**[a] Bildungsenthalpien kJ[b] *(Bindungsenergien kJ)*[c] Zersetzungstemp. °C[d]								**BH_3** +18[b] *(372)* ab 100°	**CH_4** −75 *(416)* –	**NH_3** −46 *(391)* –	**H_2O** −286[b] *(463)* –	**HF** −300[b] *(565)* –
NaH −57 *(201)* 425°	**MgH_2** −74 *(c)* ca. 300°									**AlH_3** −11[b] *(272)* 150°	**SiH_4** +34 *(323)* 450°	**PH_3** −5 *(227)* 300°	**H_2S** −21 *(361)* –	**HCl** −92 *(429)* –
KH −56 *(183)* 420°	**CaH_2** −184 *(c)* ca.1000°	**$ScH_{<2}$** −135[b] – –	**$TiH_{<2}$** −124[b] – –	**$VH_{<1}$** **$_{<2}$** Hy- drie- rungskata- lysatoren	**$CrH_{<1}$** **$_{<2}$**	**Mn**	**Fe Co $NiH_{<1}$** **$_{-2}$**[b] *(255)* (e)	**CuH** +21[b] *(281)* <20°	**ZnH_2** ⩾0 *(c)* 25°	**GaH_3** ⩾0 *(<270)* −30°	**GeH_4** +91 *(289)* 280°	**AsH_3** +66 *(297)* 300°	**H_2Se** +73 *(316)* 300°	**HBr** −36 *(365)* –
RbH −55 *(176)* 364°	**SrH_2** −177 *(c)* ca.1000°	**$YH^{<2}_{<3}$** −186[b] – –	**$ZrH_{<2}$** −163[b] – –	**$NbH_{<1}$** **$_{<2}$**	**Mo**	**Tc**	**Ru Rh $PdH_{<2}$** **$_{-10}$**[b] – (e)	**(AgH)** (b) *(226)* ≪0°	**CdH_2** ⩾0 *(c)* −20°	**(InH_3)** ⩾0 *(<250)* −100°	**SnH_4** +163 *(253)* −50°	**SbH_3** +145 *(257)* 150°	**H_2Te** +100 *(266)* <300°	**HI** +26 *(297)* 300°
CsH −50 *(195)* 389°	**BaH_3** −172 *(c)* ca.1000°	**$LaH^{f)}_{<2}$** **$_{<3}$** −208[b] – –	**HfH$_{<2}$** −113[b] – –	**$TaH_{<1}$**	**W**	**Re**	**Os Ir Pt**	**(AuH)** (b) *(301)* <0°	**(HgH_2)** ⩾0 *(c)* −125°	**(TlH_3)** ⩾0 *(c)* −267°	**(PbH_4)** >+278 *(c)* <−50°	**BiH_3** +278 *(194)* 20°	**(H_2Po)** <+278 – –	**(HAt)** >0 – –

salzartig	metallartig (2 Indizes ≙ 2 Hydridphasen)	kovalent		
		$E\cdots H^{\delta-}\cdots E$	E—H	$E—H^{\delta+}\cdots E$

a) AgH, AuH, InH_3, PbH_4 und H_2Po wurden bisher nur in Spuren in der Gasphase nachgeweisen, HgH_2, TlH_3 und HAt sind noch unsicher. –

b) Bezugszustand: EH_n, ScH_2, YH_2, LaH_2, TiH_2, ZrH_2, $HfH_{1,7}$, $NiH_{0.5}$, $PdH_{0.5}$; Temperatur von 25°C; alle an der Bildung beteiligten Stoffe im bei 25°C stabilen Zustand (Gase unter 1.013 bar Druck). Die Bildungsenthalpien beziehen sich also insbesondere auf polymeres Kupferhydrid $^1/_x(CuH)_x$, Polymeres Berylliumhydrid $^1/_x(BeH_2)_x$, dimeres Boran $^1/_2(BH_3)_2$, Polymeres Alan $1/_x(AH_3)_x$, flüssiges Wasser $^1/_x(H_2O)_x$, polymeren Fluorwasserstoff $^1/_x(HF)_x$. Bildungsenthalpien monomerer gasförmiger Elementhydride; CuH +243, AgH +285, AuH +310, BH_3 +100, AlH_3 ca. +150, H_2O −242, HF −271 kJ/mol. –

c) Bezogen auf jeweils 1 mol gasförmiges monomeres Hydrid EH_x. Dissoziationsenergien für Elementmonohydride: MgH 218, CaH 167, SrH 163, BaH 176, ZnH 85, CdH 69, HgH 40, BH 293, AlH 285, GaH 276, InH 243, TlH 188, CH 339, SiH 314, GeH 322, SnH 314, PbH 176, NH 352, PH 297, OH 427, SH 245 kJ/mol. –

d) Bei den exothermen salzartigen Hydride beziehen sich die Zersetzungstemperaturen auf $p_{H_2} = 1$ bar (Plateauregien; vgl. Fig. 93 auf S. 286). –

e) Wasserstoffzersetzungsdruck bei Raumtemperatur für $NiH_{0,9}$: 3400 bar, für $PdH_{0,5}$: 0.5 mbar. –

f) Entsprechund sind von den Lanthanoiden Ln metallartige Hydride $LnH_{<2,<3}$ bekannt ($EuH_{<3}$ fehlt; EuH_2 und YbH_2 sind salzartig). Von den Actinoiden An kennt man bisher folgende metallartige Hydride $AnH_{<2,<3}$: $AcH_{<2}$; $PaH_{<3}$, $UH_{<3}$, $NpH_{<3}$, $PuH_{<3}$, $AmH_{<3}$. Bildungsenthalpien: LnH_2 um −210, AnH_2 um −160 kJ/mol.

ordinationszahl von H^- = drei) und oktaedrischer Umgebung der Magnesium-Kationen mit Hydrid-Ionen (vgl. Fig. 53 auf S. 126).

Bindungsverhältnisse. Die gefundenen, für Salze charakteristischen Strukturen der Alkali- und Erdalkalimetallhydride (ohne BeH_2) sprechen für einen *ionischen Aufbau* der Verbindungen. Betrachtet man allerdings die Differenz der Elektronegativitäten der Metalle und des – in jedem Falle elektronegativen – Wasserstoffs (maximal 1.3 (CsH), minimal 1.0 (MgH_2)) und dem sich daraus errechnenden prozentualen Ionencharakter der Metall-Wasserstoff-Bindungen (maximal ca. 30 %, minimal ca. 18 %; vgl. Elektronegativität, S. 145), so würde man eher kovalenten Verbindungsbau erwarten.

Tatsächlich stützen noch eine Reihe anderer Befunde die Vorstellung eines ionischen Aufbaus der Alkali- und Erdalkalimetallhydride (ohne BeH_2): So stimmen gefundene und berechnete Gitterener-

gien einigermaßen überein, wenn man der Rechnung einen ionischen Verbindungsaufbau zugrunde legt, z. B.:

		LiH	NaH	KH	MgH_2	CaH_2	SrH_2
Gitterenergie	gef.:	913	810	712	2709	2428	2261
[kJ/mol]	ber.:	929	800	707	2805	2512	2269

Darüber hinaus leitet geschmolzenes Lithiumhydrid (Smp. 692 °C) den Strom ähnlich gut wie andere, aus einwertigen Anionen und Kationen zusammengesetzte, geschmolzene Salze. Bei Stromdurchgang wird der Wasserstoff dabei an der Anode entwickelt. Eine ähnliche Beobachtung macht man im Falle der übrigen, salzartigen Hydride (einschließlich EuH_2, YbH_2), die zwar – wegen ihrer hohen Schmelzpunkte – nicht mehr ohne Zersetzung in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt, aber in geeigneten Salzschmelzen (LiCl/KCl: Smp. 360 °C; NaOH: 318 °C) unzersetzt gelöst und elektrolysiert werden können.

Die aus den Strukturbestimmungen der salzartigen Wasserstoffverbindungen abgeleiteten und nachfolgend zusammengestellten „Radien der Hydrid-Ionen" unterscheiden sich auffallend und sind insgesamt viel kleiner als der Radius für das ungebundene H^- (ca. 2 Å):

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	MgH_2	CaH_2	SrH_2	BaH_2	EuH_2	YbH_2
d_{MH} [Å]	2.04	2.45	2.86	3.03	3.20	1.95	2.32	2.49	2.67	2.45	2.32
r_{H^-} [Å]	1.14	1.29	1.34	1.37	1.39	1.09	1.06	1.09	1.11	1.06	1.04

Die Radienverkleinerung geht wohl zum Teil auf die hohe Kompressibilität des Hydrid-Ions zurück. Zum Teil beruht sie aber sicher auch auf einer starken, den Übergang einer Ionen- in eine Atombindung dokumentierenden Polarisation des Hydrid-Ions. Demgemäß hat das Hydrid-Ion gerade in jenen Wasserstoffverbindungen, deren Metall-Kationen besonders elektropositiv und wenig geladen sind (RbH und CsH), einen besonders großen Radius (der H-Atomradius beträgt 0,37 Å). Tatsächlich folgt aus Neutronenbeugungsuntersuchungen, dass im Lithiumhydrid das Außenelektron des Lithiums nicht vollständig, sondern nur zu 88 % auf den Wasserstoff übergegangen ist.

Demgemäß bietet sich für die salzartigen Wasserstoffverbindungen also folgendes Bindungsmodell an. Die Bindungspartner sind durch Ionenbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen verknüpft. Letztere nehmen in Richtung CsH → LiH bzw. BaH_2 → MgH_2 bzw. Alkali → Erdalkalimetallhydride zu. Magnesiumhydrid steht, wie aus der vergleichsweise hohen Abweichung des berechneten vom gefundenen Wert der Ionengitterenergie (s. oben) bzw. niedrigen Koordinationszahl des Hydrid-Ions im Ionengitter (drei) hervorgeht, bereits an der Grenze zu den kovalenten Wasserstoffverbindungen.

Metallartige Wasserstoffverbindungen

Strukturverhältnisse. Den metallartigen Wasserstoffverbindungen, zu denen – von wenigen Ausnahmen abgesehen – die Übergangsmetallhydride zählen (vgl. Tab. 37), liegen typische Metallstrukturen zugrunde, in welche atomarer Wasserstoff eingelagert ist (s. unten). Man rechnet die Verbindungsgruppe deshalb auch zu den (Wasserstoff-) „*Einlagerungsverbindungen*" („*interstitielle Verbindungen*").

Da sich mit der Einlagerung von Wasserstoff in die betreffenden Metalle im Allgemeinen die Metallstruktur ändert, stellen die metallartigen Hydride keine Einlagerungsverbindungen im strengen Sinne dar. Nur verschwindend wenig Wasserstoff wird jeweils von den betreffenden Metallen ohne Änderung ihrer Struktur unter Bildung „echter Einlagerungsverbindungen" in oktaedrischen Lücken aufgenommen. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Metallen nimmt mit steigender Temperatur zu, beträgt aber selbst oberhalb von 500 °C im Allgemeinen nicht mehr als zehn Atomprozente ($MH_{<0.1}$). Mit am meisten Wasserstoff lösen Vanadium, Niobium und Tantal ohne Änderung ihres kubisch-raumzentrierten Gitters (Grenzstöchiometrie bei Raumtemperatur: $VH_{0.05}$, $NbH_{0.11}$, $TaH_{0.22}$; bei 200 °C MH).

In den metallartigen Hydriden besetzt Wasserstoff oktaedrische und tetraedrische Lücken einer (zum Teil etwas verzerrten) kubisch- bzw. hexagonal-dichten Metallatompackung (Koordinationszahl des Wasserstoffs = sechs, vier). Da jede aus *n* Kugeln (= Metall-

atome) bestehende dichte Packung n oktaedrische bzw. $2n$ tetraedrische Lücken aufweist (vgl. Metallstrukturen), ergibt sich im Falle der metallartigen Wasserstoffverbindungen bei Besetzung aller oktaedrischen Lücken die Grenzzusammensetzung MH, bei Besetzung aller tetraedrischen Lücken die Grenzzusammensetzung MH_2 und bei Besetzung sowohl aller oktaedrischen als auch tetraedrischen Lücken die Grenzzusammensetzung MH_3.

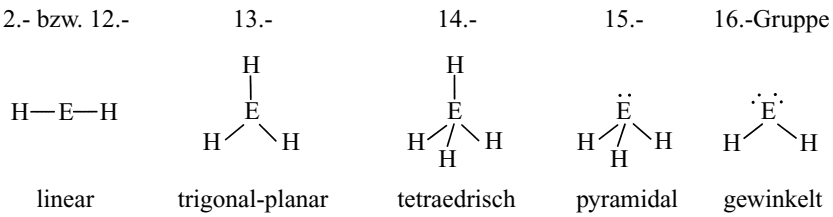
In der von den metallartigen Hydriden allgemein bevorzugten Struktur sind die Metallatome kubisch-dicht (= kubisch-flächenzentriert) gepackt, und die Wasserstoffatome besetzen tetraedrische Lücken. Tatsächlich ist dieser Verbindungsaufbau nicht ideal verwirklicht, da Wasserstoff statt in tetraedrischen Lücken zu einem kleinen, mit wachsenden Temperaturen steigenden und von Metall zu Metall verschiedenen Prozentsatz auch in oktaedrischen Lücken lokalisiert ist. Sind alle Tetraederlücken mit Wasserstoff gefüllt, so lässt sich die Struktur von nunmehr vorliegendem MH_2 – gemäß dem auf S. 125 Besprochenen – auch als *Fluoritstruktur* (CaF_2-Struktur) deuten: jede übernächste kubische Lücke einer kubisch-primitiven H-Atompackung ist mit M besetzt. Diese – in vielen Fällen tatsächlich realisierbare – ideale Stöchiometrie kann jedoch zum Teil beachtlich unterschritten werden (Teilbesetzung der Tetraederlücken mit M), ohne dass die Metallphase instabil würde. So existieren für die Hydride des Titans, Zirconiums bzw. Hafniums folgende Stabilitätsbereiche: $TiH_{1.0-2.0}$, $ZrH_{1.5-2.0}$, $HfH_{1.7-2.0}$. Die Grenzstöchiometrie kann aber wie im Falle von Yttriumdihydrid sowie der Lanthanoid- und Actinoidhydride (mit Ausnahme von EuH_2) auch dadurch überschritten werden, dass Wasserstoff nicht nur alle tetraedrischen, sondern zusätzlich oktaedrische Lücken besetzt. Beschreibt man die MH_2-Struktur als Fluritstruktur (s. oben), so besteht der Übergang in die MH_3-Struktur in der Auffüllung der noch leeren kubischen Lücken mit H-Atomen.

Dabei lassen sich die Oktaederlücken bei den leichteren Lanthanoiden (La-Nd) vollständig (Grenzstöchiometrie MH_3), bei Yttrium und den schwereren Lanthanoiden (Sm-Lu) sowie Actinoiden (ab Np) jedoch nur teilweise mit Wasserstoff auffüllen (z. B. bis zur Grenzstöchiometrie $SmH_{2.55}$, $HoH_{2.24}$, $ErH_{2.31}$, $YbH_{2.55}$). Bei höheren Wasserstoffgehalten bilden sich bei Yttrium und in den zuletzt genannten Fällen neue Hydridphasen aus, in welchen die Metallatome nicht mehr kubisch-dicht, sondern (verzerrt) hexagonal-dicht gepackt sind und der Wasserstoff alle tetraedrischen sowie zusätzlich oktaedrische Lücken besetzt (Grenzstöchiometrie MH_3).

Bindungsverhältnisse. Ein charakteristisches Merkmal der zur Diskussion stehenden Hydride stellt ihre elektrische Leitfähigkeit dar. Diese lässt sich durch ein, die wahren Verhältnisse allerdings stark vereinfachendes Bindungsmodell erklären, wonach die Metallatome der metallartigen Hydride MH_n sowohl miteinander als auch mit Wasserstoffatomen über Metallbindungen (s. dort) verknüpft sind. Chemisch vermag der im Metall bewegliche Wasserstoff (vgl. physikalische und chemische Eigenschaften) sowohl wie hydridischer Wasserstoff (Wasserstoffentwicklung bei Säureeinwirkung, z. B. $UH_3 + 3HCl \rightarrow UCl_3 + 3H_2$) als auch wie protischer Wasserstoff zu wirken (z. B. kathodische H_2-Entwicklung bei der Elektrolyse von Titan- bzw. Palladiumwasserstoff).

Kovalente Wasserstoffverbindungen

Strukturverhältnisse. Den kovalenten Wasserstoffverbindungen, zu denen die Hydride des Berylliums sowie der Elemente der I.–II. Neben- und III.–VII. Hauptgruppe zählen (Tab. 37), liegen Molekülstrukturen zugrunde, welche in einfacher Weise aus der Zahl der den Elementen E in ihren Verbindungen zukommenden bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren folgen (vgl. Regeln von Gillespie und Nyholm, S. 313). Für die monomeren kovalenten Hydride EH_n der 12.–16. Elementgruppe ergeben sich hiernach folgende Molekülgestalten (*Koordinationszahl* von H in jedem Falle *eins*; für Strukturen höherer Elementwasserstoffe E_mH_n vgl. die Verbindungskapitel der betreffenden Elemente):



Der Bindungswinkel HEH beträgt mithin im Falle der monomeren kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der 2. (12.)–14. Gruppe (z. B. Be, Zn, B, Al, C, Si) 180, 120 bzw. 109.5°. Im Falle der Wasserstoffverbindungen von Elementen der 15. und 16. Gruppe (z. B. N, P, O, S) erreicht der HEH-Bindungswinkel – wie auf S. 318 bereits besprochen wurde – nicht ganz den Tetraederwinkel (109.5°). Er verkleinert sich zudem mit steigender Ordnungszahl des Gruppenelementes bis auf 90° (vgl. Tab. 38).

Die Gestalt der aus den ungeladenen Elementwasserstoffen durch Protonierung, Deprotonierung bzw. Hydridionen-Anlagerung hervorgehenden geladenen Elementwasserstoffe lässt sich ähnlich wie bei diesen aus der Zahl bindender und nichtbindender Elektronenpaare folgern. Hiernach sind etwa die aus HF, H_2O bzw. NH_3 durch Protonierung gebildeten Ionen H_2F^+, H_3O^+ bzw. NH_4^+ gewinkelt, pyramidal bzw. tetraedrisch, die aus CH_4 bzw. NH_3 durch Deprotonierung erhaltenen Ionen CH_3^- bzw. NH_2^- pyramidal bzw. gewinkelt und die aus BH_3 bzw. AlH_3 durch H^--Anlagerung hervorgehenden Ionen BH_4^- bzw. AlH_4^- tetraedrisch gebaut.

Die Tab. 38 enthält einige EH- und EE-Bindungslängen der kovalenten Wasserstoffverbindungen EH_n und E_2H_n (zum Vergleich sind auch Abstände in einigen Elementen E_x wiedergegeben). Ersichtlicherweise nehmen die – nicht nur für EH_n, sondern in guter Näherung allgemein für E_mH_n gültigen – EH-Abstände innerhalb einer Elementperiode (z. B. CH_4, NH_3, H_2O, HF) ab, innerhalb einer Elementgruppe (z. B. CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4) zu. In gleicher Richtung ändern sich die – häufig als Bezugsgrößen bei vergleichenden Bindungsabstandsbetrachtungen benutzten – EE-Abstände. Erhöhte Ordnung einer Bindung führt naturgemäß zu einer Bindungsverkürzung.

Die kovalenten Hydride von Elementen der 12. und 13. sowie 15., 16. und 17. Gruppe des Langperiodensystems existieren – wie an anderen Stellen bereits eingehend besprochen wurde (S. 164, 160) – über *Wasserstoff verbrückt* (*Koordinationszahl* von H gleich *zwei*) als *mehr oder weniger starke Assoziate* (Di-, Oligo-, Polymere; z. B. $(BH_3)_2$, $(AlH_3)_x$, $(GaH_3)_2$, $(NH_3)_x$, $(H_2O)_x$, $(HF)_6$, $(HF)_x$), die bei ausreichend kleinen Drücken oder hohen Temperaturen in Monomere übergehen.

Tab. 38 Einige Bindungslängen und -winkel in Wasserstoffverbindungen und freien Elementen (aus Kovalenzradien *berechnete* EE-Abstände (vgl. Anh. V) sind kursiv gedruckt[a]).

EH-Abstände und HEH-Winkel in Wasserstoffverbindungen EH_n

Molekül	d_{EH} [Å]	Molekül	d_{EH} [Å]	∢ HEH
HF	0.917	H_2O[a]	0.957	104.5°
HCl	1.274	H_2S	1.334	92.3°
HBr	1.415	H_2Se	1.47	91.0°
HI	1.609	H_2Te	1.69	89.5°
CH_4	1.091	NH_3	1.031	106.8°
SiH_4	1.479	PH_3	1.419	93.5°
GeH_4	1.527	AsH_3	1.519	92.0°
SnH_4	1.701	SbH_3	1.707	91.5°

EE-Abstände in Wasserstoffverbindungen E_2H_n und freien Elementen E_x

Molekül	d_{EF} [Å]	Molekül	d_{EF} [Å]	Molekül	d_{EF} [Å]
$H_3C—CH_3$	1.543	$H_3Si—SiH_3$	2.32	$H_3Ge—GeH_3$	2.41
$H_2C=CH_2$	1.353	$H_2Si=SiH_2$	*2.14*	$H_3Sn—SnH_3$	*2.80*
HC≡CH	1.207	HSi≡SiH	*2.00*	$H_2As—AsH_2$	*2.42*
$H_2N—NH_2$	1.47	$H_2P—PH_2$	2.21	$H_2Sb—SbH_2$	*2.82*
HN=NH	*1.20*	HP=PH	*2.00*		
N≡N	1.098	P≡P	1.86	HSe—SeH	*2.34*
HO—OH	1.475	HS—SH	2.06	HTe—TeH	*2.74*
O=O	1.207	S=S	1.887	Br—Br	2.28
F—F	1.435	Cl—Cl	1.988	I—I	2.66

a) H_3O^+: $d_{O—H}$ ca. 1.01 Å; ∢ HOH 110–115°

Bindungsverhältnisse. Der die Koordinationszahl eins aufweisende, also einzählige Wasserstoff der kovalenten Elementwasserstoffe ist über normale – an anderer Stelle (S. 131) bereits ausführlich besprochene – polare Elektronenpaarbindungen (**Wasserstoff-Atombindungen**) mit den Elementatomen verknüpft, wobei der Wasserstoff teils negative, teils positive Partialladungen trägt (vgl. hierzu Tab. 37, S. 281). Unter allen Wasserstoffverbindungen weist dabei der Fluorwasserstoff den positiviertesten Wasserstoff auf. Dies folgt unter anderem daraus, dass sich die HF-Bindungsenergie (z. B. im Unterschied zur HCl-Bindungsenergie) bei Zugrundelegen eines ionischen Molekülaufbaus (H^+F^-) noch näherungsweise richtig errechnen lässt. Tatsächlich ist jedoch selbst Fluorwasserstoff ein Gas und stellt somit kein inverses Analogon zum salzartig gebauten Cäsiumhydrid Cs^+H^- – der Wasserstoffverbindung mit dem negativiertesten Wasserstoff – dar. In der Polymerisation von Fluorwasserstoff über kationische Wasserstoffbrücken kommt allerdings das Bestreben dieses Moleküls zur Verwirklichung einer Ionen-Struktur sichtbar zum Ausdruck (ähnliches, wenn auch abgeschwächt, gilt für Wasser bzw. Ammoniak sowie – noch abgeschwächter – für die Homologen von HF, H_2O bzw. NH_3).

Zum Unterschied von den erwähnten, auch als „*Zweizentren-Zweielektronenbindungen*" bezeichneten Atombindungen des einzähligen Wasserstoffs, kommt die Verknüpfung von Elementwasserstoffen über **Wasserstoffbrücken** – also über zweizählige Wasserstoffatome – durch „*Dreizentren-Zweielektronenbindungen*" (Hydride der 12. und 13. Elementgruppe) bzw. „*Dreizentren-Vierelektronenbindungen*" zustande (Hydride der 15., 16. sowie 17. Elementgruppe). Die treibende Kraft für die Ausbildung derartiger Wasserstoffbrücken ist – wie besprochen (S. 164, 160) – in ersteren/letzteren Fällen das Bestreben der Elementatome nach *Vervollständigung ihrer Elektronenschale*/nach *Ausgleich der Bindungspolaritäten*.

2.2 Darstellung

Die Wasserstoffverbindungen EH_n werden hauptsächlich auf drei Wegen gewonnen, nämlich durch Umsetzung von Wasserstoff H_2 (Oxidationsstufe von H: ± 0) mit Elementen E_x („Hydrogenolyse"), von Säuren H^+ (Oxidationsstufe von H: $+1$) mit Metallverbindungen M_nE („Protolyse") sowie von Hydriden H^- (Oxidationsstufe von H: -1) mit Halogenverbindungen $EHal_n$ („Hydridolyse").

Für weitere, insbesondere zur Synthese höherer kovalenter Elementwasserstoffe (z. B. H_2O_2, N_mH_n, B_mH_n) genutzte Verfahren sowie für Einzelheiten der EH_n-Darstellung durch Hydrogenolyse, Protolyse und Hydridolyse vgl. die Wasserstoffverbindungen der betreffenden Elemente.

Elementwasserstoffgewinnung durch Hydrogenolyse

Fast alle einfachen Elementwasserstoffe EH_n lassen sich durch *Hydrogenolyse der Elemente* nach folgender Summengleichung gewinnen:

$$\tfrac{1}{x}E_x + \tfrac{n}{2}H_2 \rightleftarrows EH_n.$$

Handelt es sich hierbei um einen *endothermen* Prozess (vgl. Tab. 37, S. 281), so muss zur Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts bei erhöhter Temperatur oder mit aktiviertem (nascierendem, kathodisch entwickeltem, atomarem) Wasserstoff gearbeitet werden. Da jedoch *exotherme* Hydrogenolysen von Elementen unter Normalbedingungen im allgemeinen noch sehr langsam ablaufen, führt man letztere ebenfalls bei höherer Temperatur und häufig in Anwesenheit eines Katalysators durch. Zur günstigen Beeinflussung des durch die Temperaturerhöhung sich in diesem Fall nach links verschiebenden Gleichgewichts kann man zusätzlich unter Wasserstoffdruck arbeiten, wenn es sich um eine unter Gasvolumenverminderung ablaufende Reaktion handelt.

So setzen sich unter den Hauptgruppenelementen nur die (gasförmigen) Nichtmetalle *Fluor*, *Chlor* und *Sauerstoff* sowie die (fein verteilten) Metalle *Calcium, Strontium* und *Barium* auch in Abwesenheit von Katalysatoren ohne äußere Energiezufuhr mit molekularem Wasserstoff (im Fall von Cl_2 und O_2 nach „Zündung" des Gasgemischs) zu den besonders exothermen Verbindungen HF, HCl und H_2O sowie CaH_2, SrH_2 und BaH_2 um. Erst bei höherer bis sehr hoher Temperatur entstehen demgegenüber die weniger exothermen bzw. endothermen einfachen Wasserstoffverbindungen der Elemente *Brom* (Hydrogenolyse bei 150–300 °C, Pt bzw. Aktivkohle als Katalysator), *Iod* (vgl. Brom), *Schwefel* (ab 300 °C, MoS_2, Bimsstein bzw. V_2O_5 als Katalysator), *Selen* (350 °C), *Tellur* (650 °C), *Stickstoff* (500 °C, 200 bar, Fe als Katalysator), *Phosphor* (vgl. Stickstoff), *Arsen* (vgl. Stickstoff), *Kohlenstoff* (3500 °C; statt CH_4 entsteht endothermes Acetylen C_2H_2 im elektrischen Lichtbogen), *Silicium* (1500 °C), *Germanium* (1000 °C), *Aluminium* (1100–1300 °C), *Gallium* (um 1150 °C), *Indium* (um 1050 °C), *Magnesium* (500 °C, 200 bar oder 450°, 70 bar, MgI_2 als Katalysator), *Lithium* (600–700 °C) bzw. *Natrium–Cäsium* (250–600 °C). Wasserstoff in statu nascendi (s. dort) kann beispielsweise zur Bildung der endothermen Wasserstoffverbindungen H_2Po, AsH_3, SbH_3, BiH_3 oder SnH_4 aus *Polonium, Arsen, Antimon, Bismut* oder *Zinn* sowie aus Verbindungen dieser Elemente genutzt werden (vgl. Marsh'sche Arsenprobe), kathodisch freigesetzter Wasserstoff zur Synthese von Tellurwasserstoff aus *Tellur* (Elektrolyse von 15–50 %iger H_2SO_4 unter Verwendung einer Tellurkathode). Die Einwirkung von atomarem Wasserstoff u.a. auf *Blei* bzw. *Thallium* liefert deren (besonders endotherme) Wasserstoffverbindungen in Spuren. Auch die bei sehr hohen Temperaturen gebildeten Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums, Aluminiums, Galliums, Indiums entstehen offenbar durch Reaktion der (gasförmigen) Elemente mit atomarem Wasserstoff, der sich bei den gewählten hohen Temperaturen in sehr kleiner Menge im Gleichgewicht mit molekularem Wasserstoff befindet. Der atomare Wasserstoff ist auch an der unkatalysierten Bildung von Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle bei niedrigeren Temperaturen beteiligt (vgl. z.B. Bildung von Halogenwasserstoffen, Wasser S. 390 und 391).

Durch Synthese aus den Elementen werden in der Technik insbesondere Ammoniak sowie die Metallhydride gewonnen. Über Einzelheiten der Ammoniakdarstellung soll im Zusammenhang mit den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs berichtet werden (s. dort). Hier sei auf die **Bildung der Metallhydride** etwas näher eingegangen: In der Fig. 93 ist der vom H_2-Druck abhängige Verlauf der Wasserstoffaufnahme von Metallen bzw. Legierungen bei festgelegten Temperaturen dargestellt („*Isothermen*" der Metallhydrogenolyse). Ersichtlicherweise nimmt das bei den gewählten Reaktionstemperaturen (T_1 bzw. T_2 in Fig. 93) mit Wasserstoffgas in Berührung stehende feste oder bereits flüssige Metall zunächst Wasserstoff unter Bildung einer festen oder flüssigen Lösung auf (Region der „*Lösungsphase*", „*α-Phase*"). Die vom Metall gelöste Wasserstoffmenge steigt mit wachsendem Wasserstoffdruck etwas an, bis die von der gewählten Temperatur abhängige und sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Wasserstoffgehalten verschiebende Grenze der Wasserstofflöslichkeit erreicht ist (Fig. 93): Grenzzusammensetzung MH_a bei T_1 und MH_b bei T_2.

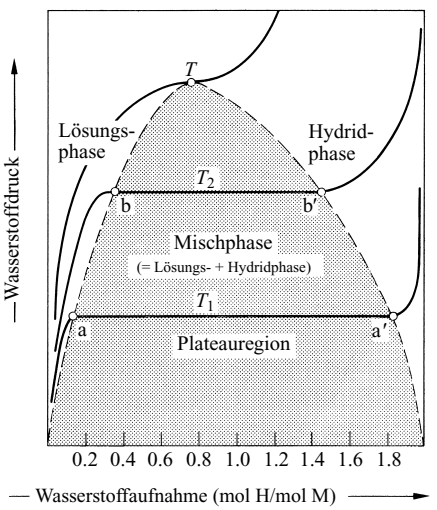


Fig. 93 Isothermen der vom Wasserstoffdruck abhängigen Bildung von Metallhydriden $MH_{<2}$ ($T > T_2 > T_1$): Der *Bereich der Hydridphase* kann bei metallartigen Hydriden beachtlich sein; bei den salzartigen Hydriden ist er sehr klein oder verschwindet ganz. In letzteren Fällen sind also die Grenzstöchiometrien $MH_{a'}$ und $MH_{b'}$ praktisch gleich der idealen Stöchiometrie (zum Beispiel wurde für Magnesiumdihydrid eine Grenzstöchiometrie $MgH_{>1.99}$ aufgefunden).

Die weitere Wasserstoffaufnahme erfolgt nun innerhalb einer mehr oder weniger breiten Region bei konstantem Wasserstoffdruck (Region der *Mischphase*, „*Plateauregion*“, Fig. 93: a/a' bzw. b/b'). Hierbei bildet sich die mit der Lösungsphase nicht mischbare Hydridphase des Metalls. Letztere weist bis zur vollständigen Umsetzung der Lösungs- in die Hydridphase den für das betreffende Metallhydrid kleinsten bei der gewählten Temperatur zulässigen Wasserstoffgehalt auf (Fig. 93): Grenzstöchiometrie $MH_{a'}$ bei T_1 und $MH_{b'}$, bei T_2; erst dann absorbiert die Hydridphase bei nunmehr wieder ansteigendem Wasserstoffdruck zusätzlich Wasserstoff bis zur idealen Grenzstöchiometrie (z. B. MH_2) des Hydrids (Region der *Hydridphase*, „*β-Phase*“).

Bei Bildung einer weiteren Hydridphase (z. B. $MH_{\leq 3}$) schließt sich dem in Fig. 93 wiedergegebenen Diagramm ein entsprechendes Diagramm an. Die Plateauregion – d. h. der Koexistenzbereich zweier verschiedener wasserstoffhaltiger Phasen – wird ihrerseits mit zunehmenden Temperaturen kleiner und entfällt schließlich ab einer gewissen Temperatur (T in Fig. 93) ganz. Oberhalb T existiert dann nur noch eine Metall-Wasserstoff-Phase.

Wie dem Besprochenen zu entnehmen ist, muss somit die durch Temperaturerhöhung erzielbare Beschleunigung der Metallhydridbildung jeweils durch unerwünschte höhere Wasserstoffdrücke erkämpft werden. Man wählt demgemäß einen Mittelweg und setzt Wasserstoff bei nicht zu hohen Temperaturen und dafür kleineren Drücken etwas länger mit den Metallen bzw. auch Legierungen um. In vielen Fällen lassen sich stöchiometrisch zusammengesetzte Metallhydride sogar bei Wasserstoffdrücken von 1 bar und darunter aus den Elementen synthetisieren, und zwar insbesondere, wenn genügend reine Metalle verwendet werden.

So setzen sich unter den *Nebengruppenelementen*, *Lanthanoiden* sowie *Actinoiden* die Elemente *Scandium, Yttrium, Lanthan* und *Actinium* (einschließlich aller Lanthanoide und Actinoide) bei 300 °C und darunter, *Titan, Zirconium* und *Hafnium* bei 300–400 °C mit molekularem Wasserstoff unter Normaldruck zu Dihydriden MH_2 der betreffenden Elemente um. Entsprechend erhält man aus *Vanadium, Niobium* und *Tantal* bei 300–400 °C Monohydride MH (reines V-Pulver reagiert bereits bei Raumtemperatur zu VH). Höhere Wasserstoffdrücke benötigt man demgegenüber zur Synthese der Trihydride MH_3 des Yttriums, Lanthans und der Lanthanoide, der Dihydride MH_2 des Vanadiums und Niobiums sowie des Monohydrids des *Palladiums* und *Nickels* (hier muss Wasserstoff sogar mit einem Druck von 3400 bar bei Raumtemperatur eingesetzt werden). Bei den verbleibenden Nebengruppenmetallen konnte eine Wasserstoffaufnahme in der beschriebenen Weise bisher nicht festgestellt werden. Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf gasförmiges *Kupfer* (bei 1400 °C), *Silber* (1100 °C) bzw. *Gold* (1400 °C) konnte jedoch die Bildung von gasförmigem CuH, AgH bzw. AuH nachgewiesen werden (vgl. die oben beschriebenen Verhältnisse im Falle von Al, Ga, In). Darüber hinaus ließen sich mittels kathodisch freigesetztem Wasserstoff Hydride des *Chroms* und *Kupfers* und von anderen Metallen (z. B. V, Nb, Ni) synthetisieren (z. B. Elektrolyse von HF unter Verwendung der betreffenden Metalle als Kathode).

Elementwasserstoffgewinnung durch Protolyse

Wasserstoff sowie die Wasserstoffverbindungen von Elementen E der IV.–VII. Hauptgruppe und von Bor lassen sich außer durch Elementhydrogenolyse auch durch Protolyse u. a. der nachfolgend zusammengestellten Metallverbindungen M_nE mittels Säuren HA wie Schwefel-, Phosphor- oder Salzsäure gewinnen (M = Na, K, $\frac{1}{2}$Mg, $\frac{1}{2}$Ca, $\frac{1}{2}$Zn, $\frac{1}{2}$Fe bzw. $\frac{1}{3}$Al; A z. B. SO_4H, PO_4H_2):

$$M_nE + nHA \rightarrow nMA + EH_n.$$

					CaH_2
M_nE z. B.:	MgB_2	CaC_2	Mg_3N_2	Na_2O_2	CaF_2
		Mg_2Si	Ca_3P_2	FeS	NaCl
		Mg_2Ge	Zn_3As_2	Al_2Se_3	KBr
		Mg_2Sn	Mg_3Sb_2	Al_2Te_3	KI

So setzt man zur technischen Darstellung von *Fluor-* bzw. *Chlorwasserstoff* konzentrierte Schwefelsäure mit Flussspat CaF_2 bzw. Kochsalz NaCl um. *Brom-* und *Iodwasserstoff* lassen sich wegen ihrer leichten Oxidierbarkeit nicht auf analogem Wege synthetisieren (konz. H_2SO_4 wirkt stark oxidierend). Man kann

beide Säuren jedoch aus ihren Alkalimetallsalzen mittels – nicht oxidierender – konzentrierter Phosphorsäure austreiben (einfacher ist die Protolyse von PBr_3 bzw. PI_3).

Während sich die mittel- bis sehr starken flüchtigen Halogenwasserstoffsäuren HHal nur durch konzentrierte nicht-flüchtige Säuren aus ihren Salzen in Freiheit setzen lassen (Verschiebung des Gleichgewichts durch Abdestillieren der flüchtigen starken Säure), genügen für die Bildung der nur *schwach sauren Wasserstoffverbindungen* H_2O_2, H_2S, H_2Se, H_2Te, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, C_2H_2, SiH_4, GeH_4, SnH_4 und B_mH_n aus ihren oben wiedergegebenen „Metallsalzen" bereits verdünnte Säuren oder zum Teil sogar Wasser. Die Umsetzung von Eisensulfid FeS mit Salzsäure im Kippschen Apparat (s. dort) dient dabei zur Synthese von *Schwefelwasserstoff* im Laboratorium, die Protolyse von Calciumcarbid CaC_2 mit Wasser zur technischen Darstellung von *Acetylen* C_2H_2. Der Gewinnung des einfachsten Kohlenwasserstoffs *Methan* CH_4 durch Protolyse von Aluminiumcarbid Al_4C_3 kommt demgegenüber keine praktische Bedeutung zu, da CH_4 in Form von Erdgas ausreichend zur Verfügung steht. Das Verfahren spielt jedoch für die Synthese von *deuteriertem Methan* CD_4 eine Rolle (Umsetzung von Al_4C_3 mit D_2O). Analog lässt sich *deuteriertes Ammoniak* ND_3 durch Reaktion von Mg_3N_2 bzw. AlN mit D_2O gewinnen.

Elementwasserstoffgewinnung durch Hydridolyse

Mit Vorteil werden die Wasserstoffverbindungen von Elementen E der III.–V. Hauptgruppe sowie von Beryllium, Magnesium, Kupfer, Zink und Cadmium auch durch *Hydridolyse* von Elementhalogeniden $EHal_n$ (z. B. $BeCl_2$, $MgBr_2$, BF_3, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, CuI, ZnI_2, CdI_2) mit Lithiumhydrid LiH, Natriumboranat $NaBH_4$ oder Lithiumalanat $LiAlH_4$, also Hydrierungsmitteln, die hydridischen Wasserstoff H^- enthalten, synthetisiert:

$$EHal_n + n\,H^- \rightarrow EH_n + n\,Hal^-.$$

(Für nähere Einzelheiten vgl. Wasserstoffverbindungen der betreffenden Elemente.)

2.3 Physikalische Eigenschaften

Die einfachen Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe sowie des Bors sind farblose, mit Ausnahme von geruchlosem und ungiftigem Wasser bzw. Methan unangenehm widerlich bis stechend riechende, giftige bis hochgiftige Flüssigkeiten bzw. Gase. Die übrigen Hydride stellen – abgesehen von schmelzbarem Lithiumhydrid (Smp. 692 °C) – unter Zersetzung schmelzende Feststoffe dar, welche im Falle der meist spröden und häufig pulverig anfallenden metallartigen Wasserstoffverbindungen metallisch-grau bis -dunkel, im Falle der salzartigen und kovalenten Wasserstoffverbindungen mit Ausnahme von rotbraunem Kupferhydrid farblos sind (verunreinigte salzartige Hydride haben blassgraues bis schwarzes Aussehen).

Flüchtigkeit. Wie der Fig. 94 zu entnehmen ist, erhöhen sich im Falle der einfachen kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe innerhalb einer Hydridgruppe (z. B. CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4) die Schmelz- und Siedepunkte mit zunehmender Masse des Hydrids. Ausnahmen bilden nur die Verbindungen Fluorwasserstoff HF, Wasser H_2O sowie Ammoniak NH_3, die wegen der Assoziation der betreffenden Elementwasserstoffmoleküle über Wasserstoffbrücken (s. dort) weniger leicht schmelzbar und weniger flüchtig sind als ihre – nur sehr schwach assoziierten – schwereren Gruppenhomologen HCl, H_2S sowie PH_3 (Fig. 94). Wären die Verbindungen HF, H_2O sowie NH_3 monomolekular, so sollten sie naturgemäß bei niedrigeren Temperaturen als ihre Homologen HCl, H_2S sowie PH_3 schmelzen bzw. sieden.

Im anomalen Schmelz- und Siedeverhalten von HF, H_2O und NH_3 (entsprechendes gilt auch für das Verhalten anderer physikalischer Eigenschaften wie Verdampfungsenthalpie, Troutonkonstante) kommen demnach die vorliegenden Wasserstoffbindungen sichtbar zum Ausdruck. Methan, das wegen Fehlens freier Elektronenpaare keine kationischen Wasserstoffbrücken ausbilden kann, fällt dementsprechend mit seinen physikalischen Daten auch nicht aus der Reihe der übrigen Wasserstoffverbindungen der vierten Gruppe des Periodensystems heraus.

Als weitere Ausnahmen unter den flüchtigen kovalenten Hydriden weist auch der einfachste Borwasserstoff BH_3 wegen seiner Dimerisierung über Wasserstoffbrücken einen höheren Schmelz- und Siedepunkt als die einfachste Wasserstoffverbindung des rechts im Periodensystem neben Bor stehenden Kohlenstoffs (CH_4) auf (Fig. 94). Wäre das Hydrid BH_3 monomolekular, so sollte es leichter schmelzbar und flüchtiger als das schwerere monomolekulare Methan sein. Da Aluminium-, Beryllium-, Zink- bzw. Kupferhydrid nicht nur zu Moleküldimeren, sondern auch über relativ starke Wasserstoffbrücken

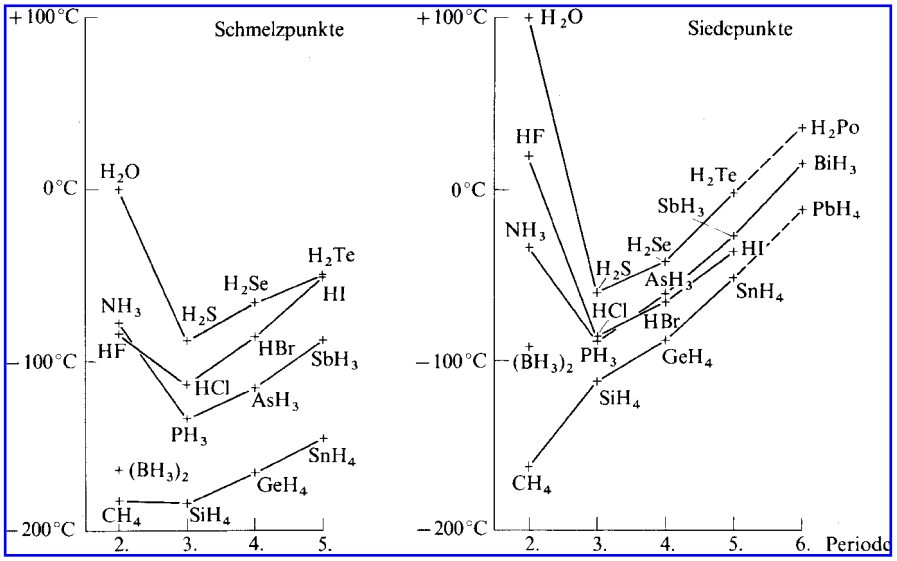


Fig. 94 Schmelz- und Siedepunkte einfacher flüchtiger kovalenter Elementwasserstoffe.

zu Molekülpolymeren zusammentritt, sind die betreffenden Verbindungen ähnlich wie die polymeren salz- und metallartigen Hydride nicht mehr flüchtig und (mit Ausnahme von LiH) nicht unzersetzt schmelzbar.

Dichte. Die salzartigen Hydride sind mit Ausnahme von MgH_2, welches weniger dicht als Magnesiummetall ist, um 40–80 % (Alkalimetallhydride) bzw. 15–25 % (Erdalkalimetallhydride, EuH_2, YbH_2) dichter als die zugrunde liegenden Metalle. Dies geht u. a. auf die Radienverkleinerung beim Übergang der Metall-Atome in -Ionen sowie auf die hohe Kompressibilität des Hydrid-Ions H^- zurück. Im Falle der Alkalimetalle und ihrer Wasserstoffverbindungen spielt darüber hinaus die höhere Packungsdichte der Metallatome in den Hydriden eine Rolle (Metall: kubisch-innenzentrierte Packung; Hydrid: kubisch-flächenzentrierte Packung: vgl. Metallbindung). Die metallartigen Hydride sind umgekehrt weniger dicht (und zwar im allgemeinen mit zunehmendem H-Gehalt in wachsendem Maße) als die zugrunde liegenden Metalle. Die Packung des Wasserstoffs ist in den wasserstoffreichen Hydriden andererseits zum Teil dichter als im festen, reinen Wasserstoff (vgl. Verwendung von Metallen als Wasserstoffspeicher).

Löslichkeit. Unter den kovalenten Wasserstoffverbindungen lösen sich die Halogen-, Chalkogen- sowie Stickstoffwasserstoffe in Wasser gut, die Hydride der Stickstoffgruppenelemente (ab Phosphor), der Kohlenstoffgruppenelemente sowie des Bors schlecht, die restlichen kovalenten Elementwasserstoffe nur unter Zersetzung (Bildung von H_2). In Diethylether $(C_2H_5)_2O$ lösen sich mit Ausnahme von ZnH_2 und CdH_2 alle kovalenten Hydride mehr oder weniger gut. Wasser, flüssiges Ammoniak sowie flüssiger Fluorwasserstoff werden ihrerseits als Lösungsmittel für polare, Kohlenwasserstoffe für unpolare Stoffe verwendet.

Die salzartigen Wasserstoffverbindungen lösen sich in Wasser nur unter Zersetzung (Bildung von H_2) und sind in aprotischen organischen Medien mit Ausnahme von Lithiumhydrid vollständig unlöslich (wegen der geringfügigen Löslichkeit von LiH in Lösungsmitteln wie Diethylether verlaufen Hydrierungen mit LiH in derartigen Reaktionsmedien im allgemeinen erfolgreicher als mit dem stärker reduzierend wirkenden, aber unlöslichen NaH). Gute Löslichkeit zeigen salzartige Hydride demgegenüber in Alkalimetallhalogenid- bzw. -hydroxidschmelzen. Da Natriumhydrid, gelöst in NaOH (Smp. 318 °C) bis 550 °C stabil ist, kann es in dieser Form für Reduktionsprozesse bei höheren Temperaturen verwendet werden.

Zum Unterschied von den salzartigen Hydriden lösen sich die metallartigen Hydride nicht in Salzschmelzen und können aufgrund dieser Eigenschaft von ersteren unterschieden werden (die Löslichkeit der Hydride EuH_2 und YbH_2 in Salzschmelzen spricht hiernach für deren salzartigen Aufbau).

Elektrische Leitfähigkeit. Die kovalenten Wasserstoffverbindungen sind Nichtleiter, die salzartigen Hydride in geschmolzenem, gelöstem oder festem Zustand (bei höheren Temperaturen) Ionenleiter, die metallartigen Hydride Elektronenleiter. Die elektrische Leitfähigkeit der zuletzt genannten Ver-

bindungen nimmt mit steigendem Atomverhältnis von Wasserstoff zu Metall ab. Metallartige Hydride mit sehr hohem Wasserstoffgehalt (Stöchiometrie MH_3) sind demgemäß nur noch Halbleiter.

Bildungsenthalpie. Legt man den Hydriden wie in Tab. 37 (S. 281) das Langperiodensystem zugrunde, so finden sich die unter Wärmeabgabe aus den Elementen erhältlichen, also exothermen Verbindungen auf der linken und rechten Seite (exothermste Verbindung: HF) und die nur unter Wärmeaufnahme aus den Elementen darstellbaren endothermen Verbindungen in der Mitte des Periodensystems der Elementwasserstoffe.

Im Falle der kovalenten Hydride wird die Bildungsenthalpie innerhalb der Elementgruppen von oben nach unten positiver bzw. weniger negativ (Tab. 37, S. 281). Thermodynamisch relativ instabil sind demgemäß insbesondere die kovalenten Wasserstoffverbindungen der jeweils schwersten Gruppenelemente (Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At). Innerhalb der Elementperioden wächst die thermodynamische Stabilität der kovalenten Wasserstoffverbindungen im großen und ganzen von links nach rechts, wobei die beobachteten Unregelmäßigkeiten im Gang der Bildungsenthalpien (z. B. $BH_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow NH_3$ vgl. Tab. 38) auf die unterschiedlich hohen, in die EH_n-Bildungsenthalpien eingehenden Atomisierungsenergien der Elemente E_x (s. dort) zurückgehen. Die monomeren Formen der unter Normalbedingungen polymeren kovalenten Elementwasserstoffe weisen naturgemäß stets weniger negative bzw. positivere Bildungsenthalpien als die entsprechenden polymeren Formen auf (vgl. Tab. 41). Zieht man von den auf eine Formeleinheit bezogenen Bildungsenthalpien der polymeren Hydride die Bildungsenthalpien der monomeren Hydride ab, so ergeben sich die im Zuge der Hydridpolymerisation über Wasserstoffbrücken freiwerdenden Energien. Sie sind zum Teil recht hoch, z. B. CuH ca. 222, BH_3 82, AlH_3 ca. 161, $NH_3 < 20$, H_2O 21, HF 32 kJ/mol.

Unter den salzartigen Hydriden kommen – wie bei ionischem Bindungsaufbau zu erwarten ist (vgl. Ionenbindung) – den Dihydriden höhere Bildungsenthalpien als den Monohydriden zu. Im Falle der metallartigen Hydride nimmt andererseits die Enthalpie für die Bildung einer Wasserstoffverbindung der Stöchiometrie $EH_{<n}$, bezogen auf die Aufnahme von 1 mol Wasserstoff pro mol Metall, mit zunehmendem Atomverhältnis n von Wasserstoff zu Metall ab.

Wasserstoffmobilität. Im Falle einer Reihe von Elementhydriden bleiben die Wasserstoffatome nicht auf Dauer mit ihren Elementnachbarn verknüpft, sondern weisen eine mehr oder weniger große Beweglichkeit („Mobilität") auf. So vertauschen etwa die Wasserstoffatome der metallartigen Hydride ihre Plätze gegenseitig, indem sie aus ihren Gitterpositionen in benachbarte unbesetzte (tetraedrische bzw. oktaedrische) Lücken der Metallstrukturen wandern, wobei die hierdurch freiwerdenden Zwischengitterplätze anschließend wieder durch andere Wasserstoffatome besetzt werden und so fort. Extrem leicht erfolgt diese Art der Wasserstoffdiffusion im Falle des Vanadium-, Niobium-, Tantal- und insbesondere Palladiumhydrids (Diffusionsaktivierungsenergie E_a: 10–20 kJ/mol). Doch auch die Hydride der Titangruppenelemente ($E_a = 40–50$ kJ/mol) oder der Lanthanoide (E_a ca. 80 kJ/mol) zeigen Wasserstoffmobilität.

Darüber hinaus beobachtet man im Falle der salzartigen Hydride bei höheren Temperaturen Umgruppierungen der Salzkationen. Unter den kovalenten Wasserstoffverbindungen neigen insbesondere die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigten Hydride (u. a. Fluor-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Borwasserstoffe) zum zwischenmolekularen (intermolekularen) oder auch innermolekularen (intramolekularen) raschen bis sehr raschen Wasserstoffaustausch.

2.4 Chemische Eigenschaften

Unter den chemischen Eigenschaften der Verbindungen des Wasserstoffs sind das thermische, das Säure-Base sowie das Redox-Verhalten, über das in den nachfolgenden 3 Unterkapiteln zusammenfassend berichtet wird, von besonderem Interesse. (Bezüglich weiterer Einzelheiten der chemischen Eigenschaften kovalenter Elementwasserstoffe vgl. die Wasserstoffverbindungskapitel der betreffenden Elemente.) Ein weiteres Unterkapitel geht auf die Verwendung der Elementwasserstoffe ein.

Thermisches Verhalten

Alle Wasserstoffverbindungen EH_n lassen sich – in Umkehrung ihrer Bildung (s. dort) – thermisch in die Elemente spalten:

$$EH_n \rightleftarrows \tfrac{1}{x}E_x + \tfrac{n}{2}H_2.$$

Als Zersetzungszwischenprodukte können sich hierbei im Falle der kovalenten Elementhydride (Element u.a. B, C, Si, N, P) höhere Elementwasserstoffe, im Falle der salz- und metallartigen Hydride andere Hydridphasen bilden (z.B. Strukturumwandlung von CaH_2, SrH_2, BaH_2; Bildung von Monohydriden aus VH_2, NbH_2).

Die Thermolyse der nur unter Energiezufuhr zersetzbaren **exothermen Elementhydride** (exakter: *exergonen Elementhydride*; vgl. Tab. 37, S. 281) erfordert naturgemäß umso höhere Temperaturen je stabiler die betreffenden Elementwasserstoffe, d.h. je negativer ihre Bildungsenthalpien ΔH_f (exakter: freie Bildungsenthalpien ΔG_f) sind[11], und je höher der angestrebte Dissoziationsgrad der Verbindungen ist. So zerfällt etwa unter den kovalenten Wasserstoffverbindungen der schwach exotherme Schwefelwasserstoff H_2S ($\Delta H_f = -21$ kJ/mol) bei 1000 °C zu 25% und bei 1500 °C zu 66% in Schwefel und Wasserstoff, wogegen das weit exothermere Wasser H_2O ($\Delta H_f = -286$ kJ/mol) selbst bei 2200 °C erst zu 4% in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten vorliegt.

Bei den festen exothermen Hydriden dokumentiert sich das mit steigenden Temperaturen wachsende Bestreben zur Spaltung in die Elemente eindrucksvoll anhand des mit der Temperatur zunehmenden Wasserstoffdrucks über der festen Phase. Er beträgt unter den salzartigen Hydriden im Falle des Magnesiumhydrids MgH_2 ($\Delta H_f = -74$ kJ/mol) bzw. Lithiumhydrids LiH ($\Delta H_f = -91$ kJ/mol) bei 650 bzw. 972 °C jeweils 1013 mbar (weitere Temperaturen, bei denen der Wasserstoffdruck über salzartigen Hydriden Atmosphärendruck entspricht, sind in Tab. 37, S. 281 wiedergegeben). Unter den metallartigen Hydriden, deren Spaltungstendenz nicht nur mit der Zersetzungstemperatur, sondern auch mit dem Wasserstoffgehalt der Verbindungen wächst, beobachtet man einen Zersetzungsdruck von 1 atm z.B. im Falle der Lanthanhydride $LaH_{2.55}$ bzw. $LaH_{2.85}$ bei 400 °C bzw. 200 °C, im Falle der Thoriumhydride $ThH_{1.8}$ bzw. $ThH_{3.5}$ bei 800 °C bzw. 300 °C. Vanadium- und Niobiummonohydrid stellen unter Normalbedingungen stabile Hydride dar (ein Wasserstoffdruck von etwa 1 atm wird bei 500 °C erreicht), wogegen die betreffenden Dihydride ihren Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur abgeben.

Zum Unterschiede von den exothermen Wasserstoffverbindungen sind die **endothermen Elementhydride** (exakter: *endergone Elementhydride*; vgl. Tab. 37, S. 281) bezüglich einer Spaltung in die Elemente thermodynamisch instabil und sollten sich mithin auch ohne äußere Energiezufuhr zersetzen. Dies ist in der Tat der Fall. Doch erfordert die Zersetzung wegen der vielfach recht hohen Zerfalls-Aktivierungsenergien (s. dort) zum Teil so lange Reaktionszeiten, dass die betreffenden Hydride als kinetisch stabil (metastabil) erscheinen. Nur dann, wenn keine größeren Aktivierungsenergien für den Zerfall aufgebracht werden müssen, sind die Wasserstoffverbindungen (wie u.a. CuH, ZnH_2, CdH_2, HgH_2, GaH_3, SnH_4, BiH_3; vgl. Tab. 37) bereits bei Raumtemperatur und darunter kinetisch instabil, sodass man sie bei tiefen bis sehr tiefen Temperaturen aufbewahren muss, um sie vor ihrem Zerfall zu schützen.

Bei den übrigen – also metastabilen – Hydriden (u.a. BH_3, AlH_3[11], SiH_4, GeH_4, PH_3, AsH_3, SbH_3, H_2Se, H_2Te, HBr, HI; vgl. Tab. 37) erfolgt der Zerfall erst bei erhöhter Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit. Zunehmende Temperaturen verschieben allerdings gleichzeitig das Zerfallsgleichgewicht – wegen des endothermen Charakters der Verbindungen – auf die Seite des Elementhydrids (vgl. Darstellung endothermer Hydride bei hohen Temperaturen). Bei den in Tab. 37, S. 281 wiedergegebenen, für einen gerade messbar einsetzenden Zerfall geltenden Zersetzungstemperaturen beobachtet man jedoch noch überwiegend Spaltung[12].

---

[11] Unstimmigkeiten können sich insbesondere bei schwach exo- bzw. endothermen Verbindungen ergeben. So stellt z.B. festes, polymeres Aluminiumhydrid $(AlH_3)_x$ eine exotherme Verbindung dar ($\Delta H_f = -11$ kJ/mol, vgl. Tab. 37), die sich jedoch nicht freiwillig aus den Elementen bildet ($\Delta G_f = +47$ kJ/mol).

[12] Die in Tab. 37 wiedergegebenen Bildungsenthalpien beziehen sich auf 25 °C und Reaktionspartner im bei 25 °C stabilsten Zustand. Da bei höheren Temperaturen meist alle Reaktanden im gasförmigen Zustand vorliegen, gelten unter diesen Bedingungen häufig andere, um Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien beteiligter Feststoffe bzw. Flüssigkeiten verringerte Bildungsenthalpien, z.B. statt $26\text{ kJ} + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2(f) \rightleftharpoons HI$ nunmehr $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2(g) \rightleftharpoons HI + 4.7$ kJ bzw. statt $5\text{ kJ} + \frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{4}P_4(f) \rightleftharpoons PH_3$ nunmehr $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{4}P_4(g) \rightleftharpoons PH_3 + 54$ kJ.

Die Zersetzungstemperaturen der flüchtigen endothermen Elementwasserstoffe nehmen im Periodensystem der Hydride (Tab. 37) von rechts nach links sowie von oben nach unten ab. Dieser Temperaturgang rührt u.a. daher, dass zunächst unter Zufuhr von Energie (Aktivierungsenergie) EH-Bindungen der betreffenden Hydride gespalten werden. Die Höhe der EH_n-Zerfallstemperaturen folgt demgemäß näherungsweise aus dem Wert der – mit den EH-Dissoziationsenergien größenordnungsmäßig vergleichbaren – EH-Bindungsenergien, die im Periodensystem der flüchtigen Hydride ebenfalls von rechts nach links sowie von oben nach unten abnehmen (Tab. 38). Allerdings kommt es nicht in jedem Falle zu einer Dissoziation von EH_n in EH_{n-1} und atomaren Wasserstoff. So zerfällt etwa Iodwasserstoff (s. dort) bei nicht zu hohen Temperaturen auf dem Wege I—H + H—I → I + H—H + I in Iodatome und molekularen Wasserstoff. Die – auch bei den nichtflüchtigen Hydriden und den flüchtigen Borwasserstoffen zu beobachtende – Bildung von molekularem statt energiereichem, atomarem Wasserstoff senkt naturgemäß die Zersetzungsaktivierungsenergien und damit die Zerfallstemperaturen der endothermen Wasserstoffverbindungen.

Eine Reihe von Katalysatoren (insbesondere Metalle) erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit der endothermen Hydride und verringern mithin ihre Zerfallstemperaturen. Leitet sich das Hydrid selbst von einem Metall oder Halbmetall ab (z.B. AsH_3, SbH_3, BiH_3, SnH_4), so beobachtet man naturgemäß eine Eigenkatalyse des Zerfalls. Die im Zuge der Metallhydridsynthesen häufig nicht auszuschließende Bildung von Metallspuren hat wegen ihrer destabilisierenden Wirkung in vielen Fällen eine Reinisolierung der betreffenden endothermen Hydride sehr erschwert (z.B. BiH_3) oder bisher sogar unmöglich gemacht (z.B. PbH_4).

Säure-Base-Verhalten

Brönsted-Säure-Base-Verhalten. Die kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe und des Bors vermögen als **Säuren** zu wirken:

$$EH_n \rightleftharpoons EH_{n-1}^- + H^+.$$

Die *Säurestärke* der betreffenden Verbindungen wächst innerhalb der Elementhydridgruppen von oben nach unten und innerhalb der Elementhydridperioden von links nach rechts (vgl. Tab. 32, S. 246)[13]. Auch mit zunehmender Zahl von Elementatomen E pro H-Atom in Wasserstoffverbindungen E_mH_n (also z.B. in Richtung $H_2O \rightarrow H_2O_2$, $NH_3 \rightarrow N_3H$, $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$, $B_5H_9 \rightarrow B_{10}H_{14}$) wächst u.a. die Säurestärke eines Elementwasserstoffs.

So wirken Chlor-, Brom- bzw. Iodwasserstoff in Wasser als überaus starke, Fluor-, Selen- bzw. Tellurwasserstoff als mittelstarke, Schwefelwasserstoff als schwache, Wasser als sehr schwache und Ammoniak bzw. Methan als überaus schwache Säuren. Zur Deprotonierung der überaus schwachen, in Wasser nicht mehr dissoziierenden Säuren benötigt man genügend basische Lösungsmittel (u.a. flüssiges Ammoniak, das z.B. mit German oder Tetraboran reagiert: $NH_3 + GeH_4 \rightleftharpoons NH_4^+ + GeH_3^-$; $NH_3 + B_4H_{10} \rightleftharpoons NH_4^+ + B_4H_9^-$) bzw. sehr starke Basen (u.a. H^- in Form von festen Alkalihydriden, die sich z.B. mit Ammoniak oder Methan umsetzen: $H^- + NH_3 \rightleftharpoons H_2 + NH_2^-$; $H^- + CH_4 \rightleftharpoons H_2 + CH_3^-$).

Die Elementwasserstoffe vermögen umgekehrt auch als **Basen** zu wirken, sofern sie wie im Falle der kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der V.–VII. Hauptgruppe über freie Elektronenpaare verfügen:

$$:EH_n + H^+ \rightleftharpoons EH_{n+1}^+.$$

Die *Basenstärke* der betreffenden Verbindungen $:EH_n$ sinkt, d.h. die Stärke der korrespondierenden Säuren EH_{n+1}^+ wächst dabei innerhalb der Elementhydridgruppen bzw. -perioden von oben nach unten bzw. von links nach rechts (vgl. Tab. 32, S. 246). Ammoniak NH_3 ist in Wasser eine schwache, Phosphan PH_3 eine sehr schwache, nur noch durch stärkste Säuren wie HI protonierbare Base.

[13] Auch B_2H_6 vermag wohl wie viele höhere Borwasserstoffe (z.B. B_4H_{10}; B_5H_9, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$) als Säure zu wirken; doch ist die Protonendissoziation nicht beobachtbar, da sich Basen mit B_2H_6 in anderer Weise rascher umsetzen (vgl. Borwasserstoffe).

Wegen ihrer Wirkung sowohl als Säure als auch Base beobachtet man eine *Eigendissoziation* der besprochenen Elementwasserstoffe:

$$2\,EH_n \rightleftharpoons EH_{n+1}^+ + EH_{n-1}^-\,.$$

Das „*Eigendissoziationsgleichgewicht*" liegt allerdings in jedem Falle weitgehend auf der linken Seite (positive Gleichgewichtsexponenten, z. B. H_2O 15.7, NH_3 27.7, HF 10.7).

Neben den erwähnten kovalenten Wasserstoffverbindungen reagieren auch die salzartigen Hydride als Brönsted-Basen. Ihre Basizität geht auf das Hydrid-Ion H^- zurück und ist demgemäß extrem hoch (S. 266). Alkali- sowie die schweren Erdalkalimetallhydride setzen sich daher selbst mit den allerschwächsten Säuren wie CH_4 (s. oben) um und lösen organische Reaktionen aus, für deren Start (z. B. Esterkondensation) eine CH-Deprotonierung Voraussetzung ist. Die Reaktivität der salzartigen Hydride steigt dabei mit zunehmendem Ionencharakter der Verbindungen (s. dort). So setzt sich etwa Wasser mit Magnesiumdihydrid langsam, mit Calciumdihydrid bzw. Lithiumhydrid rasch und mit Natriumhydrid so heftig um, dass sich der gemäß $NaH + H_2O \rightarrow H_2 + NaOH$ gebildete Wasserstoff entzündet.

Die Reaktivität salzartiger Hydride hängt auch von anderen Faktoren (Verteilung, Verunreinigungen) ab. So ist beispielsweise aus den Elementen synthetisiertes, kompaktes Magnesiumdihydrid ($> 98\%\ MgH_2$, $< 2\%$ Mg, MgO) relativ hydrolyse- und sauerstoffstabil, während durch Pyrolyse aus $Mg(C_2H_5)_2$ erhaltenes $MgH_{1.97}$ heftig mit Wasser und Luft (Selbstentzündung) reagiert. Aber selbst dann, wenn der negativierte Wasserstoff wie in metallartigen bzw. vielen kovalenten Wasserstoffverbindungen über stark polarisierte Ionen- bzw. polare Atombindungen mit Elementen verknüpft ist, vermag er noch mit Säuren zu reagieren. So zersetzen sich u. a. UH_3, CuH, ZnH_2, AlH_3, SiH_4 mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung. Elementwasserstoffe mit negativiertem H reagieren – allerdings meist nur bei erhöhter Temperatur – auch mit gasförmigen Säuren (z. B. HCl, H_2O, H_2S, NH_3). So setzt sich etwa LiH bei 400 °C mit HCl bzw. NH_3 zu LiCl bzw. $LiNH_2$, UH_3 bei 400 °C mit H_2O zu Uranoxid um.

Lewis-Säure-Base-Verhalten. Die kovalenten und salzartigen Hydride vermögen nicht nur in der beschriebenen Weise als Säuren und Basen im Sinne von Brönsted zu wirken, sondern sie reagieren auch als **Lewis-Säuren** bzw. **-Basen** (S. 244). So zeigt sich etwa in Reaktionen wie

$$NaH + BH_3 \rightarrow NaBH_4, \qquad LiH + AlH_3 \rightarrow LiAlH_4, \qquad NH_3 + BH_3 \rightarrow H_3NBH_3$$

der Lewis-saure Charakter von Boran BH_3 oder Alan AlH_3 bzw. der Lewis-basische Charakter von Alkalimetallhydriden oder Ammoniak. (Vgl. hierzu auch die als Säure-Base-Komplexbildung beschreibbare Wasserstoffbrücken-Adduktbildung, z. B.: F—H (Lewis-Säure) + F^- (Lewis-Base) → F—H ··· F^-.)

Unter den zahlreich bekannt gewordenen Lewis-Säure-Base-Reaktionen der Elementwasserstoffe sei insbesondere die unter Wasserstoffentwicklung ablaufende Hydrolyse vieler Hydride erwähnt:

$$EH_n + n\,H_2O \xrightarrow{(OH^-)} E(OH)_n + nH_2$$

(E z. B.: B, Al, Si, Ge, Sn, P). Der Ablauf dieser durch Hydroxid-Ionen katalysierten Reaktion erfolgt dabei in der Weise, dass sich OH^- als Lewis-Base zunächst an die Lewis-Säure EH_n unter Bildung des Säure-Base-Komplexes $HOEH_n^-$ addiert. In letzterem sind die mit dem Element verbundenen Wasserstoffatome wegen der negativen Komplexladung naturgemäß negativierter als in der ungeladenen Ausgangsverbindung. Demgemäß setzen sie sich relativ leicht mit den Protonen des Wassers unter H_2-Entwicklung und Rückbildung von OH^- um: $HOEH_n^- + H_2O \rightarrow HOEH_{n-1} + H_2 + OH^-$. Eine mehrmalige Wiederholung dieser – jeweils zu einem Austausch eines Wasserstoffs gegen die OH-Gruppe führenden – Reaktionsfolge liefert letztlich das Produkt $E(OH)_n$. Da Wasser die Rolle des Hydroxid-Ions übernehmen kann, zersetzen sich die betreffenden Hydride – allerdings langsamer – auch in neutralem Wasser.

Redox-Verhalten

Die Elementwasserstoffe haben sowohl oxidierende als auch reduzierende Eigenschaften und lassen sich demnach sowohl reduzieren als auch oxidieren. Im Zuge der Redox-Reaktionen wird hierbei im Falle von Hydriden mit *positiviertem* Wasserstoff ($E^{\delta-}$—$H^{\delta+}$) das *Element oxidiert*, der *Wasserstoff reduziert*, im Falle von Hydriden mit *negativiertem* Wasserstoff ($E^{\delta+}$—$H^{\delta-}$) umgekehrt das *Element reduziert*, der *Wasserstoff oxidiert*.

Ihre Wirkung als **Oxidationsmittel** entfalten die Elementwasserstoffe insbesondere gegenüber stark elektropositiven Elementen wie Natrium, Kalium, Calcium usw., welche mit den Hydriden von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe in geeigneten Lösungsmitteln (u.a. Ethern) unter Wasserstoffentwicklung reagieren, z.B.:

$$K + EH_n \rightarrow KEH_{n-1} + \tfrac{1}{2}H_2$$

(vgl. hierzu auch Darstellung von Wasserstoff aus Wasser). Ohne Wasserstoffentwicklung erfolgt z.B. die Reduktion von Diboran mit Alkalimetallen:

$$2Na + 2(BH_3)_2 \rightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8.$$

Gegenüber elektronegativen Elementen wie Fluor, Chlor, Sauerstoff usw. wirken die Elementwasserstoffe andererseits als **Reduktionsmittel**. Ihre Reduktionskraft wächst dabei innerhalb der Elementhydridgruppen bzw. -perioden von oben nach unten bzw. von rechts nach links (vgl. hierzu Normalpotentiale, Tab. 29 auf S. 225). Der Fluorwasserstoff stellt hiernach unter den Elementwasserstoffen das schwächste Reduktionsmittel dar. Seine Oxidation gelingt nicht mehr auf chemischem, sondern nur noch auf elektrochemischem Wege. Alle übrigen Elementwasserstoffe lassen sich auch chemisch oxidieren. So führt etwa Fluor alle kovalenten Wasserstoffverbindungen in Elementfluoride über:

$$EH_n + \tfrac{n+p}{2}\,F_2 \rightarrow nHF + EF_p.$$

In entsprechender Weise – aber nicht mehr mit allen kovalenten Hydriden – setzen sich Chlor sowie Brom zu Elementchloriden sowie -bromiden um. Sauerstoff verwandelt die Elementwasserstoffe mit Ausnahme von HF und H_2O bei mehr oder weniger hohen Temperaturen gemäß

$$EH_n + \tfrac{n}{4}O_2 \rightarrow \tfrac{n}{2}H_2O + \tfrac{1}{x}E_x\left(\xrightarrow{+\frac{p}{2}O_2} EO_p\right)$$

in Elemente bzw. – bei Sauerstoffüberschuss – in Elementoxide.

Beispielsweise setzt Sauerstoff aus Chlorwasserstoff bei 430 °C in Anwesenheit von Kupferoxid als Katalysator Chlor in Freiheit („Deacon-Verfahren" zur Chlorgewinnung), Ammoniak führt er bei 600–700 °C in Anwesenheit von Platin als Katalysator in Wasser und Stickstoffoxid („Ammoniakverbrennung" zur Gewinnung von NO, s. dort), Methan sowie höhere Kohlenwasserstoffe (Benzine, Dieselöle usw.) in Wasser und Kohlendioxid über (zur Energiegewinnung). Des weiteren bildet sich beim Leiten von Sauerstoff durch eine wässerige Lösung von Brom-, Iod-, Schwefel-, Selen- oder Tellurwasserstoff Brom, Iod, Schwefel, Selen, Tellur in elementarer Form. Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Silicium-, Germanium-, Zinn-, Bor-, Beryllium- oder Zinkwasserstoff entzünden sich an Luft teils bei erhöhter Temperatur (z.B. PH_3 bei 150 °C), teils bereits bei Raumtemperatur (z.B. AlH_3); B_2H_6/O_2-, SiH_4/O_2-, PH_3/O_2-Gemische können explodieren.

Entsprechend den kovalenten Wasserstoffverbindungen lassen sich die metallartigen Hydride beispielsweise mit Halogenen in Metallhalogenide, mit Sauerstoff in Metalloxide überführen. Insbesondere die Reaktion mit Sauerstoff ist im allgemeinen kinetisch beachtlich gehemmt, sodass die metallartigen Hydride recht luftstabil sind (z.B. Lanthanhydrid bis 1000 °C).

Besonders starke Reduktionsmittel stellen die salzartigen Hydride dar, da sie das sehr oxidable Hydrid-Ion enthalten. Demgemäß setzen sie sich (zum Teil bei erhöhter Temperatur) mit allen Nichtmetallen (selbst Stickstoff) zu Alkali- bzw. Erdalkalimetallverbindungen der Elemente um, z.B.:

$$CaH_2 + O_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} CaO + H_2O, \qquad 3\,CaH_2 + N_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} Ca_3N_2 + 3\,H_2,$$

$$CaH_2 + 2\,C \xrightarrow{> 700\,^\circ C} CaC_2 + H_2.$$

Die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktionen steigt dabei mit zunehmendem Ionencharakter des Hydrids (S. 281). So setzt sich Lithium- bzw. Calciumhydrid bei 500 °C und Natriumhydrid bei 230 °C mit Sauerstoff um, während sich die schwereren Alkali- und Erdalkalihydride bereits bei Raumtemperatur an Luft entzünden.

Neben Elementen vermögen salzartige Hydride auch die – in oxidierter Form vorliegenden – Elemente von Elementverbindungen (z. B. Elementhalogenide, -chalkogenide) zu reduzieren. Die Reaktion führt im Allgemeinen zu den Elementen selbst (s. unten), unter schonenden Bedingungen aber auch zu Verbindungen der Elemente in niedrigen positiven Oxidationsstufen (z. B. Reduktion von TiO_2, ZrO_2, HfO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5 mit LiH) und in einigen Fällen zu Elementhydriden (vgl. Darstellung der Elementwasserstoffe durch Hydridolyse).

2.5 Verwendung, Metallhydrid-Nickel-Akkumulator

Die vielseitig nutzbaren Elementwasserstoffe dienen u. a. als *Reaktionsmedien* (z. B. C_mH_n, NH_3, H_2O, HF), als *Säuren und Basen* (z. B. HCl, NH_3), als *Energiequellen* (z. B. C_mH_n in Form von Kohle, Erdöl, Benzin, Erdgas als Brenn- und Treibstoffe; N_2H_4 als Raketentreibstoff), als *Wasserstoffquellen* (z. B. H_2O, C_mH_n, CaH_2, NH_3), als *Reduktionsmittel* für anorganische und organische Verbindungen, als *Trockenmittel* (z. B. CaH_2), als *Neutronenmoderatoren* (z. B. ZnH_2, ScH_2), als Ausgangsverbindungen zur *Synthese von Derivaten* der Elementwasserstoffe. Von großer Bedeutung ist darüber hinaus die *Metalldarstellung* durch Thermolyse von Methylhydriden bzw. durch Reduktion von Metalloxiden („Hydrimet-Verfahren"), die *Speicherung* von Wasserstoff in geeigneten Metallen und Legierungen sowie die *Stromerzeugung* in Batterien mit Metallhydriden als negativen Aktivmassen („Metallhydrid-Nickel-Akkumulatoren"). Auf die letzteren drei Anwendungsgebiete sei nachfolgend kurz eingegangen:

Metalldarstellung durch Metallhydridthermolyse (vgl. hierzu S. 268). Die thermische Zersetzung von metallartigen Hydriden dient – in Verbindung mit ihrer Darstellung – nicht nur zur Gewinnung *reinen Wasserstoffs* (z. B. Thermolyse von $TiH_{<2}$ bei 1000 °C, von $PdH_{<1}$ bei 200 °C, von UH_3, UD_3 bzw. UT_3 bei 450–550 °C), sondern insbesondere auch zur Darstellung *reiner Metalle*. Da letztere meist pulverförmig anfallen, lassen sich Metalle (insbesondere der III. und IV. Nebengruppe einschließlich der Lanthanoide und Actinoide) auf dem Wege über ihre Hydride pulverisieren. In diesem Zusammenhang sei noch bemerkt, dass die Bildung spröder metallartiger Hydride aus dem Gefäßmaterial von Wasserstoffdruckautoklaven (z. B. aus Ti, Zr) zum drastischen Verlust der Materialfestigkeit führt, was der Grund für Explosionen der betreffenden Autoklaven sein kann.

Metalldarstellung nach dem Hydrimet-Verfahren (vgl. hierzu oben). Ein *wichtiges technisches Verfahren* zur Metalldarstellung stellt die bei 600–800 °C erfolgende Reduktion von pulverisierten Metalloxiden mit ebenfalls pulverisiertem und mit den Oxiden innig vermischtem CaH_2 zu Metallen M wie Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Cu, B, Al, Si, Sn, Pb dar („*Hydrimet-Verfahren*"):

$$n\,CaH_2 + MO_n \rightarrow M + n\,CaO + n\,H_2$$

(Hierbei wirkt CaH_2 wohl nicht direkt, sondern nach Spaltung in die Elemente durch entstandenes Ca indirekt als Reduktionsmittel.) Der Vorteil dieser Reaktion mit CaH_2 statt – wie ebenfalls gebräuchlich – mit Mg, Al oder Si (s. dort) besteht in der relativ *niedrigen Reakionstemperatur*, der Bildung einer *metallschützenden H_2-Atmosphäre* und der – meist – *quantitativ* verlaufenden *Reduktion zum Metall* (und nicht zu niedrigwertigen Metalloxiden oder Ca/M-Legierungen; die Legierungstendenz von Ca ist klein). Auch lässt sich das Metall durch Waschen des Reaktionsgemischs mit Wasser *in einfacher Weise isolieren*. Statt der Metalloxide werden auch *Metallsulfide* oder *Halogenide*, statt des Calciumhydrids auch *Lithium-* oder *Natriumhydrid* verwendet (z. B. dient NaH zum Entrosten von Stahl).

Wasserstoffspeicherung (s. dort). Wasserstoff hat von allen chemischen Brenn- und Treibstoffen den höchsten Energiegehalt pro Gewichtseinheit und bildet bei der Verbrennung – anders als Kohle, Erdöl, Erdgas – keine umweltschädlichen Produkte. Er stellt somit ein idealer sekundärer *Energieträger* für Kraftwerke oder Transportmittel dar. Eine für die *Wasserstoffenergiewirtschaft* unumgängliche *Lagerung des Wasserstoffs* kann in gekühlten, mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Gefäßen („*Wasserstofftanks*") oder – besser – in ungekühlten, mit gasförmigem Wasserstoff „gefüllten" Metallen oder Legierungen („*Wasserstoffspeicher*") erfolgen. Die Wasserstoffspeicher sollten hierbei Wasserstoff bei Raumtemperatur unter leicht erhöhtem Druck bis zur Dichte des flüssigen Wasserstoffs aufnehmen und bei niedrigem Druck wieder reversibel abgeben, wobei von den wasserstoffbeladenen Speichern Stabilität gegen Sauerstoff erwartet wird. Bewährt hat sich die Legierung $LaNi_5$, die bei Raumtemperatur Wasserstoff reversibel

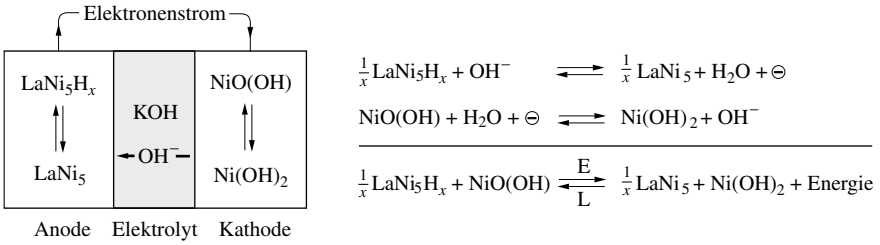


Fig. 95 Metallhydrid-Nickel-Akkumulator (schematisch).

bis zur Grenzzusammensetzung $LaNi_5H_{6.7}$ aufnimmt (in den heutigen Speichern ist Ni zum Teil durch Co sowie durch Spuren Mn, Al, Si ersetzt und La durch eine billigere Mischung aus La, Ce, Pr, Nd). Geprüft auf ihre Eignung als „*Niedertemperaturspeicher*" wurden AB_2-Legierungen mit A z. B. Ti, Zr, V und B z. B. Cr, Mn, Co, Ni, Al. Als „*Hochtemperaturspeicher*" bietet sich Mg an (s. dort).

Metallhydrid-Nickel-Akkumulatoren (vgl. S. 237). Der MH/Ni-Akku besteht gemäß Fig. 95 aus $LaNi_5H_x$ als negative bzw. NiO(OH) als positive Aktivmasse und wässeriger Kalilauge (im Kunststoffvlies) als fester Elektrolyt. Beim *Entladen* E spielen sich die in Fig. 95 wiedergegebenen Redoxteilreaktionen ab, die sich beim *Laden* L umkehren.

Der MH/Ni-Akku (auch als „*Nickel-Metallhydrid-Akku*" bezeichnet) ist eine Weiterentwicklung des weniger umweltverträglichen, weniger Energie pro Gewichts- oder Volumeneinheit liefernden Ni/Cd-Akkus (S. 1117; Vertrieb in Europa nur noch bis 2007 erlaubt). Es werden sowohl MH/Ni-Großakkumulatoren (Kraftfahrzeuge, Kraftwerke, Luft- und Raumfahrt) als auch MH/Ni-Kleinakkumulatoren (Akkuschrauber, Gameboys, Laptops, Mobiltelefone usw.) genutzt.

Teil B

Hauptgruppenelemente

Gekürztes Periodensystem der Elemente

	0	I							II	
1		1 **H** 1.0079							2 **He** 4.0026	1
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	0	1	2	13	14	15	16	17	18	
2	2 **He** 4.0026	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122	5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.0067	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.9984	10 **Ne** 20.1797	2
3	10 **Ne** 20.1719	11 **Na** 22.9898	12 **Mg** 24.3050	13 **Al** 26.9815	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.9738	16 **S** 32.066	17 **Cl** 35.4527	18 **Ar** 39.948	3
4	18 **Ar** 39.948	19 **K** 39.0938	20 **Ca** 40.078	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.61	33 **As** 74.9216	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.80	4
5	36 **Kr** 83.80	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	49 **In** 114.82	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.75	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.904	54 **Xe** 131.29	5
6	54 **Xe** 131.29	55 **Cs** 132.905	56 **Ba** 137.327	81 **Tl** 204.383	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.980	84 **Po** 209.983	85 **At** 209.987	86 **Rn** 222.018	6
7	86 **Rn** 222.018	87 **Fr** 223.020	88 **Ra** 226.025	113 **Eka-Tl** 284	114 **Eka-Pb** 290	115 **Eka-Bi** 288	116 **Eka-Po** 293	117 **Eka-At** –	118 **Eka-Rn** 294?	7
	0	1	2	13	14	15	16	17	18	
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	

„*In der Naturwissenschaft ist die Vorstellungskraft genauso wichtig wie die Beobachtung!*“

VAN'T HOFF, 1887

Kapitel IX

Hauptgruppenelemente (Repräsentative Elemente)

1 Periodensystem (Teil II)[1] der Hauptgruppenelemente

Gemäß dem auf S. 73 Besprochenen zählt man die 50 Elemente mit den Ordnungszahlen 1–20 (H bis Ca), 31–38 (Ga bis Sr), 49–56 (In bis Ba), 81–88 (Tl bis Ra) und 113–118 (Eka-Tl bis Eka-Rn) zu den **Hauptgruppenelementen („repräsentativen" Elementen)**. Bei ihnen erfolgt, wie ebenfalls bereits angedeutet wurde (S. 90), ein Ausbau der *äußersten* Elektronenschalen mit insgesamt *acht* Elektronen, und zwar zunächst mit zwei s-Elektronen von 0 auf 2 („*s-Block-Elemente*"), anschließend mit sechs p-Elektronen von 2 auf 8 („*p-Block-Elemente*"). Die Besetzung der für die p-Elektronen zur Verfügung stehenden *drei* p-Orbitale in jeder Hauptschale erfolgt gemäß der Hund'schen Regel (s. dort) zunächst *einzeln* mit Elektronen des gleichen Spins. Dann beginnt die *paarige* Einordnung der Elektronen. Im Folgenden wollen wir uns etwas näher mit der *Elektronenkonfiguration der* 44 *Hauptgruppenelemente*, ihrer hieraus abzuleitenden *Einordnung in das Periodensystem* sowie mit *Trends einiger ihrer Eigenschaften* befassen.

1.1 Elektronenkonfiguration der Hauptgruppenelemente

Die Tab. 39 gibt für die nach steigender Kernladungszahl geordneten Hauptgruppenelemente die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Elektronenschalen wieder, wobei die jeweils neu hinzugekommenen Elektronen in der Spalte „Schalenaufbau" durch fetteren Druck hervorgehoben sind (jede Hauptschale n nimmt maximal $\mathbf{2 \cdot n^2}$ Elektronen auf; bezüglich einer Erläuterung der Spalte „Elektronenkonfiguration" vgl. S. 92 und 96).

Das Elektron des „Wasserstoffatoms" befindet sich in der innersten ersten Schale. Das gleiche gilt für die beiden Elektronen des „Heliumatoms". Damit ist die **1. Schale** bereits *voll aufgefüllt* ($2 \cdot 1^2 = 2$). Mit dem nächsten Element, dem „Lithium", beginnt der Aufbau der **2. Schale**. Da diese insgesamt 8 Elektronen aufzunehmen vermag ($2 \cdot 2^2 = 8$), ist sie erst nach *acht Elementen*, also beim „Neon" abgeschlossen. Das nächste Elektron tritt in die **3. Schale** ein („Natrium"). Diese erreicht dann beim „Argon" mit 8 Elektronen einen vorläufigen Abschluss. Sie ist zwar mit 8 Elektronen *noch nicht gesättigt*, da ihre Maximalzahl an Elektronen $2 \cdot 3^2 = 18$ beträgt; aber die Zahl 8 stellt – wie aus der maximalen Elektronenzahl 8 der 2. Schale hervorgeht – eine *stabile Zwischenstufe* der Elektronenanordnung dar. Mit dem „Kalium" und „Calcium" (Ausbildung einer Zweier-Außenschale wie beim Helium) beginnt die Bildung der **4. Schale**. Dann folgen 10, in der Tabelle nicht aufgeführte, sondern nur durch eine gestrichelte Linie angedeutete „*Übergangsmetalle*" (Kernladungszahl 21 bis 30), bei denen die Elektronenzahl der noch unvollständig gebliebenen 3. Schale von 8 auf die *Sättigungszahl* 18 ergänzt wird. Das „Gallium" setzt dann die vorher begonnene Besetzung der 4. Schale fort, die beim „Krypton" mit der schon erwähnten stabilen Zwischenanordnung von 8 Elektronen ihren vorläufigen Abschluss findet. „Rubidium" und „Strontium" (Ausbildung einer „Helium"-Außenschale als Zwischenschale) eröffnen den Aufbau der **5. Schale**. Dann erfolgt wie zuvor durch 10 in der Tabelle nicht aufgeführte Übergangsmetalle (Kernladungszahl 39 bis 48) die Auffüllung der noch unvollständig gebliebenen nächstinneren 4. Schale von der Zahl 8 auf die

[1] **Teil I**: S. 73, **Teil III**: S. 1303, **Teil IV**: S. 1877.

Tab. 39 Aufbau der Elektronenhülle der Hauptgruppenelemente im Grundzustand.
(Über die Elektronenanordnung der in der Tabelle ausgelassenen Elemente (gestrichelte Linien) und ihre Einordnung in das Periodensystem wird auf S. 1303 und S. 1877 näher berichtet.)

	Elemente E		Elektronenkonfiguration		Schalenaufbau						
	Nr. E	Name	Symbol	Term	1s	2sp	3spd	4spdf	5spdf	6spd	7sp
1. Periode	1 **H**	Wasserstoff	$1s^1$	$^2S_{1/2}$	**1**						
	2 **He**	Helium	$1s^2$	$^1S_0$	**2**						
2. Periode	3 **Li**	Lithium	[He] $2s^1$	$^2S_{1/2}$	2	**1**					
	4 **Be**	Beryllium	[He] $2s^2$	$^1S_0$	2	**2**					
	5 **B**	Bor	[He] $2s^2\,2p^1$	$^2P_{1/2}$	2	**3**					
	6 **C**	Kohlenstoff	[He] $2s^2\,2p^2$	$^3P_0$	2	**4**					
	7 **N**	Stickstoff	[He] $2s^2\,2p^3$	$^4S_{3/2}$	2	**5**					
	8 **O**	Sauerstoff	[He] $2s^2\,2p^4$	$^3P_2$	2	**6**					
	9 **F**	Fluor	[He] $2s^2\,2p^5$	$^2P_{3/2}$	2	**7**					
	10 **Ne**	Neon	[He] $2s^2\,2p^6$	$^1S_0$	2	**8**					
3. Periode	11 **Na**	Natrium	[Ne] $3s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	**1**				
	12 **Mg**	Magnesium	[Ne] $3s^2$	$^1S_0$	2	8	**2**				
	13 **Al**	Aluminium	[Ne] $3s^2\,3p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	**3**				
	14 **Si**	Silicium	[Ne] $3s^2\,3p^2$	$^3P_0$	2	8	**4**				
	15 **P**	Phosphor	[Ne] $3s^2\,3p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	**5**				
	16 **S**	Schwefel	[Ne] $3s^2\,3p^4$	$^3P_2$	2	8	**6**				
	17 **Cl**	Chlor	[Ne] $3s^2\,3p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	**7**				
	18 **Ar**	Argon	[Ne] $3s^2\,3p^6$	$^1S_0$	2	8	**8**				
4. Periode	19 **K**	Kalium	[Ar] $4s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	8	**1**			
	20 **Ca**	Calcium	[Ar] $4s^2$	$^1S_0$	2	8	8	**2**			
	31 **Ga**	Gallium	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	**3**			
	32 **Ge**	Germanium	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^2$	$^3P_0$	2	8	18	**4**			
	33 **As**	Arsen	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	**5**			
	34 **Se**	Selen	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^4$	$^3P_2$	2	8	18	**6**			
	35 **Br**	Brom	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	**7**			
	36 **Kr**	Krypton	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^6$	$^1S_0$	2	8	18	**8**			
5. Periode	37 **Rb**	Rubidium	[Kr] $5s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	8	**1**		
	38 **Sr**	Strontium	[Kr] $5s^2$	$^1S_0$	2	8	18	8	**2**		
	49 **In**	Indium	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	18	**3**		
	50 **Sn**	Zinn	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^2$	$^3P_0$	2	8	18	18	**4**		
	51 **Sb**	Antimon	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	18	**5**		
	52 **Te**	Tellur	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	$^3P_2$	2	8	18	18	**6**		
	53 **I**	Iod	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	18	**7**		
	54 **Xe**	Xenon	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^6$	$^1S_0$	2	8	18	18	**8**		
6. Periode	55 **Cs**	Cäsium	[Xe] $6s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	18	8	**1**	
	56 **Ba**	Barium	[Xe] $6s^2$	$^1S_0$	2	8	18	18	8	**2**	
	81 **Tl**	Thallium	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	32	18	**3**	
	82 **Pb**	Blei	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$	$^3P_0$	2	8	18	32	18	**4**	
	83 **Bi**	Bismut	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	32	18	**5**	
	84 **Po**	Polonium	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$	$^3P_2$	2	8	18	32	18	**6**	
	85 **At**	Astat	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	32	18	**7**	
	86 **Rn**	Radon	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^6$	$^1S_0$	2	8	18	32	18	**8**	
7. Periode	87 **Fr**	Francium	[Rn] $7s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	32	18	8	**1**
	88 **Ra**	Radium	[Rn] $7s^2$	$^1S_0$	2	8	18	32	18	8	**2**
	113	Eka-Tl	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	32	32	18	**3**
	114	Eka-Pb	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^2$	$^3P_0$	2	8	18	32	32	18	**4**
	115	Eka-Bi	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	32	32	18	**5**
	116	Eka-Po	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^4$	$^3P_2$	2	8	18	32	32	18	**6**
	117	Eka-At	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	32	32	18	**7**
	118	Eka-Rn	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^6$	$^1S_0$	2	8	18	32	32	18	**8**

Vgl. S. 1977

nächststabile, aber noch *nicht maximale* Zahl von 18 Elektronen (für $n = 4$ ist $2 \cdot n^2 = 32$). Dann erst wird wieder durch die Elemente „Indium" bis „Xenon" die 5. Schale bis zur Elektronenzahl 8 ergänzt. Mit dem „Cäsium" und „Barium" (Helium-Zwischenschale) beginnt die **6. Schale**. Durch $10 + 14 = 24$ in der Tabelle fortgelassene Übergangsmetalle (Kernladungszahl 57 bis 80) wird anschließend die 5. Schale von 8 auf 18 und die 4. Schale von 18 auf 32 Elektronen ergänzt, so dass erst mit dem „Thallium" der Weiterausbau der seit dem Barium unverändert gebliebenen 6. Schale bis zur Elektronenzahl 8 („Radon") erfolgt. Die Elemente 87 („Francium") und 88 („Radium") (Helium-Zwischenschale) eröffnen die **7. Schale**. Die folgenden, in der Tabelle nicht aufgeführten $10 + 14 = 24$ Übergangsmetalle (Kernladungszahl 89 bis 112) bauen ihre neu hinzukommenden Elektronen in der noch ungesättigten 5. und 6. Schale ein. Auf das Element 112 folgen 6 Elemente (Kernladungszahl 113 bis 118), die gemäß Tab. 39 die Elektronenzahl der 7. Schale von 2 auf 8 ergänzen. Element 118 wäre wieder ein Edelgas (Eka-Rn).

1.2 Einordnung der Hauptgruppenelemente in das Periodensystem

Wie bereits auf S. 74 angedeutet wurde, bringt man die besprochenen Zusammenhänge in übersichtlicher Form durch das auf S. 297 wiedergegebene **gekürzte Periodensystem** zum Ausdruck (vgl. hierzu den orangefarbenen Teil des „*kombinierten Periodensystems*", Tafel VI). Es leitet sich vom ungekürzten Periodensystem („*Langperiodensystem*", vgl. Tafel I) durch *Weglassen* aller *Nebengruppenelemente* ab und umfasst die *waagrechten Perioden* 1 bis 7 und – abgesehen von der ersten „kurzen Periode" – die *senkrechten Gruppen* I–VIII (die 0. und VIII. Gruppe sind miteinander identisch). Für letztere nutzt man auch die in Tab. 40 wiedergegebenen Gruppenbezeichnungen.

Über den einzelnen Elementsymbolen ist die *Kernladungszahl*, unter ihnen die *relative Atommasse* der betreffenden Elemente angegeben. Die links und rechts neben einer waagrechten Periode stehende *arabische Zahl* („*Periodennummer*") gibt zugleich die Hauptquantenzahl der äußersten, mit Elektronen besetzten Schale wieder, die ober- und unterhalb jeder senkrechten Gruppe stehende *römische Zahl* („*Gruppennummer*") zugleich die Anzahl von Elektronen in der betreffenden Außenschale. Auf die Bedeutung der ebenfalls aufgeführten *arabischen Gruppennummern*, die dem Langperiodensystem entstammen (Tafel I), und sich auf die Gesamtzahl der Elementgruppen – einschließlich der an der Stelle des *gestrichelten Pfeils* ausgelassenen Nebengruppen – beziehen, wird auf S. 1303, 1877 näher eingegangen.

2 Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente (Tafel III)

Da sich die in Tab. 39 aufgeführten Hauptgruppenelemente im Elektronenbau der *äußersten* Hauptschale unterscheiden, sind die Eigenschaften der Elemente *charakteristisch voneinander verschieden*. Dies erkennt man schon daran, dass die Elemente unter Normalbedingungen teils gasförmig (Edelgase, Fluor, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff), flüssig (Brom) oder fest (übrige Elemente), teils als Nicht- sowie Halbmetalle mit bestimmten Farben oder als Metalle mit silberigem Glanz vorkommen und dass die Elemente entsprechend ihrer Außenelektronenzahl unterschiedliche Wertigkeiten betätigen. Im Sinne einer deutlichen **Periodizität** ändern sich die Eigenschaften der Elemente innerhalb einer *Periode* (gleiche Außenschale, unterschiedliche $s^x p^y$-Konfiguration) in *prinzipieller*, innerhalb einer *Gruppe* (unterschiedliche Außenschalen, gleiche $s^x p^y$-Konfiguration) in *gradueller* Weise.

Einige Eigenschaften der Hauptgruppenelemente sind in der Tafel II zusammengestellt. Nachfolgend soll zunächst auf den *metallischen und nichtmetallischen Charakter*, auf die *Wertigkeit* und auf die *allgemeine Reaktivität* der Hauptgruppenelemente eingegangen werden. Ein abschließendes Unterkapitel befasst sich dann mit *Periodizitäten im Hauptsystem*. Be-

Tab. 40 Bezeichnungen der einzelnen Hauptgruppenelementfamlien.

Gruppe[a)]		Element	Gruppenbezeichnung	Symbole	
I	(1)	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	*Alkalimetalle*	($\mathbf{M^{I}}$)	
II	(2)	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	*Erdalkalimetalle*	($\mathbf{M^{II}}$)	
III	(13)	B, Al, Ga, In, Tl, Eka-Tl	*Triele*[b)]	**Tr**	
IV	(14)	C, Si, Ge, Sn, Pb, Eka-Pb	*Tetrele*[b)]	**Tt**	
V	(15)	N, P, As, Sb, Bi, Eka-Bi	*Pentele*[b, c)]	**Pn**	(Z)
VI	(16)	O, S, Se, Te Po, Eka-Po	*Chalkogene*	**Chalk**	(Y)
VII	(17)	F, Cl, Br, I, At, Eka-At	*Halogene*	**Hal**	(X)
VIII	(18)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Eka-Rn	*Edelgase*	**Eg**	(Ng)[d)]

a) In Klammern: Nummerierung im Langperiodensystem. – **b**) Von **tri**, **tetra**, **penta** (griech.) = drei, vier, fünf und **El**ement. – **c**) Früher auch Pnictogene oder Pnicogene von pniktos (griech.) = erstickt. – **d**) Ng von **N**oble **g**ases; noble (engl.) = edel.

züglich der *Entdeckung* der Hauptgruppenelemente sowie ihrer *Verbreitung* in der Erdhülle (Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre, Erdkruste) und ihrer *Toxizität* vgl. Tafeln II und III sowie S. 78 f.

Metallischer und nichtmetallischer Charakter

Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle. Im Periodensystem der Hauptgruppenelemente nimmt (wie auf S. 77 bereits angedeutet) von links nach rechts und von unten nach oben, also in der Richtung *nach rechts oben* hin der *nichtmetallische* (elektronegative) und in umgekehrter Richtung, also *nach links unten* hin der *metallische* (elektropositive) Charakter der Elemente zu. Infolgedessen enthält die I. und II. Hauptgruppe nur **Metalle** (Charakteristika: meist silberig-glänzend, formbar, wenig flüchtig, strom- und wärmeleitend; vgl. S. 114), die VII. und VIII. Hauptgruppe nur **Nichtmetalle** (Charakteristika: nicht-glänzend, farbig, spröde, meist flüchtig, nicht-stromleitend, schlecht wärmeleitend; vgl. S. 132). Deshalb sind sich die Alkali- und Erdalkalimetalle einerseits und die Halogene und Edelgase andererseits untereinander jeweils *sehr ähnlich*, während dies gemäß nachfolgender Tab. 41 bei den mittleren Hauptgruppen nicht mehr der Fall ist, da diese sowohl Metalle (unterer Bereich) wie Nichtmetalle (oberer Bereich) enthalten, und zusätzlich im dazwischen liegenden, grau unterlegten Bereich der Tabelle auch noch **Halbmetalle** bzw. **Halbleiter** (Charakteristika: mattgrau-glänzend, spröde, wenig flüchtig, mäßig strom- und wärmeleitend; vgl. S. 148, 1421; Iod, Astat und Radon stehen an der Grenze zu den Halbmetallen sowie -leitern).

So ist in der III. und IV. Hauptgruppe „Diamant-Kohlenstoff" ein typisches *Nichtmetall*, während „Graphit-Kohlenstoff", „Bor", „Gallium", „Silicium", „Germanium" und graues „α-Zinn" *Halbmetalle* bzw. -leiter (Bor an der Grenze zu den Nichtmetallen, Gallium an der Grenze zu den Metallen), die verbleibenden Elemente „Aluminium", „Indium", „Thallium", weißes „β-Zinn" und „Blei" *Metalle*

Tab. 41 Metallischer, halbmetallischer und nichtmetallischer Charakter der Hauptgruppenelemente.

	Metalle (Leiter)		**Halbmetalle** (Halbleiter)		**Nichtmetalle** (Nichtleiter)				
a)	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
2	Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg		(Al)	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Neben-	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	gruppen-	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	metalle	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

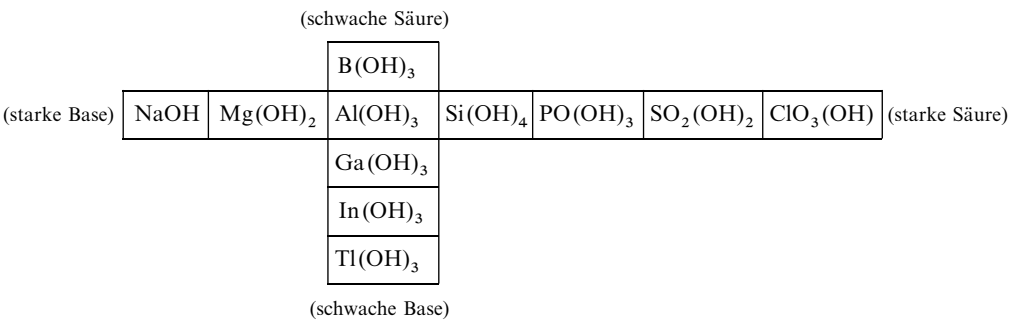
a) Zu den Hauptgruppenelementen der Tabelle kommen noch H, He, Fr, Ra sowie Eka-Tl bis Eka-Rn.

darstellen, wobei man Al – wie auch die Metalle der I. und II. Hauptgruppe – zu den *Leichtmetallen* (Dichten < 5 g(cm^3), In, Tl, β-Sn, Pb zu den *Schwermetallen* (Dichten > 5 g/cm^3) zählt. Der *metallische Charakter* wächst also – wie erwartet – beim Übergang von Elementen der Kohlenstoffgruppe zu entsprechenden Elementen der Borgruppe sowie innerhalb beider Gruppen vom Bor zum Thallium sowie vom Kohlenstoff zum Blei hin (bezüglich der Unregelmäßigkeit bei Al s. weiter unten). Dementsprechend ist Diamant-Kohlenstoff ein *harter*, *spröder Stoff* mit starken Kovalenzbindungen (Analoges gilt – abgeschwächt – für B, Si, Ge), Thallium bzw. Blei ein *weicher*, *duktiler Stoff* mit schwächeren Metallbindungen (Analoges gilt – abgeschwächt – für $C_{Graphit}$, Al, Ga, In, β-Sn, (Sb), Bi, Po). Auch zeigt sich der wachsende Metallcharakter in der Zunahme der *Koordinationszahlen* der Elementatome (B, α-Ga: < 12; bzgl. Ga vgl. S. 1180); Al, In, Tl: 12; $C_{Diamant}$ bis α-Sn: 4; *β*-Sn bis Pb: 12). Auffallenderweise steigt die *elektrische Leitfähigkeit* (S. 1421) innerhalb beider Elementgruppen von oben nach unten nicht kontinuierlich an (vgl. Tafel III). Gründe hierfür werden weiter unten (S. 309) besprochen.

In der V. und VI. Hauptgruppe sind „Stickstoff", „Sauerstoff" und „Schwefel" ausgesprochene *Nichtmetalle* (Leitfähigkeit wie bei $C_{Diamant} < 10^{-10}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$). „Phosphor", „Arsen" und „Selen" kommen außer in typischen nichtmetallischen Formen (weißer und violetter Phosphor, gelbes Arsen, rotes Selen) bereits in *halbleitenden* Modifikationen vor (schwarzer Phosphor, graues Arsen, graues Selen), die sich durch starke *Lichtabsorption* bzw. *-reflexion* und ein gewisses *Leitvermögen* für den elektrischen Strom auszeichnen (S. 1421). Bei „Antimon", „Bismut", „Tellur" und „Polonium" ist diese halbleitende bzw. metallische Form bereits die bevorzugte Erscheinungsform, wobei letzteren Elementen eine elektrische Leitfähigkeit wie vielen Metallen zukommt ($> 10^{-1}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$).

In der II. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle) sind – wie angedeutet – alle Elemente Metalle, in der VII. Hauptgruppe (Halogene) alle Elemente Nichtmetalle, jedoch nimmt auch hier der metallische Charakter zum leichtesten Erdalkalimetall, der nichtmetallische Charakter zum schwersten Halogen hin ab. „Beryllium" bildet dementsprechend zum Unterschied von den übrigen Erdalkalimetallen bereits ein *amphoteres Hydroxid* (s. u.), und beim „Iod" fällt schon ein äußeres Kennzeichen der Metalle, der *Metallglanz*, ins Auge.

Basizität und Acidität. Da mit dem *metallischen* Charakter eines Elements E auch der *basische* und mit dem *nichtmetallischen* Charakter auch der *saure* Charakter der betreffenden **Elementsauerstoffverbindungen**[2] wächst, sind die Hydroxide $E(OH)$ und $E(OH)_2$ in der I. und II. Hauptgruppe alle *Basen* ($E(OH) \rightleftharpoons E^+ + OH^-$; $E(OH)_2 \rightleftharpoons E^{2+} + 2\,OH^-$) und die in der VII. und VIII. Hauptgruppe alle *Säuren* ($EOH \rightleftharpoons EO^- + H^+$), während sich die Hydroxide von Elementen in der Mitte des Hauptsystems – einschließlich Beryllium- und Astathydroxid – mehr oder minder *amphoter*, also zugleich wie Säuren und Basen verhalten (Richtung links oben nach rechts unten; ausgesprochen amphoter: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Po(OH)_2$, $At(OH)$). Entsprechend dem *metallischen* (*nichtmetallischen*) Charakter der Hauptgruppenelemente, der im Periodensystem von *rechts oben* nach *links unten* (von *links unten* nach *rechts oben*) *wächst*, erhöht sich der *basische* (*saure*) *Charakter* der betreffenden Elemensauerstoff-Verbindungen, wie etwa nachfolgende Beispiele von Basen und Säuren der höchstoxidierten Elemente aus der 3. Periode und III. Hauptgruppe zeigen (die Basenstärke nimmt ab, die Säurestärke zu mit wachsender Oxidationsstufe des Elements, z. B. TlOH basischer als $Tl(OH)_3$ und H_2SO_4 saurer als H_2SO_3; vgl. S. 245 sowie bei den betreffenden Elementen).



[2] Bezüglich der Basizität und Acidität von **Elementwasserstoffverbindungen** vgl. S. 292.

Die aus der Kombination von Basen und Säuren hervorgehenden **Salze** weisen erwartungsgemäß umso ausgeprägteren *Salzcharakter* auf – erkenntlich u.a. an der *Ionenbildungstendenz* in Wasser sowie der *Thermolyse-* und *Hydrolysestabilitäten* – je *stärker* die betreffenden Basen und Säuren sind. So treten im *sauren Milieu* alle Hydroxide von Elementen der I. und II. Hauptgruppe oder Metallen der III. bis VII. Hauptgruppe in niedriger positiver Wertigkeit (Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Po^{2+}, At^+; Ga^+ und In^+ sind in Säure redoxinstabil) in Form von Kationen auf, wobei letztere mit H_2S gefällt werden (Bildung von Tl_2S, SnS, PbS, Bi_2S_3, PoS, At_2S). Des weiteren lassen sich etwa die Carbonate oder Nitrate der Erdalkalimetalle oder Triele in Richtung von Beryllium zum Radium bzw. vom Bor zum Thallium hin zunehmend schwerer *thermisch*, die Halogenide dieser Elemente in gleicher Richtung zunehmend schwerer *hydrolytisch zersetzen*, wobei allerdings die Halogenide der Borgruppe alle mehr oder minder stark mit Wasser reagieren ($EX_3 + 3H_2O \rightarrow E(OH)_3 + 3HX$), während die einwertigen Thalliumhalogenide vergleichsweise wasserstabil sind. In analoger Weise wächst die Hydrolyseneigung in der IV. und V. Hauptgruppe mit der Oxidationsstufe und abnehmender Ordnungszahl des Elements. So wird etwa $SiCl_4$ sehr heftig, $PbCl_2$ gar nicht und $SnCl_4$ leichter als $SnCl_2$ hydrolysiert. Auch zersetzen sich PCl_3 und $AsCl_3$ in Wasser bis zu den zugrundeliegenden Säuren $E(OH)_3$, während $SbCl_3$ und $BiCl_3$ in basische Chloride „SbOCl“ und „BiOCl“ übergehen, wovon nur SbOCl bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser langsam weiter in $Sb(OH)_3$ umgewandelt wird. Dass CX_4 nicht hydrolysiert, ist auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen, ohne diese CX_4 heftig mit Wasser reagieren würde. Analoges gilt für NF_3. NCl_3 ist mit den übrigen Gruppenchloriden nicht vergleichbar, da es nach $NCl_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3HOCl$ hydrolysiert.

Wertigkeit

Die **Maximalwertigkeit** der Hauptgruppenelemente (*Metallwertigkeit* in Metallen, *Ionenwertigkeit* oder *Oxidationsstufe* in elektrovalenten Verbindungen, *Bindigkeit* oder *Oxidationsstufe* in kovalenten Verbindungen) wächst *gegenüber stark elektronegativen Elementen* wie „Sauerstoff“ und „Fluor“ gemäß dem nachfolgenden Schema von 0 in der 0. Hauptgruppe (leichte Edelgase) bis 8 in der VIII. Hauptgruppe (schwere Edelgase) und entspricht somit jeweils der Gruppennummer, wie etwa die beiden Reihen Ne, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7, XeO_4 bzw. Ne, NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6, IF_7, XeF_8 (unbekannt) zeigen. Die Maximalwertigkeit *gegenüber weniger elektronegativen Elementen* wie dem „Wasserstoff“ oder dem „Iod“ steigt – sofern das Vorzeichen der Wertigkeit unberücksichtigt bleibt – in der 0. bis IV. Hauptgruppe von 0 bis 4 an, um dann in der IV. bis VIII. Hauptgruppe wieder von 4 auf 0 zu fallen, wie folgende zwei Reihen lehren: Ne, NaH, MgH_2, AlH_3, SiH_4, PH_3, SH_2, ClH, Ar bzw. Ne, NaI, MgI_2, AlI_3, SiI_4, PI_3, SI_2, ClI, Ar.

Hauptgruppe								
0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
								[8]
							[7]	6
					[5]	[6]	5	4
		[2]	[3]	[4]	[3]	4	3	2
	[1]	0	1	2		[2]	[1]	[0]
[0]								

maximale Wertigkeit gegen O und F (nicht erreichbar bei O, F Edelgasen; es existiert XeO_4)

maximale Wertigkeit gegen H und I (TlI_3 und PbI_4 existieren nicht)

Zwischen den umrandeten Wertigkeiten der Hauptgruppen VI bis VIII treten gemäß obiger Tabelle jeweils noch **Zwischenwertigkeiten** auf, die sich von diesen um je *zwei Einheiten* unterscheiden (z.B. in der VI. Hauptgruppe zwischen SF_6 und SF_2 die Verbindung SF_4, in der VII. Hauptgruppe zwischen IF_7 und IF die Verbindungen IF_5, IF_3, in der VIII. Hauptgruppe zwischen XeF_8 (unbekannt) und Xe die Verbindungen XeF_6, XeF_4, XeF_2), während dazwischenliegende Oxidationsstufen nur in Ausnahmefällen beobachtet werden (vgl. etwa NO, NO_2 in der V., ClO_2 in der VII. Gruppe). Weiterhin neigen die im oben wiedergegebenen Periodensystem der Hauptgruppenelemente (S. 297) rechts vom gestrichelten Pfeil stehenden Elemente der Hauptgruppen III und IV mit steigender Atommasse immer stärker zu einer

im Vergleich zur Gruppennummer um zwei Einheiten kleineren Wertigkeit (vgl. etwa TlCl in der III., $SnCl_2$ und $PbCl_2$ in der IV. Hauptgruppe). Durch Abgabe von nur 1 (III. Hauptgruppe) bzw. 2 (IV. Hauptgruppe) Außenelektronen erlangen sie nämlich die ausschließlich aus stabilen 2er, 8er, 18er und 32er Schalen aufgebauten Elektronenanordnungen der links angrenzenden Elemente Zn, Cd und Hg (s. dort), bei welchen den Elementen eine Zweierschale von Außenelektronen („Helium"-Schale) verbleibt („*Effekt des inerten Elektronenpaares*")[3].

Je nachdem der Rest X in Verbindungen EX_n *elektronegativer* oder *elektropositiver* als das betrachtete Hauptgruppenelement E ist, kommt der Wertigkeit (**Oxidationsstufe**) des Elements ein *positives* oder *negatives Vorzeichen* zu. So enthalten etwa die Wasserstoffverbindungen EH, EH_2 und EH_3 von Elementen der I., II. und III. Hauptgruppe negativ-polarisierten, die der VII., VI. und V. Hauptgruppe positiv-polarisierten Wasserstoff, so dass also die betreffenden Elemente positiv- bzw. negativ-einwertig, -zweiwertig und -dreiwertig sind, während in der IV. Hauptgruppe Kohlenstoff in CH_4 positiv-vierwertig, Silicium, Germanium, Zinn und Blei in SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4 negativ-vierwertig vorliegen (vgl. S. 277). Entsprechendes gilt für die Iodverbindungen. Die *Minimaloxidationsstufen* der Hauptgruppenelemente gegenüber *stark elektropositiven Elementen* wie den Alkali- und Erdalkalimetallen (bzw. H, I in den höheren Elementgruppen) beträgt in der 0., I., II. und III. Hauptgruppe 0, -1, 0 und -1 und steigt in der IV. bis VIII. Hauptgruppe von -4 bis 0 an, wie etwa folgende Reihe demonstriert: Ne, Na^{-}[3], Mg, LiAl, Ca_2Si, Ca_3P_2, Na_2S, NaCl, Ar. Einschließlich der oben erwähnten *Maximaloxidationsstufen* erstrecken sich damit die Oxidationsstufen der Hauptgruppenelemente zwischen den nachfolgend angegebenen Grenzen:

Hauptgruppe									
0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	maximale Oxidationsstufe
0	−1	0	−1	−4	−3	−2	−1	0	minimale Oxidationsstufe

Zwischen den in der IV.–VI. Hauptgruppe gegenüber *weniger elektronegativen Resten* betätigten minimalen Oxidationsstufen -4, -3, -2 und maximalen Oxidationsstufen $+4$, $+3$, $+2$ treten *Zwischenoxidationsstufen* auf, die sich wiederum um je *zwei Einheiten* unterscheiden, sofern man sich auf Verbindungen EX_m mit *einem zentralen Elementatom* beschränkt (z. B. in der IV. Hauptgruppe zwischen $C^{-IV}H_4$ und $C^{+IV}F_4$ die Verbindungen $C^{-II}H_3F$, $C^0H_2F_2$, $C^{+II}HF_3$, in der V. Hauptgruppe zwischen $N^{-III}H_3$ und $N^{+III}F_3$ die Verbindungen $N^{-I}H_2F$ und $N^{+I}HF_2$, in der VI. Hauptgruppe zwischen $O^{-II}H_2$ und $O^{+II}F_2$ die Verbindung O^0HF). In Verbindungen E_mX_n mit *mehreren zentralen Elementatomen* kommen letzteren allerdings auch dazwischenliegende Oxidationsstufen zu (z. B. hat Kohlenstoff im Ethan C_2H_6, Acetylen C_2H_2, Difluoracetylen C_2F_2 bzw. Tetrafluorethylen C_2F_4 die Oxidationsstufe -3, -1, $+1$ bzw. $+2$, Stickstoff in Diimin N_2H_2 bzw. Difluordiimin N_2F_2 die Oxidationsstufe -1 bzw. $+1$, Sauerstoff in Wasserstoffperoxid O_2H_2 die Oxidationsstufe -1).

Allgemeine Reaktivität

Im oben wiedergegebenen Periodensystem der Hauptgruppenelemente befinden sich in der I. Hauptgruppe („Alkalimetalle") und in der VII. Hauptgruppe („Halogene") die *reaktionsfreudigsten* Elemente, da die Atome dieser Grundstoffe besonders große Tendenz zeigen, durch Abgabe (I. Hauptgruppe) bzw. Aufnahme (VII. Hauptgruppe) je eines Elektrons die Elektronenschale des jeweils links bzw. rechts benachbarten Edelgases (0. bzw. VIII. Hauptgruppe) zu erlangen. Sowohl die Alkalimetalle wie die Halogene treten daher zum Unterschied von manchen Elementen der mittleren Hauptgruppen (z. B. C, N, O, As, S) in der Natur nie in elementarer Form auf. Die *allgemeine Reaktivität* der den Alkalimetallen folgenden bzw. den Halogenen vorausgehenden (weniger reaktionsfreudigen) Elementen der II., III. und IV. Hauptgruppe bzw. VI., V. und IV. Hauptgruppe, die durch Abgabe bzw. Aufnahme von

[3] Auch bei den Elementen der I. und II. Hauptgruppe beobachtet man den Effekt des inerten Elektronenpaares. So tritt z. B. Na bei geeignetem, komplexem Kation $[M(Donor)]^+$ als Natrium-Anion Na^- auf: $[M(Donor)]^+Na^-$; Ca bildet mit geeigneten Komplexbildnern Verbindungen mit nullwertigem Calcium: $Ca(NH_3)_6$, was in beiden Fällen eine abgeschlossene, unbeanspruchte s-Zweierschale bedingt.

je zwei, drei oder vier Elektronen die Elektronenschale des jeweils zwei bis vier Gruppen weiter links bzw. rechts stehenden Edelgases erlangen, nimmt sowohl in ersteren Fällen (*Oxidation* der Elemente) wie letzteren Fällen (*Reduktion* der Elemente) mit wachsender Entfernung der Elemente von den Alkalimetallen bzw. Halogenen ab (vgl. hierzu etwa die Reaktionen der Elemente mit *Wasserstoff* (S. 285) sowie mit *Wasser* (S. 532)). Hinsichtlich der Reduktion der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Triele, Tetrele bzw. Oxidation der Halogene, Chalkogene, Pentele, Tetrele trifft das Umgekehrte zu. Die Elemente der 0.- bzw. VIII.-Hauptgruppe („Edelgase") stellen, da sie stabile Außenschalen mit 8 Elektronen aufweisen, die *reaktionsträgsten* Elemente dar. Sie schließen sich den vorausgehenden Halogenen und nachfolgenden Alkalimetallen insofern an, als sie einerseits wie erstere flüchtige *Nichtmetalle* sind und andererseits wie letztere in ihren Verbindungen ausschließlich *elektropositiv* aufzutreten vermögen, wobei der elektropositive Charakter nur bei den schwersten Gliedern (Kr, Xe, Rn) und gegenüber den elektronegativsten Elementen (im wesentlichen nur F, O) zur Verbindungsbildung ausreicht.

Die Tab. 42 gibt die Normalpotentiale für die Übergänge der Hauptgruppenelemente E in ihre höchsten, der Gruppennummer n entsprechenden Oxidationsstufen ($E \rightleftarrows E^n + n\ominus$ sowie in die um zwei Einheiten kleineren Oxidationsstufen ($E \rightleftarrows E^{n-2} + (n-2)\ominus$) wieder (für weitere Redoxpotentiale vgl. Anh. VI). Nachfolgend sei im Zusammenhang mit dem edlen und unedlen Charakter der Hauptgruppenelemente kurz auf die Redoxkraft hoher, mittlerer und niedriger Wertigkeit der Elemente eingegangen.

Redoxkraft hoher Oxidationsstufen. Innerhalb der einzelnen **Hauptperioden** (Entsprechendes gilt für die Nebenperioden, S. 1309) erniedrigt sich die Beständigkeit der der Gruppenzahl entsprechenden *Maximalwertigkeit* mit steigender Ordnungszahl der Elemente, sodass dementsprechend die *Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufen* E^n in gleicher Richtung *wächst*, (vgl. Tab. 42, obere Hälfte, z. B. 5. Periode).

Tab. 42 *Normalpotentiale* ε_0 [V] *für* E^0/E^n und E^0/E^{n-2}, saures Milieu (n = der Hauptgruppennummer entsprechende Wertigkeit).

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
$E^0 \rightleftarrows E^n + n\ominus$															
Li	−3.04	Be	−1.97	B	−0.89	**C**	**+0.21**	N	+1.25	O	–	F	–	Ne	–
Na	−2.71	Mg	−2.36	Al	−1.68	**Si**	**−0.91**	P	−0.41	S	+0.39	Cl	+1.38	Ar	–
K	−2.93	Ca	−2.84	Ga	−0.53	***Ge***	***−0.04***	*As*	*+0.37*	*Se*	*+0.88*	*Br*	*+1.59*	*Kr*	–
Rb	**−2.92**	**Sr**	**−2.89**	**In**	**−0.34**	**Sn**	**−0.10**	**Sb**	**+0.37**	**Te**	**+0.69**	**I**	**+1.31**	**Xe**	**+2.18**
Cs	−2.92	Ba	−2.92	Tl	+0.72	**Pb**	**+0.79**	Bi	≈ +1	Po	+0.99	At	–	Rn	–
$E^0 \rightleftarrows E^{n-2} + (n-2)\ominus$															
				B	–	C	+0.52	N	+1.45	O	–	F	–	Ne	–
				Al	–	Si	+0.81	P	−0.50	S	+0.50	Cl	+1.46	Ar	–
				Ga	–	Ge	+0.23	As	+0.24	Se	+0.74	Br	+1.48	Kr	–
				In	−0.13	Sn	−0.14	Sb	+0.15	Te	+0.57	I	+1.19	Xe	+2.12
				Tl	−0.34	Pb	−0.13	Bi	+0.32	Po	+0.72	At	+1.3	Rn	–

Innerhalb der einzelnen **Hauptgruppen** weist andererseits die Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufe vielfach *keinen einheitlichen* Gang auf (vgl. Tab. 42, obere Hälfte, z. B. IV. Hauptgruppe). In der I. und II. Hauptgruppe sinkt die Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufe mit steigender Ordnungszahl des Elements (Ausnahme: Li[4]), was einer Zunahme des *unedlen Charakters* der Elemente mit zunehmender Ordnungszahl entspricht (analoges Verhalten zeigen die rechts benachbarten Metalle Sc, Y und La der III. Nebengruppe; vgl. S. 1516). In der III. Hauptgruppe wächst der unedle Charakter vom

[4] Der Grund für den aus dem Rahmen fallenden höheren negativen Wert des Normalpotentials für Lithium (kleinstes Redoxpotential aller Elemente) ist die *hohe Hydratationsenthalpie* des *kleinen Ions* Li^+ zusätzlich zur *niedrigen* (aber innerhalb der Alkalimetalle größten) *Ionisierungsenergie* von Li (vgl. Tafel III).

Bor zum Aluminium hin, um dann zum Thallium hin wieder abzunehmen, womit sich die Metalle Ga, In und Tl an die links benachbarten Metalle Zn, Cd, Hg der II. Nebengruppe anschließen, bei denen – zum Unterschied von den entsprechenden Metallen Ca, Sr, Ba der II. Hauptgruppe – das gleiche der Fall ist (vgl. S. 1501). Die „Zunahme" des „edlen Charakters" ist besonders groß beim Übergang von Al nach Ga ($\Delta\varepsilon_0 = 1.15$ V), viel kleiner beim Übergang von Ga nach In ($\Delta\varepsilon_0 = 0.19$ V) und wieder größer beim Übergang von In nach Tl ($\Delta\varepsilon_0 = 1.06$ V). Die besprochenen Tendenzen setzen sich in der IV., V., VI. und VII. Hauptgruppe fort, wobei die E^0/E^n-Normalpotentiale von Elementen der 4. Periode (Ge, As, Se, Br; kursiv in Tab. 42, obere Hälfte) allerdings – entgegen der Regel – positiver sind als die von Elementen der 5. Periode (Sn, Sb, Te, I), sodass also die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe der betreffenden Gruppenelemente beim Übergang von der 2. über die 3., 4. und 5. zur 6. Periode zu-, ab-, zu- und wieder abnimmt (bezüglich einer Erklärung vgl. S. 311). Demgemäß lassen sich die höchsten Oxidationsstufen im Falle von Elementen der 3. und 5. Periode leichter als die der 2., 4. und 6. Periode gewinnen. So ist etwa eine Oxidation von Sauerstoff und Fluor zur Sechs- und Siebenwertigkeit unmöglich. Auch sind Verbindungen wie $AsCl_5$, SeO_3, BrO_4^- stärkere Oxidationsmittel als entsprechende Verbindungen der über und unter ihnen stehenden Elemente (PCl_5, $SbCl_5$; SO_3, TeO_3; ClO_4^-, IO_4^-) und konnten lange Zeit hindurch nicht synthetisiert werden.

Redoxkraft mittlerer Oxidationsstufen. Die Abstufungen der *Oxidationskräfte zweit- und dritthöchster Oxidationsstufen* E^{n-2} *und* E^{n-4} von Hauptgruppenelementen sind mit dem Gang der Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufe vergleichbar, wie Tab. 42, untere Hälfte, veranschaulicht.

Ersichtlicherweise sind die Potentiale für die Übergänge E^0/E^{n-2} teils negativer (weniger positiv; unterhalb der gestrichelten Linie) teils positiver (weniger negativ; oberhalb der gestrichelten Linie) als die für E^0/E^n. Ins Auge fällt insbesondere das hohe positive bzw. negative Potential des Stickstoffs bzw. Phosphors. Demgemäß stellt „Salpetrige Säure" HNO_2 ein gutes, die homologe „Phosphonsäure" H_3PO_3 ein sehr schlechtes Oxidatonsmittel dar, wogegen umgekehrt Stickstoff praktisch keine, Phosphor aber ausgezeichnete Reduktionsqualitäten aufweist (*stärkstes Reduktionsmittel* unter den Nichtmetallen). Wie aus Tab. 42 weiter hervorgeht, können sich die Elemente der I.–IV. Hauptgruppe (Ausnahme: Kohlenstoff) sowie das Element Phosphor in „nichtoxidierenden" Säuren wie HCl unter H_2-Entwicklung lösen (negative Normalpotentiale), wobei Thallium sowie Zinn und Blei zum Unterschied von ihren leichteren Homologen nicht in die drei- bzw. vierwertige, sondern in die (hier stabilere) ein- bzw. zweiwertige Stufe übergehen (die Reaktion mit HCl ist im Falle von Si, Ge und P gehemmt, erfolgt hier aber in stark alkalischem Milieu). Die verbleibenden Elemente lassen sich nur in „oxidierenden" Säuren auflösen. Haben mittlere Oxidationsstufen E^{n-2} hinsichtlich E^0 ein positiveres (negativeres) Potential als höhere Oxidationsstufen E^n so wirkt E^{n-2} (E^n) als Reduktionsmittel (Oxidationsmittel). Z. B. ist „Schwefelige Säure" H_2SO_3 ein starkes Reduktionsmittel, „Selensäure" H_2SeO_4 umgekehrt ein starkes Oxidationsmittel (bzgl. ε_0 vgl. Tab. 42). Auch wächst innerhalb der III. und IV. Hauptgruppe von oben nach unten die Oxidationskraft der höheren Oxidationsstufe und in umgekehrter Richtung die Reduktionskraft der niedrigeren Oxidationsstufe. Demgemäß sind im Falle von B, Al, bzw C, Si die niedrigwertigen Verbindungen (z. B. BF, Al_2O, CF_2, SiO) nur bei hohen Temperaturen zugänglich (Ausnahme CO), während bei Tl und Pb umgekehrt die niedrigen Oxidationsstufen stabil sind (die Zwischenglieder Ga^{I}. In^{I}, Ge^{II}, Sn^{II} zeigen ein mehr oder weniger großes Bestreben zur Disproportionierung). Auch kommen B bis In bzw. C bis Sn in der Natur drei- bzw. vierwertig vor, während sich Tl bzw. Pb ausschließlich ein- bzw. zweiwertig vorfinden.

Redoxkraft niedriger Oxidationsstufen. Die *Reduktionskraft der niedrigsten Oxidationsstufen* der Hauptgruppenelemente *sinkt* innerhalb der Hauptperioden von der III. bis zur VIII. Hauptgruppe und steigt innerhalb der Hauptgruppen mit wachsender Ordnungszahl der Elemente an (vgl. Normalpotentiale, Anh. VI). Demgemäß wirken die leichteren Halogene und das Chalkogen Sauerstoff als starke Oxidationsmittel, während umgekehrt die Wasserstoffverbindungen des Iods sowie der schwereren Chalkogene als Reduktionsmittel fungieren und Wasserstoffverbindungen des Bismuts, Zinns, Bleis, Indiums und Thalliums wegen ihrer Instabilität nur schwer zugänglich sind (in den H-Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind die Hauptgruppenelemente nicht negativ, sondern positiv geladen; vgl. S. 280, 293).

Periodizitäten innerhalb des Hauptsystems

Gang in horizontaler Richtung. Beim Fortschreiten von Element zu Element einer *Hauptperiode*, also beim Gang in *horizontaler Richtung* des Hauptsystems, ändern sich die physikalischen und chemischen Elementeigenschaften in charakteristischer (*prinzipieller*) Weise. Dies beruht darauf, dass den einzelnen Elementatomen innerhalb einer Periode jeweils eine *unterschiedliche Anzahl* von s- und p-*Außenelektronen* zukommt (vgl. Tab. 39 auf S. 300). Sie bestimmt die **Wertigkeit** (**Bindigkeit**) der betreffenden Atome und damit die Eigenschaften der Elemente sowie die Zusammensetzung ihrer Verbindungen (für Einzelheiten vgl. S. 304).

Der Wechsel der Wertigkeit (Bindigkeit) der Atome in den Elementen innerhalb einer Periode beim Gang von der 0. bis zur VIII. Hauptgruppe ergibt sich z. B. aus den **Atomisierungsenthalpien** dieser Elemente (vgl. S. 72). Trägt man diese gegen die Ordnungszahlen auf, so erhält man den in Fig. 96 (oben links) wiedergegebenen Kurvenverlauf, der die *Periodizitäten im Hauptsystem* widerspiegelt: die Kurvenzüge der Enthalpien für die einzelnen Elementperioden (He bis Ne; Ne bis Ar; Ar bis Kr; Kr bis Xe; Xe bis Rn) entsprechen einander. Analoges gilt für den Verlauf vieler anderer Elementeigenschaften (z. B. der *Dissoziationsenthalpien* von E_2-Molekülen, der *Ionisierungsenthalpien* und *Elektronenaffinitäten* von Elementatomen; vgl. Fig. 96 und weiter unten). Die *Atomisierungsenthalpien* durchlaufen ähnlich wie die Wertigkeiten (Bindigkeiten) der Hauptgruppenelemente gegenüber weniger elektronegativen Elementen *Maxima* bei den vierwertigen *Tetrelen* (C, Si, Ge, Sn; bzgl. der Unregelmäßigkeit bei Pb vgl. relativistische Effekte) und *Minima* bei den 0-wertigen Edelgasen. Korrespondierend hiermit wachsen im Falle der „polymeren" Elemente E_∞ die *Schmelz-* und *Siedepunkte* bzw. *Schmelz-* und *Siedeenthalpien* innerhalb einer Periode bis zur IV. Hauptgruppe an, um von da ab wieder abzusinken (Tafel III; auftretende Unregelmäßigkeiten beruhen darauf, dass die zur Diskussion stehenden Eigenschaften nicht ausschließlich von der Zahl der *chemischen Bindungen*, sondern auch von anderen Faktoren wie der Stärke zwischenmolekularer *van-der-Waals-Bindungen* beeinflusst werden). Mit der Wertigkeit (Bindigkeit) der Hauptgruppenelemente erhöht sich des weiteren die *Dichte* der Elemente E_∞ (besonders kleine Werte haben jeweils die Alkalimetalle, große Werte die Elemente der mittleren Gruppen; Tafel III). Invers korrespondierend mit der Dichtekurve erstreckt sich die *Atomvolumenkurve* (S. 1935; große Werte bei den Alkalimetallen, kleine Werte bei den Trielen B bis Tl).

Etwas anders als die Atomisierungsenthalpien verlaufen die **Dissoziationsenthalpien** gasförmiger, nur aus zwei Elementatomen bestehender Moleküle E_2 (Fig. 96, oben rechts). Die beobachteten *Maxima* in der I. und V. Hauptgruppe und *Minima* in der 0./VIII. und II. Hauptgruppe erklären sich damit, dass die einzelnen Hauptgruppenelemente hier nur Wertigkeiten (Bindigkeiten) betätigen, die in der Wer-

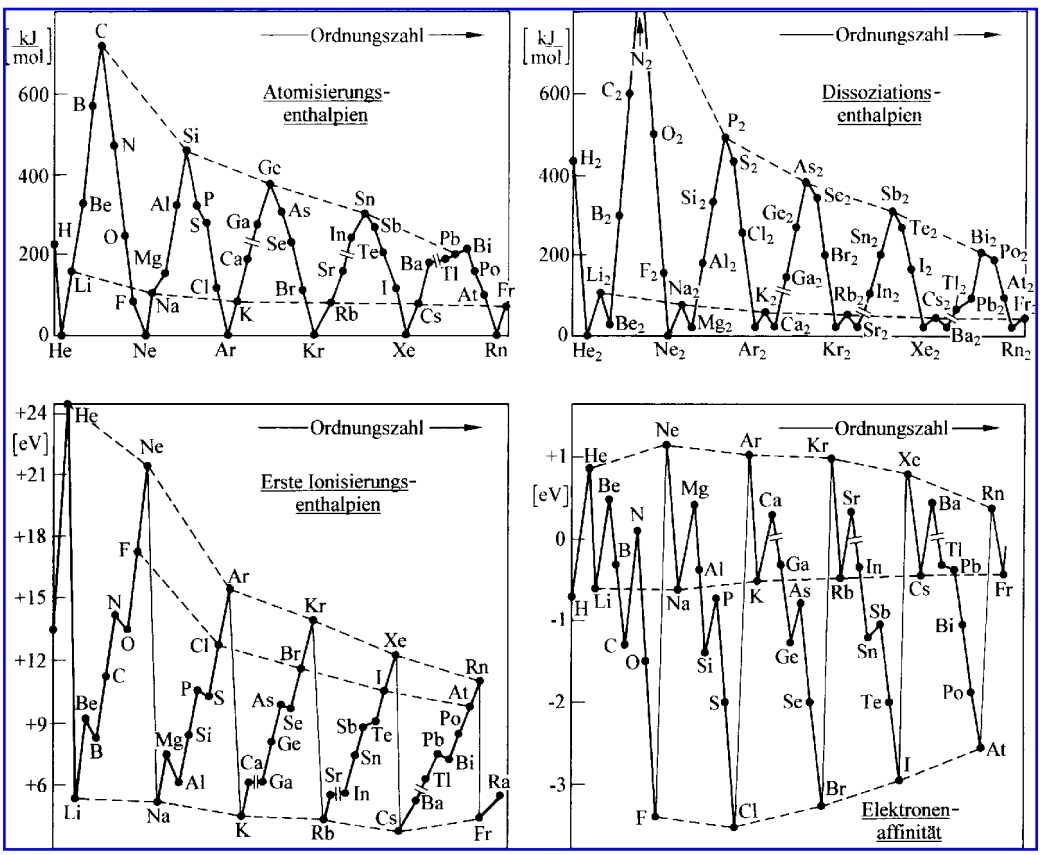


Fig. 96 Atomisierungsenthalpien der Elemente E_n und Dissoziationsenthalpien gasförmiger Moleküle E_2 sowie erste Ionisierungsenthalpien und Elektronenaffinitäten der Hauptgruppenelementatome E (vgl. Tafel III; an den unterbrochenen Stellen sind die Übergangselemente ausgelassen).

tigkeitstabelle auf S. 305 an unterster Stelle stehen (0, 1, 0, 1, 2, 3, 2, 1, 0 für Elemente der 0. bis VIII. Hauptgruppe, z. B. He/He, Li—Li, Be/Be, B—B, C═C, N≡N, O═O, F—F, Ne/Ne; vgl. hierzu auch S. 351 f).

Da die *Kernladung* der Elemente innerhalb einer Periode von links nach rechts *anwächst*, erhöhen sich die Bindungskräfte der Außenelektronen an die betreffenden Atomkerne, was einer *Verminderung der Elektronenabgabetendenz* in gleicher Richtung entspricht. Als Folge hiervon nimmt – wie bereits besprochen (s. oben) – der **Metallcharakter** und – damit korrespondierend – der *elektropositive Elementcharakter*, die *Reduktionskraft* der Elemente sowie die *Basizität* der Elementoxide (S. 303) ab. Umgekehrt nimmt von der I. bis zur VIII. Hauptgruppe der **Nichtmetallcharakter** und – damit korrespondierend – der *elektronegative Charakter* der Elemente sowie die *Oxidationskraft* und *Acidität* positiver Wertigkeiten zu. Allerdings vermindert sich die Abgabetendenz der Außenelektronen innerhalb einer Periode *nicht stetig*, da Elektronenaußenschalen mit einer *vollbesetzten* s-Nebenschale (II. Hauptgruppe) bzw. einer *halbbesetzten* p-Nebenschale (V. Hauptgruppe) zusätzlich stabilisiert sind (S. 96).

Dies folgt experimentell aus den **Ionisierungsenthalpien** und **Elektronenaffinitäten** der Hauptgruppenelemente (vgl. Fig. 96, unten links und rechts). Als Folge der zunehmenden Kernladung wachsen erstere *innerhalb einer Periode* von der I. bis zur VIII. Hauptgruppe zu positiveren Werten an, während letztere von der 0. bis zur VII. Hauptgruppe zu negativeren Werten absinken. Die *positivsten Beträge* haben in beiden Fällen die „Edelgase" (hohe Ionisierungsenergien, kleine Elektronenaffinitäten), die am *wenigsten positiven* (niedrigsten) Ionisierungsenergien die „Alkalimetalle", die *negativsten* (größten) Elektronenaffinitäten die „Halogene". Der starke *Abfall* der Ionisierungsenthalpien beim Übergang von der VIII. (0.) zur I. Hauptgruppe beruht darauf, dass das abzuspaltende Außenelektron der den Edelgasen nachfolgenden Alkalimetalle einer höheren, weiter vom Kern entfernten Schale entstammt und damit schwächer gebunden ist. In analoger Weise erklärt sich der starke *Abfall* der Elektronenaffinität beim Übergang von der VII. zur VIII. Hauptgruppe dadurch, dass die Edelgase ein zusätzliches Elektron in einer höheren Schale anlagern als die vorausgehenden Halogene. Die Kurvenzüge der Ionisierungsenergien weisen jeweils Unstetigkeiten *nach den Elementen mit zwei, fünf* sowie *acht* Außenelektronen, d. h. bei Elementatomen mit vollbesetzter s-Nebenschale, vollbesetzter s- und halbbesetzter p-Nebenschale sowie vollbesetzter s- und p-Nebenschale auf, die Kurvenzüge der Elektronenaffinitäten Unstetigkeiten *vor den erwähnten Elementen*. Dieser Sachverhalt deutet auf eine mehr oder minder große *Tendenz zur Ausbildung vollständig-* oder *halbbesetzter Nebenschalen*. (Bezüglich der Unregelmäßigkeiten bei Pb und Bi vgl. relativistische Effekte, S. 340).

Gang in vertikaler Richtung. Alle Glieder einer bestimmten *Hauptgruppe* (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Triele, Tetrele, Pentele, Chalkogene, Halogene, Edelgase) – d. h. alle in *vertikaler Richtung* des Hauptsystems angeordneten Elemente – besitzen ähnliche, sich mit steigender Atommasse *graduell* abstufende physikalische und chemische Eigenschaften und bilden analog zusammengesetzte Verbindungen. Dies geht darauf zurück, dass den Elementatomen innerhalb einer Gruppe jeweils die *gleiche Anzahl* von s- sowie p-Außenelektronen zukommt (vgl. Tab. 39, S. 300) und dass der (mittlere) *Abstand* dieser Elektronen vom Kern mit steigender Ordnungszahl wächst, was – trotz der in gleicher Richtung zunehmenden Kernladungszahl – in summa eine *Erhöhung der Elektronenabgabetendenz* zur Folge hat. Demgemäß verkleinert sich etwa die *Ionisierungsenthalpie* innerhalb einer Elementgruppe (z. B. He bis Rn, F bis At, Li bis Cs, vgl. die gestrichelten Verbindungslinien in der Fig. 96, oben links und bezüglich Fr, Ra relativistische Effekte, S. 340).

Die **„Kopfelemente"** der Hauptgruppen (Li, Be, B, C, N, O, F) sind insgesamt mit ihren zugehörigen schwereren Homologen weniger verwandt als diese unter sich. Dies beruht u. a. darauf, dass sie – anders als die Gruppenhomologen – ein *Elektronenoktett* in der Außenschale *nicht überschreiten* können. Auch weisen die Atome der Kopfelemente *besonders kleine Radien* auf (vgl. Anhang IV), sodass die *Außenelektronen* an die betreffenden Atomkerne *sehr stark gebunden* werden.

Einige Beispiele mögen die Sonderstellung der Kopfelemente belegen: Koordinationszahl. Das Elektronenoktett als stabile Außenschale in der 1. Achterperiode dokumentiert sich etwa in der bevorzugten Koordinationszahl 4 der *Anfangsglieder* „Lithium", „Beryllium" und „Bor" gegenüber 6 bei den Ho-

mologen (z. B. $Li(H_2O)_4^+$, $Be(H_2O)_4^{2+}$, BF_4^-; aber: $Na(H_2O)_6^+$, $Mg(H_2O)_6^{2+}$, AlF_6^{3-}), der *maximalen Bindigkeit* 4 der *Mittelglieder* „Kohlenstoff" und „Stickstoff" gegenüber 6 bei den Homologen (z. B. CF_4, NF_4^+; aber: SiF_6^{2-}, PF_6^-) und der *höchsten Wertigkeit* 2 und 0 der *Endglieder* „Sauerstoff" und „Fluor" gegenüber 6 und 7 bei den Homologen (z. B. OF_2, FF; aber: SF_6, ClF_6^+).

Ionenradien. Die vergleichsweise kleinen Ionenradien der frühen Kopfelemente im kationischen, der späten Kopfelemente im anionischen Zustand bedingen *hohe Hydratationsenthalpien* der Kationen und Anionen (vgl. Tafel III sowie Anm.[4]) sowie einen *harten Säure- bzw. Basecharakter* der Ionen. Letzterer folgt u. a. aus der *Löslichkeit* der Verbindungen: Salze des „Lithiumkations" mit kleinen, harten Anionen wie OH^- oder CO_3^{2-} sind ebenso wie Salze des „Fluorids" mit harten Kationen wie Ca^{2+} viel *unlöslicher*, solche von Li^+ mit weichen Anionen wie ClO_4^- bzw. von F^- mit weichen Kationen wie Ag^+ viel *löslicher* als entsprechende Salze der *weniger hart wirkenden* Homologen von Li^+ bzw. der bereits *weich wirkenden* Homologen von F^-. Allerdings nimmt etwa im Falle der Halogenide die Löslichkeit bereits von CaI_2 über $CaBr_2$ nach $CaCl_2$ hin ab und von AgI über AgBr nach AgCl hin zu, sodass beim Übergang von $CaCl_2$ nach CaF_2 und AgCl nach AgF lediglich die sehr *starke Zunahme einer Eigenschaftsänderung* ins Auge fällt, die – zwar schwach ausgeprägt, aber doch *gleichsinnig* – schon bei den übrigen Halogeniden feststellbar ist. Analoges beobachtet man im Falle anderer „anomaler" Eigenschaften der Kopfelemente.

Schrägbeziehung. Wie an anderer Stelle (S. 144) bereits erwähnt wurde, leiten die Elemente „Lithium", „Beryllium" und „Bor" in ihren Eigenschaften zur folgenden Hauptgruppe über, wobei sie dem *zweiten Glied der nächsten Hauptgruppe ähneln*. Dieser als Schrägbeziehung im Periodensystem bezeichnete, durch die kleinen Ionenradien der betreffenden Kopfelemente verursachte Sachverhalt, rührt von ähnlichen „Ladung-zu-Radius-Verhältnissen" im Falle von Li^+/Mg^{2+} (S. 1261), Be^{2+}/Al^{3+} (S. 1218) und B^{3+}/Si^{4+} (S. 1053) her, welche eine *vergleichbare deformierende Wirkung* der betreffenden Paare von Kationen zur Folge haben.

Doppelbindungsregel. Wie ebenfalls an anderer Stelle (S. 135) bereits angedeutet wurde, tendieren die dem Bor folgenden Kopfelemente „Kohlenstoff", „Stickstoff" und „Sauerstoff" zur *Ausbildung von Mehrfachbindungen*. Als Folge dieses in der Doppelbindungsregel zum Ausdruck gebrachten Sachverhalts bestehen etwa Sauerstoff und Stickstoff zum Unterschied von ihren schwereren Homologen nicht aus vielatomigen Gebilden (ausschließlich Einfachbindungen), sondern aus *zweiatomigen Molekülen* (Zwei- bzw. Dreifachbindung); auch ist die Chemie des Kohlenstoffs – anders als die der schwereren Homologen – wesentlich durch die Vielfalt *ungesättigter Verbindungen* (Olefine, Aromaten usw.) geprägt. Diese – u. a. auf die kleinen Atomradien zurückgehende – Fähigkeit von C, N und O zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen findet sich – abgeschwächt – allerdings auch bei den schwereren Gruppenhomologen (vgl. S. 932, 757, 557).

Bindungsenergie, -länge. Die Sonderstellung der Kopfelemente innerhalb der Elementgruppen zeigt sich darüber hinaus in *Anomalien des Verlaufs vieler Eigenschaften*. Ein Beispiel bietet etwa die N—N-, O—O- und F—F-Bindungsenergie: Wie nämlich aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht, nimmt die Element-Element-Einfachbindungsenergie – der Regel entsprechend – zwar bei allen Elementen der I. – IV. sowie den schwereren Elementen der V. – VII. Hauptgruppe ab, im Falle der Übergänge N/P, O/S und F/Cl aber zu:

Bindungsenergien [kJ/mol]

Li—Li	106	Be—Be	208	B—B	310	C—C	345	N—N	159	O—O	144	F—F	158
Na—Na	77	Mg—Mg	129	Al—Al	?	Si—Si	222	P—P	205	S—S	268	Cl—Cl	244
K—K	57	Ca—Ca	105	Ga—Ga	113	Ge—Ge	188	As—As	146	Se—Se	172	Br—Br	193
Rb—Rb	46	Sr—Sr	84	In—In	100	Sn—Sn	146	Sb—Sb	128	Te—Te	130	I—I	151

Diese – regelwidrige – Zunahme ist offensichtlich die Folge einer besonders starken Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren aufgrund der sehr kleinen Atomradien von N, O und F. Korrespondierend hiermit ist die N—N-, O—O- und F—F-Bindungslänge größer als erwartet (vgl. S. 138 und Anhang IV). Weitere „Anomalien" ergeben sich u. a. aus dem Verlauf der E_2-*Dissoziations-* und E_n-*Atomisierungsenthalpien*, der *Elektronegativitäten* (vgl. S. 145), der *Ionisierungsenergien*, der *Elektronenaffinitäten*. Dieser zeigt beim Übergang von den schwereren Homologen zum betreffenden Kopfelement vielfach einen „anomalen" *Anstieg* bzw. *Abfall* (vgl. gestrichelte Linien in Fig. 96).

Wasserstoffbrücken. Erwähnt seien schließlich die Wasserstoffverbindungen von Elementen der V. – VII. Hauptgruppe, unter denen NH_3, H_2O und HF anomal hohe *Schmelz-* und *Siedepunkte, Schmelz-* und *Verdampfungsenthalpien* sowie *Troutonkonstanten* aufweisen (vgl. S. 709). Die Unregelmäßigkeiten rühren hier von der starken *Assoziation über Wasserstoffbrücken*, die durch die hohen Dipolmomente der Verbindungen bedingt sind (vgl. S. 160; wäre Wasser monomolekular, so sollte der Schmelz- bzw. Siedepunkt bei -90 bzw. $-80\,^\circ C$ liegen). In der IV. Hauptgruppe fällt andererseits CH_4 hinsichtlich

der erwähnten Eigenschaften nicht aus der Reihe der homologen Wasserstoffverbindungen heraus, weil hier infolge des Fehlens von freien Elektronenpaaren des Zentralatoms keine Möglichkeit zur Assoziation über H-Brücken besteht.

Beim Fortschreiten von Element zu Element einer Hauptgruppe (gleiche Besetzung der *äußersten* Schale mit Elektronen) ergeben sich auch beim Übergang zwischen **höheren Gruppengliedern** auffallende – wenn auch schwächer als bei den Kopfelementen ausgeprägte – Unregelmäßigkeiten im Eigenschaftsverlauf. Der Grund hierfür liegt in den zwischen Ca, Sr, Ba in der II. und Ga, In, Tl in der III. Hauptgruppe eingeschobenen Übergangselementen und der dadurch bedingten unterschiedlichen Auffüllung der *zweit-* bzw. *drittäußersten* Schale mit Elektronen. Gemäß Tab. 39 (S. 300) enthalten die Elemente der 4. Periode ab der III. Hauptgruppe – anders als die Homologen in der 3. Periode – zusätzlich *zehn* d-Elektronen in der zweitinnersten Schale, die Elemente in der 6. Periode ab der III. Hauptgruppe – anders als die Homologen in der 5. Periode – zusätzlich *vierzehn* f-Elektronen in der drittinnersten Schale. Da d- und f-Elektronen die Kernladung vergleichsweise schlecht abschirmen, erfahren die für die Eigenschaften verantwortlichen s- und p-Außenelektronen der Hauptgruppenelemente Ga bis Kr und Tl bis Rn (4. bzw. 6. Periode) – anders als die der Homologen Al bis Ar und In bis Xe (3. bzw. 5. Periode) – eine zusätzliche Anziehung durch die Atomkerne.

Einige Beispiele mögen wieder den Sachverhalt verdeutlichen: Ionisierungsenergie. Als Folge der stärkeren Anziehung der Außenelektronen von Atomen der 3. und 5. Periode in der III.–VIII. Hauptgruppe ist die Ionisierungsenergie IE der betreffenden Atome *höher* als die der homologen Atome der 3. und 5. Periode; sie erreicht allerdings nicht die „anomalen" hohen Werte der Kopfelemente (vgl. Fig. 96). Es seien etwa die Ionisierungsenergien für Atome der *III. Hauptgruppe aufgeführt*:

B 8.30 Al 5.98 Ga 6.00 In 5.79 Tl 6.11 eV

Die Metalle Ga, In und Tl schließen sich in ihrem Ionisierungsverhalten den links benachbarten Elementen Zn, Cd, Hg der II. Nebengruppe an (IE = 9.39, 8.99, 10.44 eV), bei denen Cd ähnlich wie In eine kleinere Ionisierungsenergie als die benachbarten Homologen aufweist. Sie unterscheiden sich damit von den entsprechenden Elementen Ca, Sr, Ba der II. Hauptgruppe (*kein* d- bzw. f-Elektron in der zweit- bzw. drittäußersten Schale; IE = 6.11, 5.70, 5.21 eV) und von den rechts neben Ca, Sr, Ba angeordneten Elementen Sc, Y, La der III. Nebengruppe (*ein* d-Elektron; IE = 6.54, 6.38, 5.58 eV), bei denen kein Minimum der Ionisierungsenergie beim mittleren Glied Sr bzw. Y existiert.

Elektronenaffinität. Im Falle der Elektronenaffinität ist der erwartete *negativere* Energiewert in der 4. und 6. Periode wenig deutlich ausgeprägt (vgl. Fig. 96). Dies rührt daher, dass die Unterschiede der Elektronenaffinitäten als solche nicht sehr groß sind und dass die Affinitäten zudem durch die Elektronenabstoßung in der Außenschale stark beeinflusst werden (die Elektronenaffinitäten der Kopfelemente sind aus letzterem Grunde vergleichsweise klein, vgl. Fig. 96). Immerhin liegen die Elektronenaffinitäten von Ga bis Tl aus der III. Hauptgruppe (zehn d-Elektronen) mit ca. -0.30 eV deutlich niedriger als die von Sc bis La aus der III. Nebengruppe (ein d-Elektron) mit ca. 0 eV.

Elektronegativitäten. Korrespondierend mit den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten sind die Elektronegativitäten (S. 145) der Elemente Ga bis Kr und Tl bis Rn vergleichsweise *groß*.

Metallcharakter. Die verminderte Abgabetendenz für Elektronen der Elemente Ga bis Kr und Tl bis Rn zeigt sich darüber hinaus darin, dass der Metallcharakter (und damit die elektrische Leitfähigkeit; vgl. Tafel III) in Richtung Al → Ga, In → Tl, Sn → Pb, Sb → Bi nicht zu-, sondern *abnimmt*. Auch erniedrigt sich die *Acidität* beim Übergang $Al(OH)_3 \rightarrow Ga(OH)_3$ nicht, sondern sie erhöht sich. Schließlich wächst die *Beständigkeit höchster Oxidationsstufen* (Abgabetendenz für Elektronen) für die nachfolgend aufgeführten Elemente einer Hauptgruppe in Pfeilrichtung (vgl. S. 306): Al ← Ga ← In ← Tl (der Übergang Ga/In entspricht nicht der Erwartung); Si ← Ge → Sn ← Pb; P ← As → Sb ← Bi; S ← Se → Te ← Po; Cl ← Br → I ← At; Kr → Xe ← Rn.

Relativistische Effekte. Bezüglich einiger auf relativistische Effekte zurückgehenden Unregelmäßigkeiten der Eigenschaften schwerer Gruppenelemente vgl. S. 340.

Im Folgenden werden die **50 Elemente** des Hauptsystems mit Ausnahme des bereits besprochenen Wasserstoffs (S. 259) sowie der superschweren Elemente Eka-Tl bis Eka-Rn (S. 1977) der Reihe nach von der VIII. bis zur I. Hauptgruppe abgehandelt. Zuvor sei aber noch ein allgemeines Kapitel über die **Grundlagen der Molekülchemie** eingeschoben.

Kapitel X

Grundlagen der Molekülchemie[1]

Unter **„Molekülchemie“** versteht man im weiteren Sinne die Lehre von der Synthese, der (räumlichen sowie elektronischen) Struktur und der Reaktivität *molekularer* (exakter niedermolekularer) *Verbindungen der Hauptgruppenelemente* („Molekülverbindungen“ der p-Block-Elemente untereinander und gegebenenfalls mit s-Block-Elementen). Im Zusammenhang hiermit befassen sich die nachfolgenden vier Unterkapitel mit den Strukturen (S. 313), den Bindungsmodellen (S. 327), den Reaktionsmechanismen (S. 371) sowie der Stereochemie (S. 405) derartiger Verbindungen. Die der Lehre molekularer Verbindungen der Hauptgruppenelemente zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten gelten im Wesentlichen auch für die **„Komplexchemie“**, worunter man die Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität *molekularer Verbindungen der Nebengruppenelemente* versteht („Komplexverbindungen“ der d- und f-Blockelemente mit p-Block-Elementen), deren Grundlagen in einem eigenen Kapitel (S. 1315) besprochen werden. Einen sehr wichtigen Forschungszweig sowohl der Molekül- als auch der Komplexchemie stellt des weiteren die **„Metallorganische Chemie“** dar, d. h. die Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität der „*Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung*“ (über die Hälfte der Publikationen molekül- und komplexchemischen Charakters befassen sich mit Metallorganischer Chemie). Die Grundlagen letzteren Forschungszweigs sollen ebenfalls in eigenen Kapiteln behandelt werden (vgl. S. 1780, 1823).

Die Unterteilung der Chemie molekularer Verbindungen in Molekül- und Komplexchemie ist teils historisch bedingt, teils in gewissen Eigenschaftsunterschieden der Verbindungsklassen begründet. So bilden die vergleichsweise *elektronegativen* Nicht- und Halbmetalle meist *farblose und diamagnetische* Moleküle, die vergleichsweise *elektropositiven* Metalle vielfach *farbige und paramagnetische* Komplexe, wobei sich die Stufen *unterschiedlich oxidierter* Nicht- und Halbmetallatome fast immer um *zwei Einheiten* unterscheiden, während die Metallatome (ohne Hauptgruppenmetalle) auch in *dazwischenliegenden* Oxidationsstufen existieren. Die Abgrenzung der Molekül- von der Komplexchemie wird darüber hinaus auch in unterschiedlichen Modellen zur Beschreibung des Bindungszustands deutlich. Die *Nichtmetallverbindungen höherer Ordnung* (S. 150) bezeichnet man gelegentlich ebenfalls als Komplexe und unterscheidet sie als „*Nichtmetall-Komplexe*“ von den „*Metall*-Komplexen („Komplexe“ im engeren Sinn).

Von der Lehre (nieder)molekularer Verbindungen (Molekül- und Komplexchemie) grenzt man die Lehre *hochmolekularer Verbindungen* – nämlich der Salze (S. 120), hochmolekularen Atomverbindungen (S. 132) und Metalle sowie Legierungen (S. 113) – ab und fasst sie unter dem Begriff **„Festkörperchemie“** (engl. *solid state chemistry*) zusammen („Festkörperverbindungen“ werden von s-, p-, d-, f-Block-Elementen sowohl unter- wie miteinander gebildet). Die allgemeinen Kapitel über *Molekülchemie* (nachfolgend), *Komplexchemie* (S. 1315) und *Festkörperchemie* (S. 1401) ergänzen und vertiefen – zusammen mit dem Kapitel über **„Kernchemie“** (S. 1882) – die in den Kapiteln I–VII erarbeiteten *Grundlagen der Chemie* (S. 1–258).

---

[1] **Literatur.** J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Truttman-Dickenson (Hrsg.): „*Comprehensive Inorganic Chemistry*“, Pergamon, Oxford 1973; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.): „*The Syntheses, Reactions and Applications of Coordination Compounds/From Biology to Nanotechnology*“, Comprehensive Coord. Chem. I/II, Pergamon, Oxford 1987/2004; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Syntheses, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*“ (vgl. Vorwort); F. A. Cotton, G, Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann: „*Advanced Inorg. Chemistry*“, 6. Edition, Wiley, New York 1999; N. N. Greenwood, A. Earnshaw: „*Chemistry of the Elements*“, 2. Edition, Pergamon, Oxford 1998; R. Steudel: „*Chemie der Nichtmetalle*“, 2. Edition, deGruyter, Berlin 1998; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Edition, Teubner, Wiesbaden 2005; A. F. Wells: „*Structural inorganic chemistry*“, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984.

1 Strukturen der Moleküle

Nachfolgend wird in einem ersten Unterabschnitt (1.1) die – durch Bindungsabstände und -winkel charakterisierte – *Gestalt von Molekülen* besprochen. Ein sich anschließender zweiter Unterabschnitt (1.2; S. 325) befasst sich dann mit der *Isomerie von Molekülen* (S. 141). Als Methode der – für den Chemiker bedeutungsvollen – *Strukturvorhersage von Molekülen* wird das „*VSEPR-Modell*" vorgestellt. Bezüglich weiterer Möglichkeiten für Vorhersagen vgl. das im Kapitel 2 beschreibene „*LCAO-Modell*" (S. 343) und „*HO-Modell*" (S. 361).

1.1 Der räumliche Bau der Moleküle[2, 3, 4]
Strukturvorhersagen mit dem VSEPR-Modell

Die geometrische Anordnung („*Stereochemie*", S. 406) von *n Liganden* L (Atome oder Atomgruppen) sowie *m Elektronenpaaren* (:) um ein *zentrales Hauptgruppenelementatom* Z einer Verbindung $(:)_mZL_n$ lässt sich in besonders einfacher Weise durch das von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm entwickelte **„VSEPR-Modell"** (**v**alence **s**hell **e**lectron **p**air **r**epulsion) vorhersagen (vgl. auch S. 139). Letzteres ist allerdings nur *anwendbar*, wenn die Liganden eine dem Zentralatom ähnlich hohe Elektronegativität aufweisen, d. h. wenn die ZL-Bindungen deutlich *kovalenter* Natur sind. Die Regeln des VSEPR-Modells ermöglichen mit anderen Worten nur für Verbindungen der p-Block-Elemente untereinander sichere strukturelle Aussagen. Mithilfe von Zusatzannahmen lässt sich jedoch der Gültigkeitsbereich auch auf Verbindungen ML_n von Zentralmetallatomen M des s-, d- und f-Blocks, welche keine d-Außenelektronen aufweisen (z. B. Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Ln^{3+}, An^{3+}) mit p-Block-Liganden erweitern. Nachfolgend seien zunächst die *VSEPR-Regeln*, dann *Anwendungen* und schließlich *Ausnahmen* dieser Regeln besprochen[4]. Bezüglich weiterer wichtiger Methoden zur Ableitung von Molekülstrukturen vgl. **MO-Modell** („*Walsh-Diagramme*"; S. 357) und **VB-Modell** („Hybridorbitale"; S. 361).

---

[2] **Literatur.** R. J. Gillespie: „*Molecular Geometry*", Van Nostrand Reinhold, London 1972; D. L. Kepert: „*Inorganic Stereochemistry*", Springer, Berlin 1982; „*Coordination Numbers and Geometries*", Comprehensive Coord. Chem. **1** (1987) 32–107; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: „*Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie*", Angew. Chemie **108** (1996) 539–560; Int. Ed. **35** (1996) 495; R. J. Gillespie: „*Improving our understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the Ligand close packing model and the analysis of electron density distributions*", Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 51–69; M. Kaupp: „*Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d°-Systemen*", Angew. Chem. **113** (2001) 3642–3677, Int. Ed. **40** (2001) 3534; T. F. Fässler, A Savin: „*Chemische Bindung anschaulich: die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion*", Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 110–120; G. S. McGrady, A. J. Downs: „*Molecules with hydride or alkyl ligands and including d° transition metal clusters: problem cases for the simple VSEPR-model*", Coord. Chem Rev. **197** (2000) 95–124. R. Ahlrichs: „*Gillespie- und Pauling Modell – ein Vergleich*", Chemie in unserer Zeit **14** (1980) 18–24; G. Bonhadiv, B. Bourisson: „*Unusual geometries in main group chemistry*", Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 210–217; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: „*Models of molecular geometry*", Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 396–407; R. Gillespie, B. Silvi: „*The octet rule and hypervalence: two misunderstood concepts*", Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 53–62.

[3] **Geschichtliches.** Zusammenhänge zwischen der Abstoßung von Elektronenpaaren in der Atomaußenschale und der Molekülgeometrie wurden erstmals von N. V. Sidgwick und H. E. Powell im Jahre 1940 gesehen (vgl. Proc. Roy. Soc. **A 176** (1940) 153). R. J. Gillespie und R. S. Nyholm (1957) sowie J. L. Hoard und J. V. Silverton (1963) haben dann den Sachverhalt zum „*Valence shell electron repulsion model*" weiterentwickelt, wobei als physikalische Basis dieses VSEPR-Modells das Pauli-Prinzip erkannt wurde (vgl. hierzu auch J. W. Linnet: „*The Electronic Structure of Molecules*", Wiley, New York 1964). Um das VSEPR-Modell anschaulicher und scheinbare Ausnahmen des Modells erklärbarer zu machen deutete man in der Folgezeit die – zunächst nur als Punkte betrachteten – gebundenen und freien Elektronenpaare der Moleküle $(:)_mZL_n$ in „formbehaftete" Elektronendomänen um und maß zudem der Tendenz der Liganden L und Pseudoliganden (:), sich dichtest zu packen, strukturbestimmende Bedeutung zu (R. J. Gillespie et al.[2]). Es wurde darüber hinaus vorgeschlagen, die Größe von LZL′-Bindungswinkeln über das Verhältnis so genannter „effektiver Bindungslängen" ZL und ZL′ vorherzusagen (D. L. Kepert et al.[2]).

[4] Bezüglich der **Molekülcluster aus Hauptgruppenelementen**, auf die nachfolgend nicht eingegangen wird, vgl. bei den betreffenden Elementen sowie beim Bau der Komplexe von Nebengruppenelementen (S. 1316). **Literatur**. M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): „*Molecular Clusters of the Main Group Elements*", Wiley-VCH, Weinheim 2004; T. F. Fässler: „*Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie*", Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161.

1.1.1 VSEPR-Regeln

Ideale $(:)_mZL_n$-Strukturen

Regel 1: *Bindende σ- und nichtbindende (freie) n-Elektronenpaare („Elektronenpaardomänen") suchen sich wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung möglichst weit voneinander zu entfernen. Bindende π-Elektronenpaare müssen zur Vorhersage der idealen Molekülgestalt nicht berücksichtigt werden, da sie zusammen mit dem jeweils zugehörigen σ-Bindungselektronenpaar eine abstoßende Einheit (Domäne) bilden.*

Die *physikalische Basis* für das VSEPR-Modell liefert das **„Pauli-Prinzip"** (s. dort), das sich auch wie folgt zum Ausdruck bringen lässt: Elektronen *gleichen Spins* sind bestrebt, im zur Verfügung stehenden Atomraum den *größtmöglichen Abstand* voneinander einzunehmen, wogegen sich für Elektronen *ungleichen Spins keine derartigen Einschränkungen* ergeben. Somit besteht beispielsweise für die 8 Außenelektronen (*Elektronenoktett*) eines *Edelgasatoms* **:**$\ddot{\text{E}}$**g:** eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass jeweils vier Elektronen des einen Spins (↑) bzw. des entgegengesetzten Spins (↓) eine tetraedrische Anordnung einnehmen, wobei beiden Elektronentetraedern $(\uparrow)_4$ und $(\downarrow)_4$ *freie Beweglichkeit* zukommt, sodass insgesamt eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung resultiert. Im *Fluorwasserstoff* H**:**$\ddot{\text{F}}$**:** werden *zwei* Elektronen entgegengesetzten Spins (↑↓) in die Bindungsregion als „Elektronenpaardomäne" gezogen. Die beiden Elektronentetraeder $(\uparrow)_4$ und $(\downarrow)_4$ *rotieren* jedoch weiterhin frei um die H—F-Bindungsachse, sodass also die ungebundenen Valenzelektronen des F-Atoms keine Paare bilden, sondern als Folge ihrer elektrostatischen Abstoßung bestrebt sind, sich weit voneinander zu entfernen. Im *Wasser* H**:**$\ddot{\text{O}}$**:**H werden Elektronen entgegengesetzten Spins (↑↓) sowohl in die eine als auch die andere H—O-Bindungsregion mit der Folge gezogen, dass die beiden Elelektronentetraeder $(\uparrow)_4$ und $(\downarrow)_4$ *nicht mehr frei rotieren* können. Die gebundenen und freien Valenzelektronen des O-Atoms bilden demzufolge vier Domänen von Elektronenpaaren, die sich im Raum bevorzugt an den Ecken eines Tetraeders aufhalten. Von ihnen sind zwei als gebundene, zwei als ungebundene Elektronenpaardomänen zu klassifizieren. Dem H_2O-Molekül kommt mithin eine *gewinkelte* Gestalt zu. Es sei in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen, dass vergleichsweise *elektropositive Liganden* L in $(:)_mZL_n$, die – wie etwa in *Dinatriumoxid* Na**:**$\ddot{\text{O}}$**:**Na – überwiegend *elektrovalent* mit Z verknüpft sind, *keine Domänen* bindender und freier Elektronenpaare (↑↓) zu bilden vermögen, sodass etwa den 8 Elektronen des O-Atoms in Na_2O *freie Beweglichkeit* wie in den Edelgasatomen zukommt und die Geometrie des (gasförmigen) Na_2O-Moleküls (*linear*) von der Ligand-Ligand-Abstoßung dominiert wird (vgl. hierzu Regel 4). Der betreffende Effekt zeigt sich auch noch bei Molekülen wie $O(SiH_3)_2$ mit etwas geringerem Elektronegativitätsunterschied zwischen Z und L, in welchem aber die Liganden noch deutlich elektropositiver als Z sind, sodass ZL-Bindungen mit *hohem elektrovalenten* Anteil vorliegen: zwar findet man in $O(SiH_3)_2$ keinen SiOSi-Winkel von 180°, er übertrifft aber mit 144.1° den HOH-Winkel des Wassermoleküls (104.5°) beachtlich (vgl. hierzu weiter unten und S. 139).

Entsprechend Regel 1 resultieren für Moleküle $(:)_mZL_n$ bei zwei bis acht σ- und null *m* Elektronenpaaren ($n = 2-8$; $m = 0$) in der Außenschale der Z-Atome *lineare, trigonal-planare, tetraedrische, trigonal-bipyramidale, oktaedrische, pentagonal-bipyramidale* und *antikubische* Strukturen (für Beispiele s. weiter unten). Hierbei ergibt sich die Zahl der zu berücksichtigenden Elektronenpaare als halbe Summe der von Z und L für Bindungszwecke zur Verfügung gestellten Elektronen (Z liefert alle seine Außenelektronen, L = O, NR usw. 0 Elektronen, L = H, Hal, O^-, OR, NR_2 usw. 1 Elektron, L = OR_2, NR_3 usw. 2 Elektronen). Weist das Zentralatom Z in $(:)_mZL_n$ neben σ- auch n-Elektronenpaare auf ($m > 0$), so spricht man von „*pseudo*"- oder ψ-trigonal-planaren, -tetraedrischen, -trigonal-bipyramidalen, -oktaedrischen Zentren usw. (ψ von griech. pseudos = Täuschung, Schein). Hierbei kann die Anzahl der n-Elektronenpaare durch eine hochgestellte Zahl an ψ angezeigt werden (z. B. ψ^1- bzw. ψ^2-tetraedrisch im Falle von $:NH_3$ bzw. $H_2\ddot{O}$). Für Moleküle $(:)_mZL_n$ mit zwei, drei

bzw. vier σ-Elektronenpaaren ($n = 2, 3, 4$) resultieren dann im Falle $m = 1$ *gewinkelte, trigonal-pyramidale* (Z an der Pyramidenspitze) bzw. *wippenförmige*, im Falle $m = 2$ *gewinkelte, lineare* bzw. *quadratische-planare* Strukturen (für Beispiele s. weiter unten). Wegen der *unterschiedlichen Abstoßungskräfte* von gebundenen und ungebundenen Elektronenpaaren sowie anderen *elektronischen Einflüssen* haben die betreffenden Verbindungen allerdings keine ideale Geometrie, worauf nun näher eingegangen sei.

Reale $(:)_mZL_n$-Strukturen

Regel 2: *Die Abstoßungskraft eines σ-Elektronenpaares (Domäne einer Einfachbindung) in $(:)_mZL_n$ ist kleiner als die eines n-Elektronenpaars (Domäne eines freien Elektronenpaars) oder von $(\sigma + \pi)$-Elektronenpaaren (Domäne einer Mehrfachbindung).*

Die **Ausdehnung der Elektronenpaardomänen** ist im Falle *gebundener* Elektronenpaare dadurch eingeschränkt, dass die Bindungselektronen durch *zwei positive Atomrümpfe angezogen* werden, während im Falle *ungebundener* Elektronenpaare die Elektronen nur im Anziehungsbereich *eines positiven Atomrumpfes* stehen und demzufolge in der Valenzschale so viel Platz wie möglich beanspruchen. Der größere Raumbedarf der n-Elektronenpaardomänen – Entsprechendes gilt für Mehrfachbindungsdomänen – erklärt dann den Sachverhalt, dass in Molekülen $(:)_mZL_n$ mit n- bzw. $(\sigma + \pi)$- neben σ-Elektronenpaaren die Winkel zwischen den σ-Bindungen kleiner als im idealen Falle sind. Die *Form der Elektronenpaardomänen* ist für die Molekülgeometrie naturgemäß mitbestimmend, wie aus Nachfolgendem hervorgeht.

Regel 3: Die *Abstoßungskraft eines ZL-Bindungselektronenpaars (Domäne einer Einfachbindung) in $(:)_mZL_n$ erniedrigt sich mit wachsendem Elektronegativitätsunterschied $\chi_Z - \chi_L$ und vice versa. Die Differenz ist negativ (positiv), der Wert der Differenz und damit des LZL-Winkels klein (groß), wenn der Ligand elektronegativer (weniger elektronegativ) als das Zentralatom ist. Meist findet man wachsende Abstoßungskraft in der Reihe $ZF < ZCl < ZBr < Z(CH_3) < Z(SiH_3)$.*

Die Elektronegativitätsdifferenz $\chi_Z - \chi_L$ bestimmt mit anderen Worten die **Form der Elektronenpaardomänen** in $(:)_mZL_n$. Die Domänen von σ-*Elektronenpaaren* gleichen Keulen, deren dickeres Ende beim elektronegativeren Partner lokalisiert ist, wobei sich die Keulenform mit wachsender Elektronennegativitätsdifferenz $(\chi_Z - \chi_L)$ verstärkt. Mit wachsender Elektronegativität von L hinsichtlich weniger elektronegativem Z nimmt die Elektronenpaardomäne somit weniger Platz in der Nähe von Z ein, sodass sich der Winkel zwischen den ZL-Bindungen verkleinert. Die betreffenden ZL-Bindungselektronenpaare verhalten sich also so, als kämen ihnen eine schwächere Abstoßungskraft zu. Da man eine n-*Elektronenpaardomäne* als ein Bindungselektronenpaar von Z auffassen kann, das einen imaginären Liganden der Elektronegativität Null bindet, erklärt sich zwanglos, weshalb Domänen ungebundener Elektronenpaare besonders viel Platz in der Nähe von Z benötigen. Etwas regelwidrig verhalten sich ZH-Bindungsdomänen, deren Abstoßungskraft vielfach kleiner als erwartet ist, so als wäre das Proton Bestandteil der Domäne (man nutzt für H-haltige Verbindungen besser Regel 4).

Regel 4: *In Verbindungen $(:)_mZL_n$ bestimmt die Tendenz der als harte Kugeln interpretierbaren Liganden L und Pseudoliganden (:), sich dichtest um das Zentralatom Z zu packen, die Molekülgeometrie. Als Folge hiervon verkleinern sich die LZL-Bindungswinkel in der Regel mit zunehmenden ZL-Bindungslängen und vice versa.*

Regel 4 schließt die Regeln 2 und 3 mit ein und gestattet darüber hinaus noch qualitative Aussagen über ZL-Bindungslängen und LZL-Bindungswinkel (s. u.). Von Bedeutung ist die „Packungsregel" im Falle kleiner Zentren Z (2. Periode) bereits bei drei oder vier Liganden nebst n-Elektronenpaaren, bei größeren Zentren Z (höhere Perioden) erst bei mehr als vier Liganden nebst n-Elektronenpaaren. Insbesondere bei hoher Koordination des Zentralatoms

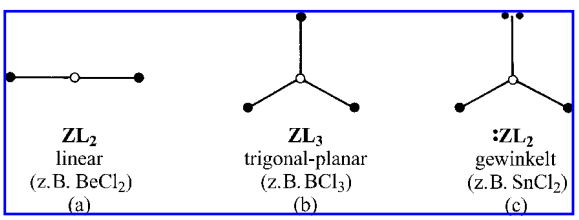
kann die Neigung zu dichtester Ligandenpackung die abstoßende Wirkung eines freien Elektronenpaars (Regel 2) sogar übertreffen, sodass letzteres als **„stereochemisch unwirksames Elektronenpaar"** erscheint.

Bei der Besprechung der *Ionen-* und *zwischenmolekularen Bindungen* wurde darauf hingewiesen (vgl. S. 122, 158), dass *abstoßende Kräfte* („*Austauschabstoßung*") der sich durchdringenden Elektronenschalen der Ionen und Moleküle eine gegenseitige – auf *anziehende Kräfte* zurückgehende – Annäherung der betreffenden Spezies nur bis zu einem bestimmten Abstand d_0 zulassen. Die Austauschabstoßung ist hierbei eine Folge des weiter oben erwähnten „*Pauli-Prinzips*", wonach die Annäherung von Elektronen gleichen Spins energetisch ungünstig ist. Naturgemäß wirkt letzterer Effekt auch zwischen den Liganden L und Pseudoliganden (:) in $(:)_mZL_n$ und ist für den in Regel 4 dargelegten Sachverhalt des **„LCP-Modells"** (**l**igand **c**lose-**p**acking Modell) verantwortlich. Hiernach nähern sich gleichartige Liganden einander höchstens bis zum Abstand $2r_0$ mit r_0 = aktueller *Ligandenradius*.

Der *Radius* r_0 *verkleinert* sich mit *abnehmender Partialladung* eines bestimmten mit Z verknüpften Ligandenatoms. Beispielsweise nimmt r_0 der F-Atome in BeF_2, BF_3, CF_4 ($\chi_{Be/B/C} = 1.5/2.0/2.5$; Partialladungen des F-Atoms -0.88, -0.81, -0.61) von 1.28 über 1.13 nach 1.08 Å ab. Andererseits vergrößert sich r_0 eines bestimmten Liganden mit *zunehmender Koordinationszahl* von Z, was auf eine Z–L-Bindungsverlängerung hinausläuft (z. B. d_{BeF} in $BeF_3^-/BeF_4^{2-} = 1.49/1.55$ Å). Nur am Rande sei noch bemerkt, dass r_0 natürlich auch durch die *Größe des Ligandenatoms* (d. h. durch dessen Periodennummer), durch die *Raumerfüllung* der gegebenenfalls mit den Ligandenatomen zusätzlich *verknüpften Atomgruppen* bzw. durch den *mesomeren Ladungsausgleich* innerhalb der ZL-Gruppen bestimmt wird.

1.1.2 Anwendungen der VSEPR-Regeln

Lineare, trigonale, pseudotrigonale Strukturen. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül zwei oder drei ($\sigma + n$)-Elektronenpaare, so stoßen sich diese gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells in entgegengesetzte (*diagonale*) Richtungen (a) bzw. nach den Ecken eines *gleichseitigen Dreiecks* (b, c) ab, da sie dann den größtmöglichen Abstand voneinander aufweisen (für Verbindungsbeispiele vgl. (a), (b), (c) und Tab. 43):



Dementsprechend haben Moleküle wie O=C=O oder H—C≡N eine *lineare* Gestalt und Moleküle wie BCl_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3 eine *trigonal-planare* Gestalt (Bindungswinkel 180° bzw. 120°; für weitere Beispiele vgl. Tab. 46). Ist eines der drei strukturbedingenden Elektronenpaare wie im Falle von O—Ö=O, O—N̈=O$^-$ oder Cl—N̈=O ein freies n-Elektronenpaar, so wird aus dem trigonal-planaren Molekül ZL_3 ein *gewinkeltes* Molekül $:ZL_2$ mit Bindungswinkeln um 120° (c) (vgl. Tab. 46).

Die 3 Liganden in Molekülen wie SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-} sind nicht ausschließlich über σ-, sondern zusätzlich über π-Bindungen mit dem Zentralatom verknüpft (S. 574, 731, 907). Da sich aber die π-Bindungen gleichmäßig über alle ZL-Bindungen verteilen, kommt es zu keinen Abweichungen der Strukturen von der „idealen" trigonal-planaren Molekülgeometrie. Erstreckt sich demgegenüber in einem Komplex $L_nZ{=}L'$ eine Doppelbindung wie z. B. in „*Ethylenen*" $L_2C{=}CH_2$ oder „*Ketonen*" $L_2C{=}O$ (L u. a. H, Halogen) im Wesentlichen nur zu einem Liganden, so resultieren im Sinne der Regel 2 „reale" Molekülgeometrien mit Bindungswinkeln LZL < 120° und LZL′ > 120° (vgl. Tab. 43), da die Abstoßungskraft

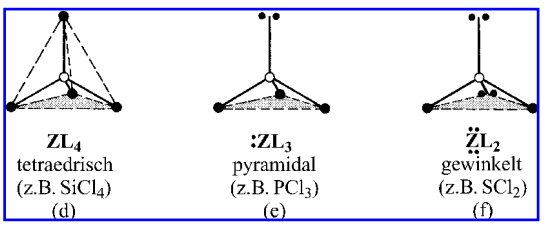
Tab. 43 Bindungswinkel (wachsend in Pfeilrichtung) einiger Moleküle $L_2C{=}L'$ und $L{-}\ddot{Z}{=}L'$.

∢ LZL in $L_2C{=}L'$					$L{-}\ddot{Z} = L'$	∢ LZL′
$H_2C{=}CH_2$	←	$Cl_2C{=}CH_2$	←	$F_2C{=}CH_2$	O—Ö=O	116.8°
(117.7°)		(114.0°)		(109.3°)	O—N̈=O⁻	115.4°
↑		↑		↑	F—N̈=O	110°
$H_2C{=}O$	←	$Cl_2C{=}O$	←	$F_2C{=}O$	Cl—N̈=O	113°
(115.8°)		(111.3°)		(108.0°)	Br—N̈=O	117°

einer Mehrfachbindung etwas größer als die einer Einfachbindung ist (die Doppelbindungsdomäne hat in Ethylenen $L_2C{=}CH_2$ eine gestreckte ellipsoide Form; zur Minimierung der Wechselwirkungen mit den LC- und CH-Einfachbindungsdomänen liegen die L_2C- und CH_2-Ebenen senkrecht zur langen Achse der Doppelbindungsdomäne). Dass sich die LZL-Winkel hierbei in der Richtung $H_2C{=}L' > Cl_2C{=}L' > F_2C{=}L'$ bzw. $L_2C{=}CH_2 > L_2C{=}O$ verkleinern (Tab. 43), beruht darauf, dass der Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und L bzw. L′ in gleicher Richtung wächst, was eine Verminderung der Abstoßungskraft der Bindungen LC bzw. CL′ bedingt (Regel 3).

Auch im Falle der in Tab. 43 aufgeführten Moleküle des Typs $:ZL_2$ beobachtet man Bindungswinkel $< 120°$ (Regel 2). Ersichtlicherweise ist mithin die Abstoßungskraft eines freien Elektronenpaars im Falle von O_3 oder NO_2^- sogar größer als die der vorliegenden Mehrfachbindungen $[O{-}O{=}O \leftrightarrow O{=}O{-}O]$, $[O{-}N{=}O \leftrightarrow O{=}N{-}O]^-$. Die Abnahme des Bindungswinkels in Richtung BrNO > ClNO > FNO (Tab. 44) geht auf die wachsende Elektronegativitätsdifferenz $\chi_{Hal} - \chi_N$ zwischen Halogen und Stickstoff in gleicher Richtung zurück (Regel 3).

Tetraedrische und pseudotetraedrische Strukturen. Gleiche Liganden. Vier ($\sigma + n$)-Valenzelektronenpaare richten sich nach den VSEPR-Modellvorstellungen (Regel 1) um ein Zentralatom *tetraedrisch* bzw. *pseudotetraedrisch* aus, was zu „*tetraedrischen*“, „*trigonal-pyramidalen*“ bzw. „*gewinkelten*“ Molekülen ZL_4, $:ZL_3$ bzw. $\ddot{Z}L_2$ führt (für Verbindungsbeispiele vgl. (d), (e), (f) sowie Tab. 44):



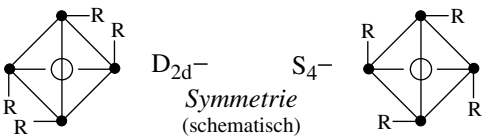
Allerdings entsprechen die LZL-Bindungswinkel aufgrund unterschiedlicher Abstoßungskräfte der freien und gebundenen Elektronenpaare von Z sowie Radien von L (vgl. Regeln 2, 3, 4) meist *nicht dem Tetraederwinkel* von 109.5°.

Der **Bindungswinkel** in „*Wasserstoffverbindungen*“ ZH_4, ZH_3 und ZH_2 der Tetrele, Pentele und Chalkogene erniedrigt sich gemäß Tab. 44 für Elemente der gleichen Periode in Richtung ZH_4, ZH_3, ZH_2 (wachsende Anzahl von freien Elektronenpaaren; Regel 2), für Elemente der gleichen Gruppe (ohne ZH_4) mit wachsender Ordnungszahl des Elements (Regel 4). Die Zunahme der Bindungswinkel im Falle von „*Pentel*“- und „*Chalkogenhalogeniden*“ ZX_3 bzw. ZX_2 in Richtung $SbX_3 \rightarrow AsX_3 \rightarrow PX_3 \rightarrow NX_3$ bzw. $TeX_2 \rightarrow SeX_2 \rightarrow SX_2 \rightarrow OX_2$ (X jeweils F, Cl, Br oder I; Tab. 44) oder in Richtung $ZF_3 \rightarrow ZCl_3 \rightarrow ZBr_3 \rightarrow ZI_3$ bzw. $ZF_2 \rightarrow ZCl_2 \rightarrow ZBr_2$ (Z jeweils N bis Sb oder O bis Te; Tab. 44) lässt sich über den abnehmenden Radius des Pentels bzw. Chalkogens oder den zunehmenden Radius des Halogens erklären (Regel 4; zum gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der Elektronegativitätsdifferenzen von Z und L; Regel 3). Gemäß Regel 3 kann die Vergrößerung des Bindungswinkels in Richtung $NF_3 \rightarrow NH_3$ und $OF_2 \rightarrow OH_2$ gedeutet werden, aber nicht ohne weiteres die Winkelverkleinerung in Richtung $NCl_3 \rightarrow NH_3$ bzw. $PCl_3 \rightarrow PH_3$ bzw. $Cl_2O \rightarrow H_2O$ usw. In letzteren Fällen hilft jedoch Regel 4 weiter. Interessanterweise besitzen *Tetrelverbindungen ZL_4 mit vier glei-*

Tab. 44 Bindungswinkel (wachsend in Pfeilrichtung) einiger tetraedrischer und pseudotetraedrischer Moleküle ZL_4, $:ZL_3$, $\ddot{Z}L_2$ (gasförmiger Zustand).

Wasserstoffverbindungen					**Halogenverbindungen**										
CH_4	←	NH_3	←	H_2O	NF_3	→	NCl_3	→	NBr_3	→	NI_3	OF_2	→	OCl_2	→	OBr_2
(109.5°)		(107.3°)		(104.5°)	(102.4°)		(107.4°)		(?)		(?)	(103.7°)		(110.9°)		(112.3°)
		↑		↑	↑		↑		↑		↑	↑		↑		↑
SiH_4	←	PH_3	←	H_2S	PF_3	→	PCl_3	→	PBr_3	→	PI_3	SF_2	→	SCl_2	→	SBr_2
(109.5°)		(93.4°)		(92.3°)	(97.4°)		(100.1°)		(101.0°)		(ca. 102°)	(98.2°)		(102.7°)		(?)
		↑		↑	↑		↑		↑		↑	↑		↑		↑
GeH_4	←	AsH_3	←	H_2Se	AsF_3	→	$AsCl_3$	→	$AsBr_3$	→	AsI_3	SeF_2	→	$SeCl_2$	→	$SeBr_2$
(109.5°)		(92.1°)		(91.0°)	(96.0°)		(98.6°)		(99.7°)		(100.2°)	(95.8°)		(99.6°)		(100°)
		↑		↑	↑		↑		↑		↑	↑		↑		↑
SnH_4	←	SbH_3	←	H_2Te	SbF_3	→	$SbCl_3$	→	$SbBr_3$	→	SbI_3	TeF_2	→	$TeCl_2$	→	$TeBr_2$
(109.5°)		(91.6°)		(89.5°)	(95.0°)		(97.2°)		(98.2°)		(99.1°)	(93.3°)		(97.0°)		(98.3°)

chen, *aber mehratomigen Liganden L* wie OR, NR_2, CR_2R' – anders als solche mit vier einatomigen oder linearen Liganden L wie H, Hal, CN – *nichttetraedrische Strukturen* mit vier *gleichen* ZL-Bindungslängen, aber *unterschiedlichen* LZL-Bindungswinkeln bzw. L···L-Abständen (vier LZL-Winkel größer, zwei kleiner 109.5° und umgekehrt). Als Beispiele mögen die isoelektronischen Verbindungen $B(OMe)_4^-$ (g) und $C(OMe)_4$ (h) dienen (Me = CH_3):

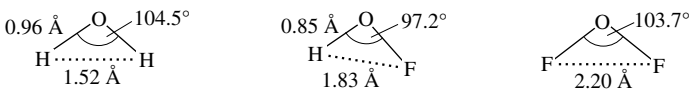


Z(LR)$_4$
verzerrt-tetraedrisch
(g) z.B. **B(OMe)$_4^-$**

Z(LR)$_4$
verzerrt-tetraedrisch
(h) z.B. **C(OMe)$_4$**

Die Verzerrungen lassen sich wie folgt erklären: Anders als in einatomigen oder linearen Liganden ist die Ladungsverteilung der mit Z verknüpften Atome nicht linearer Liganden L axialasymmetrisch, sodass Ligandenatome von ZL_4 unterschiedliche Radien r_0 in unterschiedlichen Richtungen aufweisen. Es lässt sich zeigen, dass die Liganden in solchen Fällen besonders dicht gepackt sind, wenn die Moleküle ZL_4 die Symmetrie D_{2d} bzw. S_4 anstelle T_d besitzen (weitere Beispiele für ZL_4 mit D_{2d}-Symmetrie: $B(OH)_4^-$, $C(NHMe)_4$; mit S_4-Symmetrie: $C(OH)_4$, $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2CH_3)_4$, $Ti(NMe_2)_4$, $V(OtBu)_4$).

Ungleiche Liganden. Auffallenderweise liegt der HOF-Winkel in „*Hypofluoriger Säure*" HOF nicht zwischen dem H_2O- und OF_2-Winkel (104.5, 103.7), sondern ist mit 97.2° wesentlich kleiner. Regel 4 ermöglicht eine einfache Erklärung für diesen Sachverhalt: der kleine HOF-Winkel ist – im Sinne der Formeln (i), (j), (k) – eine Konsequenz der gegebenen Ligandenradien und der unterschiedlichen Bindungslängen in HOF:



(r_0(H) = 0.76 Å)
(i) **H$_2$O**

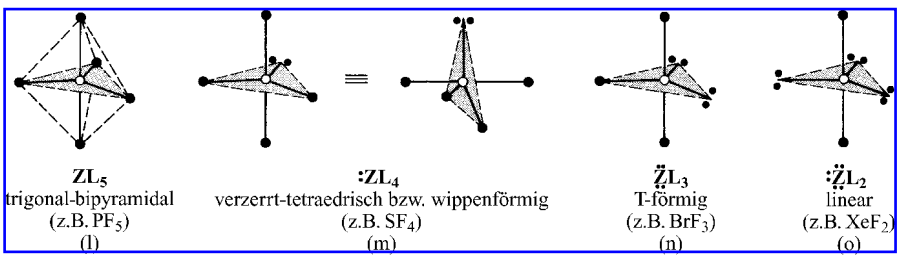
(r_0(H)+r_0(F) = 1.86 Å)
(j) **HOF**

(r_0(F) = 1.10 Å)
(k) **OF$_2$**

In entsprechender Weise erklären sich die kleinen HOX-Winkel in HOCl sowie HO(OH). Die Tendenz zu dichtester Ligandenpackung zeigt sich auch eindrucksvoll im vergleichsweise konstanten F···F-Abstand von 2.27 Å in Borverbindungen wie BF_2X (X = F, Cl, OH, NH_2) oder BF_3X (X = F^-, NMe_3, CH_3^-, CF_3^-) und von 2.16 Å in Kohlenstoffverbindungen wie

CF_2Y (Y = CH_2, CF_2, O) oder CF_3X (X = F, Cl, O^-, OF). In Verbindungen wie SO_2X_2, POX_3 oder SNF_3 beanspruchen die Mehrfachbindungsdomänen S═O, P═O, S≡N mehr Raum als die Einfachbindungsdomänen S−X, P−X, sodass die Winkel OSO, OSX, OPX größer als die von SXS, XPX sind (z. B. OSO/ClSCl in SO_2Cl_2 123.5/100.3°; Regel 2). Tatsächlich liegen in den betreffenden Molekülen neben kovalenten σ- noch elektrovalente SO-, PO-, SN-Bindungen vor (vgl. S. 153; nachfolgend werden die betreffenden Doppelbindungen als „*formal*" bezeichnet). Offensichtlich kommt O bzw. N mit hoher negativer Partialladung in Verbindungen $(:)_mZL_n$ ein vergleichsweiser großer Ligandenradius zu (Regel 4).

Trigonal-bipyramidale, pseudotrigonal-bipyramidale und quadratisch-pyramidale Strukturen. Ideale Strukturen. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül fünf (σ + n)-Elektronenpaare, so richten sich diese im Sinne des VSEPR-Modells nach den Ecken einer **trigonalen Bipyramide** aus. Zum Unterschied vom regulären Tetraeder (s. oben) oder Oktaeder (s. unten), dessen Eckplätze alle gleichwertig sind, muss man bei der trigonalen Bipyramide zwei Arten von Positionen unterscheiden: 3 gleichwertige *äquatoriale* und 2 davon verschiedene, gleichwertige *axiale* Plätze. Es gilt hierbei die Regel, dass die *freien Elektronenpaare die äquatorialen* Positionen einnehmen, was man folgendermaßen erklären kann: die axialen Elektronenpaare werden von drei äquatorialen, die äquatorialen aber nur (d. h. schwächer) von zwei axialen, im rechten Winkel angeordneten Elektronenpaaren abgestoßen (die Abstoßung der unter 120°-Winkeln angeordneten äquatorialen Elektronenpaare untereinander ist wegen ihrer großen Entfernung zu vernachlässigen); infolgedessen besetzen σ-Elektronenpaare erstere, freie Elektronenpaare letztere Positionen in der **pseudo-trigonalen Bipyramide** (Regel 2). Im Sinne des Besprochenen sind damit Moleküle $(:)_mZL_n$ ($m + n = 5$) wie folgt gebaut: bei fünf Liganden (kein freies Elektronenpaar) gemäß (l) „*trigonal-bipyramidal*" (ZL_5, z. B. PF_5), bei 4 Liganden (1 freies Elektronenpaar) gemäß (m) „*verzerrt-tetraedrisch*" ≡ „*wippenförmig*" ($:ZL_4$, z. B. $:SF_4$), bei 3 Liganden (2 freie Elektronenpaare) gemäß (n) „*T-förmig*" ($\ddot{Z}L_3$, z. B. $\ddot{B}rF_3$) und bei 2 Liganden (3 freie Elektronenpaare) gemäß (o) „*linear*" ($:\ddot{Z}L_2$, z. B. $:\ddot{X}eF_2$). Bezüglich weiterer Beispiele für trigonal-bipyramidale, wippenförmige, T-förmige, lineare Strukturen vgl. Tab. 45.



Nur wenig energiereicher als die Ausrichtung von fünf Elektronenpaaren nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide ist die Ausrichtung nach den Ecken einer **quadratischen Pyramide** (vgl. Fig. sowie Berry-Pseudorotation von Molekülen ZL_5 auf S. 782). Kleine Effekte (hervorgerufen durch Einflüsse der Kristallpackung oder der Liganden) genügen demgemäß, um die trigonal-bipyramidale Koordination (l) eines zentralen Atoms in eine quadratisch-pyramidale überzuführen. Trotzdem sind die meisten Moleküle ZL_5 (z. B. $PHal_5$, $AsHal_5$, $SbHal_5$, aber auch $SbMe_5$, $BiMe_5$, $Sb(p\text{-Tolyl})_5$, $Bi(o\text{-}FC_6H_4)_5$) trigonal-bipyramidal gebaut, doch finden sich in Kristallen manchmal quadratisch-pyramidale Strukturen ($Sb(C_6H_5)_5$, $Bi(C_6H_5)_5$: vgl. Tab. 45; trigonal-bipyramidales $Bi(o\text{-}FC_6H_4)_5$ steht in Lösung mit quadratisch-bipyramidalem $Bi(o\text{-}FC_6H_4)_5$ im Gleichgewicht). „*Pseudo-quadratisch-pyramidal*" gebaute Moleküle $(:)_mZL_n$ ($m + n = 5$) sind bisher unbekannt. Deutlich energiereicher als die Ligandenausrichtung nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide, ist eine solche nach den Ecken eines „*Pentagons*" (Beispiel in Tab. 45).

Tab. 45 Bau von $(:)_mZL_n$ (Z = Hauptgruppenelement; $m+n=2-9$; vgl. S. 139, S. 1333).

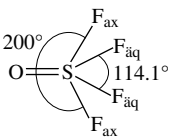
Elektronenpaare von Z		Verbindung		Beispiele
Zahl	Anordnung	Typ	Geometrie	(g = gasf., b = ber.; R = Organyl, py = Pyridin, Me = CH_3)
2	**linear**	$\mathbf{ZL_2}$	*linear*	BO_2^-, CO_2, NO_2^+, N_3^-, HCN, (Be, Mg) H_2(g), (Be, Mg)X_2(g), Ca(Br, Cl, F)$_2$(g), Sr(Br, I)$_2$(g)
	gewinkelt	$\mathbf{ZL_2}$	*gewinkelt*	Sr(F, Cl)$_2$(g), BaX_2(g), (Ca – Ba)(H, Me, NH_2)$_2$ (b)
3	(pseudo-) **trigonal-planar**	$\mathbf{ZL_3}$	*trigonal-planar*	BCl_3, GaI_3, $InMe_3$, CO_3^{2-}, COX_2, NO_2X, NO_3^-, SO_3, TeO_3(g), (Be – Ba)X_3^- (b)
		$\mathbf{ZL_3}$	*pyramidal*	InH_3(g), (Sr, Ba)$(OH_2, NH_3)_3^{2+}$
		$:\mathbf{ZL_2}$	*gewinkelt*	CF_2, $SiCl_2$, (Sn, Pb)X_2(g), NOX, NO_2^-, O_3, SO_2, NSF, XO_2^-
4	(pseudo-) **tetraedrisch**	$\mathbf{ZL_4}$	*tetraedrisch*	BF_4^-, CH_4, NH_4^+, NR_3O, NSF_3, POX_3, PO_3F^{2-}, SO_3X^-, R_2SO_2, SO_2X_2, SO_4^{2-}, ClO_4^-, XeO_4
		$:\mathbf{ZL_3}$	*trigonal-pyramidal*	CH_3^-, NH_3, H_3O^+, PX_3, SOX_2, SO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, XO_3^-, ClO_2F, XeO_3
		$\ddot{\mathbf{Z}}\mathbf{L_2}$	*gewinkelt*	NH_2^-, H_2O, H_2F^+, SX_2, ClO_2^-, Cl_2O, I_3^+, XeO_2
5	(pseudo-) **trigonal-bipyramidal**	$\mathbf{ZL_5}$	*trigonal-bipyramidal*	P(F, Cl, Ph, OPh)$_5$, A_5F_5, $SbCl_5$, SYF_4 (Y = O, N, Me, CH_2) (As, Sb)$Ph_5 \times \frac{1}{2}C_6H_{12}$, IO_2F_3, $IO_3F_2^-$, XeO_3F_2
		$:\mathbf{ZL_4}$	*wippen-förmig*	(P, As)F_4^-, (S, Se)F_4, RSX_3, R_2SX_2, R_2SeX_2, $TeCl_4$, R_2TeX_2, (Br, I)F_4^-, $ClOF_3$, $IO_2F_2^-$, XeO_2F_2
		$\ddot{\mathbf{Z}}\mathbf{L_3}$	*T-förmig*	ClF_3, BrF_3, ICl_3, RIX_2, $XeOF_2$, XeF_3^+
		$:\ddot{\mathbf{Z}}\mathbf{L_2}$	*linear*	ICl_2^-, IBrCl$^-$, I_3^-, KrF_2, XeF_2
	quadratisch-pyramidal	$\mathbf{ZL_5}$	*quadratisch-pyramidal*	$SbPh_5$, $BiPh_5$, $InCl_5^{2-}$, $Mg(OPMe_3)_5^{2+}$
	pentagonal-planar	$\mathbf{ZL_5}$	*pentagonal-planar*	$In[Mn(CO)_4]_5^{2-}$
6	(pseudo-) **oktaedrisch** (= trigonal antiprism.)	$\mathbf{ZL_6}$	*oktaedrisch*	AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-}, PF_6^-, SF_6, SeF_6, $Te(OH)_6$, ClF_6^+, BrF_6^+, IF_6^+, IO_6^{5-}, IOF_5, XeO_6^{4-}, XeO_2F_4
		$:\mathbf{ZL_5}$	*quadratisch-pyramidal*	SbF_5^{2-}, $SbCl_5^{2-}$, SF_5^-, $SeOCl_2py_2$, TeF_5^-, $TeCl_5^-$, ClF_5, BrF_5, IF_5, $ClOF_4^-$, XeF_5^+, $XeOF_4$
		$\ddot{\mathbf{Z}}\mathbf{L_4}$	*quadratisch*	BrF_4^-, IF_4^-, ICl_4^-, XeF_4
	pentagonal-pyramidal	$\mathbf{ZL_6}$	*pentagonal-pyramidal*	$SbCl(15\text{-Krone-5})^{2+}$, $BiCl(15\text{-Krone-5})^{2+}$ (15-Krone-5 = $(-CH_2CH_2O-)_5$)
7	(pseudo-) **pentagonal-bipyramidal**	$\mathbf{ZL_7}$	*pentagonal-bipyramidal*	IF_7, IOF_6^-, TeF_7^-, $TeOF_6^{2-}$, $TeF_6(OMe)^-$, $TeF_5(OMe)_2^-$, SbF_7^{2-}, BiF_7^{2-}
		$:\mathbf{ZL_6}$	*pentagonal-pyramidal*	$XeOF_5^-$
		$\ddot{\mathbf{Z}}\mathbf{L_5}$	*pentagonal-planar*	XeF_5^-, IF_5^{2-}, XeF_4CN^-
	(pseudo-) **überkappt-oktaedrisch**	$:\mathbf{ZL_6}$	*verzerrt-oktaedrisch*	SeF_6^{2-}, TeF_6^{2-}, IF_6^-, XeF_6
			regulär-oktaedrisch	SnX_6^{4-}, PbX_6^{4-}, SbX_6^{3-}, BiX_6^{3-}, SeX_6^{2-}, TeX_6^{2-}, BrF_6^- (X = Cl, Br und z. T. I)
8	**antikubisch**	$\mathbf{ZL_8}$	*antikubisch*	TeF_8^{2-}, IF_8^-
	überkappt-prismatisch	$:\mathbf{ZL_7}$	*überkappt-prismatisch*	XeF_7^-
9	**3fach-kappt-prismatisch**	$:\mathbf{ZL_9}$	*3fach-kappt-prismatisch*	$Bi(H_2O)_9^{3+}$
	antikubisch	$:\mathbf{ZL_8}$	*antikubisch*	XeF_8^{2-}

Reale Strukturen mit gleichartigen Liganden. Die unterschiedliche Abstoßungskraft von freien und bindenden Elektronenpaaren führt zu gewissen Abweichungen der Atomlagen von den idealen Positionen der vorstehend behandelten geometrischen Körper. Und zwar bedingt die größere Abstoßungskraft der freien Elektronenpaare in Molekülen $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$ eine *Verkleinerung des idealen Bindungswinkels* (Regel 2). Hierbei ist die Domäne eines äquatorialen *freien Elektronenpaars* – entsprechend der gegebenen Platzverhältnisse – mehr in *äquatorialer* als in *axialer Richtung* verteilt und verkleinert folglich äquatoriale Bindungswinkel stärker als axiale. So beträgt etwa beim $:SF_4$-Molekül (m) der Winkel $F_{ax}SF_{ax}$ statt 180 nur 173°, der Winkel $F_{aq}SF_{aq}$ statt 120 sogar nur 101°. Im BrF3-Molekül (n) beträgt der Winkel $Br_{ax}FBr_{äq}$ statt 90 nur 86° ($\measuredangle Br_{ax}FBr_{ax}$ also 172°). Das $:XeF_2$-Molekül (o) ist verständlicherweise exakt linear, da die drei freien Elektronenpaare symmetrisch um die axiale Bindung angeordnet sind. Ebenso kommen auch im PF_5-Molekül (l) den FPF-Winkeln die zu erwartenden idealen Werte von 90 bzw. 120° zu.

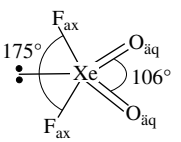
Besetzen in einem Molekül $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$ *gleichartige Liganden* äquatoriale und axiale Plätze einer *trigonalen Bipyramide*, so sind die *axialen Bindungen länger* als die äquatorialen, da axiale Elektronenpaare von den Liganden stärker als äquatoriale abgestoßen werden (s. oben). Das „trigonal-bipyramidale" Zentralatom verhält sich so, als wäre sein Radius in der axialen Richtung größer als in der äquatorialen; man hat es sich also nicht als Kugel sondern als Ellipsoid vorzustellen. Im PF_5-Molekül (l) beträgt z. B. $P-F_{ax}=1.577$ und $P-F_{äq}=1.534$ Å, im SF_4-Molekül (m) $S-F_{ax}=1.646$ und $S-F_{äq}=1.545$ Å und im BrF_3-Molekül (n) $Br-F_{ax}=1.810$ und $Br-F_{äq}=1.721$ Å. In *quadratisch-pyramidalen* Molekülen ZL_5 ist umgekehrt die *axiale* Bindung *kürzer* als die Bindung zu einem Liganden in der Basis.

Reale Strukturen mit ungleichartigen Liganden. Die unterschiedliche Abstoßungskraft der Ligandenbindungen (Regel 3) hat zur Folge, dass Liganden in Molekülen $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$, falls sie *verschiedenartig* sind, bevorzugt axiale oder äquatoriale Plätze in der trigonalen Bipyramide einnehmen. Und zwar besetzen die Liganden mit der größten Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen erwartungsgemäß äquatoriale Plätze, die ja auch von den freien Elektronenpaaren aus den oben besprochenen Gründen bevorzugt werden. So sind die stark elektronegativen Fluoratome in PCl_4F bzw. PCl_3F_2 axial, die weniger elektronegativen Methylgruppen in PF_4Me bzw. PF_3Me_2 äquatorial gebunden.

In analoger Weise nehmen die „*formal*" doppelt gebundenen Sauerstoff-Liganden (s. oben) in den isoelektronischen Molekülen SOF_4 und XeO_2F_2 äquatoriale Stellungen ein (vgl. (p) und (q)). Entsprechendes wie für SOF_4 gilt für Moleküle SYF_4 (Y = NMe, CH_2), wobei die S═NMe- bzw. S═CH_2-Ebenen senkrecht zur äquatorialen Molekülebene orientiert sind (Folge der Ausrichtung ovaler Doppelbindungsdomänen senkrecht zur S═NMe- bzw. S═CH_2-Ebene und parallel zur Äquatorebene der trigonalen Bipyramide (s. oben)). Bemerkenswerterweise ist der $F_{ax}ZF_{ax}$-Winkel in SOF_4 auf der Sauerstoffseite $> 180°$, was andeutet, dass die S═O-Domäne in (p) F_{ax} stärker abstößt als zwei S═$F_{äq}$-Domänen, während die beiden Xe═$O_{äq}$-Domänen in (q) stärkere Abstoßungskräfte auf F_{ax} entwickeln als das freie, in der Äquatorebene ausgebreitete Elektronenpaar.



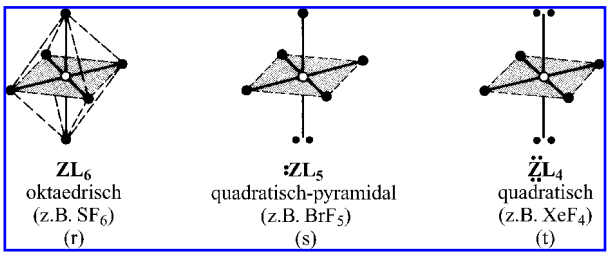
(p) **SOF_4**



(q) **XeO_2F_2**

Oktaedrische und pseudooktaedrische Strukturen. Ideale Strukturen. Sechs $(\sigma+n)$ Valenzelektronenpaare richten sich nach den VSEPR-Modellvorstellungen (Regel 1) um ein Zentralatom *oktaedrisch* bzw. *pseudooktaedrisch* aus, was zu „*oktaedrischen*", „*quadratisch-pyramidalen*" bzw. „*quadratisch-planaren*" Molekülen ZL_6, $:ZL_5$, $\ddot{Z}L_4$ führt (z. B. SF_6, $:BrF_5$,

$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}eF_4$, vgl. (r), (s), (t) und bezüglich weiterer Verbindungsbeispiele Tab. 45; erwartungsgemäß besetzen zwei freie Elektronenpaare in pseudooktaedrischen Molekülen $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}L_4$ gegenüberliegende Plätze („*trans*-Stellung"), in denen sie am weitesten voneinander entfernt sind):



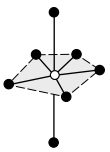
Etwas energiereicher als die Ausrichtung von sechs Elektronenpaaren nach den Ecken eines Oktaeders (trigonales Antiprisma) ist die Ausrichtung nach den Ecken eines „*trigonalen Prismas*" (vgl. (z) ohne Kappe) oder einer „*pentagonalen Pyramide*".

Reale Strukturen. Die unterschiedliche Abstoßungskraft von freien und bindenden Elektronenpaaren (Regel 2) bedingt im Falle von $:ZL_5$-Molekülen Abweichungen der Atomlagen von der idealen Position. Und zwar werden die vier in der quadratischen Basisfläche liegenden σ-Bindungen von dem nicht bindenden Elektronenpaar stärker abgestoßen als von dem zur oberen Spitze der Pyramide führenden bindenden Elektronenpaar, sodass das *Zentralatom unterhalb dieser Basisfläche* liegt, und die *Bindungen zu den Basisliganden länger* sind als die zum axialen Liganden. So beträgt etwa der Valenzwinkel $F_{Achse}\,BrF_{Basis}$ in $:BrF_5$ statt 90° nur 85°: auch ist der Bindungsabstand $F_{Achse}Br$ mit 1.69 Å kleiner als der Abstand BrF_{Basis} (1.77 Å). Die Bindungswinkel LZL von ZL_6- und $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}L_4$-Molekülen (alle ZL-Bindungen bei gleichartigen Liganden gleich lang) entsprechen der Erwartung von 90°.

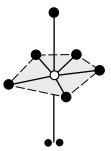
Enthält ein Molekül $(:)_mZL_n$ ($m + n = 6$) *ungleichartige Liganden*, so besetzen die Liganden mit der größeren Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen wiederum Positionen, die auch von den freien Elektronenpaaren eingenommen würden. So nimmt etwa im quadratisch-pyramidal gebauten Molekül $:XeOF_4$ (isoelektronisch mit IF_5) der „formal" doppelt gebundene Sauerstoff-Ligand die axiale Stellung eines der beiden freien Elektronenpaare im $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}eF_4$-Molekül (t) ein.

Strukturen von Molekülen $(:)_mZL_n$ mit $(m + n) > 6$. Keine freien Elektronenpaare. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül ZL_n *sieben*, *acht* oder *neun* bindende σ-Elektronenpaare, so richten sich diese nach den Ecken einer **„pentagonalen Bipyramide"** (u), eines **„Antikubus"** (α) oder eines **„dreifach-überkappten trigonalen Prismas"** (γ) aus. *Sieben, acht* oder *neun* Liganden in Verbindungen ZL_n (kein freies Elektronenpaar) ordnen sich infolgedessen „*pentagonal-bipyramidal*", „*antikubisch*" oder „*dreifach-überkappt prismatisch*" an (für Verbindungsbeispiele vgl. (u), (α), (γ) und Tab. 45). Energetisch vergleichbar mit ZL_n ist – im Rahmen des VSEPR-Modells – anstelle von (u) auch das **„überkappte Oktaeder"** (x) sowie das **„überkappte trigonale Prisma"** (z), anstelle von (α) auch das **„Dodekaeder"** (β). In keinem Falle sind bisher Beispiele für Verbindungen ohne freie Z-Elektronenpaare mit letzteren Geometrien für Z = p-Block-Element, sondern nur solche für Z = d-Block-Element bekannt geworden (vgl. (x), (z), (β)).

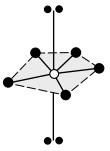
Im Gegensatz zum Antikubus (α), dessen Eckplätze alle gleichartig sind, gibt es bei der *pentagonalen Bipyramide* (u) *äquatoriale* und – davon verschiedene – *axiale* Plätze. Im Falle pentagonal-bipyramidal gebauter Moleküle ZL_7 sind dabei – anders als im Falle trigonal-bipyramidal strukturierter Moleküle ZL_5 – die *äquatorialen Bindungen länger* (stärkere Abstoßung der unter 72° zueinander stehenden äquatorialen Elektronenpaare), die *axialen kürzer* (schwächere Abstoßung der unter 90° zu den äquatorialen Elektronenpaaren stehenden axialen Elektronenpaare), sodass Liganden mit der größeren Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen axiale Plätze einnehmen (z. B. OMe in $TeF_5(OMe)^-$ und $TeF_4(OMe)_2^-$; O in IOF_6^-). Als Folge ihrer hohen gegenseitigen Abstoßung ist die Planarität der äquatorialen Bindungen in (u) nicht streng erfüllt. Auch im *dreifach-überkappten Prisma* (γ) liegen unterschiedliche Bindungen in Richtung der Dreiecksflächen (nicht eingezeichnet) und in Richtung der Kappen des Prismas vor.



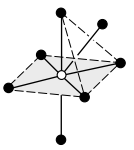
ZL_7
pentagonal-bipyramidal
(u) z.B. **IF_7**



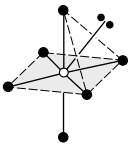
$:ZL_6$
pentagonal-pyramidal
(v) z.B. **$XeOF_5^-$**



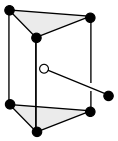
$\ddot{Z}L_5$
pentagonal planar
(w) z.B. **$\ddot{X}eF_5^-$**



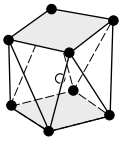
ZL_7
überkappt-oktaedrisch
(x) z.B. **MoF_7^-**



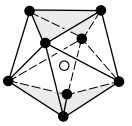
$:ZL_6$
verzerrt oktaedrisch
(y) z.B. **$:XeF_6$**



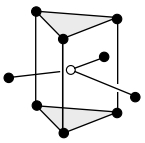
ZL_7
überkappt-prismatisch
(z) z.B. **NbF_7^{2-}**, **$:XeF_7^-$**



ZL_8
antikubisch
(α) z.B. **ZrF_8^{4-}**; **$:XeF_8^{2-}$**



ZL_8
dodekaedrisch
(β) z.B. **ZrF_8^{4-}**



ZL_9
3fach-überkappt-prismat.
(γ) z.B. **$Bi(H_2O)_9^{3+}$**

Freie Elektronenpaare. Moleküle **$:ZL_6$** mit sechs Liganden und einem freien Elektronenpaar bzw. Moleküle **$\ddot{Z}L_5$** mit fünf Liganden und zwei freien Elektronenpaaren leiten sich von der pentagonalen Bipyramide (u) ab, in welcher die axialen Positionen durch freie Elektronenpaare besetzt sind (vgl. (v), (w)). Sie haben dementsprechend einen „*pentagonal-pyramidalen*" oder „*pentagonal-planaren*" Bau (z. B. $:XeOF_5^-$, $\ddot{X}eF_5^-$). Moleküle **$:ZL_6$** mit sechs Liganden und einem freien Elektronenpaar leiten sich zudem vom überkappten Oktaeder (x) ab, in welchem die „Kappe" durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist (vgl. (y)) bzw. vom regulären Oktaeder (r) und weisen dann sowohl eine „*verzerrt oktaedrische*" (z. B. $:XeF_6$) als auch eine „*regulär oktaedrische*" Ligandenkoordination (z. B. $:BrF_6^-$) auf, während Moleküle **$:ZL_7$** bzw. **$:ZL_8$** „*einfach-überkappt-trigonal-prismatisch*" ((z) z. B. $:XeF_7^-$) bzw. „*antikubisch*" ((α) z. B. $:XeF_8^{2-}$) gebaut sind. In den Fällen (v) und (w) sind die freien Elektronenpaare *stereochemisch deutlich*, im Falle von (y) *schwach* und in den Fällen (z) und (α) *nicht wirksam*.

Offenbar *erniedrigt sich* im Sinne der Regel 4 (Tendenz zu dichtester Ligandenpackung) die **stereochemische Wirksamkeit eines freien Elektronenpaars** in Molekülen $:ZL_n$ (vgl. Tab. 45) mit *abnehmender Periodennummer* von Z innerhalb einer Elementgruppe ($:IF_6^-$ verzerrt oktaedrisch; $:BrF_6^-$ oktaedrisch), mit *wachsender Koordinationszahl n* ($:XeF_6$ überkappt-oktaedrisch; $:XeF_7^-$, $:XeF_8^{2-}$ überkappt-prismatisch, antikubisch) und mit *wachsendem Ligandenradius* ($:SeF_6^{2-}$ überkappt-oktaedrisch; $:SeCl_6^{2-}$ oktaedrisch). Das stereochemisch wirksame (unwirksame) freie Elektronenpaar verteilt sich wegen Platzmangels in der Ligandenhülle hauptsächlich (ausschließlich) um den Atomrumpf Z und wird in ersterem Falle als „*schwaches*" *freies Elektronenpaar*, in letzterem Falle als „*inertes*" s-*Elektronenpaar* klassifiziert. Die stereochemisch schwach wirksamen Elektronenpaare führen dabei nur zu geringen LZL-Winkelverzerrungen (x), die stereochemisch unwirksamen Elektronenpaare zu geringen ZL-Bindungsverlängerungen.

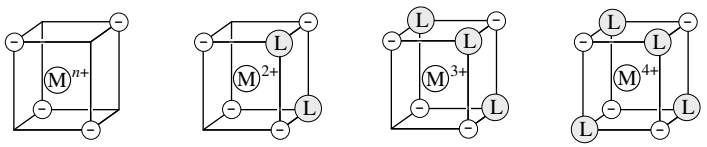
1.1.3 Ausnahmen der VSEPR-Regeln

Wie dem vorstehenden Unterkapitel zu entnehmen ist, liefert das VSEPR-Modell sehr erfolgreich richtige Aussagen über die prinzipiellen Strukturmerkmale von **Nichtmetall-Verbindungen** $(:)_mZL_n = (:)_mEL_n$, in welchen sowohl Z als auch das mit Z verbundene Atom in L ein *p-Block-Element* E darstellt und die ZL-Bindungen vorwiegend *kovalent* sind (für „scheinbare" Ausnahmen und Erklärungen hierfür vergleiche: unerwartet große Bindungswinkel in Verbindungen ZL_2 (S. 929), Bildung von quadratisch-pyramidalen statt trigonal-bipyramidalen Verbindungen ML_5 (S. 856), stereochemische Unwirksamkeit eines Elektronenpaars in Verbindungen $:ZL_{>6}$ (S. s. o.)). *Ausnahmen* des VSEPR-Modells, d. h. Abweichungen von der durch die VSEPR-Regeln (S. 313) vorherbestimmten Geometrie der Moleküle (Anordnung der Liganden um das Zentrum, relative Länge der ZL-Bindungen, relative Größe von LZL-Winkeln) ergeben sich aber vielfach bei **Metall-Verbindungen** $(:)_mZL_n = (:)_mML_n$ (L wie oben), in welchen das Zentrum ein *s-*, *d-* oder *f-Block-Element* M darstellt, und die ZL-Bindungen vorwiegend *elektrovalent* sind.

Die Vorhersage von Molekülstrukturen durch das VSEPR-Modell geht im Falle der Nichtmetallverbindungen EL_n von der – durch Berechnungen bestätigten – *grundlegenden Annahme* aus, dass die Rumpfelektronen der Nichtmetallatome E (das sind alle Elektronen außer den Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration der äußersten Rumpfschale von E: s^2 bzw. s^2p^6 bzw. $s^2p^6d^{10}$) eine *sphärische* Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluss auf die Anordnung der das Atom umgebenden Liganden ausüben. Dieser Sachverhalt scheint aber für Metallverbindungen ML_n mit M in der der Gruppennummer entsprechenden Oxidationsstufe (Elektronenkonfiguration der äußersten Rumpfschale: $s^2p^6d^0$) nicht zuzutreffen. In der Tat lassen sich Ausnahmen des VSEPR-Modells im Falle von ML_n vielfach durch eine, von den Liganden verursachte *nichtsphärische Verteilung* der M-Rumpfelektronen erklären (vgl. hierzu den an anderer Stelle (S. 1354) im Rahmen der *Ligandenfeld-Theorie* zu besprechenden Einfluss von L in $(:)_mML_n$ auf die Valenzelektronen der Metallatome mit $s^2p^6d^{1-9}$ Außenelektronenschale).

Der betreffende – über Berechnungen abgesicherte – Einfluss lässt sich etwa im Rahmen des VSEPR-Modells durch folgende **Regel 5** beschreiben (bzgl. Regel 1 – 4 vgl. S. 313): *Die Polarisation von d^0-Metallkationrümpfen durch Ligandenanionen erzeugt auf der L gegenüberliegenden Metallrumpfseite negative Ladungskonzentrationen, deren elektrostatische Ligandenabstoßung die Geometrie von ML_n mitbestimmt.*

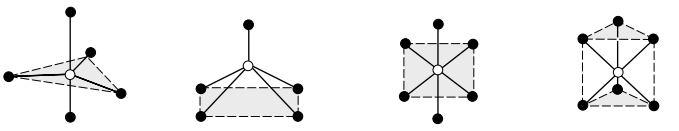
ML_2-, ML_3- und ML_4-Moleküle. Gleiche Liganden. Gemäß Tab. 46 kommt einigen *Erdalkalimetalldihalogeniden* **ML_2** (L = Hal) in der Gasphase nicht die vom VSEPR-Modell vorhergesagte lineare, sondern eine *gewinkelte* Struktur zu. Berechnungen lehren in letzteren Fällen, dass die – als „inverse Polarisation" zu deutende – Wechselwirkung der Halogen-Monoanionen mit den Erdalkalimetall-Dikationen zu einer mehr oder weniger starken Lokalisierung der M^{2+}-Rumpfaußenelektronen an den Ecken eines Tetraeders führt (die „*Ladungskonzentrationen*" sind in (a) durch ⊖ symbolisiert). Die zwei negativ geladenen Liganden besetzen dann aus elektrostatischen Gründen „ladungsfreie Ecken des Würfels (a), d. h. überkappen Flächen des Ladungs-Tetraeders, und bilden dadurch ein gewinkeltes ML_2-Molekül (b), sofern die Halogen-Anionen hinreichend stark polarisierend auf die M^{2+}-Rumpfelektronen einwirken. Diesem Modell zufolge sollte der LML-Bindungswinkel mit wachsender Polarisierbarkeit des Erdalkalimetallions – also in Richtung $Be^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ – und mit zunehmender Polarisationskraft der Liganden – also in Richtung $I^- \rightarrow F^-$ – immer stärker von 180° abrücken, d. h. immer stärker der elektrostatischen L···L-Abstoßung entgegenwirken, was gemäß Tab. 45 der Fall ist (in Tab. 45 wurden ML_2-Moleküle mit LML-Winkeln > 160° noch als quasilinear eingeordnet). Nach Berechnungen sollten aus den gleichen Gründen auch die Moleküle ML_2 mit M = Ca, Sr, Ba, Ln und L = H, Me in der Gasphase *gewinkelt* sein (b) und eine Reihe von gasförmigen Molekülen **ML_3** *pyramidale* Strukturen (c) aufweisen (vgl. Tab. 45; die Tendenz zur Abwinkelung von ML_3 ist aus elektrostatischen Gründen kleiner als die von ML_2, sodass etwa alle gasförmigen Trihalogenide $MHal_3$ von Metallen der III. Nebengruppe, einschließlich der Lanthanoiden planar sind). Alle bisher studierten **ML_4** d^0-Übergangsmetallmoleküle sind tetraedrisch (d) gebaut (z. B. $TiHal_4$, TiH_4, $ZrHal_4$, $HfHal_4$, MO_4^{p-}, RuO_4, OsO_4).



M^{n+} im Feld von n = 2–4 Liganden (a) | **ML_2** (gewinkelt) (b) | **ML_3** (pyramidal) (c) | **ML_4** (tetraedrisch) (d)

Ungleiche Liganden. In tetraedrischen Molekülen ML_nHal_{4-n} (n = 1, 2) mit *mehrfach gebundenen* Liganden L wie O oder N (z. B. $VOHal_3$, CrO_2F_2, $MoNF_3$, WNF_3) weichen die Bindungswinkel dadurch in unerwarteter Weise vom Idealwinkel ab, dass entgegen Regel 1 des VSEPR-Modells die LML-Winkel kleiner, die HalMHal-Winkel größer als der Tetraederwinkel sind (z. B. CrO_2F_2: ∢OCrO/FCrF = 107.8°/111.9°; zum Vergleich ∢OSO/FSF in SO_2F_2 124/96°). Nach Berechnungen sind die Ladungskonzentrationen in ML_nHal_{4-n} auf der M-Rumpfseite gegenüber von L größer als gegenüber von Hal, was eine stärkere (schwächere) Abstoßung ersterer (letzterer) Ladungskonzentrationen und als Folge hiervon einen kleineren LML-Winkel (größeren HalMHal-Winkel) bedingt (man setzt hierbei voraus, dass Ladungskonzentration, Metallion und Verursacher der Ladungskonzentration auf einer Geraden liegen).

ML_5- und ML_6-Moleküle. Gleiche Liganden. Zwei Strukturtypen konnten jeweils für ML_5- sowie ML_6-Moleküle gefunden werden: die mit dem VSEPR-Modell konforme *trigonal-bipyramidale* Struktur (e) (z. B. $VHal_5$, $NbHal_5$, $TaHal_5$) mit längeren axialen und kürzeren äquatorialen Bindungen bzw. *oktaedrische* ML_6-Struktur (g) (z. B. ScH_6^{3-} (ber.), TiH_6^{2-} (ber.), TiF_6^{2-}, $ZrCl_6^{2-}$, CrF_6 (ber.), MoF_6, $WHal_6$, $W(OMe)_6$, $W(NMe_2)_6$) und die mit dem VSEPR-Modell nichtkonforme *quadratisch-pyramidale* ML_5-Struktur (f) (z. B. $TeMe_5$, VH_5 (ber.), TaH_5 (ber.), VMe_5 (ber.)) mit kürzerer axialer Bindung und längeren Bindungen zu den Basisatomen bzw. *trigonal-prismatische* ML_6-Struktur (h) (z. B. $ZrMe_6^{2-}$, $TaMe_6^-$, VH_6^- (ber.), CrH_6 (ber.), $CrMe_6$ (ber.), $MoMe_6$, WMe_6, MnH_6^+ (ber.))



ML_5 trigonal-bipyramidal (e) | **ML_5** quadratisch pyramidal (f) | **ML_6** oktaedrisch (antiprismatisch) (g) | **ML_6** trigonal-prismatisch (h)

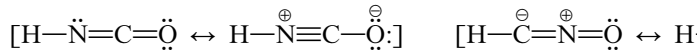
Berechnungen geben im Falle von **ML_5** Hinweise auf *fünf Ladungskonzentrationen* der äußeren Rumpfelektronen sowohl im Falle von (e) als auch (f), und zwar jeweils auf der von den Liganden abgewandten Rumpfseite, sodass also im Falle der trigonalen Bipyramide die beiden axialen Ladungskonzentrationen auf die beiden axialen Liganden weisen, während diese Situation in der quadratischen Pyramide nicht gegeben ist. Hiernach sollte die quadratisch-pyramidale Koordination bei hinreichend großer Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den Ladungskonzentrationen ($F \ll H, Me$) bevorzugt sein (s. oben). Im Falle von **ML_6** berechnen sich bei oktaedrischer Koordination (g) *sechs oktaedrisch ausgerichtete Ladungskonzentrationen,* sodass also jeder Ligand mit einer derartigen Ladung konfrontiert wird, während sich bei trigonal-prismatischer Koordination (h) *fünf trigonal-bipyramidal ausgerichtete Ladungskonzentrationen* ergeben, wobei die Liganden jeweils Plätze über den 6 Flächen des Polyeders, d. h. eine trigonal-prismatische Anordnung einnehmen. Die oktaedrische Koordination ist also hinsichtlich der Ligand-Ladungs-Konzentrationsabstoßung energetisch viel ungünstiger als die trigonal-prismatische Koordination. Trotzdem ist natürlich das Oktaeder (trigonales Antiprisma) wegen der deutlich kleineren Ligand-Ligand Abstoßungen vor dem trigonalen Prisma eindeutig bevorzugt und deshalb auch das häufigste Polyeder für die Koordinationszahl 6. Bei hinreichend großer Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den Ladungskonzentrationen ($F \ll H, Me$) kann aber in Ausnahmefällen auch die trigonal-prismatische Koordination die Bevorzugtere sein (s. oben).

Ungleiche Liganden. Alle bekannten ML_5-Moleküle mit einem *mehrfach gebundenen Liganden* L wie O, S, N (z. B. $CrOF_4$, $MoOF_4$, $WSCl_4$, $MoNF_4^-$) haben quadratisch-pyramidale Strukturen (f) mit axialem L, aber nicht die vom VSEPR-Modell vorhergesagten trigonal-bipyramidalen Strukturen mit äquatorialem L (vgl. z. B. SOF_4). Tatsächlich bedingen mehrfach gebundene Liganden auf der Gegenseite des M-Rumpfes deutlich stärkere Ladungskonzentrationen als die Halogen-Liganden, womit die betreffenden Moleküle näherungsweise mit den pseudo-oktaedrischen $:ZL_5$-Nichtmetallmolekülen (quadratisch-pyramidaler Bau) verglichen werden können. Natürlich ist die Ladungskonzentration in $MLHal_4$-Molekülen auf der M-Rumpfseite gegenüber L deutlich kleiner als jene in $:ZL_5$ mit der Folge, dass die Winkel zwischen axialem und äquatorialem Liganden in ersteren Fällen $> 90°$, in letzteren Fällen $< 90°$ sind.

1.2 Die Isomerie der Moleküle

Wie auf S. 141 bereits angedeutet wurde, versteht man unter **Isomerie** die häufig zu beobachtende Erscheinung, dass zwei Stoffe, die sich in allen (oder wenigstens einigen) Eigenschaften voneinander unterscheiden, *dieselbe Zusammensetzung* (*Summenformel*) *und Molekülgröße* besitzen. Je nach den Ursachen für die unterschiedlichen Eigenschaften der Isomeren unterscheidet man dabei zwischen *Konstitutions-*, *Konfigurations-* und *Konformationsisomerie*, wobei die Konfigurations- und Konformationsisomerie unter dem Oberbegriff *Stereoisomerie* zusammengefasst werden.

Beim Vorliegen von **„Konstitutionsisomerie“** (**„Strukturisomerie“**) haben die Atome der formelgleichen Isomeren nicht überall dieselben Bindungspartner wie am Beispiel der Isocyansäure (a) und der strukturisomeren Knallsäure (b) gezeigt sei (anhand von (a) und (b) wurde die Isomerie durch J. v. Liebig und F. Wöhler im Jahre 1822 entdeckt):



(a) **HNCO** (b) **HCNO**

Konstitutionsisomere weisen mithin eine *unterschiedliche Atomverkettung* (*Atomfolge*) auf. Zur gegenseitigen Überführung von Konstitutionsisomeren müssen Atome oder Atomgruppen umgeordnet, d. h. chemische Bindungen gespalten und neu geknüpft werden, was nur unter Zufuhr von Aktivierungsenergie (S. 188) möglich ist. Die aufzubringende Energie kann

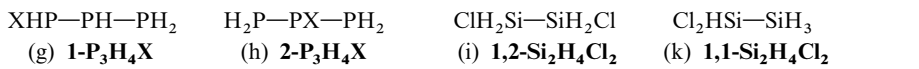
hierbei sehr große Beträge annehmen, sie kann aber ebensogut sehr klein sein (vgl. S. 382). Für die Konstitutionsisomerie gibt es insbesondere in der organischen Chemie (vgl. einschlägige Lehrbücher), der anorganischen Molekülchemie des Siliciums und Phosphors (S. 936, 760) sowie der anorganischen Komplexchemie (S. 1315) zahlreiche Beispiele.

Die Konstitutionsisomerie äußert sich bei den molekularen Elementwasserstoffen, die sich ganz allgemein aus einem mit Wasserstoff abgesättigten Gerüst von miteinander verknüpften gleich- oder ungleichartigen Atomen aufbauen wie im Falle der Molekülpaare Isocyansäure/Knallsäure (a/b) bzw. Ethylalkohol/Dimethylether (c/d) bzw. Tetrasilan/Isotetrasilan (e/f) in einer unterschiedlichen Anordnung der Gerüstatome („*Isomerie des Gerüsts*“):



(c) **C_2H_5OH** (d) **$(CH_3)_2O$** (e) **Si_4H_{10}** (f) ***i*-Si_4H_{10}**

Bei Derivaten der Elementwasserstoffe kann sie darüber hinaus wie im Falle der Molekülpaare 1-Organyltriphosphan/2-Organyltriphosphan (g/h) bzw. 1,2-Dichlordisilan/1,1-Dichlordisilan (i/k) darin bestehen, dass Substituenten X ihre Plätze vertauschen („*Isomerie der Gerüstsubstitution*“):



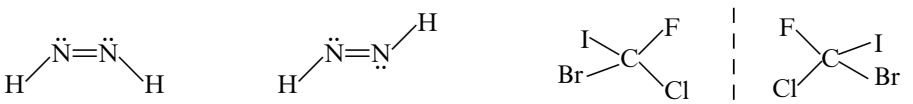
(g) **1-P_3H_4X** (h) **2-P_3H_4X** (i) **1,2-$Si_2H_4Cl_2$** (k) **1,1-$Si_2H_4Cl_2$**

Eine besondere Art von Isomerie der Gerüstsubstitution liegt dann vor, wenn sich wie im Falle der Paare Diimin/Isodiimin (l/m) bzw. Difluordisulfan/Thiothionyldifluorid (n/o) Isomere nur in der Stellung eines Gerüstsubstituenten unterscheiden (vgl. hierzu auch „*Tautomerie*“, S. 383):



(l) **N_2H_2** (m) ***i*-N_2H_2** (n) **S_2F_2** (o) ***i*-S_2F_2**

Bei Vorliegen von **„Stereoisomerie“ („Raumisomerie“)** haben die Atome der isomeren (formelgleichen) Moleküle zwar alle dieselben Bindungspartner, besitzen also die gleiche Konstitution, sind aber räumlich verschieden angeordnet. Stereoisomere weisen mithin bei gleicher Atomfolge *verschiedene räumliche Anordnungen der Atome und Bindungen* auf. Besteht dabei die unterschiedliche räumliche Anordnung wie im Falle von *cis*-Diimin (p) und stereoisomerem *trans*-Diimin (q) in der verschiedenen Raumlage zweier an ein Element oder eine Elementgruppe gebundener Atome oder Atomgruppen, so spricht man speziell auch von „*geometrischer Isomerie*“ (**Diastereomerie**, „*cis-trans-Isomerie*“; Näheres S. 412). Besteht sie nur darin, dass sich die stereoisomeren Moleküle wie im Falle eines mit vier verschiedenen Gruppen (z. B. Halogenen) umgebenen Kohlenstoffs bei gleicher geometrischer Anordnung der Liganden wie Bild (r) und Spiegelbild (s) verhalten und daher nicht zur Deckung gebracht werden können, so spricht man von „*Spiegelbildisomerie*“ (**Enantiomerie** „*Chiralitätsisomerie*“). Spiegelbildisomere (Enantiomere, Chiralitätsisomere, optische Antipoden) zeichnen sich dadurch aus, dass sie „*optisch aktiv*“ sind, d. h. dass sie die Ebene des linear-polarisierten Lichts um den gleichen Betrag einmal nach links und einmal nach rechts drehen (Näheres S. 406).



(p) ***cis*-N_2H_2** (q) ***trans*-N_2H_2** (r) **CBrClFI** (s)

Zur gegenseitigen Überführung von Stereoisomeren müssen Atome oder Atomgruppen aneinander vorbeibewegt oder -gedreht werden, wobei Bindungen nur zum Teil oder überhaupt nicht gespalten werden müssen (s. unten). Sind für den wechselseitigen Übergang von Stereoisomeren hierbei Aktivierungsenergien (S. 188) von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien aufzubringen, so liegt ein Fall der **„Konfigurationsisomerie“** vor. Beispielsweise lässt sich *cis*-N_2H_2 (p) durch Drehen um die N=N-Doppelbindung nur dann in *trans*-N_2H_2 (q) verwandeln, wenn während des Drehvorgangs die π-Bindung unter Energieaufwand

zeitweilig aufgebrochen wird (S. 364). Ist andererseits der wechselseitige Übergang von konstitutionsgleichen Molekülen ohne allzu großen Energieaufwand möglich, so spricht man von **„Konformationsisomerie"**, wobei – wegen der energiebezogenen Abgrenzung – der Übergang von der Konfigurations- zur Konformationsisomerie naturgemäß gleitend ist. Unter den Spezialfällen der Konformationsisomerie seien genannt die „*Rotationsisomerie*" („*Konstellationsisomerie*"), bei der sich die isomeren Moleküle durch Drehung von Atomgruppen um Einfachbindungen ineinander überführen lassen (vgl. innere Molekülrotationen, S. 678), und die „*Inversionsisomerie*" („*Pseudorotationsisomerie*"), bei der die isomeren Moleküle durch Aneinandervorbeischwingen von Atomen und Atomgruppen ineinander übergehen (vgl. Pseudorotationen, S. 672, 782).

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes Bild: Im Sinne des nachfolgenden Schemas lassen sich Isomere (gleiche Summenformel und Molekülgröße) in *Konstitutionsisomere* (unterschiedliche Atomfolge) und *Stereoisomere* (gleiche Atomfolge, unterschiedliche Atomlagen) einteilen. Bei den Stereoisomeren kann man wiederum *Diastereomere* (keine Bild/Spiegelbild-Beziehung) und *Enantiomere* (Bild/Spiegelbild-Beziehung) unterscheiden, wobei in beiden Fällen sowohl *Konfigurationsisomere* (hohe Isomerisierungsbarrieren) als auch *Konformationsisomere* (kleine Isomerisierungsbarrieren) beobachtet werden.

Isomere
- *Konstitutionsisomere*
- *Stereoisomere*
  - Diastereomere
    - Konfigurationsisomere
    - Konformationsisomere
  - Enantiomere
    - Konfigurationsisomere

2 Bindungsmodelle der Moleküle[5]
Die chemische Bindung, Teil II[6]

2.1 Die Atomorbitale (AO)[5]

Wie in einem früheren Kapitel (Bau der Elektronenhülle, S. 90) besprochen wurde, verteilen sich die Atomelektronen der bisher bekannten Elemente in gesetzmäßiger Weise auf sieben *räumliche Schalen* der Hauptquantenzahlen $n = 1$ bis 7 und besetzen innerhalb dieser Schalen

[5] **Literatur.** H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball: „*Quantum Chemistry*", Wiley, London 1960; J.W. Linnett: „*Wave Mechanics and Valency*", Wiley, New York 1960; J.C. Slater: „*Quantum Theory of Atomic Structure*", McGraw-Hill, New York 1960; L. Harris, A.L. Loeb: „*Einführung in die Wellenmechanik*", McGraw-Hill, New York 1963; R.M. Hochstrasser: „*Das Verhalten von Elektronen in Atomen*", Benjamin, New York 1964; C.J. Ballhausen, H.B. Gray: „*Molecular Orbital Theory*", Benjamin, New York 1965; M.W. Hanna: „*Quantenmechanik in der Chemie*", Steinkopff, Darmstadt 1975; H. Preuss: „*Quantenchemie für Chemiker*", Verlag Chemie, Weinheim 1972; L. Pauling, (Übersetzer: H. Noller): „*Die Natur der chemischen Bindung*", Verlag Chemie, Weinheim 1968; E. Heilbronner, H. Bock: „Das HMO-Modell und seine Anwendung", 3 Bände, Verlag Chemie, Weinheim 1968–70; F.L. Pilar: „*Elementary Quantum Chemistry*", McGraw Hill, New York 1968; C.A. Coulson (Übersetzer: F. Wille): „*Die chemische Bindung*", Hirzel, Stuttgart 1969; R. MacWeeny: „*Coulson's Valence*", University Press, Oxford 1979; J.M. Anderson: „*Introduction to Quantum Chemistry*", Benjamin, New York 1969; W.M. Tatewski: „*Quantenmechanik und Theorie des Molekülbaus*", Verlag Chemie, Weinheim 1969; P.W. Atkins: „*Molecular Quantum Mechanics*", 2 Bände, Clarendon Press, Oxford 1970; H.F. Schäfer: „*The Electronic Structure of Atoms and Molecules*", Addison-Wesley, Reading 1972; H.B. Gray (Übersetzer: E. Riedel): „*Elektronen und chemische Bindung*", de Gruyter, Berlin 1973; J. Barrett (Übersetzer: M. Ziegler): „*Die Struktur der Atome und Moleküle*", Verlag Chemie, Weinheim 1973; I.N. Levine: „*Quantum Chemistry*", Allyn and Bacon, Boston 1975; W. Kutzelnigg: „*Einführung in die Theoretische Chemie*", Band I (Quantenmechanische Grundlagen) und Band II (Die chemische Bindung) Verlag Chemie, Weinheim 1975/1978; Z.B. Maksic (Hrsg.): „*Theoretical Models of Chemical Bonding*", Springer, Berlin 1990; T.M. Klapötke, A. Schulz: „*Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*", Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996; F. Fässler, A. Savin: „*Chemische Bindung anschaulich: die Elektronenlokalisierungs-Funktion*", Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 110–120; P. Pyykkö: „*Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry*", Chem. Rev. **97** (1997) 557–636; F.A. Cotton, D.G. Nogera: „*The Whole Story of the Two Electron Bond with the δ Bond as a Paradigm*", Acc. Chem. Res. **33** (2000) 483–490; R. v. Schleyer (Hrsg.): „*Delocalisation – Pi and Sigma*", Chem. Rev. **205** (2005) 3433–3947.

[6] **Teil I**: S. 112; **Teil III**: S. 1314.

s-, p-, d- und f-Atomorbitale. Für jede Schale existiert dabei ein s-Orbital. Ferner weisen Schalen der Hauptquantenzahl $n > 1$ drei p-Schalen, der Hauptquantenzahl $n > 2$ zusätzlich fünf d- und Schalen der Hauptquantenzahl $n > 3$ darüber hinaus sieben f-Atomorbitale auf. Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen.

Man nahm zunächst an, dass die Elektronen in den erwähnten Schalen planetengleich auf gegebenen Kreisbahnen (Niels Bohr, 1913) bzw. Ellipsenbahnen (Arnold Sommerfeld, 1915) den Kern umrunden würden. Dieses anschauliche Atommodell konnte jedoch mit Ausnahme der Spektren von Atomen mit nur einem Elektron in der äußeren Schale (z. B. H, He^+, Li^{++}, Li, Na, K) nichts erklären und stand zudem mit naturwissenschaftlichen Tatsachen in Widerspruch. Man ist deshalb von dem Bohr'schen bzw. Bohr-Sommerfeld'schen Elektronenbahn-Modell („*Orbit-Modell*") wieder abgekommen.

Eine kleine Überlegung möge auf einen der Widersprüche des Bohr'schen Modells aufmerksam machen: Das nach Art eines Sonnenplaneten um den positiven Atomkern, also in einem elektrischen Felde kreisende negative Elektron muss, wie die klassische Physik lehrt, Energie ausstrahlen. Infolge dieses Energieverlustes müssten sich die Umlauffrequenzen und damit die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichts kontinuierlich ändern, bis das Elektron schließlich in den Atomkern stürzte. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der Erfahrung, wonach einerseits statt eines kontinuierlichen Spektrums nur Licht ganz bestimmter Frequenzen ausgestrahlt wird (vgl. Atomspektren), andererseits für jedes Atom ein strahlungsloser Grundzustand existiert, bei dem die Elektronen offenbar nicht in den Kern gefallen sind. Dieser Diskrepanz mit der klassischen Physik begegnete Bohr durch die Aufstellung zweier ad hoc-Postulate: 1. Existenz stationärer Zustände; 2. Frequenzbedingung (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Heute bedient man sich zur Erklärung des Baus der Elektronenhülle von Atomen (bzw. auch Molekülen, vgl. S. 343) eines weniger anschaulichen, aber dafür bisher in jeder Hinsicht befriedigenden „*Orbital-Modells*", dessen Grundlage die von Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und Paul Adrien Dirac um 1925 entwickelte **„Quantenmechanik"** (**„Wellenmechanik"**) bildet. Einige Grundbegriffe des Modells seien nachfolgend anhand des besonders einfach gebauten Wasserstoffatoms erarbeitet.

2.1.1 Das Wasserstoffatom

Nähert man einem Proton ein Elektron aus unendlicher Entfernung, so gibt das System Proton/Elektron als Folge der elektrostatischen Coulombanziehung der Elementarteilchen potentielle Energie (Lageenergie) E_{pot} ab. Allerdings wird hiervon nur ein bestimmter Energieanteil E nach außen hin frei, da sich die gewonnene potentielle Energie teilweise in kinetische Energie (Bewegungsenergie) E_{kin} des Systems verwandelt (vgl. Fig. 97)[7]. Nun lässt sich quantenmechanisch (im Gedankenexperiment) berechnen, dass mit zunehmender Annäherung des Elektrons an den Wasserstoffkern zunächst die potentielle Energie rascher abnimmt, als die kinetische Energie zunimmt (Fig. 97), sodass also insgesamt Energie frei wird ($E = E_{pot} + E_{kin}$ = negativ), was einer Stabilisierung des Systems entspricht. Im weiteren Verlauf der Elektronenannäherung wird aber dann umgekehrt weniger potentielle Energie gewonnen, als kinetische Energie verbraucht wird (Fig. 97), sodass die Annäherung nunmehr mit einer Energieaufnahme verbunden ist ($E = E_{pot} + E_{kin}$ = positiv), was einer Destabilisierung des Systems entspricht. Somit durchläuft die Kurve für E bei bestimmten – weiter unten noch zu erläuterndem – „Abstand" Proton/Elektron ein Minimum (Fig. 97) und die Stabilität des Systems Proton/Elektron ein Maximum. Es existiert offensichtlich ein stabiler Grundzustand des Wasserstoffatoms, in welchem sich das Elektron dem Proton noch nicht vollständig genähert hat. Dieser Zustand ist zudem dadurch ausgezeichnet, dass die bei seiner Bildung gewonnene potentielle Energie (-27.190 eV) gerade zur Hälfte

[7] Man vergleiche etwa ein schwingendes Pendel, bei welchem während des Schwingvorganges die potentielle Energie vollständig in kinetische Energie übergeht, diese dann wieder in potentielle usw.

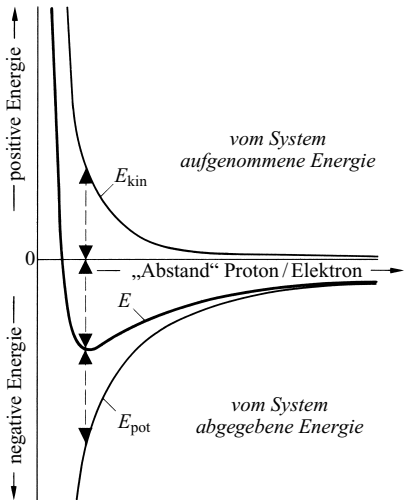


Fig. 97 Veranschaulichung des Verlaufs der kinetischen Energie E_{kin}, potentiellen Energie E_{pot} und Gesamtenergie $E = E_{kin} + E_{pot}$ beim Vereinigen eines Elektrons mit einem Proton (bezüglich des „Abstands“ Proton/Elektron vgl. Text); die *abgegebenen* Energie wird *stufenweise* und nicht kontinuierlich frei.

(-13.595 eV) freigesetzt und zur anderen Hälfte in kinetische Elektronenenergie umgewandelt wurde (vgl. Fig. 97):

$$\boxed{-E = E_{kin} = -\tfrac{1}{2} E_{pot}} \qquad (1)$$

Die als **„Virialtheorem“** („*Virialsatz*“) bekannte Beziehung (1) gilt ganz allgemein für Systeme mit Coulomb-Wechselwirkungen. Fügt man hiernach Atomkerne und Elektronen zu Atomen (bzw. Molekülen, S. 343f) im Grund- oder angeregten Zustand zusammen, so entspricht die nach außen abgegebene Energie ($-E$) immer exakt der vom atomaren (bzw. molekularen) System aufgenommenen kinetischen Energie ($+E_{kin}$) bzw. der Hälfte der vom System abgegebenen potentiellen Energie ($-E_{pot}$). Da sich in den Atomen (und Molekülen) hauptsächlich die leichten Elektronen und nicht die vergleichsweise schweren Atomkerne bewegen, ist die vom System aufgenommene kinetische Energie praktisch gleich der Elektronenbewegungsenergie.

Man kann sich nun fragen, in welcher Weise sich die Elektronen in den Atomen bewegen. Nach den älteren atomistischen Vorstellungen sollte etwa das Elektron des Wasserstoffatoms im Grundzustand den Kern auf einer Kreisbahn im Abstand von 0.529167 Å (= „*Bohr'scher Radius*“ r_B) mit einer Geschwindigkeit von 2.187×10^6 m/s[8] ca. 10^{15}mal pro Sekunde umrunden. Tatsächlich hat man sich nach dem neuen, heute allgemein akzeptierten Atommodell jedoch vorzustellen, dass sich das Wasserstoffelektron im gesamten, den Wasserstoffkern umgebenden Raum auf experimentell und mathematisch nicht erfassbaren Bahnen bewegt[9]. Somit kann über die Bahn des Wasserstoffelektrons nichts bestimmtes ausgesagt werden. Es lässt sich jedoch exakt angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron bei seinem raschen Flug einen bestimmten Punkt im Abstand r vom Atomkern erreicht oder – gleichbedeutend – mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Elektron in einem kleinen Volumenelement im Abstand r aufhält. Die im folgenden Unterkapitel näher zu besprechende „*Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit*“ ergibt sich dabei als Quadrat (ψ^2) so genannter „*Wellenfunktionen*“ ψ des Wasserstoffelektrons, die in einem anschließenden Unterkapitel (S. 334) behandelt werden sollen.

[8] Die **Elektronengeschwindigkeit** v folgt aus der Beziehung $E_{kin} = m_e v^2/2$ mit $E_{kin} = 13.595\,\text{eV} = 21.7834 \times 10^{-19}$ J (s. o.) und $m_e = 9.1095 \times 10^{-31}$ kg zu: $v = \sqrt{2 \cdot E_{kin}/m_e} = \sqrt{[2 \times (21.7834 \times 10^{-19}/9.1095 \times 10^{-31})]} = 2.1869 \times 10^6$ m/s.

[9] Das Elektron gleicht hier in mancher (wenn auch nicht in jeder) Beziehung einer Mücke, die eine kugelförmige Lichtquelle umschwirrt.

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Wasserstoffelektrons

Volumenbezogene Elektronendichte. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines 1s-Wasserstoffatomelektrons (s-„*Elektronendichte*“ ψ_{1s}^2) ist durch die Beziehung

$$\psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi} \cdot e^{-2r} \tag{2}$$

(r = Abstand des Elektrons vom Wasserstoffkern in atomaren Einheiten $r_B = 0.529167\,\text{Å}$) gegeben. Wie aus einer graphischen Darstellung dieser Funktion (Fig. 98b) unmittelbar folgt, nimmt die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit mit wachsendem r radialsymmetrisch zunächst rasch, dann zunehmend langsamer ab. Die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Elektron in einem kleinen Volumenelement $dV = dx\,dy\,dz$ im Abstand r vom Wasserstoffkern vorzufinden, ist gleich $\psi_{1s}^2\,dV$. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Summe aller Volumenteile anzutreffen, ist naturgemäß gleich 1 ($\int \psi_{1s}^2\,dV = 1$).

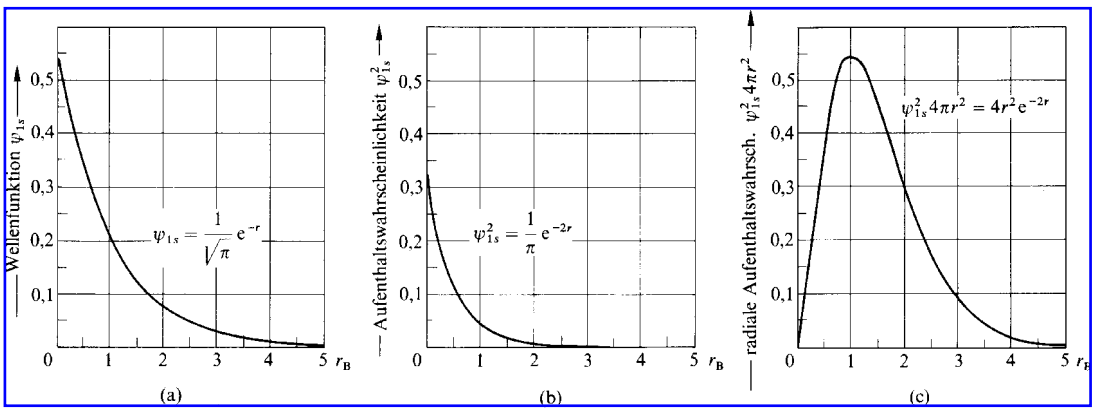


Fig. 98 1s-Orbital des Wasserstoffatoms: Graphische Darstellung (a) der *Wellenfunktion* ψ_{1s}, (b) ihres Quadrates ψ_{1s}^2 (Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumenelement), (c) ihres mit $4\pi r^2$ multiplizierten Quadrats (Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Kugelschale).

Die Größe $\psi_{1s}^2\,dV$ kann auch als *durchschnittliche* „*Elektronendichte*“ und die mit der Elektronenladung e multiplizierte Größe $\psi_{1s}^2\,dV$ auch als *mittlere* „*Ladungsdichte*“ im betreffenden Volumenelement dV in einer großen Anzahl von Wasserstoffatomen interpretiert und wie in Fig. 99a als „*Elektronenladungswolke*“ („verschmiertes“ Elektron) veranschaulicht werden (die Dichte der Punktierung entspricht in dieser Figur der jeweiligen Elektronendichte)[10]. Die *sphärische Gestalt der* 1s-*Elektronenladungswolke* des Wasserstoffatoms kommt dabei besonders gut durch die in Fig. 99b gewählte Darstellungsweise zum Ausdruck (wiedergegeben ist eine Fläche gleichen ψ_{1s}^2-Wertes). Aus der Dichteverteilung des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms ergibt sich unter Zuhilfenahme des Coulomb'schen Gesetzes in einfacher Weise die potentielle Energie und damit auch (vgl. Virial-Theorem) die kinetische sowie gesamte Energie des Systems Proton/Elektron.

Wegen der starken Abnahme der Elektronendichte bereits in nächster Nähe des Protons erscheint das Wasserstoffatom als kugelförmiges Teilchen sehr kleiner, endlicher Ausdehnung

[10] Die Elektronendichte von freien und gebundenen Atomen spielt in der **Röntgenstrukturanalyse** (S. 128) eine wichtige Rolle; die von Brill, Grimm, Herrmann und Peters 1939 erstmals eingeführte und seitdem intensiv ausgebaute „*Fourier-Analyse*“ von Kristallstrukturen liefert aus den absoluten Röntgenintensitäten bei der Beugung der Röntgenstrahlen an den Elektronen des Kristalls die Elektronendichte an jedem Punkt des Kristalls.

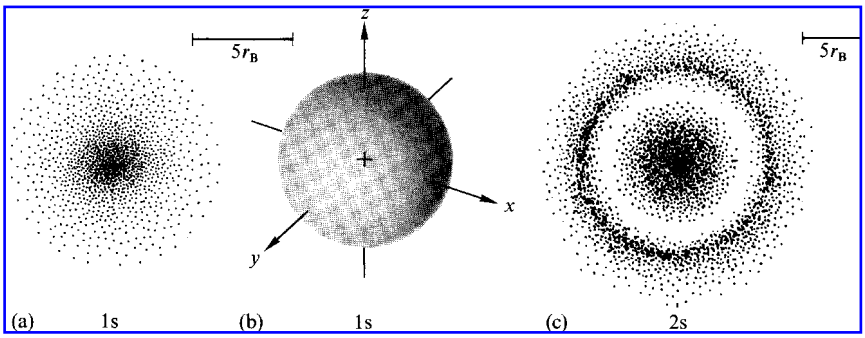


Fig. 99 (a) Bildliche Darstellung der Dichte des 1s-Wasserstoffelektrons (Elektronendichte). – (b) Gestalt des kugelsymmetrischen 1s-Orbitals des Wasserstoffatoms (das positive – und gegebenenfalls negative – Zeichen im Orbital stellt keine Ladung dar, sondern bezieht sich auf das Vorzeichen von ψ im betreffenden Raumteil). – (c) Bildliche Wiedergabe der Dichte des 2s-Wasserstoffelektrons.

(„*Kugelmodell*“ des Wasserstoffatoms zum Unterschied vom Bohrschen „*Scheibchenmodell*“). Tatsächlich hält sich das 1s-Elektron des Wasserstoffatoms zu 99% innerhalb einer Kugel mit dem Radius von 4.2 atomaren Einheiten (2.2 Å) auf (vgl. Fig. 99b; die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Elektron aufzufinden, verschwindet erst im Unendlichen).

Da sich das Wasserstoffelektron im gesamten, den Atomkern umgebenden Raum aufhält, kann man natürlich nicht von einem bestimmten Abstand Proton/Elektron sprechen. Der weiter oben benutzte Begriff „Abstand“ (in Gänsefüßchen) ist somit als durchschnittlicher Elektronenabstand zu interpretieren. In analoger Weise veranschaulichen die in Fig. 97 wiedergegebenen Kurven für E_{pot} und E_{kin} nur Kurven durchschnittlicher Energie („Erwartungswerte“ der Energie) des 1s-Waserstoffelektrons, dem ja entsprechend seinem mehr oder minder großen Abstand vom Kern eine mehr oder minder kleine potentielle bzw. mehr oder minder große kinetische Energie zukommt. Die Fig. 97 bringt somit zum Ausdruck, dass sich mit abnehmendem mittleren „Abstand“ (also mit kleiner werdendem „Aufenthaltsraum“) des 1s-Wasserstoffelektrons dessen kinetische Energie vergrößert und dessen potentielle Energie verkleinert.

Dieser allgemein für Atom- und Molekülelektronen gültige Sachverhalt folgt direkt aus einem von Werner Heisenberg im Jahre 1927 aufgefundenen Prinzip, wonach es unmöglich ist, gleichzeitig sowohl den durch die Koordinaten x, y und z festgelegten Ort eines Teilchens (etwa eines Elektrons) als auch die x-, y- und z-Komponente des Teilchenimpulses $p = m \cdot v$ (m = Masse, v = Geschwindigkeit des Teilchens) mit absoluter Genauigkeit zu kennen. Vielmehr kann das Produkt aus der Unschärfe des Teilchenortes (Δx, Δy, Δz) und der Unschärfe des Teilchenimpulses (Δp_x, Δp_y, Δp_z) nie kleiner als das durch 4π dividierte Plancksche Wirkungsquantum $h = 6.626176 \times 10^{-34}$ J · s sein, z. B.:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant h/4\pi \tag{3}$$

(**„Heisenberg'sche Unschärferelation“**). Eine genaue Kenntnis des Orts eines Atomelektrons (Δx sehr klein) bedingt somit eine entsprechend vage Kenntnis des Impulses (bzw. der Geschwindigkeit) des Teilchens und umgekehrt. In Übereinstimmung mit der Heisenberg'schen Unschärferelation muss also eine Verkleinerung des Elektronenaufenthaltsraums, d. h. eine Verkleinerung der Ortsunschärfe des Elektrons zu einer Vergrößerung der Impulsunschärfe führen. Folglich werden große Elektronenimpulse wahrscheinlicher, was der Zunahme der kinetischen Energie entspricht.

Die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Wasserstoffelektron in einer Kugelschale $dV_r = 4\pi r^2 dr$ des Radius r und der verschwindenden Dicke dr aufzufinden, beträgt $\psi_{1s}^2\, dV_r = \psi_{1s}^2\, 4\pi r^2\, dr$. Die „*radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit*“ („*radiale Elektronendichte*“) des 1s-Elektrons ergibt sich demnach zu $\psi_{1s}^2\, 4\pi r^2$. Sie nimmt, wie aus der graphischen Darstellung dieser Funktion unmittelbar folgt (Fig. 98c), mit wachsendem Abstand r vom Wasserstoffatomkern erst rasch zu, dann wieder ab. Das Maximum der Elektronendichte liegt genau beim Radius r_B der alten Bohr'schen Elektronengrundbahn. Während sich aber das Elektron nach der

Bohr'schen Vorstellung ausschließlich auf einer Kreisbahn im Abstand r_B aufhält, ist das Elektron nach den neuen atomistischen Vorstellungen auch auf Schalen kleineren und größeren Durchmessers anzutreffen, allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit.

Der Sachverhalt, dass die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 1s-Wasserstoffelektrons zum Unterschied von der volumenelementbezogenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Wahrscheinlichkeitsmaximum aufweist, ist in Fig. 100, welche einen in lauter gleich große Volumenelemente eingeteilten Querschnitt durch das Wasserstoffatom wiedergibt, veranschaulicht. Die Dichte der Punktierung entspricht hierbei der Elektronendichte im betreffenden Volumenelement. Sie nimmt forderungsgemäß (2) mit zunehmendem Abstand vom Atommittelpunkt ab. Demgegenüber durchläuft die Elektronendichte pro Kugelschalenring ein Maximum (1. Schale: 8, 2. Schale: 18, 3. Schale: 20, 4. Schale 14 Punkte).

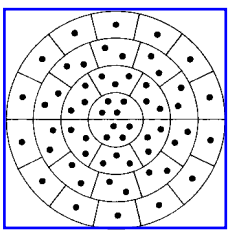


Fig. 100 Veranschaulichung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit und pro Kugelschale.

Atomorbitale als Elektronenaufenthaltsraum. Ganz allgemein kommt dem Elektron in den verschiedenen ***n*s-Orbitalen** (exakter: „**A**tom**o**rbitalen" **AO**) des Wasserstoffatoms (n = Hauptquantenzahl) eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung zu, d. h. die Elektronendichte ist in Zonen gleichen Abstands r vom Kern jeweils gleich (sphärische Gestalt der ns-Elektronenladungswolken). Zum Unterschied vom Wasserstoffelektron im 1s-Grundzustand ($n = 1$) enthält die Dichteverteilung eines ns-Elektrons im angeregten Wasserstoff ($n > 1$) jedoch jeweils $n - 1$ Kugelschalen, auf denen die Elektronendichte gleich null ist („*Knotenflächen*", s. hierzu folgendes Unterkapitel).

So nimmt etwa die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ_{2s}^2 des 2s-Wasserstoffelektrons mit zunehmendem Abstand r vom Proton zunächst rasch bis auf den Wert null (beim Abstand $2r_B$) ab, dann rasch zu und schließlich wieder ab (Fig. 98c). Die radiale Elektronendichte $\psi_{2s}^2 4\pi r^2$ des 2s-Wasserstoffelektrons (Fig. 101a) weist zwei Maxima – ein kleines inneres und ein größeres äußeres – auf (zwischen den Maxima geht – wie erwähnt – die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Abstand $2r_B$ auf null zurück). Der Radius des äußeren Dichtemaximums ist dabei etwas größer als der Radius der von Bohr für $n = 2$ berechneten Kreisbahn ($4r_B$). Innerhalb des Bereichs geringer Elektronendichte beträgt die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nur 5.4 %, außerhalb 94.6 %. Ganz allgemein weist die radiale Dichte eines ns-Elektrons n – von innen nach außen wachsende – Maxima auf (vgl. Fig. 98c, 101a, 104a), zwischen denen $n - 1$ Nullstellen liegen. Dabei hält sich das Elektron im Wesentlichen außerhalb des äußersten Minimums auf.

Zum Unterschied von der kugelsymmetrischen Dichteverteilung des Wasserstoffelektrons in den verschiedenen ns-Zuständen weist das Elektron in jedem der drei möglichen ***n*p-Orbitale** einer bestimmten Hauptschale $n > 1$ des angeregten Wasserstoffatoms nur eine axialsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung auf. Die *Gestalt der drei* 2p-*Elektronenladungswolken* gleicht dabei Hantelformen, die nach den drei Raumkoordinaten x, y bzw. z ausgerichtet sind und daher als p_x-, p_y- bzw. p_z-Orbital bezeichnet werden (Fig. 102). Die Elektronenwahrscheinlichkeitsverteilung ist in allen Hantelhälften der drei np-Zustände gleich. Das Ma-

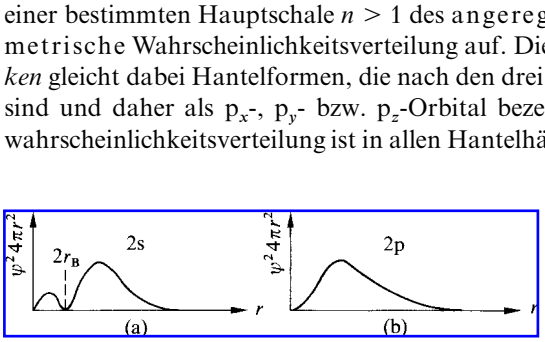


Fig. 101 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a) eines 2s-, (b) eines 2p-Elektrons (bezüglich der p-Elektronendichte vgl. Text).

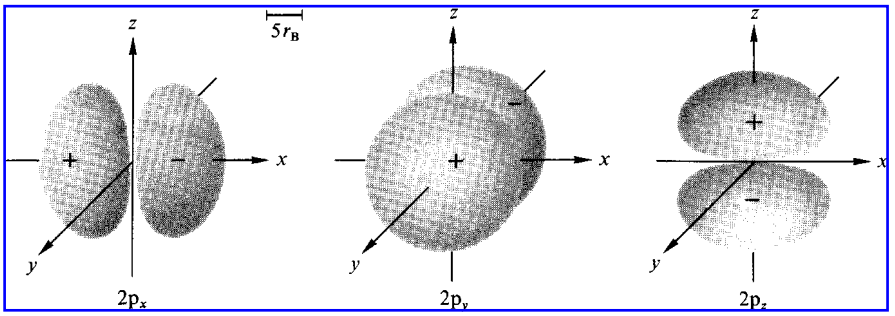


Fig. 102 Gestalt der drei axialsymmetrischen 2p-Orbitale (der 2p-Elektronenladungswolken) des Wasserstoffatoms (vgl. das bei Fig. 98b Gesagte).

ximum der volumenelementbezogenen $2p_x$-, $2p_y$- bzw. $2p_z$-Elektronendichte liegt auf der betreffenden x-, y- bzw. z-Symmetrieachse beiderseits des Wasserstoffkerns im gleichen Abstand (im Falle des 2p-Elektrons bei ca. ± 5 atomaren Einheiten ≈ 2.6 Å). Ausgehend hiervon verringert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach allen Richtungen unter Wahrung der Axialsymmetrie (jedoch nicht der Kugelsymmetrie).

Ähnlich wie im Falle des Wasserstoffelektrons in ns-Zuständen weist auch die Dichteverteilung des Elektrons in einem np_x-, np_y- bzw. np_z-Wasserstoffatomzustand $n-1$ Knotenflächen auf. Eine dieser Knotenflächen ist allerdings eben und verläuft zu der im Orbital-Index angegebenen Achse senkrecht durch den Atommittelpunkt; $n-2$ Knotenflächen (also null im Falle der 2p-, eine im Falle der 3p-Orbitale usw.) liegen wie im Falle der ns-Zustände ($n > 1$) konzentrisch zum Atommittelpunkt (vgl. z. B. Fig. 101b, 104b, 105).

Wegen der axialsymmetrischen Wahrscheinlichkeitsverteilung eines p-Elektrons ist die Elektronendichte auf Kugelschalen mit dem Radius r nicht an allen Orten gleich groß. Nun kommt aber einem Wasserstoffelektron im p_x-, p_y- sowie p_z-Atomorbital einer bestimmten Hauptquantenzahl jeweils gleiche Energie zu. Es besetzt demzufolge die drei „energieentarteten" p-Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Da bei der Addition der Dichteverteilung $\psi^2_{p_x} + \psi^2_{p_y} + \psi^2_{p_z}$ des Wasserstoffelektrons im p_x-, p_y- und p_z-Zustand eine sphärische Gesamtelektronendichteverteilung resultiert, erscheint auch ein angeregtes Wasserstoffatom mit einem np-Elektron als kugelförmiges Teilchen.

Von den fünf möglichen ***n*d-Orbitalen** einer bestimmten Hauptschale $n > 2$ des angeregten Wasserstoffatoms haben vier d-Orbitale (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$) eine rosettenförmige Gestalt, während ein d-Orbital (d_{z^2}) einem hantelförmigen Gebilde gleicht, das von einem ringförmigen Wulst umgeben ist. Zur *Gestalt der fünf* 3d-*Elektronenladungswolken* vgl. Fig. 103[11]. Die Elektronenwahrscheinlichkeitsverteilung ist in allen Rosettenteilen der Orbitale gleichartig und z. B. im Falle der 3d-Orbitale mit der Dichteverteilung der 2p-Orbitale vergleichbar. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des d_{z^2}-Elektrons ist bezüglich der z-Achse axialsymmetrisch.

Wie im Falle des Wasserstoffelektrons in ns- und np-Zuständen weist die Dichteverteilung des Elektrons in einem nd-Wasserstoffatomzustand wiederum $n-1$ Knotenflächen auf. Zwei dieser Knotenflächen sind im Falle des d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitals eben und verlaufen zu den im Orbital-Index genannten Achsen jeweils senkrecht durch den Atomkern. Auch das $d_{x^2-y^2}$-Orbital besitzt zwei durch den Kern verlaufende, jedoch auf der Winkelhalbierenden der x- und y-Achse senkrecht stehende Knotenebenen, während die entsprechenden beiden Knotenflächen des d_{z^2}-Orbitals nicht mehr eben sind, sondern zwei

[11] Die andersartige Form des d_{z^2}-Orbitals im Vergleich mit dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital rührt daher, dass man die dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital (Rosette längs der x- und y-Achse) entsprechenden zwei Orbitale $d_{y^2-z^2}$ (Rosetten längs der y- und z-Achse) und $d_{x^2-z^2}$ (Rosette längs der x- und z-Achse) aus mathematischen Gründen kombiniert. Prinzipiell ließen sich die d-Orbitale auch in anderer Form repräsentieren, doch haben sich die in Fig. 103 dargestellten Gestalten allgemein eingebürgert.

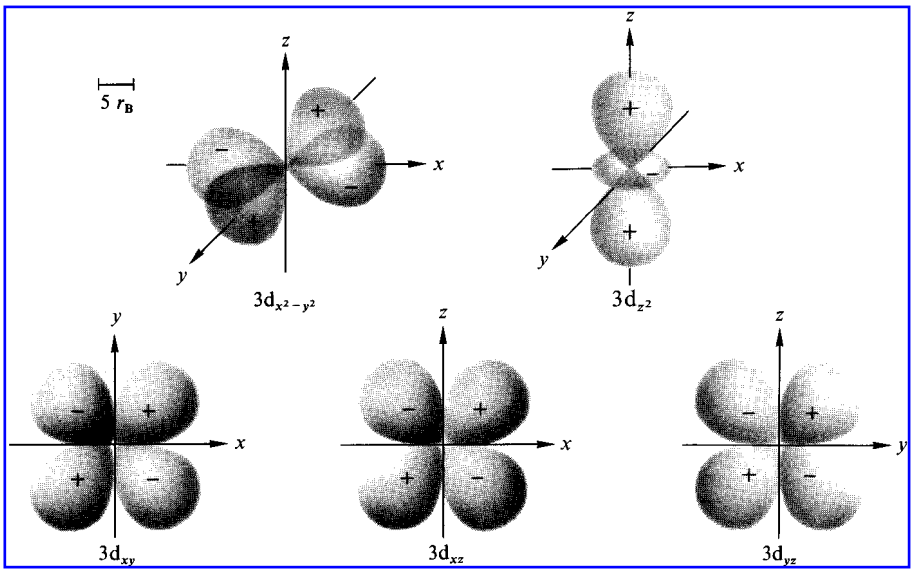


Fig. 103 Gestalt der fünf 3d-Orbitale (der 3d-Elektronenladungswolken) des Wasserstoffatoms (vgl. das bei Fig. 98b Gesagte).

Kegelmäntel bilden, an deren gemeinsamer Spitze sich der Atomkern befindet. Zusätzlich zu den erwähnten Knotenflächen liegen $n-3$ Knotenflächen (also null im Falle der 3d-, eine im Falle der 4d-Orbitale usw.) konzentrisch zum Atommittelpunkt (vgl. z. B. Fig. 104c).

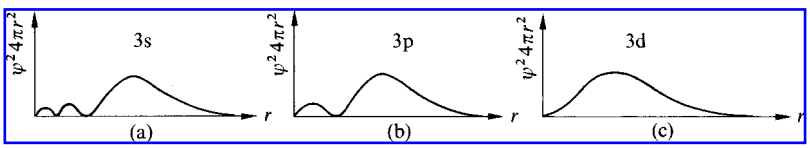


Fig. 104 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a) eines 3s-, (b) eines 3p- und (c) eines 3d-Elektrons.

Wie im Falle der p-Elektronen ändert sich auch im Falle der d-Elektronen die Dichte im Abstand r vom Kern von Ort zu Ort. Da jedoch einem Elektron in jedem d-Orbital eines Wasserstoffatoms gleiche Energie zukommt, hält es sich in den fünf d-Orbitalen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Wieder resultiert bei der Addition der Elektronendichten der fünf d-Orbitale einer bestimmten Hauptquantenzahl eine sphärische Gesamtelektronendichteverteilung. Infolgedessen erscheint auch ein angeregtes Wasserstoffatom mit einem nd-Elektron als kugelförmiges Teilchen.

Wellenfunktionen des Wasserstoffelektrons

Wellencharakter des Elektrons. Nach dem auf S. 100 Besprochenen kommt einem Elektron sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter zu. Während sich nun die durch das Quadrat von ψ gegebene Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ^2 anschaulich deuten lässt, wenn man das Atom- (bzw. Molekül-)Elektron als Teilchen behandelt (s. oben), geht man zur Deutung der Funktion ψ besser vom Wellencharakter des Elektrons aus.

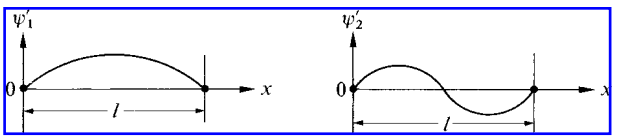
Um einen kleinen Anhaltspunkt für die Richtung der Gedankengänge zu geben, sei ein Beispiel erläutert, das mit dem hier zu behandelnden Problem in einem gewissen Zusammenhang steht. Regt man eine, an zwei Stellen eingespannte Saite zu einer stehenden Welle an, so schwingt diese Saite (Energie-

verluste durch Reibung seien ausgeschlossen) unendlich lange im gleichen Rhythmus weiter. Stehende Wellen („*stationäre Schwingungen*“) solcher Art sind bei gegebener Saitenlänge l jedoch nur mit ganz bestimmten Frequenzen möglich. Die Wellenlängen λ_n besitzen bekanntlich die Werte $2\,l/n$ (also $2\,l$, l, $2/3\,l$, $1/2\,l$, $2/5\,l$, $1/3\,l$ usw.) entsprechend der Grundschwingung ($n = 1$) und den verschiedenen Oberschwingungen ($n = 2, 3, 4, 5, 6$, usw.) des betrachteten Systems. Je nachdem die Saite mit der einen oder anderen Frequenz schwingt, kommt ihm als schwingendes System ein bestimmter Energieinhalt zu. Um das System in die einzelnen Schwingungszustände zu überführen, müssen bestimmte „*Energie-Quanten*“ zu- oder abgeführt werden.

Die Schwingungsamplitude ψ' in einer Entfernung x von der Einspannung der Saite ist (im Zeitpunkt maximaler Saitenauslenkung) durch die Wellenfunktion

$$\psi' \sim \sin(180\,nx)$$

gegeben (x in l-Einheiten gemessen: x läuft also von 0 bis 1). Wie aus der graphischen Darstellung der für die Grundschwingung ($n = 1$) und die 1. Oberschwingung ($n = 2$) gültigen Funktionen $\psi'_1 \sim \sin(180\,x)$ und $\psi'_2 \sim \sin(360\,x)$ hervorgeht:



weist erstere Funktion im ganzen x-Bereich nur positive Werte, letztere Funktion im Bereich $x < 0.5$ positive und im Bereich $x > 0.5$ negative Schwingungsamplituden auf. Abgesehen von den Stellen, an denen die Saite eingespannt ist, wird im Falle von ψ'_1 (Grundschwingung) keine, im Falle von ψ'_2 eine Nullstelle („*Knotenpunkt*“) bei $x = 0.5$ aufgefunden (die 2., 3., 4. Oberschwingung usw. weist 2, 3, 4 Knotenpunkte usw. auf).

Analoges wie für die Schwingungszustände der Saite als eines eindimensionalen Schwingungssystems (vgl. Kleingedrucktes) gilt für die Schwingungszustände einer eingespannten Metallplatte als eines zweidimensionalen Schwingungssystems. Damit ähneln die eindimensionale Saite und die schwingende zweidimensionale Metallplatte der dreidimensionalen Elektronenhülle des Wasserstoffatoms, die ebenfalls durch bestimmte Energiequanten in ganz bestimmte Energiezustände (Schwingungszustände) gebracht werden kann. Wie bei der schwingenden Saite und der schwingenden Platte lässt sich auch im Falle der „negativen Elektrizität“ des Wasserstoffatoms eine stationäre „Grundschwingung“ und eine stationäre 1., 2., 3 usw. Oberschwingung unterscheiden. Den (schwingungsfreien) Knotenpunkten der eindimensionalen und den schwingungsfreien Knotenlinien der zweidimensionalen Schwingungen entsprechen dabei schwingungsfreie Knotenflächen der dreidimensionalen Schwingungen (Knotenzahl bei der Grundschwingung = 0, bei der 1. Oberschwingung = 1, bei der 2. Oberschwingung = 2 usw.). Jeder Schwingungszustand des Wasserstoffelektrons lässt sich durch eine „*Wellenfunktion*“ („*Orbital*“, exakter: „**A**tom**o**rbital“ **AO**) ψ mathematisch erfassen. Sie hat an jedem Punkt des Wasserstoffatoms einen bestimmten endlichen, als Schwingungsamplitude deutbaren positiven oder – gegebenenfalls – negativen oder – an Stellen einer Knotenfläche – verschwindenden Wert, dessen stets positives Quadrat die weiter oben besprochene Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wasserstoffelektrons am betreffenden Punkt ergibt.

Atomorbitale als Wellenfunktion. Die Wellenfunktion des Wasserstoffelektrons im Zustand der „Grundschwingung“ (1s-Zustand; keine Knotenfläche) lautet:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r} \tag{4}$$

(r = Abstand des Elektrons vom Wasserstoffkern in atomaren Einheiten r_B). Sie ist in Fig. 98a (S. 330) graphisch dargestellt. Die sphärische Symmetrie der Funktion (4) kommt besonders gut in der Darstellungsweise der Fig. 105 (erste Reihe) zum Ausdruck, in welcher die

wiedergegebene kreisförmige Konturlinie eine Linie gleichen ψ_{1s}-Wertes repräsentiert. Durch Rotation dieser Konturlinie um den Kreismittelpunkt entsteht eine kugelförmige Konturfläche konstanten ψ_{1s}-Wertes (Fig. 99b; S. 330), welche die 1s-Schwingungsform (Gestalt des 1s-Orbitals) veranschaulicht. Zweckmäßigerweise wählt man die Knotenfläche so, dass sich das 1s-Elektron innerhalb der Fläche zu einem hohen Prozentsatz (z. B. 99 %) aufhält. Das in den Kreis der Fig. 105 (erste Reihe) bzw. in die Kugelschale der Fig. 99b eingezeichnete Pluszeichen bringt zum Ausdruck, dass die ψ-Werte des 1s-Orbitals im gesamten Funktionsbereich positiv sind.

Führt man dem Wasserstoffatom im Grundzustand (Hauptquantenzahl $n = 1$) Energie zu, so geht es in den durch $n = 2$ charakterisierten Zustand der „*1. Oberschwingung*" (eine Knotenfläche) über. Es hat in diesem Zustand die Möglichkeiten zu zwei verschiedenen, als 2s- und 2p-Zustände bezeichneten Schwingungsformen (vgl. Konturliniendiagramm Fig. 105 (zweite Reihe) sowie Gestalt des p_x-, p_y- und p_z-Orbitals: Fig. 102). Sowohl das 2s- als auch jedes der drei 2p-Orbitale weist jeweils einen Bereich mit positiven und negativen Schwingungsamplituden auf. Beide Bereiche sind im ersten Fall durch eine sphärische, in den letzten Fällen durch eine ebene Knotenfläche voneinander getrennt.

Noch größere Energiezufuhr zum Wasserstoffatom bedingt die Ausbildung der durch $n = 3$ charakterisierten „*2. Oberschwingung*" (zwei Knotenflächen). Hier lassen sich drei verschiedene, als 3s-, 3p- und 3d-Zustände bezeichnete Schwingungsformen unterscheiden (vgl. Konturliniendiagramm Fig. 105 (dritte Reihe) sowie Gestalt der d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-, $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Orbitale: Fig. 103). Im Zustand der „*3. Oberschwingung*" ($n = 4$) der Wasserstoffelektronenhülle lassen sich vier als 4s-, 4p-, 4d- und 4f-Zustände bezeichnete Schwingungsmöglichkeiten unterscheiden (jeweils drei Knotenflächen). Bezüglich der Gestalt der f-Orbitale vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie.

Wie aus den maßstabsgerechten Konturliniendiagrammen (Fig. 105) hervorgeht, bestimmt die *Hauptquantenzahl n* (= 1, 2, 3) die *Größe*, die *Nebenquantenzahl l* (= 0, 1, 2 entsprechend s, p, d) die *Gestalt* des betreffenden Orbitals.

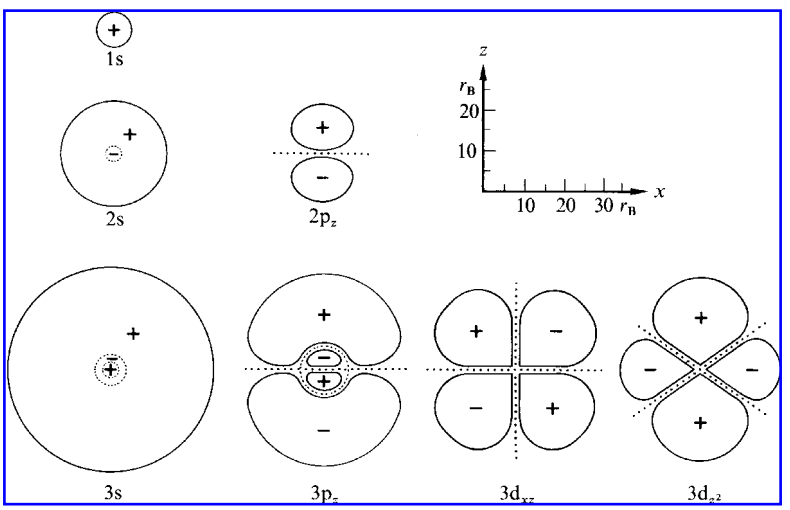


Fig. 105 Maßstäbliche Konturliniendiagramme der 1s-, 2s-, 2p_z-, 3s-, 3p_z-, 3d_{xz}-, 3d_{z^2}-Atomorbitale des Wasserstoffs (wiedergegeben sind jeweils die 99 % Konturen; die *punktierten* Linien repräsentieren Knotenebenen der betreffenden Orbitale).

2.1.2 Atome mit mehreren Elektronen

Die *korrekte Wellenfunktion* für Atome mit mehreren Elektronen hängt von den jeweils *drei Koordinaten aller Elektronen gleichzeitig* ab (für die 1s-Wellenfunktion des Wasserstoffelektrons genügte demgegenüber bereits eine Koordinate, nämlich der Abstand r; vgl. S. 330). Genau genommen lässt sich deshalb das *Orbitalkonzept nicht auf Mehrelektronensysteme* übertragen (Orbitale stellen definitionsgemäß Einzelelektronenwellenfunktionen dar). *Näherungsweise* kann jedoch ein herausgegriffenes Elektron eines Mehrelektronenatoms so behandelt werden, als würde es sich in einem kugelsymmetrischen Feld des positiven Kerns und der negativen Ladungswolke der übrigen Elektronen bewegen, wobei die Bewegungsdetails der übrigen Elektronen ohne Einfluss auf die Bewegung des betreffenden Elektrons sind („*Modell des unabhängigen Elektrons*“, **„Einelektronen-Näherung“**). Die Mehrelektronenwellenfunktion ergibt sich dann näherungsweise als Produkt $\psi_1 \psi_2 \psi_3 \ldots$ (so genanntes **„Hartree-Fock-Produkt“**) aller Einelektronenfunktionen ψ_1, ψ_2, ψ_3 … (s. unten).

Nach dem von Wolfgang Pauli (1900–1958) aufgefundenen **Antisymmetrie-Prinzip** (**„Pauli-Prinzip“**, S. 95, 346) sind nur solche Mehrelektronenfunktionen erlaubt, die bei Vertauschung der Koordinaten zweier beliebiger Elektronen ihren *Betrag beibehalten*, aber ihr *Vorzeichen umkehren*. Daher genügt nicht ein einziges Hartree-Fock-Produkt; denn dieses verhält sich immer symmetrisch bezüglich eines Koordinatentauschs. Man benötigt eine *Summe von Hartree-Fock-Produkten*, einschließlich der *Elektronenspinfunktionen* mit geeignet gewählten positiven und negativen Vorzeichen. Hierbei werden die Einelektronenfunktionen in geschickter Weise so gewählt, dass sich die antisymmetrisierte Hartree-Fock-Produktfunktion der korrekten Mehrelektronenfunktion *optimal* anpasst (vgl. S. 339). Den Fehler, den man macht, weil das zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen benutzte Einelektronenmodell Details der Elektronenbewegung nicht berücksichtigt, nennt man den „*Korrelationsfehler*“ und den hiermit verknüpften Energiefehler die **„Korrelationsenergie“**.

Im Rahmen dieser Näherung kommt den ns-, np-, nd- und nf-Orbitalen von Atomen der Ordnungszahl > 1 die gleiche *Gestalt* wie den entsprechenden Orbitalen des Wasserstoffatoms (s. oben) zu. Ihre *Größe* unterscheidet sich jedoch. Des weiteren sind in Atomen mit mehreren Elektronen – anders als in solchen mit nur einem Elektron (z. B. H, He^+, Li^{2+} usw.) – die Nebenschalen einer Hauptschale *nicht mehr energieentartet*. Auch hängt der *Energiegehalt* eines Elektrons in einem bestimmten Atomorbital wesentlich von der Zahl und Art der übrigen Elektronen des Atoms ab. Denn letztere *schirmen* die positive Ladung des Atomkerns mehr oder weniger gut ab (S. 94) und *mindern* damit die für den Energiegehalt des betrachteten Elektrons u. a. mitverantwortliche *elektrostatische Kernanziehung*. So *durchdringt* etwa die Ladungswolke des äußeren 2s-Elektrons des Lithiumatoms (Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^1$) nur zum Teil die Ladungswolke der beiden 1s-Atomelektronen (vgl. Fig. 99c, S. 330): Die 1s-Elektronen schirmen deshalb die drei positiven Kernladungen des Lithiums gegenüber dem 2s-Elektron erheblich ab. Der Energiegehalt eines 2s-Elektrons in einem Lithium*atom* ist damit um vieles kleiner als der Energiegehalt eines 2s-Elektrons in einem Lithium*kation* Li^{2+} mit fehlenden 1s-Elektronen.

Weniger als eine 2s- durchdringt eine 2p-Elektronenladungswolke die Ladungswolke eines 1s-Elektrons (Fig. 106). Als Folge hiervon ist ein 2p-Elektron (allgemein np-Elektron) schwächer als ein 2s-Elektron (allgemein ns-Elektron) an den Kern eines Atoms mit mehreren Elektronen gebunden. Einem angeregten Lithiumatom der Elektronenkonfiguration $1s^2 2p^1$ kommt deshalb ein um 745 kJ/mol größerer Energiegehalt als einem Lithiumatom im Grundzustand ($1s^2 2s^1$) zu. Noch weniger „durchdringend“ als eine p-Elektronenladungswolke wirkt eine d- und insbesondere eine f-Elektronenladungswolke. Folglich wird ein Elektron vorgegebener Hauptquantenzahl n in der Reihe s-, p-, d-, f-Elektron zunehmend stärker durch die anderen Atomelektronen abgeschirmt.

Bezüglich eines Elektrons e der Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl l ($= 1, 2, 3 \ldots$, entsprechend s, p, d …) wird die Kernladung in guter Näherung nur durch Elektronen e′ kleinerer bzw. gleicher Hauptquantenzahl abgeschirmt ($n' \leqslant n$). Bei gleicher Hauptquantenzahl ($n' = n$) wirken überdies nur

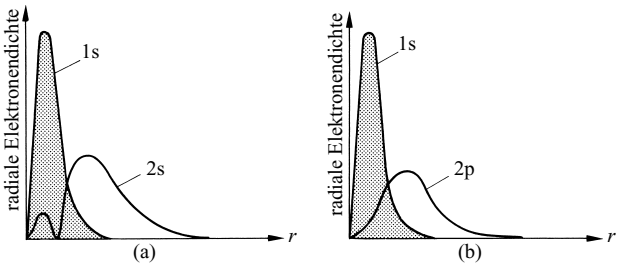


Fig. 106 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in 1s-, 2s-, und 2p-Atomorbitalen des Wasserstoffatoms.

Elektronen kleinerer bzw. gleicher Nebenquantenzahl ($l' \leqslant l$). *Elektronen im gleichen Zustand* ($n' = n$; $l' = l$) verringern die Kernladung jeweils um ca. 1/3 Ladungseinheit. Elektronen in anderen Zuständen ($n' < n$ und/oder $l' < l$) bewirken meist eine mehr oder minder vollständige Abschirmung einer Kernladung pro Elektron (vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie).

Die *Atome* lassen sich in der Reihenfolge wachsender Ordnungszahlen aus Kernen und Elektronen dadurch *aufbauen*, dass man unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips sowie der 1. Hund'schen Regel das jeweils neu hinzukommende Elektron in dasjenige wasserstoffähnliche Atomorbital einfügt, in welchem es den niedrigsten Energiegehalt aufweist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich mit dem „Einbau" jedes weiteren Elektrons die Energien der übrigen Atomelektronen ändern, was in einigen wenigen Fällen sogar einen Elektronenumbau zur Folge hat. So kommt etwa dem Vanadium die Elektronenkonfiguration $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^3\,4s^2$, dem im Periodensystem nachfolgenden Chrom aber die Konfiguration $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^1$ zu. Beim Übergang vom Vanadium zum Chrom führt mithin der weitere Einbau eines 3d-Elektrons gleichzeitig zu einem Wechsel eines Elektrons aus dem 4s- in den 3d-Zustand. Bezüglich weiterer Einzelheiten des „*Aufbauprinzips der Atome*" vgl. S. 299, 1303, 1877.

Jedes Elektron eines Atoms mit mehreren Elektronen lässt sich in guter Näherung (s. unten) durch eine Wellenfunktion beschreiben, deren Quadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung (Dichteverteilung) des betreffenden Elektrons liefert. Die *Dichteverteilung aller Elektronen* eines beliebigen Atoms kann dann als *Summe der Dichteverteilung der einzelnen Atomelektronen* dargestellt werden. Wie im Falle des Wasserstoffatoms im Grund- bzw. angeregten Zustand ergibt sich hierbei in jedem Falle eine *kugelsymmetrische* Elektronendichteverteilung. Letztere weist sphärische Dichtemaxima auf, deren Zahl der Anzahl von Hauptschalen entspricht, die im betreffenden Atom mit Elektronen besetzt sind (vgl. Fig. 107). Bezüglich des – experimentell nachweisbaren – schalenartigen Aufbaus der Elektronenhülle kommen mithin das alte und das neue Atommodell zu entsprechenden Ergebnissen. Während jedoch nach den Bohr'schen Vorstellungen jedes Elektron eines Mehrelektronenatoms einer bestimmten Schale zugeordnet wird, auf der es ausschließlich anzutreffen ist, hält sich das betreffende Elektron nach den neuen atomistischen Vorstellungen im gesamten Raum um den Atomkern auf. Damit trägt es gleichzeitig zur Dichte aller sphärischen Elektronendichtemaxima eines Atoms bei.

Die bereits mehrfach erwähnten Wellenfunktionen der Atomelektronen stellen Lösungen der – in ihrer mathematischen Form hier nicht näher behandelten – **„Schrödinger-Gleichung"** dar:

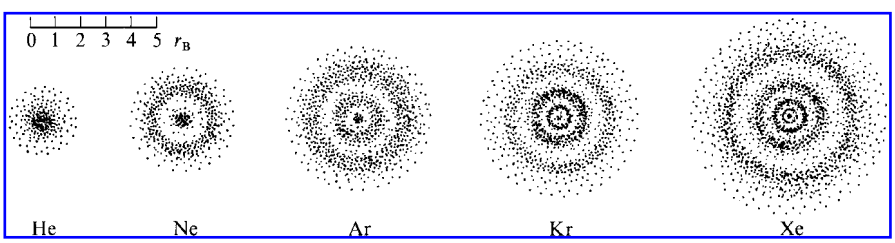


Fig. 107 Bildliche Wiedergabe der Dichte der Elektronen in den Atomen der Edelgase ($r_B = 0.529$ Å).

$$\boxed{H\psi = E\psi}$$

(H = Hamilton-Operator, ψ = Wellenfunktion, E = der zu ψ gehörende Energiewert („*Eigenwert*"); vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Anders als für Einelektronensysteme (H, He^+, Li^{++}) ist für Mehrelektronensysteme (z. B. He, Li, Be) eine Lösung dieser Gleichung in geschlossener Form grundsätzlich unmöglich. Eine „exakte" Lösung der Schrödinger-Gleichung, d. h. die Bestimmung der **exakten Wellenfunktion** eines Mehrelektronensystems ist für beliebig komplizierte atomare oder molekulare Systeme aber ebenso zugänglich wie die „exakte" Lösung etwa der Gleichung $x = \sqrt{2}$, nämlich durch eine konvergente Entwicklung in eine unendliche Reihe. Allerdings erfordert die angesprochene Lösung schon im Falle einfacher Probleme einen enormen rechnerischen und damit auch finanziellen Aufwand. In allen Fällen, in denen dieser Aufwand nicht gescheut wurde, konnten *theoretische Ergebnisse* erzielt werden, die ohne eine einzige Ausnahme mit den *experimentellen Ergebnissen völlig übereinstimmten*.

Durch geeignete Methoden (z. B. „Hartree-Fock-Näherung" der Wellenfunktion für Atome mit mehreren Elektronen) lassen sich zudem **Näherungswellenfunktionen** errechnen, aus welchen etwa Elektronendichteverteilungen folgen, die mit experimentell durch Röntgen- und Elektronenbeugungsmessungen ermittelten Dichteverteilungen in dem betreffenden Atom (oder Molekül) gut übereinstimmen (vgl. etwa Fig. 108). Von großer Hilfe ist hierbei ein theoretisch begründeter Satz (**Variationsprinzip**), wonach keine, versuchsweise für ein Mehrelektronensystem verwendete und in die Schrödinger-Gleichung eingesetzte Wellenfunktion eine niedrigere Energie der Atom- bzw. Molekülelektronen ergeben kann, als der exakten Energie des Systems entspricht. Führen damit versuchsweise eingeführte Wellenfunktionen nach vorgenommenen Änderungen zu niedrigeren Energiewerten, so entsprechen sie meist in besserem Maße den exakten Wellenfunktionen, sind also besser angepasst. Die *Anpassung der Wellenfunktionen* kann z. B. dadurch erfolgen, dass man in die Funktion einen Parameter einführt und mathematisch das Funktionsminimum in Abhängigkeit von der Energie aufsucht.

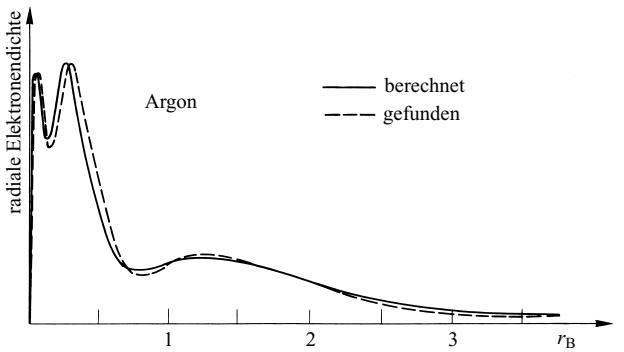


Fig. 108 Berechnete und gefundene radiale Elektronendichte in Argonatomen ($r_B = 0.529$ Å).

Im Falle der **„self-consistent field (SCF-) Methode"** („*Methode des selbstkonsistenten Feldes*", „*Hartree-Fock-Methode*") verfährt man im Einzelnen zur Anpassung der Atomelektronenwellenfunktionen etwa wie folgt: Man nimmt für n-1 der n Atomelektronen plausible Wellenfunktionen an, berechnet mit ihrer Hilfe die sphärische Feldwirkung der n-1 Elektronen und bestimmt über die Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung der Feldwirkung des Atomkerns und der n-1 Elektronen die Wellenfunktion des n-ten Elektrons. Dann greift man ein anderes Elektron heraus und bestimmt dessen Wellenfunktion unter Berücksichtigung eines „verbesserten" Feldes (berechnet aus n-2 angenommener Wellenfunktionen und der erhaltenen Wellenfunktion für das n-te Elektron). Nachdem auf diese Weise für jedes Atomelektron die Wellenfunktion verbessert wurde, beginnt der Zyklus erneut. Es folgen so viele Zyklen bis die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen bei einem zusätzlichen Zyklus keine Änderung mehr erfahren und somit *selbstkonsistent* geworden sind.

2.1.3 Mehratomige Systeme (Moleküle)

Ein einfaches, auf W. Heitler und F. London (1927) zurückgehendes und von J. C. Slater sowie L. Pauling weiterentwickeltes Näherungsverfahren (**Valenzstruktur-Methode** bzw. **-Theorie**, **Valence-Bond- (VB-) Theorie**, „*Elektronenpaar-Theorie*")[5] behandelt Bindungselektronen in mehratomigen Systemen (Molekülen) ähnlich wie Atomelektronen, deren Gesamt-

Wellenfunktion sich als Produkt der mit Elektronen besetzten Atomorbitale ergibt (s. oben). Das Verfahren sei nachfolgend anhand des Wasserstoffmoleküls erläutert.

Wasserstoffmolekül. In zwei weit voneinander entfernten Wasserstoffatomen H und H′ besetzt ein Elektron (Elektron (1)) das s-Atomorbital (exakter: 1s Atomorbital) ψ_s des einen, das andere Elektron (Elektron (2)) das s′-Atomorbital $\psi_{s'}$ des anderen Wasserstoffatoms. Die Zweielektronenwellenfunktion des Atomsystems ergibt sich dann als Produkt $\psi_s(1)\,\psi_{s'}(2)$ der elektronenbesetzten s-Orbitale. Sind die Wasserstoffatome andererseits wie im Wasserstoffmolekül nahe benachbart, so kommt es im Sinne des auf S. 131 Besprochenen dadurch zu einer kovalenten chemischen Bindung zwischen den H-Atomen, dass sich die *Bindungspartner gemeinsam in ein Elektronenpaar teilen*. Mit anderen Worten besetzt das Elektron (1) bzw. (2) nunmehr nicht länger ausschließlich das Orbital ψ_s bzw. $\psi_{s'}$, sondern mit gleicher Wahrscheinlichkeit zusätzlich das Orbital $\psi_{s'}$ bzw. ψ_s. Dies lässt sich durch die Zweielektronenwellenfunktion

$$\psi_{kov} = \psi_s(1)\,\psi_{s'}(2) + \psi_s(2)\,\psi_{s'}(1)$$

zum Ausdruck bringen. Einsetzen von ψ_{kov} in die Schrödinger-Gleichung liefert bei Berücksichtigung der Wirkung effektiver Kernladungen (Abschirmung der Kernladung durch das andere Elektron) für den Bindungsabstand von 0.743 Å ein Energieminimum von -365 kJ/mol (experimentelle Werte: 0.742 Å, -458 kJ/mol). Die Wellenfunktion (**„Bindungsorbital“**) des Wasserstoffmoleküls lässt sich durch zusätzliche Berücksichtigung von Ionen- neben Kovalenzstrukturen im Rahmen der Resonanz (S. 136)

$$[H{-}H \leftrightarrow H^+H^- \leftrightarrow H^-H^+],$$

d. h. von Funktionen, die wie $\psi_s(1)\,\psi_s(2)$ bzw. $\psi_{2'}(1)\,\psi_{s'}(2)$ die Besetzung des s-Orbitals von H bzw. H′ mit zwei Elektronen zum Ausdruck bringen, weiter verbessern:

$$\psi = \psi_{kov} + \lambda\psi_{ion} \quad \text{mit} \quad \psi_{ion} = \psi_s(1)\,\psi_s(2) + \psi_{s'}(1)\,\psi_{s'}(2)$$

(λ, das Gewicht der Ionengrenzstruktur an der Mesomerie beträgt ca. 0.25). Berücksichtigt man schließlich noch die *Elektronenkorrelation* (s. oben) und verwendet „verbesserte“ s-Wellenfunktionen (vgl. S. 348), so liefert die Rechnung fast exakt die experimentell gefundenen Werte für die Bindungslänge und -eneregie. Eine *Bindung zwischen den Wasserstoffatomen* tritt aber in jedem Falle nur dann ein, d. h. eine negative Bindungsenergie wird nur dann erhalten, *falls die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin haben* („*Paaren von Elektronen*“).

Andere Moleküle. In entsprechender Weise wie die *s-Elektronen halb-besetzter s-Orbitale* (s. oben) bilden die *p-Elektronen halbbesetzter p-Orbitale* zweier Hauptgruppenelemente Zweielektronenbindungen. Die „Bindungsorbitale“ können hierbei vom σ- oder π-Typ sein, auch können mehrere Elektronenpaare den Zusammenhalt der Bindungspartner verursachen. Tatsächlich wurde das Bindungsmodell der Elektronenpaarung (VB-Methode) stillschweigend vielen Ausführungen in Kapitel VI zugrunde gelegt.

2.1.4 Relativistische Effekte[12]

Im Zusammenhang mit der Besprechung von *Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente* (S. 302) wurde verdeutlicht, dass die Eigenschaftsänderungen dieser Elemente in freiem oder gebundenem Zustande beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element innerhalb der einzelnen Perioden und Gruppen jeweils den gleichen Gang aufweisen. Bei den schweren Hauptgruppenelementen Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra (Ordnungszahlen 81–88) beobachtet man jedoch vielfach Eigenschaften (Metallcharakter, Wertigkeit, Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Atom- und Ionenradien, Bindungsenergien, -längen und -winkel, Farben der Elemente und ihrer Verbindungen), die nicht dem erwarteten Eigenschaftsgang entsprechen (vgl. etwa die Fig. 96 auf S. 308). In analoger Weise unterscheiden sich die Eigenschaften der schweren *Nebengruppenelemente* Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg (Ordnungszahlen 72–80) zum Teil auffällig von denen der leichteren Gruppenhomologen (vgl. S. 1307f).

[12] **Literatur.** P. Pyykkö: „*Relativistic Quantum Chemistry*“, Adv. Quantum Chem. **11** (1978) 353–409; „*Relativistic Effects in Structural Chemistry*“, Chem. Rev. **88** (1988) 563–594; P. Pyykkö, J.-P. Desclaux: „*Relativity and the Periodic System of Elements*“, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 276–281; G. L. Mali (Hrsg.): „*Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids*“, Plenum Press, New York 1983; P. Pyykkö: „*Relativistic Theory of Atoms and Molecules*“, 2 Bände, Springer, Berlin 1986 und 1993.

Schließlich differieren die berechneten Energien der betreffenden Atome trotz Berücksichtigung der Korrelationsenergien deutlich von den tatsächlichen Energien (Entsprechendes gilt für Moleküle, welche die betreffenden Atome enthalten sowie – in geringerem bis sehr geringem Ausmaß – auch für „leichtere" Atome und Moleküle.

Die Eigenschaftsanomalien der schweren Elemente gehen in erster Linie auf *relativistische Effekte* der Elektronen zurück. Und zwar beobachtet man **direkte relativistische Effekte** insbesondere für Elektronen in *s-Atomorbitalen* und (abgeschwächt) *p-Atomorbitalen* (bzw. Molekülorbitalen mit s- und p-Orbitalbeteiligung; vgl. Unterabschnitt 2.2). Die überaus großen Geschwindigkeiten der s- und p-Elektronen in Kernnähe (s-Elektronen halten sich im Unterschied zu anderen Elektronen sogar an Stellen der Atomkerne auf) führen zu einer deutlichen *relativistischen Erhöhung* der s- und p-*Elektronen-Massen* (vgl. S. 16) und damit zu einer relativistischen *Abnahme* des mittleren *Elektronen/Kern-Abstandes* (**„relativistische s- und p-Orbitalkontraktion"**). Z. B. erreichen 1s-Elektronen des „Quecksilbers" im Mittel 58 % der Lichtgeschwindigkeit, entsprechend einer 20 %igen Erhöhung ihrer Masse bzw. 20 %igen Verkleinerung ihres mittleren Kernabstandes (mit der Elektronenmasse m_e wächst gemäß $E_{kin} = m_e v^2/2$ die kinetische Energie des Elektrons, was im Sinne der Ausführungen auf S. 329 (Fig. 97) und S. 348 eine „Schrumpfung" des betreffenden Atomorbitals bewirkt). Als Folge der *relativistischen Radienkontraktion der Atome* beobachtet man naturgemäß eine *relativistische Bindungskontraktion der Moleküle*, die annähernd proportional zu Z^2 (Z = Kernladung) ist.

Der mit einer Absenkung der Energie der s- und p-Orbitale (bzw. Molekülorbitale mit s- und p-Orbitalbeteiligung) verbundene Effekt ist naturgemäß in Atomen mit massenreichen („schweren") Kernen größer als in solchen mit massenarmen („leichten") Kernen. Relativistische Effekte in *Valenzschalen* nehmen etwa mit Z^2 zu und werden in der 6. Periode (Z = 55–86) ähnlich groß wie einige andere Schalenstruktureffekte (vgl. z. B. H-Brückenbindung). Wegen der gegenseitigen Elektronenabschirmung (S. 109) nimmt die relativistische Orbitalkontraktion allerdings nicht stetig mit steigender Kernladung der Atome zu. Z. B. wächst sie für 6s-Elektronen gemäß Fig. 109 von „Cäsium" (Ordnungszahl 55) zunächst bis zum „Gold" (Ordnungszahl 70), vermindert sich dann bis zum „Radium" (Ordnungszahl 88) und nimmt schließlich bis zum „Fermium" (Ordnungszahl 100) hin wieder zu (Unregelmäßigkeiten bei Ba, La, Ce, Gd, Cm). Die „Anomalie" des Golds rührt teilweise von der Überlappung der d-Orbitale der 5. mit den s-Orbitalen der 6. Periode her.

Weniger ausgeprägt als die Kontraktion der s- und p-Orbitale ist die der *d- und f-Atomorbitale*. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in d- und f-Orbitalen in der Nähe der Atomkerne klein ist, werden die *d- und f-Elektronen* von den s- und p-Elektronen vor der Kernladung *gut abgeschirmt* (vgl. Anm.[12]). Die *relativistische Kontraktion* der s- und p-Orbitale *erhöht* noch den *Abschirmungseffekt* der s- und p-Elektronen. Letzterer fällt stärker

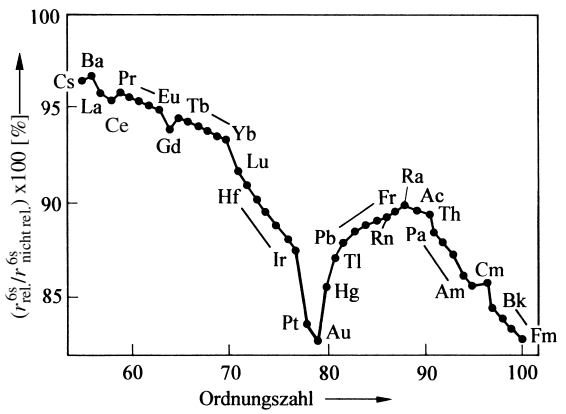


Fig. 109 Durch relativistische Effekte bedingte Kontraktion der 6s-Atomorbitale der Elemente Cs (Ordnungszahl 55) bis Fermium (Ordnungszahl 109) vom „mittleren nichtrelativistischen" Radius $r_{nichtrel.}$ (= 100 %) zum „mittleren relativistischen" Radius $r_{rel.}$ (< 100 %).

als der Effekt der relativistischen d- und f-Orbitalkontraktion ins Gewicht, sodass man bei schweren Elementen insgesamt als Folge **indirekter relativistischer Effekte** eine **„relativistische d- und f-Orbitalexpansion“** beobachtet.

Einige Beispiele mögen den Einfluss relativistischer Effekte auf die *Eigenschaften der schweren Elemente* sowie die *Spin-Bahn-Kopplung* verdeutlichen.

I. und II. Hauptgruppe. Die *Ionisierungsenergien* nehmen innerhalb der Elemente der Alkali- und Erdalkaligruppe (s^1- bzw. s^2-Außenelektronenkonfiguration) bis Cs bzw. Ba als Folge des wachsenden mittleren Abstands der s-Valenzelektronen vom Kern ab, dann beim Übergang zu Fr bzw. Ra als Folge der relativistischen s-Orbitalkontraktion wieder zu (Rb/Cs/Fr: 4.18/3.89/4.15 eV; Sr/Ba/Ra:: 5.70/5.21/5.28 eV; vgl. Tafel III). Cäsium hat unter allen Atomsorten die kleinste Ionisierungsenergie und zugleich den größten *Atomradius*. Da die *Ionenradien* der Alkali- und Erdalkalikationen M^+ und M^{2+} durch die (relativistisch weniger beeinflussten) p-Orbitale der zweitinnersten Hauptschale bestimmt werden, steigen diese stetig mit zunehmender Ordnungszahl der Gruppenelemente an (vgl. Anhang IV).

I. und II. Nebengruppe. Die *Ionisierungsenergien* nehmen innerhalb der Elemente der Kupfer- und Zinkgruppe (s^1- bzw. s^2-Außenelektronenkonfiguration) mit steigender Ordnungszahl als Folge des wachsenden Abstands der Valenzelektronen vom Kern und der (gegenläufigen) steigenden relativistischen s-Orbitalkontraktion zunächst ab, dann wieder zu (Cu/Ag/Au: 7.73/7.58/9.22 eV; Zn/Cd/Hg: 9.39/8.99/10.44 eV; vgl. Tafel IV). Wegen der in Richtung Cs/Ba → Au/Hg stark zunehmenden Kernladungszahl sind die relativistischen Effekte bei letzterem Elementpaar viel deutlicher ausgeprägt als bei ersteren. So nimmt beim Übergang von der 5. zur 6. Periode im Falle der I. und II. Hauptgruppe (Rb → Cs; Sr → Ba) die Ionisierungsenergie noch ab (Zunahme erst für Cs → Fr; Ba → Ra), im Falle der I. und II. Nebengruppe (Ag → Au; Cd → Hg) bereits zu, wobei naturgemäß die Ionisierungsenergien von Ag, Au, Cd, Hg deutlich höher liegen als die von Rb, Cs, Sr, Ba. Hierbei sind wiederum die Elemente Au und Hg auffallend edler als die leichteren Homologen der I. und II. Nebengruppe, wogegen sich die in der gleichen Periode stehenden Elemente Cs und Ba unedler als ihre leichteren Homologen in der I. und II. Hauptgruppe verhalten. Wegen der erwähnten gegenläufigen Effekte (Schalenerhöhung, Orbitalkontraktion) vergrößert und verkleinert sich darüber hinaus der *Atomradius* von E (1.278/1.445/1.442 Å) beim Übergang von E = Cu über Ag nach Au, während die *Dissoziationsenthalpie* von E_2 in gleicher Richtung sinkt und wächst (194/159/221 kJ/mol). Auffallende Stabilität weist auch das mit Au_2 isoelektronische Hg_2^{2+}-Ion auf, wogegen Cd_2^{2+} vergleichsweise instabil ist. Als Folge der hohen s-Orbitalkontraktion (Fig. 109) ist die *Elektronenaffinität* von Au (−2.31 eV) wesentlich größer als die von Cu und Ag (−1.23/−1.30 eV). Gold verhält sich demgemäß in mancher Beziehung „iodanalog“ und bildet wie Iod mit Rb und Cs anionisches Au^-. In analoger Weise verhält sich Hg „edelgasanalog“ (gefüllte s-Unterschale) und ist anders als das feste Nachbarelement Au (starke Metallbindungen) *flüssig* (schwache Metallbindungen). Der der s-Orbitalkontraktion entgegengesetzte Effekt der d-Orbitalexpansion von Au zeigt sich in einer vergleichsweise niedrigen 2. Ionisierungsenergie (20.52 statt 21.48 eV bei Ag) und in der – bei Ag nur wenig ausgeprägten – Tendenz von Au zur Ausbildung höherer *Wertigkeiten* (insbesondere drei aber auch noch fünf).

III. – VIII. Nebengruppe. Wie an anderer Stelle noch ausführlich behandelt wird (S. 1879), führt die Zunahme der positiven Kernladung innerhalb der Reihe der *Lanthanoide* Ln (6. Periode; Ordnungszahlen 57–71; Füllung der 4f-Schale mit Elektronen) bzw. der *Actinoide* An (7. Periode; Ordnungszahlen 89–103; Füllung der 5f-Schale mit Elektronen) zu einer Verkleinerung der Ln^{3+}- und An^{3+}-Ionenradien als Folge der wachsenden Anziehung der 5sp- bzw. 6sp-Elektronen seitens der durch die f-Elektronen nur wenig abgeschirmten Kernprotonen, deren Zahl in gleicher Richtung zunimmt. Die relativistische s- und p-Orbitalkontraktion verstärkt hierbei die angesprochene *Lanthanoid-* bzw. *Actinoidkontraktion* (vgl. S. 1879). Der Effekt der relativistischen *f-Orbitalexpansion*, der sich naturgemäß bei den Actinoiden (größere Kernmasse) stärker als bei den Lanthanoiden (kleinere Kernmasse) auswirkt, zeigt sich u. a. in der – bei den Lanthanoiden nur wenig ausgeprägten – Tendenz der frühen Actinoide zur Ausbildung hoher Wertigkeiten (vier bei Th, fünf bei Pa, sechs bei U, sieben bei Np, Pu, Am; vgl. S. 1957). In analoger Weise ist die Tendenz der Nebengruppenelemente Hf bis Au zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen aufgrund der relativistischen 5*d-Orbitalexpansion* größer als die der leichteren Homologen Zr bis Ag (vgl. S. 1307). Die Ln-Kontraktion bewirkt, dass der Atomradius des auf Ln folgenden Elements Hf (1.564 Å) sogar kleiner ist als der des leichteren Homologen Zr (1.590 Å). Hierbei heben sich die entgegengesetzt wirkenden relativistischen Effekte der s, p-Orbitalkontraktion und der d, f-Orbitalexpansion bei Hf – wie sich berechnen lässt – gerade auf. Bei den rechts von Hf stehenden Elementen wirken sich die radienvergrößernden Effekte stärker als die radienverkleinernden Effekte aus, sodass die Atomradien von Nb und Ta gleich (1.47 Å), die von W, Re, Os, Ir, Hg größer als die der Gruppenhomologen sind (vgl. Tafel IV; die Radien von Pt und Au mit ihrem sehr starken relativistischen Kontraktionseffekt sind mit 1.37 Å bzw. 1.44 Å vergleichbar mit denen von Pd und Ag). Die d-Orbitalexpansion der späteren

Elemente der 3. Übergangsreihe (Os, Ir, Pt, Au, Hg) ist u.a. auch der Grund für das besonders weiche Lewis-saure Verhalten dieser Elemente (vgl. S. 253).

III. – VIII. Hauptgruppe. Die relativistische s-Orbitalkontraktion zeigt sich bei den Elementen Tl bis Rn darin, dass das s-Valenzelektronenpaar chemisch vergleichsweise inert ist (Effekt des *inerten Elektronenpaars*). Demgemäß existiert Thallium bevorzugt in der einwertigen, Blei bevorzugt in der zweiwertigen Form, während die zugehörigen leichteren Homologen bevorzugt drei- und vierwertig auftreten.

Spin-Bahn-Kopplungen. Die Elektronen in p-Orbitalen (Entsprechendes gilt für d- und f-Orbitale) teilen sich aufgrund der **„relativistischen Spin-Bahn-Kopplung"** in zwei Gruppen: Elektronen in *stärker kontrahierten* $p_{1/2}$-Orbitalen mit der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = 1 - s = 1 - {}^1/_2 = {}^1/_2$ (Fassungsvermögen: 2 Elektronen) und Elektronen in *weniger stark kontrahierten* $p_{3/2}$-Orbitalen mit der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = 1 + s = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ (Fassungsvermögen: 4 Elektronen; bezüglich der Spin-Bahn-Kopplung vgl. S. 98). Als Folge hiervon zeigt „Thallium" (Außenelektronenkonfiguration $6s^2 6p^1_{1/2}$ in mancher Beziehung „halogenähnliches", „Blei" (Konfiguration $6s^2 6p^2_{1/2}$) „edelgasähnliches" und „Bismut" (Konfiguration $6s^2 6p^2_{1/2} 6p^1_{3/2}$) „alkalimetallähnliches" Verhalten. So ist etwa die *Elektronenaffinität* von Thallium (− 0.31 eV) nur unwesentlich kleiner als die von Blei (− 0.36 eV), trotz seiner niedrigeren Kernladung, wogegen sie sich beim entsprechenden Übergang zwischen den leichteren Homologen In/Sn, Ga/Ge, Al/Si, B/C stark erhöht (vgl. Fig. 96 auf S. 308). Auch weist die *Ionisierungsenthalpie* beim Übergang Tl/Pb/Bi (6.107/7.415/7.285 eV) bei Pb ein lokales Maximum auf, das im Falle der leichteren Homologen, für welche die relativistischen Effekte kleiner sind, nicht beobachtet wird (vgl. Fig. 96 auf S. 308). Die Stabilität einer vollbesetzten $p_{1/2}$-Unterschale zeigt sich schließlich darin, dass das Pb ($6s^2 6p^2_{1/2}$) wie die Edelgase in dichtester Packung kristallisiert (leichtere Homologe: Diamantgitter) und das Bi ($6s^2 6p^2_{1/2} 6p^1_{3/2}$) *einwertig*, Po ($6s^2 6p^2_{1/2} 6p^2_{3/2}$) *zweiwertig* aufzutreten imstande sind (offenbar bildet Rn ebenfalls höherwertige Kationen, vgl. S. 426).

2.2 Die Molekülorbitale (MO)[5]
Strukturvorhersagen mit dem LCAO-Modell

Bezüglich ihres Baus unterscheiden sich Moleküle von den Atomen hauptsächlich nur dadurch, dass sie statt eines Atomkerns mehrere in eine „Wolke von Elektronen" eingebettete positive Kerne aufweisen, dass sich also ihre Elektronen nicht nur im Felde eines, sondern mehrerer positiver Zentren bewegen. Das vorstehend für Atome Besprochene lässt sich demgemäß im Wesentlichen auf die Moleküle übertragen. So wird etwa die bei der Bildung von Molekülen aus den zugehörigen Atomkernen und -elektronen gewonnene potentielle Coulomb-Energie E_{pot} wie im Falle der Bildung der Atome aus ihren geladenen Bestandteilen zur einen Hälfte in kinetische Energie E_{kin} der Elektronen umgewandelt und zur anderen Hälfte nach außen abgegeben (vgl. Virial-Theorem).

Beispielsweise wird bei der Vereinigung von 2 Protonen und 2 Elektronen zu einem Wasserstoffmolekül H_2 im Grundzustand ein potentieller Energiebetrag von − 63.874 eV gewonnen, wobei die Hälfte (+ 31.937 eV) dem System als kinetische Energie verbleibt, während die andere Hälfte (− 31.937 eV) freigesetzt wird. Letzterer Energiebetrag ist hierbei größer als der durch Vereinigung von 2 Protonen und 2 Elektronen zu zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand erhältliche Energiebetrag von $2 \times (-13.595) = -27.190$ eV. Die Differenz beider Beträge (− 4.747 eV) stellt dann die bei der Vereinigung von zwei Atomen Wasserstoff zu einem Wasserstoffmolekül abgegebene chemische Bindungsenergie dar.

Wie im Falle der Atomelektronen lässt sich naturgemäß auch im Falle der Molekülelektronen nichts bestimmtes über deren Bahn aussagen. Es kann jedoch wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthalt der einzelnen Elektronen angegeben werden, welche sich als Quadrat (ψ^2) von Elektronenwellenfunktionen („*Orbitalen*"; exakter: „**M**olekül**o**rbitalen", **MO**s) ψ ergibt. Das heißt, ähnlich den Atomelektronen „besetzen" auch die Molekülelektronen einzelne Orbitale (hier: Molekülorbitale), in welchen ihnen jeweils ein ganz bestimmter Energiegehalt zukommt. Jedes Molekülorbital kann wiederum maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen. Darüber hinaus ergibt sich im Rahmen der Einelektronen-Näherung die Mehrelektronenwellenfunktion als Produkt aller Einelektronenwellenfunktionen (vgl. S. 339).

Wie nun in den nachfolgenden beiden Unterkapiteln anhand zwei- und mehratomiger Moleküle demonstriert sei, lassen sich die betreffenden Molekülorbitale, deren Kenntnis nicht nur die Berechnung von Elektronendichten, sondern u.a. auch von Elektronenenergien ermöglicht, in guter Näherung aus Atomorbitalen der am Molekülaufbau beteiligten Atome herleiten.

2.2.1 Zweiatomige Moleküle

Allgemeines

Vereinigung von Atomen zu zweiatomigen Molekülen. Nähert man zwei Atome (bzw. Atomgruppen) A und B einander, die eine stabile chemische Verbindung AB bilden, so nimmt der Energiegehalt des Systems A/B zunächst ab, dann – bei kleinen AB-Abständen – wieder zu. Als Beispiel ist in Fig. 110 der Energieverlauf der Bildung von Wasserstoffmolekülen H_2 beim absoluten Nullpunkt als Funktion des Abstandes zweier Wasserstoffatome H wiedergegeben. Der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne im Molekül AB (im Falle von H_2: 0.741 66 Å) ist durch das Energieminimum gegeben. Die bei der Annäherung der Atome A und B bis auf diesen Abstand freigesetzte Energie entspricht in Übereinstimmung mit dem Virial-Theorem (s. dort) der vom A/B-System aufgenommenen kinetischen Energie der Elektronen (und Kerne, s.u.) bzw. der Hälfte der bei der Atomvereinigung gewonnenen potentiellen Energie. Wollte man die Atomkerne einander noch über den Gleichgewichtsabstand im Molekül AB annähern, so müsste man dem A/B-System Energie zuführen, da sich im Zuge der Kernabstandsverkürzung die kinetische Energie der (auf einen kleineren Raum zusammengedrängten) Elektronen in weit stärkerem Maße erhöht, als sich die potentielle Energie erniedrigt. Bei sehr kleinen Kernabständen nimmt die potentielle Energie infolge der elektrostatischen Kernabstoßung sogar wieder zu. Umgekehrt erfordert die Trennung der Atomkerne des Moleküls AB wegen der starken Zunahme der potentiellen und der vergleichsweise geringeren Abnahme der kinetischen Systemenergie eine Energiezufuhr.

Ähnlich wie die Elektronen, so sind auch die Kerne eines zweiatomigen (bzw. mehratomigen) Moleküls im Grundzustand nicht in Ruhe: Selbst beim absoluten Nullpunkt (0 K) schwingen sie um ihre Gleichgewichtslage, sodass also nicht von einem bestimmten, sondern nur von einem durchschnittlichen Kernabstand gesprochen werden kann. Im Falle des Wasserstoffmoleküls können die Protonen etwa jeden Abstand unter der in der Energiekurve der Fig. 110 eingezeichneten ausgezogenen waagrechten Linie einnehmen. Die Mitte dieser Linie (0.741 66 Å) repräsentiert dann den durchschnittlichen Kernabstand.

Man bezeichnet die besprochene Schwingung der Molekülkerne als **„Nullpunktsschwingung“** und die mit ihr verbundene Energie, d.h. der im Molekül selbst bei beliebig niedriger Temperatur verbleibende Rest an Schwingungsenergie als **„Nullpunktsenergie“**. Die Nullpunktsschwingung stellt eine nichtklassische Schwingung dar, für die kein klassisches Analogon existiert. Der Unterschied zwischen der

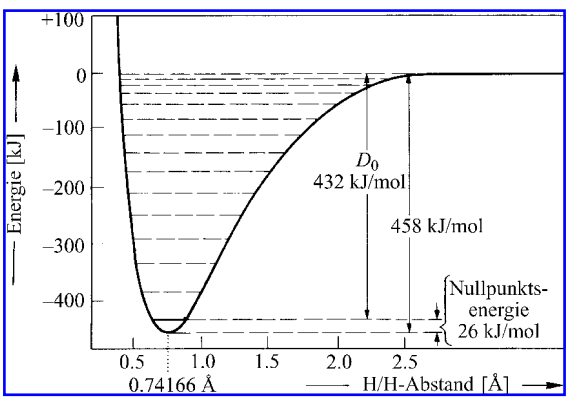


Fig. 110 Verlauf der Gesamtenergie der Bildung von Wasserstoffmolekülen H_2 als Funktion des Abstands zweier Wasserstoffatome ^1H (D_0 = experimentelle H_2-Dissoziationsenergie bei 0 K; bei 25°C beträgt letztere 436.22 kJ/mol).

klassischen und der Nullpunktsschwingung besteht insbesondere darin, dass bei ersterer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der schwingenden Massen bei minimaler bzw. maximaler Auslenkung, bei letzterer aber in der Gleichgewichtslage am größten ist.

Der *Betrag E_0 der Nullpunktsenergie* ergibt sich für *zweiatomige Moleküle* AB zu:

$$E_0 = \tfrac{1}{2} h \cdot \nu_0$$

(ν_0 = Frequenz der Nullpunktsschwingung). Da zwei miteinander durch eine elastische Feder (= chemische Bindung) verknüpfte Kugeln (= Atome A und B) bekanntlich umso häufiger gegeneinander schwingen, je stärker die Federkraft und je leichter die Kugeln sind, kommt dem Wasserstoffmolekül $^1H_2$ (Diprotium), in welchem besonders leichte Atome relativ fest miteinander verbunden sind, eine vergleichsweise hohe Nullpunktsenergie von 26.0 kJ/mol zu (vgl. Fig. 110). Entsprechend der höheren Kernmasse des Dideuteriums und insbesondere des Ditritiums beträgt die Nullpunktsenergie des Wasserstoffmoleküls $^2H_2$ bzw. $^3H_2$ nur 18.5 bzw. 15.2 kJ/mol (vgl. Tab. 35 auf S. 274). Da der Energieverlauf der $^1H_2$-, $^2H_2$- bzw. $^3H_2$-Bildung aus ^1H-, ^2H- bzw. ^3H-Wasserstoffatomen jeweils in der gleichen Weise vom Wasserstoffkernabstand abhängt (Energieminimum: 458 kJ/mol), nimmt die experimentell messbare Dissoziationsenergie der Moleküle in der Reihe $^1H_2$, $^2H_2$, $^3H_2$ zu (436.2, 443.6, 447.2 kJ/mol bei 298 K; vgl. Tab. 35).

Ähnlich wie nun die Elektronenhülle eines Atoms oder Moleküls durch Zufuhr bestimmter Energiemengen in angeregte Zustände übergeführt werden kann (vgl. S. 325), lässt sich auch das schwingende Kernsystem zwei- bzw. mehratomiger Moleküle durch Zufuhr geeigneter Energiequanten in verschieden angeregte Schwingungszustände versetzen (vgl. Schwingungsspektroskopie). So führt etwa ein Energiebetrag von 49.8 kJ/mol das Molekül Diprotium $^1H_2$ in den ersten angeregten Schwingungszustand über (in Fig. 110 sind die angeregten Schwingungszustände von $^1H_2$ durch gestrichelte, in die Energiekurve eingezeichnete waagrechte Linien charakterisiert). Einem aus n Atomen zusammengesetzten *mehratomigen Molekül* kommen im Normalfall $3n-6$ Schwingungsmöglichkeiten zu (vgl. Schwingungsspektroskopie). Die gesamte Nullpunktsenergie eines mehratomigen Moleküls stellt dann die Summe der durch $E_0^i = \frac{1}{2} h\nu_0^i$ (i = i-te Molekülschwingung) gegebenen Energien der $3n-6$ Nullpunktsschwingungen dar. Ist n sehr groß, so nimmt die gesamte Nullpunktsenergie eines Moleküls zum Teil recht große Beträge an.

Orbitale zweiatomiger Moleküle. Die Fig. 111 a gibt die *Dichteverteilung* ψ^2 der beiden Elektronen im *Grundzustand eines Wasserstoffmoleküls* wieder. Ersichtlicherweise halten sich die Elektronen bevorzugt in der Nähe der Wasserstoffatomkerne sowie der Kernverbindungsachse auf. Somit kommt in der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wasserstoffmolekülelektronen die durch einen Valenzstrich symbolisierte *chemische Bindung* zwischen zwei Wasserstoffatomen sichtbar zum Ausdruck. Die bezüglich der Bindungsachse rotationssymmetrische Gestalt der Ladungswolke der Wasserstoffmolekülelektronen wird besonders gut durch die Fig. 111 b und c veranschaulicht (wiedergegeben sind jeweils Flächen gleichen ψ^2-Wertes).

Sowohl Fig. 111 b wie c repräsentieren zugleich die Gestalt des mit zwei Elektronen „besetzten" *Molekülorbitals* ψ des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand. Man nennt es wegen seiner Ähnlichkeit mit einem s-Atomorbital (vgl. Fig. 111 c) auch **σ-Molekülorbital**. In analoger Weise werden ganz allgemein Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle, die bezüglich der Bindungsachse *rotationssymmetrisch* sind, als *σ-Molekülorbitale* bezeichnet. Alle Elektronen von Einfachbindungen (*σ-Bindungen*, S. 134) besetzen Orbitale letzteren bzw. angenähert letzteren Typus.

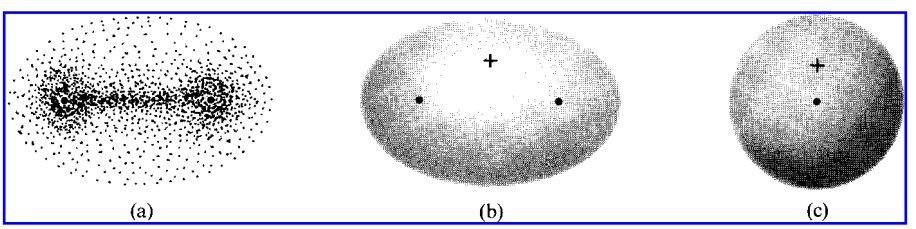


Fig. 111 (a) Dichteverteilung eines Elektrons im energieärmsten σ-Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls. (b, c) Gestalt des σ-Molekülorbitals des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand (in (c) in Richtung der Bindungsachsen gesehen).

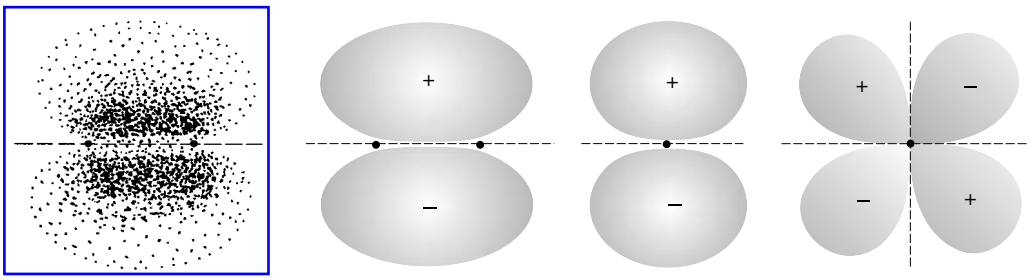


Fig. 112 (a) Dichteverteilung des Elektrons eines π-Molekülorbitals. – (b, c) Gestalt eines π-Molekülorbitals (in (c) in Richtung der Bindungsachse gesehen). Die gestrichelten Linien repräsentieren Knotenebenen senkrecht zur Papierebene. – (d) Gestalt eines δ-Molekülorbitals in Richtung der Bindungsachse gesehen (Gestalt quer zur Bindungsachse analog (b)).

Von den σ-Molekülorbitalen unterscheidet man die **π-Molekülorbitale**, welche den p-Atomorbitalen ähnlich sind und (gegebenenfalls neben anderen, nichtebenen Knotenflächen) *eine ebene Knotenfläche* aufweisen, die in Richtung der Bindungsachse verläuft (vgl. Fig. 112b und c). Wie im Falle der p-Orbitale sind auch die ψ-Werte der π-Orbitale auf beiden Seiten der betreffenden Knotenebene *spiegelbildlich* gleich, haben aber ein *unterschiedliches Vorzeichen* (in Fig. 112b und c durch + und – symbolisiert). Die durch ψ^2 gegebene Elektronendichte hat hierbei in bestimmtem Abstand beiderseits der Knotenebene oberhalb und unterhalb der Bindungsachse besonders hohe Werte (Fig. 112a). π-Molekülorbitale werden von Elektronen der über Einfachbindungen hinausgehenden Bindungen (*π-Bindungen*, S. 134) zwischen mehrfach miteinander verknüpften Atomen (z. B. N≡N) besetzt.

Die den Atomorbitalen vergleichbaren, nur für Bindungen zwischen Nebengruppenelementatomen bedeutungsvollen **δ-Molekülorbitale** weisen *zwei ebene Knotenflächen* auf (gegebenenfalls neben anderen nicht ebenen Knotenflächen), die in *Richtung der Bindungsachse* senkrecht zueinander verlaufen (vgl. Fig. 112d). Die Gestalt der betreffenden δ-MOs gleicht *von der Seite gesehen* der des π-MOs in Fig. 112b, wobei allerdings nicht nur zwei, sondern *vier Orbitalbereiche* existieren, und diese liegen nicht nur über und unter der Bindungsachse wie im Falle der π-MOs, sondern *oberhalb vor und hinter* sowie *unterhalb vor und hinter* der Bindungsachse. Die ψ-Werte der δ-Orbitale sind wie die ψ-Werte der π-Orbitale auf beiden Seiten der Knotenebenen *spiegelbildlich gleich*, haben aber *unterschiedliche Vorzeichen*, wobei der Verlauf der durch ψ^2 gegebenen Elektronendichte der vier δ-Orbitaluntereinheiten dem der Elektronendichte der zwei π-Orbitaluntereinheiten gleicht. Ähnlich wie s-, p-, d- ... Atomorbitale (lateinische Buchstaben) sind somit σ-, π-, δ- ... Molekülorbitale (griechische Buchstaben) durch 0, 1, 2 ... ebene, in Richtung der Bindungsachse verlaufende Knotenflächen charakterisiert.

Pauli-Prinzip. Vergleicht man die ψ-Orbitalwerte an den Orten mit den Koordinaten x, y, z und $-x$, $-y$, $-z$ (Spiegelung der ψ-Werte am Koordinatenursprung), so bleibt der *Betrag* der ψ-Werte *erhalten*. Das Werte-*Vorzeichen ändert* sich im Falle der s-, d-, σ-, δ-Orbitale *nicht* und *kehrt* sich im Falle der p-, π-Orbitale *um*. Man bringt diesen Sachverhalt auch wie folgt zum Ausdruck: Beim Vertauschen der *Orts-* (*Raum-, Bahn-*)k*oordination eines Paars von Elektronen* in einem bestimmten Quantenzustand (Orbital) bleibt die *Orts-* (*Raum-, Bahn-*) *funktion* ψ des Systems entweder *gleich* oder es *ändert* sich lediglich das *Vorzeichen*. In ersterem Falle bezeichnet man die „*Ortsfunktion*" als *symmetrisch* (abgekürzt: sym), in letzterem als *antisymmetrisch* (abgekürzt: asym).In entsprechender Weise verhält sich die „*Spinfunktion*" zweier Elektronen bei Koordinatenaustausch: *symmetrisch* bzw. *antisymmetrisch* bei paralleler (↑↑) bzw. *antiparalleler* (↑↓) Spinausrichtung.

Nach einem wichtigen, von dem österreichischen Physiker Wolfgang Pauli (1900–1958) in den Jahren 1924/1925 formulierten Gesetz (**„Pauli-Prinzip"**) *müssen Gesamtwellenfunktionen für Teilchen mit halb-*

zahligem Spin („*Fermionen*") *antisymmetrisch* ($\psi \rightarrow -\psi$), *mit ganzzahligem Spin* („*Bosonen*") *symmetrisch* ($\psi \rightarrow \psi$) *in Bezug auf den Austausch der Orts- und Spinkoordinaten für ein beliebiges Teilchenpaar sein*. Die *Symmetrie* einer Gesamtwellenfunktion von Teilchen ergibt sich hierbei als *Produkt* der Symmetrie von deren Orts- und Spinfunktion, wobei gilt: sym × sym = sym; asym × asym = sym; sym × asym = asym; Beispiele für *Fermionen* sind das *Elektron*, das *Proton,* das *Neutron*, der Kern des *Tritiums* (Spin jeweils $^1/_2$), ein Beispiel für ein *Boson* der Kern des *Deuteriums* (Spin gleich 1; vgl. Anh. II).

Als **Anwendung** des Pauli-Prinzips wurde auf S. 94 das **Elektronenaufbauprinzip der Atome** besprochen**,** wonach jedes *Orbital* maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen kann. Da die als Produkt der Symmetrie der Elektronenortsfunktionen gegebene Symmetrie der Gesamtortsfunktion beider Elektronen – unabhängig davon, ob die Elektronen ein symmetrisches oder antisymmetrisches Orbital besetzen (sym × sym = sym; asym × asym = sym) – symmetrisch ist, fordert das für *Elektronen* (Fermionen) gültige *Antisymmetrieprinzip* eine antisymmetrische Spinfunktion (sym (Ort) × asym (Spin) = asym), d. h. Orbitale (z. B. s-AO von He, σ-MO von H_2) können höchstens von zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden (unterschiedliche Orbitale wie das 1s- und 2s-AO von He oder das $2p_x$- und $2p_y$-AO von C dürfen natürlich mit je einem Elektron gleichen Spins besetzt werden).

Im Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip sei des weiteren auf den **Ortho-** und **Parawasserstoff** eingegangen (vgl. S. 274). Die *Spinfunktion* der Protonen ist für o-H_2 voraussetzungsgemäß *symmetrisch*, für p-H_2 *antisymmetrisch* (andere Bezeichnungen für *ortho* bzw. *para*). Das Pauli-Prinzip fordert für *Protonen* (Fermionen) eine *antisymmetrische* Gesamtwellenfunktion, d. h. eine antisymmetrische bzw. symmetrische Ortsfunktion für o-H_2 bzw. p-H_2. Die *Protonenbewegungen* beziehen sich in H_2 auf Molekül-Rotationen und -Schwingungen ν, wobei Rotations-Schwingunszustände für ν_0, ν_2, ν_4 ... *symmetrisch*, für ν_1, ν_3, ν_5 ... *antisymmetrisch* sind. Mithin kann Orthowasserstoff in der energieärmsten Form nur den Rotationszustand ν_1 einnehmen (Rotationen sind energieärmer als Schwingungen) und ist damit energiereicher als Parawasserstoff, der im Grundzustand ν_0 existieren darf: p-H_2 + 0.08 kJ ⇆ o-H_2 (S. 275). Da die Kerne (*Deuteronen*) von *Dideuterium* D_2 zu den Bosonen gehören (Spin gleich 1), fordert hier das Pauli-Prinzip eine *symmetrische* Gesamtwellenfunktion. Als Folge hiervon ist o-D_2 etwas energieärmer als p-D_2 (vgl. S. 276). Die Verhältnisse im Falle von *Ditritium* (Kerne mit dem Spin gleich $^1/_2$) entsprechen jenen im Falle von Diprotium.

Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen

Ein einfaches, auf F. Hund (1928) zurückgehendes und u. A. von E. Hückel, R. S. Mulliken, J. E. Lennard-Jones und C. A. Coulson weiterentwickeltes *Näherungsverfahren zur Herleitung von Molekülorbitalen* zwei- (und mehr-)atomiger Moleküle stellt die *lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen* dar („***L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals to **M**olecular **O**rbitals*", **„*LCAO-MO*-Methode"** bzw. **-Theorie**; häufig kurz als **Molekülorbital-(MO-)Theorie** bezeichnet)[13]. Das Verfahren sei nachfolgend anhand des Wasserstoffmoleküls H_2 sowie anderer zweiatomiger Moleküle (u. a. N_2, O_2, F_2, HF) näher erläutert.

Das Wasserstoffmolekül. Unter der erwähnten linearen Kombination von Atomorbitalen zu angenäherten Molekülorbitalen versteht man explizit die *Addition* bzw. *Subtraktion* von Atomorbitalen (Wellenfunktionen) der an einer chemischen Bindung beteiligten Atome. Demgemäß folgt etwa das in Fig. 111 wiedergegebene σ-Molekülorbital der Wasserstoffmolekülelektronen im Grundzustand näherungsweise aus einer Addition der 1s-Atomorbitale zweier Wasserstoffatome H und H′ (Fig. 113; der Index s am MO-Symbol σ soll dessen Herkunft aus s-Atomorbitalen aufzeigen):

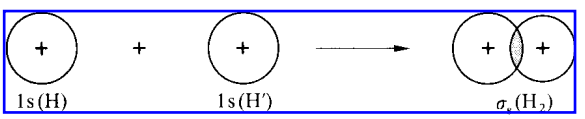


Fig. 113 Zustandekommen des bindenden σ-Molekülorbitals von H_2 durch Überlappung (positive Interferenz) von 1s-Wasserstoffatomorbitalen.

[13] Bezüglich der **Valence-Bond- (VB-)Methode**, einem anderen Näherungsverfahren, vgl. S. 339 und 361.

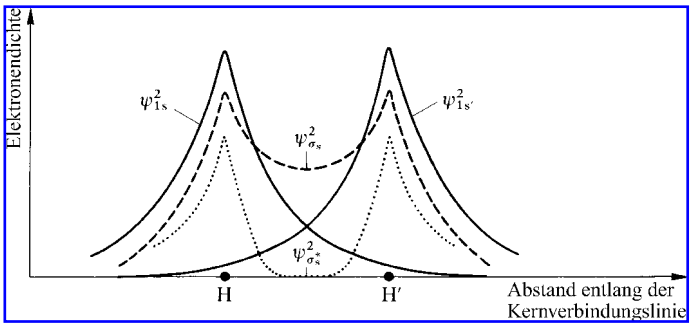


Fig. 114 Elektronendichte *eines Elektrons* im Wasserstoffatom sowie im Wasserstoffmolekül entlang der Wasserstoffverbindungslinie ($\psi^2_{1s(1s')}$ = Dichtefunktion des Elektrons im 1s-Wasserstoffatomorbital (vgl. Fig. 98b auf S. 330); $\psi^2_{\sigma(\sigma^*)} = N^2(\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})^2$.

Durch diese als „*positive Interferenz*" von *Schwingungsamplituden* deutbare **„Überlappung"** (symmetrische Kombination) der 1s-Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome erhöhen sich die Funktionswerte ψ (Schwingungsamplituden) und damit auch deren Quadrate ψ^2 (Elektronendichte) – wie zu fordern (Fig. 111) – insbesondere in der Gegend der Kernverbindungslinie (vgl. Fig. 114). Die Zweielektronenwellenfunktion ψ_σ des Wasserstoffmoleküls mit den Elektronen (1) und (2) ergibt sich dann – abgesehen vom Normierungsfaktor N[14] – als Produkt der σ-Molekülorbitale $\psi_{1s} + \psi_{1s'}$:

$$\psi_\sigma = [\psi_{1s}(1) + \psi_{1s'}(1)]\,[\psi_{1s}(2) + \psi_{1s'}(2)].$$

Mit der Näherungswellenfunktion ψ_{σ_s} lässt sich der in Fig. 110 dargestellte Verlauf der Gesamtenergie der Bildung von Wasserstoff-Molekülen aus -Atomen als Funktion des Wasserstoffkernabstandes qualitativ richtig wiedergeben: Die Berechnung führt zu einem Energieminimum des H_2-Moleküls. D. h., mit ψ_{σ_s} wird die chemische Bindung zwischen den Wasserstoffatomen erfasst. Allerdings liegt das errechnete Energieminimum mit -260 kJ/mol noch beachtlich oberhalb des tatsächlichen Minimums (-458 kJ/mol; vgl. Fig. 110). Auch wird es bei einem Kernabstand von 0.850 statt 0.7417 Å aufgefunden. Dies ist aber von geringer Bedeutung. Zudem können die Werte für die Energie sowie den Kernabstand durch geeignete Korrekturen (Berücksichtigen der Elektronenkorrelation (S. 337) und der Konfigurationswechselwirkung, Verwendung geeigneter Ausgangswellenfunktionen für die Atomelektronen, s. unten) noch erheblich verbessert werden.

Man kann sich fragen, welcher **physikalische Mechanismus für die chemische Bindung** im Rahmen der LCAO-MO-Näherung für die chemische Bindung des H_2-Moleküls verantwortlich ist. Denkbar wäre etwa, dass die mit der H_2-Bildung verbundene Konzentrierung der Wasserstoffelektronen in der Bindungsregion, also in einer Gegend, in welcher die Elektronen von beiden H_2-Kernen gleichzeitig angezogen werden, eine Abnahme der potentiellen Systemenergie bewirkt. Tatsächlich führt die positive Interferenz der 1s-Wasserstofforbitale jedoch zu einer *geringfügigen Erhöhung der potentiellen Energie*; denn

[14] **Normierungsfaktor, Überlappungsintegral.** Das durch Überlagerung der s-Atomorbitale von Wasserstoffatomen gebildete σ_s- (bzw. σ_s^*-) Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls lautet explizit:

$$\psi_{\sigma(\sigma^*)} = N \cdot (\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})$$

Der „*Normierungsfaktor*" N ergibt sich dabei aus der Forderung, dass die Wahrscheinlichkeit, 1 Wasserstoffelektron in der Summe aller Volumenelemente dV des Raums um die Wasserstoffkerne anzutreffen, naturgemäß gleich 1 sein muss (vgl. S. 330):

$$\int \psi^2_{\sigma(\sigma^*)}\,dV = \int N^2(\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})^2\,dV = N^2\int(\psi^2_{1s(\pm)}2\psi_{1s}\psi_{1s'} + \psi^2_{1s'})\,dV = N^2(\int\psi^2_{1s}\,dV_{(\pm)}2\int\psi_{1s}\psi_{1s'}\,dV + \int\psi^2_{1s}\,dV)$$
$$= N^2(1_{(\pm)}2S + 1) = 1.$$

(Bei der Rechnung wurde berücksichtigt, dass die Integrale $\int\psi^2_{1s}\,dV$ und $\int\psi^2_{1s'}\,dV$ gleich 1 sind (vgl. S. 330). S ist das so genannte „*Überlappungsintegral*" $\int\psi_{1s}\psi_{1s'}\,dV$, welches das Ausmaß der Überlappung beider Atomorbitale zum Ausdruck bringt. Es folgt somit: $N(N^*)\;N = 1/\sqrt{2(1_{(\pm)}S)}$. Da im vorliegenden Falle S ca. 0.6 ist, folgt darüber hinaus: $N = 0.56$ und $N^* = 1.12$.

die der Bindungsregion aus anderen Molekülgegenden zugeführte Ladung wird – wie sich berechnen lässt – im wesentlichen gerade an Stellen in unmittelbarer Nähe der Wasserstoffkerne, also an Orten besonders kleiner potentieller Elektronenenergie weggenommen (vgl. hierzu Fig. 114; darüber hinaus führt die gegenseitige Abstoßung beider H_2-Elektronen zu einer Erhöhung von E_{pot}). Entscheidend für die chemische Bindung des H_2-Moleküls ist (bei Zugrundelegen der LCAO-MO-Näherung) demgegenüber eine *starke Abnahme der kinetischen Energie* der Wasserstoffelektronen im Zuge der H-Atomvereinigung.

Offensichtlich steht dann die LCAO-MO-Näherung *nicht in Übereinstimmung mit dem Virial-Theorem* (s. dort); denn der beachtlichen Erniedrigung der kinetischen Energie entspricht zwar eine gewisse, jedoch bei weitem keine doppelte Erhöhung der potentiellen Energie. Um eine das Virial-Theorem besser erfüllende und demgemäß auch richtigere Näherungsfunktion für die H_2-Elektronen zu erhalten (*exakte* Wellenfunktionen erfüllen das Virial-Theorem *exakt*), ohne auf die dem Chemiker sehr entgegenkommende LCAO-MO-Näherungsmethode verzichten zu müssen (Aufbau von Molekülen bzw. MOs aus Atomen bzw. AOs), geht man zweckmäßig von geeignet *veränderten* („vorbereiteten", „*promovierten*"), nämlich *verkleinerten* 1s-*Wasserstoffatomorbitalen* aus[15]. Diese **Orbitalverkleinerung** führt laut Fig. 97 (S. 329) zu einer drastischen Erhöhung der kinetischen Energie und einer weniger drastischen Erniedrigung der potentiellen Systemenergie, sodass nunmehr die kinetische Energie E_{kin} des Wasserstoffatomelektrons nicht mehr – wie gefordert – gleich der Hälfte seiner potentiellen Energie E_{pot}, sondern größer ist: $|E_{kin}| > |\frac{1}{2}E_{pot}|$. Mit Vorteil wählt man nun die promovierten Wasserstoffatomorbitale in der Weise, dass die mit der positiven 1s-Orbitalinterferenz verbundene Abnahme der kinetischen Elektronenenergie gerade so groß ist, dass die dem H-System verbleibende kinetische Energie näherungsweise gleich der Hälfte der potentiellen Elektronenenergie wird ($|E_{kin}| \approx |\frac{1}{2}E_{pot}|$).

Wie sich theoretisch begründen lässt, führt die lineare Kombination einer bestimmten Anzahl von Atomorbitalen jeweils zur gleichen Anzahl von Molekülorbitalen. Infolgedessen resultieren aus der Überlappung der 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome H und H′ zwei Molekülorbitale von denen eines – wie besprochen (Fig. 113) – durch Addition, das andere jedoch durch Subtraktion der betreffenden Atomorbitale erhalten wird (Fig. 115):

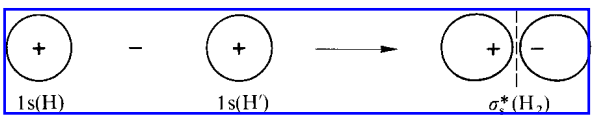


Fig. 115 Zustandekommen des antibindenden σ_s^*-Molekülorbitals des Wasserstoffmoleküls durch Überlappung (negative Interferenz) von 1s-Wasserstoffatomorbitalen (die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Kernverbindungsachse verlaufende Knotenebene dar).

Durch die in Fig. 115 wiedergegebene, auch als „*negative Interferenz*" von Schwingungszuständen deutbare „Überlappung" (antisymmetrische Kombination) der 1s-Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome erniedrigen sich die Funktionswerte ψ und damit auch deren als Elektronendichte deutbaren Quadrate ψ^2 insbesondere in der Gegend der Kernverbindungslinie. Wie aus Fig. 115 auch hervorgeht, führt die negative Kombination der 1s-Atomorbitale zudem zu einer senkrecht zur Kernverbindungsachse verlaufenden Knotenebene. Es kommt somit gar keine Bindung zustande. Man bezeichnet das betreffende Molekülorbital demzufolge als **„antibindendes" MO** und unterscheidet es dadurch von dem in Fig. 113 veranschaulichten **„bindenden" MO**, das aus einer positiven Kombination der 1s-Wasserstoffatomorbitale resultierte. Ganz allgemein werden Orbitale zweiatomiger Moleküle mit einer senkrecht zur Bindungsachse verlaufenden Knotenebene von den bindenden Molekülorbitalen, die keine derartigen Knotenebenen aufweisen, als antibindende Molekülorbitale unterschieden und durch einen am Orbitalsymbol rechts oben angebrachten Stern*

[15] Man verwendet statt der Wellenfunktion $\psi_{1s} = N \cdot e^{-r}$ (N = Normierungsfaktor, s. dort) etwa die Wellenfunktion $\psi_{1s} = N \cdot e^{-\eta r}$ ($\eta > 1$) für das Wasserstoffelektron. η wird dabei so gewählt, dass sich mit der betreffenden Wellenfunktion im Sinne der Fig. 110 ein besonders tiefes Energieminimum für das H_2-Molekül berechnet.

gekennzeichnet (bezüglich der so genannten „*nicht bindenden*“ Molekülorbitale vgl. weiter unten). Demgemäß bezeichnet man das H_2-Orbital der Fig. 115 auch als σ_s^*-Molekülorbital.

Während Elektronen im σ_s-Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls einen kleineren Energiegehalt aufweisen als die 1s-Atomorbitale der getrennten Wasserstoffatome, kommt Elektronen im σ_s^*-Molekülorbital umgekehrt ein größerer Energiegehalt zu. Dieser Sachverhalt ist in Fig. 116a, welche die durch waagrechte Striche (**„Energieniveaus“**) symbolisierten Energiegehalte der Wasserstoffelektronen im 1s-Atomorbital sowie im bindenden σ_s- bzw. antibindenden σ_s^*-Molekülorbital wiedergibt, in Form eines „*Energieniveau-Schemas*“ des Wasserstoffmoleküls bildlich veranschaulicht. Die beiden (im Schema durch Pfeile symbolisierten) Elektronen des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand besetzen – mit entgegengesetztem Spin (vgl. Pauli-Prinzip) – naturgemäß das energieärmere Molekülorbital[16].

Bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus zwei Wasserstoffatomen wird gemäß Fig. 116a zweimal der Energiebetrag E freigesetzt, da zwei 1s-Wasserstoffatomelektronen in das gemeinsame, um den Betrag E energieärmere σ_s-Wasserstoffmolekülorbital übergehen (E = Ionisierungsenergie). Nur einmal erhält man diesen Energiebetrag im Falle der Vereinigung eines Wasserstoffatoms H mit einem Wasserstoffatom-Ion H^+ zum Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+, da das u.a. durch Ionisierung von H_2 in der Gasphase zugängliche H_2^+-Kation nur über ein einziges Elektron im σ_s-Molekülorbital verfügt. Demgemäß ist die Dissoziationsenergie von H_2^+ bei 25 °C mit 255 kJ/mol erheblich kleiner als von H_2 (432 kJ/mol). Dass sie nicht exakt halb so groß ist wie die Dissoziationsenergie von H_2, hängt u.a. mit der gegenseitigen Abstoßung der beiden Elektronen im Wasserstoffmolekül H_2 zusammen, die eine gewisse Destabilisierung von dessen σ_s-Molekülorbital bewirkt.

Fig. 116b gibt auch das dem Energieniveauschema der Wasserstoffmolekülorbitale (Fig. 116a) entsprechende Schema der Bildung von σ_s- und σ_s^*-Molekülorbitalen des hypothetischen Heliummoleküls He_2 durch Überlappung der betreffenden 1s-Heliumorbitale wieder. Da das He_2-Molekül über 4 Elektronen verfügt, jedes Molekülorbital aber maximal nur zwei Elektronen aufnehmen kann, sind sowohl das bindende σ_s- als auch das antibindende σ_s^*-Molekülorbital vollständig mit Elektronen besetzt. Bei der Bildung eines Heliummoleküls aus zwei Heliumatomen gehen also im Sinne des in Fig. 116b wiedergegebenen Schemas zwei von den vier Heliumatomelektronen in das um den Betrag E energieärmere σ_s-Molekülorbital und die restlichen zwei Elektronen in das um den Betrag E^* energiereichere σ_s^*-Molekülorbital über. Nun ist jedoch E^* dem absoluten Betrag nach größer als E (Analoges gilt für das H_2-Molekül). Infolgedessen ist das He_2-Molekül im Grundzustand instabiler als die isolierten Atome;

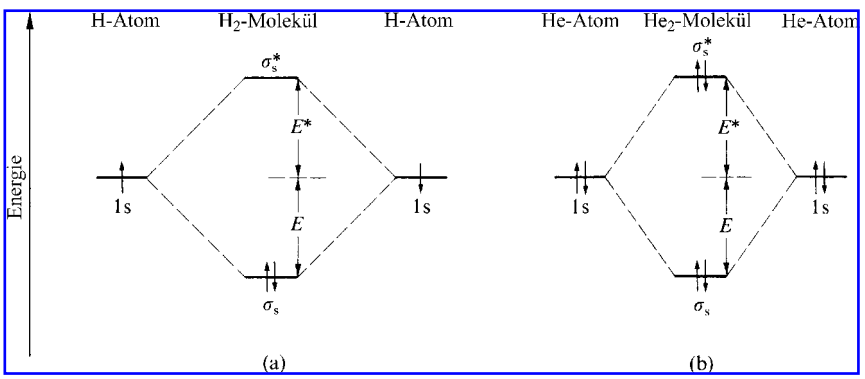


Fig. 116 Energieniveauschema der Bildung von σ_s- und σ_s^*-Molekülorbitalen (a) des H_2-Moleküls bzw. (b) des He_2-Moleküls durch Interferenz von 1s-Atomorbitalen des Wasserstoffs bzw. Heliums (nicht maßstabsgerecht).

[16] **Konfigurationswechselwirkung.** VB- und LCAO-MO-Methode werden für H_2 äquivalent, falls man über das Stadium der ersten Näherung hinausgeht und neben *kovalenten* auch *ionische* **VB-Strukturen** berücksichtigt („*Resonanzwechselwirkung*“: $\psi_{VB} = \psi_{kov} + \lambda\psi_{ion} = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \lambda\psi_A(1)\psi_A(2) + \lambda\psi_B(1)\psi_B(2)$; vgl. S. 340) bzw. neben den *bindenden* auch *antibindende* **MO-Konfigurationen** erfasst („*Konfigurationswechselwirkung*“: $\psi_{MO} = \psi_{bind} + k\psi_{antibind} = [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)] + k[\psi_A(1) - \psi_B(1)][\psi_A(2) - \psi_B(2)]$. Wie sich durch Ausmultiplizieren leicht zeigen lässt wird ψ_{VB} (abgesehen vom Normierungsfaktor) gleich ψ_{MO}, falls man $\lambda = (1 + k)/(1 - k)$ setzt.

es existiert in Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht. Zum Unterschied vom Heliummolekül He_2 existiert aber das Heliummolekül-Ion He_2^+ in der Gasphase. Dies ist im Rahmen der LCAO-MO-Näherungsmethode auch zu erwarten. Denn von den drei Elektronen des Molekül-Ions He_2^+ muss nur eines das antibindende σ_s^*-Molekülorbital besetzen. Bezogen auf die 1s-Atomorbitale des Heliums wird somit zweimal der Energiebetrag E erhalten (zwei Elektronen im σ_s-MO), während nur einmal der Betrag E^* aufzuwenden ist (ein Elektron im σ_s^*-MO). Da nun $2\,|E| > |E^*|$, wird bei der Vereinigung von He und He^+ zu He_2^+ insgesamt Energie gewonnen. Die destabilisierende Wirkung des antibindenden He_2^+-Elektrons zeigt sich jedoch darin, dass die Dissoziationsenergie des He_2^+-Kations mit 251 kJ/mol erheblich kleiner ist als die Dissoziationsenergie des H_2-Moleküls (432 kJ/mol), dessen σ_s^*-Molekülorbital „elektronenleer" ist.

Andere zweiatomige Moleküle. Da Atome der zweiten und höheren Elementperiode neben s- auch p-Orbitale in der Valenzschale aufweisen, muss im Falle zweiatomiger Moleküle, die nicht ausschließlich Wasserstoff und/oder Heliumatome enthalten, auch die Möglichkeit einer positiven und negativen Überlappung (Interferenz) von p- mit p- bzw. s-Atomorbitalen berücksichtigt werden. Die betreffenden Orbitalkombinationen führen im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen wie die oben besprochene Wechselwirkung von s- mit s-Atomorbitalen. So kombinieren etwa p_z- mit p_z-Atomorbitalen zu energieärmeren bindenden σ_p- und energiereicheren antibindenden σ_p^*-Molekülorbitalen (Fig. 117a) und p_z- mit s-Atomorbitalen zu energieärmeren bindenden σ_{sp}- und energiereicheren antibindenden σ_{sp}^*-Molekülorbitalen (Fig. 117b):

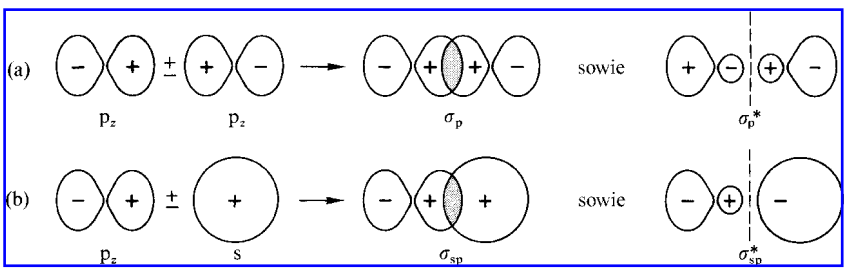


Fig. 117 Zustandekommen eines bindenden σ- und antibindenden σ^*-Molekülorbitals eines zweiatomigen Moleküls durch positive und negative Überlappung der p_z-Atomorbitale eines Molekülatoms mit (a) dem p_z- bzw. (b) dem s-Atomorbital des anderen Molekülatoms (die z-Achse verläuft jeweils entlang der Kernverbindungslinie; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar).

In entsprechender Weise führt die Interferenz von p_x- bzw. p_y- mit p_x- bzw. p_y-Atomorbitalen zweiatomiger Moleküle in der in Fig. 118 veranschaulichten Weise zu energieärmeren bindenden π_x- bzw. π_y- sowie energiereicheren antibindenden π_x^*- bzw. π_y^*-Molekülorbitalen (die x- bzw. y-Achse verläuft jeweils senkrecht zur Bindungsachse; bezüglich der aus einer geeigneten Wechselwirkung von d-AOs, z. B. von d_{xy} mit d_{xy} in Richtung z, hervorgehenden δ-MOs vgl. S. 1581).

Die zu bindenden π-Molekülorbitalen führende Überlappung von p-Atomorbitalen senkrecht zu ihrer Symmetrieachse (Fig. 118a) ist – insbesondere bei großen Kernabständen – meist kleiner als die zu bindenden σ-Molekülorbitalen führende p-Orbitalüberlappung in Richtung der Orbitalachsen (Fig. 117a). Infolgedessen sind π-Bindungen des erwähnten Typs (**„$p_\pi p_\pi$-Bindungen"**) zwischen Atomen (und zwar insbesondere großen) meist schwächer als σ-Bindungen zwischen den gleichen Atomen. So beträgt etwa im Falle von CC-Gruppierungen die molare Energie einer σ-Bindung ca. 345 kJ/mol und einer (nicht mesomeriestabilisierten) π-Bindung ca. 270 kJ/mol. In analoger Weise ist die Energie von $p_\pi p_\pi$-Bindungen zwischen anderen Atomen der ersten Achterperiode *häufig* und zwischen den (insgesamt voluminöseren) Atomen der höheren Achterperioden immer kleiner als die diesbezügliche Energie von σ-Bindungen. Dass Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Atomen der ersten Achterperiode anders als ungesättigte Verbindungen von Elementen der höheren Achterperioden auch dann unter Normalbedingungen existieren und nicht unter Übergang von π- in σ-Bindungen polymerisieren

(vgl. Doppelbindungsregel), wenn dieser Übergang wie im Falle der exothermen Polymerisation von Ethylen $H_2C{=}CH_2$ aus thermodynamischen Gründen erfolgen könnte, hat kinetische Ursachen (vgl. S. 402). Die in Fig. 118c veranschaulichte, zu einer π-Bindung führenden Überlappung eines p- mit einem d-AO (**$d_\pi p_\pi$-Bindung**) hat nur bei vergleichbarem Energiegehalt der beiden Atomorbitale, d. h. etwa bei der Kombination von Haupt- mit Nebengruppenelementen, aber nicht bei einer Kombination von Haupt- mit Hauptgruppenelementen Bedeutung (vgl. hierzu auch Fig. 120 und das dort Besprochene).

Zum Unterschied von den p_x- bzw. p_y-Atomorbitalen können s-Atomorbitale nicht mit p_x- bzw. p_y-Atomorbitalen interferieren, weil sie bezüglich der Bindungsachse nicht die gleiche Symmetrie aufweisen: im Falle eines s-Atomorbitals sind sowohl die absoluten Funktionswerte als auch die Vorzeichen dieser Werte bezüglich der Kernverbindungslinie spiegelbildlich gleich, während im Falle eines p_x- bzw. p_y-Atomorbitals nur die absoluten Funktionswerte diese Eigenschaft haben; das Vorzeichen der Funktionswerte ändert sich jedoch bei Spiegelung an der Kernverbindungslinie (vgl. hierzu Fig. 118b). Ganz allgemein lassen sich, wie theoretisch leicht begründet werden kann (vgl. einschlägige Lehrbücher), Atomorbitale benachbarter Atome dann nicht zur Interferenz bringen (**„nicht bindende“** Situation), wenn bei ihrer Kombination positive (bzw. negative) Bereiche des einen Orbitals sowohl mit positiven als auch mit exakt gleich großen negativen Bereichen des anderen Orbitals zusammentreffen (bei bindender bzw. antibindender Situation haben alle wechselwirkenden Orbitalbereiche gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen). Infolgedessen ist etwa auch eine Kombination von p_x- mit p_y- bzw. von p_x- mit p_z- bzw. von p_y- mit p_z-Atomorbitalen unmöglich.

Abgesehen von jenen Fällen, in welchen eine Interferenz von Atomorbitalen zweiatomiger Moleküle aus den genannten Gründen unterbleibt, kombinieren auch in den übrigen Fällen, in welchen eine Möglichkeit zur Interferenz besteht, Atomorbitale häufig so schlecht, dass die betreffende Orbitalüberlappung näherungsweise vernachlässigt werden kann. Eine wirkungsvolle Kombination von Atom- und Molekülorbitalen erfolgt insbesondere unter der Voraussetzung, dass

1. der Energiegehalt der interferierenden Atomorbitale von vergleichbarer Größenordnung ist und
2. die gegenseitige Durchdringung der interferierenden Atomorbitale aufgrund ihrer vergleichbaren Ausdehnung in genügend hohem Maße erfolgt.

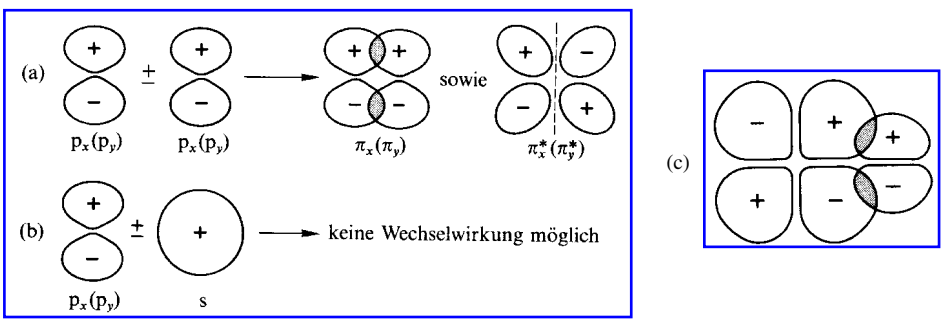


Fig. 118 (a) Zustandekommen eines bindenden π- und antibindenden π^*-MOs eines zweiatomigen Moleküls durch positive und negative Interferenz eines p_x- bzw. p_y-AOs eines Molekülatoms mit dem p_x- bzw. p_y-AO des anderen Molekülatoms (die x- bzw. y-Achse verläuft senkrecht zur Bindungsachse; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar. – (b) Eine Interferenz von p_x- bzw. p_y- mit einem s-AO ist in der verschaulichten Weise unmöglich, da die Orbitale bezüglich der Bindungsachse eine unterschiedliche Symmetrie aufweisen (vgl. Vorzeichen der Wellenfunktionswerte). – (c) Zustandekommen eines bindenden π-MOs durch positive Interferenz eines p- mit einem d-AO zweier Molekülatome.

So müssen etwa aufgrund der Regel 2 jeweils nur Kombinationen von Orbitalen der Valenzschale der betreffenden Molekülatome berücksichtigt werden; denn die Orbitale der inneren Atomelektronen sind erheblich kleiner als die Orbitale der Valenzelektronen und durchdringen sich infolgedessen bei gegebenem Kernabstand auch erheblich schlechter als diese. Andererseits ist im Falle zweiatomiger Moleküle A_2 die Wechselwirkung des s-Orbitals der Valenzschale eines Atoms A mit dem p_z-Orbital der Valenzschale des anderen Atoms A (vgl. Fig. 117 b) aufgrund der Regel 1 dann unerheblich, wenn sich der Energiegehalt der Elektronen in beiden Atomorbitalen sehr stark voneinander unterscheidet. Letzteres trifft beispielsweise für die Sauerstoffatome des Sauerstoffmoleküls O_2 zu (vgl. Tab. 9 auf S. 94).

Das Sauerstoffmolekül. Die Molekülorbitale des O_2-Moleküls lassen sich wie folgt aus den s- und p-Orbitalen der Valenzschale (= 2. Hauptschale) der O-Atome herleiten: Die 2s-Orbitale der beiden Sauerstoffatome kombinieren ähnlich wie die 1s-Wasserstoffatomorbitale (Fig. 113 und 115) zu einem bindenden σ_s- und einem antibindenden σ_s^*-Molekülorbital. In analoger Weise führt die Interferenz der p_z-Orbitale der Sauerstoffatome nach der in Fig. 117 a veranschaulichten Weise zu zwei σ_p-Molekülorbitalen. Durch Überlappung der p_x- bzw. p_y-Orbitale der Sauerstoffatome erhält man gemäß Fig. 118 a schließlich Paare bindender und antibindender π-Molekülorbitale.

Weitere Interferenzen von Sauerstoffatomorbitalen sind nicht zu berücksichtigen, da sie aus den oben erörterten Gründen entweder schlecht (s/p_z-Kombination) oder unmöglich sind (s/p_x-, s/p_y-, p_x/p_y-, p_x/p_z-, p_y/p_z-Kombinationen).

Die Fig. 119 a veranschaulicht in Form eines Energieniveauschemas die Bildung der Molekülorbitale des Sauerstoffs aus den Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Sauerstoffatome. Hiernach erhält man, wie gefordert, aus den acht Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Sauerstoffatome auch acht Molekülorbitale. Unter ihnen hat das σ_s-Molekülorbital die geringste Energie. Es schließen sich – in energetischer Reihenfolge – das σ_s^*-, das σ_p-, das π_x- sowie π_y-, das π_x^*- sowie das π_y^*- und das σ_p^*-Molekülorbital an. Den beiden bindenden π-Molekülorbitalen (Analoges gilt für die beiden π^*-Orbitale) kommt hierbei die gleiche Energie (und auch die gleiche Gestalt) zu. Dies beruht verständlicherweise darauf, dass sich die zum π_x-Molekülorbital interferierenden p_x- und die zum π_y-Molekülorbital interferierenden p_y-Orbitale der beiden Sauerstoffatome außer in ihrer räumlichen Lage durch nichts unterscheiden.

Dass die Energiedifferenz zwischen bindenden und antibindenden π-Molekülorbitalen kleiner als die Energieaufspaltung des bindenden und antibindenden σ_p-Molekülorbitals ist, rührt daher, dass die in Fig. 118 a veranschaulichte Kombination der p_x- bzw. p_y-Atomorbitale zu einer vergleichsweise schlechteren p-Orbitalüberlappung führt als die in Fig. 117 a wiedergegebene Möglichkeit der p_z-Orbitalkombination (vgl. hierzu obige Regel 2 sowie das Kleingedruckte auf S. 351, unten).

Die Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2\,\sigma_s^{*2}\,\sigma_p^2\,\pi_x^2\,\pi_y^2\,\pi_x^{*1}\,\pi_y^{*1}$ des Sauerstoffmoleküls im Grundzustand ergibt sich nunmehr in einfacher Weise dadurch, dass die nach steigender Energie geordneten Molekülorbitale der Reihe nach mit den $2 \times 6 = 12$ Valenzelektronen des O_2-Moleküls aufgefüllt werden (Fig. 119a). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass jedes Molekülorbital maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen kann (vgl. Pauli-Prinzip) und dass energieentartete Molekülorbitale zunächst einfach mit Elektronen gleichen Spins besetzt werden (vgl. 1. Hundsche Regel). Wie nun im einzelnen aus Fig. 119a hervorgeht, enthält das nicht angeregte O_2-Molekül zwei ungepaarte, in den antibindenden π^*-Molekülorbitalen lokalisierte Elektronen: Sauerstoff ist ein paramagnetisches Gas. Dieser aus der Valenzstrichformel (vgl. S. 134) nicht hervorgehende Sachverhalt steht in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Da sich die Spinmultiplizität bei Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen mit dem Gesamtspin $S = 1/2 + 1/2 = 1$ zu $2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ (= Triplett) ergibt (vgl. hierzu S. 97), bezeichnet man den Sauerstoff im Grundzustand auch als „*Triplett-Sauerstoff*“. Durch Zufuhr von 95 kJ/mol lässt sich der

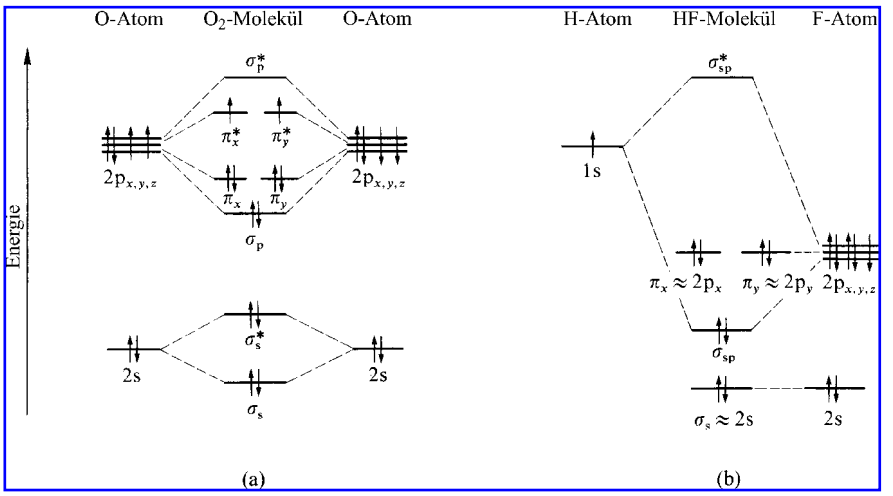


Fig. 119 Energieniveauschema der Bildung der σ- und π-Molekülorbitale (a) des O_2-Moleküls und (b) des HF-Moleküls (nicht maßstabsgerecht).

Triplett-Sauerstoff in den reaktiven und chemisch vielseitig nutzbaren „*Singulett-Sauerstoff*" überführen (vgl. Kapitel über Sauerstoff), in welchem die beiden energiereichsten Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein einziges π^*-Molekülorbital besetzen.

Moleküle E_2 mit E = Li bis Ne. Da nach einer (mehr formalen) Regel die Differenz zwischen der Anzahl bindender und antibindender Elektronen eines zweiatomigen (bzw. auch mehratomigen) Moleküls der Zahl halber chemischer Bindungen im Molekül entspricht, ergibt sich die Bindungsordnung des Sauerstoffmoleküls aus dessen Elektronenkonfiguration (8 bindende und 4 antibindende Elektronen; vgl. Fig. 119a) zu $(8-4)/2 = 2$. Geht man zum Fluormolekül F_2 (14 Valenzelektronen) bzw. zum Stickstoffmolekül N_2 (10 Valenzelektronen) über, deren Energieniveauschemata sich von dem in Fig. 119a wiedergegebenen Schema des Sauerstoffmoleküls O_2 (12 Valenzelektronen) dadurch unterscheiden, dass die antibindenden π^*-Molekülorbitale vollständig (F_2) bzw. überhaupt nicht (N_2) mit Elektronen besetzt sind, so muss sich entsprechend der um 2 erhöhten bzw. erniedrigten Zahl antibindender Elektronen die Bindungsordnung um 1 vermindern (F_2) bzw. erhöhen (N_2). Die LCAO-MO-Modellbetrachtungen führen mithin zu den gleichen Bindungsordnungen 1, 2 bzw. 3 für die Moleküle F_2, O_2 bzw. N_2, die bereits früher (S. 134) aus den Elektronenformeln abgeleitet wurden.

Im Falle des N_2-Moleküls muss allerdings beachtet werden, dass aufgrund des vergleichsweise kleinen energetischen Abstands zwischen dem s- und dem p-Orbital des Stickstoffatoms (vgl. Tab. 9 auf S. 94) – anders als im Falle des O_2-Moleküls – auch mit einer gewissen Interferenz zwischen dem s-Orbital eines Stickstoffatoms und dem p_z-Orbital des anderen Stickstoffatoms zu rechnen ist. Als wesentliche Folge hiervon erniedrigt sich die Energie des σ_s-Molekülorbitals und erhöht sich die Energie des σ_p-Molekülorbitals. Die energetische Anhebung letzteren Orbitals ist dabei so groß, dass es im Energieniveauschema oberhalb der bindenden π-Molekülorbitale zu liegen kommt. Geordnet nach steigender Energie lautet also nunmehr die Reihenfolge der Molekülorbitale: σ_s, σ_s^*, π, σ_p, π^*, σ_p^*. Die gleiche Orbitalreihenfolge trifft auch für die Molekülorbitale der in der Gasphase unter besonderen Bedingungen erhältlichen Moleküle C_2 (8 Valenzelektronen), B_2 (6 Valenzelektronen), Be_2 (4 Valenzelektronen) und Li_2 (2 Valenzelektronen) zu. Demgegenüber wird für F_2 die gleiche Reihenfolge der Molekülorbitale wie im Falle des O_2-Moleküls aufgefunden. Nachfolgende Zusammenstellung gibt die jeweils zutreffende Elektronenkonfiguration (EK) und die daraus folgende Bindungsordnung (BO) für die erwähnten, aus jeweils zwei gleichen Atomen von Elementen der ersten Achterperiode aufgebauten Moleküle – geordnet nach steigender Ordnungszahl der Elemente – wieder (DE von Be_2 = 9.7 kJ/mol bezieht sich auf ein „van-der-Waals-Minimum" = „van-der-Waals-Bindung", vgl. S. 157):

	Li_2	„Be_2"	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
EK	σ_s^2	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^2$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^4$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^4\sigma_p^2$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi^4\pi^{*2}$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi^4\pi^{*4}$
BO	1	0	1	2	3	2	1
DE [kJ/mol]	106	9.7	297	607	945	498	158
BL [Å]	2.67	2.51	1.59	1.24	1.10	1.21	1.42

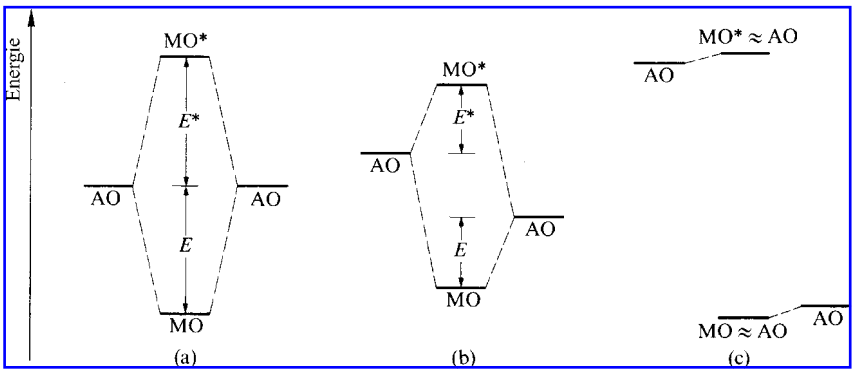


Fig. 120 Veranschaulichung der Energieaufspaltung bei der Überlappung zweier Atomorbitale (a) gleicher Energie, (b) unterschiedlicher Energie, (c) stark unterschiedlicher Energie (nicht maßstabsgerecht).

Der Gang der aus LCAO-MO-Betrachtungen abgeleiteten Bindungsordnungen steht dabei in guter Übereinstimmung mit dem Gang der experimentell bestimmten Dissoziationsenergien (DE) sowie Bindungslängen (BL) der betreffenden zweiatomigen Moleküle (hohe BO ≙ hohe DE ≙ kleine BL). Auch die Forderung der Theorie, dass die Moleküle Li_2, C_2, N_2 und F_2 nur gepaarte, die Moleküle B_2 und O_2 demgegenüber zwei ungepaarte Elektronen enthalten, wird durch das Experiment bestätigt.

Das Fluorwasserstoffmolekül. Als Beispiel eines nicht aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzten („*homonuklearen*"), sondern aus zwei verschiedenen Atomen aufgebauten („*heteronuklearen*") Moleküls ist in Fig. 119b das Energieniveauschema der Bildung der Orbitale des Fluorwasserstoffs HF aus dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms und den 2s- sowie 2p-Orbitalen des Fluoratoms wiedergegeben. Ersichtlicherweise führt hier nur die Kombination des 1s-Wasserstoff- mit dem $2p_z$-Fluoratomorbital in der in Fig. 117b veranschaulichten Weise zu einer effektiven Interferenz; denn eine Überlappung des 1s-Wasserstoffatomorbitals ist im Falle des $2p_x$- und $2p_y$-Fluoratomorbitals aus Symmetriegründen unmöglich (vgl. Fig. 118b) und im Falle des 2s-Fluoratomorbitals wegen des großen Energieunterschiedes der Atomorbitale von untergeordneter Bedeutung.

Nach einer weiter oben besprochenen Regel ist ja nur zwischen zwei Atomorbitalen nicht zu großen Energieunterschieds eine wirkungsvolle Kombination zu erwarten. Mit zunehmender Energiedifferenz zweier interferierender Atomorbitale verringert sich deren Wechselwirkung und damit der Betrag E (bzw. E^*), um welchen das bindende (bzw. antibindende) Molekülorbital unter dem energieärmeren (über dem energiereicheren) der beiden kombinierten Atomorbitale liegt (vgl. Fig. 120). Die Energieaufspaltung $|E| + |E^*|$ miteinander interferierender Atomorbitale verringert sich also mit wachsendem Energieunterschied der beiden Atomorbitale (vgl. Fig. 120a und 120b) und verschwindet bei sehr großer Energiedifferenz (vgl. Fig. 120c). In der gleichen Richtung werden die resultierenden Molekülorbitale den Ausgangsatomorbitalen zunehmend ähnlicher, und zwar das bindende dem energieärmeren, das antibindende dem energiereicheren Atomorbital. Bei sehr großem Energieunterschied sind demzufolge die Molekülorbitale im wesentlichen identisch mit den betreffenden Atomorbitalen.

Die energetische Reihenfolge der fünf Orbitale des HF-Moleküls lautet: σ_s-, σ_{sp}-, π_x- sowie π_y-, σ^*_{sp}-Molekülorbital. Da HF über $1 + 7 = 8$ Valenzelektronen verfügt, sind bis auf das antibindende σ^*_{sp}-Molekülorbital alle verfügbaren Orbitale vollständig mit Elektronen besetzt. Drei unter ihnen (σ_s, π_x, π_y) sind im Wesentlichen identisch mit dem 2s-, p_x- sowie p_y-Atomorbital des Fluoratoms. Die in ihnen untergebrachten 3×2 Elektronen stellen somit die 3 **nichtbindenden Elektronenpaare** („freie" Elektronenpaare) am Fluor des HF-Moleküls dar. Das restliche „bindende" Elektronenpaar besetzt das für die kovalente Bindung im HF-Molekül verantwortliche σ_{sp}-Molekülorbital. Die LCAO-MO-Betrachtungsweise bestätigt mithin die aus der HF-Elektronenformel H—F̈: bereits erhaltenen Ergebnisse.

2.2.2 Mehratomige Moleküle[5]

Delokalisierte Molekülorbitale. In analoger Weise wie bei den zweiatomigen Molekülen verteilen sich auch die *Elektronen mehratomiger Moleküle* auf verschiedene (maximal mit zwei Elektronen besetzbare) Molekülorbitale, die sich – abgesehen von den Orbitalen der inneren Atomelektronen – über das ganze Molekül erstrecken (**„delokalisierte"** bzw. „*polyzentrische*"

Molekülorbitale). Wiederum können die einzelnen Molekülorbitale näherungsweise über eine lineare Kombination von Atomorbitalen hergeleitet werden. Im Falle der Dihydride AH_2 von Hauptgruppenelementen (z. B. lineares BeH_2 bzw. gewinkeltes H_2O) erhält man etwa durch Kombination der zur Verfügung stehenden *sechs Atomorbitale* der Atomvalenzschalen (zwei 1s-Orbitale der Wasserstoffatome sowie 2s-, $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-Orbital des Hauptgruppenatoms) *sechs Molekülorbitale* (vgl. Fig. 122b, links für lineares, rechts für gewinkeltes AH_2), die für gewinkeltes H_2O in Fig. 121 veranschaulicht sind (die Molekülorbitale sind in der Reihenfolge zunehmenden Energiegehalts wiedergegeben). Da H_2O über $2 + 6 = 8$ Valenzelektronen verfügt, sind im Molekülgrundzustand vier Molekülorbitale (σ_s, σ_{sp}, σ_π, π) mit Elektronen besetzt. Zwei unter ihnen (σ_s und π) sind mehr oder weniger identisch mit dem 2s- bzw. $2p_x$-Orbital des Sauerstoffatoms (die x-Achse verläuft senkrecht zur Molekülebene). Die in ihnen untergebrachten $2 \times 2 = 4$ Elektronen stellen im Sinne der Elektronenformel H—Ö—H somit die 2 „freien" („nichtbindenden"), am Sauerstoff lokalisierten Elektronenpaare des Moleküls dar. Die verbleibenden 4 Elektronen besetzen paarweise die beiden „bindenden" Molekülorbitale σ_{sp} und σ_π. Die „antibindenden" Molekülorbitale σ_π^* und σ_{sp}^* sind im Grundzustand des H_2O-Moleküls nicht mit Elektronen besetzt.

Zur Ableitung der sechs Molekülorbitale im Falle linearer Moleküle AH_2 bildet man mit Vorteil zunächst Kombinationen der beiden 1s-Orbitale der Wasserstoffatome, indem man die betreffenden Orbitale addiert sowie voneinander subtrahiert (vgl. Fig. 122a, zweite Spalte). Erstere Kombination kann nun ersichtlicherweise nur mit dem s-Orbital von A effektiv interferieren (Bildung der σ_s- und σ_s^*-Molekülorbitale), letztere Kombination nur mit dem p_z-Orbital von A (Bildung der σ_{sp}- und σ_{sp}^*-Molekülorbitale; z-Achse = Molekülachse); denn eine Überlappung der Kombination $s_H + s_{H'}$ ist im Falle der $p_{x,y,z}$-Orbitale, eine Überlappung der Kombination $s_H - s_{H'}$ im Falle der s- und $p_{x,y}$-Orbitale von A aus Symmetriegründen unmöglich (vgl. Fig. 118b auf S. 352). Für die $p_{x,y}$-Orbitale besteht demnach keine Möglichkeit einer Wechselwirkung mit den s-Orbitalen des Wasserstoffs; sie sind als π_x- und π_y-Molekülorbitale von AH_2 am Zentralatom lokalisiert. Die Fig. 122a (dritte Spalte) und 122b (linke Seite) geben die durch Interferenz aus den Valenzorbitalen von linearen AH_2-Teilchen hervorgehenden Molekülorbitale als „Energieniveaudiagramm" und in Form von „Orbitalbildchen" wieder (vgl. hierzu auch HF-Energieniveaudiagramm, Fig. 119 auf S. 354).

Beim Überführen der linearen in gewinkelte Moleküle AH_2 (Grenzfall: *dreigliederige* AH_2-Ringe) ändern sich die Lagen der Energieniveaus; auch wandelt sich eines der beiden π-Molekülorbitale in zunehmendem Maße in ein σ-Molekülorbital um (das andere π-Molekülorbital ändert seinen Charakter und seine Energie nicht). Wie hierbei in Fig. 122b (linke und rechte Seite) anhand der betreffenden Orbitalbildchen verdeutlicht wird, führt die Abwinkelung im Falle des σ_s-Molekülorbitals zu einer zusätzlich *energieabsenkenden bindenden Wechselwirkung*, im Falle des σ_{sp}-Molekülorbitals zu einer zusätzlich *ener-*

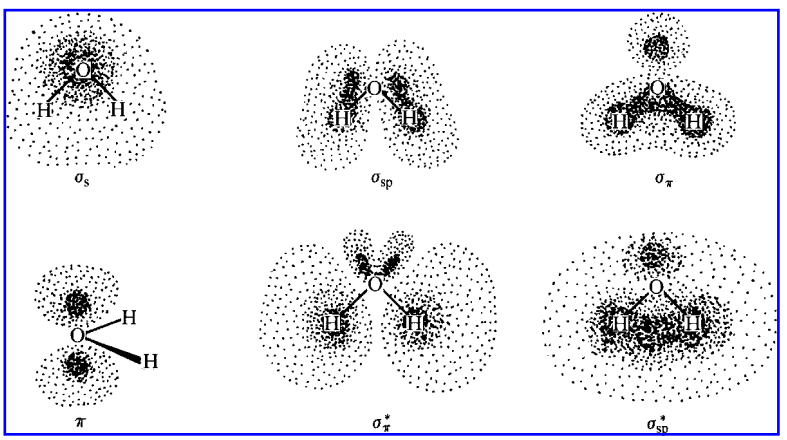


Fig. 121 Veranschaulichung der Dichteverteilung der Elektronen in den sechs Molekülorbitalen des H_2O-Moleküls (im Falle der unbesetzten Orbitale σ_π^* und σ_{sp}^* kommt der berechneten Dichteverteilung keine Realität zu).

gieanhebenden antibindenden Wechselwirkung zwischen den beiden H-Atomen. Mit der Abwinkelung nimmt zudem eines der π-Molekülorbitale die Symmetrie des σ_π-Molekülorbitals an. Als Folge der dadurch möglichen *Kopplung* beider Orbitale erniedrigt sich die Energie des ersteren und erhöht sich die Energie des letzteren Molekülorbitals mit zunehmender AH_2-Abwinkelung in wachsendem Maße ($\pi \rightarrow \sigma_\pi$; $\sigma_s^* \rightarrow \sigma_\pi^*$; vgl. Fig. 122b). Der Gang des σ_{sp}^*-Energieniveaus ist weniger einsichtig. Das Ausmaß der Energieänderungen im Zuge der AH_2-Abwinkelung und damit gegebenenfalls die Reihenfolge der Molekülorbitale σ_{sp}/σ_π bzw. $\sigma_{sp}^*/\sigma_\pi^*$ auf der rechten Seite von Fig. 122b bestimmt das Atom A. Es legt durch seine Elektronegativität (u. a.) zudem die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den einzelnen Molekülorbitalen fest (z. B. halten sich die beiden Elektronen des σ_s-Molekülorbitals in linearen BeH_2 hauptsächlich in Nähe der Wasserstoffatome, in gewinkelten H_2O hauptsächlich in Nähe des Zentralatoms auf).

Die Fig. 122b gibt den *Energieverlauf* der sechs Molekülorbitale von AH_2 mit abnehmendem HAH-*Bindungswinkel* α in Form eines **„Walsh-Diagramms“** wieder. Ihm lässt sich u. a. entnehmen, ob ein AH_2-Molekül bei gegebener Valenzelektronenzahl *linear oder gewinkelt gebaut* ist, und welches von zwei nichtlinearen AH_2-Molekülen mit gleicher Valenzelektronenzahl *stärker oder schwächer gewinkelt* ist. Geometrie von AH_2-Molekülen. Ersichtlicherweise liegen die σ_s- und σ_π-Molekülorbitale im Falle gewinkelter AH_2-Moleküle energetisch niedriger, das σ_{sp}-Molekülorbital energetisch höher als im Falle linearer AH_2-Moleküle. Das – nur unter besonderen Bedingungen existierende – Kation H_3^+ (*zwei Valenzelektronen*; Elektronenkonfiguration σ_s^2) hat demgemäß gewinkelten Bau (genauer: trigonal-planaren Bau mit $\alpha = 60^\circ$), während das – nur in der Gasphase bei höheren Temperaturen erzeugbare – Molekül BeH_2 (*vier Valenzelektronen*; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2$) linear strukturiert ist, da die Energieerhöhung des σ_{sp}-MOs bei Abwinkelung von AH_2 stärker ins Gewicht fällt als die Energieerniedrigung des σ_s-MOs. BeH_2^+ (*drei Valenzelektronen*; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^1$; $\alpha = 20^\circ$) und BH_2 (*fünf Valenzelektronen*; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2 \sigma_\pi^1$; $\alpha = 131^\circ$) sind wiederum gewinkelt, da der Energiegewinn (im ersteren Falle 2 Elektronen in σ_s, in letzterem Falle 1 Elektron in σ_π) den Energieverlust (1 bzw. 2 Elektronen in σ_{sp}) übertrifft (BeH_2^+ ist als Komplex von Be^+ und H_2 zu beschreiben). Aus gleichen Gründen sind Teilchen wie CH_2, NH_2, H_2O (*sechs, sieben, acht Valenzelektronen*; Elektronenkonfigurationen $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2 \sigma_\pi^2 \pi^{0,1 \text{ bzw. } 2}$; $\alpha = 136, 103.4, 104.5^\circ$) gewinkelt. Somit haben AH_2-Moleküle mit *ein bis drei* sowie *fünf bis acht* Valenzelektronen *gewinkelten Bau*, solche mit *vier* Valenzelektronen *linearen* Bau (vgl. Tab. 46).

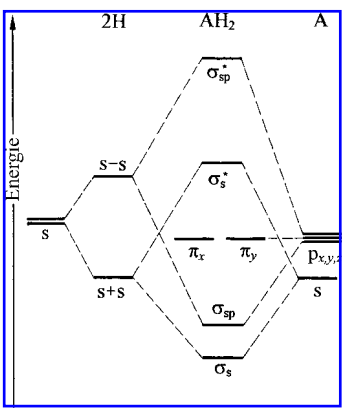


Fig. 122a Energieniveauschema der Bildung der σ- und π-MOs linearer AH_2-Moleküle (die Energielagen der Molekülorbitale hängen wesentlich von A ab).

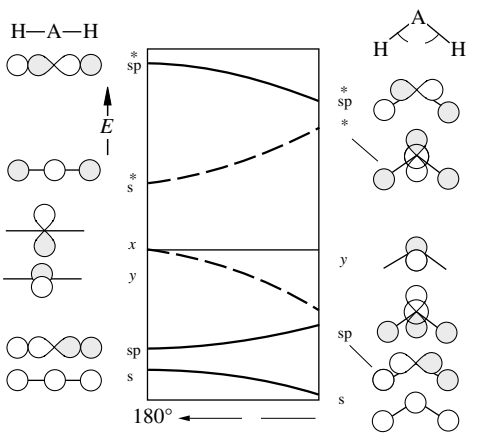


Fig. 122b Walsh-Diagramm für lineare bis gewinkelte AH_2-Moleküle (leere und ausgefüllte Orbitalbereiche beziehen sich auf unterschiedliche Funktionsvorzeichen; anstelle σ_π kann π_σ gesetzt werden).

Der Energieverlauf der AH_2-Molekülorbitale mit dem HAH-Bindungswinkel α bestimmt letztendlich das Ausmaß der AH_2-Abwinkelung. Beispielsweise erhöht sich die Interferenz zwischen dem π_x- und σ_s^*-Molekülorbital und damit das Ausmaß der Energieabsenkung von σ_π bzw. Energieanhebung von σ_π^* im Zuge der Abwinkelung linearer AH_2-Moleküle mit abnehmendem Energieabstand beider Orbitale in den linearen AH_2-Molekülen. Alle Effekte, die in derartigen Molekülen mit *fünf* bis *acht* Valenzelektronen zu einer *energetischen Annäherung von* π_x- *und* σ_s^*-Molekülorbitalen führen, haben somit eine *Valenzwinkelverkleinerung* zur Folge. Zwei Beispiele mögen das Gesagte verdeutlichen: (i) Wegen der Lokalisation der π-Molekülorbitale in linearen AH_2-Molekülen am Zentralatom bedingt eine *Elektronegativitätsabnahme* von A eine stärkere energetische *Anhebung des* π_x-Molekülorbitals und nur eine schwächere des σ_s^*-Molekülorbitals. Insgesamt kommt es dann zu einer *Verkleinerung der Energiedifferenz* von π_x- und σ_s^*-MO und damit zu einer Verkleinerung von α. Von den beiden Molekülen H_2O und H_2S (jeweils 8 Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration jeweils $\sigma_s^2\,\sigma_{sp}^2\,\sigma_\pi^2\,\pi^2$; Elektronegativität der Zentralatome O/S = 3.50/2.44) weist demgemäß H_2S den *kleineren Valenzwinkel* auf (α von H_2O/H_2S = 104.5/92.3°; vgl. hierzu S. 317, 364). – (ii) Der Ersatz von Wasserstoff in AH_2-Molekülen durch elektropositivere Gruppen wie den Silylrest SiH_3 führt zu einer stärkeren energetischen *Anhebung des* σ_s^**-Molekülorbitals* und nur zu einer schwächeren des π_x-Molekülorbitals. Insgesamt kommt es nunmehr zu einer *Vergrößerung der Energiedifferenz* von π_x- und σ_s^*-MO und somit zu einer Vergrößerung von α. Von den beiden Molekülen H_2O und $(H_3Si)_2O$ weist demgemäß $(H_3Si)_2O$ den *größeren Valenzwinkel* auf (α von $H_2O/(H_3Si)_2O$ = 104.5/144.1°).

In analoger Weise wie die *sechs* Molekülorbitale von AH_2-Molekülen lassen sich die *zwölf* Molekülorbitale von *linearen* oder *gewinkelten* AB_2-Molekülen (z. B. CO_2, N_2O, N_3^-, NO_2, O_3, SO_2, NO_2^-, OF_2, I_3^-, XeF_2), die *sieben* Molekülorbitale von *planaren* oder *pyramidalen* AH_3-Molekülen (z. B. BH_3, CH_3^-, NH_3, H_3O^+) und die *sechzehn* Molekülorbitale von *planaren* oder *pyramidalen* AB_3-Molekülen (z. B. BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3, SO_3^{2-}, NF_3, ClF_3) über eine lineare Kombination der Valenzorbitale des Wasserstoffs und der Hauptgruppenatome A bzw. B herleiten (bzgl. der Ableitung der MOs von AB_2-Molekülen vgl. Holleman-Wiberg, 101. Aufl.). Der aus Walsh-Diagrammen von Molekülen AB_2, AH_3 und AB_3 neben Molekülen AH_2 folgende Zusammenhang zwischen Valenzelektronenzahl und Molekülgeometrie ist der Tab. 46 zu entnehmen. Somit lassen sich mit Walsh-Diagrammen Strukturvorhersagen von Molekülen machen. Allerdings werden mit wachsender Zahl der Atome in AB_n die Diagramme zunehmend komplexer, was Strukturzuordnungen nach dem VSEPR-Modell einfachheitshalber favorisiert.

Lokalisierte Molekülorbitale. Die *Delokalisierung der Orbitale* über das gesamte Molekül *widerspricht vielfach der chemischen Erfahrung*, wonach eine große Anzahl der bekannten Moleküle diskrete chemische Bindungen mit ganz bestimmten *additiven Eigenschaften* wie Bindungslänge (S. 135), Bindungsenergie (S. 141) oder Bindungspolarität (S. 147) aufweisen. In der Tat können nun die mit Elektronen besetzten delokalisierten Orbitale eines Moleküls in

Tab. 46 Geometrie von AH_2-, AB_2-, AH_3- und AB_3-Molekülen in Abhängigkeit von der Anzahl Z_e der Valenzelektronen (gew. = gewinkelt, lin. = linear, plan. = planar, pyr. = pyramidal; AB_3-Moleküle mit Z_e = 28 sind T-förmig planar).

	Z_e	Geom.	Beispiele
AH_2	1–3	gew.	H_3^+, LiH_2^+, BeH_2^+
	4	lin.	BeH_2, BH_2^+
	5–9	gew.	BH_2, CH_2, NH_2, NH_2^-, H_2O, H_2S
	10–12	lin.	–
AB_2	2–16	lin.	C_3, C_2N, CN_2, BO_2, CO_2, N_2O, N_3^-
	17–20	gew.	NO_2, CF_2, O_3, NO_2^-, NF_2, O_3^-, OF_2
	21–24	lin.	I_3^-, IF_2^-, KrF_2, XeF_2

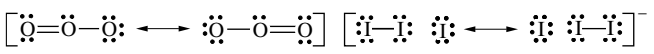
	Z_e	Geom.	Beispiele
AH_3	1–6	plan.	BeH_3^+, BH_3, CH_3^+
	7–9	pyr.	CH_3^-, NH_3, H_3O^+
	10–14	plan.	–
AB_3	2–24	plan.	BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3
	25–27	pyr.	CF_3, NF_3, SO_3^{2-}, PF_3
	28–30	plan.	IF_3, ClF_3, BrF_3, XeF_3^+

vielen Fällen mathematisch in gleichwertige andere Orbitale umgeformt werden, die in guter Näherung an der Stelle jeweils einer Molekülbindung bzw. eines Molekülatoms lokalisiert sind (**„lokalisierte Molekülorbitale“**; „*bizentrisch*“ für bindende, „*monozentrisch*“ für nichtbindende Elektronen). Die „Lokalisierung“ lässt sich – und zwar gegebenenfalls getrennt für σ- und π-Molekülorbitale – im Allgemeinen für *solche mehratomigen Moleküle durchführen, deren σ- bzw. π-Bindungsverhältnisse durch eine einzige Valenzstrichformel dargestellt werden können*.

Ist im Falle eines *zweiatomigen Moleküls* ein bindendes und das zugehörige antibindende Molekülorbital mit jeweils 2 Elektronen besetzt, so können die betreffenden beiden Molekülorbitale in Atomorbitale umgeformt werden. Beispielsweise lassen sich die beiden besetzten Orbitale σ_s und σ_s^* des *Heliummoleküls* He_2 im Grundzustand (vgl. Fig. 116 b) in zwei äquivalente und jeweils doppelt mit Elektronen besetzte 1s-Heliumatomorbitale transformieren, wodurch besonders eindrucksvoll veranschaulicht wird, dass gar kein Molekül He_2 existiert; statt dessen liegen zwei Atome He vor. In analoger Weise wie bei He_2 lassen sich etwa von den besetzten Orbitalen des *Fluormoleküls* F_2 (vgl. Fig. 119a) die Paare σ_s/σ_{sp}^*, π_x/π_x^* und π_y/π_y^* in 6 Atomorbitale der Fluoratome umwandeln, die mit 6 nichtbindenden Elektronenpaaren besetzt sind. Es verbleibt das σ_{sp}-Molekülorbital für die Bindungselektronen.

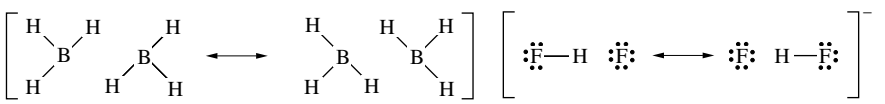
Ein Beispiel eines *mehratomigen Moleküls*, dessen delokalisierte Molekülorbitale sich in lokalisierte Molekülorbitale umwandeln lassen, bietet etwa das durch eine Valenzstrichformel beschreibbare dreiatomige Wassermolekül H_2O im Grundzustand. Seine Eigenschaften lassen sich nämlich außer durch die oben erwähnten vier elektronenbesetzten und zum Teil delokalisierten Molekülorbitale (σ_s, σ_{sp}, σ_π und π in Fig. 121) auch – in völlig äquivalenter Weise – durch vier lokalisierte Molekülorbitale beschreiben, die aus ersteren durch geeignete mathematische Transformationen hergeleitet werden können. Zwei der vier Molekülorbitale stellen am Sauerstoff lokalisierte Orbitale der beiden „einsamen“ Elektronenpaare des H_2O-Moleküls dar. Das dritte Molekülorbital ist im Bereich einer OH-Bindung, das vierte im Bereich der anderen OH-Bindung lokalisiert und mit jeweils einem Bindungselektronenpaar des H_2O-Moleküls besetzt.

Moleküle mit lokalisierten und delokalisierten MO-Bereichen. Im Unterschied zu den Molekülorbitalen des H_2O-Moleküls lassen sich unter den MOs etwa des gewinkelten „*Ozonmoleküls*“ O_3 (vgl. S. 136, 360) nur die delokalisierten σ-, nicht dagegen die *delokalisierten π-Molekülorbitale* in lokalisierte Orbitale umwandeln, da das π-Bindungssystem des Moleküls – anders als das σ-Bindungssystem – nicht durch eine einzige Alloktett-Valenzstrichformel beschrieben werden kann (a): von den $3 \times 6 = 18$ Valenzelektronen $= 9$ Elektronenpaaren des Moleküls O_3 besetzen 2 Paare lokalisierte σ- und 2 weitere Paare delokalisierte π-Bindungsmolekülorbitale (letztere repräsentieren *Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindungen*, s. u.). In weiteren 3 lokalisierten Molekülorbitalen sind die restlichen 5 Paare als nichtbindende Elektronen an Atomen des O_3-Moleküls lokalisiert. Des weiteren lassen sich unter den MOs des linearen „*Triiodids*“ I_3^- (Analoges gilt für viele andere Teilchen wie Br_3^-, Cl_3^-, IF_2^-, KrF_2, XeF_2; vgl. S. 360 und hypervalente Verbindungen ZL_n, weiter unten) die *delokalisierten σ-Orbitale* nicht durch eine einzige Alloktett-Valenzstrichformel beschreiben (b): von den 22 vorhandenen Valenzelektronen $= 11$ Elektronenpaare des Moleküls I_3^- besetzen 2 Elektronenpaare die betreffenden delokalisierten MOs (letztere repräsentieren *Dreizentren-Vierelektronen-σ-Bindungen*). Die restlichen 9 Paare sind als nichtbindende Elektronen an Atomen des I_3^--Moleküls lokalisiert:



(a) **O_3** (b) **I_3^-**

„*Diboran*“ $(BH_3)_2$ (c) (S. 164) und „*Halogendifluorid*“ HF_2^- (d) (S. 160) stellen weitere Beispiele für Moleküle dar, deren Molekülorbitale teilweise lokalisierbar sind (vier BH-Bindungen in B_2H_6, sechs n-Elektronenpaare in HF_2^-) und teilweise nicht (zwei BHB-*Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen* in B_2H_6, eine FHF-*Dreizentren-Vierelektronen-Bindung* in HF_2^-).



(c) **B_2H_6** (d) **HF_2^-**

Die Molekülorbitale der angesprochenen **Dreizentren-Zweielektronen-** bzw. **-Vierelektronen-Bindungen** (**3z2e**, **3z4e**, s. unten) der Gruppierungen L – Z – L in (a) – (d) resultieren aus einer Kombination dreier Orbitale, nämlich eines Atomorbitals des Zentralatoms Z (= O, I, H) und je eines Orbitals der beiden

Nachbaratome L (O, I, B, F), die zu drei delokalisierten Molekülorbitalen führt, unter denen eines *energieärmer* und *bindend*, eines von *mittlerer Energie* und *nicht bindend*, und eines *energiereicher* und *antibindend* ist (vgl. Fig. 123a). Die betreffenden Kombinationen von AOs und MOs sind in Fig. 123b für das Ion I_3^- als Beispiel wiedergegeben. Die Elektronenpaare besetzen das bindende σ- und zusätzlich das nichtbindende σ^n-MO, während das antibindende σ^*-MO unbesetzt bleibt. Hiernach ist im Falle der 3z4e-Bindung ein *einziges Elektronenpaar* für die chemische *Bindung von drei Atomen* LZL verantwortlich.

Für das O_3-Molekül, die B – H – B-Gruppierung in B_2H_6 sowie das Ion F – H – F^- gilt im Prinzip die in Fig. 123 wiedergegebene Kombination von AOs zu MOs, nur müssen im Falle von O_3 – in welchem statt einer 3z4e-σ-Bindung eine 3z4e-π-Bindung vorliegt – die p-AOs um 90° *gedreht* werden, und zwar die äußeren AOs im Uhrzeiger-, das mittlere AO im Gegenuhrzeigersinn, wogegen im Falle von BHB und FHF das p-AO der Zentralatome (hier H) durch ein s-AO zu *ersetzen* und die Phasen der p-AOs der rechten Liganden (hier B bzw. F) zu *vertauschen* sind.

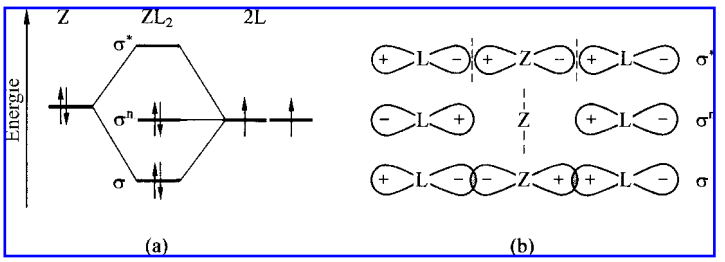


Fig. 123 Überlappung eines p-Atomorbitals des Zentralatoms in ZL_2 mit p-Orbitalen zweier Liganden („*Dreizentrenbindung*"). Veranschaulichung (a) der Energieaufspaltung, (b) der durch p-Orbital-Überlappung gebildeten Molekülorbitale (gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen).

Auch im – aus I_2^+ durch reversible Dimerisierung hervorgehenden – „*Tetraiod-Dikation*" I_4^{2+}, in welchem die I-Atome gemäß Fig. 124a an den Ecken eines planaren Rechtecks lokalisiert sind, besetzen die Valenzelektronen sowohl lokalisierte MOs (σ-Bindungen und n-Elektronenpaare von I_2^{2+}) als auch delokalisierte MOs (hier: **Vierzentren-Zweielektronen-Bindung**). Letztere resultieren aus einer Kombination der mit je einem Elektron besetzten π^*-MOs der I_2-Kationen (vgl. hierzu MO-Schema zweiatomiger Moleküle auf S. 354), die zu zwei delokalisierten Molekülorbitalen vom σ-Typus führt (Fig. 124c), unter denen eines *energieärmer* und *bindend*, eines *energiereicher* und *antibindend* ist (Fig. 124b). Die beiden erwähnten π^*-Elektronen der I_2^+-Kationen besetzen dann das bindende σ_{π^*}-MO, während das antibindende $\sigma_{\pi^*}^*$-MO unbesetzt bleibt, sodass also *ein Elektronenpaar vier Atome miteinander verknüpft*.

Beispiele für andere Moleküle mit entsprechenden $\pi^* - \pi^*$-Bindungen sind etwa Cl_4^+ (S. 445), $Cl_2O_2^+$ (S. 486), $(ClO_2)_2$ (S. 484) oder $S_2I_4^{2-}$ (S. 568). Im „*Tetrachlor-Monokation*" Cl_4^+ besetzen die hier zu berücksichtigenden drei π^*-Elektronen (2 von Cl_2, 1 von Cl_2^+) das σ_{π^*}-MO vollständig, das $\sigma_{\pi^*}^*$-MO zur Hälfte (**Vierzentren-Dreielektronen-Bindung**). Ersichtlicherweise sind dann Halogenmoleküle X_4, aufgebaut aus zwei X_2-Molekülen, nicht existenzfähig, da hier sowohl das σ_{π^*}- als auch das $\sigma_{\pi^*}^*$-MO vollständig mit Elektronen besetzt ist (je zwei π^*-Elektronen von X_2; vgl. die analogen Verhältnisse im Falle des He_2^+-Ions und des He_2-Moleküls, S. 354).

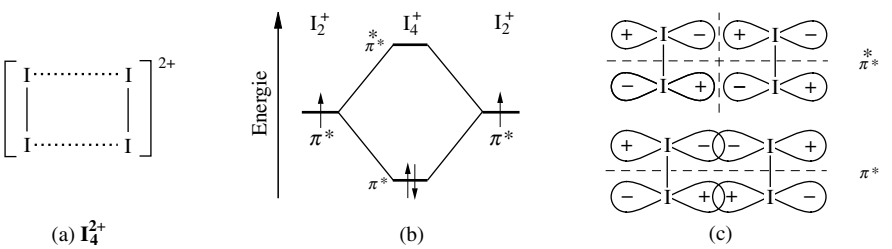


Fig. 124 Überlappung je eines π^*-Molekülorbitals zweier I_2^+-Kationen in dessen Dimerem $(I_2)_2^{2+}$ vom Bau (a). Veranschaulichung (b) der Energieaufspaltung, (c) der durch π^*-Orbitalüberlappung gebildeten Molekülorbitale (gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen).

Weitere Beispiele chemischer Stoffe, deren delokalisierte Molekülorbitale nicht „lokalisiert" werden können, sind etwa die *Metalle* (vgl. S. 1421). Analoges gilt für die Orbitale elektronisch *angeregter* sowie *ionisierter Moleküle*.

Die *lokalisierten Molekülorbitale* lassen sich durch lineare Kombination geeignet veränderter („promovierter") Atomorbitale auch direkt herleiten. Im nachfolgenden Unterkapitel sei nun auf diese, als *Hybridorbitale* bezeichneten, als Hilfsmittel für Strukturvorhersagen nützlichen, promovierten Atomorbitale näher eingegangen.

2.3 Die Hybridorbitale[5] (HO)
Strukturvorhersagen mit dem HO-Modell

2.3.1 Allgemeines

Gestalt der Hybridorbitale

sp^x-Hybridorbitale. Im linear gebauten Berylliumdihydrid BeH_2, trigonal gebauten Boran BH_3 bzw. tetraedrisch gebauten Methan CH_4 liegen nach chemischer Anschauung 2, 3 bzw. 4 äquivalente digonal (BeH_2), trigonal (BH_3) bzw. tetraedrisch (CH_4) ausgerichtete Element-Wasserstoff-Einfachbindungen vor, welche im Sinne des oben Besprochenen 2, 3 bzw. 4 äquivalente, an Stellen der chemischen Bindungen lokalisierte σ-Molekülorbitale bedingen. Zu ihrer Herleitung durch lineare Kombination von Orbitalen der an den Bindungen beteiligten Atome sollten infolgedessen für das Beryllium-, Bor- bzw. Kohlenstoffatom 2, 3 bzw. 4 Orbitale verfügbar sein, die unter sich gleichwertig sind und zudem in entgegengesetzte Richtung (Be), in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (B) bzw. in die Ecken eines Tetraeders (C) weisen.

Wie Linus Pauling 1931 erstmals demonstrierte, erhält man derartige **„Hybridorbitale"** (**HO**s), die sich nicht nur zur Herleitung lokalisierter MOs im Rahmem der **„MO-Methode"** bewähren (s. oben), sondern auch willkommene Ausgangswellenfunktionen im Rahmen der **„VB-Methode"** (S. 339) darstellen, aus einer geeigneten Linearkombination („*Mischung*", „*Hybridisierung*") der s- und p-Orbitale der Valenzschale der betreffenden Atome. So ergeben sich etwa aus der positiven bzw. negativen Kombination $\psi_s + \psi_p$ bzw. $\psi_s - \psi_p$ eines s-Orbitals ψ_s mit einem p-Orbital ψ_p der Valenzschale eines Atoms zwei äquivalente, bezüglich der gleichen Achse axialsymmetrische, in entgegengesetzte Richtung weisende (digonale) „sp-*Hybridorbitale*" (vgl. Fig. 125a, b). Da die Funktionswerte eines p-Atomorbitals auf der einen Seite das gleiche, auf der anderen Seite das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie die Werte der im gesamten Raum positiven s-Wellenfunktion, werden bei der Kombination von s- und p-Orbital naturgemäß Hybridfunktionen gewonnen, deren Funktionswerte auf der einen Seite des Atomkerns größer, auf der anderen Seite kleiner sind als zuvor. Demzufolge haben die beiden sp-Hybridorbitale ψ_{sp} eine pilzartige Gestalt und weisen einen sehr ausgedehnten Bereich hoher positiver Funktionswerte auf der einen Seite und einen hiervon durch eine (nicht durch das Atomzentrum verlaufende und nicht planare) Knotenfläche abgetrennten wenig ausgedehnten Bereich vergleichbar hoher negativer Funktionswerte auf der anderen Seite auf (vgl. Fig. 125a, b, c).[17] Die durch das Quadrat ψ_{sp}^2 gegebene Dichteverteilung eines Elektrons in einem sp-Hybridorbital ist also auf einer Seite des Atomkerns besonders hoch (vgl. Fig. 125d).

Eine ähnliche Gestalt wie dem sp-Hybridorbital kommt den durch Hybridisierung von einem s- mit zwei p-Atomorbitalen resultierenden drei äquivalenten trigonalen „sp^2-*Hybridorbitalen*" sowie den durch Hybridisierung von einem s- mit drei p-Atomorbitalen

[17] Bei Vorliegen von radialen Knotenflächen (ab 2s bzw. 3p) wechselt das Vorzeichen der Hybridorbitale in Kernnähe. Dieser für die beschriebenen Betrachtungen unwesentliche Vorzeichenwechsel ist in Fig. 125 nicht berücksichtigt.

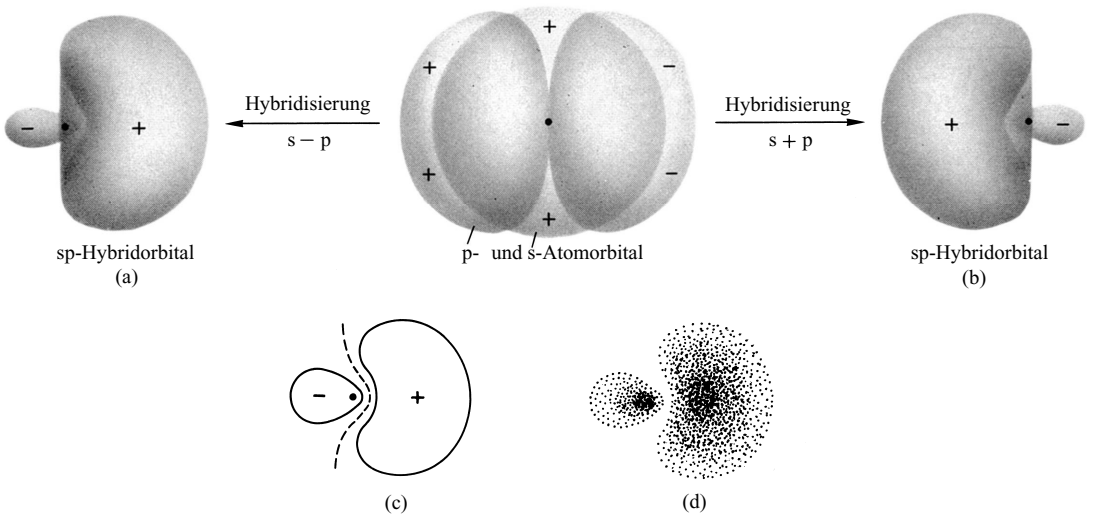


Fig. 125 Veranschaulichung der Bildung von zwei äquivalenten atomaren sp-Hybridorbitalen aus je einem s- und p-Orbital eines Atoms (a, b). – (c) Konturliniendiagramm (die gestrichelte Linie symbolisiert eine Knotenfläche) und (d) Elektronendichteverteilung im sp-HO (vergleichbar mit der Gestalt der beiden digonal ausgerichteten sp-HOs ist jene der drei trigonal bzw. vier tetraedrisch ausgerichteten sp^2- bzw. sp^3-HOs).

resultierenden vier äquivalenten tetraedrischen „sp^3-*Hybridorbitalen*" zu. Die Achsen der jeweils axialsymmetrischen Hybridorbitale weisen bei ersteren in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bei letzteren in die Ecken eines Tetraeders.

sp^xd^y-Hybridorbitale. Ganz entsprechend führen andere Kombinationen von Atomorbitalen zu charakteristischen Hybridorbitalen. So ergibt etwa die Vereinigung von s-, p- und zusätzlich d-Atomorbitalen sp^xd^y-Hybridorbitale von der in Fig. 125 wiedergegebenen Gestalt. Sie sind nach den Ecken eines *Quadrats* (sp^2d-HOs), einer *trigonalen Bipyramide* ($sp^3d_{z^2}$-HOs), einer *quadratischen Pyramide* ($sp^3d_{x^2-y^2}$-HOs), eines *Oktaeders* (sp^3d^2-HOs), einer *pentagonalen Bipyramide* bzw. eines *überkappten Oktaeders* (sp^3d^3-HOs) oder eines *Antikubus* bzw. eines *Dodekaeders* (sp^3d^4-HOs) ausgerichtet. Tatsächlich sprechen quantenmechanische Berechnungen und einige experimentelle Studien (kernmagnetische Quadrupol-Resonanz) für eine verschwindend kleine Beteiligung der energiereichen äußeren d-Atomorbitale von p-Block-Elementen an Hybridorbitalen, sodass also *an lokalisierten Bindungen von Verbindungen der p-Block-Elemente* – anders als an jenen der d-Block-Elemente – *ausschließlich sp-, sp^2- und sp^3-, aber keine sp^xd^y-Hybridorbitale beteiligt sind.*

sd^x-Hybridorbitale. Die Beteiligung von d-Atomorbitalen an Hybridorbitalen spielt bei den d-Block-Elementen – anders als bei den p-Block-Elementen – eine wesentliche Rolle, wobei umgekehrt die energiereichen p-Atomorbitale dieser Elemente weniger hybridisierungsfähig sind. So ergeben sich etwa aus den Kombinationen $\psi_s + \psi_d$ bzw. $\psi_s - \psi_d$ eines s-Orbitals ψ der Valenzschale n (Hauptquantenzahl) mit einem d-Orbital ψ_d der nächstniedrigen Valenzschale $n - 1$ (derartige AOs haben vergleichbare Energien) zwei äquivalente *axialsymmetrische* „sd-*Hybridorbitale*", deren Symmetrieachsen senkrecht zueinander verlaufen (vgl. Fig. 126a, b). Da die Funktionswerte eines d-Orbitals entlang einer seiner Symmetrieachsen *positiv*, bezüglich der *anderen* negativ sind (vgl. Fig. 103 auf S. 334), werden bei der Kombination mit einem s-Orbital, deren Funktionswerte im gesamten Raum *positives* Vorzeichen haben, naturgemäß Hybridfunktionen gewonnen, deren Funktionswerte entlang der einen d-Atomorbital-Achse *größer,* entlang der anderen *kleiner* sind. Demzufolge haben die beiden

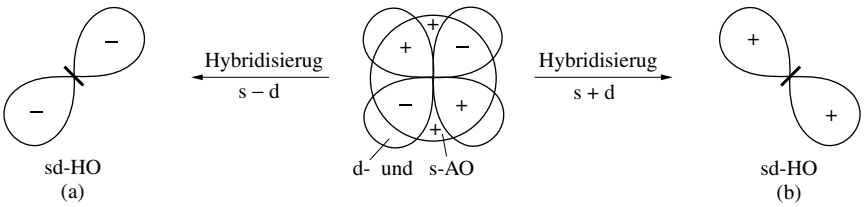


Fig. 126 Veranschaulichung (schematisiert) der Bildung von zwei äquivalenten atomaren sd-Hybridorbitalen aus einem s- und d-Orbital eines Atoms.

Hybridorbitale eine ähnliche Gestalt wie ein p-Orbital, aber mit gleichen Vorzeichen der Funktionswerte in beiden Hantelteilen und zudem mit einem sehr kleinen Torus um die Orbitalmitte. Die sd-HOs gleichen mit anderen Worten einem d_{z^2}-AO mit verkleinertem ringförmigem Wulst (vgl. Fig. 103 auf S. 334).[17]

Eine ähnliche Gestalt wie den sd-Hybridorbitalen kommt den aus einer Hybridisierung von *einem* s-AO der Schale *n* mit *zwei, drei, vier* oder *fünf* d-AOs der Schale $n-1$ resultierenden sd^2-, sd^3-, sd^4-, oder sd^5-Hybridorbitalen zu. Hierbei verlaufen die Achsen der sd^2- bzw. sd^2-HOs unter 90° Winkeln (*gewinkelte* bzw. *pyramidale* Anordnung), die der sd^3-HOs durch die Tetraederflächen zu den gegenüberliegenden Tetraederecken (*tetraedrische* Anordnung; Winkel zwischen den Achsen 109.5° bzw. 70.5°), die der sd^4-HOs zu den Ecken einer *quadratischen Pyramide* (Winkel zwischen den Achsen 114 bzw 66°), die der sd^5-HOs zu den Ecken einer *spitzengekappten Pyramide* (= trigonales Prisma mit unterschiedlich großen Dreiecksflächen: C_{3v}-Symmetrie statt der D_{3h}-Symmetrie des trigonalen Prismas; Winkel zwischen den Achsen 125 bzw. 55°.

Strukturvorhersage mithilfe von Hybridorbitalen

Durch *positive Überlappung* sowohl des einen als auch des anderen sp-Hybridorbitals des Berylliumatoms mit dem 1s-Atomorbital jeweils eines Wasserstoffatoms resultieren die in Fig. 127 bildlich veranschaulichten *äquivalenten*, mit den zwei Valenzelektronenpaaren des BeH_2-Moleküls besetzten *σ-Molekülorbitale*, von denen das eine im Bereich der einen und das andere im Bereich der anderen BeH_2-Molekülbindung lokalisiert ist. Berücksichtigt man hierbei, dass sich die größtmöglichste Orbitalüberlappung und somit die stabilste Atomanordnung jeweils dann ergibt, wenn sich die Bindungspartner auf den Symmetrieachsen der Hybrid- und anderer Orbitale befinden (**„Prinzip der maximalen Überlappung“**), so folgt aus der *digonalen* Orientierung der sp-Hybridorbitale automatisch eine *lineare* Struktur des BeH_2-Moleküls. Entsprechend führen die Hybridorbitale in anderen Fällen zu den Strukturen betrachteter Moleküle (s. unten: in kleinen Ringen stimmen die Kernverbindungsachsen nicht mit den Orbitalsymmetrieachsen überein).

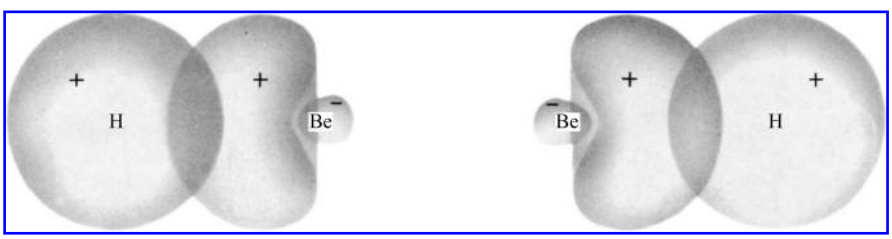


Fig. 127 Zustandekommen der beiden bindenden lokalisierten Molekülorbitale des linear gebauten Berylliumdihydrids durch Überlappung der beiden sp-Hybridorbitale des Be mit jeweils einem 1s-Wasserstoffatomorbital.

Wegen ihrer starken Ausrichtung (vgl. Fig. 125) eignen sich die Hybridorbitale von Atomen weit besser zur Überlappung mit Orbitalen der Bindungsnachbarn als eines der Atomorbitale, durch deren Hybridisierung sie gewonnen wurden. Demzufolge führt ihre Kombination mit anderen Orbitalen zu besonders *stabilen* Bindungen (**„Bindungswilligkeit der Hybridorbitale"**; die relativen Bindungsstärken der Orbitale von p-Elementatomen der 2. Periode $s:p:sp:sp^2:sp^3$ verhalten sich wie 1 : 1.7 : 1.9 : 2 : 2). Die zur Überführung der Atome vom Grundzustand (Elektronen in Atomorbitalen) in den real nicht erreichbaren, sondern nur errechenbaren „*Valenzzustand*" (Elektronen in Hybridorbitalen = promovierte Atomorbitale; vgl. hierzu auch S. 142) notwendige *Energiezufuhr* wird in vielen Fällen durch den erhöhten *Energiegewinn* bei der Bildung von Bindungen mittels der betreffenden Hybridorbitale mehr als ausgeglichen.

So sind ca. 400 kJ/mol erforderlich um *Kohlenstoffatome* im s^2p^2-*Grundzustand* ($^3P_0$-Zustand) in den *angeregten* sp^3-Zustand (^5S-Zustand) mit je einem Elektron gleichen Spins im 2s-, $2p_x$-, $2p_y$- und $2p_z$-AO zu erzeugen (vgl. S. 142). Um letzteren Zustand in den „nicht realen" $(sp^3)^4$-*Valenzzustand* (4 sp^3-Hybridorbitale) zu überführen, in welchen die vier Valenzelektronen Spin-Bahn ungekoppelt sind, müssen nochmals ca. 314 kJ/mol aufgewendet werden. Die C-Atome verbinden sich nun durch Überlappung ihrer vier sp^3-HOs mit den Orbitalen von vier Liganden zu *tetraedrisch gebauten* Molekülen CL_4 (gleichlange CL-Bindungen, LCL-Winkel jeweils 109.5°). Die zur Überführung der angeregten sp^3-C-Atome in den „hypothetischen" Valenzzustand zusätzlich aufzuwendenden 314 kJ/mol werden durch die Bildung besonders starker CL-Bindungen mithilfe von sp^3-HOs mehr als wiedergewonnen.

Die experimentell nicht zugänglichen *Valenzzustände* von Atomen stellen für den Chemiker geeignete Hilfsmittel für fundierte und gleichzeitig anschauliche Korrelationen von Experimentalgrößen der Strukturchemie dar (zum Unterschied von den Valenzzuständen ist die Dichteverteilung *ungebundener Elektronen* eines Molekülatoms in einem *Hybridorbital* experimentell sogar zugänglich). Denn aus der *Hybridisierung* des Zentralatoms Z einer bestimmten Verbindung folgt, wie besprochen, die *räumliche Anordnung der Liganden und freien Elektronenpaare* um Z. Dabei gilt als Regel, dass p-*Block-Elementatome* ausschließlich *n*p-AOs, d-*Block-Elementatome* ausschließlich $(n-1)$ d-AOs zur Hybridisierung mit den *n*s-AOs nutzen (in letzteren Fällen folgt offensichtlich zudem Hybridisierung mit *n*p-AOs, sofern π-Bindungen zwischen d-Block-Elementatomen und Liganden – wie etwa bei Metallcarbonylen $M(CO)_n$ (s. dort) – zu berücksichtigen sind). Die zunächst einfach erscheinende Strukturvorhersage mittels Hybridorbitalen im Rahmen der „VB-Methode" (S. 339) hat sich in unserer Zeit durch zusätzlich zu berücksichtigende Details erschwert (z. B. Einbeziehung nicht äquivalenter HOs sowie delokalisierter 3z4e-Bindungen, s. unten). In diesen Fällen ist die Strukturzuordnung mithilfe der anschaulichen „VSEPR-Methode" problemloser.

2.3.2 Struktur von Molekülen mit Einfachbindungen[5]

Nichtmetallverbindungen $(:)_mZL_n$ ($m+n \leq 4$). Äquivalente Hybridorbitale. In einer Verbindung $(:)_mZL_n$ eines p-Block-Elements Z mit *n* Liganden L (p-Block-Atome oder -Atomgruppen) bringt das Zentrum *zwei, drei* oder *vier* Elektronenpaare in zwei *digonal* ausgerichtete sp-, drei trigonal ausgerichtete sp^2- oder vier *tetraedrisch* ausgerichtete sp^3-Hybridorbitalen unter, welche zur Überlappung mit Orbitalen der Liganden zu **Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen** oder zum Aufenthalt **freier Elektronenpaare** genutzt werden.

Aus der *diagonalen, trigonalen* oder *tetraedrischen* Orientierung der sp-, sp^2-, sp^3-HOs von Be, B oder C ergibt sich zwangsläufig die *diagonale, trigonale* oder *tetraedrische Struktur* des BeH_2-, BH_3- oder CH_4-Moleküls (zwei, drei oder vier lokalisierte MOs als Folge der positiven Interferenz von sp-, sp^2-, sp^3-HOs mit den 1s-AOs von zwei, drei, vier H-Atomen ; vgl. Fig. 128. Im Falle der Moleküle $:NH_3$ bzw. $H_2\ddot{O}$, deren Zentralatom wie in CH_4 sp^3 hybridisiert sind (3 bzw. 2 gebundene, 1 bzw. 2 freie Elektronenpaare; vgl. Fig. 128), überlappen drei bzw. zwei sp^3-HOs der Zentralatome mit den 1s-AOs von drei oder zwei H-Atomen, während ein bzw. zwei HOs mit freien Elektronenpaaren der Moleküle besetzt sind. Aus der tetraedrischen Orientierung der sp^3-HOs folgt dann eine *pyramidale Struktur* für NH_3 bzw. gewinkelte Struktur für H_2O.

Nicht äquivalente Hybridorbitale. Besitzt das p-Block-Elementatom Z in einer Verbindung ZL_n im valenzmäßig gesättigten Zustand neben σ- auch *freie Elektronenpaare* bzw. sind an das Zentralatom *unterschiedliche Liganden* L geknüpft, so können sich natürlich *keine äquivalenten Hybridorbitale* ausbilden.

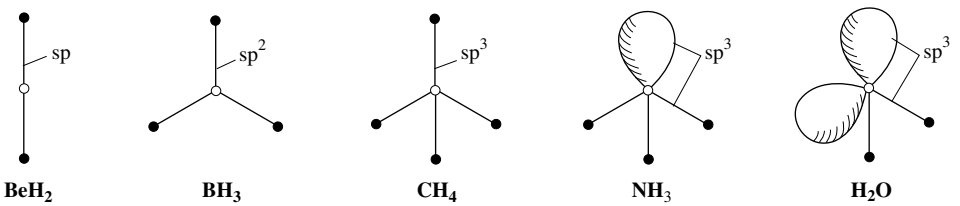


Fig. 128 Veranschaulichung der Strukturen von BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, H_2O (o = Be, B, C, N, O; · = H). Die ausgezogenen Striche repräsentieren 2z2e-Bindungen als Resultat aus Überlappungen von sp-, sp^2-, sp^3-HOs, die Keulen Aufenthaltsräume freier Elektronenpaare.

Eine Folge davon ist u. a., dass die Winkel zwischen den Symmetrieachsen der Hybridorbitale und folglich auch die Bindungswinkel LZL von den Erwartungswerten abweichen. So verringert sich der Winkel HZH in *Wasserstoffverbindungen* ZH_n gemäß Tab. 44 auf S. 318 in der Reihe CH_4 (109.5°), NH_3 (106.8°), H_2O (104.5°) bzw. in der Reihe NH_3 (106.8°), PH_3 (93.5°), AsH_3 (92.0°), SbH_3 (91.5°) bzw. in der Reihe H_2O (104.5°), H_2S (92.3°), H_2Se (91.0°), H_2Te (89.5°) vom Tetraederwinkel (109.5°) bis auf den Wert ca. 90°. Dies entspricht einer **Abnahme des s-Charakters** der mit den H-Atomorbitalen überlappenden s^2p^x-Hybridorbitale der Zentralatome in Richtung $x = 1$ (reine sp^3-HOs) mit HZH-Winkeln = 109.5°) bis $x = 0$ (reine p^3-HOs mit HZH-Winkeln = 90°).

Die Verkleinerung des Bindungswinkels lässt sich dadurch erklären, dass sich die nicht bindenden Elektronenpaare der Zentralatome, insbesondere bei hoher Kernladung der betreffenden Atome, mit Vorteil im energetisch tiefliegenden s-AO der betreffenden Valenzschale aufhalten. Es werden sich demzufolge umso bevorzugter Hybridorbitale für die Molekülbindungen mit weniger s- und mehr p-Charakter ausbilden, je höher die Kernladung der Zentralatome ist. Allerdings ist die starke Abnahme der **Hybridisierungswilligkeit** des s- mit den p-AOs beim Übergang der Hauptgruppenelemente der 2. Periode (Li bis Ne) zu den schwereren Homologen tatsächlich weniger auf die zunehmenden Energiedifferenzen der s- und p-Atomorbitale zurückzuführen (z. B. beträgt der Energieabstand zwischen s- und p-AO sowohl für C als auch Si ca. 5.3 eV) als vielmehr auf die *wachsenden Größenunterschiede der betreffenden Atomorbitale*. Als Folge einer quantenmechanisch bedingten (vom Orthogonalitätsprinzip geforderten) Abstoßung der 1s- und 2s-AOs dehnen sich die 2s-AOs aus und nehmen dadurch den gleichen Raum wie die etwas größeren 2p-AOs ein, welche – wegen Fehlens von 1p-AOs – keine zusätzliche Vergrößerung erfahren. 2s- und 2p-AOs erweisen sich demgemäß als *hybridisierungswillig*. Die 3s- und 3p-AOs dehnen sich andererseits – aufgrund der Existenz sowohl von 2s- als auch 2p-AOs – gleichermaßen räumlich aus, sodass die 3s-AOs nunmehr kleiner als die 2p-AOs und damit *weniger hybridisierungswillig* als letztere sind.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich dann z. B. im Falle des *Schwefelwasserstoffs* H_2S (HSH-Winkel 92.3°) bzw. *Phosphorwasserstoffs* PH_3 (HPH-Winkel 93.5°) folgendermaßen erklären: Die bindenden lokalisierten σ-Molekülorbitale für die Bindungselektronenpaare resultieren aus der positiven Interferenz von zwei bzw. drei p-AOs des Schwefels bzw. Phosphors. Die verbleibenden s-AOs von S bzw. P sowie das verbleibende p-AO von S sind mit je einem Elektronenpaar besetzt. Im Falle des *Siliciumswasserstoffs* SiH_4 erzwingen die vier H-Atome eine sp^3-Hybridisierung des Zentralatoms, sodass das Silan SiH_4 wie Methan CH_4 regulär tetraedrischen Bau aufweist. Die verglichen mit Wasserstoff geringere Tendenz von Silicium zur s-/p-Hybridisierung zeigt sich aber darin, dass *Silylen* **:**SiH_2 einen geringeren HZH-Winkel (92.8°) als Methylen CH_2 (134°) aufweist; auch führt die „sp^3-Hybridisierung" des Kohlenstoffs in Methylen zu einem Molekül-*Triplettgrundzustand*, die „p^3-Hybridisierung" des Siliciums im Silylen zu einem *Singulettgrundzustand* (zwei sp^3-HOs von C werden für die beiden CH-Bindungen genutzt, während die verbleibenden „*energiegleichen*" sp^3-HOs von C mit je einem Elektron gleichen Spins und das s-AO von Si mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden).

Ein Beispiel für eine Verbindung mit unterschiedlichen Liganden ist *Dimethyldichlorsilan* $(CH_3)_2SiCl_2$, dessen CSiC-Winkel (114 °C) *größer,* der ClSiCl-Winkel (107 °C) *kleiner* als der Tetraederwinkel (109.5°) ist. Folglich weisen die sp^3-Hybridorbitale von Si, die für die Bindungen der *elektropositiveren* Substituenten genutzt werden, *mehr* s-*Charakter* auf, während die sp^3-HOs für die Bindungen der *elektronegativeren* Substituenten (Cl) *mehr* p-*Charakter* besitzen („Bent'sche Regel").

Nichtmetallverbindungen (:)$_n$ZL$_n$ ($m + n > 4$). Da entgegengesetzt früherer Auffassungen eine Erweiterung der Außenelektronenschale von p-Block-Elementatomen durch *zusätzliche Betätigung von* d-*Atomorbitalen* aus energetischen Gründen praktisch *unterbleibt* (s. oben) kann ein solches Atom *maximal vier Elektronenpaare* in seiner s- und p-Außenschale aufnehmen.

Zentralatome in $(:)_mZL_n$ mit *fünf*, *sechs* oder *sieben* Außenelektronen (z. B. PF_5, SF_6, $:BrF_6^-$) bewältigen ihren „Elektronenreichtum" dadurch, dass sie mit *einem, zwei* oder allein *drei* p-AOs *delokalisierte Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen* (S. 360) mit Orbitalen zweier Liganden aufbauen, wobei die *verbleibenden* AOs von Z (ein s- und zwei p- bzw. ein s- und ein p- bzw. ein s-AO) *Hybridorbitale* (sp^2-, sp-HO) bilden oder – falls die *Hybridisierungswilligkeit* von s-Orbitalen der Atome höherer Perioden berücksichtigt wird – als s- und p-AOs verbleiben. Für Zentralatome mit *mehr als sieben* Außenelektronenpaaren werden Strukturvorhersagen für $(:)_mZL_n$ problematisch.

Man hat Verbindungen wie PF_5, SF_6, $:BrF_6^-$ als „*hypervalent*" bezeichnet (von griech. hyper = über, mehr als gewöhnlich), obwohl deren Zentralatomen nach wie vor ein Elektronenoktett zukommt. Tatsächlich stellen sie „*hyperkoordinierte*" Verbindungen dar.

In Molekülen ZL_5 wie PF_5 mit *fünf-Außeneleketronenpaaren* ist Z mit zwei Liganden durch eine 3z4e-Bindung und mit drei Liganden durch sp^2-HOs verknüpft, was in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem *trigonal-bipyramidalen* Molekülbau mit *längeren axialen* und *kürzeren äquatorialen* Bindungen führt (Fig. 129). Die äquatorialen Liganden sind in $:SF_4$, $\ddot{C}lF_3$ bzw. $:\ddot{X}eF_2$ durch freie Elektronenpaare ersetzt, was gemäß Fig. 129 zu einer *wippenförmigen*, *T-förmigen* bzw. *linearen* Struktur führt (die freien Elektronenpaare besetzen wohl als Folge der vorliegenden Hybridisierungswilligkeit mehr oder weniger polarisierte s-Atomorbitale neben p-Atomorbitalen). In Molekülen ZL_6 wie SF_6 mit *sechs Außenelektronenpaaren* ist Z mit vier Liganden durch zwei 3z4e-Bindungen und mit zwei Liganden durch sp-AOs verbunden, was einen *oktaedrischen* Molekülbau bedingt. Da allerdings – laut Experiment – die sechs ZL-Bindungen gleich lang sind, müssen Moleküle ZL_6 als Resonanzhybrid dreier Grenzformeln beschrieben werden, in welchen die in Fig. 129 wiedergegebenen unterschiedlichen Bindungen vertauscht vorliegen. Bis zu zwei Liganden lassen sich in ZL_6 durch freie (gegebenenfalls gegenüberliegende Elektronenpaare ersetzen, was gemäß Fig. 129 eine *quadratisch-pyramidale* (z. B. $:BrF_5$) bzw. *quadratisch-planare* Struktur (z. B. XeF_4) bedingt. Die Beteiligung von drei 3z4e-Bindungen wie in $:BrF_6^-$, $:SeCl_6^{2-}$, $:BiBr_6^{3-}$ (sieben Außenelektronenpaare) führt zum ok*taedrischen* Molekülbau, wobei das *freie Elektronenpaar* das *kugelsymmetrische* s-AO besetzt und somit *stereochemisch unwirksam* ist. Hiervon abweichend weist $:XeF_6$ einen *überkappt-oktaedrsichen* Bau auf, wobei das freie Elektronenpaar die Kappe einer Oktaederdreiecksfläche bildet. Offensichtlich vermögen die 6 F-Atome im vorliegenden Falle das betreffende s-Elektronenpaar zu polarisieren, wodurch es eine gewisse *stereochemische Wirksamkeit* erhält.

Metallverbindungen ML_n. Vorstehend wurde der Bau von *Nichtmetallverbindungen* $(:)_mZL_n$ mit zentralem p-Block-Element und *n* Liganden aus p-Block-Atomen oder -Atomgruppen besprochen, deren Atome Z nach Abzug der gebundenen und freien Elektronenpaare eine „$d^{10}s^2p^6$-„*Rumpfelektronenkonfiguration*" aufweisen. Nunmehr seien Molekülstrukturen von

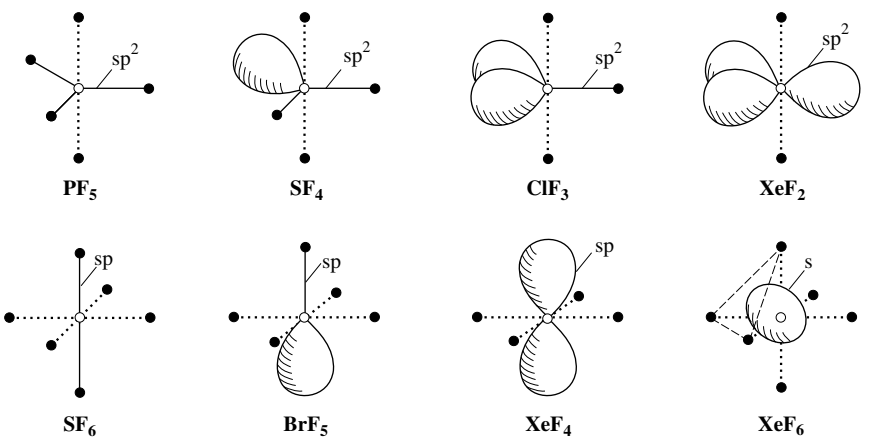


Fig. 129 Veranschaulichung der Strukturen von PF_5, SF_4, ClF_3, XeF_2, SF_6, BrF_5, XeF_4, XeF_6 (o = P, S, Cl, Br, Xe; • = F). Die ausgezogenen Striche repräsentieren 2z2e-Bindungen als Resultat aus Überlappungen von sp-, sp^2-HOs, die punktierten Striche 3z4e-Bindungen und die Keulen Aufenthaltsräume freier Elektronenpaare.

Metallverbindungen ML_n mit zentralem s- oder d-Block-Element, *n* Liganden (wie oben) und einer **$d^0s^2p^6$-*Rumpfelektronenkonfiguration*** (d^0-*Komplexe*) ebenfalls hier im Zusammenhang mit den Grundlagen der Molekülchemie behandelt, da die Rümpfe der Hauptgruppenelemente (z. B. K^+, Ca^{2+}) mit jenen der benachbarten Übergangsmetalle (z. B. Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, usw.) isoelektronisch sind. Auch bilden Haupt- und Nebengruppenelemente in ihren höchsten Oxidationsstufen vielfach Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B. $SiCl_4/TiCl_4$, $POCl_3/VOCl_3$, SO_4^{2-}/CrO_4^{2-}, SO_2F_2/CrO_2F_2 usw.). Zahlreiche d^0-ML_n-Komplexe und ihre Strukturen sind dabei von erheblicher Bedeutung in der homogenen und heterogenen Katalyse, in der Biotechnologie oder in der Materialforschung. Bezüglich der Geometrie von Komplexen $(:)_mML_n$ (*m* auch halbzahlig) mit **$d^{1\text{-}9}s^2p^8$-*Rumpfelektronenkonfiguration*** (z. B. Ti^{2+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{3+} usw.) vgl. das Kapitel über Grundlagen der Komplexchemie (S. 1315).

In d^0-ML_n-Verbindungen bringt das zentrale Metallatom *zwei, drei, vier, fünf* oder *sechs* Elektronenpaare in zwei *gewinkelt* ausgerichteten sd-, drei *pyramidal* ausgerichteten sd^2-, vier *tetraedrisch* ausgerichteten sd^3-, fünf *quadratisch-pyramidal* ausgerichteten sd^4- oder sechs *gekappt-trigonal-pyramidal* ausgerichteten sd^5-Hybridorbitalen unter, welche zur Überlappung mit Orbitalen der Liganden zu **Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen** genutzt werden. Zur Hybridisierung dienen hierbei die *n*s-AOs der Außenschale (*n* = Hauptquantenzahl) und die (*n*-1)d-AOs der nächst inneren Atomschale. Die *n*p-AOs haben – sieht man von Komplexen ML_n mit Koordinationszahlen größer sechs sowie ausgeprägten ML-π-Bindungen ab – höchstens sekundäre Bedeutung, d. h. nehmen aus energetischen Gründen nicht an der Hybridierung mit den ns- und (*n*-1)d-AOs teil (s. oben). Weist M *sieben* und *mehr* Außenelektronenpaare auf („*hypervalente Systeme*"), so können die Metallatome in den Metallverbindungen ihren „Elektronenreichtum" durch Ausbildung von *delokalisierten* **Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen** bewältigen (man diskutiert allerdings auch eine Beteiligung von *n*p-AOs an den sd^5-HOs).

Die *Strukturvorhersage* für d^0-ML_n-Verbindungen mithilfe der *Hybridorbitale* (*VB-Modell*) setzt *kovalente* ML-Bindungen voraus; sie ist damit *konträr* zur Strukturvorhersage mithilfe der *Rumpfelektronenpolarisation* (VSEPR-Modell, S. 324), welche für *elektrovalente* Bindungen abgeleitet wurde. Tatsächlich sind Hybridisierung und Elektronenpolarisation immer *gleichzeitig wirksam*, wobei die relative Bedeutung für die Beschreibung der ML_n-Strukturen naturgemäß von der Art des Metalls (Beteiligung von s- und d-AOs an σ- und π-Bindungen; Rumpfelektronen, Metallladung) und seiner Liganden (Beteiligung von L-Orbitalen an σ- und π-Bindungen, Ligandenabstoßung) abhängt: Während *Alkali-* und *Erdalkali*-Metallkationen (M^+ und M^{2+}) ihre Liganden überwiegend *elektrovalent* binden, wächst der *kovalente* Bindungsanteil in Richtung der Sc-, Ti-, V-, Cr-Gruppen-Kationen usw. (M^{3+}, M^{4+}, M^{5+}, M^{6+}) wegen der zunehmender Oxidationsstufe und formaler Ladung von M drastisch an und ist dann generell wichtiger für Struktrurvorhersagen als der *elektrovalente* Bindungsanteil, d. h. als der Einfluss der Rumpfpolarisation.

So könnten unter den „*Halogenverbindungen*" d^0-$MHal_n$ die Bindungen *gewinkelter* gasförmiger *Dihalogenide* $MHal_2$ von Ca, Sr, Ba (2. Gruppe; vgl. Tab. 45, S. 320) als Folge der Wechselwirkung von sd-HOs und Orbitalen der Halogenatome interpretiert werden, womit ein optimaler Winkel von 90° resultieren würde. Sicherlich liegen aber die betreffenden, relativ *ionisch* gebauten Verbindungen außerhalb des Anwendungsbereichs des Hybridisierungmodells. Das hier zutreffendere Rumpfpolarisations-Modell lässt Tetraederbindungswinkel erwarten, die aufgrund der Ligand-Ligand-Abstoßungen (bei $CaHal_2$ mit kleinem Z am größten) allerdings meist überschritten werden (CaF_2 fast linear). Entsprechendes gilt für gasförmige *Trihalogenide* $MHal_3$ von Sc, Y, La und Lanthanoiden (3. Gruppe) sowie für Komplexe $MHal_3^-$ (M = Ca, Sr, Ba), welche – wegen der stärkeren Ligand-Ligand-Abstoßung – bereits *planar* bzw. *quasiplanar* gebaut sind. Bei den gasförmigen *Tetrahalogeniden* $MHal_4$ von Ti, Zr, Hf (4. Gruppe), für die Hybridierungs- und VSEPR-Modell in Übereinstimmung mit dem Experiment *tetraedrischen* Bau vorhersagen, ist die Beteiligung von sd^3-HOs an den MHal-Bindungen bereits wesentlicher. Letztere wächst in Richtung der gasförmigen *Pentahalogenide* $MHal_5$ von V, Nb, Ta (5. Gruppe), *Hexahalogenide* $MHal_6$ von Mo, W (6. Gruppe; keine Beispiele für $CrHal_6$) und *Heptahalogenide* $MHal_7$ von Re (7. Gruppe; keine Beispiele für $MnHal_7$, $TcHal_7$; Entsprechendes gilt für $MHal_8$ von Fe, Ru, Os). Allerdings erzeugen die Ligandenabstoßungen sowie gegebenenfalls MHal-π-Bindungen *symmetrischere* Strukturen für ML_n als vom Hybridisierungsmodell vorhergesagt wird: *trigonal-bipyramidale* Penta-, *oktaedrisches* Hexa-, *pentagonal-bipyramidale* Hepta- und *antikubische* Octahalogenide (Strukturen bisher unbekannter Halogenide berechnet).

Demgegenüber haben „*Wasserstoffverbindungen*“ d^0-MH_n (vgl. Tab. 47 und „*Methylverbindungen*“ d^0-MMe_n in der Gasphase nach *Berechnungen*[2] und *Röntgenstrukturanalysen* (im Falle einiger isolierbarer Methylverbindungen) die vom Hybridisierungsmodell vorhergesagten Strukturen – wohl als Folge der Unmöglichkeit von H- und CH_3-Liganden zur Ausbildung von π-Bindungen.

Tab. 47 Berechnete Strukturen[2] gasförmiger Wasserstoffverbindungen d^0-MH_n (CaH_2, SrH_2, und BaH_2 sind als Feststoffe isolierbar; die Existenz von TiH_4 ist in der Gasphase nachgewiesen; gew. = gewinkelt, pyr. = pyramidal, tetr. = tetraedrisch, q-pyr. = quadratisch pyramidal, v-prism. = verzerrt-trigonal-prismatisch = gekappt-trigonal-pyramidal, k-prism. = überkappt-trigonal-prismatisch, a-kub. = antikubisch, 3k-prism = dreifach überkappt trigonal-pyramidal)[a].

Gruppe	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Struktur	*gew.*	*pyr.*	*tetr.*	*q-pyr.*	*v-prism.*	*k-prism.*	*a-kub.*	*3k-prism*
	CaH_2	ScH_3	TiH_4	VH_5	CrH_6	(MnH_7)	(FeH_8)	(CoH_9)
	SrH_2	YH_3	ZrH_4	NbH_5	MoH_6	TcH_7	RuH_8[c]	RhH_9
	BaH_2[b]	LaH_3[b]	HfH_4	TaH_5	WH_6	ReH_7	OsH_8[c]	IrH_9

a) Analoger Bau gasförmiger Methylverbindungen d^0-MMe_n (isolierbar: (Ca,Sr,Ba)Me_2, (Ti,Zr,Hf)Me_4, (V,Mo,Ta)Me_5, (Mo,W)$Me_{5/6}$ $ReMe_{3/4/6}$; $TcMe_6$, $ReMe_6$, $RuMe_6$ und $OsMe_6$ sind unverzerrt trigonal-prismatisch. – **b**) Analoger Bau wie BaH_2/LaH_3 haben Lanthanoid-dihydride und -trihydride. – **c**) Rechnungen deuten auf komplexe Strukturen (Diwasserstoff-Komplexe ?).

Durch Eliminierung bzw. Addition von $H^- = X^-$ erhält man gemäß folgende Gleichung

$$MX_{n-2}^{2+} \xleftarrow{-X^-} MX_{n-1}^{+} \xleftarrow{-X^-} \mathbf{MX_n} \xrightarrow{+X^-} MX_{n+1}^{-} \xrightarrow{+X^-} MX_{n+2}^{2-} \xrightarrow{+X^-} MX_{n+3}^{3+}$$

(X = H, CH_3, aber auch Hal usw.)

kationische und *anionische* Hydridokomplexe, deren Strukturen nach Berechnungen[2] den *neutralen* H-Verbindungen mit gleicherer Anzahl von H-Atomen *vielfach ähneln* (NbH_4^+ soll demgegenüber quadratisch-pyramidal, HfH_5^- trigonal-bipyramidal, WH_5^+ verzerrt-pentagonal-pyramidal, (Ru,Os)H_7^+/(Rh, Ir)H_8^+ komplex (H_2-Komplexe?) strukturiert sein). In der Reihe ScH_6^{3-}, TiH_6^{2-}, VH_6^-, CrH_6, MnH_6^+ nehmen die für den Wechsel von den gekappt-trigonal-pyramidalen zu oktaedrischen Strukturen aufzuwendenden Energien wegen der abnehmenden Ligand···Ligand-Abstoßungen zu.

In entsprechender Weise leiten sich auch von den Methylverbindungen *kationische* und *anionische* Spezies (obige Gleichung, X = CH_3) ab, deren Strukturen vielfach jenen der *neutralen* Spezies mit gleicher Zahl von CH_3-Gruppen ähneln. Allerdings spielen die zu symmetrischerem Molekülbau führenden Ligand-Ligand-Abstoßungen der – verglichen mit H – voluminöseren Methylgruppen bereits eine größere Rolle bei den *ligandreicheren* Verbindungen. So sind etwa (Ti,Zr,Hf)Me_6^{2-} und (V,Nb,Ta)Me_6^- unverzerrt-trigonal-prismatisch, (Mo,W)Me_7^- überkappt-oktaedrisch, $ReMe_8^-$ wie $RuMe_8$ oder $OsMe_8$ (berechnet) antikubisch strukturiert. Da 5d-Metalle in d^0-ML_n-Komplexen aufgrund ihrer *relativistischen d-Orbital-expansion* (S. 340) höhere heterovalente ML-Bindungsanteile als 4d-Metalle aufweisen (geringere Hybridisierungswilligkeit von 5d-/6s-AOas), ist etwa $MoMe_6$ verzerrter trigonal-prismatisch als WMe_6 ($r_{Mo} \approx r_W$). *Raumerfüllendere organische Liganden* bewirken naturgemäß bereits bei *ligandenärmeren* Verbindungen *symmetrischere* Strukturen (allerdings haben selbst $CaTsi_2$ gewinkelten, $LaDsi_3$ pyramidalen und $Ta(CH_2Tol)_5$ quadratisch-pyramidalen Bau, während $ScDsi_3/VDsi_3/CrDsi_3$ trigonal-planar strukturiert sind (Tsi/Dsi = $C(SiMe_3)_3/CH(SiMe_3)_2$).

2.3.3 Struktur von Molekülen mit Mehrfachbindungen[5]

Nichtmetallverbindungen. Die Bindungsverhältnisse im *planar* gebauten „Ethylen“ $H_2C{=}CH_2$, das nach chemischer Anschauung fünf lokalisierte σ-Bindungen (vier CH-, eine CC-Bindung) und eine lokalisierte π-Bindung (CC-Bindung) aufweist, lassen sich besonders gut durch folgendes Modell wiedergeben: Jedes Kohlenstoffatom betätigt drei sp^2-Hybridorbitale, von denen jeweils zwei mit 1s-Wasserstoffatomorbitalen überlappen, während das dritte mit einem sp^2-Hybridorbital des anderen Kohlenstoffatoms in Wechselwirkung tritt (Fig. 130a). Insgesamt resultieren also fünf bindende lokalisierte σ-Molekülorbitale für die

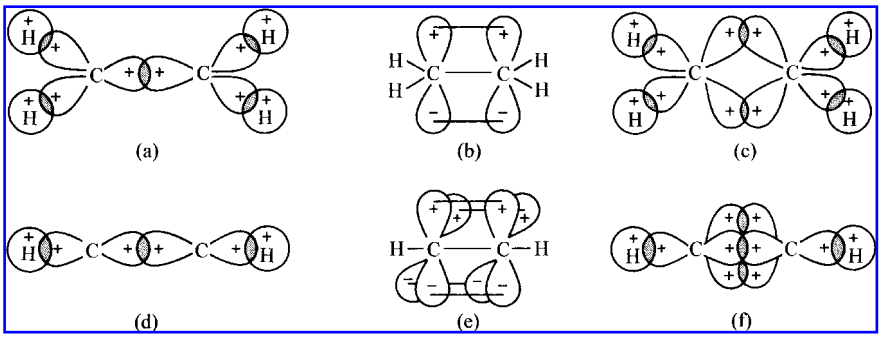


Fig. 130 σ/π-Bindungsmodell (a/b und d/e) sowie reines σ-Bindungsmodell (c und f) für Ethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2. (Die sp^2- bzw. sp-Hybridorbitale (a, c, d, f) bzw. p-Atomorbitale (b, e) sind nicht maßstabsgerecht und im Falle der Hybridorbitale auch nicht vollständig wiedergegeben; die Überlappung der p-Orbitale ist durch einen Strich angedeutet.)

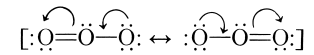
fünf σ-Elektronenpaare der CH- und CC-Bindungen sowie fünf antibindende, elektronenleere σ^*-Molekülorbitale. Das lokalisierte bindende π-Molekülorbital für das π-Elektronenpaar ergibt sich dann (neben einem antibindenden, elektronenleeren π^*-Molekülorbital) durch Interferenz der nicht in die Hybridisierung mit einbezogenen p-Orbitale der Kohlenstoffatome (Fig. 130b). Aus der *trigonal-planaren* Orientierung der sp^2-Hybridorbitale und der hierzu *senkrechten* Orientierung der für die π-Bindung verantwortlichen p-Orbitale der Kohlenstoffatome folgt nunmehr zwangsläufig, dass alle Atome des Moleküls *in einer Ebene* liegen. Eine gegenseitige *Verdrillung* der CH_2-Gruppen des Moleküls um die CC-Kernverbindungslinie führt zu einer Abnahme der p-Orbitalüberlappung und ist – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (s. innere Molekülrotationen, S. 678) – nur unter Energiezufuhr möglich.

In entsprechender Weise wie beim Ethylen lassen sich die *Bindungsverhältnisse* in anderen *Molekülen mit Mehrfachbindungen* dadurch befriedigend erklären, dass man das σ- und π-Bindungssystem der Verbindungen getrennt voneinander betrachtet. Dabei bestimmt jeweils die Zahl der σ- und n-Elektronenpaare der einzelnen Molekülatome im Sinne der Regel auf S. 314 die Hybridisierung der betreffenden Atome und damit die räumliche Anordnung ihrer Bindungspartner. Demgemäß sind etwa die Kohlenstoffatome in *linear gebautem* „Acetylen" HC≡CH sp-hybridisiert, da ihnen jeweils zwei σ-Elektronenpaare zukommen. Eines der beiden sp-Hybridorbitale der Kohlenstoffatome steht für eine der beiden σ-CH-Bindungen, das andere für die σ-CC-Bindung zur Verfügung (Fig. 130d). Aus der gegenseitigen *positiven Überlappung* der beiden verbleibenden nicht hybridisierten p-Orbitale jedes Kohlenstoffatoms resultieren die zueinander senkrecht angeordneten π-Molekülorbitale für die beiden π-Elektronenpaare (Fig. 130e). Die *digonale* Orientierung der sp-Hybridorbitale bedingt hierbei eine *lineare* Struktur des C_2H_2-Moleküls.

Die Bindungsverhältnisse des Ethylens $H_2C{=}CH_2$ könnten auch damit erklärt werden, dass jedes Kohlenstoffatom vier sp^3-Hybridorbitale betätigt, von denen jeweils zwei mit 1s-Wasserstoffatomorbitalen überlappen, während die restlichen Hybridorbitale gemäß Fig. 130c in eine gegenseitige Wechselbeziehung treten, aus denen zwei *äquivalente bindende lokalisierte σ-Molekülorbitale* („*Bananenbindungen*") für die zwei CC-Bindungselektronenpaare resultieren. In analoger Weise lässt sich der Bindungszustand im *Acetylen* HC≡CH damit beschreiben, dass drei der vier sp^3-Hybridorbitale der Kohlenstoffatome eine CC-Wechselbeziehung eingehen, während ein sp^3-Orbital für eine CH-Bindung genutzt wird (Fig. 130f). Das diskutierte Bindungsmodell führt jedoch zu einer geringeren Gesamtüberlappung der Orbitale als das oben für Ethylen und Acetylen vorgestellte Modell mit *nicht äquivalenten bindenden lokalisierten σ- sowie π-Molekülorbitalen* für die beiden CC-Bindungselektronenpaare. Auch der experi-

mentell gefundene HCH-Bindungswinkel des Ethylens von 117.7° spricht im Falle von C_2H_4 für eine sp^2- und gegen eine sp^3-Hybridisierung der Kohlenstoffatome.

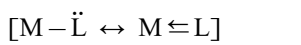
Im Falle des Ethylens und Acetylens lässt sich der Bindungszustand durch *lokalisierte* Molekülorbitale sowohl des σ- als auch π-Typus beschreiben. In anderen Fällen wie etwa dem *gewinkelt gebautem* „Ozon" O_3 trifft dies aber nur für das σ-Bindungssystem zu (vgl. hierzu das auf S. 360 Besprochene). Wie aus der Mesomerieformel



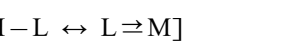
folgt, weist das O_3-Molekül zwei bindende σ-, fünf freie n- sowie zwei bindende π-Elektronenpaare auf. Da jedem Sauerstoffatom drei Elektronenpaare des σ- und n-Typus zukommen, sind alle O-Atome – formal betrachtet – sp^2-hybridisiert (letzteres trifft sicher nicht für die endständigen O-Atome zu, was aber für die folgenden Ausführungen ohne Bedeutung ist). Fünf der insgesamt neun sp^2-Hybridorbitale sind mit den nicht bindenden Elektronenpaaren besetzt. Die gegenseitige Überlappung der restlichen vier sp^2-Hybridorbitale führt zu den *lokalisierten* σ-Molekülorbitalen für die beiden Bindungselektronenpaare. Die sp^2-Hybridisierung des mittleren Sauerstoffatoms bedingt hierbei eine gewinkelte Struktur des O_3-Moleküls. Jedes Sauerstoffatom des O_3-Moleküls weist noch ein nicht in die Hybridisierung einbezogenes, senkrecht zu den sp^2-Hybridorbitalen orientiertes p-Atomorbital auf. Die Kombination der betreffenden p-Orbitale führt im Sinne des auf S. 360 Besprochenen (Fig. 123) zu drei *delokalisierten* π-Molekülorbitalen, unter denen eines *bindend*, eines *nichtbindend* und eines *antibindend* ist (*Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindung*). Die beiden π-Elektronenpaare besetzen das bindende π- und das nichtbindende π^n-Molekülorbital, während das antibindende π^*-Molekülorbital unbesetzt bleibt.

Als weitere Moleküle mit lokalisierten σ- und delokalisierten π-MOs seien etwa das *linear* gebaute „*Azid-Ion*" N_3^- (S. 683), das ringförmig gebaute „*Benzol*" C_6H_6 (S. 888) sowie das trigonal-planar gebaute „*Bortrifluorid*" (S. 137) genannt. In derartigen Molekülen weisen die mehrfach gebundenen Atome *ein* bis *drei* Bindungsnachbarn auf, wobei die vorliegenden *σ-Bindungen die Molekülstruktur bestimmen*. Besitzen die betreffenden Atome *mehr* als *drei* Bindungsnachbarn, so können sich – da d-AOs der Außenschale aus energetischen Gründen nicht für Bindungsbeziehungen zur Verfügung stehen (S. 362) – (kovalente) *Mehrfachbindungen nicht mehr ausbilden*.

Metallverbindungen. In den weiter oben diskutierten d^0-ML_n-Komplexen bilden sich im Sinne der Mesomerieformel (g) π-Bindungen, falls die Liganden ungebundene Elektronenpaare zur Verfügung stellen können. Die Liganden wirken dann als π-Donatoren, das Metall als π-Akzeptor („*π-Hinbindungen*"). Umgekehrt kann im Falle von $d^{1\text{-}9}$-ML_n-Komplexen (z. B. Metallcarbonylen $M(CO)_n$, vgl. S. 1780) gemäß (h) auch das Metallatom als π-Donator, die Liganden als π-Akzeptoren wirken („*π-Rückbindungen*"), wie an anderer Stelle (Grundlagen der Komplexchemie, S. 1315) näher erläutert sei. Die Stärke der π-Hinbindungen (g) wächst für Liganden in Richtung F < Cl < Br < I bzw. O < S < Se < Te bzw. F < O < N an.

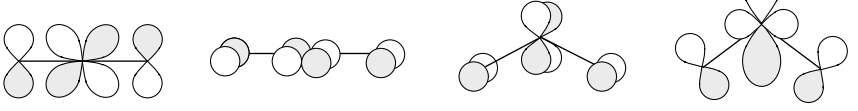


(g)



(h)

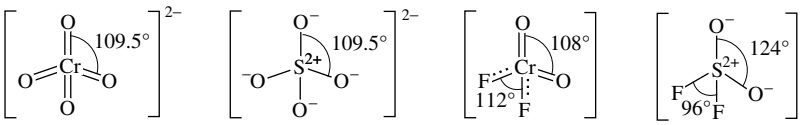
Die Formelbilder (i)–(m) veranschaulichen jeweils zwei bindende Dreizentren-Vierelektronen-π-MOs für *lineare* (i, k) bzw. *gewinkelte* (l, m) d^0-ML_2-Komplexe (leere und ausgefüllte Orbitalbereiche beziehen sich auf unterschiedliche Funktionsvorzeichen). Die Energien der betreffenden π-MOs erhöhen sich sowohl beim Abwinkeln linearer ML_2-Komplexe in der Zeichenebene (und zwar (i) stärker als (k)) als auch beim Linearisieren gewinkelter ML_2-Komplexe (und zwar (m) stärker als (l); (m) erlangt erst bei kleinen LML-Winkeln an Bedeutung). Die Größe des LML-Winkels wird dann durch das Minimum der gesamten Bindungsenergie bestimmt, die sich als *Summe der σ- und π-Bindungsenergien sowie der Ligand-Ligand-Abstoßungsenergie* ergibt. Entsprechendes wie für d^0-ML_2-Komplexe gilt allgemein für d^0-ML_n-Komplexe.



(i) (k) (l) (m)

Unter den ML_2- und ML_3-Komplexen (*Koordinationszahlen von M: zwei, drei*) sind etwa ScF_2^+ *linear*, ScF_3 *trigonal-planar*, MO_2 (M = Ti, Zr, Hf), MO_2^+ (Nb, Ta), MO_2^{2+} (Mo, W) *gewinkelt*, MO_3 (Cr, Mo, W) *pyramidal gebaut* (Gasphase; nach Berechnungen und zum Teil nach Strukturbestimmungen; der MoO_2^{2+}-Winkel liegt typischerweise um 103°). Hiernach führt der schwächere π-Donator Fluor zu größeren, der stärkere π-Donator Sauerstoff zu kleineren LML-Winkeln.

Unter den ML_4-Komplexen (*Koordinationszahl von M: vier*) vermag Chrom(VI) in „*Chromat*" CrO_4^{2-}, das als Folge der sd^3-Hybridisierung des Zentralatoms *tetraedrisch* gebaut ist, noch zusätzlich CrO-π-Hinbindungen mit seinen verbleibenden zwei elektronenleeren d-AOs auszubilden. Somit lässt sich das Dianion schematisch durch die Valenzstrichformel (n) beschreiben, während Schwefel(VI) im hauptgruppenhomologen „*Sulfat*" SO_4^{2-} nach Betätigung seiner vier sp^3-HOs keine weiteren AOs für π-Bindungen zur Verfügung stellen kann, was die Valenzstrichformel (o) mit kovalenten und heterovalenten SO-Bindungen bedingt (vgl. S. 587). Auch vermag Chrom(VI) in „*Chromylfluorid*" CrO_2F_2 π-Hinbindungen auszubilden, Schwefel(VI) im hauptgruppenhomologen „*Sulfurylfluorid*" SO_2F_2 nicht. Im Falle von SO_2F_2 ist der OSO-Winkel größer als der FSF-Winkel (q), was auf die größere Abstoßungskraft der formal negativ geladenen O-Atome zurückgeführt wird (vgl. S. 315). Im Falle von CrO_2F_2 ist umgekehrt der OCrO-Winkel kleiner als der FCrF-Winkel (p), was an die oben geschilderten Winkelverhältnisse in ScF_2^+ und CrO_2^{2+} erinnert.



(n) $\mathbf{CrO_4^{2-}}$ (o) $\mathbf{SO_4^{2-}}$ (p) $\mathbf{CrO_2F_2}$ (q) $\mathbf{SO_2F_2}$

Unter den ML_5- bzw. ML_6-Komplexen (*Koordinationszahlen von M: fünf, sechs*) weisen die „*Halogenide*" *trigonal-bipyramidalen* bzw. *oktaedrischen*, die „*Hydride*" sowie „*Methyle*" (nach Berechnungen) *quadratisch-pyramidalen* bzw. *verzerrt-trigonal-prismatischen* Bau auf. Dabei werden die symmetrischeren Strukturen durch Ausbildung der nur im Falle der Halogenverbindungen möglichen π-Bindungen verursacht, welche in den betreffenden Strukturen deutlich stärker ausgeprägt sind als in den weniger symmetrischen. Als Folge der Ligand-π-Donorstärke (F < Cl, Br) ist die Energiebarriere der trigonalen Verdrillung von WCl_6 und WBr_6 nach Berechnungen nahezu doppelt so groß wie die von WF_6 (oktaedrisches $MeWCl_5$ ist nach Berechnungen nur noch wenig stabiler als prismatisches, $MeWF_5$ bereits instabiler).

3 Reaktionsmechanismen der Moleküle
Die chemische Reaktion, Teil III[18]

Wie in früheren Kapiteln (chemische Reaktion, Teil I und II[18]) bereits dargelegt wurde, sind chemische Reaktionen stets mit einem materiellen, energetischen und zeitlichen Stoffumsatz verknüpft. Dieser wird durch die betreffende „*Reaktionsstöchiometrie*", „*Reaktionsenergie*" und „*Reaktionsgeschwindigkeit*" zum Ausdruck gebracht. Neben Stöchiometrie, Energie und Geschwindigkeit ist darüber hinaus der „*Reaktionsmechanismus*" von besonderem Interesse. Man versteht unter einem **chemischen Mechanismus** im weiteren Sinne die *Summe aller gleichzeitig oder nacheinander ablaufenden Teilreaktionen einer chemischen Umsetzung und im engeren Sinne darüber hinaus die Art und Weise, in der die aktivierten Komplexe (S. 190) aus den Reaktionspartnern unter Änderung der Bindungslängen und -winkel entstehen*. Nachfolgend wollen wir uns mit einigen typischen Mechanismen chemischer Umsetzungen näher befassen. Zuvor sei aber noch kurz auf Geschwindigkeitsgesetze sowie Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen eingegangen, da deren Kenntnisse u. a. wertvolle Einblicke in die Reaktionsmechanismen gewähren können.

[18] **Teil I**: S. 44, **Teil II**: S. 186, **Teil IV**: S. 1380.

3.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

3.1.1 Chemische Geschwindigkeitsgesetze

Die Geschwindigkeitsbestimmung einer chemischen Reaktion läuft immer auf die Ermittlung einer Geschwindigkeitskonstante k hinaus (vgl. S. 187), da bei Kenntnis der letzteren sowie des der Reaktion zugrundeliegenden Geschwindigkeitsgesetzes die Reaktionsgeschwindigkeit für jede Konzentration der Reaktionsteilnehmer gegeben ist. Handelt es sich hierbei um „*einmolekulare*" („*unimolekulare*", „*monomolekulare*") Reaktionen, also um Reaktionen etwa des Typus (1a) so erfolgt die Bestimmung der Konstante $k_{\rightarrow}$ mittels der Gleichung (1b) (durch die „*Molekularität*" wird die Anzahl der an einer Stoßreaktion beteiligten Moleküle zum Ausdruck gebracht):

$$\text{(a) } AB \rightarrow A + B, \qquad \text{(b) } v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB}. \tag{1}$$

Bei „*zweimolekularen*" („*bimolekularen*", „*dimolekularen*") Reaktionen etwa des Typus (2a) oder (2c) gelten die Gleichungen (2b) oder (2d):

$$\begin{aligned} &\text{(a) } AB + CD \rightarrow AD + BC, && \text{(b) } \nu_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD}; \\ &\text{(c) } AB + AB \rightarrow A_2 + B_2, && \text{(d) } \nu_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB}^2. \end{aligned} \tag{2}$$

„*Dreimolekulare*" („*termolekulare*", „*trimolekulare*") Reaktionen kommen selten, höher- als trimolekulare Reaktionen nicht vor, da die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammenpralls von mehr als zwei reaktionsbereiten Molekülen sehr klein ist. In Reaktionsgleichungen, die die chemische Umsetzung mehrerer Moleküle zum Ausdruck bringen, sind daher meist mehrere, nacheinander sich abspielende ein- oder zweimolekulare Reaktionen zusammengefasst, über die sich die Endprodukte insgesamt rascher als auf dem „Direktweg" bilden (s. unten).

Sind alle Reaktionen einer aus vielen chemischen Einzelvorgängen zusammengesetzten Gesamtreaktion zu berücksichtigen, so beobachtet man nicht mehr so einfache Geschwindigkeitsgesetze, wie sie in den Gleichungen (1) und (2) zum Ausdruck gebracht sind. So geht das einfache, für die einsinnig von links nach rechts verlaufende bimolekulare Reaktion $AB + CD \rightarrow AD + BC$ gültige Gesetz (2b) in den komplizierteren Ausdruck (3) über (vgl. S. 185),

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} - k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC}, \tag{3}$$

wenn neben der Hinreaktion eine simultane Rückreaktion $AD + BC \rightarrow AB + CD$ zu berücksichtigen ist. Weitere Reaktionen, welche häufig gleichzeitig mit einer bestimmten Hinreaktion ablaufen, sind die „*Parallelreaktion*", also im Falle unseres Beispiels etwa die Reaktion $AB + CD \rightarrow AC + BD$, sowie insbesondere die „*Folgereaktion*", also beispielsweise die Reaktion $AD + BC \rightarrow AC + BD$. In letzterem Reaktionsbeispiel verwandeln sich die Edukte AB und CD über „*Zwischenprodukte*" AD und BC in die Produkte AC und BD, wobei man unter Zwischenprodukten allgemein chemische Stoffe versteht, die während einer Reaktion auf mono-, bi- oder gegebenenfalls trimolekularem Wege langsamer entstehen als weiter reagieren, anderenfalls wäre der betreffende Stoff isolierbar. Reaktionszwischenprodukte sind demzufolge kurzlebige und deshalb nur in kleiner Konzentration gebildete, auch als „*reaktive Zwischenstufen*"[19] bezeichnete chemische Teilchen.

Häufig setzen sich Gesamtreaktionen aus einer ganzen Reihe von einsinnigen oder auch rückläufigen Folge- und Parallelreaktionen zusammen. Dabei gilt jedoch immer, dass sich

[19] „Zwischenstufen" sind nicht zu verwechseln mit **„Übergangszuständen"** (auch inkorrekt als „Übergangsstufen" bezeichnet). Erstere zeichnen sich im Energieprofil durch Energiemulden, letztere durch Energieberge aus.

gleichzeitig verlaufende Reaktionen gegenseitig nicht beeinflussen und häufig, dass jeweils der langsamste Einzelvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist („*geschwindigkeitsbestimmender Schritt*"; vgl. hierzu Geschwindigkeitsgesetze der HHal-Bildung aus H_2 und Hal_2: Lehrbücher der physikalischen Chemie, Holleman-Wiberg, 101. Aufl.).

Für den speziellen, doch häufig anzutreffenden Fall, dass das empirisch ermittelte Geschwindigkeitsgesetz irgendeiner Gesamtreaktion von Molekülen A mit B, C usw. dem Ausdruck

$$v_{\rightarrow} = -\frac{\mathrm{d}\,c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\,t} = k_{\rightarrow} \cdot c_{\mathrm{A}}^{a} \cdot c_{\mathrm{B}}^{b} \cdot c_{\mathrm{C}}^{c} \ldots \tag{4}$$

genügt, ist der Begriff der „*Reaktionsordnung*" n, welche die Summe der Exponenten aller Konzentrationen darstellt, definiert:

$$n = a + b + c + \ldots$$

Findet man demnach experimentell das Gesetz (1), so spricht man von einer „*Reaktion 1. Ordnung*", bei einem Gesetz (2) von einer „*Reaktion 2. Ordnung*". Dabei ist zu beachten, dass Stöchiometrie, Molekularität und Ordnung einer Reaktion keineswegs miteinander übereinstimmen müssen. Beispielsweise wäre nach den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen häufig eine vier-, fünf- oder noch höhermolekulare Reaktion zu erwarten, während in Wirklichkeit praktisch ausschließlich ein- bzw. zweimolekulare Reaktionen auftreten. Die Reaktionsordnungen n ergeben sich experimentell zu $n = 0$ bis $n = 3$ (einschließlich gebrochener Zahlen). Liegen einige Edukte einer Reaktion $\mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{C} \ldots \rightarrow$ Produkte, deren Geschwindigkeit einer Beziehung des Typs (4) folgt, in weit größerer Konzentration als die übrigen Reaktionsteilnehmer vor, so bleibt die Konzentration dieser Partner während der Reaktion nahezu konstant, sodass ihre Konzentrationen mit in die Konstante k einbezogen werden können. Damit erniedrigt sich die Reaktionsordnung n um die Exponenten, welche den Konzentrationen in der Beziehung (4) zukommen, auf den Wert m, und man spricht dann von einer „*Reaktion pseudo-m-ter Ordnung*".

Besonders komplizierte Geschwindigkeitsgesetze findet man im Falle „*oszillierender Reaktionen*", worunter man chemische Umsetzungen versteht, die periodisch in der einen und der entgegengesetzten Richtung ablaufen. Ein Beispiel bietet die von W.C. Bray im Jahre 1921 als erste homogene, oszillierende chemische Reaktion aufgefundene und zusammen mit A.H. Liebhafsky näher untersuchte iodatkatalysierte Wasserstoffperoxid-Zersetzung im sauren Milieu („*Bray-Liebhafsky-Reaktion*"):

$$2\,\mathrm{H_2O_2} \xrightarrow{(\mathrm{IO_3^-})} \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O},$$

bei der man (nach kurzer Induktionsperiode) rhythmische Schwankungen der Konzentration von gebildetem gelösten Iod sowie Sauerstoff (d.h. von violetten und farblosen Lösungen) im Gegentakt beobachtet. Die Oszillationen beruhen darauf, dass Iodat von H_2O_2 über ionische Zwischenstufen zu Iod reduziert (5a) und dieses anschließend von H_2O_2 über radikalische Zwischenstufen wieder zu Iodat oxidiert wird (5b). Das Wasserstoffperoxid zersetzt sich dabei gleichzeitig in Sauerstoff und Wasser (5) und liefert mit diesem Zerfall die Energie für die chemische Oszillation:

$$\left.\begin{array}{rl} 2\,\mathrm{IO_3^-} + 5\,\mathrm{H_2O_2} + 2\,\mathrm{H^+} & \rightarrow \mathrm{I_2} + 5\,\mathrm{O_2} + 6\,\mathrm{H_2O} \\ \mathrm{I_2} + 11\,\mathrm{H_2O_2} & \rightarrow 2\,\mathrm{IO_3^-} + 3\,\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 10\,\mathrm{H_2O} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \textit{oszillierendes} \\ \textit{System} \end{array} \quad \begin{array}{l} (5\mathrm{a}) \\ (5\mathrm{b}) \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{rl} 16\,\mathrm{H_2O_2} & \rightarrow 8\,\mathrm{O_2} + 16\,\mathrm{H_2O} + 3061\ \mathrm{kJ} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \textit{energielieferndes} \\ \textit{System} \end{array} \quad (5)$$

Wie eine Pendeluhr, die als wesentliche Bestandteile einen Energielieferanten – das Gewicht – sowie ein schwingungsfähiges System – das Pendel – enthält, weist mithin auch eine oszillierende Reaktion ein energielieferndes und ein geeignetes, zu Oszillationen befähigtes chemisches System auf.

3.1.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

Während sich Wasserstoff und Iod gemäß $\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \rightarrow 2\,\mathrm{HI}$ bei 350 °C im Zeitraum von einigen Stunden zu Iodwasserstoff vereinigen, erfolgt eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser ($2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O}$) bei 350 °C noch extrem langsam und ist auch nach sehr vielen Jahren nicht abgeschlossen. Andere Reaktionen wie die Vereinigung von in Wasser gelösten Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen zu Wasser ($\mathrm{H^+} + \mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{H_2O}$) laufen

wiederum so rasch ab, dass man ihre Geschwindigkeit lange Zeit für unmessbar groß gehalten hat. Die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen erstrecken sich mithin über einen ansehnlichen Zahlenbereich. Besonders augenfällig kommen die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede chemischer Reaktionen in deren Halbwertszeiten zum Ausdruck. Mit ihnen wollen wir uns daher zunächst beschäftigen, um uns anschließend dem Zeitmaßstab chemischer Vorgänge zuzuwenden.

Halbwertszeit chemischer Vorgänge

Unter der „*Halbwertszeit*" $t_{1/2} = \tau$ eines einsinnig reagierenden chemischen Systems, in welchem die Reaktionspartner in stöchiometrischem Verhältnis vorliegen, versteht man jene Zeit, die für den Übergang der Hälfte der vorhandenen Edukt- in Produktmoleküle benötigt wird. Nach τ Sekunden sinkt mithin die ursprüngliche, zur Zeit $t = 0$ Sekunden vorliegende Konzentration c_0 der Reaktionspartner auf den halben Wert: $c = c_0/2$. Hiernach ergibt sich beispielsweise für eine *bimolekulare Reaktion* des Typs $AB + CD \rightarrow$ Produkte, für die das Geschwindigkeitsgesetz $v_{\rightarrow} = -\,dc/dt = k \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} = k \cdot c^2$ ($c_{AB} = c_{CD} = c$) bzw. nach Gleichungsumstellung ($-\,dc/c^2 = k \cdot dt$) und anschließender Integration zwischen den Grenzen c_0 und c die Beziehung (6a), der Ausdruck (6b) für die Halbwertszeit gilt (Einsetzen von $c_0/2$ für c sowie τ für t in (6a)):

$$\text{(a)}\ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \qquad \text{(b)}\ \tau_{\text{bimolekular}} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \tag{6}$$

Ganz entsprechend erhält man für *monomolekulare Reaktionen* des Typs $AB \rightarrow$ Produkte aus dem für diesen Fall gültigen Zeitgesetz $v_{\rightarrow} = -\,dc/dt = k \cdot c$ ($c = c_{AB}$) die Beziehung (7a) und für *trimolekulare Reaktionen* des Typs $AB + CD + EF \rightarrow$ Produkte unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsgesetzes $v_{\rightarrow} = -\,dc/dt = k \cdot c^3$ ($c = c_{AB} = c_{CD} = c_{EF}$) den Ausdruck (7b):

$$\text{(a)}\ \tau_{\text{monomolekular}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad \text{(b)}\ \tau_{\text{trimolekular}} = \frac{1.5}{k \cdot c_0^2}. \tag{7}$$

Liegen mithin die Reaktanden monomolekularer Reaktionen in variabler, Reaktanden di- und trimolekularer Reaktionen in einmolarer Konzentration vor (c_0 oder kurz $c = 1$), so ist die Reaktionshalbwertszeit überschlagsmäßig (bei bimolekularen Reaktionen sogar exakt) gleich dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante (8a).

Im Falle monomolekularer Zerfallsreaktionen ist neben der Halbwertszeit auch die „*Lebensdauer*" τ' definiert. Man versteht hierunter jene Zeit, die für den Zerfall von 2/e-tel Edukt- in Produktmoleküle benötigt wird. Nach τ' Sekunden sinkt mithin die ursprünglich vorliegende Konzentration c_0 des Reaktanden auf 1/e ($\approx {}^1/_3$): $c = c_0/e$ (Basis der natürlichen Logarithmen $e = 2.71828$). Man erhält dann aus dem für monomolekulare Reaktionen gültigen Zeitgesetz $\ln(c_0/c) = k \cdot t$ die Beziehung (8b) ($\tau_{\text{monomolekular}} = 0.7\ \tau'_{\text{monomolekular}}$). Die Lebensdauer eines nach 1. Ordnung zerfallenden Reaktanden ist mithin exakt gleich dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten.

$$\text{(a)}\ \tau_{c=1} \approx \frac{1}{k} \qquad \text{(b)}\ \tau'_{\text{monomolekular}} = \frac{\ln e}{k} = \frac{1}{k} \tag{8}$$

Während die Halbwertszeiten monomolekularer Reaktionen nach Gl. (7a) von der *Konzentration der Reaktionsteilnehmer* unabhängig sind, nehmen die Halbwertszeiten von di- und insbesondere von trimolekularen Reaktionen gemäß (6b) und (7b) mit wachsender Anfangskonzentration der Reaktanden ab. Durch ausreichende „*Verdünnung*" der Reaktanden lässt sich mithin jedes kinetisch instabile (labile) chemische System in ein stabiles (metastabiles, inertes), d. h. mit „genügend" großer Halbwertszeit abreagierendes System, überführen, falls im Zuge der chemischen Umwandlung ein Teilschritt der Molekularität > 1 durchlaufen wird. Beispielsweise zersetzt sich Diimin N_2H_2 (S. 686) sehr rasch nach zweiter Reaktionsordnung gemäß $2\,H{-}N{=}N{-}H \rightarrow N{\equiv}N + H_2N{-}NH_2$. Es lässt sich deshalb unter Nor-

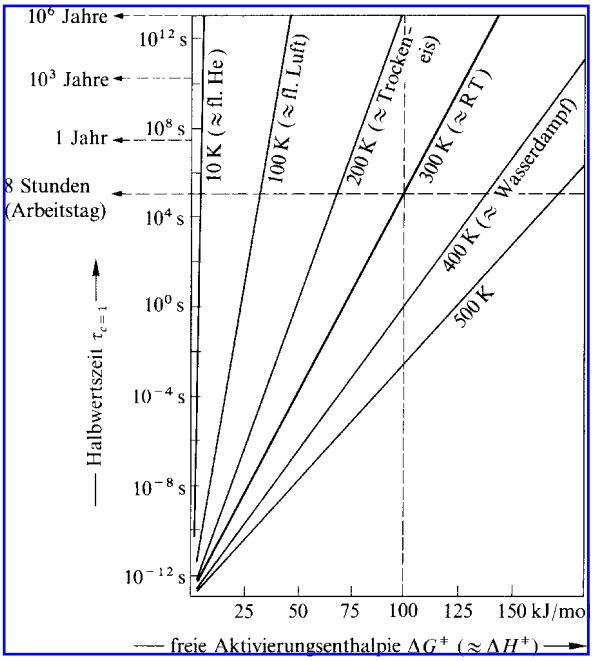


Fig. 131 Zusammenhang von Halbwertszeiten $\tau_{c=1}$ chemischer Reaktionen mit deren freien Aktivierungsenergien ΔG^{+} bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T.

malbedingungen nicht isolieren. Die Verbindung ist jedoch in der Gasphase bei Partialdrücken $< 10^{-3}$ mbar metastabil. Das *Weltall* ist wegen seiner hohen Materieverdünnung demgemäß ein idealer Ort für „exotische" Moleküle. Vgl. hierzu auch die *Matrix-Technik*, S. 524).

Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der *Temperatur der Reaktionsteilnehmer* sind demgemäß auch die Halbwertszeiten temperaturabhängig; sie nehmen mit sinkender Temperatur unabhängig von der Reaktionsmolekularität zu (vgl. Arrhenius'sche Gleichung). Ein chemisches System lässt sich mithin auch durch „*Einfrieren*" in einen metastabilen Zustand überführen. So wird beispielsweise das erwähnte, bei Raumtemperatur beachtlich instabile Diimin N_2H_2 (S. 686) unterhalb −180 °C metastabil, selbst wenn es in reiner, also hochkonzentrierter Form vorliegt.

Die Fig. 131 gibt den Zusammenhang von Halbwertszeiten $\tau_{c=1}$ chemischer Reaktionen mit ihren freien Aktivierungsenthalpien ΔG^{+} (vgl. weiter unten), die bei nicht allzu hohen Temperaturen den Aktivierungsenergien E_a bzw. -enthalpien ΔH^{+} näherungsweise gleichgesetzt werden können, graphisch wieder (bezüglich der gewählten logarithmischen Zeitskala vgl. auch Fig. 132 und das dort Gesagte). Man erkennt, dass die Halbwertszeiten erwartungsgemäß mit steigender freier Aktivierungsenthalpie zunehmen, und zwar umso rascher, je kleiner die Temperatur ist, bei der die Umsetzung durchgeführt wird. Bei vorgegebener freier Aktivierungsenthalpie (z. B. 100 kJ) wachsen mithin die Halbwertszeiten mit abnehmender Reaktionstemperatur überproportional.

So zerfällt beispielsweise eine thermodynamisch instabile Verbindung, für deren Zersetzung eine freie Aktivierungsenthalpie von 100 kJ/mol aufgebracht werden muss (vgl. gestrichelte Senkrechte in Fig. 131), bei 500 K (227 °C) sehr rasch ($\tau \approx 1/1000$ s), bei 400 K (127 °C) noch rasch ($\tau \approx 1$ s), bei 300 K (27 °C) bereits langsam ($\tau \approx 8$ Stdn. = 1 Arbeitstag) und bei 200 K (−73 °C) sehr langsam ($\tau \approx 1\,000\,000$ Jahre) zur Hälfte. Die fragliche Verbindung ist mithin oberhalb Raumtemperatur kinetisch instabil und geht unterhalb Raumtemperatur in den metastabilen Zustand über.

Ist die für den Verbindungszerfall benötigte freie Aktivierungsenthalpie größer als oben angenommen, so ist die Verbindung auch noch bei höheren Temperaturen metastabil (vgl. gestrichelte Waagrechte in Fig. 131). Zum Beispiel ließe sie sich ohne sichtbare Zersetzung auf 100 °C (373 K) erwärmen, würde ΔG^{+} mehr als 150 kJ/mol betragen (vgl. z. B. den Iodwasserstoffzerfall, S. 192). Muss andererseits zum Zerfall nur eine freie Aktivierungsenthalpie von 50 oder gar 20 kJ/mol aufgebracht werden, so kann die Verbindung nur unterhalb −100 °C bzw. −200 °C (173 bzw. 73 K) längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Zeitmaßstab physikalischer und chemischer Vorgänge

In der Fig. 132 ist ein logarithmischer Sekundenmaßstab mit einigen charakteristischen Fixpunkten unserer Erfahrungswelt wiedergegeben. Die Skala nimmt ihren Anfang bei der kleinsten Zeiteinheit, der Planck'schen Elementarzeit (5×10^{-44} s), und endigt mit dem zur Zeit gültigen Alter des Universums (14–15 Milliarden Jahre $\approx 4.4 \times 10^{17}$ s). Dabei versteht man unter der „*Elementarzeit*" jene sehr kurze Zeit, die das mit maximal möglicher Geschwindigkeit von etwa 3.0×10^{8} m/s fortschreitende Licht zum Passieren der Planck'schen Elementarlänge von 1.6×10^{-35} m benötigt ($t_{\text{Planck}} = l_{\text{Planck}}/c$)[20].

Der logarithmische Maßstab der Fig. 132 bedingt dabei, dass beim Voranschreiten um einen äquidistanten Abschnitt auf der Zeitskala die Zeit lawinenartig um jeweils den zehnfachen Betrag anschwillt. Demzufolge ist der Skalenabstand zwischen 1 s und 10 s doppelt so groß wie der Abstand zwischen dem – kosmisch gesehen – jungen Alter der Erde (6 Milliarden Jahre = $10^{17.3}$ s) und dem Alter des Universums (20 Milliarden Jahre = $10^{17.8}$ s).

Außer den erwähnten Fixpunkten finden sich in der Zeitskala Halbwertszeiten „chemischer Vorgänge" sowie Perioden (Dauern) einiger, insbesondere im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen interessierender „physikalischer Vorgänge", die zunächst diskutiert werden sollen (bzgl. der in Fig. 132 bei den physikalischen Vorgängen mit aufgeführten *inneren Molekülrotationen* und *Pseudorotatioen* vgl. S. 672, 678, 782).

Physikalische Molekülvorgänge. Zur **Anregung** von *Molekülrotationen* bzw. *-schwingungen* benötigt man Mikrowellen bzw. Licht des infraroten Bereichs (Schwingungsperioden $< 10^{-9}$ s bzw. $< 10^{-11}$ s; vgl. Fig. 132 sowie S. 170). Die Anregung von *Atom-* und *Molekülelektronen* bzw. die Anregung der *Atomkerne* (Schwingungsperioden $< 10^{-14}$ s bzw. $< 10^{-18}$ s) erfordert kürzerwelliges Licht.

Da die *Rotations-* bzw. *Schwingungsperioden* rotierender bzw. schwingender Moleküle im Bereich von ca. 10^{-9} bis 10^{-13} bzw. 10^{-11} bis 10^{-15} s liegen (vgl. Fig. 132, ausgezogene Pfeile), beträgt die mittlere Dauer einer Molekülrotation bzw. einer Molekülschwingung mithin etwa 10^{-11} bzw. 10^{-13} s. Rotiert also ein Molekül einmal um eine seiner drei Trägheitsachsen, so kann es in dieser Zeit durchschnittlich 100 Schwingungen ausführen. Da andererseits die *mittlere Stoßzeit zweier Moleküle* im Gasraum (Fig. 132) bzw. in Lösung (S. 378) unter Normalbedingungen etwa 10^{-10} s beträgt, kann ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen ungefähr 10-mal rotieren und 1000-mal schwingen.

Die Anregung äußerer Molekülelektronen durch sichtbares bzw. ultraviolettes Licht erfolgt im Mittel in 10^{-15} s, also in einer Zeit, die wesentlich kürzer ist, als die Periode einer Molekülschwingung (etwa 10^{-13} s). Wird mithin ein Molekül elektronisch angeregt, so ändern sich die Atomabstände während des Anregungsaktes nur unwesentlich („*Franck-Condon-Prinzip*", 1927). Da nun die Atomgleichgewichtslagen im Molekülgrundzustand und im elektronisch angeregten Zustand im allgemeinen verschieden sind, ist die Elektronenanregung eines Moleküls häufig mit einer Schwingungsanregung gekoppelt. Ist letztere sehr groß, so kann das Molekül als Folge der Elektronenanregung sogar in Molekülbruchstücke (Radikale) zerfallen (**„Photodissoziation"**).

Die **Desaktivierung** angeregter Molekülzustände erfolgt im Allgemeinen rasch. So übertragen etwa rotations- bzw. schwingungsangeregte Moleküle in Lösungsmitteln ihre Rotations- bzw. Schwingungsenergie in ca. 10^{-13} bis 10^{-12} s auf die sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle („*Rotations*"- bzw. „*Schwingungsrelaxation*"; Fig. 132). Elektronisch angeregte Moleküle verbleiben ähnlich wie die Atome (vgl. Atomspektren) im Allgemeinen 10^{-9} bis 10^{-4} s (häufig 10^{-9} bis 10^{-8} s) im Anregungszustand, um dann unter Abgabe von Licht („*Fluoreszenz*"; vgl. Fig. 132 und S. 103) in den Grundzustand überzugehen. Erfolgt hierbei eine Änderung des Elektronengesamtspins (S. 402) des Moleküls, d. h. ändert sich hierbei die Anzahl der ungepaarten Molekülelektronen, so kann sich die Lebensdauer eines elektronisch angeregten Moleküls oft beträchtlich erhöhen, der Übergang in den Grundzustand unter Abgabe von Licht mithin verzögern. Diese dann als „*Phosphoreszenz*" bezeichnete Art der „langsamen Fluoreszenz" (vgl. Fig. 132 und S. 103) beobachtet man vielfach beim Übergang der Moleküle vom angeregten Triplett-Zustand in ihren Singulett-Grundzustand. (Im üblicherweise anzutreffenden Singulett-Grundzustand sind alle Molekülelektronen spingepaart, im – durch optische Molekülanregung erreichbaren (s. unten) – Triplett-Zustand liegen zwei ungepaarte Elektronen vor; vgl. Spinmultiplizität.)

---

[20] Die **Planck'sche Elementarlänge** ergibt sich nach $l_{\text{Planck}} = \sqrt{G \cdot \hbar / c^3}$ [m] mit G = Gravitationskonstante $= 6.68 \times 10^{-11}\ \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}^2$, $\hbar = h/2\pi$, h = Planck'sches Wirkungsquantum $= 6.626 \times 10^{-34}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ und c = Lichtgeschwindigkeit $= 2.998 \times 10^{8}$ m/s.

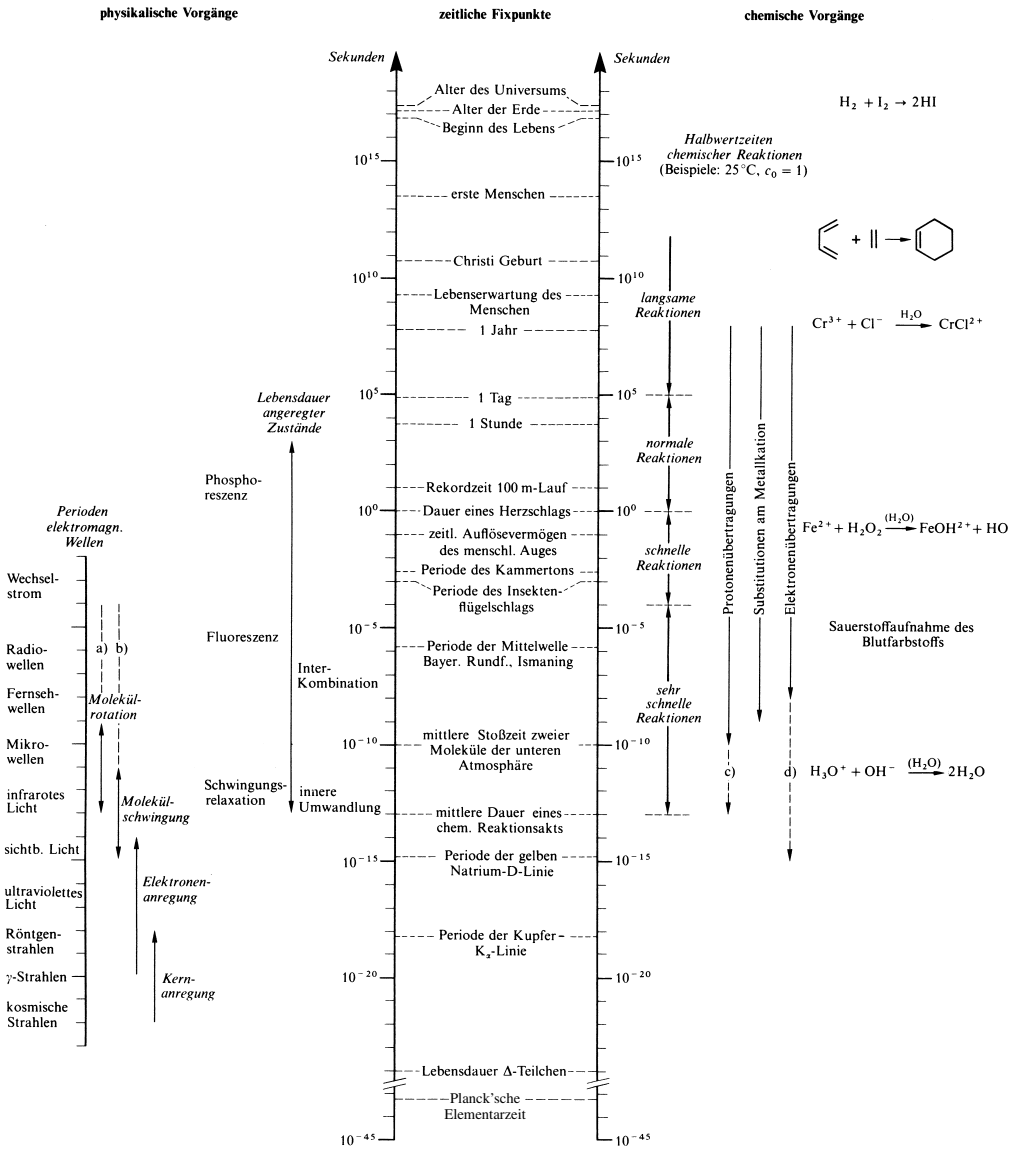


Fig. 132 Zeitskala einiger historischer, biologischer, physikalischer und chemischer Vorgänge. (Die gestrichelten Linien beziehen sich auf innere Molekülvorgänge: **a)** innere Molekülrotation, S. 678; **b)** Pseudorotation, S. 672, 782; **c)** S. 378; **d)** S. 379.)

Für elektronisch angeregte Moleküle besteht darüber hinaus auch eine Möglichkeit, sich viel rascher als durch Fluoreszenz ohne Abgabe von Licht zu desaktivieren („*strahlungslose Übergänge*"). So können Moleküle ihre elektronische Energie ähnlich wie rotations- und schwingungsangeregte Moleküle (s. oben) über Stoßreaktionen auf andere Moleküle übertragen („*äußere Umwandlung*"). Häufig erfolgt aber auch in 10^{-13} bis 10^{-11} s eine sogenannte „*innere Umwandlung*" (Fig. 132) eines elektronisch angeregten Molekülzustandes unter Erhalt des Elektronengesamtspins (s. oben) in einen stark schwingungsangeregten, energieärmeren elektronischen Molekülzustand (z. B. Grundzustand). Die freigesetzte Elektronenenergie wird also in diesem Falle in Schwingungsenergie des betreffenden Moleküls verwandelt. Eine innere Umwandlung vollzieht sich insbesondere bei großen, flexiblen Molekülen mit vielen Schwingungsmöglichkeiten leicht. Fluoreszenz beobachtet man demzufolge bevorzugt bei star-

ren Molekülen wie den organischen Aromaten. Die Schwingungsenergie wird ihrerseits rasch durch Stoß auf andere Moleküle übertragen (s. oben) bzw. für Moleküldissoziationsprozesse verbraucht. Zum Unterschied von der als „*Photodissoziation*" bezeichneten (S. 376) direkt vom elektronisch angeregten Zustand ausgehenden Molekülspaltung nennt man die nach innerer Umwandlung des Elektronenzustands erfolgte Spaltung in Molekülbruchstücke „*Prädissoziation*".

Durchschnittlich langsamer (in 10^{-11} bis 10^{-7} s), vermögen sich elektronisch angeregte Molekülzustände auch unter Änderung des Elektronengesamtspins in schwingungsangeregte Molekülzustände umzuwandeln. Durch diesen, als „*Interkombination*" bezeichneten Vorgang gehen angeregte Singulett-Zustände, die durch Lichteinwirkung aus Molekülen im Singulett-Grundzustand zunächst entstehen, unter Spinumkehr eines Elektrons in energetisch günstigere Triplett-Zustände über. Die Desaktivierung eines gebildeten Triplett-Zustandes (Übergang in den Singulett-Grundzustand) kann dann unter Abgabe von Licht (Phosphoreszenz, s. oben) oder strahlungslos erfolgen.

Chemische Molekülvorgänge. Wie der Fig. 132 zu entnehmen ist, überstreichen die Halbwertszeiten *normaler* Reaktionen, deren Geschwindigkeiten mit klassischen Untersuchungsmethoden (vgl. S. 187) bestimmt werden, einen Bereich von etwa 10^0–10^5 s. Sehr viele chemische Reaktionen wickeln sich jedoch mit Halbwertszeiten $> 10^5$ s (*langsame* Reaktionen) bzw. mit Halbwertszeiten $< 10^0$ s (*schnelle* Reaktionen) oder gar $< 10^{-3}$ s (*sehr schnelle* Reaktionen) ab. Zur zeitlichen Verfolgung schneller und sehr schneller Reaktionen benutzt man Strömungs- bzw. Relaxationsmethoden (z. B. zeitabhängige NMR-Phänomene; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Während die Halbwertszeit chemischer Reaktionen in Richtung großer Werte nicht begrenzt ist, existiert offenbar eine untere Zeitgrenze für chemische Umwandlungen, die der Dauer des eigentlichen chemischen Reaktionsaktes entspricht und bei Raumtemperatur etwa bei 10^{-13} s (Fig. 132)[21], d. h. der mittleren Zeit einer Molekülschwingungsperiode liegt. Z. B. ist der Primärprozess des Sehvorganges im menschlichen Auge eine chemische Reaktion, die in einer Zeit von weniger als 100 Femtosekunden (vgl. Fig. 132) abläuft („*Femtosekundenchemie*"). Allerdings erreichen aber selbst die schnellsten bimolekularen chemischen Reaktionen im Allgemeinen nicht die maximal mögliche Geschwindigkeit, da die mittlere Stoßzeit zweier Moleküle in der Gasphase bzw. in der Lösung bei den Einheiten des Drucks bzw. der Konzentration nur etwa 10^{-10} s beträgt.

Tatsächlich beträgt die Stoßzahl von Molekülen in Lösung bei Konzentrationen von 1 mol/l etwa 10^{11} pro Sekunde; sie ist mithin größer als die Stoßzahl von Molekülen in der Gasphase unter Normalbedingungen ($10^{10}\,s^{-1}$), was u. a. einfach auf die größere Bezugskonzentration der Moleküle in Lösung zurückzuführen ist (bei 1 atm. ≈ 1 bar beträgt die Gasmolekülkonzentration 1/22.4 ≈ 0.05 mol/l). Nun besteht aber zudem ein wesentlicher Unterschied zwischen den Zusammenstößen von Molekülen in der Gasphase und in der Lösung. Gelöste Moleküle werden im Gegensatz zu gasförmigen Molekülen durch Lösungsmittelmoleküle wie von einem Käfig umgeben, in welchem sie – abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels – einige Zeit verharren, bevor sie aus dem Käfig durch Diffusion wieder entweichen („*Käfig-Effekt*"). Aus diesem Grunde stoßen zwei Moleküle, die sich zufällig gleichzeitig in einem Lösungsmittelkäfig befinden, mehrmals zusammen. Bei extrem schnellen Umsetzungen, bei denen jeder Stoß zur Reaktion führt ($\Delta G^{\neq}$ verschwindet), ist nur die Anzahl der „ersten" Zusammenstöße maßgebend, die für gelöste Stoffe bei den Einheiten der Konzentration und 25 °C etwa $10^{9.5}\,s^{-1}$ beträgt, was einer chemisch wirksamen Stoßzeit von $10^{-9.5}$ s entspricht.

Unter den chemischen Umsetzungen zählen die **Protonenübertragungen**, die sich nach dem Schema

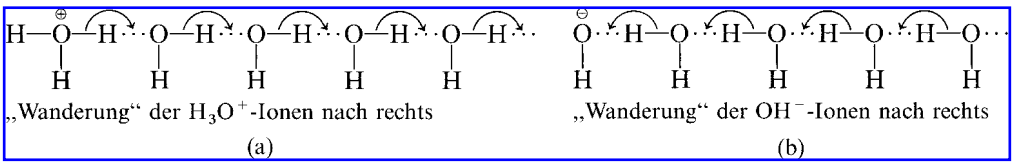
$$A{:} + H{-}B \rightarrow A{-}H + {:}B$$

[21] Gemäß Gleichung (11) auf S. 191 hängt die Reaktionshalbwertszeit folgendermaßen mit der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ zusammen: $\tau_{c=1} \approx 1/k = (h/k_B T) \cdot e^{\Delta G^{\neq}/RT}$. Verschwindet $\Delta G^{\neq}$, so folgt: $\tau_{c=1} \approx h/k_B T$. Mit h (Planck'sches Wirkungsquantum) $= 6.266 \times 10^{-34}$ J · s und k_B (Boltzmann'sche Konstante) $= 1.381 \times 10^{-23}$ J/K ergeben sich dann bei Reaktionstemperaturen von 30, 300 bzw. 3000 K näherungsweise die Werte 10^{-12}, 10^{-13} bzw. 10^{-14} s als untere Zeitgrenze für chemische Reaktionen. Die minimale Halbwertszeit einer chemischen Reaktion (10^{-13} s) ist mithin noch 100-mal größer als die Anregungsdauer äußerer Molekülelektronen (10^{-15} s). Wegen der relativ langen Lebensdauer elektronisch angeregter Moleküle (10^{-9} s) können letztere aber chemisch abreagieren. Um die Ermittlung der Geschwindigkeiten sehr schneller Reaktionen hat sich der deutsche Nobelpreisträger Manfred Eigen verdient gemacht.

abwickeln und nucleophile, nach 2. Ordnung ablaufende Substitutionsreaktionen (S. 394) am Proton darstellen, zu den besonders schnellen Reaktionen (Fig. 132). Drei Beispiele mögen dies belegen:

	k [l/mol^{-1} s^{-1}]	$1/k = \tau_{c=1}$ [s]
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$	1.4×10^{11}	$10^{-11,15}$
$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$	3.4×10^{10}	$10^{-10.53}$
$NH_4^+ + NH_3 \rightarrow NH_3 + NH_4^+$	1.1×10^9	$10^{-9.04}$

Hiernach haben sich also bei einer *Neutralisation* nach einer hundertmilliardstel Sekunde bereits über die Hälfte der H_3O^+- und OH^--Ionen zu Wasser vereinigt, falls ursprünglich $c_{H^+} = c_{OH^-} = 1$ mol/l betrug. Die Neutralisation erfolgt demzufolge mit einer Halbwertszeit, die sogar kleiner als die mittlere normale Stoßzeit zweier Moleküle in Lösung ist (s. oben). Dies beruht weniger darauf, dass sich die Stoßzahl entgegengesetzt geladener Teilchen erhöht (s. oben), sondern hauptsächlich auf dem speziellen Bewegungsmechanismus von Oxonium- und Hydroxid-Ionen. Da nämlich die Wassermoleküle des Lösungsmittels Wasser über Wasserstoffbrücken (s. dort) untereinander sowie auch mit den H_3O^+- und OH^--Ionen „vernetzt" sind, kann der Transport eines Oxonium- bzw. Hydroxid-Ions im Sinne folgender Kettenreaktionen (a) und (b) schematisch durch rasche Weitergabe von Protonen nach rechts (a) bzw. links (b) erfolgen:



Der auf das „Umklappen" von Wasserstoffbindungen (s. dort) zurückgehende Protonentransport wickelt sich also innerhalb eines großen, aus vielen H_2O-Molekülen sowie H_3O^+- und OH^--Ionen zusammengesetzten Moleküls ab und kann daher rascher, als es die Stoßreaktion erlauben würde, erfolgen (Fig. 132, gestrichelte Linie).

Die einzelnen Protonenübergänge laufen sehr schnell ab. So überträgt etwa das H_3O^+-Ion nach durchschnittlich 10^{-13} s eines seiner drei Protonen auf ein benachbartes H_2O-Molekül (und hat damit eine extrem kurze Lebenszeit). Wären etwa H_2O-Moleküle über H-Brücken zu einer sehr langen, mit einem H_3O^+-Ion beginnenden Kette vereinigt und würde sich das Proton entlang dieser Kette gemäß dem obigen Mechanismus fortbewegen, so ergäbe sich bei diesem „Stafettenlauf" der Protonenweitergabe eine beachtliche Protonenwanderungsgeschwindigkeit von etwa 10000 km/h, sodass das Proton in Wasser bei geradliniger Bewegung die Erde in 4 Stunden umrasen könnte. Wegen der rasch vor sich gehenden Protonenübergänge in Wasser („*Protonenleitfähigkeit*") „wandern" H_3O^+- und OH^--Ionen auch im elektrischen Feld unvergleichlich schneller als andere Ionen (Weitergabe von Protonen in Richtung zur Kathode).

Ähnlich rasch wie in den oben wiedergegebenen Reaktionsbeispielen wickeln sich viele andere Protonenübergänge zwischen Nichtmetallen ab (eine Ausnahme bilden z. B. Deprotonierungen CH-acider Verbindungen, deren Halbwertszeiten im Minutenbereich liegen). Die hohen Protonenübertragungsgeschwindigkeiten sind u. a. für den raschen Ablauf biologischer Vorgänge (z. B. Genreproduktion, Enzymsynthesen), die sich im allgemeinen aus sehr vielen und häufig mit Protonenübergängen verbundenen Einzelreaktionen zusammensetzen, von wesentlicher Bedeutung (vgl. Lehrbücher der Biochemie).

Natürlich erfolgen nur freiwillig (also unter Energieabgabe) verlaufende Protonenübergänge sehr rasch. Die Halbwertszeit eines energieverbrauchenden Protonenübergangs, wie sie die Rückreaktion der Neutralisation, d. h. die Dissoziation des Wassers darstellt:

$$55.873\ \text{kJ} + H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-,$$

ist erwartungsgemäß sehr groß.

Langsamer als Protonenübergänge erfolgen im Allgemeinen die – in ihrer Geschwindigkeit stark reaktandenabhängigen – **Elektronenübertragungen**:

	k [l mol^{-1} s^{-1}]	$1/k = \tau_{c=1}$ [s]
$Co(NH_3)_6^{2+} + \overset{*}{Co}(NH_3)_6^{3+} \rightarrow Co(NH_3)_6^{3+} + \overset{*}{Co}(NH_3)_6^{2+}$	$10^{-5.1}$	$10^{5.1}$
$Fe(H_2O)_6^{2+} + \overset{*}{Fe}(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{3+} + \overset{*}{Fe}(H_2O)_6^{2+}$	ca. 1	ca. 1
$Fe(H_2O)_6^{2+} + IrCl_6^{2-} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{3+} + IrCl_6^{3-}$	$10^{6.5}$	$10^{-6.5}$

Wie den nach 2. Reaktionsordnung ablaufenden Umsetzungsbeispielen zu entnehmen ist, überdecken die Halbwertszeiten der Elektronenübertragungen einen sehr weiten Bereich, der sich auf der Seite sehr schneller Reaktionen bis zu Werten von 10^{-8} s erstreckt (Elektronenübergänge innerhalb eines Moleküls verlaufen ähnlich wie Protonenübergänge innerhalb eines Moleküls (s. oben) noch rascher in ca. 10^{-15} s; vgl. Fig. 132, gestrichelte Linie).

Langsamer als die im Sinne nucleophiler Substitutionsreaktionen am Proton zu klassifizierenden Protonenübertragungen (s. oben) erfolgen im Allgemeinen auch **Substitutionen** (Fig. 132), wie folgende, nach 1. Reaktionsordnung ablaufende *nucleophile Substitutionen an Metallkationen* lehren (L = Ligand, z. B. Halogenid, Ammoniak):

	k [l/s]	$1/k = \tau$ [s]
$Cr(H_2O)_6^{3+} + L \rightarrow Cr(H_2O)_5L^{3+} + H_2O$	3×10^{-6}	$10^{5.5}$
$Fe(H_2O)_6^{3+} + L \rightarrow Fe(H_2O)_5L^{3+} + H_2O$	1×10^{2}	$10^{-2.0}$
$Cu(H_2O)_6^{2+} + L \rightarrow Cu(H_2O)_5L^{2+} + H_2O$	2×10^{8}	$10^{-8.3}$

Als Ligand L kann in den vorstehenden Gleichungen natürlich auch das Wasser fungieren. Mithin tauschen in Wasser gelöste Cr(III)-, Fe(III)- bzw. Cu(II)-Ionen (Entsprechendes gilt für andere Metallkationen) Wassermoleküle ihrer Hydrathülle mit den Lösungsmittelmolekülen aus. Wachsende Geschwindigkeit der H_2O-Substitution bedingt dann eine Abnahme der „Lebenserwartung" des betreffenden hydratisierten Ions in Wasser. Viele hydratisierte Metallionen wie z. B. das $Cu(H_2O)_6^{2+}$-Ion existieren in Wasser nicht länger als etwa ein elektronisch angeregtes Molekül (s. weiter oben).

3.2 Der Mechanismus chemischer Reaktionen[22]

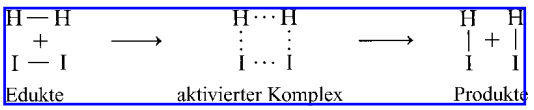
Die aus experimentellen Untersuchungen der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen („*kinetische Untersuchungen*") abgeleiteten *Geschwindigkeitsgesetze* liefern meist wertvolle Informationen über die den betreffenden Reaktionen zugrundeliegenden chemischen *Mechanismen* (für eine Definition vgl. S. 371). So lässt sich etwa aus einem experimentell aufgefundenen Geschwindigkeitsgesetz des Typus $v_{\rightarrow} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c \ldots$ (vgl. Formel (4) auf S. 373) häufig folgern, dass sich der *aktivierte Komplex*, dessen Bildung und Zerfall die Geschwindigkeit der betreffenden Gesamtreaktion bestimmt, aus a Molekülen des Reaktionsteilnehmers A, b Molekülen des Reaktionsteilnehmers B, c Molekülen des Reaktionsteilnehmers C usw. zusammensetzt (vgl. hierzu das weiter unten besprochene Beispiel)[23]. Die Information beschränkt sich in diesem Falle allerdings auf die *Stöchiometrie des aktivierten Komplexes* und

[22] **Literatur.** A. A. Frost, R. G. Pearson: „*Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*", Verlag Chemie. Weinheim 1964; J. O. Edwards: „*Inorganic Reaction Mechanisms*" Benjamin, New York 1964; F. Basolo, R. G. Pearson: „*Mechanisms of Inorganic Reactions*", Wiley, New York 1967; D. Benson: „*Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution*", McGraw-Hill, New York 1969; H. Taube: „*Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*", Academic Press, New York 1970; M. L. Tobe: „*Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie*", Verlag Chemie, Weinheim 1976; D. S. Matteson: „*Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements*", Academic Press, New York 1974; S. Wieghardt: „*Elektronentransfer bei Übergangsmetallkomplexen*", Chemie in unserer Zeit **13** (1979) 118–125; R. van Eldik (Hrsg.): „*Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*", Chem. Rev. **205** (2005) 1917–2722; R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.): „*Inorganic Reaction Mechanisms*", Adv. Inorg. Chem. **54** (2003) 1–461.

[23] Treten in dem zur Diskussion stehenden Geschwindigkeitsgesetz auch Konzentrationen im Nenner auf, d. h. enthält das Gesetz auch negative Exponenten a, b und/oder c, so ist zur Ableitung der Zusammensetzung des aktivierten Komplexes wie folgt zu verfahren: unter Berücksichtigung der im Geschwindigkeitsgesetz auftretenden Exponenten als Faktoren addiert man die Formeln der Reaktionspartner, deren Konzentrationen im Zähler stehen, und subtrahiert hiervon die Formeln der Reaktionspartner, deren Konzentrationen im Nenner stehen. Werden während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts Moleküle des Reaktionsmediums (z. B. Wasser) gebildet oder verbraucht, so geht deren – praktisch konstant bleibende – Konzentration nicht in das Geschwindigkeitsgesetz ein (vgl. Massenwirkungsgesetz). Dies ist bei der Ableitung der Formel des aktivierten Komplexes zu berücksichtigen.

betrifft weder seine Struktur noch den Reaktionsweg, auf dem er in raschen, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vor- bzw. nachgelagerten Teilreaktionen entsteht bzw. weiterreagiert. Aufgrund kinetischer Untersuchungen alleine kann somit kein Reaktionsmechanismus „bewiesen" werden; vielmehr lässt sich nur die Zahl der in Betracht gezogenen reaktionsmechanistischen Alternativen einschränken, da natürlich von mehreren denkbaren Mechanismen einer chemischen Reaktion nur solche in Frage kommen, die mit dem experimentell ermittelten Geschwindigkeitsgesetz vereinbar sind. Zur eindeutigen Klärung eines chemischen Reaktionsmechanismus müssen stets weitere experimentelle Methoden herangezogen werden. Zu ihnen gehören neben „*stereochemischen Untersuchungen*" (S. 400) z. B. *der Nachweis gebildeter reaktiver Zwischenstufen auf physikalischem Wege* durch „*spektroskopische Untersuchungen*" (vgl. Molekülspektroskopie) oder *auf chemischem Wege* durch „*Abfangen der Zwischenstufe*" mit Reaktanden, die sich mit den betreffenden Zwischenstufen vor deren Weiterreaktion rasch zu Produkten umsetzen, aus denen die zwischenzeitliche Existenz der Zwischenstufen hervorgeht.

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz $v_{\text{HI-Bildung}} = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2}$ der bereits erwähnten Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod in der Gasphase folgt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der HI-Bildung über einen aktivierten Komplex der Stöchiometrie H_2I_2 verläuft. Demnach könnte Iodwasserstoff etwa auf dem Wege (1) aus je einem Wasserstoff- und Iodmolekül entstehen, wobei die Eduktmoleküle unter stetiger Lockerung der Bindungen H—H und I—I bei gleichzeitiger Ausbildung zusätzlicher chemischer Bindungen zwischen H und I in die Produktmoleküle übergehen:



(1)

Iodwasserstoff könnte sich aber ebensogut nach vorausgegangener Spaltung von Iodmolekülen in Iodatome,

$$I_2 \rightarrow 2\,I, \tag{2a}$$

aus einem Wasserstoffmolekül und zwei Iodatomen bilden, wobei sich diesmal die Edukte des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts (2b) unter stetiger Lockerung der Bindung H—H bei gleichzeitiger Ausbildung chemischer Bindungen zwischen H und I in die Produkte verwandeln würden:

$$\underset{\text{Edukte}}{I + H{-}H + I} \rightarrow \underset{\text{aktivierter Komplex}}{I \cdots\cdots H \cdots\cdots H \cdots\cdots I} \rightarrow \underset{\text{Produkte}}{I{-}H + H{-}I.} \tag{2b}$$

Die beiden, unter mehreren denkbaren mechanistischen Alternativen ausgewählten und mit dem gefundenen Geschwindigkeitsgesetz für die HI-Bildung in Einklang stehenden Reaktionswege (1) und (2) verlaufen über aktivierte Komplexe der geforderten Stöchiometrie, aber unterschiedlicher Struktur (der Verlauf von (2b) kann seinerseits durch trimolekularen Stoß oder – alternativ und wahrscheinlicher – gemäß $H_2 + I \rightleftarrows H_2I$ (rasch), $H_2I + I \rightarrow 2\,HI$ (geschwindigkeitsbestimmend) erfolgen).

Tatsächlich verleiteten die kinetischen Ergebnisse (M. Bodenstein, 1894; vgl. S. 192) zunächst zu dem Schluss, dass Iodwasserstoff auf dem Wege (1) durch bimolekulare Stoßreaktion aus Wasserstoff und Iod entstehen würde. Neuere Untersuchungen (J. H. Sullivan, 1967) ergaben jedoch, dass die Iodwasserstoffbildung stark beschleunigt wird (Umsetzung bereits bei 140 °C), wenn man ein H_2/I_2-Gasgemisch mit Licht der Wellenlänge 578 nm bestrahlt, also mit Licht, welches eine photochemische Spaltung (S. 102), der Iodmoleküle bewirkt. Darüber hinaus wurde gefunden, dass die HI-Bildungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit dem Reaktionsablauf (2b) proportional dem Quadrat der Konzentration der Iodatome ist (c_I lässt sich durch die Lichtintensität einstellen). Somit erfolgt die Bildung von Iodwasserstoff offensichtlich auf dem Wege (2) und nicht auf dem Wege (1), der sich zudem aus Gründen der Nichterhaltung der Orbitalsymmetrie (S. 402) verbietet. Aufgrund des Gesetzes der mikroskopischen Reversibilität (S. 190) führt dann auch die Iodwasserstoffspaltung nicht direkt, sondern indirekt auf dem Wege über H_2-Moleküle und sich ihrerseits dimerisierende Iodatome zu den Produkten H_2 und I_2. Da die Teilreaktion: $160.8\,kJ + 2\,HI \rightarrow H_2 + 2\,I$ ($E_a = 184\,kJ/mol$) stark endotherm ist, sind im aktivierten Komplex der HI-Spaltung gemäß dem Prinzip von Hammond (S. 190) das H_2-Molekül sowie die beiden I-Atome bereits weitgehend vorgebildet.

Eingehende Studien des Ablaufs chemischer Umsetzungen haben in zahlreichen Fällen zu detaillierten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus geführt, sodass sich heute bereits viele Reaktionen aufgrund ihres Mechanismus klassifizieren lassen. Nachfolgend wollen wir uns nunmehr etwas näher mit *Kinetik und Mechanismus* einiger wichtiger *chemischer Vorgänge* beschäftigen, und zwar im Unterkapitel 3.2.1 zunächst mit Reaktionen des Typus $A \rightleftarrows A'$ („*Isomerisierungen*"), an denen einschließlich des Produktes nur *zwei Reaktionspartner* teilnehmen. Anschließend werden im Unterkapitel 3.2.2 Umsetzungen des Typus $AB \rightleftarrows A + B$ („*Dissoziationen*" bzw. „*Assoziationen*") und im Unterkapitel 3.2.3 Vorgänge des Typus $AB + C \rightleftarrows AC + B$ („*Substitutionen*") behandelt, also Reaktionen mit *drei* bzw. *vier stöchiometrisch wirksamen Reaktionsteilnehmern*.

3.2.1 Isomerisierungen

Der mit einer Änderung der Atomfolge bzw. -anordnung verbundene Übergang eines Moleküls A in sein Konstitutions- bzw. Stereoisomeres A′ (S. 325) wird als Verbindungs-*isomerisierung* bezeichnet:

$$A \underset{k_{\leftarrow}}{\overset{k_{\rightarrow}}{\rightleftharpoons}} A' . \tag{3}$$

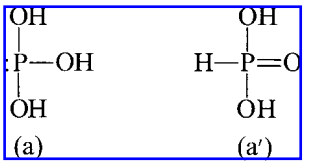
Je nach der absoluten bzw. relativen Größe der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ für die „Hin"- und „Rück"-Isomerisierung (3) erfolgt die wechselseitige Umwandlung der Isomeren A und A′ mehr oder minder rasch bzw. mehr oder minder vollständig (vgl. Massenwirkungsgesetz, S. 193). Sind beide Konstanten relativ klein (große Aktivierungsbarrieren E_a, verglichen mit der kinetischen Molekülenergie $E_{kin} \approx 2.5\,kJ/mol$ bei 25°C), d. h. wickelt sich die *Isomerisierung in beiden Richtungen sehr langsam* ab wie z. B. im Falle der Isomerenpaare (4a/a′) bzw. (4b/b′),



(4)

so lassen sich die Isomeren A und A′ unabhängig von der durch $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ gegebenen Gleichgewichtslage der Reaktion (3) in Substanz isolieren. Die Moleküle A und A′ sind in diesem Falle isomerisierungsstabil bzw. -metastabil; sie zeigen unter Normalbedingungen keine Tendenz zur Änderung ihrer Konstitution (vgl. 4a/a′) bzw. Konfiguration (vgl. 4b/b′) und werden demgemäß hinsichtlich dieser Isomerisierungen als „*starre Moleküle*" bezeichnet („*starr*" bezieht sich nicht auf Molekülschwingungen). Eine Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts (3) erfolgt hier erst in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren oder gegebenenfalls bei ausreichender Erwärmung. So wandelt sich etwa Difluordisulfan (4a) in Anwesenheit von Spuren HF bereits unterhalb Raumtemperatur rasch in sein thermodynamisch stabiles Konstitutionsisomeres (4a′) (Thiothionylfluorid) und *trans*-Difluordiimin (4b) bei Erwärmung auf höhere Temperaturen in sein stabiles Konfigurationsisomeres (4b′) (*cis*-Difluordiimin) um.

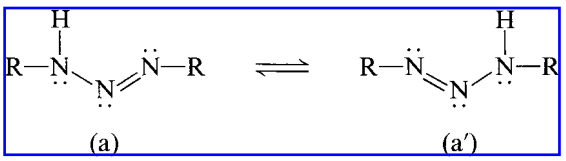
Ist eine der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (3) relativ groß (E_a vergleichbar E_{kin}, s. oben), die andere relativ klein, d. h. erfolgt die wechselseitige *Isomerisierung in der einen Richtung sehr rasch, in der anderen sehr langsam*, so liegt das Isomerisierungsgleichgewicht vollständig auf einer Seite und stellt sich zudem rasch ein. Unter diesen Bedingungen ($k_{\rightarrow}$ klein, $k_{\leftarrow}$ groß bzw. umgekehrt) lässt sich somit nur eines der beiden Isomeren isolieren, nämlich das thermodynamisch stabile. So existiert etwa die Phosphor(III)-Säure nur in Form der thermodynamisch stabilen Phosphonsäure (5a′) und nicht in Form der kinetisch sowie thermodynamisch bezüglich (5a′) instabilen Phosphorigen Säure (5a):



(5)

Da Isomere des zuletzt besprochenen Typus (z. B. (5a′)) selbst keine Isomerisierungstendenz aufweisen, sind sie ebenfalls als „*starr*" zu beschreiben (sowohl von (5a) wie (5a′) leiten sich isolierbare Ester $P(OR)_3$ (metastabil) und $RPO(OR)_2$ (stabil) ab).

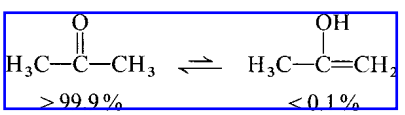
Sind schließlich beide Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (3) relativ groß, d. h. erfolgt die *Isomerisierung in beiden Richtungen rasch*, so ist jeweils nur ein Gemisch der wechselseitig ineinander übergehenden Isomeren isolierbar. Die Moleküle A und A′ sind in diesem Falle bezüglich ihrer Isomerisierung instabil; sie zeigen zum Unterschied von den starren Molekülen, denen wohl-definierte Strukturen zukommen, flexible Atomanordnungen und werden demzufolge als „*nicht-starre*" bzw. „*fluktuierende Moleküle*" bezeichnet. Tatsächlich gehört die Mehrzahl der chemischen Stoffe diesem Molekültypus an. So wandert etwa der stickstoffgebundene Wasserstoff des Triazens (6) rasch zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen des aus drei N-Atomen bestehenden Triazengerüsts ≻N—N=N— hin und her (R = organischer Rest):



(6)

Man bezeichnet Isomere wie (6a) und (6a′), die durch *Wanderung von Atomen oder Atomgruppen* wechselseitig rasch *ineinander übergehen* und *nebeneinander bestehen* auch als „*Tautomere*"[24] und den „*Isomerisierungsvorgang*" als „*Tautomerie*" („*Tautomerisierung*").

Die Tautomerie (6) stellt insofern einen Spezialfall dar, als sich die an der Tautomerisierung beteiligten Tautomeren in keiner Eigenschaft unterscheiden, wogegen sie im Normalfall verschiedenartig sind. Selbst zwischen (6a) und (6a′) bestünde bereits ein Unterschied, wenn eines der beiden äußeren Stickstoffatome ^{15}N-isotopenmarkiert oder mit einem anderen Rest R′ verknüpft wäre. Da chemisch unterschiedlichen Tautomeren naturgemäß auch ein verschiedener Energiegehalt zukommt, liegt das – sich rasch einstellende – Tautomeriegleichgewicht im zuletzt besprochenen Falle mehr oder minder auf einer Seite. So enthält etwa das „Keton" Aceton CH_3COCH_3 nur weniger als 0.1 % seines thermodynamisch instabileren „Enol"-Tautomeren (wegen des Geschwindigkeitsbezugs ist die Abgrenzung der Tautomerie von einer – langsam erfolgenden – Isomerisierung wie (4a) ⇄ (4a′) naturgemäß gleitend):



Bei etwas größerem Energieunterschied zwischen den Reaktionspartnern liegt das Tautomeriegleichgewicht praktisch vollständig auf einer Seite. So existiert von den beiden oben erwähnten Isomeren (5a) und (5a′) praktisch nur (5a′) und von den beiden Isomeren: Cyanwasserstoffsäure („*Blausäure*") HCN und Isocyanwasserstoffsäure CNH praktisch nur die Cyanwasserstoffsäure:

H—C≡N: ⇌ :C≡N—H
(Nitrilform) (Isonitrilform)

[24] Von tautos (griech.) = derselbe; meros (griech.) = Teil.

(In letzteren Fällen bestehen die Isomeren also nicht mehr nebeneinander, sodass – streng genommen – auch keine Tautomerie vorliegt; trotzdem spricht man aber üblicherweise von Tautomerie.)

Für den Reaktionstyp der raschen Molekülumlagerung gibt es in der metallorganischen Chemie zahlreiche und bei Bor- und Kohlenwasserstoffen viele Beispiele (insbesondere die durch Ionisation im Massenspektrometer (S. 62) erzeugten Kohlenwasserstoff-Kationen tautomerisieren im Allgemeinen extrem rasch mit Halbwertszeiten um 10^{-10} s unter H-Umlagerung). Weitere Beispiele für Fluktuationsvorgänge werden wir mit den inneren Molekülrotationen (S. 678) sowie Pseudorotationen (S. 672 und 782) kennenlernen.

Mechanistisch verlaufen Molekülisomerisierungen sowohl unter molekülinterner Umordnung von Atomen bzw. Atomgruppen („*intramolekulare*“ Isomerisierungen; vgl. S. 678, 672 und 782) als auch unter zwischenmolekularer Umordnung von Atomen bzw. Atomgruppen („*intermolekulare*“ Isomerisierungen). Umlagerungen letzteren Typs erfolgen häufig über Molekülдissoziationen sowie -assoziationen, auf die im nachfolgenden Unterkapitel eingegangen sei.

3.2.2 Dissoziationen und Assoziationen

Man bezeichnet die Spaltung eines Moleküls oder Ions AB in ungeladene oder geladene Untereinheiten A und B als Molekül*dissoziation*[25], die Umkehrung dieses Vorganges als Molekül*assoziation*[25]:

$$\mathrm{AB} \underset{\text{Assoziation}}{\overset{\text{Dissoziation}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A} + \mathrm{B}.$$

Dissoziationen und Assoziationen können mit der Trennung und *Knüpfung nur einer chemischen Bindung* (Dissoziationen und Assoziationen (Rekombinationen) in engerem Sinn) oder *mehreren Bindungen* (Eliminierungen und Additionen) verbunden sein. Nachfolgend seien zunächst Reaktionen des ersten, dann des zweiten Typs besprochen.

Dissoziationen und Rekombinationen

Wird bei einer Molekülspaltung eine chemische Bindung unter gleichmäßiger Verteilung der Bindungselektronen auf die Molekülspaltstücke gebrochen, so spricht man von einer *homolytischen Moleküldissoziation*. Verbleiben die Bindungselektronen demgegenüber bei einem Molekülbruchstück, so liegt eine *heterolytische Moleküldissoziation* vor. Im ersten Falle führt die Dissoziation zu Radikalen (vgl. z. B. (7)), im zweiten Falle zu Ionen (z. B. (8)) oder Neutralmolekülen (z. B. (9)):

$$151\ \mathrm{kJ} + \quad \mathrm{I:I\,(g)} \rightleftarrows \mathrm{I}\cdot \quad + \cdot\mathrm{I} \tag{7}$$

$$1392\ \mathrm{kJ} + \quad \mathrm{H:Cl} \rightleftarrows \mathrm{H^+} + :\mathrm{Cl^-} \tag{8}$$

$$113\ \mathrm{kJ} + \mathrm{F_3B:NR_3} \rightleftarrows \mathrm{F_3B} + :\mathrm{NR_3} \tag{9}$$

(R = organischer Rest). Die Umkehrung der homolytischen bzw. heterolytischen Dissoziationsvorgänge stellen die *Assoziationsreaktionen* von Radikalen (*Radikalrekombinationen*), Ionen (*Ionenrekombinationen*) und Molekülen (*Molekülassoziationen*) dar. Die Ionenrekombinationen sowie die Molekülassoziationen sind hierbei als Lewis-Säure-Base-Reaktionen zu klassifizieren.

Im Allgemeinen stellen die Molekül-**Dissoziationen** *endotherme*, also nur unter Energiezufuhr ablaufende *Prozesse* dar. Führt man die Energie in Form von *thermischer Energie* zu, indem man die Verbindung auf zunehmend erhöhte Temperatur bringt, so wird sich – falls

[25] dissociatio (lat.) = Trennung; associatio (lat.) = Vereinigung.

man von anderen Reaktionsmöglichkeiten einmal absieht – bei ausreichender Erwärmung zunächst jener Dissoziationsvorgang abwickeln, der am wenigsten Energie benötigt. Da eine Dissoziation in geladene Teilchen meist viel energieaufwendiger ist als eine Spaltung in neutrale Produkte (z. B. erfordert die HCl-Homolyse 429, die HCl-Heterolyse (8) 1392 kJ/mol), führt die „*thermische Moleküldissoziation*" bevorzugt zur Bildung von Radikalen bzw. molekularen Produkten unter Spaltung der jeweils schwächsten Bindung (im Falle von $F_3B:NR_3$ z. B. der BN-Bindung, vgl. (9)). Eine – teils geringe, teils erhebliche – Dissoziation in Ionen wird aber häufig nach Lösen eines polaren chemischen Stoffs in polaren Medien (z. B. Wasser, Alkohole, Acetonitril), welche die gebildeten Ionen durch energieliefernde Solvatation zu stabilisieren vermögen, beobachtet (z. B. dissoziiert HCl in Wasser vollständig in H^+- und Cl^--Ionen; vgl. „*elektrolytische Moleküldissoziation*"; bzgl. der Bildung von Ionen durch Elektronenstoß vgl. S. 62).

In Fig. 133 ist die *Temperaturabhängigkeit der thermischen Ioddissoziation* (7) graphisch wiedergegeben. Ersichtlicherweise wächst die I_2-Dissoziation, welche u. a. die Voraussetzung für die HI-Bildung aus H_2 und I_2 ist (S. 381), zunächst langsam, dann rasch und schließlich – in der Nähe 100 %iger Dissoziation – wieder langsam. Unterhalb 550 °C (823 K) sind weniger als 1 %, bei 1200 °C (1473 K) etwa 50 % und oberhalb 2200 °C (2473 K) mehr als 99 % der Iodmoleküle dissoziiert (die Werte beziehen sich jeweils auf 1.013 bar Gesamtdruck; bei kleineren Drücken steigt das Dissoziationsausmaß und umgekehrt; vgl. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz). Die Kurven der thermischen Dissoziation haben bei allen Stoffen ein ähnliches Aussehen, nur sind sie entsprechend der verschiedenen Werte der Bindungsdissoziationsenergien E_D längs der Abzisse mehr nach links ($E_D < E_D(I_2)$) oder mehr nach rechts ($E_D > E_D(I_2)$) verschoben.

Wegen der großen Unterschiede in den Dissoziationsenergien E_D chemischer Bindungen erfolgen Moleküldissoziationen bei sehr unterschiedlichen Temperaturen, wie der Tab. 48 zu entnehmen ist. Ersicht-

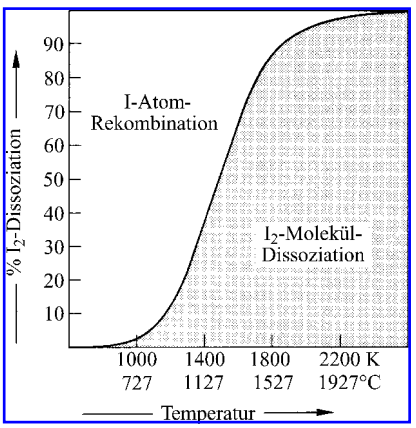


Fig. 133 Thermische Dissoziation des Iods (die Angaben beziehen sich auf einen Gesamtdruck $p_I + p_{I_2} = 1.013$ bar).

Tab. 48 Homolytische Moleküldissoziationsvorgänge.

Dissoziationsvorgang			E_D (kJ/mol)	T (°C)[a]
flüss. He	$\rightleftharpoons$	gasf. He	0.08	−268
ON—NO	$\rightleftharpoons$	2 NO	< 10	−150
ON—NO_2	$\rightleftharpoons$	ON + NO_2	39.7	25
O_2N—NO_2	$\rightleftharpoons$	2 NO_2	57.2	100
F—OOF	$\rightleftharpoons$	F + OOF[b]	ca. 75	[c]
F_2N—NF_2	$\rightleftharpoons$	2 NF_2[b]	83.3	300
F—F	$\rightleftharpoons$	2 F	158	1650
Br—Br	$\rightleftharpoons$	2 Br	193	2300
HO—OH	$\rightleftharpoons$	2 OH	211	[c]
Cl—Cl	$\rightleftharpoons$	2 Cl	244	2650
H_2N—NH_2	$\rightleftharpoons$	2 NH_2	251	[c]
H—H	$\rightleftharpoons$	2 H	436	4700
O=O	$\rightleftharpoons$	2 O	498	4700
N≡N	$\rightleftharpoons$	2 N	946	8500

a) Dissoziation jeweils > 90 % bei 1 bar Gesamtdruck. **b)** $E_{D,FO—OF}$ ca. 430 kJ/mol; $E_{D,F—N_2F_3}$ ca. 290 kJ/mol. **c)** Die Gleichgewichtseinstellung wird durch Radikalfolgereaktionen gestört.

licherweise werden die Dissoziationsenergien zweier miteinander verknüpfter Atome ganz wesentlich durch die weiteren Liganden der betreffenden Atome beeinflusst. So nimmt die NN-Dissoziationsenergie beim Übergang vom Hydrazin $H_2N—NH_2$ zum dimeren Stickstoffmonoxid ON—NO (Ersatz der 4 einbindigen Wasserstoffatome durch 2 zweibindige Sauerstoffatome) um beinahe 250 kJ/mol auf einen Wert < 10 kJ/mol ab. N_2O_2 ist demzufolge selbst bei tiefen Temperaturen weitgehend in Radikale $\cdot NO$ dissoziiert. Werden an die Stickstoffatome von N_2O_2 zusätzliche Sauerstoffatome angelagert, so verfestigt sich die NN-Bindung zunehmend: N_2O_3 ist erst ab Raumtemperatur (S. 712), N_2O_4 erst ab 100 °C (S. 713) weitgehend in Radikale aufgespalten. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass mit der Substitution der Wasserstoffatome des Wasserstoffperoxids H_2O_2 bzw. des Hydrazins N_2H_4 durch Fluoratome ($\rightarrow O_2F_2$, N_2F_4) die zentrale Molekülbindung im ersten Falle gestärkt, im zweiten Falle geschwächt wird (den 19-Elektronenradikalen O_2F und NF_2 kommt besondere Stabilität zu).

Die Übergangsstufen der endothermen Dissoziations- bzw. der rückläufigen exothermen Assoziationsvorgänge gleichen strukturell und energetisch mehr den dissoziierten Produkten (vgl. Postulat von Hammond). Im aktivierten Komplex einer Radikal-, Ionen- oder Molekül-**Rekombination** besitzen also die reagierenden Teilchen weitgehend die Geometrie und den Energieinhalt, der ihnen im freien Zustand zukommt. Im Zuge der Bildung von $F_3B:NMe_3$ (Rückreaktion (9)) erfolgt also die Pyramidalisierung des im freien Zustand planaren, im komplexgebundenen Zustand pyramidalen Bortrifluorids auf der Reaktionskoordinate hauptsächlich erst nach Überschreiten der Aktivierungsbarriere. Die *Aktivierungsenthalpien* der Assoziationsvorgänge $\Delta H_A^{\ddagger}$ sind im Allgemeinen sehr klein und die Aktivierungsenthalpien der Dissoziationsvorgänge $\Delta H_D^{\ddagger}$ näherungsweise gleich den Dissoziationsenthalpien ΔH_D ($\Delta H_D = \Delta H_D^{\ddagger} - \Delta H_A^{\ddagger} \approx \Delta H_D^{\ddagger}$; vgl. Theorie des Übergangszustandes). Die über die Reaktionskinetik zugänglichen Aktivierungsenthalpien werden im Falle stark endothermer Dissoziationen (z. B. ($N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$) häufig als Näherungswert für die betreffenden Dissoziationsenthalpien benutzt.

Wegen der verhältnismäßig kleinen Aktivierungsenthalpien verlaufen die Rekombinationen im Allgemeinen mit *großer Geschwindigkeit*. So beträgt etwa die Halbwertszeit für die Rekombination von Methylradikalen ($2CH_3 \rightarrow H_3C—CH_3$) unter Normalbedingungen nur $10^{-10.5}$ s. Entsprechend kleine Halbwertszeiten werden für Ionenrekombinationen in der Gas- und Lösungsphase (vgl. z. B. die extrem rasche Neutralisationsreaktion) sowie für Molekülassoziationen aufgefunden (z. B. Rückreaktion (9): $\tau_{c=1} = 10^{-9.4}$ s). In der Gasphase wird die Rekombination einatomiger (bzw. nur aus sehr wenig Atomen bestehender) Teilchen allerdings dadurch verzögert, dass diese nur in Anwesenheit eines „kalten" Stoßpartners M (= Molekül des Reaktionsraums bzw. Wand des Reaktionsgefäßes) abläuft, welcher die frei werdende Rekombinationsenergie in Form von Translations-, Rotations- bzw. Schwingungsenergie aufnimmt (vgl. atomaren Wasserstoff). In diesen Fällen bilden sich die Assoziate somit nicht mehr auf dem üblichen Wege einer raschen bimolekularen, sondern einer langsameren trimolekularen Stoßreaktion: $A + B + M \rightarrow AB + M^*$. In analoger Weise muss bei der umgekehrten Bildung einatomiger (bzw. wenig atomiger) Teilchen durch Moleküldissoziation die für die endotherme Dissoziation benötigte Aktivierungsenergie durch Stoß mit einem „heißen" Stoßpartner M* zugeführt werden (bimolekulare, statt monomolekulare Dissoziation). Bei der Vereinigung vielatomiger Radikale kann sich die Rekombinationsenergie rasch auf die zahlreichen Bindungen des gebildeten Assoziats in Form von Schwingungsenergie verteilen.

In vielen Fällen setzen sich chemische Reaktionen aus einer *Folge von Dissoziations- und Rekombinationsvorgängen* zusammen. So bilden sich etwa beim Erwärmen von gasförmigem *Dioxygendifluorid* O_2F_2 über -95 °C nicht nur Fluoratome und Dioxygenfluorid-Radikale in reversibler Reaktion ($F—O_2F \rightleftarrows F\cdot + \cdot O_2F$), sondern auch Fluor- und Sauerstoffmoleküle durch irreversible Assoziationsvorgänge: $2F\cdot \rightarrow F_2$; $2\cdot O_2F \rightarrow 2O_2 + F_2$. Dioxygendifluorid zerfällt somit bei tiefen Temperaturen langsam in Fluor und Sauerstoff ($O_2F_2 \rightarrow O_2 + F_2$). Da die Rekombination der Fluoratome rascher als die Reaktion der $\cdot O_2F$-Radikale untereinander abläuft, enthält teilweise zersetztes O_2F_2 neben F_2 und O_2 immer auch $\cdot O_2F$.

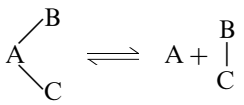
Ein weiteres Beispiel aus dem Bereich der Radikaldissoziationen und -assoziationen mit besonders vielen Folgeschritten bietet die bei erhöhter Temperatur ablaufende Thermolyse von *Distickstoffpentaoxid* N_2O_5 (10), die auf dem Wege mehrerer Dissoziations- und Assoziationsprozesse (10a–c) schließlich zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff führt:

$$\times 2 \mid O_2N{-}O{-}NO_2 \rightarrow NO_2 + NO_3 \quad (a)$$
$$\times 2 \mid NO_2 + NO_3 \rightarrow \{ON{\div}\dot{O}{-}O{\div}NO_2\} \rightarrow NO + O_2 + NO_2 \quad (b)$$
$$ON + O_2 + NO \rightarrow \{ON{-}O{\div}\dot{O}{-}NO\} \rightarrow 2NO_2 \quad (c)$$
$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2. \quad (10)$$

Sehr zahlreich sind in der anorganischen Chemie Reaktionen, die sich aus einer *Folge von Ionendissoziationen und -assoziationen* zusammensetzen. Als Beispiele seien etwa die Ligandenaustauschprozesse genannt (S. 783), die bei einer Reihe von Molekülen AX_n mit elektronegativen Resten X beobachtet werden. Auch vielen heterolytischen Substitutionsreaktionen liegen kombinierte Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen zugrunde (vgl. S. 394).

Eliminierungen und Additionen

Müssen zur Abspaltung eines chemischen Teilchens aus einem Molekül zwei Bindungen aufgebrochen werden, so spricht man von „*Eliminierungen*" und im umgekehrten Falle von „*Additionen*". In der anorganischen Chemie beobachtet man sehr häufig **α-** (bzw. **1,1-**) **Eliminierungen** und **-Additionen**, worunter man Molekülreaktionen des Typus (11) versteht:



(11)

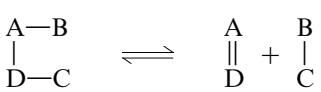
Hiernach erfolgt eine α-Eliminierung in der Weise, dass sich zwei an ein gemeinsames Molekülzentrum A gebundene Reste B und C als Molekül BC von diesem Zentrum abtrennen, während sich das betreffende Zentrum A im Falle der rückläufigen α-Addition in das BC-Molekül einschiebt. Als Beispiele für diesen Reaktionstyp seien etwa gasförmige Elementhalogenide $EHal_n$ genannt, die in vielen Fällen bei höheren Temperaturen im Sinne von (11) unter α-Eliminierung von Halogenen Hal_2 zerfallen, während sich die Dissoziationsprodukte $EHal_{n-2}$ und Hal_2 bei niedrigeren Temperaturen umgekehrt unter α-Addition miteinander vereinigen, z. B.:

$$XeF_2 \rightleftarrows Xe + F_2, \quad SCl_4 \rightleftarrows SCl_2 + Cl_2, \quad SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2,$$
$$ICl_3 \rightleftarrows ICl + Cl_2, \quad PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2, \quad COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2.$$

Da α-Eliminierungen (11) praktisch immer mit einer Reduktion, α-Additionen mit einer Oxidation des Reaktionszentrums A verbunden sind, bezeichnet man die betreffenden Vorgänge häufig auch als „*reduktive Eliminierungen*" bzw. „*oxidative Additionen*".

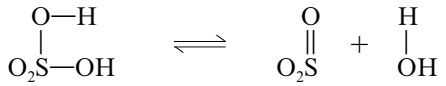
Chemische Reaktionen können in einer Folge von oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen bestehen (vgl. die analogen Verhältnisse bei Assoziationen und Rekombinationen, S. 386). So bildet sich etwa Bromtrifluorid BrF_3 aus Brom und Fluor rasch auf dem Wege: $BrBr + F_2 \rightleftarrows BrBrF_2$ (oxidative Addition); $BrBrF_2 \rightleftarrows 2\,BrF$ (reduktive Eliminierung); $BrF + F_2 \rightleftarrows BrF_3$ (oxidative Addition). Ein anderes Beispiel bietet die rasch erfolgende chlorierende Spaltung von Dischwefeldichlorid ($S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2SCl_2$), die offenbar auf dem Wege einer α-Addition von Cl_2 an S_2Cl_2 mit anschließender α-Eliminierung von SCl_2 aus dem gebildeten instabilen Reaktionszwischenprodukt abläuft: $ClS{-}SCl + Cl_2 \rightleftarrows ClS{-}SCl_3 \rightleftarrows 2SCl_2$.

Beteiligen sich an der Eliminierung bzw. Addition von BC nicht wie im Falle (11) nur drei, sondern wie im Falle (12) vier Zentren, die zudem chemisch benachbart sind, so spricht man nicht mehr von α- (bzw. 1,1-) Eliminierungen und -Additionen, sondern von ***β-*** (bzw. **1,2-) Eliminierungen** und **-Additionen:**



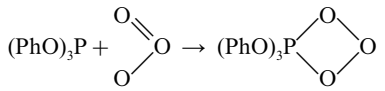
(12)

So zerfällt etwa Schwefelsäure H_2SO_4 bei höheren Temperaturen ($> 300\,^\circ C$) unter β-Eliminierung von Wasser in Schwefeltrioxid. Umgekehrt vereinigt sich H_2O bei niedrigeren Temperaturen unter β-Addition mit SO_3[26]:



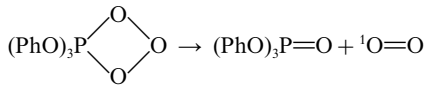
Für den Reaktionstyp (12) gibt es insbesondere in der organischen Chemie viele Beispiele.

In Weiterführung des Besprochenen kann man die Vereinigung des Phosphans $(PhO)_3P$ (Ph = Phenyl C_6H_5) mit Ozon unterhalb von $-15\,^\circ C$,



(13)

als **γ-** (bzw. **1,3-) Addition** von $(PhO)_3P$ an O_3 bezeichnen (man könnte ebensogut von einer α-Addition des Ozons an das Phosphan sprechen). Bei Temperaturen oberhalb von $-15\,^\circ C$ zerfällt das Ozonaddukt wieder, allerdings nicht in Umkehrung von (13), sondern unter β-Eliminierung von O_2 (in Form von Singulett-Sauerstoff, vgl. Erhaltung der Spinsymmetrie, S. 402):



(14)

Reaktionen, die wie (13) bzw. (14) zur Bildung bzw. Spaltung einer Ringverbindung („*Cyclus*") führen, nennt man auch „*Cycloadditionen*" bzw. „*Cycloreversionen*" und spricht speziell im Falle von (13) von einer [1 + 3]-Cycloaddition, im Falle von (14) von einer [2 + 2]-Cycloreversion, da der 4-Ring des Phosphanozonids aus 1 und 3 Atomen beider Cycloadditions-Edukte gebildet wird, und in den beiden Cycloreversions-Produkten jeweils 2 Atome des 4-Rings erscheinen.

Eliminierungen und Additionen können nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen. Entweder verwandeln sich die Edukte unter gleichzeitiger (synchroner, konzertierter) Bindungstrennung bzw. -knüpfung direkt in die Produkte („*Einstufen*"-, „*Synchron*"-, „*konzertierter Mechanismus*") oder die Produkte entstehen aus den Edukten in zwei oder mehreren Stufen über Reaktionszwischenprodukte („*Mehrstufen*"-, „*Zwischenstufenmechanismus*"). Nach ersterem Mechanismus erfolgt beispielsweise die α-Addition von Fluor an Br_2 oder I_2 bzw. von Chlor an R_2S oder PCl_3 in der Gasphase bzw. in unpolaren Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur sehr rasch (in polaren Medien erfolgen Ionenstufenmechanismen, z. B. $R_2S + Cl_2 \rightarrow R_2SCl^+ + Cl^- \rightleftarrows R_2SCl_2$), nach *letzterem* Mechanismus etwa die Fluorierung von Xe oder Cl_2 bzw. die Chlorierung von SO_2 oder CO in der Gasphase bei erhöhter Temperatur.

Die Einstufenadditionen und -eliminierungen verlaufen, wie im Einzelnen noch besprochen wird (vgl. S. 403), nur dann glatt, wenn bestimmte elektronische Voraussetzungen gegeben sind (vgl. Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 402). Die Mehrstufeneliminierungen und -additionen können sowohl radikalisch als auch ionisch ablaufen. So wird etwa die bei hohen Temperaturen mögliche α-Addition von Chlor an Schwefeldioxid in der Gasphase von einer Spaltung einzelner Chlormoleküle in Chloratome eingeleitet: $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$. Die gebildeten Chloratome addieren sich dann an SO_2 ($SO_2 + Cl \rightleftarrows SO_2Cl$), worauf sich die entstandenen Radikale SO_2Cl mit Chlormolekülen unter Rückbildung von Chloratomen zu SO_2Cl_2 umsetzen ($SO_2Cl + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + Cl$). Die Cl-Atome vereinigen sich ihrerseits wieder mit SO_2 usf. (vgl. Radikalkettenreaktionen). Nach einem ionischen Mechanismus erfolgen

[26] Den β-Eliminierungen und -Additionen entsprechen in gewissem Sinne die **„Kondensationen"** (von condensatio (lat.) = Verdichtung) und „*Solvolysen*" (von solvere (lat.) = (auf)lösen): $A-B+C-D \rightleftarrows A-D+B-C$. So vermögen etwa zwei Moleküle Hypochlorige Säure HOCl unter Wasserabspaltung zu einem Molekül Dichloroxid zu kondensieren, während umgekehrt Dichloroxid Cl_2O durch Hydrolyse leicht in Hypochlorige Säure verwandelt wird: $ClO-H+HO-Cl \rightleftarrows ClO-Cl+H-OH$. Ein weiteres Beispiel dieses Reaktionstyps bietet die bereits häufiger erwähnte Dehydrierung von Iodwasserstoff bzw. Hydrierung (Hydrogenolyse) von Iod: $I-H+H-I \rightleftarrows I-I+H-H$.

z. B. viele α-Additionen an Molekülatomen mit freien Elektronenpaaren sowie viele β-Additionen an Doppelbindungsmoleküle (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie). –

Der Mechanismus der SO_2-Chlorierung veranschaulicht, dass radikalische Mehrstufeneliminierungen und -additionen (Analoges gilt für ionische Eliminierungen und Additionen) Substitutionsreaktionen beinhalten können (hier etwa $SO_2Cl + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + Cl$: Substitution eines Cl-Atoms in Cl—Cl durch die SO_2Cl-Gruppe). Wir wollen uns nunmehr diesem Typus von Reaktionen näher zuwenden.

3.2.3 Substitutionen

In der Chemie trifft man sehr häufig auf *Substitutionsreaktionen*, worunter man Umsetzungen versteht, die unter Ersatz („*Substitution*") einer ungeladenen oder geladenen Atomgruppe B in Molekülen AB (A = Molekülrest) durch eine andere ungeladene oder geladene Atomgruppe C ablaufen:

$$\underset{\text{Substrat}}{AB} + \underset{\substack{\text{eintretende Gruppe}\\ \text{(Eingangsgruppe)}}}{C} \rightleftharpoons \underset{\text{Produkt}}{AC} + \underset{\substack{\text{austretende Gruppe}\\ \text{(Abgangsgruppe)}}}{B.}$$

Im Zuge einer Substitutionsreaktion wird somit eine chemische Bindung (zwischen A und B) gespalten und eine andere Bindung (zwischen A und C) neu geknüpft. Erfolgt die Bindungsspaltung hierbei homolytisch, so spricht man von einer *homolytischen* Substitution, erfolgt sie heterolytisch, so spricht man von einer *heterolytischen* Substitution.

Homolytische Substitutionsreaktionen

Bei homolytischen Substitutionsreaktionen („S_H-*Reaktionen*") stellen ein- und austretende Gruppe C und B in der oben wiedergegebenen allgemeinen Substitutionsgleichung Teilchen mit einem ungepaarten Elektron (Radikale) dar. Formal liefert hierbei die Eingangsgruppe („*Homophil*") ein Elektron für die neu zu bildende Bindung AC, während die Abgangsgruppe B („*Homofug*") ein Elektron der zu spaltenden Bindung AB mit sich nimmt (· bzw. × = Elektron):

$$\underset{\substack{\\ \textit{Homophil}}}{A\!:\!B + \times C} \xrightarrow{S_H\text{-Reaktion}} \underset{\substack{\\ \textit{Homofug}}}{A\,\dot{\times}\,C + \cdot B.}$$

Die sowohl in der Gasphase als auch in der Lösungsphase anzutreffenden homolytischen Substitutionsreaktionen erfolgen, falls es sich um exotherme Reaktionen handelt, unter Normalbedingungen meist rasch (häufig gilt: $E_a < 40$ kJ/mol). Beispiele bieten etwa die Umsetzungen von Wasserstoffatomen mit Halogenen ($X_2 + H \rightarrow XH + X$) oder von Halogenatomen mit Wasserstoff ($H_2 + X \rightarrow HX + H$). Bezüglich der Stereochemie homolytischer Substitutionen vgl. S. 402.

Da – von wenigen Ausnahmen wie NO, NO_2, ClO_2 abgesehen – Radikale als „elektronenungesättigte" Teilchen unter normalen Verhältnissen nur in dimerer Form existieren, muss die für eine S_H-Reaktion benötigte Eingangsgruppe C im Allgemeinen zunächst gebildet werden. Dies geschieht häufig durch thermische oder photochemische Spaltung der Radikaldimeren oder geeigneten, unter Bildung der gewünschten Radikale zerfallenden Verbindungen (z. B. R—N=N—R + Wärme oder Licht $\rightarrow 2R^{\bullet} + N{\equiv}N$).

Die durch homolytische Substitution gebildeten radikalischen Abgangsgruppen B verschwinden im einfachsten Fall durch Radikaldimerisierung. Häufig setzen sie sich jedoch wieder mit einem Reaktionsteilnehmer unter homolytischer Substitution und Bildung neuer, ihrerseits weiterreagierender Radikale um, sodass sich dann insgesamt eine als „*Radikalkettenreaktion*" bezeichnete Folge homolytischer Substitutionsreaktionen ergibt. Beispiele für Umsetzungen letzteren Typus bieten etwa die zu Halogenwasserstoffen führenden Reaktionen

von Wasserstoff und Halogenen sowie die zu Wasser führende Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf die nachfolgend näher eingegangen sei.

Radikalkettenreaktionen

Mischt man *Chlor und Wasserstoff* unter Lichtausschluss im Molverhältnis 1 : 1, so kann man das Gasgemisch bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln unverändert aufbewahren, ohne dass eine merkliche Reaktion einsetzt. Im diffusen Tageslicht dagegen entsteht allmählich, im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit blauem oder kürzerwelligem Licht oder bei lokaler Erhitzung explosionsartig Chlorwasserstoffgas: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + 184.74\,kJ$. Man nennt daher das Chlor-Wasserstoff-Gemisch auch **„Chlorknallgas"**.

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Lichts oder der Wärme beruht darauf, dass unter Einwirkung dieser Energiezufuhr eine Spaltung einzelner Chlormoleküle in Chloratome (Chlorradikale) erfolgt (vgl. photochemische sowie thermische Dissoziation, S. 376, 385):

$$\textit{Kettenstart:}\quad 243.52\,kJ + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl. \tag{15}$$

Die so durch die „*Kettenstartreaktion*" (15) gebildeten Chloratome reagieren nach der Gleichung (16a) mit Wasserstoffmolekülen unter homolytischer Substitution (S_H-Reaktion, s. oben) und Bildung von Wasserstoffatomen, die sich ihrerseits wieder gemäß (16b) in einer stark exothermen S_H-Reaktion mit Chlormolekülen unter Rückbildung von Chloratomen weiter umsetzen. Die entstandenen Chloratome treten dann von neuem gemäß (16a) in die Reaktion („*Radikalkettenreaktion*"), bis sich die Reaktionsgeschwindigkeit infolge des raschen Temperaturanstiegs zur Explosion[27] steigert:

$$\textit{Kettenreaktion:}\quad 3.98\,kJ + Cl + H_2 \xrightarrow{E_a = 30\,kJ} HCl + H \tag{16a}$$

$$H + Cl_2 \xrightarrow{E_a \approx 20\,kJ} HCl + Cl + 188.72\,kJ \tag{16b}$$

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + 184.74\,kJ \tag{16}$$

Eine einmal eingeleitete Reaktionskette bricht dann ab („*Kettenabbruchreaktion*"), wenn die „*Kettenträger*" der Reaktion (H bzw. Cl) in Anwesenheit eines dritten Stoßpartners (Molekül oder Wand; vgl. S. 386) rekombinieren:

$$\textit{Kettenabbruch:}\quad 2\,Cl \rightarrow Cl_2 + 243.52\,kJ$$

oder durch eine Umsetzung mit einem Fremdstoff („*Inhibitor*")[28] beseitigt werden (etwa gemäß $Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$). Ein Kettenabbruch bzw. eine Inhibierung tritt bei geeigneten Versuchsbedingungen verhältnismäßig selten ein, sodass dann mehrere Millionen Chlorwasserstoffmoleküle gemäß (16a) und (16b) gebildet werden können („*Kettenlänge*"), bevor die Kette abreißt.

Entsprechend Chlor setzt sich *Fluor* bereits bei Raumtemperatur explosionsartig sowie Brom und Iod bei erhöhter Temperatur (um 300 °C) allmählich mit Wasserstoff um (vgl. „*chemische Laser*", S. 177f). Auch andere Gasphasenhalogenierungen (z. B. Chlorierung von SO_2 zu SO_2Cl_2 (S. 389) oder von CO zu $COCl_2$) sowie ganz allgemein viele weitere chemische Umsetzungen in der Gas- und Lösungsphase erfolgen nach Radikalkettenprozessen. Das wesentliche Merkmal derartiger Prozesse ist in allen Fällen das Auftreten radikalischer Zwischenprodukte („*Kettenträger*") in kleinen Konzentrationen, welche durch Umsetzen mit den Edukten eine Reaktion auslösen, aus der sie neben den Reaktionsprodukten immer

[27] **Verpuffungen**, **Explosionen**, **Detonationen** beruhen auf einer rasch erfolgenden Umwandlung *potentieller* in *kinetische* Gasenergie, verbunden mit einer *Ausdehnung* und/oder *Verdichtung* der Gase mit einer Geschwindigkeit im Bereich 0.01–1 m/s (Verpuffung), 1–1000 m/s (Explosion), 1000–10000 m/s (Detonation). In letzteren beiden Fällen treten zudem *Stoßwellen* auf.

[28] inhibitio (lat.) = die Hemmung.

wieder selbst hervorgehen. Als „*Kettenstarter*" bildet sich jeweils der energieärmste aller möglichen Kettenträger. So wird etwa die radikalische Halogenwasserstoffbildung durch die weniger endotherme Dissoziation der Halogenmoleküle und nicht durch die stärker endotherme Dissoziation von Wasserstoffmolekülen eingeleitet. Umgekehrt wickelt sich unter den möglichen exothermen „*Kettenabbrüchen*" jene Reaktion bevorzugt ab, bei der die energieärmsten und deshalb in besonders hoher Konzentration vorliegenden Kettenträger verschwinden. So wird z. B. die Kette der Bromwasserstoffbildung praktisch ausschließlich durch den Vorgang $2\,Br \rightarrow Br_2$ und nicht durch die Reaktionen $2\,H \rightarrow H_2$ oder $H + Br \rightarrow HBr$ abgebrochen, da entsprechend dem Energiegehalt von Brom- und Wasserstoffatomen (vgl. Tab. 4, S. 72) erstere etwa 1 Million mal häufiger im Reaktionsgemisch auftreten.

Gehen chemische Explosionen wie im Falle der Chlorknallgasreaktion darauf zurück, dass die Geschwindigkeit einer Radikalkettenreaktion infolge eines Wärmestaus sehr stark beschleunigt wird, so spricht man von **„thermischen Explosionen"** (die Wärme staut sich, wenn bei einer Reaktion mehr Wärme pro Zeiteinheit entsteht als durch Wärmeleitung oder -strahlung abgeführt werden kann). Man unterscheidet sie von den **„isothermen Explosionen"**, die dann beobachtet werden, wenn bei einer Kettenreaktion pro Fortpflanzungsschritt nicht wie im Falle „*unverzweigter Radikalketten*" (z. B. (16)) nur ein, sondern *mehrere Kettenträger* entstehen, die ihrerseits neue Radikalketten auslösen („*verzweigte Radikalketten*")[27]. Bei Kettenreaktionen des letzten Typus wächst mithin die Anzahl der Radikalketten lawinenartig an, was auch ohne Wärmeentwicklung, d. h. bei *isothermem Reaktionsverlauf* zu einer sehr starken Reaktionsbeschleunigung und gegebenenfalls zu einer Explosion führt.

Als Beispiel für eine Reaktion, die sich zur isothermen Explosion steigern kann, bietet sich die bereits erörterte (S. 267) Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff (**„Knallgas"**) zu Wasser an: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O\,(g) + 241.98\,kJ$. Sie wird durch eine komplexe Kettenstartreaktion ausgelöst, deren Folge die Bildung von Wasserstoffatomen ist:

$$\textit{Kettenstart:} \quad 436\,kJ + H_2 \rightarrow 2H.$$

Die H-Atome reagieren dann in einer Kettenreaktion mit Sauerstoffmolekülen unter Bildung von Sauerstoffatomen (17a), welche ihrerseits durch Reaktion mit Wasserstoffmolekülen wieder Wasserstoffatome zurückbilden (17b). Neben Sauerstoff- und Wasserstoffatomen entstehen im Zuge der Reaktionen (17a) und (17b) aber noch Hydroxyl-Radikale HO, die sich mit Wasserstoffmolekülen zu Wasser und Wasserstoffatomen umsetzen (17c):

$$\textit{Kettenreaktion:}\ \text{(verzweigte Kette)} \qquad 70\,kJ + H + O_2 \xrightarrow{E_a = 70\,kJ} HO + O \tag{17a}$$

$$8\,kJ + O + H_2 \xrightarrow{E_a = 42\,kJ} HO + H \tag{17b}$$

$$\times 2 \mid \qquad OH + H_2 \xrightarrow{E_a = 22\,kJ} H_2O + H + 63\,kJ \tag{17c}$$

$$3H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2H + 48\,kJ \tag{17}$$

Die Gleichungen (17a), (17b) und $2 \times$ (17c) ergeben addiert die Gesamtgleichung (17), der zu entnehmen ist, dass pro gebildetes Wassermolekül praktisch keine Energie (24 kJ/mol H_2O), dafür aber ein zusätzlicher Kettenträger (H) entsteht, welcher seinerseits als Starter einer neuen Radikalkette wirkt („*Kettenverzweigung*"). Ein häufiges Durchlaufen der fast thermoneutralen (isothermen) Reaktionsfolge (17) kann somit zu einer beachtlichen Geschwindigkeitssteigerung bis zur isothermen Explosion führen[27].

Der Kettenabbruch der radikalischen Knallgasreaktion erfolgt im Wesentlichen über das stabile, langlebige, d. h. in vergleichsweise hoher Konzentration vorliegende Hydrogenperoxyl-Radikal HO_2, welches durch Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoffmoleküle entsteht (18a) und durch Reaktion mit einem anderen HO_2-Radikal in Wasserstoffperoxid

übergeht (18b) (wegen des stark exothermen Charakters sind die Radikalreaktionen (18a) und (18b) an Stoßpartner M (Wand, Molekül) gebunden, welche die frei werdende Reaktionsenthalpie aufnehmen):

$$\textit{Kettenabbruch:} \quad \times 2 \,|\, H + O_2 \xrightarrow{M} HO_2 + 197\,kJ \tag{18a}$$

$$HO_2 + HO_2 \xrightarrow{M} H_2O_2 + O_2 + 178\,kJ \tag{18b}$$

$$2H + O_2 \longrightarrow H_2O_2 + 572\,kJ \tag{18}$$

Die Gleichungen (18a, zweimal genommen) und (18b) ergeben addiert die Gesamtgleichung (18), wonach der Knallgasreaktion pro gebildetes Wasserstoffperoxidmolekül zwei Wasserstoffatome durch Reaktion mit Sauerstoff entzogen werden. Die hierbei freigesetzte erhebliche Wärmemenge von 572 kJ/mol H_2O_2 trägt ganz wesentlich zu der hohen Temperatur einer Knallgasflamme bei (vgl. Knallgasgebläse). Allerdings bleibt die aktuelle H_2O_2-Konzentration stets klein, weil das gebildete H_2O_2 unter den Bedingungen der Knallgasreaktion laufend wieder zersetzt wird (z.B. gemäß: $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$; $H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HO_2$; $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$; $H_2O_2 + M^* \rightarrow 2HO + M$).

Wasserstoffperoxid stellt hiernach nur ein *Zwischenprodukt* der zu Wasser führenden Knallgasreaktion dar. Die intermediäre Bildung von H_2O_2 lässt sich aber dadurch sichtbar machen, dass man eine Knallgasflamme auf einen Eisblock richtet und so die Flammengase rasch auf eine Temperatur bringt, bei der H_2O_2 metastabil ist. Das Wasserstoffperoxid scheidet sich dann auf dem Eis ab und kann dort analytisch (z.B. mit Titanylsulfat, s. dort) nachgewiesen werden.

Insbesondere bei höheren Drücken des H_2/O_2-Gasgemischs bildet sich Wasserstoffperoxid auch noch auf dem Wege einer *unverzweigten Kettenreaktion*:

Kettenreaktion: (unverzweigte Kette)

$$H + O_2 \xrightarrow{M} HO_2 + 197\,kJ \tag{19a}$$

$$61\,kJ + HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H \tag{19b}$$

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2 + 136\,kJ \tag{19}$$

Die Knallgasreaktion verläuft bei Temperaturen *unterhalb* 400 °C wegen der hohen Aktivierungsenergie der H_2/O_2-Reaktion von über 400 kJ noch *unmessbar langsam* und *oberhalb* 600 °C *explosiv*[27]. Im Bereich 400–600 °C beobachtet man in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Art des Reaktionsgefäßes teils nichtexplosive, teils explosive Vereinigungen von Wasserstoff und Sauerstoff. Besonders eingehend wurde der Zusammenhang des Gasdrucks stöchiometrischer Knallgasgemische ($H_2 : O_2 = 2 : 1$) und der Reaktionsgeschwindigkeit studiert: Erhöht man den Gasdruck von 0 bis 10^4 mbar bei konstanter Temperatur im Bereich von 400–600 °C sukzessive, so beobachtet man zunächst eine *stetige*, *dann eine explosive*, hierauf *wieder eine stetige* und schließlich bei *hohen Drücken eine explosive Vereinigung* von Wasserstoff und Sauerstoff (vgl. Fig. 134, linke Hälfte). Der Übergang vom Gebiet der nichtexplosiven in das Gebiet der explosiven Reaktion erfolgt jeweils bei einem bestimmten von der Temperatur abhängigen Druck des Gasgemisches („*erste*", „*zweite*" und „*dritte Explosionsgrenze*").

Die auch im Falle anderer Kettenreaktionen (z.B. Umsetzung von CO, P_4, PH_3, C_mH_n oder SiH_4 mit O_2) zu beobachtenden Druckgrenzen der isothermen Explosion lassen sich durch Kettenabbruchreaktionen erklären. Im Bereich der *explosiven Knallgasreaktion* werden insgesamt *mehr Kettenträger gebildet*, als durch Vorgänge an der Gefäßwand (Wandreaktion) oder im Gasraum (Dreierstöße) *wieder verschwinden*. Wandreaktionen nehmen bei sinkendem Druck, Dreierstöße bei wachsendem Druck zu, da die Kettenträger bei sinkendem (wachsendem) Druck häufiger die Gefäßwand (ein weiteres Molekül) treffen können. Da der Übergang von der explosiven zur stetigen Knallgasreaktion immer dann eintreten muss, wenn die *Zahl der entstehenden und wieder verschwindenden Kettenträger gleich groß* wird, erwartet man also sowohl bei kleinen Drücken (*erste Explosionsgrenze*) als auch bei höheren Drücken (*zweite Explosionsgrenze*) Grenzen des Explosionsbereichs (vgl. „*Explosionshalbinsel*", Fig. 134 untere Hälfte). Die erste Explosionsgrenze ist deshalb von Art und Größe der Gefäßwand abhängig, die zweite nicht. Anwesende inerte Fremdgase erleichtern im Gebiet kleiner Drücke die Knallgasexplosion, da sie die

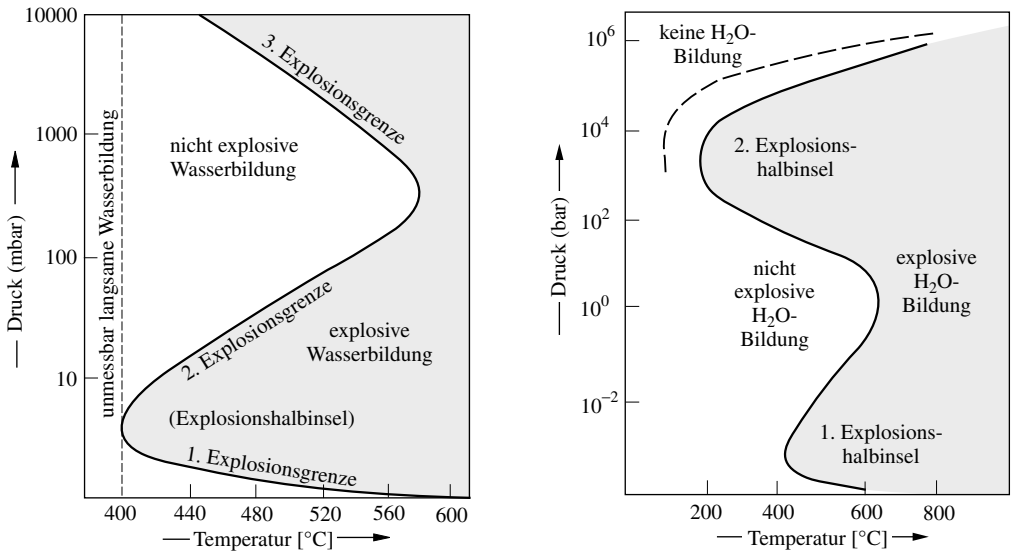


Fig. 134 Explosionsgrenzen eines Gemisches von $2H_2 + O_2$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (linke Hälfte: bis 10 bar; rechte Hälfte: bis 10^6 bar).

Diffusion der Kettenträger zur Gefäßwand behindern. Im Gebiet der zweiten Explosionsgrenze erschweren Fremdgase umgekehrt die Explosion, da sie die Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße erhöhen.

Die *dritte Explosionsgrenze* erklärt sich in einfacher Weise dadurch, dass die Geschwindigkeit der Reaktion (19 b) mit wachsendem Wasserstoffdruck stark erhöht wird. Mit steigendem H_2-Druck reagieren demzufolge die durch Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoffmoleküle gebildeten HO_2-Radikale zunehmend auf dem Wege (19 b) ab, d. h. die Ausbeute der H-Atome liefernden Reaktionsfolge (19 b) erhöht sich mit dem Reaktionsdruck auf Kosten der H-Atome verbrauchenden Reaktionsfolge (18 a, b). Ab der dritten Explosionsgrenze übersteigt die Menge der nach (19 b) gebildeten Kettenträger die Menge der nach (18 a, b) verschwindenden Kettenträger, sodass sich die Reaktion zur Explosion (genauer: *thermische Explosion*) steigert.

Wie eingehende Studien der Knallgasreaktion bei Drücken > 10 bar lehrten, gehört die dritte Explosionsgrenze zu einer „*2. Explosionshalbinsel*“ (vgl. Fig. 134, rechte Hälfte), deren obere Begrenzung („*vierte Explosionsgrenze*“) in Richtung hoher Drücke über ein Gebiet *stetiger* H_2O-Bildung in einem Bereich führt, in welchem sich *kein Wasser* bildet. Demgemäß lässt sich die Reaktion von H_2 und O_2 unter einem Druck von 76000 bar und Raumtemperatur (ca. 300 K) weder durch Laserstrahlen ($\lambda = 488$ nm) noch durch eine Halogenlampe zünden. Nach Raman-Untersuchungen soll bei sehr hohen H_2/O_2-Drücken eine feste Legierung der Zusammensetzung $(H_2)_4(O_2)_3$ entstehen (vgl. die Bildung metallischen Wasserstoffs bei sehr hohen Drücken; „*van-der-Waals-Legierungen*“ wie die erwähnte sind im Falle von He/N_2 oder Ar/H_2 bei hohen Drücken schon länger bekannt.

Heterolytische Substitutionsreaktionen

Bei heterolytischen Substitutionsreaktionen $AB + C \rightleftharpoons AC + B$ unterscheidet man zwischen „*nucleophilen*“ Substitutionen („S_N-*Reaktionen*“) und „*elektrophilen*“ Substitutionen („S_E-*Reaktionen*“). In ersterem Falle stellt die eintretende Gruppe C („*Nucleophil*“[29]) formal ein ungebundenes Elektronenpaar für die neu zu bildende Bindung AC zur Verfügung, während die austretende Gruppe B („*Nucleofug*“) das Elektronenpaar der zu spaltenden Bindung AB mit sich nimmt:

[29] Ein Nucleophil ist eine Lewis-Base, die sich mit ihrem freien Elektronenpaar an ein Lewis-saures Verbindungszentrum (Verbindungskern) unter Ausbildung einer Bindung anzulagern sucht (nucleus (lat.) = Kern; philos (griech.) = Freund). Umgekehrt sucht sich das Lewis-saure Elektrophil als Elektronenpaarakzeptor an ein Elektronenpaar des Substrats anzulagern.

$$\underset{\textit{Nucleophil}}{A:B + {}^{\times}_{\times}C} \xrightarrow{S_N\text{-Reaktion}} \underset{\textit{Nucleofug}}{A\,{}^{\times}_{\times}C} + :B. \tag{20}$$

Bei elektrophilen Substitutionen übernimmt umgekehrt die Eingangsgruppe C („*Elektrophil*“)[29] als Elektronenpaarakzeptor formal das Elektronenpaar der zu spaltenden Bindung AB, während die Abgangsgruppe B („*Elektrofug*“) unter Zurücklassen des Bindungselektronenpaares aus dem Molekül AB tritt:

$$\underset{\textit{Elektrophil}}{A:B + C} \xrightarrow{S_E\text{-Reaktion}} \underset{\textit{Elektrofug}}{A:C} + B.$$

Die Geschwindigkeit der hauptsächlich in der Lösungsphase anzutreffenden heterolytischen Substitutionsreaktionen hängt zum Unterschied von jener der homolytischen Substitutionsprozesse erheblich von den Reaktionspartnern sowie auch vom benutzten Reaktionsmedium ab (E_a liegt im Bereich von 0 bis zu mehreren hundert Kilojoule pro Mol).

Da nucleophile Substitutionsreaktionen in der anorganischen Chemie besonders häufig angetroffen werden, sollen sie etwas eingehender besprochen werden.

Nucleophile Substitutionsreaktionen

Als Beispiele dieses Reaktionstyps haben wir bereits Protonenübertragungen (z. B. Neutralisation; vgl. Gl. (21)) kennengelernt. Weitere Beispiele für Reaktionen des Typs (20) stellen etwa die in der Technik zur Hydrazingewinnung durchgeführte Umsetzung von Chloramin mit Ammoniak (22) oder die im Laboratorium gebräuchliche Oxidation von Sulfit mit Wasserstoffperoxid (23) sowie Substitutionen an Metallatomen von Komplexen (z. B. Gleichungen (24)–(27)) dar (die Substitutionszentren sind jeweils fett gedruckt; bzgl. der Angaben über den Reaktionspfeilen s. unten):

$$\mathbf{H}\text{—}OH_2^+ + :OH^- \xrightarrow{(I_a)} \mathbf{H}\text{—}OH + :OH_2 \tag{21}$$

$$H_2\mathbf{N}\text{—}Cl + :NH_3 \xrightarrow{(I_a)} H_2\mathbf{N}\text{—}NH_3^+ + :Cl^- \tag{22}$$

$$H\mathbf{O}\text{—}OH + :SO_3^{2-} \xrightarrow{(I_a)} H\mathbf{O}\text{—}SO_3^- + :OH^- \tag{23}$$

$$(NC)_5\mathbf{Co}\text{—}OH_2^{2-} + :Cl^- \xrightarrow{(D)} (NC)_5\mathbf{Co}\text{—}Cl^{3-} + :OH_2 \tag{24}$$

$$(NH_3)_5\mathbf{Co}\text{—}OH_2^{3+} + :Cl^- \xrightarrow{(I_d)} (H_2O)_5\mathbf{Co}\text{—}Cl^{2+} + :OH_2 \tag{25}$$

$$(H_2O)_5\mathbf{Cr}\text{—}OH_2^{3+} + :Cl^- \xrightarrow{(I_a)} (H_2O)_5\mathbf{Cr}\text{—}Cl^{2+} + :OH_2 \tag{26}$$

$$(NH_3)_3\mathbf{Pt}\text{—}NH_3^{2+} + :Cl^- \xrightarrow{(A)} (NH_3)_3\mathbf{Pt}\text{—}Cl^+ + :NH_3 \tag{27}$$

Diese Beispiele nucleophiler Substitutionsreaktionen an nichtmetallischen und metallischen Zentren (H, N, O, Co, Cr, Pt) veranschaulichen recht eindrucksvoll, dass selbst so unterschiedliche Prozesse wie Säure-Base-Reaktionen (z. B. (21)), Redoxreaktionen (z. B. (22)), (23)) oder Komplexbildungsreaktionen (z. B. (24)–(27)) vielfach auf den Reaktionstyp (20) zurückgehen.

Substitutionsmechanismen. Bei nucleophilen Substitutionsreaktionen (20) unterscheidet man mechanistisch zwischen *dissoziativen* und *assoziativen* Prozessen. Im Falle einer **dissoziativen**

Substitutionsreaktion wie etwa den Umsetzungen (24), (25) dissoziiert das Substrat A—B = R_nE—X (R = nicht an der Substitution direkt beteiligte anorganische oder organische Gruppen) zunächst unter *Erniedrigung der Koordinationszahl* des Substitutionszentrums E *langsam* in R_nE^+ und X^-. Das Substitutions*zwischenprodukt* R_nE^+ verwandelt sich dann in *rascher* Reaktion entweder unter Addition der Abgangsgruppe $:X^-$ in das Edukt zurück oder unter Anlagerung des Nucleophils $:Nu^-$ in das Produkt R_nE—Nu (X, Nu z. B.: H, F, Cl, Br, I, OR, SR, NR_2, CN):

$$R_nE{-}X + :Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} R_nE^+ + :X^- + :Nu^- \xrightarrow{\text{rasch}} R_nE{-}Nu + :X^- . \qquad (28)^{30}$$

Bei dissoziativen Substitutionsreaktionen erfolgt mithin die *Spaltung der* EX-*Bindung bereits vor der Knüpfung der* ENu-*Bindung*. Da der *geschwindigkeitsbestimmende Schritt* hierbei eine *monomolekulare* (einmolekulare) Reaktion darstellt, bezeichnet man Reaktionen der Art (28) auch als Substitutionen des Typus 1 und spricht von „S_N1-*Reaktionen*“[31–33].

Im Falle **assoziativer Substitutionsreaktionen** wie etwa der Umsetzungen (21), (22), (23), (26), (27) *addiert* das Substrat R_nE—X unter *Erhöhung der Koordinationszahl* des Substitutionszentrums E das Nucleophil $:Nu^-$ in reversibler Reaktion. Die hierbei gebildete Zwischenstufe R_nEXNu zerfällt dann unter Abspaltung von $:X^-$ in die Produkte:

$$R_nE{-}X + :Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} \left[\overset{\delta-}{Nu}: \cdots \overset{R_n}{E} \cdots :\overset{\delta-}{X} \right]^- \xrightarrow{\text{rasch}} R_nE{-}Nu^+ + :X^- . \qquad (29)^{30}$$

Bei assoziativen Substitutionsreaktionen erfolgt die *Spaltung der* EX-*Bindung also während oder nach Knüpfung der* ENu-*Bindung*. Da der *geschwindigkeitsbestimmende Schritt* nunmehr eine *bimolekulare* (zweimolekulare) Reaktion darstellt, bezeichnet man Reaktionen der Art (29) auch als Substitutionen des Typs 2 und spricht von „S_N2-*Reaktionen*“[31–33].

S_N1-Reaktionen sind insbesondere für Substrate R_nEX mit hoch koordinierten Reaktionszentren E typisch, S_N2-Reaktionen für solche mit niedrig koordinierten Zentren. Demgemäß verlaufen nucleophile Substitutionen an zwei- und dreifach koordinierten Zentren ($n = 1, 2$) ausschließlich auf assoziativem, jene an siebenfach und höher koordinierten Zentren ($n = 6, 7, 8$) meist auf dissoziativem Weg, während der X/Nu-Austausch an vier-, fünf- und sechsfach koordinierten Zentren ($n = 3, 4, 5$) sowohl assoziativ wie dissoziativ aktiviert ist.

Substitutionsgeschwindigkeit. Da im Falle eines **dissoziativen Substitutionsprozesses** nur die EX-Bindungsspaltung, nicht dagegen die Nu-Bindungsknüpfung geschwindigkeitsbestimmend ist (s. oben), hängt die *Geschwindigkeit des* X/Nu-*Austausches* (28) zwar wesentlich von der Natur der *austretenden Gruppe* X sowie des *Substratrestes* R_nE, doch nicht bzw. vergleichsweise nur wenig von der Natur des Nucleophils Nu ab. So verläuft etwa der dis-

---

[30] Entsprechende Gleichungen, aber mit anderer Verteilung der Ladung erhält man, wenn man von geladenem R_nEX bzw. ungeladenem Nu ausgeht.

[31] Die Ziffern 1 und 2 im Falle von S_N1- und S_N2-Reaktionen (nähere Charakterisierung: S_N1-Si, S_N1-P, S_N2-Si, S_N2-P) beziehen sich *nicht*, wie häufig fälschlicherweise angenommen wird, auf die *Reaktionsordnung*. Tatsächlich wurden für S_N1-Reaktionen häufig, für S_N2-Reaktionen gelegentlich Geschwindigkeitsgesetze anderer Ordnung aufgefunden[31].

[32] **Geschwindigkeitsgesetze.** S_N1-Reaktionen. $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}\, c_{\text{Substrat}}/(1 + k_{\leftarrow} c_x/k'_{\rightarrow} c_{Nu})$ mit $k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}/k'_{\rightarrow}$ = Geschwindigkeitskonstanten der Hin-/Rück-/Weiter-Reaktion der *Zwischenstufe* bzw. des *Übergangszustands*). Ist c_x/c_{Nu} (zum Reaktionsbeginn, bei Nu-Überschuss) oder $k_{\leftarrow}/k'_{\rightarrow}$ klein, kann $k_{\leftarrow} c_x/k' c_{Nu}$ vernachlässigt werden, sodass $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c_{\text{Substrat}}$ resultiert. Für X = Nu, d. h. $k_{\rightarrow} = k'_{\rightarrow}$ gilt letzteres Gesetz 1. Ordnung exakt. – S_N2-Reaktionen: $v_{\rightarrow} = k\, c_{\text{Substrat}}\, c_{Nu}$ mit $k = k_{\rightarrow} k'_{\rightarrow}/(k_{\leftarrow} + k'_{\rightarrow})$. – I_d-, I_a-Reaktionen. $v_{\rightarrow} = k\, K\, c_{\text{Substrat}}\, c_{Nu}/(1 + K c_{Nu})$ mit K = Gleichgewichtskonstante der Bildung des Outer-sphere Komplexes, k = Geschwindigkeitskonstante des Interchange Prozesses. Für $K c_{Nu} \ll 1$ bzw. $\gg 1$ gilt dann näherungsweise: $v_{\rightarrow} = k\, K\, c_{\text{Substrat}}\, c_{Nu} = K''\, c_{\text{Substrat}}\, c_{Nu}$ bzw. $v_{\rightarrow} = k\, c_{\text{Substrat}}$.

[33] S_N1- und S_N2-Reaktionen verlaufen unter geeigneten Voraussetzungen auch über *radikalische Zwischenstufen*, z. B. $S_{RN}2$-Reaktion: $Nu^- + R_nE{-}X \rightarrow Nu^{\bullet} + R_nE^{\bullet} + X^- \rightarrow R_nE{-}Nu + X^-$ oder $S_{RN}1$-Reaktion: $R_nE{-}X^{\bullet -}$ (etwa aus $\overline{R_nE{-}X + Nu^-}) + Nu^- \rightleftarrows R_nE^{\bullet} + X^- + Nu^- \rightarrow R_nE{-}Nu^{\bullet -} + X^-$ $(+ R_nE{-}X \rightarrow \overline{R_nE{-}X^{\bullet -}} + R_nE{-}Nu + X^-$ usw.). So wird etwa Chlorid Cl^- in Chlorbenzol PhCl, das einer normalen S_N2-Reaktion schwer zugänglich ist, durch voluminöses (sperriges) R_3Si^- ($R = (CH_3)_3C$) auf die wiedergegebene Weise durch das Silanid R_3Si^- ersetzt.

soziativ aktivierte H_2O/Nu-Austausch von in Wasser gelöstem $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ unabhängig von der Art des Nucleophils (z. B. Cl^-, Br^-, I^-, H_2O) mit einer Halbwertszeit um 10^6 s ($\sim$ 11 Tage) bei Raumtemperatur (vgl. (25)). Andererseits ist die Bildung der Übergangsstufe eines **assoziativen Substitutionsprozesses** nicht nur mit einer teilweisen EX-Bindungsspaltung, sondern auch mit einer mehr oder minder starken ENu-Bindungsknüpfung verbunden (s. oben). Demgemäß haben bei S_N2-Prozessen neben den Abgangsgruppen, die auf die Geschwindigkeit ähnlich, aber weniger eingreifend wie bei S_N1-Reaktionen wirken, die *Nucleophile* einen ausgeprägten *Einfluss auf die Geschwindigkeit des* X/Nu-*Austauschs*. So erfolgt etwa der assoziativ aktivierte HO^-/Nu^--Austausch von in Wasser gelöstem H_2O_2 (vgl. Reaktion (23)) in der Reihenfolge $Nu^- = I^-$, SO_3^{2-}, CN^-, SCN^-, Br^-, Cl^-, OH^- zunehmend langsamer. Bei anderen Substraten beobachtet man häufig eine *ähnliche* oder gerade *umgekehrte* Reihenfolge der Substitutionsfähigkeit („*Nucleophilie*", „*Nucleophilität*") eintretender Gruppen.

Bezüglich des Einflusses der Abgangsgruppen auf die Geschwindigkeit dissoziativer Substitutionen muss berücksichtigt werden, dass der *geschwindigkeitsbestimmende Substitutionsschritt* $R_nE{-}X \rightarrow R_nE^+ + X^-$ in der Regel stark *endotherm* ist. Demzufolge gleicht der aktivierte Komplex des Dissoziationsprozesses mehr den Umsetzungsprodukten (vgl. Prinzip von Hammond), d. h. in der Reaktionsübergangsstufe ist die EX-Bindung bereits weitgehend heterolytisch gespalten. S_N1-Reaktionen verlaufen deshalb umso rascher, je kleiner die EX-Dissoziationsenergie ist. So wird etwa die Geschwindigkeit dann erhöht, wenn die Lewis-Basizität der Abgangsgruppen klein in bezug auf den Lewis-sauren Substratrest ist (vgl. hierzu Lewis-Acidität und -Basizität). Ist demnach das saure Reaktionszentrum eines Substrats wie im Falle von $[Co(NH_3)_5X]^{3+}$ hart, so erfolgt die X-Substitution mit zunehmender Weichheit der austretenden Gruppe (also etwa in der Reihe X = F, Cl, Br, I) zunehmend rascher; ist es dagegen weich – wie etwa im Falle von $[Co(CN)_5X]^{3-}$ – so wird die Substitutionsgeschwindigkeit mit zunehmender Härte der Abgangsgruppe (also etwa in der Reihe X = I, Br, Cl, F) größer (vgl. (24), (25)). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Lösungsmittel aufgrund seines solvatisierenden Einflusses die Acidität und Basizität der Substitutionszwischenprodukte wesentlich mitbestimmt.

Der Einfluss der Nucleophile auf die Geschwindigkeit assoziativer Substitutionen lässt sich dadurch verständlich machen, dass man eine S_N2-Reaktion gedanklich in eine *energieliefernde Addition* der Lewis-Basen: Nu^- an das Lewis-saure Substrat R_nEX und eine *energieverbrauchende Abdissoziation* der Lewis-Basen $:X^-$ von diesem Substrat aufgegliedert. Beide Teilreaktionen erfolgen mehr oder minder gleichzeitig, wobei insgesamt zunächst der Energieverlust und dann (nach Überschreiten des Übergangszustands) der Energiegewinn überwiegt. Eine hohe Basizität des Nucleophils bezüglich des Substitutionszentrums E führt nun relativ früh auf der Reaktionskoordinate zu wesentlichen ENu-Bindungsbeziehungen. Zunehmende Lewis-Basizität der Nucleophile erhöht also die Stabilität der Substitutionsübergangsstufe und erleichtert damit den assoziativen Substitutionsvorgang. Ist hiernach z. B. das saure Substitutions-Zentrum eines Substrats wie im Falle von HOX (X = OH) weich (vgl. (23)), so erfolgt die X-Substitution mit zunehmender Weichheit der Nucleophile (also etwa in der Reihe Nu = F, Cl, Br, I) zunehmend rascher, ist es dagegen hart, so wird die Substitutionsgeschwindigkeit umgekehrt mit zunehmender Härte der Eingangsgruppen (also etwa in der Reihe Nu = I, Br, Cl, F) größer. Weist also ein Nucleophil wie z. B. $:SCN:^-$ sowohl ein weiches Donoratom (S) als auch ein hartes Donoratom (N) auf, so wird ersteres bevorzugt mit harten, letzteres mit weichen Substraten reagieren (Bildung von $R_nE{-}SCN$ bzw. $R_nE{-}NCS$). In analoger Weise werden Substrate, die gleichzeitig harte und weiche Substitutionszentren besitzen, von weichen und harten Nucleophilen an unterschiedlichen Stellen substituiert. Wie im Falle von S_N1-Reaktionen ist allerdings auch bei S_N2-Substitutionen zu berücksichtigen, dass das Reaktionsmedium auf Grund seines solvatisierenden Einflusses die Substitutionsgeschwindigkeit wesentlich mitbestimmt.

Stabilität der Zwischenprodukte. Die Stabilität des Zwischenprodukts einer S_N1-Substitution ist meist sehr gering, d. h. im Energieprofil einer S_N1-Substitution macht sich die Zwischenstufe R_nE^+ nur durch eine relativ kleine Energiedelle bemerkbar (Fig. 135, gestrichelte Kurve). Häufig ist die Energiemulde so flach (vgl. ausgezogene Kurve in Fig. 135) und mithin die *Lebensdauer* von R_nE^+ so *kurz*, dass sich die Zwischenstufe weder durch chemische noch durch physikalische Methoden nachweisen lässt. Unter diesen Umständen kommt es nur dann zu einem X/Nu-Austausch, wenn sich das Nucleophil zur Zeit der heterolytischen EX-Bindungsspaltung bereits in unmittelbarer Nähe des Substrats aufhält. Demgemäß ist der eigentlichen Substitution (28) hier eine sehr rasche reversible Reaktion vorgeschaltet, die unter Eintritt des Nucleophils in die als *äußere Koordinationssphäre* bezeichnete Solvathülle des Substrats erfolgt und zu einem schwachen, also leicht in seine Bestandteile R_nEX und Nu^- zerfallenden Komplex R_nEX,Nu^- führt („*outer sphere*" Komplex; ist R_nEX ein Kation, Nu ein Anion, so spricht man von einem „*Ionen-*

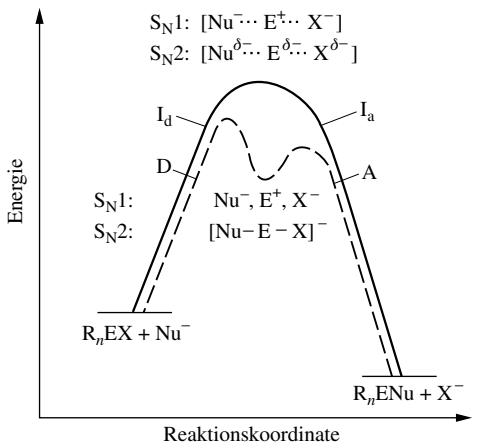


Fig. 135 Energieprofile von S_N1- und S_N2-Reaktionen: I_d, I_a = ausgezogene, D, A = gestrichelte Kurve (in den Übergangsstufen, -zuständen sind die nichtreagierenden Gruppen R der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt).

paar"). Von seinem eingenommenen Platz in der äußersten Koordinationssphäre aus kann dann das Nucleophil gemäß (30a) unmittelbar nach Abdissoziation von X^- in die *innere Koordinationssphäre* des Substrats nachrücken (in (30a, b) sind die nichtreagierenden Gruppen R übersichtlichkeitshalber weggelassen):

$$R_nEX + Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{rasch}}{\rightleftharpoons}} R_nEX,Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix}[Nu^-\cdots E^+\cdots X^-]\\ \text{(a)}\\ [Nu^{\delta-}\cdots E^{\delta-}\cdots X^{\delta-}]\\ \text{(b)}\end{matrix} \xrightarrow{\text{rasch}} R_nENu + X^- \qquad (30)^{30}$$

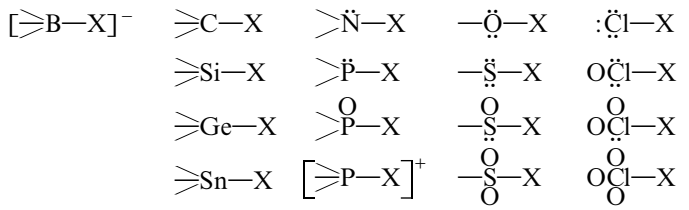
Man bezeichnet den Prozess (30) insbesondere in der Komplexchemie auch als „dissoziativen Auswechsel"- bzw. „dissoziativen **I**nterchange-Mechanismus" (kurz: **„I_d-Mechanismus"**)[32] und unterscheidet ihn vom „**D**issoziationsmechanismus" (**„D-Mechanismus"**), der dann vorliegt, wenn die Lebensdauer der Zwischenstufe R_nE^+ vergleichsweise groß ist, sodass sich die Zwischenstufe physikalisch und chemisch nachweisen lässt (z. B. „*Selektionsfähigkeit*" für Nucleophile). Beispielsweise erfolgt der H_2O/Cl^--Austausch $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^- \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O$ nach einem I_d-Mechanismus, während der entsprechende Austausch gemäß $[Co(CN)_5H_2O]^{2-} + Cl^- \rightarrow [Co(CN)_5Cl]^{3-} + H_2O$ nach einem D-Mechanismus verläuft.

Wie im Falle der S_N1-Substitution ist die Stabilität des Zwischenprodukts im Falle einer S_N2-Substitution häufig so gering, dass sich die Zwischenstufe im Energieprofil nur durch eine sehr kleine oder durch überhaupt keine Energiedelle bemerkbar macht (vgl. Fig. 135, ausgezogene Kurve) und dann – aufgrund ihrer kurzen Lebenszeit – weder chemisch noch physikalisch nachgewiesen werden kann (die *Zwischenstufe* geht hierbei in einen „*Übergangszustand*" über). Man bezeichnet letzteren Prozess (30b) insbesondere in der Komplexchemie auch als „assoziativen Auswechsel-" bzw. „assoziativen **I**nterchange-Mechanismus" (kurz: **I_a-Mechanismus**)[32] und unterscheidet ihn vom „**A**ssoziativen Mechanismus" (**A-Mechanismus**), bei dem der X/Nu-Austausch unter zwischenzeitlicher Bildung eines nachweisbaren Komplexes („*Zwischenstufe*") erfolgt. Nach einem I_a-Mechanismus verläuft etwa die Reaktion (26), nach einem A-Mechanismus die Reaktion (27).

In den I_d- und I_a-Zwischenstufen bzw. Übergangszuständen (30a, b) sind jeweils das Nucleophil Nu und das Nucleofug X gleichzeitig mit dem Zentrum des Substrats verknüpft, wobei – voraussetzungsgemäß – in ersterem Falle die EX-Bindungsspaltung wesentlich stärker, in letzterem Falle wesentlich schwächer ausgeprägt ist (vgl. Fig. 135) als die ENu-Bindungsbildung. Liegt der Substitutionsverlauf an der Grenze des I_d- und I_a-Bereichs, so ist eine Zuordnung der Substitution zum einen oder anderen Interchange-Mechanismus häufig schwer zu treffen, da man auf beiden Seiten der Grenze eine gewisse, mehr oder weniger große Abhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit von der Art des Nucleophils beobachtet (keine derartige Abhängigkeit wird bei D-Mechanismus, eine sehr starke Abhängigkeit bei A-Mechanismus gefunden). Die Klassifizierung einer Interchange-Reaktion als I_d- oder I_a-Typ erfolgt am besten durch Messung des Aktivierungsvolumens $\Delta V = V$ (Ausgangsprodukt) $- V$ (Übergangs-, Zwischenstufe) (vgl. Lehrbücher der Kinetik), das im Falle von I_d-Prozessen positiv, im Falle von I_a-Prozessen negativ ist.

Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren

Als Beispiele nucleophiler Substitutionen seien nachfolgend solche an tetraedrisch- und pseudo-tetraedrisch-koordinierten *Nichtmetallen* und *Halbmetallen* herausgegriffen und hinsichtlich der Geschwindigkeit und Stereochemie ihres Ablaufs eingehender besprochen (für Substitutionen an anders koordinierten Zentren vgl. S. 1381). Wie die folgende Zusammenstellung wichtiger Typen von B-, C-, Si-, Ge-, Sn-, N-, P-, O-, S- und Cl-Verbindungen verdeutlicht, sind Nicht- und Halbmetalle in der Mehrzahl ihrer Verbindungen tetraedrisch von vier Bindungselektronenpaaren oder pseudo-tetraedrisch von insgesamt vier gebundenen und ungebundenen Elektronenpaaren umgeben, während die tetraedrische Ligandenanordnung bei den *Metallen* von weit geringerer Bedeutung ist. Dementsprechend spielen nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren insbesondere für die Chemie der Nicht- und Halbmetalle eine große Rolle[34].



Geschwindigkeitsverhältnisse. Die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs in Substraten R_3EX (vgl. obige Zusammenstellung) wird durch die Nucleophile Nu, Substitutionszentren E und Nucleofuge X in starkem Maße beeinflusst (Nu, X z. B. H, Halogen, OR, NR_2, Organyl; X muss elektronegativer als E sein, da anderenfalls das Nucleofug wie etwa X = Cl in HOX seinerseits als Substitutionszentrum wirken kann). Neben den erwähnten „reagierenden" bestimmen die „nicht-reagierenden" Gruppen R (z. B. H, Halogen, OR, NR_2, Organyl, freies Elektronenpaar), das Lösungsmittel sowie – gegebenenfalls – Katalysatoren die Substitutionsgeschwindigkeit.

Einfluss reagierender Gruppen. Nucleophile Substitutionsreaktionen verlaufen an tetraedrischen oder pseudo-tetraedrischen Substitutionszentren E der Substrate R_3EX in der Regel auf *assoziativem Wege* und nur unter besonderen Bedingungen bei Kohlenstoff, weniger häufig bei Bor und selten bei den übrigen Elementen auch auf *dissoziativem Wege* (s. unten). Die Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen an tetraedrischen Kohlenstoffatomen ist vergleichsweise klein. Sie reagiert sehr sensibel auf Änderungen des Nucleophils, Nucleofugs und Lösungsmittels. Dieser Sachverhalt begründet u. a. die Vielfalt organischer Kohlenstoffverbindungen und deren einzigartige Bedeutung für die Biosphäre. Wesentlich rascher als bei Substraten R_3CX erfolgt der X/Nu-Austausch bei Substraten R_3SiX an tetraedrischen Siliciumatomen (hier kann die Geschwindigkeit der – ausschließlich assoziativ-aktivierten – Substitutionen häufig nur noch mit besonderen Techniken bestimmt werden). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit einer Regel, wonach der Ersatz eines Elements in R_3EX durch ein schwereres *Gruppenhomologes* mit einer erheblichen Erhöhung der Geschwindigkeit des assoziativ-aktivierten nucleophilen X/Nu-Austausches verbunden ist. Beim Ersatz von E durch einen *Periodennachbarn* erhöht sich die Geschwindigkeit der X/Nu-Substitution vergleichbarer Substrate R_3EX darüber hinaus mit abnehmender Bindigkeit von E, also z. B. in Richtung $\geqslant$CX, $>$NX, —OX.

Im Falle von S_N2-Reaktionen substituieren Nucleophile zunehmender Weichheit (z. B. $Nu^- = F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) den Rest X in R_3EX in der Regel zunehmend rascher, wobei die Geschwindigkeitserhöhung ihrerseits mit steigender Weichheit des Elements E, d. h. mit abnehmender Oxidationsstufe sowie wachsender Ordnungszahl des Elements innerhalb einer Periode drastisch zunimmt. Ist hierbei E wie Bor in R_3BX^- oder Schwefel RSO_2X vergleichsweise wenig weich, so kann sich – selbst in protischen Lösungsmitteln (s. unten) – die Reihenfolge der Nucleophile umkehren. Nucleofuge X der Substrate

[34] S_N2-Prozesse an trigonal- oder pseudo-trigonal-planaren Zentren (z. B. $>$B—X) bzw. S_N1-Prozesse an trigonal- bzw. pseudo-trigonal-bipyramidalen Zentren (z. B. $\geqslant$S—X) erfolgen über tetraedrische Zwischenstufen. Sie nehmen gewissermaßen an der Stelle der Zwischenprodukte (oder -stufen) einer S_N1- bzw. S_N2-Substitution an tetraedrischen Zentren ihren Anfang.

R_3EX werden andererseits in der Regel bei abnehmender Basizität (z. B. $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) zunehmend rascher substituiert (besonders gute Abgangsgruppen X sind Anionen starker Sauerstoffsäuren wie SO_4^{2-}, NO_3^-).

Beispiele: Das Nucleofug X der Substrate CH_3X (X = Br), HOX (X = OH), PhSX (X = PhSO), PhSOX (X = $PhSO_2$), $PhSO_2X$ (X = $PhSO_2$) wird unter Normalbedingungen durch das Nucleophil Iodid 100-mal, 100000-mal, 10000-mal, 80-mal, < 0.5-mal so rasch ausgetauscht wie durch das Nucleophil Chlorid (Lösungsmittel: Wasser bzw. Dioxan/Wasser-Gemische). Das Nucleophil Bromid substituiert in den Substraten HOX andererseits das Nucleofug X = OCOMe, OSO_3^-, OH_2^+ ca. 600-mal, 40000-mal, 30000000-mal schneller als das Nucleofug X = OH.

Einfluss nicht reagierender Gruppen. Mit wachsender Raumerfüllung der nicht reagierenden Gruppen R in R_3EX wird – insbesondere bei kleinen Substitutionszentren E – der X/Nu-Austausch assoziativer, unter Erhöhung der Koordinationszahl von E ablaufender Substitutionen zunehmend erschwert („*sterische Verzögerung*" von S_N2-Reaktionen), der X/Nu-Ersatz dissoziativer, unter Erniedrigung der Koordinationszahl von E erfolgender Substitutionen dagegen erleichtert („*sterische Beschleunigung*" von S_N1-Reaktionen). In gleicher Richtung wirken sperrige Nucleofuge und Nucleophile. Darüber hinaus erfahren assoziative Prozesse durch elektronenanziehende, dissoziative Prozesse durch elektronenliefernde nicht reagierende Gruppen eine *elektronisch* bedingte Beschleunigung. Unter besonderen Bedingungen (raumerfüllende, an ein kleines Substitutionszentrum E gebundene und/oder stark elektronenliefernde Gruppen R) kann die entgegengesetzte Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer S_N2- und S_N1-Reaktion von sterischen und elektronischen Einflüssen der nicht reagierenden Gruppen sogar dazu führen, dass eine nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren nicht – wie üblich – auf assoziativem, sondern auf dissoziativem Wege abläuft. Im allgemeinen kommt es allerdings nicht (wie im Falle von Bor- und insbesondere Kohlenstoffverbindungen) zu einem *Wechsel des Substitutionsmechanismus*, sondern nur zu einer *Verzögerung des Reaktionsablaufs*.

Beispiele: Die Geschwindigkeit der assoziativen Substitution von Chlorid verringert sich in der Verbindungsreihe PhS—Cl, PhSO—Cl, $PhSO_2$—Cl drastisch, da in gleicher Richtung jeweils ein „kleines" Elektronenpaar durch ein „großes" Sauerstoffatom ersetzt wird; der Substitutionstyp ändert sich jedoch nicht. Entsprechendes gilt für die Verbindungsreihe CH_3SX, $MeCH_2SX$, Me_2CHSX, Me_3CSX (jeweils Ersatz einer kleineren durch eine raumerfüllende nicht reagierende Gruppe; X z. B. SO_3^-). Andererseits erfolgt die alkalische Hydrolyse von BF_4^- bzw. CH_3Cl nach einem S_N2-Mechanismus, jene von BCl_4^- bzw. Me_3CCl aber nach einem S_N1-Mechanismus, weil in letzteren Verbindungen statt kleinerer Fluor- bzw. Wasserstoffatome größere Chlor- bzw. Methylgruppen an die Substitutionszentren Bor und Kohlenstoff gebunden sind. In analoger Weise verläuft die Hydrolyse von Me_2NSO_2Cl anders als die von $PhSO_2Cl$ nicht auf assoziativem, sondern dissoziativem Wege, da die nicht reagierende Me_2N-Gruppe das ungesättigte Schwefelatom der S_N1-Zwischenstufe $Me_2NSO_2^+$ in hohem Maße mesomeriestabilisiert: $[Me_2N—SO_2 \leftrightarrow Me_2N{=}SO_2]^+$. Für weitere Beispiele s. unten.

Einfluss des Lösungsmittels. Führt der Ersatz eines Lösungsmittels durch ein anderes zu einer vergleichsweise größeren Stabilisierung der Übergangs- oder Zwischenstufe durch Solvatation (gleichbedeutend ist eine entsprechende Destabilisierung der Edukte), so ist der Solvenswechsel mit einer Verkleinerung der Aktivierungsenergie der Substitution, d. h. mit einer Reaktionsbeschleunigung verbunden. Demzufolge erhöht sich in *Medien wachsender Polarität* die Geschwindigkeit solcher nucleophiler Substitutionen, bei denen wie im Falle vieler S_N1- und einer Reihe von S_N2-Reaktionen die Bildung der Übergangsstufen unter Ladungszunahme erfolgt. Darüber hinaus beobachtet man beim *Wechsel von protischen zu aprotischen Medien* (z. B. H_2O, ROH, RCO_2H → R_2O, Me_2CO, Me_2NCHO, Me_2SO) meist eine Beschleunigung assoziativer Substitutionen, weil in aprotischen Lösungsmitteln die zusätzliche Stabilisierung der Nucleophile durch Wasserstoffbrücken entfällt. Die Geschwindigkeitszunahme ist insbesondere bei anionischen Nucleophilen beachtlich und wächst bei letzteren zudem mit ihrer Härte, weil protische Medien bevorzugt harte, aprotische Medien weiche Basen solvatisieren. Gegebenenfalls kann der Lösungsmittelwechsel sogar zu einer Umkehr der Nucleophilitätsreihe führen. So erfolgt etwa der X/Nu-Austausch am weichen Schwefelatom der Verbindung PhSX (X = PhSO) in protischen Medien in der Reihenfolge $Nu^- = Cl^- < Br^- < I^-$ und in aprotischen Medien in der Reihenfolge $Nu^- = I^- < Br^- < Cl^-$ rascher. Dissoziative Substitutionen verzögern sich andererseits beim Wechsel vom protischen zum aprotischen Lösungsmittel, da die Abgangsgruppe nicht mehr durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird.

Katalytische Einflüsse. Ein gutes Nucleophil Nu_K^- das auch als Nucleofug wirkt, kann einen assoziativen Substitutionsprozeß gegebenenfalls katalysieren, weil die Substitutionsfolge: $R_nEX + Nu_K^- \rightarrow R_nENu_K + X^-$; $R_nENu_K + Nu^- \rightarrow R_nENu + Nu_K^-$ insgesamt rascher zu den Produkten führt als der direkte X/Nu-Austausch: $R_nEX + Nu^- \rightarrow R_nENu + X^-$. Das Nucleophil kann hierbei wie bei *Nitrosierungen*

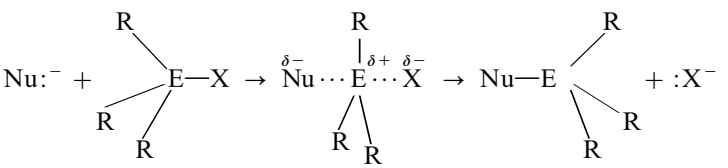
ein schweres Halogenid-Ion (S. 726) oder wie bei vielen *Substitutionen an Metallkomplexzentren* (S. 1381f) ein Lösungsmittelmolekül („*Kryptosolvolyse*“) sein.

Wichtiger als diese Art der *nucleophilen Katalyse* ist die *elektrophile Katalyse* nucleophiler Substitutionen durch Brönsted- oder Lewis-Säuren (allgemein: Elektrophile). Indem sich letztere an die als Base wirkende Abgangsgruppe X des Substrats R_nEX anlagern, verringert sich die Basizität der austretenden Gruppe, wodurch die Dissoziation der EX-Bindung erleichtert wird. Z. B. wird der **Austausch von Sauerstoff** zwischen Wasser und Anionen EO_n^{m-} (z. B. ClO^-, BrO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, ClO_4^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- usw.) von Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n durch Protonen katalysiert. Im Falle von Bromat BrO_3^- erfolgt er etwa auf dem Wege:

$$\left[O_2Br{-}O\right]^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\pm 2H^+}{\rightleftharpoons}} \left[O_2Br{-}O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right]^+ \underset{\text{geschwindigkeitsbestimmend}}{\overset{\pm {}^*OH_2;\ \pm OH_2}{\rightleftharpoons}} \left[O_2Br{-}{}^*O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right]^+ \overset{\pm 2H^+}{\rightleftharpoons} \left[O_2Br{-}{}^*O\right]^- .$$

Ein analoger Mechanismus liegt dem Sauerstoffaustausch anderer Anionen EO_n^{m-} zugrunde (E = Haupt- oder Nebengruppenelement; vgl. auch Redoxprozesse, S. 473). Ist hierbei das Substitutionszentrum E groß und liegt es in niedriger Oxidationsstufe vor, so wirkt bereits 1 Proton katalytisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Substitutionsschritt erfolgt in der Regel assoziativ und nur dann dissoziativ, wenn die S_N1-Zwischenstufen wie im Falle von SO_3^{2-} (→ O═S═O), SO_4^{2-} (→ O═SO═O), PO_4^{3-} (→ O═PO═O^-), CO_3^{2-} (→ O═C═O) elektronisch in hohem Maße stabilisiert sind. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustauschs wächst erwartungsgemäß mit *zunehmender Basizität* von EO_n^{m-} (Verschiebung des vorgelagerten Protonierungsgleichgewichts nach rechts), also in den Reihen $ClO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < SiO_4^{4-}$ bzw. $ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$ bzw. $ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$ (vgl. S. 247). Zudem erhöht sich die Geschwindigkeit bei assoziativ-aktiviertem H_2O-Austausch mit *abnehmender Koordinationszahl* und *zunehmender Größe des Substitutionszentrums* in EO_n^{m-} (sterische Beschleunigung), also in den Reihen $ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$ bzw. $ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$. Der starken Abnahme der Basizität in Richtung $ClO^- \rightarrow ClO_4^-$ bei gleichzeitiger Zunahme der Koordinationszahl von Chlor entspricht infolgedessen ein besonders großes Anwachsen der Halbwertszeit des Sauerstoffaustauschs: sie beträgt im Falle von ClO^- bei Raumtemperatur nur Bruchteile einer Sekunde, im Falle von ClO_4^- aber selbst in 9molarer Lösung bei 100 °C über 100 Jahre.

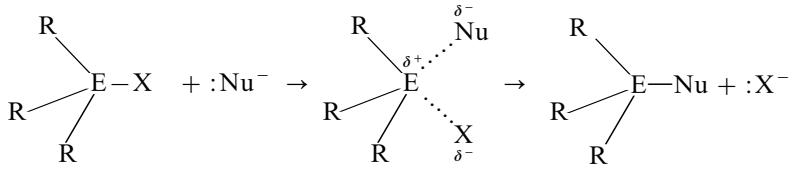
Stereochemie. Bei Substraten R_3EX (R = anorganischer oder organischer Rest, freies Elektronenpaar) erfolgen **S_N2-Reaktionen** in der Regel so, dass das Substitutionszentrum E vom Nucleophil Nu auf der dem Nucleofug X abgewandten Seite angegriffen wird. Die eintretende Gruppe schiebt die Abgangsgruppe gewissermaßen „von hinten“ aus dem Molekül. Mit dem X/Nu-Austausch ist zugleich ein Umklappen der nicht reagierenden Gruppen R verbunden („*Regenschirmmechanismus*“; vgl. hierzu auch S. 416):



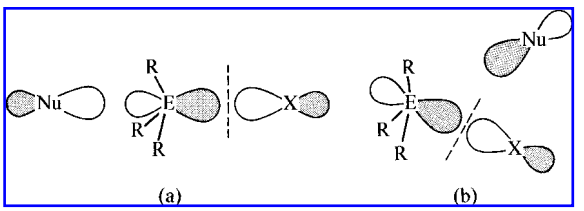
In der Übergangsstufe (A-Mechanismus, S. 397) oder dem Übergangszustand (I_a-Mechanismus, S. 397) der Substitution ist das Reaktionszentrum trigonal-bipyramidal von 5 Liganden umgeben, wobei ein- und austretende Gruppe axiale, die drei nicht reagierenden Gruppen äquatoriale Plätze einnehmen. In „stereochemischer“ Sicht (S. 416) ist eine S_N2-Reaktion hiernach mit einer **Inversion** des Substratrestes R_3E verbunden, wobei man diese Inversion seit ihrer Entdeckung durch P. Walden im Jahre 1896 auch als „*Walden'sche Umkehr*“ bezeichnet.

Nur in *Ausnahmefällen* (s. unten) beobachtet man auch einen Angriff des Nucleophils „von vorne“ auf das Zentrum E der Substrate R_3EX. Die assoziativ-aktivierten nucleophilen Substitutionen erfolgen dann unter Erhalt (**Retention**) der Konfiguration, wobei in der Substitutionsübergangs- oder -zwischenstufe das Reaktionszentrum von 5 Liganden trigonal-bipyra-

midal bis quadratisch-pyramidal umgeben und – im Sinne des Gesetzes der mikroskopischen Reversibilität (S. 190) – mit ein- und austretender Gruppe vergleichbar verknüpft ist.[35, 36]

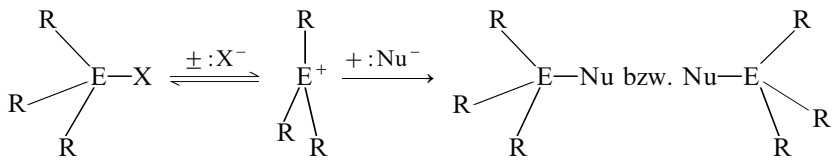


Die *Bevorzugung des Inversionsmechanismus* im Falle von Substraten R_3EX ist nicht die Folge einer elektrostatischen Abstoßung von Nucleophil und Nucleofug, sondern quantenmechanisch begründet (tatsächlich werden auch entgegengesetzt geladene ein- und austretende Gruppen unter R_3E-Konfigurationsumkehr ausgetauscht). Im Zuge der – unter synchroner Bindungsbildung und -spaltung erfolgenden, *orbitalsymmetrieerlaubten* (S. 402) – S_N2-Reaktion tritt ein elektronenbesetztes Orbital des Nucleophils mit dem elektronenleeren antibindenden σ^*-Molekülorbital der EX-Bindung des Substrats R_3EX in steigende Wechselbeziehung (Elektronenfluss Nu^- nach EX). Hierdurch wird die EX-Bindung zunehmend geschwächt und schließlich gebrochen. Da hierbei die reaktionsfördernden Nu^-/EX-Orbitalinterferenzen im Falle eines Rückseitenangriffs (a) stärker als im Falle eines Vorderseitenangriffs (b) zum Tragen kommen (Knotenebene des σ^*-Molekülorbitals in der EX-Region, vgl. S. 351), ist ersterer vor letzterem Angriff bevorzugt.



Die Nu/EX-Bindungsbeziehungen lassen sich im Falle des Vorderseitenangriffs etwa durch Vergrößerung des EX-Abstands oder Verkleinerung des Nucleophils verstärken (z. B. Übergang: $R_3CX \rightarrow R_3SiX$ bzw. $Nu^- = I^- \rightarrow Br^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^-$). Günstig wirkt auch eine Erhöhung der Asymmetrie des σ^*-Molekülorbitals als Folge eines größeren Unterschieds der Elektronegativität oder Periodennummer von E und X (z. B. Übergang: $R_3ECl \rightarrow R_3EF$ bzw. $R_3EF \rightarrow R_3EH$). Demgemäß beobachtet man den Retentionsmechanismus neben dem Inversionsmechanismus bei Kohlenstoffverbindungen R_3CX überhaupt nicht, bei Siliciumverbindungen R_3SiX jedoch in einer Reihe von Fällen.

Bei Substraten R_3EX mit tetraedrischen Zentren E erfolgen **S_N1-Reaktionen** auf dem Wege über trigonal-planar gebaute Substitutionszwischenprodukte R_3E^+, welche durch Addition des Nucleophils Nu^- auf der einen oder anderen Seite von R_3E^+ in das Substitutionsprodukt übergehen (D-Mechanismus):



In „stereochemischer Sicht" (S. 405) ist die S_N1-Reaktion hiernach sowohl mit einer Retention als auch Inversion des Substratrestes R_3E verbunden (vgl. **Racemisierung**, S. 416). Allerdings verlaufen im allgemeinen Retention und Inversion nicht in gleichem Ausmaß (*vollständige*

[35] Sind Nucleophile Nu und Nucleofuge X in einer zunächst gebildeten Zwischenstufe ungleichartig gebunden, so geht dem Austritt von X ein intramolekularer Nu/X-Platzwechsel voraus (vgl. Pseudorotation, S. 782). Die Übergangsstufe dieses Wechsels stellt dann die oben angesprochene Stufe mit gleichartig gebundenen Gruppen dar.

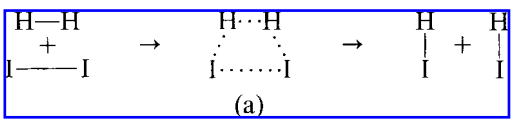
[36] Elektrophile E^+ vermögen Retentionsprozesse gemäß $R_3E{-}X + E^+ + Nu^- \rightleftarrows R_3E{-}X{-}E{-}Nu \rightarrow R_3E{-}Nu{-}E{-}X \rightleftarrows R_3E{-}Nu + E^+ + X^-$ zu katalysieren. Da hierbei der eigentliche Substitutionsschritt eine (assoziative bzw. dissoziative) *interne Umlagerung* darstellt, bezeichnet man solche Prozesse auch als interne nucleophile Substitution und spricht von **„S_Ni-Reaktionen"**.

Racemisierung), sondern unterschiedlich ausgeprägt (*partielle Racemisierung*), da die reversible Abdissoziation von X^- auf dem Wege über ein *inneres Ionenpaar* R_3E^+,X^- mit verzerrt-tetraedrischer Anordnung der Gruppe R und X erfolgt. Ist nun das Nucleophil Bestandteil der Solvathülle (I_d-Mechanismus), so kann es sich „von hinten" an das Zentrum E des Substrats addieren, ehe R_3E^+,X^- vollständig in freie Ionen R_3E^+ und X^- dissoziiert (der Angriff des Nucleophils „von vorne" ist unter diesen Bedingungen aus elektrostatischen und sterischen Gründen weniger bevorzugt).

3.2.4 Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie[37]

Beim Studium der vorstehenden Abschnitte über chemische Reaktionsmechanismen tauchen für den aufmerksamen Leser u. a. folgende beiden Fragen auf: Warum läuft die auf S. 388 erwähnte Gasphasenchlorierung von SO_2 in mehreren Radikalschritten, statt auf dem einstufigen und zudem rascheren Weg der R_2S-Chlorierung ab, obwohl es sich in beiden Fällen um scheinbar analoge Reaktionen – nämlich um die Chlorierung von Schwefel der Koordinationszahl zwei – handelt? Und: Aus welchem Grunde setzen sich Wasserstoff und Iod auf dem Umweg über radikalische Zwischenstufen (S. 381) und nicht direkt in einem Reaktionsschritt zu Iodwasserstoff um?

Eine Antwort auf die gestellten Fragen gibt das von R. B. Woodward (Nobelpreis 1965) und R. Hoffmann (Nobelpreis 1981) im Jahre 1965 aufgestellte **„Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie"**, wonach einstufige (mono-, bi- oder trimolekulare) Stoffumwandlungen nur dann ohne allzu große Hemmung erfolgen können, wenn sich während des Reaktionsablaufs die *Orbitalsymmetrie der Reaktanden nicht ändert* („*Woodward-Hoffmann-Regeln*"[38]). Das Prinzip soll anhand der erwähnten Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod erörtert werden. Es sei hierzu einmal angenommen, dass die HI-Bildung – wie man ursprünglich auch tatsächlich glaubte (S. 381) – über einen aktivierten Komplex (31 a) führen würde, in welchem die Bindungen der Edukte H_2 und I_2 gelockert wären und sich bereits Bindungsbeziehungen zwischen Wasserstoff und Iod ausgebildet hätten („*Synchronmechanismus*" der HI-Bildung):



(a) (31)

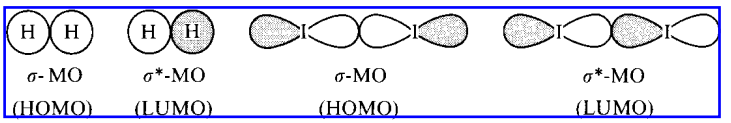
Unter diesen Umständen müsste die Umsetzungsgeschwindigkeit wesentlich von der Stabilität des Komplexes (28 a), d. h. von der für seine Bildung erforderlichen Energie bestimmt werden (vgl. Theorie des Übergangszustandes, S. 189).

Wie nun aus theoretischen Überlegungen folgt, lässt sich bei bimolekularen Synchronreaktionen wie (31) die Bildung des aktivierten Komplexes in guter Näherung als Lewis-Säure-

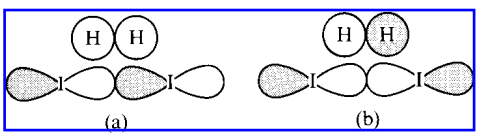
[37] **Literatur.** R. B. Woodward, R. Hoffmann: „*Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*", Verlag Chemie, Weinheim 1970; R. G. Pearson: „*Symmetry Rules for Chemical Reactions: Orbital Topology and Elementary Processes*", Wiley, New York 1976; P. Wieland, H. Kaufmann: „*Die Woodward-Hoffmann-Regeln: Einführung und Handhabung*", Birkhäuser Verlag, Basel 1972; N. T. Anh (Übersetzer H.-J. Hansen, H. Heimgartner): „*Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*", Verlag Chemie, Weinheim 1972; G. B. Gill, M. R. Willis: „*Pericyclic Reactions*", Chapman and Hall, London 1974; K. Fukui: „*Grenzorbitale – ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen*", Angew. Chem. **94** (1982) 852–861; Int. Ed. **21** (1982) 801.

[38] **Geschichtliches.** Neben Woodward und Hoffmann erkannten eine Reihe anderer Wissenschaftler die Möglichkeit, den Ablauf chemischer Reaktionen über Orbitalbetrachtungen zu deuten. Genannt sei insbesondere K. Fukui (Nobelpreis 1981). Die Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie auf anorganische Probleme geht insbesondere auf R. G. Pearson zurück. Dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ist das **„Prinzip von der Erhaltung der Spinsymmetrie"** an die Seite zu stellen, wonach chemische Stoffumwandlungen nur dann glatt erfolgen, wenn sich während des Reaktionsablaufs der *Gesamtspin der Reaktanden nicht ändert*. Demzufolge führt die thermische Zersetzung des Ozonaddukts $(RO)_3PO_3$ (Singulett-Zustand) außer zu $(RO)_3PO$ (Singulett-Zustand) zu Sauerstoff im (angeregten) Singulett-Zustand (vgl. S. 510).

Base-Reaktion beschreiben. Hierbei wirkt der eine Eduktpartner mit seinem energiereichsten elektronenbesetzten Molekülorbital („HOMO“)[39] der in Reaktion tretenden Elektronenpaare als Lewis-Base, der andere Eduktpartner mit seinem energieärmsten unbesetzten Molekülorbital („LUMO“)[39] des in Reaktion tretenden Bindungssystems als Lewis-Säure. An der synchronen HI-Bildung (31) sind etwa die Bindungselektronen von Wasserstoff und Iod beteiligt (nicht dagegen die nichtbindenden Elektronenpaare des Iods), sodass in diesem Falle die bindenden σ- bzw. antibindenden σ^*-Molekülorbitale von Wasserstoff und Iod betrachtet werden müssen (übersichtlichkeitshalber sind in der nachfolgenden Darstellung der σ- und σ^*-MOs von H_2 und I_2 jene Gebiete, in denen die Phasen (Vorzeichen) der Orbitale (Wellenfunktionen) negativ sind, durch graue Tönung gekennzeichnet):



Nur dann, wenn im Zuge der Bildung des aktivierten Komplexes die HOMO/LUMO-Überlappung an Orten der neu zu knüpfenden Bindungen zu bindenden Wechselbeziehungen führt, weist ein bimolekularer Synchronprozess keine allzu hohe Aktivierungsenergie auf und ist mithin möglich („*symmetrieerlaubt*“)[40]. Wie nun aus den MO-Formeln (29a) und (29b) für die Übergangsstufe der Synchronreaktion (31) hervorgeht, trifft letzteres im Falle der HI-Bildung nicht zu. Weder die Überlappung des bindenden σ-MOs des Wasserstoffs (HOMO) mit dem antibindenden σ^*-MO des Iods (LUMO) noch die Überlappung des antibindenden σ^*-MOs des Wasserstoffs (LUMO) mit dem bindenden σ-MO des Iods (HOMO) führt hier – wie gefordert – gleich zu zwei neuen bindenden Wechselbeziehungen zwischen Wasserstoff und Iod:



(32)

Folglich könnte die HI-Bildung durch Synchronreaktion von H_2 und I_2 höchstens im Zuge einer Änderung der Orbitalsymmetrie (Orbitalphase) erfolgen, was eine unrealistisch hohe Aktivierungsenergie erfordern würde. Die synchrone HI-Bildung stellt mithin eine „*symmetrieverbotene*“ Reaktion dar. Sie kann also nicht einstufig gemäß (31) erfolgen, sondern muss sich im Zuge eines Mehrstufenprozesses abwickeln. Diese Forderung steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment (S. 381), wonach sich H_2 und I_2 in mehreren radikalischen Schritten in HI umwandeln („*Radikal-Stufenprozeß*“ der HI-Bildung).

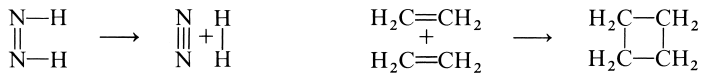
Verbotene Vier-, erlaubte Sechselektronenprozesse. Ähnlich wie bei Iodwasserstoff bleibt die Orbitalsymmetrie auch bei der Hydrierung von F_2, Cl_2, Br_2 und vielen anderen Molekülen (z. B. O_2, N_2, C_2H_4, C_2H_2) nicht erhalten, sodass die Umsetzungen mit Wasserstoff in jedem Falle mehrstufig verlaufen müssen: die betreffenden Hydrierungsprodukte (HF, HCl, HBr, H_2O, NH_3, C_2H_6 usw.) bilden sich auf dem Wege radikalischer Mehrstufenprozesse (vgl. Reaktionen von Wasserstoff mit Halogenen (S. 390) bzw. Sauerstoff (S. 391), die naturgemäß erheblich energieaufwendiger als erlaubte Synchronprozesse

[39] **„HOMO“** leitet sich von **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital, **„LUMO“** von **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital ab. HOMO und LUMO werden auch als „*Frontier-Orbitale*“ bezeichnet.

[40] Die Tatsache, dass eine Reaktion symmetrieerlaubt ist, schließt allerdings nicht aus, dass sie trotzdem sehr langsam verläuft. Denn auch bei einer insgesamt positiven HOMO/LUMO-Überlappung kann der Übergangszustand einer bimolekularen Synchronreaktion aus entropischen, elektrostatischen, sterischen oder quantenmechanischen Gründen (hohe Aktivierungsentropie, gegenseitige Abstoßung von Elektronen nicht reagierender Liganden des Edukts, wenig wirkungsvolle HOMO/LUMO-Überlappung) nur geringe Stabilität aufweisen.

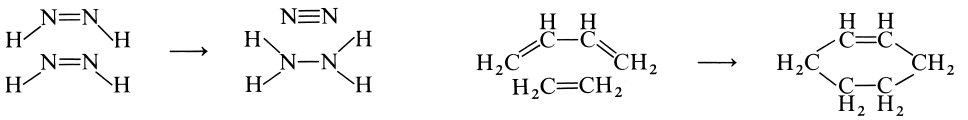
sind. Somit wird verständlich, dass Hydrierungen häufig erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen genügend rasch verlaufen (vgl. S. 269).

Ganz allgemein ist der einstufige (synchrone) Ablauf von Vierzentren-(Vierelektronen-)Prozessen, bei welchen wie im Falle von (31) eine cyclische Verschiebung von zwei chemischen Bindungen zwischen den vier Reaktionszentren (z. B. H, H, I und I) erfolgt, symmetrieverboten[41]. Derartige Prozesse verlaufen dementsprechend auf mehrstufigen, mehr oder weniger energieaufwendigen Umwegen. So ist etwa die stark exotherme Wasserstoffeliminierung aus Diimin N_2H_2 („Zerfall von Diimin") bzw. die [2 + 2]-Cycloaddition von Ethylen C_2H_4 kinetisch erheblich gehemmt:



(Für weitere Beispiele vgl. u. a. auch den nicht konzertiert erfolgenden Zerfall von O_2F_2 in O_2 und F_2 (S. 386) sowie den Zerfall von 2 NO in N_2 und O_2.)

Zum Unterschied von Reaktionen des oben erwähnten Typs sind Sechszentren-(Sechselektronen-)Prozesse, bei welchen wie in den nachfolgenden Umsetzungsbeispielen eine cyclische Verschiebung von drei chemischen Bindungen (allgemein: drei Elektronenpaaren) zwischen 6 Reaktionszentren erfolgt, symmetrieerlaubt:



Dementsprechend überträgt Diimin seinen Wasserstoff sehr leicht auf die Doppelbindung eines anderen Diiminmoleküls („Disproportionierung von Diimin") oder eines anderen ungesättigten Moleküls (z. B. Alkens, vgl. S. 689) bzw. lagern organische Diene wie etwa Butadien C_4H_6 leicht Alkene wie Ethylen an („Diels-Alder-Reaktion").

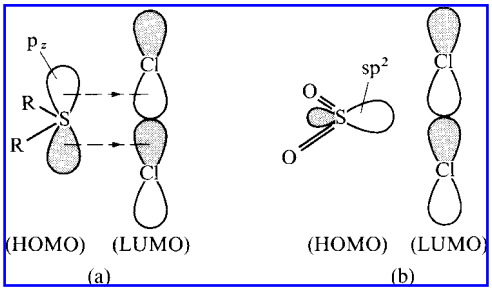
Wahl von HOMO und LUMO, Geometrie des Übergangszustandes. Die Betrachtung des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals stellt eine besonders einfache (wenn auch nicht in jedem Falle praktikable) Methode zur Unterscheidung zwischen symmetrieerlaubten und -verbotenen Synchronreaktionen dar[37]. Dabei wählt man HOMO und LUMO zweckmäßig in der Weise, dass mit dem *fiktiven Übergang von Elektronen* des obersten besetzten in das unterste unbesetzte Molekülorbital eine *Lockerung jener Eduktbindungen* bzw. eine *Knüpfung jener Produktbindungen* verbunden ist, welche im Zuge der betreffenden Synchronreaktion tatsächlich zu *spalten* bzw. neu zu *bilden* sind. Darüber hinaus *nähert man die Edukte* mit Vorteil in der Weise einander, dass im Übergangszustand die *Produkte bereits vorgebildet* sind.

So wird etwa im Falle der Chlorierung von Sulfanen R_2S bzw. Schwefeldioxid SO_2:



ein freies Schwefelelektronenpaar in die neu zu knüpfenden SCl-Bindungen einbezogen. Demgemäß wählt man hier die Orbitale der betreffenden Elektronenpaare (ein p_z-Orbital im Falle von R_2S, ein sp^2-Orbital im Falle von SO_2) zweckmäßig als HOMO und demgemäß das antibindende σ^*-Molekülorbital von Chlor als LUMO. Nähert man nun die Edukte R_2S und Cl_2 bzw. SO_2 und Cl_2 „produktgeometriegerecht", so resultiert ersichtlicherweise in ersterem Reaktionsfall (33a) eine HOMO/LUMO-Beziehung, in letzterem (33b) aber keine. Mithin ist eine synchrone Chlorierung von R_2S symmetrieerlaubt und die von SO_2 symmetrieverboten.

[41] Diese Regel gilt einerseits nur für den *thermisch aktivierten*, nicht für den *photochemisch aktivierten* Reaktionsablauf, andererseits nur für einen Übergangszustand, in welchem die 4 *Reaktionszentren in einer Ebene* liegen, nicht aber für einen aktivierten Komplex, in welchem die 4 Zentren tetraedrisch verzerrt angeordnet sind (vgl. Singulett-Sauerstoff, S. 510). Letztere Anordnung verbietet sich jedoch im allgemeinen aus Ringspannungsgründen (wenig wirkungsvolle Orbitalüberlappung im aktivierten Komplex) und wird nur in Ausnahmefällen eingenommen (möglicherweise im Falle des *Sauerstoffatomaustauschs* zwischen zwei O_2-Molekülen, der erheblich rascher erfolgt ($E_a \approx 170$ kJ/mol) als z. B. der mehrstufig und radikalisch verlaufende *Wasserstoffatomaustausch* zwischen H_2-Molekülen ($E_a \approx 420$ kJ/mol)).



(33)

Wie aus den wiedergegebenen Formeln (33a) und (33b) nämlich hervorgeht (s-AO jeweils nicht berücksichtigt), führt die HOMO/LUMO-Überlappung nur im Falle der R_2S/Cl_2-Umsetzung nicht dagegen im Falle der SO_2/Cl_2-Umsetzung zu bindenden Wechselbeziehungen an den Stellen beider neu zu knüpfenden SCl-Bindungen. Somit wird nunmehr auch verständlich, dass in der Gasphase die Chlorierung von SO_2 – anders als die Chlorierung von R_2S – aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht auf dem Wege eines energetisch günstigen Synchronprozesses, sondern auf dem Wege eines energetisch aufwendigeren Radikalstufenprozesses (vgl. S. 388) abläuft.

Aus dem gleichen Grunde wie die Chlorierung von SO_2 ist etwa auch die synchrone Chlorierung von Kohlenoxid CO oder von Germaniumdichlorid $GeCl_2$ symmetrieverboten. Beide Reaktionen verlaufen demgemäß in der Gasphase nur langsam auf mehrstufigem, radikalischem Wege. Andererseits sind etwa synchrone α-Additionen von Halogenen nicht nur an Sulfane, sondern auch an Halogene, Phosphane PR_3 usw. bzw. umgekehrt α-Eliminierungen von Halogenen aus Interhalogenen $HalHal_n$, Sulfuranen R_2SHal_2, Phosphoranen R_3PHal_2 usw. symmetrieerlaubt. So erfolgen Gasphasenreaktionen wie z. B. die reversible Chlorierung von Phosphortrichlorid zu Phosphorpentachlorid ($PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$) oder die Fluorierung von Brom zu Bromtrifluorid ($BrBr + F_2 \rightleftarrows BrBrF_2 \rightleftarrows BrF + BrF$; $BrF + F_2 \rightarrow BrF_3$) rasch.

Elektronenfluss. Für den glatten Verlauf von α-Additionen und -Eliminierungen (bzw. auch von anderen symmetrieerlaubten Synchronreaktionen) ist es aus energetischen Gründen in der Regel notwendig, dass der HOMO/LUMO-Elektronenfluss von den elektropositiveren zu den elektronegativeren Reaktionszentren hin erfolgt. Häufig beobachtet man aber bereits dann eine Reaktionshemmung, wenn die elektronenliefernden Zentren nur wenig elektropositiver als die elektronenaufnehmenden Zentren sind. So erfolgt etwa die synchrone α-Addition von Fluor an das relativ elektronegative Chlor der Verbindung ClF bzw. das Xenon der Verbindung XeF_2 bereits langsamer als die tatsächlich verwirklichte oberhalb von 200 °C einsetzende mehrstufige α-Addition auf radikalischem Wege.

Das experimentell vielfach (insbesondere in der organischen Chemie) bestätigte Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie lässt sich auf alle chemischen Einstufenprozesse anwenden und wird uns noch mehrmals begegnen.

4 Stereochemie der Moleküle[42]

Fragen nach der *Zahl möglicher Konfigurations- oder Konformationsisomerer* eines Moleküls (z. B. eines Phosphorwasserstoff P_nH_m oder einer Koordinationsverbindung ML_n, S. 760, 1315) lassen sich ebenso wie Fragen nach der *Synthese und Reaktivität von Molekülen bestimmter Konfiguration oder Konformation* durch „stereochemische" Überlegungen lösen. Denn die Stereochemie umfasst als aktuelles Teilgebiet der Chemie einerseits die Lehre von der „*stereo-*

[42] **Literatur.** E. L. Eliel: „*Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*", Verlag Chemie, Weinheim 1966; „*Stereochemistry of Carbon Compounds*", McGraw-Hill, New York 1962; „*Grundlagen der Stereochemie*", Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart 1972; „*Die Entwicklung der Stereochemie seit Le Bel und van't Hoff*", Chemie in unserer Zeit, 8 (1974) 148–158; H. Brunner, „*Stereochemie quadratisch-pyramidaler Verbindungen*", Chemie in unserer Zeit, **11** (1977) 157–164; „*Asymmetrische Katalyse mit Rhodium-Phosphan-Komplexen*", Chemie in unserer Zeit, **14** (1980) 177–183; „*Rechts oder links – das ist hier die Frage*", Schriftenreihe Fonds der Chem. Industrie, **22** (1984) 11–17; „*Enantioselective Catalysis with Transition Metal Complexes*", J. Organomet. Chem. **300** (1986) 39–56; E. Ruch: „*Chirale Derivate achiraler Moleküle: Standardklassen und das Problem der Rechts-Links-Klassifizierung*", Angew. Chem. **89** (1977) 67–75; Int. Ed. **16** (1977) 65; Ch. Reichardt: „*Optische Aktivität und Molekülsymmetrie*", Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 188–193; G. Quinkert, H. Stark: „*Stereoselektive Synthese enantiomerenreiner Naturstoffe – Beispiel Östron*", Angew. Chem. **95** (1983) 651–669; Int. Ed. **22** (1983) 651.

chemischen Isomerie" („*Stereoisomerie*")[43], d. h. die Lehre vom räumlichen Bau der Moleküle gleicher Summenformel und Atomverknüpfung („Konstitution", S. 325) aber ungleicher Atomanordnung („Konfiguration", „Konformation", S. 226), also unterschiedlicher dreidimensionaler Architektur („*Topographie*")[43], andererseits die Lehre von der „*stereochemischen Dynamik*" („*Stereodynamik*"), d. h. die Lehre vom räumlichen Ablauf der chemischen Reaktionen stereoisomerer Moleküle („*Stereoselektivität*", „*Stereospezifität*")[44].

In den folgenden beiden Unterkapiteln soll nunmehr die „stereochemische Isomerie" und „Dynamik" etwas eingehender besprochen werden.

4.1 Stereochemische Isomerie (Stereoisomerie)[42]

Wie auf S. 325 bereits angedeutet wurde, unterscheidet man bei *stereochemischen Isomeren* (*Stereoisomeren*)[43] zwischen Isomeren, die sich in der geometrischen Stellung von Atomen oder Atomgruppen zueinander unterscheiden („*Diastereoisomere*", „*Diastereomere*", „*geometrische Isomere*") und Isomeren, deren Atome zwar stellungsgleich sind, die sich aber wie Bild- und Spiegelbild zueinander verhalten („*Enantiomere*"[43], „*Spiegelbildisomere*"). Nachfolgend sei zunächst auf die Erscheinung der „Enantiomerie", dann auf die der „Diastereomerie" eingegangen (vgl. hierzu auch die Unterkapitel zur Stereochemie der acyclischen Phosphane sowie der Metallkomplexe, S. 760, 1315). Bezüglich der **Nomenklatur** der Stereoisomere vgl. Anh. VIII.

4.1.1 Enantiomerie

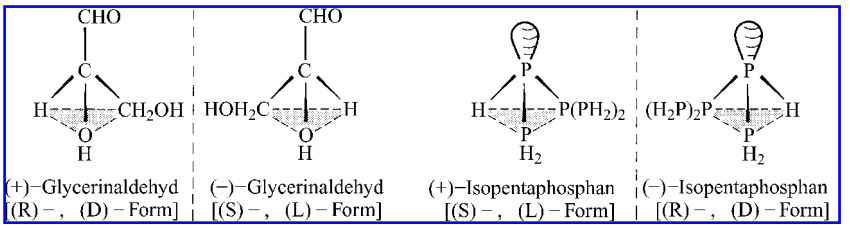
In der belebten und unbelebten Umwelt macht man immer wieder die eindrucksvolle Beobachtung, dass sich zwei gleichartige Objekte wie etwa die menschlichen Hände und Füße, die gewundenen Säulen zu beiden Seiten eines Barockaltars, gut ausgebildete Bergkristalle, Holzschrauben, Spielwürfel auch nach Drehen und Wenden nicht zur Deckung bringen lassen. Die betreffenden Objekte (rechte und linke Hand, rechter und linker Fuß, rechts- und links-

[43] stereos (griech.) = fest, starr hart; topos (griech.) = Ort, Platz, Stelle; homos (griech.) = derselbe; isos (griech.) = gleich; meros bzw. meris (griech.) = Teil, Teilchen; dia (griech.) = auseinander (diastereomer = räumlich auseinander); enantion (griech.) = Gegenteil; cheir (griech.) = Hand (Chiralitätsisomere verhalten sich zueinander wie rechte und linke Hand); pro (griech.) = vor; dis (lat.) = zwischen; meso von mesos (griech.) = mitten, zwischen.

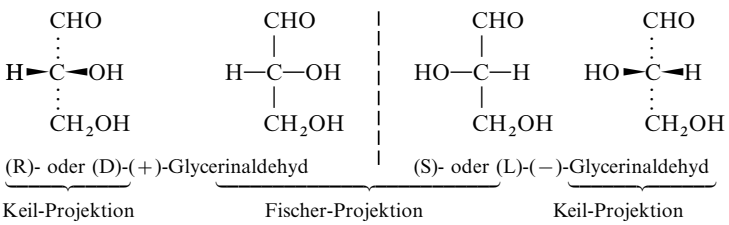
[44] **Geschichtliches.** Die Geschichte der Stereochemie setzte nach Auffinden des polarisierten Lichts (E. L. Malus, 1808) vor knapp 200 Jahren mit der Entdeckung seiner *optischen Drehung* beim Durchtritt durch bestimmte Kristalle wie Quarz (D. F. J. Arago, 1811) oder durch Lösungen gewisser Substanzen wie Zucker (J. B. Biot, 1813) ein. Es folgte die erstmalige *Spaltung eines Racemats* in optische Antipoden – nämlich von Traubensäure in (+)- und (−)-Weinsäure (jeweils Natriumammonium-Salz) – durch Kristallauslese (L. Pasteur, 1848). Als Ursache der *optischen Isomerie* vermutete Pasteur um 1860 das Vorliegen „spiegelbildisomerer" Moleküle, eine Idee, die 1884 in der *Theorie der Tetraederstruktur des Kohlenstoffatoms* (J. H. van't Hoff, 1852–1911; Nobelpreis 1901) eine exakte Formulierung fand und zur Begründung der modernen Stereochemie führte. Das Tetraedermodell ermöglichte van't Hoff zugleich die (geometrisch richtige) Deutung der von J. Wislicenus (1873) entdeckten „Ethylenisomerie" als *cis-trans-Isomerie*. Ähnlich wie für die Lehre vom Bau der Moleküle spielten geometrische und optische Isomerie in der Folgezeit für die Entwicklung der *Koordinationslehre* durch A. Werner (1866–1919; Nobelpreis 1913) und die Erkenntnisse über *Reaktionsmechanismen* eine entscheidende Rolle (stereochemische Unternehmungen führten etwa P. Walden im Jahre 1896 zur Entdeckung des nach ihm benannten Inversions-Substitutionsmechanismus). Das besonders aktuelle Problem einer *enantiomeren Synthese* führte erstmals 1930 unter Zuhilfenahme von zirkular polarisiertem Licht (W. Kuhn, E. Knopf) und später unter Verwendung eines optisch aktiven Katalysators (H. Nozaki und Mitarbeiter, 1966) zu bescheidenen Erfolgen (vgl. hierzu *enantiomere Katalyse*, S. 415). Nachdem im Anschluss an die erstmalige Trennung der Traubensäure in d- und l-Weinsäure (L. Pasteur, 1848) eine Reihe optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen Cabcd aufgefunden worden waren, wurden (i) mit der Trennung quartärer Ammoniumsalze $[Nabcd]^+X^-$ (Le Bel, 1891; W. J. Pope und S. J. Peacky, 1899) sowie siliciumorganischer Verbindungen Siabcd (F. S. Kipping, 1907) erstmals optische *Antipoden ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom* gewonnen, (ii) mit den Spiegelbildisomeren vom Typus CHDRR′ (E. L. Eliel sowie – unabhängig – E. R. Alexander 1949) erstmals *optische Isomere mit isotopensubstituierten Zentren* erhalten und (iii) mit der Spaltung der Phosphorverbindung $P(CH_3)(C_3H_7)(C_6H_5)$ (L. Horner, 1969) bzw. der Manganverbindung $[Mn(CO)(NO)(C_5H_5)(PPh_3)]^+PF_6^-$ (H. Brunner, 1969) in Enantiomere erstmals *optische Antipoden mit einem pyramidalen Nichtmetall-Zentrum – bzw. tetraedrischen Metall-Zentrum* isoliert. Die Frage nach der *absoluten Konfiguration* eines Stereoisomeren (Natriumrubidiumsalz der (+)-Weinsäure) löste 1951 erstmals J. M. Bijvoet durch die von ihm entdeckte anomale Röntgenstreuung.

gängige Säule, Rechts- und Linksquarz, Schraube mit Rechts- und Linksgewinde, Würfel mit Rechts- oder Linksanordnung der durch Punkte wiedergegebenen Zahlenfolge 1, 2, 3) sind in ihrer Gestalt „gegenteilig" („*enantiomer*")[43]. Sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander und zeigen die Eigenschaft der „Händigkeit" (**Chiralität**)[43].

Die Erscheinung der **Enantiomerie** (**Spiegelbildisomerie, Chiralitätsisomerie**) ist nicht auf Objekte der *Makrowelt* beschränkt, sondern findet sich auch in der *Mikrowelt* u.a. solcher Moleküle, welche wie organische „Zucker" $CH_2OH(*CHOH)_nCHO$ (z.B. Glycerinaldehyd $CH_2OH—*CHOH—CHO$, Aldotetrose $CH_2OH—*CHOH—*CHOH—CHO$) oder anorganische „Phosphane" $PH_2(*PH)_nP(PH_2)_2$ (z.B. Isopentaphosphan $PH_2—*PH—P(PH_2)_2$, Isohexaphosphan $PH_2—(*PH—)_2^*P(PH_2)_2$) „asymmetrische", d.h. mit unterschiedlichen Resten substituierte tetraedrische oder pyramidale Atome enthalten („*asymmetrische*" bzw. „*chirale*" Atome; in den Formeln durch Sterne markiert). Als Beispiele sind nachfolgend die beiden spiegelbildisomeren, nicht zur Deckung zu bringenden Formen von „Glycerinaldehyd" und „Isopentaphosphan" in „*Tetraederdarstellung*" wiedergegeben[45]:



Zur **bildlichen Wiedergabe** chiraler Moleküle mit einem *tetraedrischen* oder *pyramidalen* Asymmetriezentrum benützt man neben der „*Keilprojektion*" vielfach die „*Fischer-Projektion*", die wie folgt erhalten wird: man dreht das Enantiomere Eabcd, dessen Chiralitätszentrum man sich in der Papierebene liegend denkt, derart, dass zwei Bindungen (wenn möglich zwischen gleichen Atomen) vertikal nach hinten und zwei Bindungen horizontal nach vorne gerichtet sind. In dieser Lage führen z.B. die Antipoden des Glycerinaldehyds zu den Keilprojektionsformeln, die nachfolgend ganz links und rechts wiedergegeben sind. Die Fischer-Projektionsformeln von Glycerinaldehyd gehen hieraus durch Projektion der Bindung und Gruppen a, b, c, d auf die Papierebene hervor:



Hierbei ist die Stellung der vertikal angeordneten Substituenten ohne Bedeutung, da die Fischer-Projektionsformeln um 180° (aber nicht um 90°) in der Papierebene gedreht werden können, ohne dass sich die Konfiguration ändert. (D)- und (L)-Glycerinaldehyd bezieht sich auf die Stellung (rechts oder links) der OH-Gruppe in den Projektionsformeln[44]. Bezüglich (R)- und (S)-Glycerinaldehyd vgl. *Nomenklatur* chiraler Verbindungen, Anh. VIII.

Enantiomere Verbindungsformen wie etwa die spiegelbildisomeren Glycerinaldehyde sind *in allen ihren skalaren physikalischen Eigenschaften* wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Dichte, Brechungsindex, Dipolmoment, Energieinhalt, Schwingungs-, Ultraviolett-, Kernresonanz-, Massenspektrum, Röntgen- und Elektronendiffraktion *identisch*. Entsprechendes gilt für die chemische Reaktivität chiralitätsisomerer Moleküle hinsichtlich aller achiraler Stoffe (z.B. haben Enantiomere gleiche Acidität bzw. Basizität in Wasser). Sie *unter-*

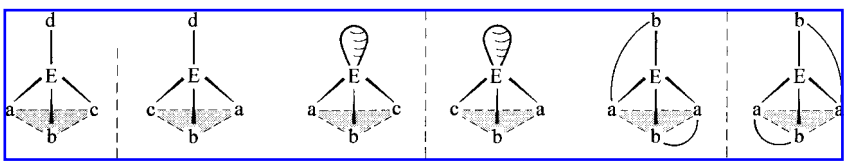
[45] (+), (–) = Drehung der Ebene polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn, im Gegenuhrzeigersinn; d, D von dexter (lat.) = rechts; l, L von laevus (lat.) = links; R von rectus (lat.) = rechts; S von sinister (lat.) = links.

scheiden sich aber in nicht-skalaren physikalischen Observablen, also etwa in ihrem Verhalten gegenüber polarisiertem Licht, dessen Ebene sie in einem Isomerenfalle nach rechts, im anderen Isomerenfalle nach links drehen[46]. Auch zeigen sie unterschiedliche Reaktivität hinsichtlich chiraler Stoffe (vgl. S. 414).

Wegen ihrer „*optischen Aktivität*" bezeichnet man Enantiomere auch als **optische Isomere** („*optische Antipoden*") und charakterisiert die Antipoden durch die Namenspräfixe (+) und (−) bzw. (d) und (l)[45], das Gemisch („*Racemat*") aus gleichen Mengen der Antipoden durch das Präfix (±) oder (d, l). Bezüglich der Präfixe R, S, D, L vgl. *Nomenklatur* optischer Isomerer, Anh. VIII.

Moleküle mit *einem* Chiralitätszentrum

Enantiomerie (*Spiegelbildisomerie, Chiralitätsisomerie, optische Isomerie*) beobachtet man – wie oben erwähnt – bei allen Molekülen des Typs Eabcd, in welchen ein „tetraedrisches" Atom E (**Chiralitätszentrum, Asymmetriezentrum**) von *vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen* a, b, c, d umgeben ist. Eine der vier Gruppen kann hierbei ein freies Elektronenpaar sein, was zu einem „*pyramidalen*" („pseudotetraedrischen") Atom E mit *drei verschiedenen Atomen oder Atomgruppen* führt. Auch lassen sich im Falle tetraedrischer Atome die vier verschiedenen einzähnigen Reste a, b, c, d durch *zwei gleichartige zweizähnige Liganden* ab ersetzen:



Enantiomerie findet sich zudem bei nicht-planaren Komplexen mit *höher als vierfach koordiniertem Zentralatom* (z. B. bei oktaedrisch gebauten Komplexen, S. 1343), jedoch nicht bei allen planaren Komplexen[44].

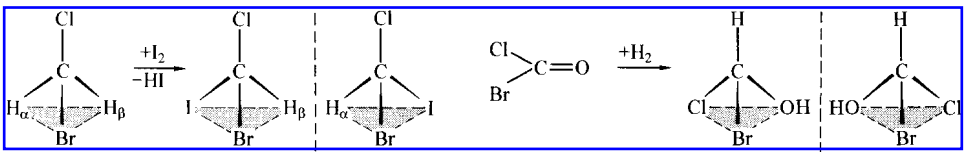
Das zentrale Atom E der *tetraedrischen und pyramidalen Komplexe* kann ein Element der „vierten" *Hauptgruppe* sein (E = C, Si, Ge, Sn in Eabcd bzw. :Eabc$^-$), aber ebensogut ein Element der „zweiten" Hauptgruppe (z. B. E = Be in Eabcd^{2-}), der „dritten" Hauptgruppe (z. B. E = B in Eabcd$^-$), der „fünften" Hauptgruppe (E = N, P, As, Sb in :Eabc, O=Eabc bzw. Eabcd$^+$), der „sechsten" Hauptgruppe (E = O, S, Se, Te in :Eabc$^+$ bzw. E = S in O=Eab) oder auch ein Element der *Nebengruppe*. Allerdings lassen sich die beiden (energiegleichen) Enantiomeren nur als Isomerengemisch isolieren, falls die *Isomerisierungsaktivierungsbarrieren* wie im Falle vieler enantiomerer „Carbanionen" [:Cabc]$^-$, „Amine" [:Nabc], „Oxoniumionen" [:Oabc]$^+$ und „Metallkomplexe" [Mabcd] vergleichsweise klein sind (vgl. hierzu Pseudorotation bzw. Inversion, S. 672, 782). Sind andererseits die Isomerisierungsaktivierungsbarrieren genügend hoch wie im Falle der tetraedrisch gebauten Komplexe Eabcd eines Hauptgruppenelements oder der pyramidal gebauten Komplexe :Eabc eines Hauptgruppenelements E ab der 3. Periode, so lassen sich die optischen Antipoden voneinander trennen und in Substanz isolieren. Im Sinne des auf S. 326 Besprochenen bezeichnet man die kinetisch instabileren (labilen) Enantiomeren auch als *Konformationsisomere*, die kinetisch stabileren Enantiomeren als *Konfigurationsisomere*. In ersterem Falle kommt den isomeren Molekülen somit **enantiomere Konformation**, im letzteren Falle **enantiomere Konfiguration** zu.

Symmetriebetrachtungen (vgl. S. 180 sowie Tab. 49 auf S. 410). Enantiomere (**chirale**) Moleküle zeichnen sich ganz allgemein durch das *Fehlen einer Drehspiegelachse* S_n aus. **Drehachsen** $\mathbf{C_n}$ sind demgegenüber

[46] **Bestimmung der optischen Drehung.** Die Bestimmung der *spezifischen optischen Drehung* $[\alpha]_\lambda^t$ eines Enantiomeren in Lösung bei bestimmter Temperatur t [°C] (meist 25 °C) mit Licht der Wellenlänge λ [nm] (meist die gelbe D-Linie des Natriums bei 589.3 nm) erfolgt mithilfe von **Biots Gesetz**: $\alpha = [\alpha]_\lambda^t \cdot l \cdot d$ (α = gefundener Drehwinkel; l = Wegstrecke des polarisierten Lichts in der Lösung in [dm]; d = Dichte des Enantiomeren im Solvens in [g/ml]. Beispielsweise beträgt $[\alpha]_D^{20}$ für (D)-Glycerinaldehyd +13.8°. Die spezifische optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ kann sehr kleine und sehr große Werte annehmen (z. B. 0.8° für *CHD(CH$_3$)(C$_5$H$_6$) und 375° für [*Mn(CO)(NO)(C$_5$H$_5$)(PPh$_3$)]$^+$). Da $[\alpha]_\lambda^t$ lösungsmittelabhängig und nicht immer exakt proportional der Konzentration ansteigt, fügt man dem Wert für die spezifische Drehung ggfs. das verwendete Lösungsmittel und die Messkonzentration c [g/100 ml] bei (z. B. beträgt für (L)-Alanin *CH(NH)$_2$(CH$_3$)(COOH) $[\alpha]_D^{25} = +2.7°$ (H$_2$O, c 10.3).

mit einer Molekülchiralität vereinbar (s. unten). Das „*Chiralitätszentrum*" (Asymmetriezentrum) chiraler und damit optisch aktiver Moleküle des Typus Eabcd (z. B. CHBrClF) ist etwa dadurch charakterisiert, dass es außer der Identität, d. h. einer einzähligen Drehachse, kein Symmetrieelement besitzt.

Weisen andererseits Moleküle wie CH_2BrCl oder BrClC═O zusätzlich eine **Spiegelebene σ**, d. h. eine *einzählige Drehspiegelachse* S_1 auf, so bezeichnet man sie als **prochiral**[43], ihre Zentren als „Prochiralitätszentren". Die durch eine Spiegelung miteinander verknüpften Atome oder Atomgruppen prochiraler Moleküle (z. B. die beiden H-Atome in CH_2BrCl) stehen miteinander in „heterotoper" („*enantiotoper*"[43]) Beziehung und sind nur *scheinbar äquivalent* (vgl. S. 185); es führt nämlich der Ersatz einer der beiden enantiotopen Gruppen durch einen anderen Rest – also etwa das eine oder andere H-Atom in CH_2BrCl durch ein I-Atom – zu Enantiomeren. Entsprechendes gilt im Falle planarer prochiraler Moleküle wie BrClC═O für die Räume oberhalb und unterhalb der Molekülspiegelebene: sie sind enantiotop und nur scheinbar äquivalent. Als Folge hiervon führt etwa die H_2-Addition auf der einen oder anderen Seite des Moleküls BrClC═O zu Enantiomeren:

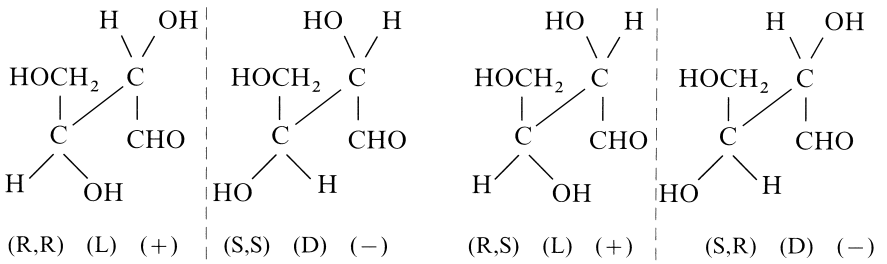


Prochirale Moleküle zeichnen sich somit dadurch aus, dass sie durch eine einmalige Operation (Substitution, Addition) an Prochiralitätszentren in chirale Moleküle überführt werden können[47].

Weisen Moleküle wie CH_3Cl, CH_2Cl_2, $Cl_2C{=}O$, HCN **mehrere Spiegelebenen und Drehachsen** auf, so bezeichnet man sie als **achiral**, ihre Zentren als „*Achiralitätszentren*". Die durch Drehungen miteinander verknüpften äquivalenten Atome oder Atomgruppen achiraler Moleküle (z. B. die H-Atome in CH_3Cl, CH_2Cl_2 bzw. die Cl-Atome in Cl_2C═O) stehen miteinander in „*homotoper*"[43] Beziehung. Die Substitution eines homotopen Atoms führt – anders als die eines heterotopen Atoms – nicht zu einer Molekülchiralität.

Moleküle mit *mehreren* Chiralitätszentren

Enthält ein Molekül *n* Chiralitätszentren (Asymmetriezentren), so wächst die Zahl denkbarer stereoisomerer Moleküle auf 2^n. Allerdings stehen dann die einzelnen Isomeren größtenteils nicht in enantiomerer, sondern diastereomerer Beziehung, da für ein bestimmtes Konfigurationsisomeres höchstens ein Enantiomeres existieren kann. Bei *n* Chiralitätszentren gibt es somit maximal $2^n : 2 = 2^{n-1}$ Enantiomerenpaare und immer 2^{n-1} Diastereomere. Beispielsweise finden sich unter den vier möglichen Stereoisomeren des Zuckers „Aldotetrose" $CH_2OH{-}{\star}CHOH{-}{\star}CHOH{-}CHO$ ($n = 2$; $2^n = 4$) zwei Enantiomerenpaare ($2^{n-1} = 2$), nämlich die optisch-aktiven Formen mit (R,R)- und (S,S)-konfigurierten C-Atomen (= *Threose*) sowie die dazu diastereomeren optisch-aktiven Formen mit (R,S)- und (S,R)-konfigurierten C-Atomen (= *Erythrose*):



[47] Enthält ein tetraedrisch gebautes Molekül $Ea_2b{\star}c$ wie $CH_2(CH_3)({\star}CHClCH_3)$ einen chiralen Substituenten ⋆c, so entfällt die Molekülspiegelebene und die beiden gleichartigen Substituenten a (Wasserstoff im Beispiel) sind nicht mehr enantiotop, sondern *diastereotop*[43]. Sie unterscheiden sich in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und liefern z. B. unterschiedliche Signale im NMR-Spektrum (vgl. einschlägige Literatur); auch führt die Substitution der einen oder der dazu diastereotopen Gruppe zu Diastereomeren in unterschiedlicher Ausbeute (z. B. liefert die Chlorierung von optisch aktivem 2-Chlorbutan $CH_2(CH_3)({\star}CHClCH_3)$ in 30 % Ausbeute (70 % Ausbeute) optisch aktives (inaktives) $CHCl(CH_3)({\star}CHClCH_3)$; Näheres S. 410). Enthält ein tetraedrisch gebautes Molekül Ea_2bc zwei Substitutenten a mit prochiralem Zentrum (z. B. CH_2-Gruppen in $CHCl(CH_2CH_3)_2$), so verhalten sich diese ebenfalls diastereotop.

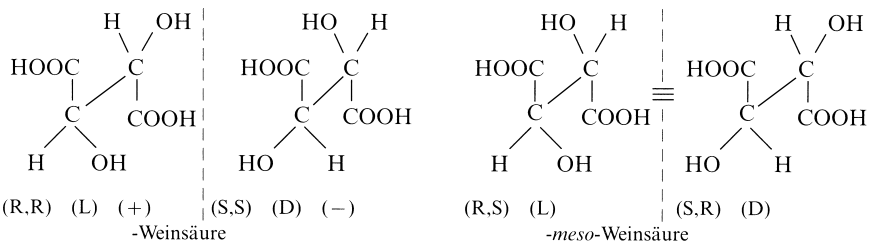
Tab. 49 Symmetrie, Chiralität und optische Aktivität von Molekülen.

Symmetrie-elemente		Molekül-Symmetrie	Chiralität	optische Aktivität
S_n	C_n			
+	+	symmetrisch	achiral	−
+	−	symmetrisch	achiral[b)]	−
−	+	dissymmetrisch	chiral	+
−	−[a)]	asymmetrisch	chiral	+

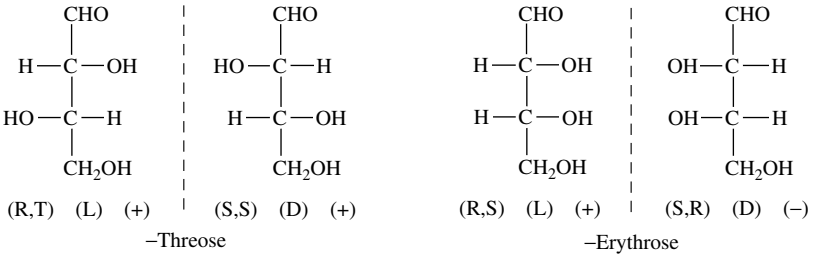
a) Außer C_1. – **b**) Im Falle S_1: prochiral.

Dabei sind die *Enantiomerenpaare* immer dadurch charakterisiert, dass sich *alle n chiralen Zentren* der beiden Molekülisomeren *spiegelbildlich* verhalten (vgl. (+)- und (−)-Threose bzw. (+)- und (−)-Erythrose), während bei *Diastereomeren* eines Moleküls mit mehreren asymmetrischen Atomen *ein Teil der chiralen Zentren identisch konfiguriert* ist (vgl. (+)- bzw. (−)-Threose mit (+)- oder (−)-Erythrose). Die für Diastereomere geforderte unterschiedliche räumliche Anordnung gleicher Gruppen zeigt sich in der für Threose und Erythrose getroffenen gestaffelten Orientierung der Substituenten darin, dass die OH-Gruppen in Threose *gauche*, in Erythrose *trans* angeordnet sind.

Symmetriebetrachtungen (vgl. S. 180). Wie weiter oben besprochen wurde, ist das *Fehlen einer Drehspiegelachse eine notwendige und hinreichende Bedingung für Enantiomerie*. Moleküle mit *einer* Spiegelebene ($\equiv S_1$), *einem* Inversionszentrum ($\equiv S_2$) oder *einer* drei-, vier- und höherzähligen Drehspiegelachse S_n sind infolgedessen achiral und bilden keine Enantiomeren, wogegen Moleküle, die außer der einzähligen Achse C_1 *kein* Symmetrieelement aufweisen (*asymmetrische* Moleküle), oder Moleküle mit *einer* zwei-, drei- und höherzähligen Drehachse C_n (*dissymmetrische*[43] Moleküle) Chiralität und optische Aktivität zeigen (vgl. Tab. 49). Die Ab- oder Anwesenheit von Asymmetriezentren stellt hierbei kein hinreichendes Kriterium für Achiralität oder Chiralität dar. So existieren chirale Moleküle ohne asymmetrisches Atom (z. B. Allene des Typs RR′C═C═CR″R‴); auch sind nicht alle Moleküle mit asymmetrischen Atomen chiral. Beispielsweise ist unter den vier möglichen Formen der – für die Entwicklung der Stereochemie (vgl. S. 406) bedeutungsvollen – „Weinsäure" HOOC—*CHOH—*CHOH—COOH zwar die (R,R)- nicht mit der spiegelbildlichen (S,S)-Weinsäure zur Deckung zu bringen, jedoch die (R,S)- mit der spiegelbildlichen (S,R)-Weinsäure. Erstere beiden Formen ((+)- und (−)-Weinsäure) stellen demzufolge optisch-aktive (chirale) Konfigurationsisomere dar, letztere beiden Formen (*meso*-Weinsäure[43]) besitzen ein Inversionszentrum und sind trotz ihrer beiden asymmetrischen C-Atome optisch-inaktiv (achiral), weil sich die Beträge der entgegengesetzt konfigurierten C-Atome zur optischen Drehung zu Null kompensieren. Vielfach wird aus ähnlichen Gründen (Vorliegen von Drehspiegelachsen) die Zahl 2^n denkbarer Isomerer eines Moleküls mit *n* Chiralitätszentren nicht erreicht. (d, l)- und *meso*-Weinsäure unterscheiden sich als Diastereomere in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Z. B. ist die bei 174 °C schmelzende Traubensäure dichter, wasserlöslicher und saurer als die bei 151 °C schmelzende *meso*-Weinsäure.



Die **bildliche Wiedergabe** chiraler Moleküle mit mehreren tetraedrischen oder pyramidalen Asymmetriezentren kann durch perspektivische Projektionsformeln, nämlich *Keil-Formeln* wie im Falle von Glycerinaldehyd (s. o.), *Sägebock-Formeln* wie im Falle von Weinsäure oder Hydrazin (s. o. und S. 679), *Newman-Projektionsformeln* wie im Falle von Hydrazin (S. 679) sowie *Fischer-Projektionsformeln* wie im Falle von Glycerinaldehyd (s. o.) erfolgen. Letztere Formeln werden nach den im Anh. VIII besprochenen Regeln für Moleküle mit einem Asymmetriezentrum erstellt (s. o.), indem man diese Regeln der Reihe nach auf die einzelnen Chiralitätszentren eines Moleküls anwendet. Demgemäß ergeben sich etwa für die Threose und Erythrose (S. 411) folgende Fischer-Formeln



Keine optische Drehung weist neben der *meso*-Weinsäure naturgemäß auch ein Gemisch aus gleichen Teilen (+)- und (−)-Weinsäure (= (d,l)-Weinsäure oder Traubensäure) auf. Möglichkeiten der Trennung derartiger 1 : 1-Gemische (**Racemate**) in optische Antipoden werden nachfolgend besprochen.

Racematspaltungen. Bei Synthesen chiraler Moleküle aus achiralen oder prochiralen Vorstufen entstehen immer Gemische (R,S) mit gleichen Anteilen (R) und (S) an Enantiomeren. Eine Möglichkeit zur – vielfach erwünschten – *Spaltung derartiger Racemate* in die optischen Antipoden besteht nun darin, dass man die Komponenten des racemischen Gemischs *chemisch* an eine (wohlfeile) optisch-aktive *Hilfskomponente* (R′) (Entsprechendes gilt für (S′)) knüpft. Die gebildeten Produkte (RR′) und (SR′) lassen sich als Diastereomere (s. o.) aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit) voneinander trennen. Nach chemischer Spaltung der gereinigten Proben (RR′) und (SR′) in (R)/(R′) bzw. (S)/(R′) und Abtrennung der Hilfskomponente (R′) aus den erhaltenen Verbindungsgemischen verbleiben die reinen optisch-aktiven Enantiomeren (R) bzw. (S). Die beschriebene Methode einer „*chemischen Racemattrennung*“ lässt sich mit dem Verfahren der Trennung eines Gemischs („Racemats“) linker und rechter Handschuhe im „Dunkeln“ vergleichen, bei denen man die Handschuh-„Antipoden“ durch Stülpen über die linke Hand als „chiralem“ Hilfsmittel in „passende“ linke und „nicht passende“ rechte Handschuhe sortiert.

Man kann racemische Gemische (R,S) auch durch eine mit optisch-aktivem Adsorbens (R′) (z. B. optisch-aktivem Quarz) gefüllte Säule schicken, wobei sich Adsorbate (R,R′) und (S,R′) als *physikalische* „Verbindungen“ bilden. Als Diastereomere sind sie verschieden stabil und durchwandern deshalb die Säule unterschiedlich rasch („*chromatographische Racematspaltung*“). Weitere Trennmethoden für racemische Gemische (R,S) beruhen auf der unterschiedlich raschen Bildung von (R,R′) und (S,R′) aus (R,S) und (R′) („*kinetische und biochemische Racematspaltung*“, vgl. S. 415). Schließlich lässt sich in wenigen Fällen das auskristallisierte Racemat dann durch Kristallauslese trennen („*mechanische Racematspaltung*“), wenn die intermolekularen Kräfte zwischen Enantiomeren gleicher Konfiguration größer als die zwischen Enantiomeren ungleicher Konfiguration sind, sodass beim Auskristallisieren des gelösten Racemats (R,S) grobe *Gemische* bzw. feine *Konglomerate* aus Kristallen bzw. Kristalliten der reinen Enantiomeren (···RRR···) und (···SSS···) entstehen. Häufig bilden sich allerdings beim Auskristallisieren der Racemate (R,S) – als Folge stärkerer intermolekularer Bindungen zwischen (R) und (S) – molekulare Mischkristalle (*feste Racemate*) (···RSRSRS···) beider Enantiomeren. Die festen Racemate stellen Diastereomere zu den festen Konglomeraten dar und haben aus diesem Grunde andere Eigenschaften (Löslichkeiten, Schmelzpunkte) als letztere.

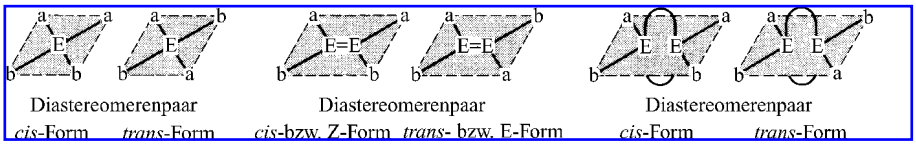
4.1.2 Diastereomerie

Bei Vorliegen von „*Diastereomerie*“ („*geometrischer Isomerie*“) unterscheiden sich isomere Moleküle bei gleichem Verknüpfungsprinzip ihrer Atome in der räumlichen (geometrischen) Anordnung von zwei oder mehr Atomen bzw. Atomgruppen an einem Atomzentrum bzw. einem Atomgerüst (vgl. S. 325). Diastereomere (geometrische Isomere) weisen also anders als die Enantiomeren (S. 406), welche gleiche geometrische Molekülgestalt (gleiche Atomabstände) und mithin gleiche skalare Eigenschaften besitzen, verschiedene innermolekulare Atomabstände auf. Als Folge hiervon verhalten sie sich auch in allen skalaren Eigenschaften unterschiedlich.

Ähnlich wie im Falle der Enantiomeren existieren im Falle der Diastereomeren Isomere, die hinsichtlich ihrer Isomerisierung unter Normalbedingungen stabil oder labil sind. Nachfolgend seien zunächst erstere (Konfigurationsisomere), dann letztere (Konformationsisomere) besprochen.

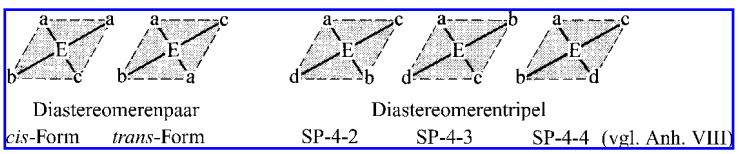
Isomere mit diastereomeren Konfigurationen

Ein wichtiger Spezialfall von Diastereomerie ist die ***cis-trans*-Isomerie**[48]. Man beobachtet sie u. a. bei *Komplexen* Ea_2b_2, bei *ungesättigten Molekülen* abE═Eab oder bei *cyclischen Verbindungen* abE⁀Eab, in welchem ein Zentrum aus einem Atom E, einer starren, doppelt gebundenen Atomgruppe E═E oder einem cyclischen Atomgerüst E_n mit *zwei Paaren von Atomen oder Atomgruppen umgeben* ist, wobei die Paare an benachbarten oder entgegengesetzten Ecken eines planaren – oder näherungsweise planaren – Vierecks *cis*- oder *trans-ständig* (Z- oder E-ständig)[48] *angeordnet* sind (ein Substituentenpaar kann auch ein Paar freier Elektronenpaare sein):



Beispiele für *cis-trans*-isomere Komplexe bilden etwa *cis*- und *trans*-Diammindichlorplatin(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (S. 1343) oder *cis*- und *trans*-Diammindinitropalladium(II) $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, Beispiele für *cis-trans*-isomere ungesättigte Verbindungen *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorethylen ClHC═CHCl, *cis*- und *trans*-1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilen *t*BuMes Si═SiMes*t*Bu (S. 998) oder *cis*- und *trans*-Diazen HN̈═N̈H (S. 688), Beispiele für *cis*- und *trans*-isomere cyclische Verbindungen *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorcyclobutan $\dot{C}H_2$—CHCl—CHCl—$\dot{C}H_2$, *cis*- und *trans*-1,3-Dichlorcyclobutan $\dot{C}H_2$—CHCl—CH_2—$\dot{C}$HCl oder *cis*- und *trans*-1-Ethyl-2,3-diphenylcyclotriphosphan $\dot{P}$Et—PPh—$\dot{P}$Ph.

Ähnlich wie von Komplexen Ea_2b_2 bzw. $E_2a_2b_2$ existieren auch von planar gebauten Molekülen Ea_2bc bzw. E_2a_2bc geometrische Isomere mit *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen a, während planar-strukturierte Substanzen des Typs Ea_3b bzw. E_2a_3b naturgemäß keine Diastereomeren bilden und von planaren Verbindungen des Typs Eabcd sogar drei stereoisomere Formen möglich sind, in welchen die Reste b, c und d der Reihe nach gegenüber von a lokalisiert sind (letztere Diastereomere stellen keine Beispiele der *cis-trans*-, sondern Beispiele eines anderen Falls von geometrischer Isomerie dar):



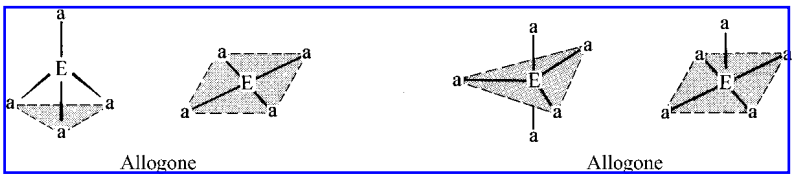
Auch bei Komplexen mit *höher als 4fach koordinierten* Zentralatomen treten geometrische Isomere (neben Spiegelbildisomeren) auf. Z. B. bilden oktaedrische Komplexe des Typs Ea_2b_4 bzw. Ea_3b_3 jeweils zwei Diastereomere mit *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen a in ersterem sowie *mer*- und *fac*-ständigen Gruppen in letzterem Falle[48] (für Einzelheiten vgl. S. 1343). Die *Zahl der geometrischen Isomeren* hängt hierbei von der Koordinationszahl und der Koordinationsgeometrie des Komplexzentrums sowie von der Anzahl unterschiedlicher (ein- oder mehrzähniger) Liganden ab. Darüber hinaus wächst die Zahl möglicher Diastereomerer naturgemäß mit der Zahl *n* der „diastereomeren" Isomeriezentren (bei *cis-trans*-isomeren Zentren auf 2^n).

Eine weitere Ursache der Diastereomerie kann die Anwesenheit *mehrerer Chiralitätszentren* sein (**„Diastereo-Isomerie"** im engeren Sinne). Einzelheiten hierzu wurden bereits auf S. 411 besprochen.

Außer Diastereomeren, die sich wie die Isomeren mit *cis-trans*-Ligandenanordnung oder mehreren Chiralitätszentren bei *gleicher Koordinationsgeometrie* der Isomeren durch die räumliche Verteilung *unterschiedlicher Liganden* unterscheiden, beobachtet man schließlich in seltenen Fällen auch geometrische Isomere mit *unterschiedlicher Koordinationsgeometrie gleicher Liganden* (**Allogon-Isomerie**[48]). So können etwa Komplexe Ea_n mit der Koordinationszahl 4

[48] cis (lat.) = diesseits; *trans* (lat.) = jenseits; Z von zusammen; E von entgegengesetzt; *fac*ies (lat.) = Gesicht; *meri*donalis (lat.) = Nord-Süd-Richtung; allos (griech.) = anderer; goni (griech.) = Winkel; *syn* (griech.) = zusammen; *anti* (griech.) = gegenüber; incline (engl.) = Neigung; peri (pers.) = strebend; *gauche* (franz.) = schief; eclipsed (engl.) = verdeckt; staggered (engl.) = gestaffelt.

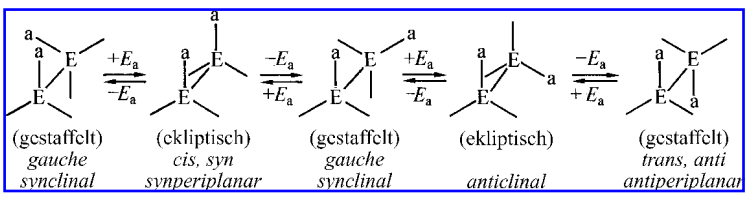
bzw. 5 des Zentralelements *tetraedrisch* und *quadratisch* bzw. *trigonal-bipyramidal* und *quadratisch-pyramidal* strukturiert sein:



Allogone Ea_4 mit vier gleichen, tetraedrisch oder quadratisch angeordneten Gruppen sind bisher unbekannt. Es existiert aber kristallines Bis(benzyldiphenylphosphan)-dibromonickel(II) $[NiBr_2(PBzPh_2)_2]$ in einer roten, diamagnetischen Form mit *trans*-konfiguriertem quadratisch-planarem Nickel und einer grünen, paramagnetischen Form mit tetraedrischem Nickel. Auch ist $[Co(NCS)_2(PEt_3)_2]$ in fester Phase quadratisch, in der Lösungsphase tetraedrisch konfiguriert. Beispiele für Allogone Ea_5 mit fünf gleichen Gruppen a bietet Pentaphenylantimon $SbPh_5$, das in Form von kristallinem $SbPh_5 \cdot {}^1/_2 C_6H_{12}$ (C_6H_{12} = Cyclohexan) trigonal-bipyramidal, in solvensfreier Form quadratisch-pyramidal gebaut ist.

Isomere mit diastereomeren Konformationen

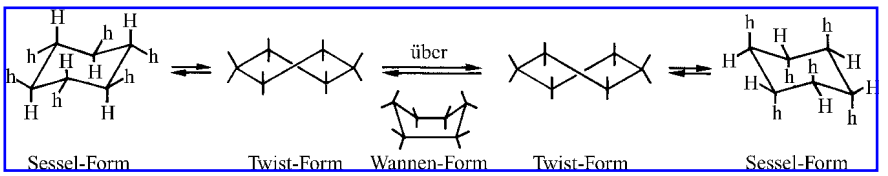
In der Regel sind die Aktivierungsbarrieren für eine *cis-trans*-Isomerisierung von Molekülen $\gtrless$E=E$\lessgtr$ durch Rotation der in einer Molekülebene angeordneten Teile $\gtrless$E um die zentrale EE-*Doppelbindung* so hoch, dass sich die betreffenden *cis-trans*-Isomeren wie etwa ClHC=CClH, RR′Si=SiRR′, FN̈=N̈F, RP̈=P̈R unter Normalbedingungen isolieren lassen. Diastereomere acyclischer Moleküle mit zentraler Doppelbindung stellen somit im Sinne des auf S. 325 Besprochenen *Konfigurationsisomere* dar. Demgegenüber kommen Molekülen $\gtrless$E—E$\lessgtr$ mit zentraler EE-*Einfachbindung* wie etwa $ClH_2C—CClH_2$, $MeH_2Si—SiMeH_2$, $H_2N̈—N̈H_2$, $HÖ—ÖH$ kleine Aktivierungsbarrieren für den Übergang einer energetisch günstigen gestaffelten Rotationsstellung in die nächste gestaffelte Rotationsstellung zu (in der energiearmen *gestaffelten* („*staggered*") Stellung stehen die nach außen gerichteten Bindungen der zentralen Atome E auf „Lücke", in der energiereicheren *ekliptischen* Stellung auf „Deckung"; vgl.[48] bezüglich nachfolgender Bezeichnungen):



Im Falle von Molekülen $ab_2E—Eab_2$ oder abcE—Eabc lassen sich deshalb meist keine Rotationsisomere (**„Rotamere"**) mit *gauche*- oder *trans*-Stellung der Gruppen a in Substanz isolieren (vgl. erste, dritte und fünfte Formel in obiger Reihe; Rotamere mit ekliptischer Anordnung der Substituenten – vgl. zweite und vierte Formel – veranschaulichen Rotationsübergangszustände). Diastereomere Moleküle mit zentraler Einfachbindung stellen hiernach *Konformationsisomere* dar (Näheres vgl. S. 678).

Vergleichsweise einfach liegen die Verhältnisse diastereomerer Konformationen im Falle cyclischer Moleküle mit einem E_n-Ringgerüst (n = Zahl der Ringglieder), da dann die Konformationen der einzelnen Elementatome E nicht mehr unabhängig voneinander sind. Als Beispiel seien die Konformationen des Cyclohexans C_6H_{12} besprochen (vergleichbare Verhältnisse findet man für Cyclohexasilan Si_6H_{12}, S. 937). Der energieärmste Zustand dieser Ringverbindung mit einer an einen „Sessel" erinnernden Konformation ist durch eine maximale Anzahl gestaffelter Bindungsanordnungen charakterisiert. Der „*Sessel-Form*" kommt hohe Symmetrie zu (Punktgruppe $D_{3d} \equiv S_{6v}$; vgl. S. 182): alle 6 Kohlenstoffatome sind äquivalent; ebenso bilden die 6 axial (in Richtung der Hauptachse) sowie die 6 äquatorial (horizontal zur Hauptachse) angeordneten Wasserstoffatome jeweils einen Atomsatz (in nachfolgendem Formelschema werden die

beiden Wasserstoffatomsätze durch die Symbole H und h voneinander unterschieden). Ca. 21 kJ/mol energiereicher als die Sessel-Konformation ist die Twist-Konformation der Cyclohexane (D_2-Symmetrie). Die zur Bildung der „*Twist-Form*" aus der Sessel-Form benötigte Aktivierungsenergie von ca. 40 kJ/mol genügt bei weitem nicht für eine Isolierung der beiden Konformeren unter Normalbedingungen; die Isomeren stehen demgemäß bei Raumtemperatur im Gleichgewicht, das zudem zu 99.9 % auf der Seite der Sessel-Form liegt. Die Twist-Form vermag sich ihrerseits sehr leicht in andere Twist-Formen umzuwandeln (Aktivierungsbarriere: 6 kJ/mol; Konformation der Übergangsstufe: „*Wannen-Form*" mit C_{2v}-Symmetrie). Auch können sich die Twist-Formen in zwei verschiedene Sessel-Formen zurückverwandeln (Aktivierungsenergie ca. 19 kJ/mol), die sich allerdings nur in der axialen bzw. äquatorialen Stellung der beiden Wasserstoffatomsätze H und h unterscheiden.



Die beiden möglichen Sessel-Formen des Cyclohexans $C_6h_6H_6$ mit axial angeordneten Atomen h oder H und äquatorial angeordneten Atomen H oder h werden nach Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Substituenten (z. B. Cl, CH_3) unterscheidbar: es sind nunmehr Sessel-Konformere mit einer axial bzw. äquatorial gebundenen Gruppe denkbar, die sich allerdings – wegen der kleinen Umwandlungsbarriere – wiederum nicht isolieren lassen (im Falle von Methylcyclohexan liegen ca. 90 % $C_6H_{11}(CH_3)_{\text{äquatorial}}$ im Gleichgewicht mit ca. 10 % $C_6H_{11}(CH_3)_{\text{axial}}$).

4.2 Stereochemische Dynamik[42]

Während sich die *Stereoisomerie* (stereochemische Isomerie) mit Fragen des *stereochemischen Baus* und der *physikalischen Eigenschaften* konstitutionsgleicher Moleküle auseinandersetzt (S. 406), befasst sich die *Stereodynamik* (stereochemische Dynamik) mit den *chemischen Eigenschaften* der betreffenden Konfigurations- bzw. Konformationsisomeren, d. h. (i) mit dem stereochemischen Verlauf der Bildung sowie Umwandlung von Stereoisomeren und (ii) mit der Stereochemie hierbei auftretender Reaktionszwischenstufen und Übergangszuständen. Gute Kenntnisse der stereochemischen Dynamik sind unerlässlich für die *Aufklärung von Reaktionsmechanismen* und die *Planung* „*stereoselektiver*" („*diastereoselektiver*", „*enantioselektiver*") Synthesen, d. h. solcher Reaktionen, bei denen eines von zwei oder mehr möglichen stereoisomeren Produkten vor anderen bevorzugt gebildet wird (entsteht es ausschließlich, so spricht man von „*stereospezifischen*", d. h. „*diastereospezifischen*", „*enantiospezifischen*" Reaktionen).

Nachfolgend sei kurz auf „enantioselektive Reaktionen" sowie auf die „Stereochemie chemischer Reaktionen" eingegangen.

4.2.1 Enantioselektive Reaktionen

Sowohl in der makroskopischen Umwelt als auch mikroskopischen Molekülwelt der Lebewesen trifft man bei Wachstums- und anderen Prozessen auf die **Erscheinung der Enantioselektivität**. So winden sich etwa wachsende Schneckenhäuser fast ausschließlich im Uhrzeigersinn, wachsende Hopfenpflanzen einheitlich im Gegenuhrzeigersinn[49]. Auch wird von den beiden spiegelbildlichen Formen des Alanins $^{\star}CH(CH_3)(NH_2)(COOH)$ enantiospezifisch nur die rechtsdrehende (D)- bzw. nur die linksdrehende (L)-Form für das Körpereiweiß aus achiralen Vorstufen gebildet. In analoger Weise sind die anderen rund 20 Aminosäuren $^{\star}CHR(NH_2)(COOH)$ im Eiweiß einheitlich (L)-, die pflanzlichen und tierischen Zucker $C_nH_{2n}O_n$ einheitlich (D)-konfiguriert usw. Stereospezifität ist allerdings nicht nur charakteristisch für die *Bildung*, sondern auch für die *Wirkung* von Stoffen in biologischen Systemen (z. B. für deren Ge-

[49] Aus einer Speisenkarte (1994) des Landgasthofs Haneis in Hermes (Frankenwald): „Hausgemachte, links gerollte Rindsroulade".

schmack, Geruch, Nährwert, Giftigkeit usw.). So unterscheiden sich etwa die (D)-Formen der Aminosäuren *CHR(NH_2)(COOH) von den im Eiweiß vorkommenden süßen bis würzigen (L)-Formen durch ihren bitteren Geschmack (Verwendung von (L)-(+)-Glutaminsäure (R = CH_2CH_2COOH) als Geschmacksverstärker in Suppenkonzentraten). Auch besitzt von den beiden spiegelbildisomeren Aminosäuren Lysin (R = $CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$) nur die rechtsdrehende (L)-Form Nährwert für Mensch und Tier (bei Zugabe eines racemischen Lysin-Gemischs zum Maisfutter zwecks Nährwerterhöhung wird nur essentielles (L)-Lysin aufgenommen; (D)-Lysin, also die Hälfte des Futterzusatzes, verlässt den Tierkörper – in Ressourcen verschwendender und Umwelt belastender Weise – wieder unverändert). Unterschiedliche Folgen zeigen schließlich die enantiomeren Formen von Contergan (Thalidomid), bei dessen Einnahme die rechtsdrehende (R)-Form beruhigend wirkt, während die linksdrehende (S)-Form zu Mißbildungen der Nachkömmlinge führen kann.

Wie die wenigen Beispiele lehren, müssen „künstlich" für biologische Systeme synthetisierte Produkte (z. B. Nahrungs- sowie Futtermittelzusätze, Pharmaka, Schädlings- sowie Unkrautbekämpfungsmittel) in hohem Maße enantiomerenrein („*optisch rein*") sein, sofern man von ihnen maximale Wirkung in vorgegebenen Richtungen fordert. Zur **Synthese optischer Antipoden** verfährt man in der Regel so, dass man ein prochirales Zentrum (S. 409) geeigneter Edukte durch chemische Operationen in ein chirales Zentrum der gewünschten Produkte überführt. Arbeitet man hierbei *unter achiralen Bedingungen*, so bilden sich als Folge einer nicht-enantioselektiven Synthese Racemate, die dann nach den auf S. 411 besprochenen Methoden in optische Antipoden aufgespalten werden müssen. Da das gewünschte „richtige" Enantiomere nur zu 50 % im Racemat enthalten ist, und zudem für dessen Abtrennung chirale Hilfstoffe in meist äquivalenten Mengen benötigt werden (S. 411), ist dieses Verfahren aufwendig und gegebenenfalls unwirtschaftlich.

Wandelt man andererseits prochirale Edukte *unter chiralen Bedingungen* in Produkte um (**asymmetrische oder enantioselektive Synthese**), so kann die eingebrachte Links- oder Rechtsinformation zur bevorzugten Bildung eines von zwei Produkten führen[50]. Chiraler Informationsträger ist etwa die chirale chemische und physikalische Umgebung, falls man prochirale Edukte in chiralen Solvenzien oder unter dem Einfluss polarisierten Lichts zu chiralen Produkten umsetzt. Der – noch in Dunkel gehüllte – *Ursprung optischer Aktivität in Biosystemen* geht möglicherweise auf eine derartige enantioselektive Photosynthese optisch aktiver Substanzen durch das von der Meeresoberfläche reflektierte und im Erdmagnetfeld zirkular-polarisierte Sonnenlicht zurück. Als chirale Informationsträger kommen des weiteren chirale Substituenten in den Reaktionspartnern der enantioselektiven Synthese in Betracht (vgl. die in Anm.[47] besprochene Chlorierung von 2-Chlorbutan sowie Anm.[51]) oder auch chirale Reaktionskatalysatoren. Insbesondere letzteres Verfahren (**asymmetrische oder enantioselektive Katalyse**) arbeitet – falls ein optimal wirkender Katalysator aufgefunden wurde – sehr wirtschaftlich: die chirale Information wird vervielfacht, sodass – anders als bei den besprochenen Verfahren – nur geringe Mengen des (meist teuren) chiralen Informationsträgers benötigt werden.

In der Tat nutzen „natürliche" Biosysteme ausschließlich enantioselektive Katalysen, wobei Biokatalysatoren („*Enzyme*") in der Regel sogar enantiospezifisch arbeiten und die ausschließliche Bildung nur eines Antipoden bewirken. Als Beispiele „künstlich" durchgeführter enantioselektiver Katalysen sei die Hydrierung von Acetylaminoacrylsäure $CH_2{=}C(NHAc)(COOH)$ mit H_2 in Anwesenheit von Rhodium(I)-Komplexen als Hydrierungskatalysatoren genannt. Letztere tragen die chirale Information in geeigneten Phosphanliganden *Pabc und steuern – je nach Phosphantyp – die Hydrierung bevorzugt in Richtung von (R)- oder (S)-N-Acetylalanin *$CH(CH_3)(NHAc)(COOH)$ (optische Ausbeuten bis zu 98 %; vgl.

[50] Unter **optischer Ausbeute** („*optischer Reinheit*", „*optischer Induktion*") versteht man den prozentualen Überschuss eines Enantiomeren über den racemischen Anteil hinaus, bezogen auf das – vielfach nur mit kleiner Reaktionsausbeute gebildete – Enantiomerengemisch als Ganzes. Bildet sich also (+)- und (−)-Enantiomeres in 30 %iger Gesamtausbeute und beträgt das Enantiomerenverhältnis 80 : 20, so ist die optische Ausbeute des (+)-Enantiomeren 60 %.

[51] Häufig verlaufen katalytisch ausgelöste Aufbaureaktionen des Typs $(n+1)CHR{=}CH_2 + Kat \rightarrow Kat{-}{*}CHR{-}CH_2 + nCHR{=}CH_2^{\cdot} \rightarrow Kat{-}{*}CHR{-}CH_2(-{*}CHR{-}CH_2-)_n$ stereoselektiv (**stereoreguläre Polymerisation**). Die Polymeren enthalten dann – abhängig von den Reaktionsbedingungen – gleichartig (R)- oder (S)- konfigurierte C-Atome („*isotaktische Polymere*") oder alternierend (R)- und (S)-konfigurierte C-Atome („*syndiotaktische Polymere*"). Die **stereoirreguläre Polymerisation** liefert demgegenüber statt „taktischen" so genannte „*ataktische*" bzw. „*heterotaktische Polymere*" mit ungeordnet konfigurierten C-Atomen. Taktische Polymere sind häufig gut zu Fasern verspinnbar und weisen höhere Schmelzpunkte, Formbeständigkeiten, Wärmeleitfähigkeiten, Dichten, Unlöslichkeiten, Kristallisationsneigungen auf als die nicht verspinnbaren, meist weichen bis gummiartigen ataktischen Polymeren. Das in der Natur gebildet Polyisopropen ($-CH_2-CMe{=}CH-CH_2-$) weist etwa je nach Herkunft all-*cis*-Konfiguration („*Kautschuk*") oder all-*trans*-Konfiguration („*Guttapercha*") auf. Ersteres Produkt ist ausgesprochen elastisch und findet in Autoreifen Verwendung. Letzteres Produkt ist weich, flexibel, plastisch verformbar.

hierzu Hydrierung von BrClC═O, Anm.[47]). In analoger Weise wird die Aminosäure (L)-Dopa $^{\star}CH(CH_2R)(NH_2)(COOH)$ (R = 3,4-Dihydroxyphenyl), ein Pharmakon gegen die Schüttellähmung (Parkinson'sche Krankheit), optisch rein durch Hydrierung entsprechend substituierter Vorstufen in mehreren hundert Jahrestonnen gewonnen.

4.2.2 Stereochemie chemischer Reaktionen

Werden im Falle optisch aktiver Moleküle während einer chemischen Reaktion – d. h. einer Isomerisierung (S. 382), Dissoziation und Assoziation (S. 384) bzw. Substitution (S. 389) – Bindungen am Chiralitätszentrum getrennt und neu geknüpft, so kann dies entweder *stereospezifisch* unter Konfigurationserhalt (**Retention**) sowie Konfigurationsumkehr (**Inversion**) oder *stereounspezifisch* unter gleichzeitiger Konfigurationsumkehr und -erhaltung (**Racemisierung**) erfolgen (vgl. S. 401). Die optische Aktivität bleibt in ersteren beiden Fällen bestehen und geht in letzterem Falle teilweise bis vollständig verloren. Da der Mechanismus einer Umsetzung den stereochemischen Reaktionsablauf bestimmt, liefern umgekehrt Untersuchungen der Reaktionsstereochemie (z. B. Studien der Beziehung zwischen Substitutionsgeschwindigkeit und Änderungen der optischen Aktivität) wertvolle Einblicke in den Mechanismus der betreffenden Umsetzungen.

Es seien zunächst assoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen (**S_N2-Reaktionen**) an tetraedrischen Zentren E von Substraten R_3EX als Beispiele betrachtet. Sie verlaufen im Sinne der Ausführungen auf S. 400 in der Regel stereospezifisch *unter Inversion* der R_3E-Gruppen. Ist E zugleich ein Chiralitätszentrum, setzt man also Substrate des Typs abcEX wie RR′HEX oder RHDEX ein, dann stellt das Substitutionsprodukt – bei identischer ein- und austretender Gruppe (Nu = X) – ein *Spiegelbildisomeres* (*Enantiomeres, optisches Isomeres*) des Edukts dar. Sind die reagierenden Gruppen Nu und X unterschiedlich, so weisen die nicht reagierenden Gruppen a, b, c im Edukt und Produkt unterschiedliche Konfiguration auf. Die bei Substitutionen des Typs: $Nu^- + abcEX \rightarrow NuEcba + X^-$ anhand von Änderungen des optischen Drehwerts verfolgbare Konfigurationsumkehr (Nu ≠ X) bzw. Racemisierung (Nu = X) deutet infolgedessen umgekehrt auf einen Inversionsmechanismus (auf Walden'sche Umkehr)[46]. Ist hierbei das Nucleophil Nu radioaktiv, das Nucleofug X = Nu nicht radioaktiv, dann verliert das Substrat seine optische Aktivität doppelt so rasch wie es radioaktiv wird.

Erfolgen andererseits S_N2-Reaktionen stereospezifisch *unter Retention* (vgl. S. 400), dann kommt den Produkten die *gleiche Konfiguration* wie den Edukten zu. Allerdings stellt ein Konfigurationserhalt bei S_N2-Reaktionen kein ausreichendes Kriterium für das Vorliegen eines Rententionsmechanismus dar. Bildet sich nämlich das Substitutionsendprodukt aus einem optisch aktiven Edukt durch zwei hintereinander geschaltete assoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen auf dem Wege über ein Substitutionszwischenprodukt, so bleibt die Substratkonfiguration insgesamt erhalten, falls beide Reaktionsschritte stereospezifisch unter Inversion des Substitutionszentrums ablaufen. Beispiele hierfür bieten etwa Substitutionen mit *Nachbargruppenbetätigung* (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie) oder Substitutionen, die durch ein Hilfsnucleophil Y^- *katalysiert* sind: $R_3EX + Y^- + Nu^- \rightarrow R_3EY + X^- + Nu^- \rightarrow R_3ENu + X^- + Y^-$ (S. 399).

Dissoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen (**S_N1-Reaktionen**) erfolgen an tetraedrischen Zentren E von Substraten R_3EX, wie besprochen (S. 401), mehr oder weniger stereounspezifisch unter Retention und Inversion der R_3E-Gruppen, wobei der Inversionsanteil meist größer als der Retentionsanteil ist. Dementsprechend fallen die Substitutionsprodukte meist als Racemate mit überschüssigen Anteilen an Inversionsprodukten an, sofern optisch aktive Edukte abcEX eingesetzt wurden.

Im Grenzfall entstehen durch S_N1-Reaktion stereospezifisch ausschließlich Inversionsprodukte. Bilden sich letztere – wie bei Vorliegen von *Nachbargruppenbetätigung* möglich – über zwei derartige S_N1-Teilreaktionen, so erhält man stereospezifisch ausschließlich Retentionsprodukte. Die Beobachtung einer Racemisierung bei nucleophilen Substitutionen stellt übrigens kein hinreichendes Kriterium für einen S_N1-Mechanismus dar, da racemische Produktgemische auch durch hintereinander geschaltete S_N2-Reaktionen entstehen, falls optisch inaktive (spiegelsymmetrische) Zwischenprodukte durchlaufen werden.

Kapitel XI

Die Gruppe der Edelgase[1]

Unter der Bezeichnung **„Edelgase“** fasst man die in der 0. bzw. 18. Gruppe (0. bzw. VIII. Hauptgruppe) des Periodensystems enthaltenen 6 gasförmigen chemisch außerordentlich reaktionsträgen Elemente *Helium* (He), *Neon* (Ne), *Argon* (Ar), *Krypton* (Kr), *Xenon* (Xe) und *Radon* (Rn) zusammen[2, 3]. Bezüglich *Eka-Radon* (Eka-Rn; Element 118) vgl. S. 1977.

1 Die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon

Vorkommen

Die **Luft** weist nach unseren heutigen Kenntnissen folgende Mengen an *Edelgasen* auf (vgl. Tab. 58 auf S. 515).

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Vol.-%	0.0005240	0.001818	0.9340	0.000114	0.0000087	6×10^{-18}
Gew.-%	0.0000724	0.001267	1.2880	0.000330	0.000039	4.6×10^{-17}

Ein größerer Hörsaal von beispielsweise 20 m Länge, 25 m Breite und 10 m Höhe (5000 m^3) enthält danach rund 23 Liter Helium, 80 Liter Neon, 47000 Liter Argon, 5 Liter Krypton, $^1/_2$ Liter Xenon und einige zehnmilliardstel Liter Radon von Atmosphärendruck. Argon ist also keineswegs ein seltenes Element.

---

[1] **Literatur.** A. H. Cockett, K. C. Smith: „*The Monoatomic Gases: Physical Properties and Production*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 139–211; Gmelin: „*Noble Gases*“, System-Nr. **1**, bisher 2 Bände; Ullmann (5. Aufl.): „*Noble Gases*“, **A 17** (1991) 485–539. Vgl. Anm.[5].

[2] Der **Name** „*Edelgase*“ leitet sich in Anlehnung an die chemisch widerstandsfähigen „*Edelmetalle*“ von ihrer Reaktionsträgheit ab. Im Französischen ist der Name „*gaz rare*“ (seltenes Gas) gebräuchlicher als der Name „*gaz noble*“ (edles Gas), im Englischen umgekehrt der Name „*noble gas*“ gebräuchlicher als der Name „*rare gas*“; *helios* (griech.) = Sonne; *neos* (griech.) = neu; *argos* (griech.) = träge; *kryptos* (griech.) = verborgen; *xenos* (griech.) = fremd; *radius* (griech.) = Strahl.

[3] **Geschichtliches.** Der englische Privatgelehrte Henry Cavendish (1731–1810) ließ im Jahre 1785 durch ein über Seifenlauge (NaOH) abgesperrtes Gemisch von Luft und Sauerstoff elektrische Funken schlagen, wodurch sich – nach heutigen Kenntnissen – NO_2 bildete, das von der Lauge absorbiert wird. Nach Konstantwerden des – während des Versuches abnehmenden – Gasvolumens und Entfernen des restlichen Sauerstoffs mit Hilfe eines Absorptionsmittels blieb schließlich eine winzige Gasblase zurück, welche (wie wir heute wissen) die – von Cavendish nicht als solche erkannten – **Edelgase** enthielt. Die eigentliche Entdeckung der Edelgase wird dem englischen Physiker Lord John Rayleigh (1842–1919) zuerkannt, dem 1894 auffiel, dass der aus Luft isolierte Stickstoff schwerer als der aus Verbindungen erhaltene ist (1.2567 g/l gegenüber 1.2505 g/l bei 0 °C und 1 atm). Er schloss daraus, dass Luft noch schwerere inerte Gase enthalte, die er dann zusammen mit dem englischen Physikochemiker William Ramsay (1852–1916) als **Rohargon** isolierte. 1895 gelang es W. Ramsay und (unabhängig) P. T. Cleve ein von W. F. Hillebrand 1890 beim Auflösen von Uranmineralien in Säuren freigesetztes inertes Gas ebenfalls als Edelgas zu identifizieren. Seine Spektrallinien stimmten mit – ca. 30 Jahre zuvor von dem Astronomen P. J. C. Janssen und (unabhängig) J. N. Lockyer entdeckten – Linien eines im Sonnenspektrum aufgefundenen und als **Helium** bezeichneten Stoffs überein. Durch fraktionierende Destillation des Rohargons nach dem 1895 von Carl von Linde in Deutschland erfundenen und in England von William Hampson 1896 nachvollzogene Verfahren der Luftverflüssigung gelang Ramsay 1898 die Gasauftrennung in **Neon**, **Argon**, **Krypton** und **Xenon**. Später (1900) fanden der deutsche Forscher F. E. Dorn und die englischen Forscher E. Rutherford sowie F. Soddy das **Radon** als Produkt radioaktiver Zerfallsprozesse.

Im Weltall, das zu rund 9 Atom-% aus *Helium* besteht, ist Helium nach dem Wasserstoff (rund 90 Atom-%) das häufigste Element. Da das leichte Helium vom Gravitationsfeld der Erde nicht zurückgehalten wird, ging alles ursprünglich vorhandene Helium der Erde verloren. Die geringen, in der Atmosphäre vorzufindenden Mengen an $^{4}_{2}$He entstammen wie die des Argons $^{40}_{18}$Ar radioaktiven Zerfallsreaktionen: α-Zerfall von $^{232}_{90}$Th, $^{235,238}_{92}$U im Falle von He, β-Zerfall von $^{40}_{19}$K im Falle von Ar (s. dort). Demgemäß findet sich Helium außer in der Luft auch in zahlreichen **Erdgasen**. In Europa lohnt sich bisher die Heliumgewinnung aus solchen Gasen nicht, da die heliumreicheren Erdgasquellen zu wenig ergiebig, die ergiebigeren Erdgasquellen zu heliumarm (0.01 bis 0.1 % Helium) sind. Wohl aber finden sich in den Vereinigten Staaten von Amerika ergiebige Gasquellen mit 1 bis 8 % Helium neben stark wechselnden Mengen von Stickstoff (12–80 %), welche die Gewinnung von mehreren hunderttausend Kubikmetern Helium je Jahr ermöglichen. Auch in **radioaktiven Mineralien** (z. B. in uran- und thoriumhaltigen Sediment- und Eruptivgesteinen) findet sich das Helium als eines der Reaktionsprodukte des radioaktiven α-Zerfalls. Beim Pulvern, Erhitzen oder Auflösen dieser Mineralien in Säuren entweicht das eingeschlossene („*okkludierte*“) Gas.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich in der Erdatmosphäre vorkommendes* Helium besteht zu 99.99986 % aus dem Isotop $^{4}_{2}$He und zu 0.00014 % aus dem Isotop $^{3}_{2}$He. Neon setzt sich aus 3 Isotopen ($^{20}_{10}$Ne, $^{21}_{10}$Ne, $^{22}_{10}$Ne im Verhältnis 90.48 : 0.27 : 9.25) zusammen, Argon ebenfalls aus 3 Isotopen ($^{36}_{18}$Ar, $^{38}_{18}$Ar, $^{40}_{18}$Ar im Verhältnis 0.34 : 0.06 : 99.60), Krypton aus 6 Isotopen ($^{78}_{36}$Kr, $^{80}_{36}$Kr, $^{82}_{36}$Kr, $^{83}_{36}$Kr, $^{84}_{36}$Kr, $^{86}_{36}$Kr im Verhältnis 0.3 : 2.3 : 11.6 : 11.5 : 57.0 : 17.3) und Xenon aus 9 Isotopen ($^{124}_{54}$Xe, $^{126}_{54}$Xe, $^{128}_{54}$Xe, $^{129}_{54}$Xe, $^{130}_{54}$Xe, $^{131}_{54}$Xe, $^{132}_{54}$Xe, $^{134}_{54}$Xe, $^{136}_{54}$Xe im Verhältnis 0.1 : 0.1 : 1.9 : 26.4 : 4.1 : 21.2 : 26.9 : 10.4 : 8.9). Von Radon (Ordnungszahl 86) kennt man bis jetzt 32 Isotope mit Massenzahlen 199–226 (je zwei Kernisomere der Massenzahlen 199, 201, 203, 214; längstlebiges Isotop $^{222}_{86}$Rn, α-Strahler; $\tau_{1/2} = 3.825$ d). Unter ihnen kommen $^{219}_{86}$Rn, $^{220}_{86}$Rn und $^{222}_{86}$Rn in Spuren auch natürlich vor. Für den *NMR-spektroskopischen Nachweis* eignen sich die Nuklide $^{3}_{2}$He, $^{21}_{10}$Ne, $^{83}_{36}$Kr, $^{129,131}_{54}$Xe, für *Indikatorzwecke* $^{3}_{2}$He und $^{222}_{86}$Rn sowie die *künstlich erzeugten* Nuklide $^{85}_{36}$Kr (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 10.76$ a), $^{127}_{54}$Xe (Zerfall unter Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 36.4$ d) und $^{132}_{36}$Xe (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 5.270$ d). $^{132}_{36}$Xe und $^{222}_{86}$Rn finden darüber hinaus Verwendung in der *Medizin*.

Gewinnung[1]

Die technische Gewinnung von **Helium** erfolgt im Allgemeinen aus amerikanischen Erdgasen. Hierbei verfährt man in der Weise, dass man aus dem Rohgas zunächst durch Druckwaschung mit Wasser und Kalkmilch das Kohlendioxid entfernt. Das so vorgereinigte Gas wird dann durch stufenweises Komprimieren und Expandieren bis auf $-205\,^{\circ}$C heruntergekühlt. Hierbei bleibt das Helium unkondensiert, und man erhält so ein über 99 %iges Helium.

Die Erzeugung von Helium im Laboratorium kann durch Erhitzen heliumhaltiger Mineralien wie Cleveit UO_2, Monazit (Ce,Th) (PO_4,SiO_4), Thorianit ThO_2 auf über 1000 °C erfolgen. 1 kg Cleveit (Monazit, Thorianit) liefert dabei 7–8 (1–2, 8–10) Liter Helium. (Bezüglich der Trennung von $^{3}_{2}$He und $^{4}_{2}$He vgl. physikalische Eigenschaften.)

Die Gewinnung von **Neon, Argon, Krypton** und **Xenon** erfolgt ausschließlich aus Luft. Hierzu muss man die übrigen Luftbestandteile, also hauptsächlich Sauerstoff und Stickstoff, entfernen. Das kann auf chemischem oder auf physikalischem Wege erfolgen. Der erste Weg wird bei der Darstellung im Laboratorium, der letztere bei der technischen Darstellung eingeschlagen.

Im Laboratorium erfolgt die Entfernung des Sauerstoffs gewöhnlich durch Überleiten der – von Kohlendioxid und Wasserdampf befreiten – Luft über glühendes Kupfer: $2\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,CuO$; den Stickstoff bindet man zweckmäßig durch Erhitzen mit Magnesium oder Calcium: $3\,Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$. Will man Sauerstoff und Stickstoff durch das gleiche Reagens beseitigen, so kann man Calciumcarbid (CaC_2) verwenden, das bei hoher Temperatur mit Sauerstoff unter Bildung von Kalk (CaO) und Kohlenstoff (C): $2\,CaC_2 + O_2 \rightarrow 2\,CaO + 4\,C$, mit Stickstoff unter Bildung von „*Kalkstickstoff*“, einem Gemisch von Calciumcyanamid ($CaCN_2$) und Kohlenstoff (C) reagiert: $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$. Das auf einem dieser Wege erhaltene Edelgasgemisch wird als „*Rohargon*“ bezeichnet, da es (vgl. Vorkommen) zu 99.8 Vol.-% aus Argon und nur zu 0.2 % (d. h. zu $^{2}/_{1000}$ seines Volumens) aus den übrigen Edelgasen besteht.

Die technische Gewinnung der Edelgase aus der Luft bedient sich der Fraktionierung verflüssigter Luft (S. 500). Entsprechend den (abgerundeten) Siedepunkten der verschiedenen Bestandteile der Luft (genauere Siedepunktswerte s. unten):

He	Ne	N_2	Ar	O_2	Kr	Xe
− 269	− 246	− 196	− 186	− 183	− 153	− 108 °C

kann man bei der Rektifikation der flüssigen Luft einen helium- und neonhaltigen Stickstoff, einen argonhaltigen Stickstoff bzw. Sauerstoff und einen krypton- und xenonhaltigen Sauerstoff abtrennen, die als Ausgangsmaterial für die Reingewinnung der einzelnen Edelgase (Kombination von physikalischen und chemischen Trennmethoden) dienen können.

Die dabei neben dem Hauptprodukt (Helium, Neon, Argon) erhältlichen Mengen an Krypton und Xenon (einige hundert m^3 pro Jahr) reichen allerdings für die Bedürfnisse der Glühlampenindustrie (S. 420) nicht aus. Zur Gewinnung größerer Mengen Krypton und Xenon bedient man sich daher zweckmäßig eines von Georges Claude beschriebenen Verfahrens, bei dem die beiden Edelgase als Hauptprodukt gewonnen werden. Es beruht darauf, dass man nicht die Gesamtmenge der Luft, sondern nur etwa $^1/_{10}$ davon verflüssigt und mit dieser Flüssigkeit aus den übrigen $^9/_{10}$ der bis nahezu an den Taupunkt abgekühlten Luft die schweren Edelgase und einen kleinen Teil des Sauerstoffs auswäscht. Die so erhaltene Lösung von Krypton und Xenon in flüssiger Luft wird dann wie vorher rektifiziert und gereinigt.

Zur Gewinnung des schwersten Edelgases, des **Radons**, lässt man eine Radiumsalzlösung etwa 4 Wochen lang in einem verschlossenen Gefäß stehen, worauf sich das dabei gebildete gasförmige Radon (vgl. natürliche Radioaktivität) nach Befreiung von dem durch Radiolyse des Wassers gebildeten H_2 und O_2 aus der Lösung auskochen oder im Vakuum abpumpen lässt.

Physikalische Eigenschaften[1]

Die Edelgase sind farb-, geschmack- und geruchlose, mit abnehmender Atommasse schwerer zu verflüssigende und zu verfestigende, einatomige Gase, deren wichtigste physikalische Eigenschaften in Tafel III zusammengefasst sind. Mit Ausnahme des Heliums (hexagonal dichteste Kugelpackung) kristallisieren sie alle mit kubisch dichtester Atompackung. Ihre Elektronenkonfigurationen, die von den im Periodensystem vorangehenden und nachfolgenden Elementen erstrebt werden, entsprechen den folgenden Anordnungen:

$_2$He 2	$_{18}$Ar 2, 8, 8	$_{54}$Xe 2, 8, 18, 18, 8
$_{10}$Ne 2, 8	$_{36}$Kr 2, 8, 18, 8	$_{86}$Rn 2, 8, 18, 32, 18, 8

Die Stabilität dieser Edelgasschalen gegenüber Abgabe und Aufnahme von Elektronen geht aus den hohen Ionisierungsenergien und den stark positiven Werten der Elektronenaffinitäten hervor (vgl. Tafel III).

Einige bemerkenswerte Eigenschaften weist das **Helium** auf. So ist der Schmelz- und Siedepunkt des Heliums der niedrigste, den man überhaupt kennt (die erstmalige Verflüssigung von Helium gelang H. Kamerlingh-Onnes im Jahre 1908). Helium kann darüber hinaus als einzige Substanz bei Atmosphärendruck nicht ausgefroren werden, sondern nur unter einem Druck von 25.5 bar. Dies beruht darauf, dass die Zunahme der Nullpunktsschwingungsenergie (s. dort) beim Übergang von flüssigem zu festem Helium größer ist als die Energie, die aufgrund der (sehr schwachen) Anziehungskräfte zwischen den Heliumatomen bei deren Einordnung in das Kristallgitter unter Normalbedingungen freigesetzt wird.

Kühlt man das beim Verflüssigen von Heliumgas zunächst entstehende so genannte „*Helium I*“, das eine vollkommen normale Flüssigkeit darstellt, unter − 270.97 °C = 2.18 K bei 1 atm Druck („λ-Punkt“) ab, so geht es in flüssiges „*Helium II*“ über, dessen Eigenschaften so ungewöhnlich sind, dass man diese Form als einen vierten Aggregatzustand der Materie, den **„superfluiden“** („*supraflüssigen*“) **Zustand**[4]

[4] **Literatur.** J. A. Allen: „*Superfluid Helium*“, Academic Press, New York 1966; J. Wilks: „*Liquid and Solid Helium*“, Clarendon Press, Oxford 1967; F. Pobell, W. C. Thomlinson: „*Helium-3 bei extrem tiefen Temperaturen: eine neue superfluide Flüssigkeit*“, Physik in unserer Zeit **4** (1973) 172–179; W. E. Keller: „*Helium-3 and Helium-4*“, Plenum Press, New York 1969; W. Braunbek: „*Aus dem Bereich der tiefsten Temperaturen*“, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 75–83.

bezeichnet hat. Helium ist die einzige Substanz, die keinen Tripelpunkt fest/flüssig/gasförmig besitzt, sondern nur einen Tripelpunkt fl. He I/fl. He II/gasf. He und einen Tripelpunkt fl. He I/fl. He II/festes He. So ist seine Viskosität um 3 Zehnerpotenzen kleiner als die von gasförmigem Wasserstoff und seine Wärmeleitfähigkeit um 3 Zehnerpotenzen größer als die von Kupfer bei Zimmertemperatur. Durch enge Kapillaren (Durchmesser $< 1/100$ mm) strömt es ohne Reibung hindurch, sodass in Sekunden mehr superfluides Helium hindurchfließt als gasförmiges Helium in Wochen.

Das Phänomen der Superfluidität tritt anders als beim Isotop $^4_2$He beim Isotop $^3_2$He erst bei extrem tiefen Temperaturen auf[4]. Man benutzt diesen Unterschied dazu, um die beiden Isotope voneinander zu trennen, indem man das $^3_2$He/$^4_2$He-Gemisch bis unter den λ-Punkt von $^4_2$He abkühlt. $^4_2$He „kriecht" dann aus dem Dewar-Gefäß heraus, während ^{3}He zurückbleibt. Die physikalischen Eigenschaften des leichteren Heliumisotops $^3_2$He weichen merklich von denen des schwereren ab:

	krit. Temp.	Sdp.	Dichte (1–3 K)
^{3}He	3.34 K	3.20 K	0.08 g/cm^3
^{4}He	5.20 K	4.21 K	0.14 g/cm^3

Beim Ausfrieren von Wasser in Gegenwart von Ar, Kr, Xe oder Rn (nicht dagegen He, Ne) bildet sich eine besondere, als **„Gashydrat"** („*Eishydrat*", „*Clathrat*") bezeichnete (kubische) Struktur des Eises, in welchem statt *vielen kleinen* Hohlräumen wie bei normalem (hexagonalem) Eis (s. dort) *wenige große* vorhanden sind, in denen die *Edelgase* entsprechend ihrem kleinen van-der-Waals-Durchmesser (Ar 3.6, Kr 3.8, Xe 4.2 Å) Platz finden und *festgehalten werden* können. Bei – selten erreichter – Besetzung aller Hohlräume ergibt sich so eine Zusammensetzung E $(H_2O)_{5.75}$ dieser „*physikalischen Verbindungen*" der Edelgase.

Verwendung

An erster Stelle sei die Nutzung der Edelgase in den **Glühlampen** erwähnt. Da Gase der Verdampfung des Glühdrahts (Wolfram: Smp. 3410 °C) entgegenwirken, und zwar umso mehr, je schwerer und komprimierter sie sind (I. Langmuir, 1913), ermöglichte ein Ersatz des Vakuums der zunächst gebräuchlichen Glühbirnen der Reihe nach durch N_2, Ar, Xe ($M_r = 28$, 40, 131) eine zur Steigerung der Ausbeute *weißen Lichts* führende Erhöhung der Fadentemperatur von 2100 °C (Vakuum) auf 2400 °C (N_2), 2430 °C (Ar), 2510 °C (Xe) (vgl. hierzu „*Halogenlampen*"). Auch erlaubte die geringere Wärmeleitfähigkeit schwererer Edelgase den Bau kleinerer Lampenkolben. Zur „Flutung" großer Flächen (z. B. Sportplätze) wurden zudem „*Hochdruck-Xenonlampen*" (100 bar) entwickelt, die mit einem Hochspannungslichtbogen arbeiten und sonnenähnliches Licht ausstrahlen (Farbtemperatur um 6000 K). Ein weiteres Anwendungsgebiet für Edelgase stellen die **Entladungsröhren** (insbesondere „*Neonröhren*") für die Lichtreklame dar, deren *farbiges Leuchten* auf die Emission angeregter Edelgasatome zurückgeht (S. 174). Man verwendet sie auch in „*Blaulichtröhren*" (Leuchtursache: angeregte Edelgas- und Hg-Atome) und „*Leuchtstoffröhren*" (Leuchtursache: durch angeregte Edelgasatome angeregte Leuchtstoffe wie Mg- oder Ca-wolframat, Cd-borat, Zn-berylliumsilicat an der Röhreninnenseite). Schließlich werden Edelgase als **Inertgase** bei „*metallurgischen Hochtemperaturprozessen*" genutzt (Hauptanwendung).

Infolge seiner Nichtbrennbarkeit eignet sich **Helium** weit besser als H_2 zur Füllung von *Luftschiffen* und *meteorologischen Ballons*. Da He bei nicht zu hohen Drücken die Zustandsgleichung der idealen Gase am besten unter allen Gasen befolgt, findet es weiterhin als Füllgas für *Gasthermometer* Verwendung, bei denen aus dem Druck einer auf konstantem Volumen gehaltenen Gasmenge auf die Temperatur geschlossen wird. Weiterhin wird He heute in der *Tieftemperaturtechnik* verwendet, und zwar insbesondere zur Abkühlung von Elektromagneten unter die „*Sprungtemperatur*", bei welcher der Ohm'sche Widerstand sprunghaft verschwindet (vgl. „*Supraleitfähigkeit*", S. 1425). Des Weiteren nutzt man He als Trägergas in der *Gaschromatographie*, als N_2-Ersatz in der Luft für *Taucher* (Vermeidung der Taucherkrankheit) und in der *Asthma-Therapie* („*Heliumluft*"), als *Schutzgas* beim elektrischen Schweißen sowie als *Kühlmittel* in Hochtemperatur-Reaktoren (s. dort). Auch verwendet man $^3_2$He für NMR-Untersuchungen z. B. in der *Medizin* zur Abbildung des Luftvolumens in der *Lunge*. **Xenon** dient in der Medizin als *Narkosemittel* („*Anästhetikum*"), **Radon** als α-Quelle (s. dort) bei der *Behandlung von Krebs*.

Chemische Eigenschaften[5]

Lange Zeit hindurch glaubte man, dass Edelgase keine Verbindungen zu bilden imstande seien. Diese Anschauung musste im Jahre 1962 revidiert werden, als es drei Arbeitskreisen – unabhängig voneinander – innerhalb von 3 Monaten gelang, *Edelgasverbindungen* zu entdecken[6]. Diese Arbeiten bildeten den Anstoß zu einem raschen weiteren Ausbau der Edelgaschemie.

Nur die schweren Edelgase (Ar), Kr, Xe, Rn bilden mit den *elektronegativeren* Elementen *isolierbare* chemische Verbindungen, wobei allein das elektronegativste Element (F) im Falle von Xe und Rn zu thermodynamisch stabilen Verbindungen führt.

Der mit der Bildung etwa eines Edelgasdihalogenides EX_2 gemäß

$$E + X_2 \rightarrow EX_2$$

verbundene Umsatz an Gesamtenergie (Bildungsenthalpie) setzt sich formal aus folgenden drei Energieteilbeträgen zusammen: aus der zur Dissoziation von X_2 sowie zur Überführung von E in den Valenzzustand (s. dort) aufzuwendenden Dissoziations- und Promotionsenergie und aus der durch Vereinigung der X-Atome mit den promovierten E-Atomen erhältlichen Assoziationsenergie (vgl. S. 141). Negativere (weniger positive) Werte für die Bildungsenthalpie von EX_2 sind infolgedessen mit abnehmender Dissoziationsenergie von X_2 (also in Richtung $Cl_2 > Br_2 > F_2$), mit abnehmender Promotionsenergie von E (also in Richtung Ar > Kr > Xe > Rn) sowie mit zunehmender E/X-Assoziationsenergie (also in Richtung Br < Cl < F für die wiedergegebenen Edelgase) zu erwarten. Hiernach sollten Edelgashalogenide EX_2 thermodynamisch umso stabiler sein, je höher die Ordnungszahl des Edelgases und je kleiner die Ordnungszahl (*je größer die Elektronegativität*) des Halogens ist. Demgemäß stellt etwa ArF_2 eine thermodynamisch sehr instabile, bisher unbekannte Verbindung, KrF_2 eine schwach endotherme, unterhalb Raumtemperatur zersetzliche und XeF_2 wie RnF_2 eine stabile exotherme Verbindung dar. Andererseits nimmt die thermodynamische Stabilität von XeX_2 in Richtung $XeF_2 \gg XeCl_2 > XeBr_2$ bzw. $XeF_2 \gg Xe(OR)_2 > Xe(NR_2)_2 > Xe(CR_3)_2$ ab (Elektronegativitäten von F/Cl/Br/O/N/C gleich 4.5/2.8/2.7/3.5/3.1/2.5). Tatsächlich sind $XeCl_2$ und $XeBr_2$ sowohl thermodynamisch wie kinetisch instabil; auch lassen sich XeX_2-Verbindungen nur mit elektronegativen OR-, NR_2- sowie CR_3-Gruppen wie $OTeF_5$, $N(SO_2F)_2$, C_6F_5 isolieren (S. 428).

Auch mit steigender Oxidationsstufe eines Edelgases nimmt die thermodynamische Stabilität eines Edelgashalogenides EX_n (n = gerade) bezüglich der jeweils um zwei Halogenatome ärmeren Verbindung EX_{n-2} ab. So betragen etwa im Falle der exothermen Umsetzungen $Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$, $XeF_2 + F_2 \rightarrow XeF_4$, $XeF_4 + F_2 \rightarrow XeF_6$ die Reaktionsenthalpien -164, -114 bzw. nur -83 kJ/mol. Die Bildung des bisher unbekannten Xenonoctafluorids gemäß $XeF_6 + F_2 \rightarrow XeF_8$ soll nach Berechnungen bereits endotherm sein. Analoges gilt für die Bildung des (ebenfalls unbekannten) Kryptontetrafluorids bzw. des (sehr instabilen) Xenontetrachlorids aus den entsprechenden Dihalogeniden. Die Stabilitätsabnahme der Edelgashalogenide in Richtung EX_2, EX_4, EX_6, EX_8 ist wohl die Folge einer starken Zunahme der im Zuge der Verbindungsbildung aus den Elementen aufzuwendenden Promotionsenergie von E sowie einer Abnahme der E/X-Assoziationsenergie mit wachsender Oxidationsstufe der Edelgase.

---

[5] **Literatur.** N. Bartlett, F.O. Sladky: „*The Chemistry of Krypton, Xenon, and Radon*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 213–330; K. Seppelt, D. Lentz: „*Novel Developments in Noble Gas Chemistry*“, Progr. Inorg. Chem. **29** (1982) 167–202; L. Stein: „*The Chemistry of Radon*“, Radiochem. Acta **32** (1983) 139–152; H. Selig, J.H. Holloway: „*Cationic and Anionic Complexes of the Noble Gases*“, Topics Curr. Chem. **124** (1984) 33–90; A.J. Edwards: „*Halogenium Species and Noble Gases*“, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 311–322; J.H. Holloway, E.G. Hope: „*Recent Advances in Noble Gase Chemistry*“, Adv. Inorg. Chem. **46** (1999) 51–100; M. Petterson, J. Kendell, M. Räsänen: „*New Rare-Gase Containing Neutral Molecules*“, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 729–737; K.O. Christe: „*Die Renaissance der Edelgaschemie*“, Angew. Chemie. **113** (2001) 1465–1467; Int. Ed. **40** (2001) 1419; D.C. Grills, W.M. George: „*Transition Metal Noble Gas Complexes*“, Adv. Inorg. Chem. 52 (2001) 113–150; J.F. Lehmann, H.P.A. Mercier, G.J. Schrobliger: „*The chemistry of Krypton*“, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 1–40.

[6] **Geschichtliches.** Die *erste Edelgasverbindung* erhielt der amerikanische Chemiker N. Bartlett im Juni 1962 durch Umsetzung von Xe mit PtF_6 (angeregt durch die Beobachtung, dass O_2 mit PtF_6 zu $O_2^+PtF_6^-$ reagierte und dass O_2 sowie Xe vergleichbare Ionisierungsenergien – 12.072/12.130 eV – besitzen). Wie sich herausstellte, weist die – zunächst als „$XePtF_6$“ formulierte – Xe-Verbindung *keine konstante* Zusammensetzung auf und enthält auch *kein einwertiges* Xenon, sondern stellt eine Mischung aus Xe(II)-Verbindungen dar (u. a. $XeF^+PtF_6^-$, $XeF^+Pt_2F_{11}^-$, $Xe_2F_3^+PtF_6^-$). Im Juli 1962 gelang dann dem deutschen Chemiker Rudolf Hoppe mit XeF_2 die Gewinnung einer *binären Edelgasverbindung*. Ihr folgte zwei Monate darauf die Darstellung von XeF_4 durch die amerikanischen Forscher H.H. Claassen, H. Selig und G. Malm. Im Jahre 1963 wurde dann von verschiedenen Arbeitsgruppen über die Entdeckung von XeF_6 sowie von D.F. Smith über die Präparation von XeO_3 berichtet.

Edelgase in Verbindungen

Entsprechend der Stellung der Edelgase in der 0. und VIII. Hauptgruppe des Periodensystems vermögen die Elemente in den Oxidationsstufen 0, 2, 4, 6 und 8 aufzutreten (die Stufen 4, 6, 8 sind bisher nur bei Xe gesichert). Sie betätigen hierbei – bei Zählung nur der *nächsten* Nachbarn – die Koordinationszahlen *eins* (z. B. $\mathbf{Xe}F^+$), *zwei* (z. B. lineares $\mathbf{Xe}F_2$), *drei* (z. B. pyramidales $\mathbf{Xe}O_3$, T-förmiges $\mathbf{Xe}OF_2$), *vier* (z. B. tetraedrisches $\mathbf{Xe}O_4$, quadratisch-planares $\mathbf{Xe}F_4$, wippenförmiges $\mathbf{Xe}O_2F_2$), *fünf* (z. B. trigonal-bipyramidales $\mathbf{Xe}O_3F_2$, quadratisch-pyramidales $\mathbf{Xe}OF_4$, pentagonal-planares $\mathbf{Xe}F_5^-$), *sechs* (z. B. oktaedrisches $\mathbf{Xe}O_6^{4-}$, verzerrt-oktaedrisches $\mathbf{Xe}F_6$, pentagonal-pyramidales $XeOF_5^-$), *sieben* (z. B. überkappt-trigonal-prismatisches $\mathbf{Xe}F_7^-$) und *acht* (z. B. quadratisch-antiprismatisches $\mathbf{Xe}F_8^{2-}$).

2 Die Verbindungen der Edelgase[5]

Eingehender untersucht wurden bisher die *Edelgasfluoride* sowie *-oxide* und *-fluoridoxide*. Sie werden nachfolgend zusammen mit anderen Edelgasverbindungen EX_n (X z. B. Cl, Br, OR, NR_2, CR_3) besprochen.

2.1 Edelgashalogenide

Überblick. Bisher kennt man die *Fluoride* $\mathbf{KrF_2}$, $\mathbf{XeF_2}$, $\mathbf{XeF_4}$, $\mathbf{XeF_6}$ sowie $\mathbf{RnF_2}$ und hat Hinweise auf die Existenz der *Halogenide* RnF_4, RnF_6, $XeCl_2$, $XeCl_4$ und $XeBr_2$ (vgl. Tab. 50).

Tab. 50 Halogen- und Sauerstoffverbindungen der Edelgase (ΔH_f in kJ/mol).

Oxid-Stufe	Halogenverbindungen Fluoride		Halogenide	Sauerstoffverbindungen (vgl. auch S. 428) Oxide	Oxidfluoride	
+2	**ArF_2** Nicht existent ArF^+(?)	**KrF_2** *Farblos*, Zers. >0 °C ΔH_f +60 kJ	**$XeCl_2$** Instabil[b] $XeCl^+$ isoliert	**XeO** Instabil	–	
	Xe_2 *Farblos*, Smp. 129 °C ΔH_f −164 kJ[a]	**RnF_2** Bisher keine Kenndaten	**$XeBr_2$** Instabil[b]			
+4	**XeF_4** *Farblos*, Smp. 117 °C ΔH_f −284 kJ[a]	**RnF_4** Existenz wahrscheinl.[c]	**$XeCl_4$** Instabil[b]	**XeO_2** Instabil	**$XeOF_2$** *Gelb*, Zers. > −25 °C ΔH_f positiv	
+6	**XeF_6** *Farblos*, Smp. 49.4 °C ΔH_f −36 kJ[a]	**RnF_6** Existenz wahrscheinl.[c]	–	**XeO_3[f]/RnO_3[c]** *Farblos*/keine Daten[f]	**XeO_2F_2** *Farblos*, Smp. 30.8 °C ΔH_f positiv	**$XeOF_4$** *Farblos*, Smp. −46.2 °C ΔH_f −96 kJ
+8	**XeF_8** Nicht existent[a] XeF_7^+ (?)	–	–	**XeO_4**[f] *Farblos*[e], Smp. −39.5 °C	**XeO_3F_2** *Farblos*, Smp. −54.1 °C	**XeO_2F_4/$XeOF_6$** Im MS/Exist. fragl.

a) XeF-Bindungsenergien [kJ/mol]: 133 (XeF_2, XeF_4), 128 (XeF_6), 85 (XeF_8, geschätzt), 49 (XeO_4), – **b)** $XeCl_2$, $XeCl_4$, $XeBr_2$ wurden als instabile Produkte des β-Zerfalls von $^{129}ICl_2^-$, $^{129}ICl_4^-$, $^{129}IBr_2^-$ Mössbauer-spektroskopisch nachgewiesen. Bzgl. $XeCl_2$ vgl. Text. Man kennt auch XeClF. – **c)** Die Fluorierung von Radon (möglich auch mit schwachen Fluorierungsmitteln) führt über RnF_2 hinaus zu *höheren Radonfluoriden* (RnF_4, RnF_6 ?), deren Hydrolyse Radontrioxid RnO_3 ergibt, wie nachgewiesen wurde. – **d)** In flüssigem und gasförmigem Zustand (Sdp. 75.4 °C) *gelbgrün*. – **e)** Im Festzustand *gelb*. – **f)** Explosiv, $\Delta H_f = +402$ kJ/mol (XeO_3), +643 kJ/mol (XeO_4)[a].

Die Fluoride des Xenons und Radons stellen exotherme, die übrigen Halogenide endotherme Verbindungen dar. Alle bekannten Edelgasfluoride sind aus den Elementen zugänglich. Allerdings ist eine vorherige Aktivierung des Fluors, das mit den Edelgasen nicht in molekularer, sondern nur in atomarer Form zu reagieren vermag, erforderlich. Diese Aktivierung gelingt verhältnismäßig leicht, da Fluor bereits durch eine relativ geringe Energiezufuhr von 158 kJ/mol in die Atome zerlegt wird, während z. B. Chlor eine wesentlich höhere Dissoziationsenergie von 244 kJ/mol benötigt (vgl. Tab. 13, S. 111). Die Energie kann in Form von thermischer (Erhitzung), photochemischer (UV-Bestrahlung, Mikrowellen), elektrischer (Funkenentladung), chemischer (fluorabgebende Substanzen) oder Strahlungs-Energie (γ- oder Elektronenstrahlung) zugeführt werden.

Xenon(II)-fluorid XeF_2 entsteht z. B. in exothermer Reaktion mit hoher Ausbeute beim Durchleiten einer Mischung von Xenon und Fluor (Molverhältnis $Xe : F_2 = > 2 : 1$; 2 bar Druck) durch ein auf 400 °C erhitztes Nickelrohr:

$$Xe + F_2 \rightarrow XeF_2(f) + 164\,kJ \quad \text{bzw.} \quad Xe + F_2 \rightarrow XeF_2(g) + 108\,kJ$$

(Ausfrieren des gebildeten XeF_2 bei -50 °C) sowie beim Stehenlassen eines Xe/F_2-Gemisches im Sonnenlicht oder durch Mikrowellen-Entladung in einer Xe/F_2-Mischung. XeF_2 stellt eine feste, *farblose* u. a. in H_2O, HF (flüssig), BrF_5, Acetonitril lösliche Verbindung von charakteristischem, durchdringendem Geruch dar, die gleich allen Xenonfluoriden in Nickel- oder Monelmetall-Gefäßen bei Ausschluss von Feuchtigkeit unbegrenzt aufbewahrt werden kann und leicht unter Bildung großer, durchsichtiger, prächtig glänzender tetragonaler Kristalle sublimierbar ist (vgl. Tab. 50). In *Wasser* bzw. verdünnten Säuren löst sich XeF_2 *molekular* und hydrolysiert langsam (Halbwertszeit in wässriger HF 7 h bei 0 °C) unter Bildung von Xe, O_2 sowie H_2O_2.

Das mit IF_2^- isoelektronische Molekül XeF_2 ist wie alle Xe(II)-Verbindungen ($XeHal_2$, $Xe(OR)_2$, $Xe(NR_2)_2$, $Xe(CR_3)_2$) linear aufgebaut ($D_{\infty h}$-Symmetrie des Atomtripels X—Xe—X mit X = Hal, O, N, C). Die XeF_2-Struktur folgt sowohl aus dem VSEPR-Modell (S. 313) als auch aus einem Walsh-Diagramm (22 Valenzelektronen, S. 357); dem „hypervalenten" Halogenid F—Xe—F liegt eine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung (3z4e) zugrunde. Der Atomabstand XeF beträgt im Gas 1.977 Å, im Kristall (Molekülgitter) 2.00 Å; die Kraftkonstante der XeF-Bindung entspricht mit 2.82 N/cm der der CBr-Bindung im Methylbromid CH_3Br (2.8 N/cm).

Redox-Verhalten. Charakteristisch für XeF_2 ist dessen starke Oxidationswirkung:

$$XeF_2(aq) + 2H^+ + 2\ominus \rightarrow Xe + 2HF(aq); \quad \varepsilon_0 = +2.32\,V\,.$$

So führt XeF_2 in angesäuerter wässriger Lösung Cl^- in Cl_2, IO_3^- in IO_4^-, BrO_3^- in BrO_4^-, Co^{2+} in Co^{3+}, Ce^{3+} in Ce^{4+}, Ag^+ in Ag^{2+} über (Perbromat wurde auf diese Weise erstmals erhalten). Ammoniak reduziert XeF_2 bei Raumtemperatur ($3XeF_2 + 2NH_3 \rightarrow 3Xe + N_2 + 6HF$), Wasserstoff bei 400 °C ($XeF_2 + H_2 \rightarrow Xe + 2HF$). Letztere Reaktion kann zur Analyse der Verbindung herangezogen werden. Mit der Oxidation einer Verbindung ist vielfach eine Fluorierung verbunden. So entstehen etwa aus Stickoxiden Fluoride: $XeF_2 + 2NO_2 \rightarrow Xe + 2FNO_2$, aus Kohlenwasserstoffen fluorierte C-Verbindungen. Bezüglich der besonders starken Oxidationskraft von XeF_2 in *Supersäuren* (HF/SbF_5) vgl. Nachstehendes. Gegenüber Fluor wirkt XeF_2 als Reduktionsmittel (Bildung von XeF_4, XeF_6).

Säure-Base-Verhalten. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von XeF_2 ist dessen Wirkung als Fluoridionen-Donator gegenüber Lewis-sauren Metallfluoriden MF_n (z. B. MF_5 mit M = As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt; MF_4 mit M = Zr, Hf, Cr, Mn; MF_3 mit M = Al, Ga, Fe, Co):

$$XeF_2 + MF_n \rightarrow [XeF]^+[MF_{n+1}]^-\,.$$

Die kristallinen, reaktiven und leicht hydrolysierbaren Komplexe, in welchen XeF^+ stärker oxidierend wirkt als XeF_2 und z. B. H_2O in H_2OF^+ überführt, bilden sich am besten im Lösungsmittel BrF_5. Verwendet man überschüssiges Metallpentafluorid, so erhält man auch $[XeF]^+[M_2F_{11}]^-$, setzt man überschüssiges XeF_2 ein, so bildet sich $[Xe_2F_3]^+[MF_{n+1}]^-$. Die zwischenzeitliche Existenz von XeF^+ spielt möglicherweise auch eine Rolle bei der Substitution von Fluorid durch andere Anionen (vgl. Bildung von $Xe(OAc)_2$, $Xe[N(SO_2F)_2]_2$, $Xe(C_6F_5)_2$). In Anwesenheit schwächerer Fluorid-Akzeptoren kommt es zu keiner vollständigen F^--Abstraktion, sondern zur Bildung von Komplexen, z. B.: $Ca^{2+}[AsF_6^-]_2 + 4XeF_2 \rightarrow Ca(FXeF)_4^{2+}[AsF_6^-]_2$. Weniger ausgeprägt ist demgegenüber die Fluoridionen-*Akzeptor*-wirkung von XeF_2 (keine Bildung von XeF_3^-).

Das mit IF isoelektrische $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}e–\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^+$-Kation besitzt Allelektronenoktettstruktur und ist daher stabil (mit der Abdissoziation des Fluorids steigt die Xe–F-Bindungsenergie von 133 kJ/mol in XeF_2 auf 205 kJ/mol in XeF^+). Allerdings bildet das Kation XeF^+ als starke Lewis-Säure Bindungskontakte zum jeweiligen Anion X^- (lineare Anordnung $X^- \cdots Xe–F^+$) und addiert z. B. auch Nitrile wie HCN oder CF_3CN (lineare Anordnung $RCN \rightarrow Xe–F^+$). Das $Xe_2F_3^+$-Kation ist aus zwei linearen XeF_2-Einheiten mit gemeinsamem F aufgebaut (Winkel am Brücken-F: 151°; Abstände Xe–F_{exo}, Xe–$F_{Brücke}$ = 1.90, 2.14 Å).

In HF/SbF_5 („*Supersäure*“) lagert sich das *Proton* nicht an das Xe-, sondern an das F-Atom von XeF_2 an (vgl. die analogen Verhältnisse im Falle der Reaktion von XeF_2 mit Lewis-Säuren, weiter unten). Dies lehrt die Bildung des *farblosen* Salzes $[F—Xe\cdots F–H]^+ \cdot\cdot\cdot\cdot FSb_2F_{10}^-$ (Abstände F—Xe/Xe···FH/F–H···FSb_2F_{10} = 1.938/2.359/2.534 Å). Möglicherweise erfolgt in HF/SbF_5 auch eine *doppelte Protonierung* von XeF_2 unter Bildung des solvatisierten Xe^{2+}-Ions $Xe(FH)_2^{2+}$, welches dann als extrem starkes Oxidationsmittel wirkt (s. oben).

Ähnlich wie das Proton vermögen sich auch „nackte“ *Metallionen* an das F-Atom von XeF_2 zu addieren, wie Reaktionen von XeF_2 mit Metallhexafluoroarsenaten in wasserfreiem flüssigem Fluorwasserstoff lehren. $M^{2+}(AsF_6^-)_2 + m\,XeF_2 \rightarrow M(XeF_2)_m^{2+}(AsF_6^-)_2$ (M^{2+} = $2Ag^+$, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, $^2/_3\ Ln^{3+}$; m = 2–6; in HF liegt M^{2+} zunächst in Form von $M(HF)_n^{2+}$ vor). In den Salzen ist M^{2+} antikubisch oder dreifach-überkappt trigonal-prismatisch sowohl mit Fluoroliganden von XeF_2 als auch von AsF_6^- koordiniert.

Xenon(IV)-fluorid XeF_4 bildet sich z. B. bei mehrstündigem Erhitzen von Xenon mit überschüssigem Fluor (Molverhältnis Xe : F_2 = 1 : 5; 6 bar Druck) auf 400 °C in einem geschlossenen Nickelgefäß mit fast quantitativer Ausbeute:

$$Xe + 2\,F_2 \rightarrow XeF_4(f) + 278\,kJ \quad \text{bzw.} \quad Xe + 2\,F_2 \rightarrow XeF_4(g) + 216\,kJ\,.$$

Auch aus XeF_2 kann XeF_4 durch weitere Einwirkung von Fluor gewonnen werden. XeF_4 bildet *farblose*, monokline, durchsichtige, bei Abwesenheit von Feuchtigkeit beständige Kristalle (vgl. Tab. 50). XeF_4 ist wie XeF_2 und XeF_6 in wasserfreier Flusssäure löslich, wenn auch wesentlich weniger als diese; die Lösungen leiten wie die XeF_2-Lösungen und im Gegensatz zu den XeF_6-Lösungen nicht den elektrischen Strom. Mit Wasser, verdünnter Säure oder Laugen erfolgt *Hydrolyse* unter Bildung – letztendlich – von Xe und O_2 bzw. *Disproportionierung* unter Bildung von Xe und XeO_3.

Sowohl im Kristallverband (Molekülgitter) als auch im Gas ist das mit IF_4^- isoelektronische Molekül XeF_4 quadratisch-eben aufgebaut (D_{4h}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 313) mit einem XeF-Abstand von 1.94 Å (Gas) bzw. 1.953 Å (Kristall). Die Kraftkonstante der XeF-Bindung beträgt 3.02 N/cm[25].

Redox-Verhalten. XeF_4 wirkt stärker oxidierend und fluorierend als XeF_2. So greift es metallisches Platin unter Bildung von PtF_4 und metallisches Quecksilber unter Bildung von Hg_2F_2 und gleichzeitiger Entwicklung von Xe an und reagiert heftig mit organischen Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Reduktion von XeF_4 durch H_2 gemäß

$$XeF_4 + 2\,H_2 \rightarrow Xe + 4\,HF$$

erfolgt ab 70 °C mit merklicher Reaktionsgeschwindigkeit und läuft bei 130 °C in Kürze quantitativ ab (zum analytischen Nachweis von XeF_4). Mit weiterem Xe reagiert XeF_4 bei 400 °C unter Bildung von XeF_2. Gegenüber Fluor wirkt XeF_4 als Reduktionsmittel und geht bei 300 °C in XeF_6 über.

Säure-Base-Verhalten. Unter den drei Xenonfluoriden XeF_2, XeF_4 und XeF_6 ist Xenontetrafluorid der schwächste Fluoridionen-Donator. Das hängt damit zusammen, dass Xenon im Kation XeF_3^+ 5 Elektronenpaare (ungünstig) statt wie im Falle von XeF^+ oder XeF_5^+ 4 oder 6 Elektronenpaare (günstig) aufweist. Demzufolge reagiert XeF_4 nur mit den besonders stark Lewis-sauren Metallfluoriden SbF_5 und BiF_5 unter Bildung der Addukte $[XeF_3]^+[M_2F_{11}]^-$ mit dem T-förmig gebauten XeF_3^+-Kation (vgl. isoelektronisches IF_3 sowie VSEPR-Modell, S. 313; C_{2v}-Symmetrie). Als Fluoridionen-*Akzeptor* ist XeF_4 stärker als XeF_2 (bisher kein XeF_3^-), aber schwächer als XeF_6 (XeF_7^- und XeF_8^{2-} sehr stabil) und liefert mit $NR_4^+F^-$, M^+F^- (M = Na bis Cs) und NOF das Ion XeF_5^- (pentagonal-planarer Bau, D_{5h}-Symmetrie). Kationen XeF_3^+ oder Donoraddukte von XeF_4 sind wohl Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution des Xe-gebundenen Fluorids (z. B. Bildung von $Xe(OTeF_5)_4$).

Xenon(VI)-fluorid XeF_6 bildet sich aus Xenon und überschüssigem Fluor (Molverhältnis Xe : F_2 = 1 : 20) bei 300 °C und 60 bar in Druckgefäßen aus Nickel mit mehr als 90 %iger Ausbeute:

$$Xe + 3\,F_2 \rightarrow XeF_6(f) + 361\ kJ \quad \text{bzw.} \quad Xe + 3\,F_2 \rightarrow XeF_6(g) + 291\ kJ\,.$$

Bei 700 °C und 200 bar Druck ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Experimentell einfacher ist die Fluorierung in Anwesenheit von NaF, die bei 50 °C in 1 d zu Na_2XeF_8 führt, das thermisch zu NaF und XeF_6 zersetzt werden kann (s. u.). XeF_6 bildet *farblose*, extrem leicht hydrolysierende, zu einer *gelbgrünen* Flüssigkeit schmelzende Kristalle (vgl. Tab. 50), die wegen ihrer Reaktivität gegenüber SiO_2 (Bildung

von explosivem XeO_3 gemäß $2XeF_6 + 3SiO_2 \rightarrow 2XeO_3 + 3SiF_4$) nicht in Glasapparaturen gehandhabt werden können. In flüssigem HF ist XeF_6 bemerkenswert gut löslich (oberhalb 30 °C 1 mol XeF_6 in rund 2 mol HF); die *gelben* Lösungen leiten beträchtlich den elektrischen Strom (Bildung von $XeF_5^+ HF_2^-$?).

Das *gasförmige* XeF_6-Molekül (isoster mit IF_6^-) ist überkappt-oktaedrisch aufgebaut (Elektronenpaar = Kappe; C_{3v}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 313) und fluktuierend (S. 782). Der XeF-Abstand beträgt 1.890 Å, die Kraftkonstante 2.8 N/cm. Die *festen* Kristalle enthalten XeF_5^+-Einheiten (quadratisch-pyramidale Fluoridorientierung), die über F^--Brücken zu tetrameren und hexameren Ringen verknüpft sind. *Gelöst* in nicht-ionisierenden Medien ($F_5S—O—SF_5$) liegt XeF_6 bei tiefen Temperaturen tetramer in Form von $(XeF_6)_4$ vor. Wieder sind hierbei XeF_5^+-Einheiten über F^- verbrückt; end- und brückenständige Fluoratome vertauschen rasch ihre Plätze (vgl. „*nicht starre*“ Moleküle). In *flüssigem* XeF_6 existieren *Monomere* und *Tetramere* nebeneinander. Die *Leitfähigkeit* der Schmelze ($1.45 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) deutet auf Eigendissoziation (Bildung von XeF_5^+, $Xe_2F_{11}^+$, XeF_7^-, $Xe_2F_{13}^-$, s. u.).

Redox-Verhalten. Unter den Xenonfluoriden ist die oxidierende und fluorierende Wirkung von XeF_6 am stärksten. So führt XeF_6 etwa metallisches Quecksilber in HgF_2 (zur Analyse von XeF_6) oder AuF_3 in eine Goldverbindung mit der Oxidationsstufe + 5 des Goldes über. Mit Wasserstoff tritt beim Erwärmen quantitative Reduktion zu Xenon ein:

$$XeF_6 + 3H_2 \rightarrow Xe + 6\,HF.$$

Eine *Fluorierung* von XeF_6 zu XeF_8 oder XeF_7^+ (wohl antikubischer bzw. pentagonal-bipyramidaler Bau) ist bisher nicht gelungen.

Säure-Base-Verhalten. XeF_6 vermag als Fluorid-Donator (stärker als XeF_2) sowie Fluorid-Akzeptor zu wirken. So bilden sich mit Metallfluoriden MF_n (AsF_5, SbF_5, PtF_4, AuF_5, BF_3 usw.; vgl. XeF_2) gemäß

$$XeF_6 + MF_n \rightarrow [XeF_5]^+[MF_{n+1}]^-$$

im Lösungsmittel BrF_5 kristalline Komplexe mit dem XeF_5^+-Kation. Verwendet man überschüssiges MF_5, so erhält man auch $[XeF_5]^+[M_2F_{11}]^-$, setzt man überschüssiges XeF_6 ein, so bildet sich $[Xe_2F_{11}]^+[MF_6]^-$. Mit Alkalifluoriden MF bildet XeF_6 als Akzeptor Fluoroxenate(VI) des Typus $MXeF_7$ und M_2XeF_8. *Farbloses* Rb_2XeF_8 und Cs_2XeF_8 können bis 400 °C nicht zersetzt werden und sind damit die beständigsten aller bisher dargestellten Xenonverbindungen. Im Falle von KF und NaF sind – wie nach der Zersetzlichkeit von *gelbem* $CsXeF_7$ (> 50 °C) und *farblosem* $RbXeF_7$ (> 20 °C) zu erwarten ist – bei Zimmertemperatur nur die Verbindungstypen K_2XeF_8 und Na_2XeF_8 erhältlich. Na_2XeF_8 zersetzt sich bereits bei 120 °C in die Ausgangskomponenten $2NaF + XeF_6$, was zur Reinigung von XeF_6 herangezogen werden kann, da XeF_2 und XeF_4 bei Raumtemperatur nicht mit Alkalifluoriden reagieren. Mit LiF scheint XeF_6 nicht zu reagieren. Aus XeF_6 und NOF bildet sich $(NO^+)_2[XeF_8]^{2-}$, aus XeF_6 und NO_2F das Salz $NO_2^+XeF_7^-$ bzw. $NO_2^+Xe_2F_{13}^-$. Kationen oder Donoraddukte von XeF_6 sind wohl Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution von Xe-gebundenen F-Atomen (z. B. Bildung von $XeF_5(OSO_2F)$, $Xe(OTe_5)_6$).

Das XeF_8^{2-}-Ion bildet ein kubisches Antiprisma (D_{4d}-Symmetrie), das XeF_7^--Ion ein überkapptes trigonales Prisma ($\approx C_{2v}$-Symmetrie). Das weiter oben erwähnte, mit IF_5 isostere XeF_5^+-Kation ist quadratisch-pyramidal strukturiert (C_{4v}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 313). Im $Xe_2F_{13}^-$-Ion sind XeF_7^--Ionen (überkappt trigonal-prismatisch; C_{2v}-Symmetrie) und XeF_6 (verzerrt oktaedrisch mit dem freien Elektronenpaar über einer Kante; C_{2v}-Symmetrie) lose miteinander verknüpft. Die $Xe_2F_{11}^+$-Kationen sind gemäß $[F_5Xe—F—XeF_5]^+$ aufgebaut (gewinkelte XeFXe-Gruppe).

Krypton(II)-fluorid KrF_2 ist bisher die einzige binäre Verbindung des Kryptons. Sie lässt sich u. a. durch Einwirkung elektrischer Entladungen (Cu-Elektroden, 15 mA, 3000–4000 V) auf ein Gemisch von Kr und F_2 bei − 183 °C und 20 mbar darstellen:

$$60\,kJ + Kr + F_2 \rightarrow KrF_2(g)\,.$$

Alle Versuche, Krypton weiter zu fluorieren, scheiterten bisher. KrF_2 bildet *farblose*, tetragonale Kristalle, die bereits unterhalb von 0 °C (30 mbar) schnell sublimieren, sich bei Raumtemperatur spontan zersetzen, aber bei − 78 °C längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können. Das KrF_2-Molekül ist linear aufgebaut (KrF-Abstand 1.889 Å im Gaszustand), die Kraftkonstante der KrF-Bindung ist mit 2.46 N/cm nicht wesentlich kleiner als die von XeF_2 (2.82 N/cm).

KrF_2 stellt ein sehr starkes Oxidationsmittel dar und führt etwa ClF_3 in ClF_5, I_2 in IF_7, Xe in XeF_6, AgF in AgF_2, Hg in HgF_2 über. Analog XeF_2 wirkt auch KrF_2 als Fluoridionen-Donator und bildet mit starken Fluoridionen-Akzeptoren wie SbF_5, AsF_5, PtF_5, TaF_5 oder NbF_5 Salze $[KrF]^+[MF_6]^-$, $[KrF]^+[M_2F_{11}]^-$ bzw. $[Kr_2F_3]^+[MF_6]^-$. Am stabilsten sind erwartungsgemäß die SbF_5-Komplexe, die sich erst oberhalb Raumtemperatur zersetzen. Das Kation KrF^+ ist das stärkste bisher bekannte Oxidationsmittel und oxidiert u. a. IF_5 zu IF_6^+, BrF_5 zu BrF_6^+, NF_3 zu NF_4^+, Au zu

AuF_5 (im Falle von $XeOF_4$ wird F^+ nicht auf Xe, sondern auf O übertragen). Es koordiniert als Lewis-Säure z. B. HCN (Bildung von $[HCN{\rightarrow}Kr{-}F]^+$ mit linearer NKrF-Gruppierung). Im Gegensatz zu $Xe_2F_3^+$ ist $Kr_2F_3^+$ unsymmetrisch gebaut (Addukt von KrF^+ an KrF_2). Von Wasser, verdünnter Lauge bzw. Säure wird KrF_2 augenblicklich und vollständig gemäß $KrF_2 + H_2O \rightarrow Kr + 2HF + \frac{1}{2}O_2$ zersetzt.

Radon(II)-fluorid RnF_2 entsteht durch Fluorierung von Radon bereits mit schwachen Fluorierungsmitteln wie ClF_3, BrF_3, BrF_5, $ClF^+SbF_6^-$, $BrF^+SbF_6^-$, $BrF^+Sb_2F_{11}^-$. Rn ist unter den Edelgasen das elektropositivste Element und zeigt demgemäß in seiner zweiwertigen Stufe bereits einen gewissen *Metallcharakter*. Dies dokumentiert sich darin, dass Rn in RnF_2 von einem Kationenaustauscher M^IR (R = Anion des Austauscherharzes, vgl. S. 527) im Sinne von $Rn^{2+}2F^- + 2M^IR \rightarrow RnR_2 + 2M^IF$ zurückgehalten wird (Medium $C_2Cl_3F_3$) und mit BrF_2^+ BrF_4^- in SO_2Cl_2 eluierbar ist. Offensichtlich existieren auch **höhere Radonfluoride RnF_4** und **RnF_6** (Hydrolyse zu RnO_3). Eingehende Studien der Reaktivität werden jedoch dadurch sehr erschwert, dass alle Rn-Isotope kurzlebig sind (am langlebigsten: $^{222}_{86}Rn$ mit $\tau_{1/2} = 3.825\,d$).

Xenon(II)-chlorid $XeCl_2$ lässt sich als Komponente eines Tieftemperaturkondensats (gewonnen durch Abschrecken eines Xe/Cl_2-Entladungsgemischs) schwingungsspektroskopisch nachweisen. Das mit ICl isoelektronische **$XeCl^+$-Kation** (XeCl-Abstand 2.309 Å), das stabiler als $XeCl_2$ ist (vgl. XeF_2 und XeF^+), bildet sich in Form des *orangefarbenen* Salzes $XeCl^+Sb_2F_{11}^-$ im Zuge der Umsetzung von *gelbem* $XeF^+Sb_2F_{11}^-$ in HF/SbF_5-Lösung bei $-30\,^\circ C$ in Anwesenheit kleiner Mengen $SbCl_5$. Das Salz zerfällt bei Raumtemperatur gemäß $2XeCl^+Sb_2F_{11}^- \rightarrow Xe + Cl_2 + XeF^+Sb_2F_{11}^- + 2SbF_5$.

2.2 Edelgasoxide und -fluoridoxide

Überblick. Man kennt bisher von den Edelgasen nur **Oxide** der Formel **XeO_3** und **XeO_4** (offensichtlich existiert auch **RnO_3**) sowie hiervon abgeleitete **Oxidfluoride** der Formel **XeO_2F_2**, **$XeOF_4$**, **XeO_3F_2** und **XeO_2F_4** (vgl. Tab. 50, S. 422). Die niederen Oxide XeO und XeO_2 sowie Kryptonoxide ließen sich noch nicht darstellen. XeO entsteht möglicherweise bei der vorsichtigen Hydrolyse von XeF_2 als unbeständiges, leicht in die Elemente zerfallendes Zwischenprodukt; XeO_2 lässt sich als Fluor-Derivat **$XeOF_2$** isolieren. Bezüglich Sauerstoffverbindungen des Typs $Kr(OAc)_2$ und $Xe(OAc)_{2,4,6}$ vgl. das nächste Unterkapitel.

Nachfolgend sind Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen des Xenons bei pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI).

pH = 0

$$\overset{0}{Xe} \xrightarrow{2.32} \overset{+2}{XeF_2} \xrightarrow{1.92} \overset{+6}{XeO_3} \xrightarrow{2.42} \overset{+8}{H_4XeO_6}$$

2.12

pH = 14

$$\overset{0}{Xe} \xrightarrow{1.24} \overset{+6}{HXeO_4^-} \xrightarrow{0.99} \overset{+8}{HXeO_6^{3-}}$$

1.18

Xenon(VI)-oxid XeO_3 entsteht bei der vorsichtigen Hydrolyse von XeF_6, $XeOF_4$ und XeF_4 (im letzteren Falle naturgemäß unter Disproportionierung der Oxidationsstufe des Xenons):

$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF, \quad 3XeF_4 + 6H_2O \rightarrow Xe + 2XeO_3 + 12HF$$

und kann aus den so gewonnenen Lösungen durch vorsichtiges Eindunsten im Exsikkator (z. B. BaO als Trockenmittel) in Form *farbloser*, orthorhombischer, zerfließlicher Kristalle erhalten werden (vgl. Tab. 50, S. 422). Die Löslichkeit von XeO_3 in Wasser ist beträchtlich, wie daraus hervorgeht, dass man bereits bis 11-molare farblose und geruchlose Lösungen herstellen konnte.

Im Kristall liegt ein Molekülgitter mit isolierten XeO_3-Einheiten vor; wie das isostere Iodat-Ion IO_3^- ist auch das XeO_3-Molekül nicht eben, sondern trigonal-pyramidal aufgebaut (C_{3v}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 313: XeO-Abstand = 1.76 Å; Valenzwinkel OXeO = 103°; Kraftkonstante der XeO-Bindung = 5.66 N/cm; die entsprechenden Daten des IO_3^--Ions lauten: IO-Abstand = 1.82 Å; Winkel OIO = 99°; Kraftkonstante 5.48 N/cm).

Redox-Verhalten. XeO_3 ist zum Unterschied vom entsprechenden Fluorid XeF_6 eine endotherme, explosive Verbindung:

$$XeO_3\ (fest) \rightarrow Xe + \tfrac{3}{2}O_2 + 402\,kJ\,.$$

Die farblose wässrige Lösung von XeO_3 besitzt stark oxidierende Eigenschaften (vgl. Potentialdiagramm) und oxidiert z. B. Iodid, Bromid bzw. Chlorid zu Halogen, Plutonium(III) zu Plutonium(IV), Mangan(II) zu Mangan(IV) und Mangan(VII).

Säure-Base-Verhalten. Die nur schwach sauer reagierenden wässrigen Lösungen besitzen eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit und enthalten offensichtlich unverändertes XeO_3 neben nur wenig H_2XeO_4 ($pK_S = 10.5$). Bei Zusatz von Lauge erfolgt Bildung von Xenat(VI) $HXeO_4^-$:

$$XeO_3 + OH^- \rightarrow HXeO_4^- \ (K = 1.5 \times 10^3),$$

das sich zu Perxenat(VIII) XeO_6^{4-} und elementarem Xenon zu disproportionieren vermag:

$$2\,HXeO_4^- \xrightarrow[-H_2O]{+OH^-} HXeO_6^{3-} + Xe + O_2\,.$$

Feste Xenate(VI) des Typus XeO_4^{2-} oder XeO_6^{6-} wurden bis jetzt noch nicht eindeutig isoliert. Mit KF, RbF, CsF vereinigt sich XeO_3 zu sehr stabilen Verbindungen $M[XeO_3F]$, mit RbCl, CsCl zu Verbindungen $M_2[XeO_3Cl_2] \cdot \frac{1}{4}MCl$ (enthalten Ketten —XeO_3—F—XeO_3—F— bzw. —$XeO_3Cl\cdots Cl$— $XeO_3Cl\cdots Cl$— mit quadratisch-pyramidalen XeO_3F_2- bzw. verzerrt-oktaedrischen XeO_3Cl_3-Baueinheiten). Acetonitril liefert mit XeO_3 das Addukt $MeCN \rightarrow XeO_3$.

Xenon(VIII)-oxid XeO_4. Aus den aus Xenon(VI)-Lösungen durch Disproportionierung von $HXeO_4^-$ (s. oben) bzw. durch Oxidation von $HXeO_4^-$ mit O_3 erhältlichen *gelben* Perxenat(VIII)-Lösungen (zweckmäßig Ba_2XeO_6) lässt sich mit konz. Schwefelsäure das zugrundeliegende Xenon(VIII)-oxid XeO_4 bei $-5\,^\circ C$ als *farbloses* Gas in Freiheit setzen:

$$XeO_6^{4-} + 4\,H^+ \rightarrow H_4XeO_6 \xrightarrow{-2H_2O} XeO_4\,.$$

Da es sehr explosiv ist (es explodiert gelegentlich schon bei $-40\,^\circ C$ gemäß $XeO_4(g) \rightarrow Xe + 2\,O_2 + 643$ kJ), muss es hierbei sofort in eine dicht benachbarte, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abdestilliert werden, wo es sich als *blassgelbe* feste Substanz kondensiert (vgl. auch Tab. 50, S. 422).

Das XeO_4-Molekül ist wie das isostere IO_4^--Ion tetraedisch aufgebaut (T_d-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 313). Der XeO-Abstand beträgt im Gaszustand 1.736 Å, die Kraftkonstante der XeO-Bindung 5.75 N/cm.

Redox-Verhalten. Das Normalpotential $H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\ominus \rightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$ beträgt $+2.42$ V (im alkalischen 0.99V, s. o.), entsprechend sehr starker Oxidationskraft (z. B. $ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$; $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$; $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$; $IO_3^- \rightarrow IO_4^-$; $Am(III) \rightarrow Am(VI)$; $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$).

Säure-Base-Verhalten. Unter den von XeO_4 abgeleiteten und isolierten, schwerlöslichen Perxenaten(VIII) seien genannt: $Na_4XeO_6 \cdot 8\,H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 6\,H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 9\,H_2O$, $Ba_2XeO_6 \cdot 1.5\,H_2O$. Alle diese (*farblosen*) Verbindungen enthalten im Kristall isolierte oktaedrische Baugruppen XeO_6^{4-} (O_h-Symmetrie; XeO-Abstand 1.84 Å; isosteres IO_6^{5-}: 1.82 Å). In wässriger Lösung reagieren die Perxenate infolge Hydrolyse alkalisch: $XeO_6^{4-} + H_2O \rightarrow HXeO_6^{3-} + OH^-$. Neben den Ionen $HXeO_6^{3-}$, die selbst bei pH-Werten von 11–13 die Hauptspezies darstellen, existieren im schwach alkalischen bis schwach sauren Gebiet noch die Ionen $H_2XeO_6^{2-}$ und $H_3XeO_6^-$. Die freie (schwache) Perxenonsäure H_4XeO_6 ($pK_{1,2,3,4} \approx <0$, 4.29, 10.81, >14) lässt sich nicht isolieren, da sie sich leicht unter Sauerstoffabgabe zur Oxidationsstufe der Xenonsäure zersetzt (bei pH = 11.5: 1 % pro Stunde, in saurer Lösung: augenblicklich). Die Acidität von XeO_4 zeigt sich auch in der Bildung des Addukts $MeCN \rightarrow XeO_4$ mit Acetonitril.

Xenonfluoridoxide (vgl. Tab. 50, S. 422). „*Xenondifluoridoxid*“ $XeOF_2$ entsteht bei der vorsichtigen Tieftemperaturhydrolyse ($-80\,^\circ C$) von XeF_4 als *hellgelber*, bis ca. $-25\,^\circ C$ metastabiler Festkörper. Die Verbindung (über O-Brücken polymer) zersetzt sich beim Erwärmen unter Disproportionierung in XeF_2 und XeO_2F_2 und bildet mit CsF das Addukt $Cs[XeOF_3]$. „*Xenondifluoriddioxid*“ XeO_2F_2 und „*Xenontetrafluoridoxid*“ $XeOF_4$ lassen sich durch Reaktion von XeF_6 mit H_2O, SiO_2, XeO_3 oder $NaNO_3$ gemäß

$$3\,XeO_2F_2 \xleftarrow{+2XeO_3} XeF_6 \xrightarrow{+\frac{1}{2}XeO_3} \tfrac{3}{2}XeOF_4 \quad \text{bzw.} \quad XeF_6 + NaNO_3 \rightarrow XeOF_4 + NO_2F + NaF$$

in Form *farbloser*, hydrolysierbarer, zu XeF_2 und O_2 thermolysierender Kristalle (XeO_2F_2) bzw. als *farblose*, leicht hydrolysierende Flüssigkeit ($XeOF_4$) gewinnen.

Das mit IF_5 isostere $XeOF_4$-Molekül bildet eine tetragonale Pyramide (C_{4v}-Symmetrie), deren Basis aus den vier F-Atomen besteht, während sich das Xe-Atom wenig oberhalb der Basisfläche und das O-Atom an der Spitze der Pyramide befindet (vgl. VSEPR-Modell, S. 313). Der XeF-Abstand beträgt 1.900 Å, der XeO-Abstand 1.703 Å, die Kraftkonstante der XeF-Bindung 3.21 N/cm, die der XeO-Bindung 7.11 N/cm. Aus der Tatsache, dass letztere mehr als doppelt so groß ist wie erstere, muss man schließen, dass die XeO-Bindung in $XeOF_4$ einen ganz erheblichen „Doppelbindungscharakter“ (kovalente + elektrovalente Bindung, vgl. S. 153) besitzt, zumal der XeO-Abstand sehr klein ist. XeO_2F_2 ist analog SF_4 gebaut (F in axialer, O in äquatorialer Position).

Durch Wasserstoff werden XeO_2F_2 bzw. $XeOF_4$ bei 300 °C gemäß

$$XeO_2F_2 + 3H_2 \rightarrow Xe + 2H_2O + 2HF \quad \text{bzw.} \quad XeOF_4 + 3H_2 \rightarrow Xe + H_2O + 4HF$$

quantitativ zu Xe reduziert, was zur Analyse der Proben dienen kann. Mit MF_5 (M = P, As, Sb) bilden XeO_2F_2 und $XeOF_4$ Salze, die Kationen XeO_2F^+ (pyramidal) bzw. $XeOF_3^+$ (wippenförmig) enthalten, mit MF (M = Cs, NO) Salze, die Anionen $XeO_2F_3^-$ und $XeOF_5^-$ aufweisen, und mit $B(OTeF_5)_3$ Derivate $XeO_2(OTeF_5)_2$ sowie $XeO(OTeF_5)_4$. $XeOF_5^-$ besitzt pentagonal-bipyramidalen Bau (O in axialer Position, C_{5v}-Symmetrie; isoelektronisches IF_6^- hat verzerrt-oktaedrischen Bau, C_{3v}-Symmetrie).

„*Xenondifluoridtrioxid*" XeO_3F_2 und „*Xenontetrafluoriddioxid*" XeO_2F_4 entstehen durch Reaktion von XeF_6 mit XeO_4.

2.3 Sonstige Edelgasverbindungen

Wasserstoffverbindungen der Edelgase bilden sich, wie lange bekannt ist, im Massenspektrometer durch Ion-Molekül-Reaktionen (S. 62), z. B. $He + H_2 + e^- \rightarrow HeH^+ + H + 2e^-$. In den betreffenden Kationen kommt den Edelgasatomen im Sinne von $:\ddot{E}g:H^+$ ein Elektronenoktett (Dublett im Falle von $He:H^+$) zu. Darüber hinaus ist es nunmehr gelungen, durch Photolyse von HX (X z. B. Hal, OH, SH, C≡N, C≡CH) in festem Argon, Krypton oder Xenon bei tiefen Temperaturen (< 10 K) Edelgasatome in die HX-Bindungen zu insertieren (Bildung u. a. von HArF, HKrCl, HKrCN, HXeCl, HXeBr, HXeI, HXeCN, HXeNC, $HXeC_2H$). Auch die Existenz von XeH_2 konnte nachgewiesen werden. Es sei insbesondere die linear gebaute **Argonverbindung HArF** hervorgehoben (Abstände HAr/ArF = 1.33/1.97 Å), die – laut Berechnungen – im Sinne der Formulierung H—Ar^+F^- Bindungen mit überwiegend kovalentem/elektrovalentem Charakter aufweist (Partialladungen von Ar/F = +0.54/−0.76) und beim Schmelzen der Argonmatrix (−189 °C) zerfällt: HArF → Ar + HF + 565 kJ (Zerfallsbarriere ca. 35 kJ/mol).

Interedelgasverbindungen des Typus Eg_2^+ mit gleichen oder unterschiedlichen Atomen Eg bilden sich im Massenspektrometer durch Ion-Molekül-Reaktionen (Energie der Dissoziation von $Ne_2^+/Ar_2^+/Kr_2^+/Xe_2^+$ in $Eg^+ + Eg$ gleich 111/116/111/94 kJ/mol; vgl. hierzu die isoelektronischen Spezies Hal_2^-, S. 446). Das *dunkelgrüne* **Dixenon-Kation Xe_2^+** entsteht darüber hinaus beim Zufügen von Xe-Gas zu einer Lösung von XeF_2 in „magischer Säure" HF/SbF_5 (S. 250), in welcher XeF_2 in Form von XeF^+ vorliegt, gemäß: $XeF^+ + 3Xe + H^+ \leftrightarrows 2Xe_2^+ + HF$ (beim Abpumpen von Xe bildet sich XeF^+ in reversibler Reaktion zurück). Aus der Lösung kristallisiert bei ca. −30 °C das *dunkelgrüne* Salz $Xe_2^+\ Sb_4F_{21}^-$ (XeXe-Abstand = 3.087 Å; $Sb_4F_{21}^- = F_5Sb—F—SbF_4—F—SbF_4—F—SbF_5^-$; bzgl. der XeXe-Bindungsordnung (0.5) vgl. isoelektronisches I_2^-).

Sauerstoffverbindungen. XeF_2 lässt sich durch *sehr starke Säuren* HOAc (Acylrest Ac = ClO_3, SO_2F, POF_2, SeF_5, TeF_6) auf dem Wege über XeF(OAc) in $Xe(OAc)_2$, also in Verbindungen mit *Xenon-Sauerstoff-Bindungen* umwandeln. Bis auf XeF($OTeF_5$) (Zers. > 100 °C) und $Xe(OTeF_5)_2$ (Zers. > 103 °C) zerfallen die *farblosen* bis *blassgelben* Verbindungen (lineare FXeO- bzw. OXeO-Gruppierungen) bereits unterhalb Raumtemperatur mehr oder weniger rasch. Die u. a. zu AcO-OAc führende Zersetzung verläuft auf radikalischem Wege: $Xe(OAc)_2 \rightarrow Xe + 2OAc \rightarrow Xe + AcOOAc$. Der Ersatz aller F- durch $OTeF_6$-Gruppen ist auch im Falle von KrF_2, XeF_4 und XeF_6 durch Einwirkung von $B(OTeF_5)_3$ unter Bildung von $Kr(OTeF_5)_2$ bzw. $Xe(OTeF_5)_{4,6}$ möglich: z. B. $3KrF_2 + 2B(OTeF_5)_3 \rightarrow 2BF_3 + 3Kr(OTeF_5)_2$. In $Xe(OTeF_5)_4$ (*gelber*, sublimierbarer Festkörper, Smp. 72 °C) ist Xe quadratisch-planar von vier $OTeF_5$-Gruppen koordiniert, während das Zentralatom in $Xe(OTeF_5)_6$ von sechs $OTeF_5$-Resten und einem freien Elektronenpaar überkappt-oktaedrisch (Kappe = Elektronenpaar) umgeben wird.

Die sehr langsam erfolgende **Hydrolyse** von XeF_2 führt – möglicherweise auf dem Wege über „*Xenondihydroxid*" $Xe(OH)_2$ bzw. „*Xenon(II)-oxid*" XeO – letztendlich zu Xe, O_2, HF und H_2O_2: $2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe + O_2 + 4HF$; $2XeF_2 + 4H_2O \rightarrow 2Xe + 2H_2O_2 + 4HF$ (die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem pH-Wert der Lösung). Bei einer eingehenden Studie der Reaktion von XeF^+-Salzen mit Wasser wurde ein Salz mit dem F—Xe—O—Xe—F—Xe—F^+-Kation, das eine Xe—O—Xe-Brücke aufweist, entdeckt. XeF_4 hydrolysiert rascher als XeF_2 – möglicherweise auf dem Wege über „*Xenon(IV)-oxid*" XeO_2 – letztendlich unter Bildung von Xe und O_2 bzw. Xe und XeO_3 (Zersetzungs- bzw. Disproportionierungsprodukte von XeO_2). Als Zwischenprodukt der Hydrolyse bei −80 °C lässt sich $XeOF_2$ (s. oben) nachweisen. Die Hydrolyse von XeF_6 führt mit geringen Wassermengen zu $XeOF_4$ und XeO_2F_2 (s. oben), mit großen Wassermengen zu „*Xenon(VI)-oxid*" XeO_3 bzw. einer davon abgeleiteten Säure (s. oben).

Stickstoffverbindungen. Durch Umsetzungvon XeF_2 mit der *starken Säure* $HN(SO_2F)_2$ in CF_2Cl_2 bei niedrigen Temperaturen können mit **$XeF[N(SO_2F)_2]$** und **$Xe[N(SO_2F)_2]_2$** Verbindungen mit *Xenon-Stickstoff-Bindungen* synthetisiert werden (lineare FXeN- bzw. NXeN-Gruppen). XeN- sowie KrN-Bin-

dungen liegen auch in den Nitrilkomplexen $RCN \rightarrow XeF^+$ sowie $RCN \rightarrow KrF^+$ (R = H, CF_3, C_2F_5) bzw. im Pyridinkomplex $py \rightarrow XeF^+$ vor ($HCN \rightarrow KrF^+AsF_6^-$ zersetzt sich oberhalb $-50\,^\circ C$).

Kohlenstoffverbindungen. Durch Reaktion von XeF_2 mit $B(C_6F_5)_3$ konnte bei $-30\,^\circ C$ in CH_2Cl_2 gemäß $XeF_2 + B(C_6F_5)_3 \rightarrow C_6F_5Xe^+BF_2(C_6F_5)_2^-$ erstmals eine *Xe(II)-Verbindung* mit einer *Xenon-Kohlenstoff-Bindung* synthetisiert werden. Das Kation $\mathbf{C_6F_5Xe^+}$ des Salzes bildet ein Acetonitril-Addukt $[MeCN \rightarrow XeC_6F_5]^+ [BF_2(C_6F_5)_2]^-$ (lineare NXeC-Gruppierung) und reagiert in CH_2Cl_2 bei niedrigen Temperaturen mit $Na^+O_2CC_6F_5^-$, $Me_4N^+F^-$ bzw. $R_3NH^+Cl^-$ zu *farblosen* Neutralverbindungen $C_6F_5XeOCO(C_6F_5)$, C_6F_5XeF bzw. C_6F_5XeCl (lineare CXeO-, CXeF-, CXeCl-Gruppierungen). Das Fluorid in $\mathbf{C_6F_5XeF}$ lässt sich leicht auf assoziativem Wege (über $C_6F_5XeFX^-$) durch andere Anionen X^- ersetzen. Beispielsweise konnte durch Reaktion von C_6F_5XeF mit $Cd(C_6F_5)_2$ in CH_2Cl_2 bei $-78\,^\circ C$ das **Xenondiorganyl $\mathbf{Xe(C_6F_5)_2}$** synthetisiert werden (auch aus $Me_3SiC_6F_5$ und XeF_2 in Anwesenheit von $Me_4N^+F^-$ in Acetonitril erhältlich). Die *farblose*, mit $I(C_6F_5)_2^-$ isoelektronische Verbindung (lineare CXeC-Gruppe; Ringverdrillung der beiden C_6F_5-Reste um 72.5°) zersetzt sich in Acetonitril bereits bei $-40\,^\circ C$ langsam auf radikalischem Wege in Xe sowie $(C_6F_5)_2$ und C_6F_5H (Stabilisierung der intermediär gebildeten Radikale C_6F_5 durch Dimerisierung und H-Abstraktion aus der chemischen Umgebung). Wesentlich instabiler als $Xe(C_6F_5)_2$ ist offensichtlich $Xe(CF_3)_2$, da die Reaktion von XeF_2 mit Me_3SiCF_3 bei tiefen Temperaturen ausschließlich Xe und $(CF_3)_2$ liefert. Als weitere Xe-Verbindung mit linearer CXeC-Gruppe sei das aus C_6F_5XeF und Me_3SiCN in CH_2Cl_2 zugängliche C_6F_5XeCN genannt. Als Beispiel einer *Xe(IV)-Verbindung* mit XeC-Bindung sei das $\mathbf{C_6F_5XeF_2^+}$ (T-förmig, isoelektronisch mit $C_6F_5IF_2$) genannt, das dem *gelben*, $> -20\,^\circ C$ zersetzlichen Salz $[C_6F_5XeF_2]^+BF_4^-$ zugrunde liegt (gewinnbar aus $C_6F_5BF_2$ und XeF_4 in CH_2Cl_2 bei $-55\,^\circ C$).

Edelgaskomplexe. Edelgasatome (vier freie Elektronenpaare) erweisen sich als *extrem schwache Basen*. So ergaben sich keine Hinweise auf eine *Protonierung* von Xe in der magischen Säure HF/SbF_5 (vgl. Zerfall von HAr^+F^- bereits bei 84 K in der Matrix, oben). Allerdings bilden die Edelgase, wie bereits länger bekannt ist, mit geeigneten Metallverbindungen MX_n (CuHal, AgHal, AuHal, BeO, SiF_3^+, $Mo(CO)_5$ mit M = Cr, Mo, W), schwache, zum Teil nur in der Tieftemperaturmatrix nachweisbare „*zwischenmolekulare Addukte*" $Eg\cdots MX_n$. Durch Einleiten von Xenon in eine Lösung der aus AuF_3 und Xe in HF/SbF_5 bei $-40\,^\circ C$ zugänglichen Gold(II)-Verbindung $Au(SbF_6)_2$ konnte mit dem **Tetraxenongold(II)-Kation $\mathbf{AuXe_4^{2+}}$** erstmals ein „echter" *Edelgaskomplex* gewonnen und in Form von *schwarzrotem* $AuXe_4^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2$ isoliert werden. Oberhalb $-40\,^\circ C$ zersetzt sich der gemäß $Au^{2+} + 4Xe \leftrightarrows AuXe_4^{2+}$ gebildete Komplex reversibel in Au^{2+} und Xe (bei Raumtemperatur ist $AuXe_4^{2+}$ unter einem Xe-Druck von 10 bar haltbar). Die vier Xe-Atome umgeben Au^{2+} als σ-Donatoren regulär-quadratisch (AuXe-Abstand um 2.74 Å). Außer $AuXe_4^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2$ (direkte Darstellung in HF/SbF_5 gemäß $AuF_3 + 6Xe + 3H^+ \rightarrow AuXe_4^{2+} + Xe_2^+ + 3HF$) konnten u. a. noch die Salze *cis*-$AuXe_2^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2$ (*violettschwarz*) und *trans*-$AuXe_2^{2+}(SbF_6^-)_2$ (*ockerfarben*) erhalten werden, in welchen jeweils zwei Xe- und zwei F-Atome (von den Anionen) das Gold(II)-Kation quadratisch koordinieren. Auch im Salz *trans*-$FAuXe_2^{2+}(SbF_6^-)(Sb_2F_{11}^-)$ umgeben das **Gold(III)-Kation** zwei Xe-Atome und zwei F-Atome (eines von SbF_6^-) quadratisch-planar. In $(F_3As)AuXe^+[Sb_2F_{11}^-]$ liegt ein linear von F_3As und Xe koordiniertes **Gold(I)-Kation** vor. Des Weiteren ließ sich mit $HgXe^{2+}[SbF_6^-][Sb_2F_{11}^-]$ ein Xe-Komplex des **Quecksilber(II)-Kations** synthetisieren.

Kapitel XII

Die Gruppe der Halogene[1,2]

Zur Gruppe der **„Halogene“** (17. Gruppe bzw. VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente) gehören die Elemente *Fluor* (F), *Chlor* (Cl), *Brom* (Br), *Iod* (I) und *Astat* (At)[2]. Sie beteiligen sich am Aufbau der Erdrinde mit 0.06 (F), 0.11 (Cl), 6×10^{-4} (Br), 5×10^{-5} (I) und 3×10^{-24} (At) Gew.-%, entsprechend einem Gewichtsverhältnis von ca. $100 : 200 : 1 : 0.01 : 10^{-20}$. Bezüglich *Eka-Astat* (Eka-At; Element 117) vgl. S. 1977.

1 Die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat[1]

1.1 Das Fluor[1,3,4,5]

Vorkommen. Das Fluor kommt in der Natur wegen seiner Reaktionsfreudigkeit *nur gebunden* in Form von **Fluoriden** vor, vor allem als *Flussspat* CaF_2 (z. B. in Südafrika, Russland, Mexiko, Spanien, Deutschland bei Wölsendorf in der Oberpfalz), *Kryolith* Na_3AlF_6 („$AlF_3 \cdot 3\,NaF$“) und *Fluorapatit* $Ca_5(PO_4)_3F$ („$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$“) (vgl. Phosphate). Weiterhin sind erwähnenswert der *Topas* $[Al_2(OH,F)_2][SiO_4]$, der *Chiolith* $Na_5[Al_3F_{14}]$, *Sellait* MgF_2, *Villiaumit* NaF, *Bastnäsit* $(Ce,La)(CO_3)F$. In vulkanischen Ex-

---

[1] **Literatur.** V. Gutmann (Hrsg.): „*Halogen Chemistry*“, 3 Bände, Academic Press, New York 1967; T. A. O'Donnell: „*Fluorine*“ und A. J. Downs, C. J. Adams: „*Chlorine*, *Bromine*, *Iodine*, *Astatine* in *Comprehensive Inorg. Chem.* **2** (1973) 1009–1106 und 1107–1594; J. H. Canterford und R. Colton: „*Halides of the First Row Transition Metals*“, Wiley, London 1969; „*Halides of the Second and Third Row Transition Metals*“, Wiley, London 1968; A. J. Downs und C. J. Adams: „*The Chemistry of Chlorine*, *Bromine*, *Iodine and Astatine*“, Pergamon, Oxford, 1975. Vgl. auch Anm. 3, 6, 13, 16, 19, 21, 27, 28, 29.

[2] Den **Namen** *Halogene* = *Salzbildner* tragen die Elemente, weil ihre Metallverbindungen den Charakter von *Salzen* (z. B. NaCl) haben: hals (griech.) = Salz; gennan (griech.) = erzeugen.

[3] **Literatur:** G. Bayer, H.-G. Wiedemann: „*Fluorrohstoffe – Vorkommen*, *Verwendung und Probleme*“, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 33–41; H. J. Emeléus: „*The Chemistry of Fluorine and its Compounds*“, Academic Press, New York 1969; R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp: „*Fluorides of the Main Group Elements*“, Adv. Fluorine Chem. **4** (1965) 142–252; H. R. Neumarkt: „*The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine*“, Wiley, New York 1967; R. J. Lagow, J. L. Margrave: „*Direct Fluorination: A „New“ Approach to Fluorine Chemistry*“, Progr. Inorg. Chem. **26** (1979) 161–210; D. Naumann: „*Fluor- und Fluorverbindungen*“, Spezielle Anorganische Chemie, Band **2**. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980; GMELIN: „*Fluorine*“, System-Nr. **5**, „*Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements*“; ULLMANN (5. Aufl.): „*Fluorine*, *Fluorine Compounds*, *Fluoropolymeres*“ **A 11** (1988) 293–429.

[4] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Die *Entdeckung* des Fluors (1896) als Produkt der Elektrolyse von KF in flüssigem Fluorwasserstoff verdanken wir dem französischen Chemiker Henri Moissan (1852–1907; Nobelpreis 1906). Die Chemie des Fluors ist um 1930/1940 durch die beiden Chemiker Otto Ruff (1871–1939) und Hans v. Wartenburg (1880–1960) ausgebaut worden. Der **Name** Fluor leitet sich von fluor (lat.) = Fluss ab; da das meistverbreitete Fluormineral, der „*Flussspat*“ CaF_2, schon in frühen Zeiten den Erzen als *Flussmittel* zugesetzt wurde (Herabsetzung des Schmelzpunktes).

[5] **Physiologisches. Fluor F_2** ist von sehr hoher Giftigkeit (MAK-Wert 0.16 mg/m^3 bzw. 0.1 ppm) und wirkt, auf die Haut gebracht, verbrennend und ätzend. Es kann noch in sehr kleiner Konzentration von etwa 0.001 % am Geruch erkannt werden, der dem eines Gemischs von O_3 und HF ähnelt. Essentiell für den Menschen ist **Fluorid F^-**, das zu ca. 10 mg pro kg Gewebe im Körper enthalten ist (Fluorid-reich sind die Zähne mit 0.1–0.7 g/kg und die Knochen mit 0.9–2.7 g/kg). Tägliche Aufnahmen von ca. 1 mg F^- pro kg Gewebe wirken der Karies und dem Knochenschwund („*Osteoporose*“) entgegen, höhere tägliche Aufnahmen von über 2 mg F^-/kg Gewebe führen zur Gelenkversteifung („*Osteosklerose*“). Oral verabreichte Mengen von 0.1 g F^- und darüber rufen Übelkeit, Erbrechen, Durchfall, Unterleibsschmerzen hervor (Behebung durch Ca^{2+}-Injektionen).

halationen kommen *Fluoroborate* und *Fluorosilicate* vor. Bezüglich des Vorkommens von Fluor in der *Hydro-* und *Biosphäre* vgl. Tafel II.

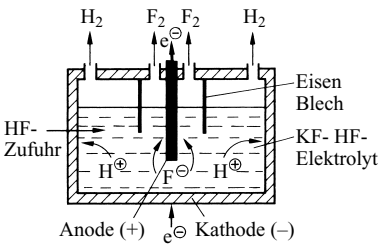
Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommendes* Fluor besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{19}_{9}F$. Es eignet sich wegen seines Kernspins ½, der schmale NMR-Signale zur Folge hat, vorzüglich für *NMR-spektroskopische Untersuchungen* von Fluorverbindungen. Das in einem Zyklotron (S. 1901) *künstlich* erzeugte Nuklid $^{18}_{9}F$ (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 109.7$ m) wird zur *Verbindungsmarkierung* und in der *Medizin* zur Krebserkennung mittels Positronen-Emissions-Tomographie (PET) genutzt.

Darstellung. Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Fluor dient ausschließlich Fluorwasserstoff HF, der insbesondere durch Umsatz von natürlich vorkommendem Flussspat CaF_2 (s. dort) mit konzentrierter Schwefelsäure erhältlich ist ($CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\,HF$; vgl. S. 448; auch Fluorapatit (s. dort) dient zur HF-Gewinnung). Zur Gewinnung von Fluor muss dieser Fluorwasserstoff von Wasserstoff befreit, d. h. oxidiert werden. Da nun Fluor seinerseits das stärkste chemische Oxidationsmittel unter den Elementen darstellt (s. weiter unten), ist dessen Oxidation nicht auf chemischem, sondern nur auf elektrochemischem Wege (vgl. S. 234) möglich. Als Elektrolyt der zu Wasserstoff und Fluor führenden HF-Elektrolyse,

$$542.6\,kJ + 2\,HF \rightarrow H_2 + F_2,$$

ist allerdings keine wässerige Fluorwasserstofflösung brauchbar; denn Fluor entzieht selbst dem Wasser sofort den Wasserstoff (vgl. chemische Eigenschaften). Man erhält dementsprechend bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von vornherein kein Fluor, sondern Sauerstoff, da sich die OH^--Ionen des Wassers wesentlich leichter ($2\,H_2O \rightleftarrows O_2 + 4\,H^+ + 4\ominus$; $\varepsilon_0 = 1.23$ V) als die elektronegativeren F^--Ionen des Fluorwasserstoffs ($2\,HF(aq) \rightleftarrows F_2 + 2\,H^+ + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = 3.05$ V) entladen lassen. Deshalb muss man wasserfreien, flüssigen Fluorwasserstoff (Sdp. 19.54 °C) verwenden, in welchem man zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (flüssiger Fluorwasserstoff leitet wegen seiner geringen elektrolytischen Eigendissoziation wie reines Wasser den elektrischen Strom praktisch nicht) wasserfreies Kaliumfluorid auflöst (Molverhältnis KF : HF zwischen 1 : 1 bis 1 : 3). Zum Beispiel lassen sich wasserfreie Schmelzen von Salzen des Typus $KF \cdot HF$ (Smp. 225 °C) oder $KF \cdot 2\,HF$ (Smp. 72 °C) oder $KF \cdot 3\,HF$ (Smp. 66 °C) zur elektrolytischen Zersetzung benutzen.

In der *Technik* arbeitet man heutzutage nach dem „*Mitteltemperatur-Verfahren*" mit einer Elektrolytzusammensetzung von 1 mol KF auf 1.8–2.5 mol HF (mittlere Zusammensetzung: $KF \cdot 2\,HF$) und führt die Elektrolyse bei 70–130 °C durch, wobei man den elektrolytisch zersetzten Fluorwasserstoff durch frischen Fluorwasserstoff ersetzt und so die Elektrolysetemperatur und Badzusammensetzung konstant hält. Die HF-Elektrolyse erfolgt in hintereinander geschalteten Monel- bzw. Stahlzellen mit graphitfreien Petrolkoks-Anoden (Fig. 136). Als Kathode dient der Zellenmantel. Kathoden- und Anodenraum sind durch Eisenbleche, die in die Elektrolytflüssigkeit bis zu einer bestimmten Tiefe eintauchen, voneinander getrennt. Man arbeitet mit 4–15 kA, einem Spannungsabfall von 8–12 V je Zelle und Stromdichten von etwa 0.10–0.15 A/cm². Die Stromausbeute beträgt 95 %. Das erzeugte Fluor enthält bis zu 10 % HF, das sich durch Kühlen auf −100 °C größtenteils ausfrieren lässt. Restliches HF kann durch NaF gebunden werden.



$$\begin{array}{lll} & HF & \rightarrow H^+ + F^- \\ \text{Kathode:} & H^+ + \ominus & \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2 \\ \text{Anode:} & F^- & \rightarrow \tfrac{1}{2}\,F_2 + \ominus \\ \hline & HF & \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2 + \tfrac{1}{2}\,F_2 \end{array}$$

Fig. 136 Schematische Darstellung des Verfahrens zur HF-Elektrolyse.

Physikalische Eigenschaften. Das Fluor ist ein in dünner Schicht (< 1 m) *farbloses*, in dicker Schicht *blassgelbes* Gas von *durchdringendem* Geruch (s. u.). Bei − 188.13 °C verdichtet sich Fluor zu einer *hellgelben* Flüssigkeit (Dichte 1.5127 g/cm^3 beim Sdp., Litergewicht 1.696 g bei 0 °C), welche bei − 219.62 °C zu einer *farblosen* Festsubstanz erstarrt. Es kristallisiert wie die übrigen Halogene in einem Molekülgitter (F—F-Abstand 1.43 Å im Gas; vgl. Iod). Bezüglich weiterer physikalischer Daten vgl. Tafel III, bezüglich der Elektronenstruktur S. 354. Fluor wird in Tanklastwagen, die mit flüssigem N_2 gekühlt sind, versandt; es kommt in Stahlflaschen in den Handel (50 l reines F_2 bei 28 bar bzw. 10 % F_2/90 % N_2 bei 200 bar).

Chemische Eigenschaften. Fluor ist das reaktionsfähigste aller Elemente und – abgesehen von wenigen endothermen Fluorverbindungen wie KrF_2, ClF_6^+ – das stärkste Oxidationsmittel überhaupt (saure Lösung: $\varepsilon_0 = 3.05$ V; alkalische Lösung: $\varepsilon_0 = 2.87$ V). Die Ursache der hohen Reaktivität – sowohl im *thermodynamischen* wie *kinetischem* Sinne – ist u. a. die besonders niedrige Dissoziationsenergie von F_2 (158 kJ/mol; bei 2700 °C/1 bar vollständige Spaltung in F) und die meist sehr hohe Affinität des Fluors zu anderen Elementen. Mit dem **Nichtmetall** Wasserstoff verbindet sich Fluor – auch im Dunkeln – schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entzündung oder gar heftiger Explosion (bezüglich des Mechanismus dieser Radikalkettenreaktion vgl. S. 390). Schwefel und Phosphor setzen sich bei der Temperatur der flüssigen Luft lebhaft mit Fluor um. Kohlenstoff, der mit Chlor erst bei der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens reagiert, vereinigt sich in feinverteiltem Zustande bereits bei Zimmertemperatur mit Fluor unter Flammenerscheinung. Ebenso entzünden sich unter den **Metallen** z. B. die Alkali- und Erdalkalimetalle im Fluorstrom bei Raumtemperatur unter Bildung von Fluoriden des Typus $M^{I}F$ bzw. $M^{II}F_2$ (M = Metall). Auch sonst reagiert Fluor schon in der Kälte – lebhafter noch in der Wärme oder bei sonstiger energetischer Anregung – mit allen anderen Elementen außer Helium, Neon und Argon. Die mit Fluor sich verbindenden Elemente betätigen als Folge der außerordentlich großen Elektronegativität des Fluors alle gemäß ihrer Stellung im Periodensystem möglichen Wertigkeiten bis zu ihren höchsten positiven Oxidationsstufen hinauf (z. B. PF_5, SF_6, IF_7).

Viele Metalle (z. B. Kupfer, Magnesium) und Metall-Legierungen (z. B. Stahl, Monelmetall = Legierung aus Kupfer und Nickel) werden in der Kälte oder bei wenig erhöhter Temperatur von Fluor nur oberflächlich angegriffen, da sie sich mit einer dichten und festhaftenden Schicht von Fluorid bedecken, welche den weiteren Angriff von Fluor verhindert („*Passivierung*"). Darauf beruht die Möglichkeit, diese Metalle zum Bau von Fluor-Entwicklungsapparaten zu verwenden (geeignet z. B. Chromnickelstahl bis 80 °C, Nickel bis 630 °C; Dichtungen aus Kupfer). Bei höherer Temperatur erfolgt aber auch bei ihnen eine durchgreifende Reaktion. Selbst Gold und Platin werden bei Rotglut von Fluor stark angegriffen. Im Laboratorium kann man mit Fluor in trockenen Glasapparaturen arbeiten, sofern das Gas frei von HF ist, das zum Unterschied von F_2 Glas angreift.

Wegen der großen Affinität zu Wasserstoff entreißt das Fluor auch allen Wasserstoffverbindungen lebhaft den Wasserstoff. Die Reaktion ist dabei weit heftiger als beim Chlor. So reagieren beispielsweise Schwefelwasserstoff oder Ammoniak unter Flammenbildung; ebenso wird Wasser lebhaft zersetzt:

$$H_2S + F_2 \rightarrow \tfrac{1}{8}S_8 + 2HF, \quad 2NH_3 + 3F_2 \rightarrow N_2 + 6HF, \quad H_2O + F_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2HF\,,$$

während beim Chlor (s. dort) diese Wasserzersetzung nur unter Mitwirkung des Lichts erfolgt (die Umsetzung von H_2O und F_2 erfolgt unter Zwischenbildung von Hypofluoriger Säure: $H_2O + F_2 \rightarrow HF + HOF \rightarrow 2HF + \tfrac{1}{2}O_2$). Fluor entreißt auch kohlenstoffgebundenen Wasserstoff unter hoher Wärmeentwicklung. Diese Eigenschaft wird zur Oberflächenfluorierung von Kunststoffen technisch genutzt (s. u.). Bezüglich weiterer chemischer Eigenschaften vgl. Tafel III.

Verwendung. Fluor (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) dient hauptsächlich zur Herstellung solcher anorganischer und organischer *Fluorverbindungen*, die wie etwa ClF, ClF_3, BrF_3, IF_5, SF_6, höherwertige Metallfluoride (z. B. UF_6) oder perfluorierte Alkane (z. B. C_3F_8) nicht auf andere Weise hergestellt werden können. Bei der Fluorierung chemischer Verbindungen ist es nicht notwendig, das Fluor vorher zu isolieren. Man kann sich hier vielmehr des sehr eleganten Verfahrens der „*Elektrofluorierung*" bedienen, bei dem die zu fluorierenden, in Fluorwasserstoff gelösten Verbindungen an großen Anoden fluoriert werden, während zugleich H_2 an der Kathode entwickelt wird (5–10 V, 100–200 A/m^2, 0–20 °C; z. B. $H_2O \rightarrow F_2O$; $H_2S \rightarrow SF_6$; $NH_4^+ \rightarrow NF_3$, N_2F_2, NH_2F; $CS_2 \rightarrow CF_3SF_5$, SF_6; $HSO_3F \rightarrow SO_2F_2$; $NaClO_4 \rightarrow FClO_3$; $C_nH_{2n+1}X \rightarrow C_nF_{2n+1}X$ (X = SO_3F, COF; als Herbizide, Flammschutzmittel, Tenside, Emulgatoren, Feuerlöschmittel, Katalysatoren, Oleophobierungsmittel).

Vielfach kann man auch mit *Fluorwasserstoff* (z. B. $PCl_3 + 3\,HF \rightarrow PF_3 + 3\,HCl$; $Al_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2O$; $CCl_4 + 2\,HF \rightarrow 2\,HCl + CCl_2F_2$ (Freon); $HCCl_3 + 2\,HF \rightarrow 3\,HCl + 1/n\,(CF_2)_n$ (Teflon)) oder mit *Elementfluoriden* wie AgF, AgF_2, CoF_3, MnF_3, ClF_3, IF_5, AsF_3 *fluoridieren* (z. B. $PCl_3 + AsF_3 \rightarrow PF_3 + AsCl_3$). Die größte Fluormenge dient der Gewinnung von UF_6 (zur Uranisotopentrennung), die zweitgrößte zur Gewinnung von SF_6 (als Dielektrikum). Wichtig ist ferner die Oberflächenfluorierung von Kunststoffen (zur Verminderung der Durchlässigkeit von Kraftstoffbehältern für Benzin, zur Erhöhung des Haftvermögens für Lacke, Farben, Kleber usw.) sowie zur Herstellung von Fluorgraphit (S. 879), der sich wegen seiner guten Leitfähigkeit für den Einsatz als Elektrodenmaterial eignet.

1.2 Das Chlor[1, 6, 7, 8]

Vorkommen

Das Chlor ist ein sehr reaktionsfähiges Element. Daher kommt es in der Natur wie Fluor nicht frei, sondern *nur gebunden* in Form von **Chloriden** vor. Die wichtigsten Salze sind: das *Steinsalz* NaCl, der *Sylvin* KCl, der *Carnallit* $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ („$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$“), der *Bischofit* $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und der *Kainit* $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$ („$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$“). In den *Ozeanen* bildet NaCl die Hälfte der gelösten Salze (18.1 g Cl^- je Liter; zum Vergleich: 1.4 mg F^-, 68 mg Br^-, 0.06 mg I^- je Liter; vgl. Taf. II). Gasförmiger *Chlorwasserstoff* HCl kommt in vulkanischen Exhalationen vor. Physiologisch von Wichtigkeit ist weiterhin das Vorhandensein von 0.3–0.4 % Chlorwasserstoff HCl im *Magensaft*, entsprechend einer rund 1/10-molaren Salzsäurelösung[8].

Isotope. (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommendes* Chlor besteht zu 75.77 % aus dem Isotop $^{35}_{17}Cl$ und zu 24.23 % aus dem Isotop $^{37}_{17}Cl$. Sie eignen sich beide für den *NMR-spektroskopischen* Nachweis in Verbindungen. Das *künstliche* Isotop $^{36}_{17}Cl$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 3.1 \times 10^5$ a) wird zum *Markieren* genutzt.

Darstellung

Zur Darstellung des Chlors geht man zweckmäßig von Produkten aus, die in beliebiger Menge zur Verfügung stehen. Ein solcher Ausgangsstoff ist das oben erwähnte, aus Lagerstätten (ca. 70 % der Weltproduktion) oder Meerwasser gewonnene Stein- oder Kochsalz NaCl (s. dort), das durch *Elektrolyse* der wässrigen Lösung in *Chlor*, *Wasserstoff* und *Natronlauge* verwandelt wird. Untergeordnete Bedeutung hat die Umwandlung von *Chlorwasserstoff* HCl (Zwangsanfall bei einigen organischen Reaktionen) in Chlor durch *Oxidation* mit *Sauerstoff* oder durch *Elektrolyse*.

Gewinnung von Chlor aus Natriumchlorid. Zur technischen Darstellung von Chlor elektrolysiert man seit 1890 wässrige Lösungen von Natriumchlorid (**„Chloralkali-Elektrolyse“**), wodurch zurzeit 97 % des Chlors erzeugt werden (1995 weltweit 50 Millionen Jahrestonnen;

---

[6] **Literatur.** GMELIN: „*Chlorine*“, System-Nr. **6**, bisher 4 Bände; ULLMANN (5. Aufl.) „*Chlorine*“, „*Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*“, **A 6** (1986) 399–525; „*Hydrochloric Acid*“, **A 13** (1989) 283–296; J. S. Sconce (Hrsg.): „*Chlorine. Its Manufacture, Properties and Uses*“, Reinhold, New York 1962; verschiedene Autoren: „*Chlorine*“, Pure Appl. Chem. **68** (1996) 1683–1824.

[7] **Geschichtliches.** (vgl. Tafel II). *Entdeckt* wurde das Chlor 1774 durch den schwedischen Chemiker Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) als Produkt der Oxidation von HCl mit Braunstein MnO_2 (s. unten). Scheele bezeichnete das Chlor im Lichte der Phlogistontheorie (s. dort) noch als „*dephlogistierte Salzsäure*“; C. L. Berthollet (1748–1822) sprach nach Überwindung der Phlogistontheorie von „*oxidierter Salzsäure*“, da er das Chlor für eine sauerstoffhaltige Substanz hielt; H. Davy erkannte 1810 die Elementnatur des Chlors und gab ihm seinen jetzigen **Namen** gemäß seiner gelbgrünen Farbe: chloros (griech.) = gelbgrün.

[8] **Physiologisches. Chlor Cl_2** reagiert mit tierischem und pflanzlichem Gewebe und zeichnet sich demgemäß durch hohe Giftigkeit aus. Es vernichtet Mikroorganismen (Desinfektionswirkung) und wirkt auf Säugetiere und den Menschen rasch tödlich (MAK = 1.5 mg/m^3 bzw. 0.5 ppm; Verätzungen der Luftwege und Lungenbläschen). 0.0001 Vol.-% Cl_2 lassen sich in der Luft noch mit dem Geruchssinn wahrnehmen. Der Mensch enthält ca. 1.4 g des für ihn essentiellen Elements pro kg Gewebe in anionischer oder gebundener Form. **Chlorid Cl^-** spielt zur Aufrechterhaltung des Säure-Base-Gleichgewichts, im Wasserhaushalt sowie bei der Nieren- und Magensekretion der Organismen eine wichtige Rolle.

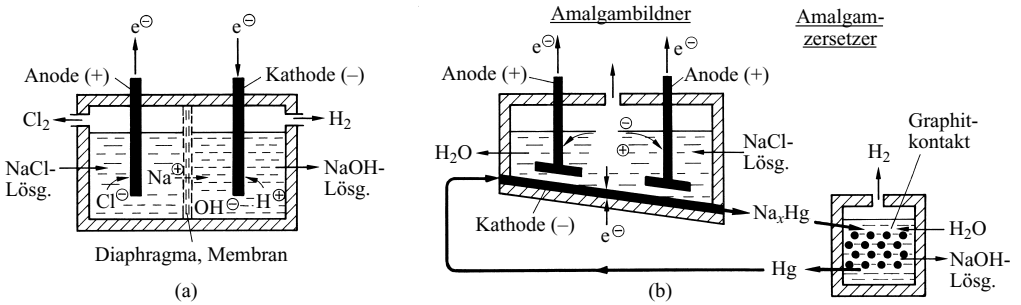


Fig. 137 Schematische Darstellung der Verfahren zur Chloralkali-Elektrolyse: (a) Diaphragma- bzw. Membran-Verfahren, (b) Amalgam-Verfahren.

Indikator für den Leistungsstand der Industrie)[9]. Der Gesamtvorgang der Elektrolyse erfolgt nach der Bruttogleichung

$$446.1\,\text{kJ} + 2\,\text{H}\,\boxed{\text{OH} + 2\,\text{Na}}\,\text{Cl(aq)} \;\rightarrow\; \text{H}_2 + 2\,\text{NaOH(aq)} + \text{Cl}_2\,,$$

da von den in der Lösung enthaltenen Ionen H^+, OH^-, Na^+ und Cl^- die H^+- und Cl^--Ionen (insbesondere bei hoher Chlorid-Konzentration) am leichtesten entladen werden (vgl. elektrolytische Zersetzung, S. 234). Außer Chlor entstehen dabei also noch Wasserstoff und Natronlauge, was gewisse Probleme für die Verwendung der zwangsläufig miteinander gekoppelten drei Elektrolyseprodukte (Ausgleich zwischen Bedarf und Produktion) aufwirft.

Es muss bei der Chloralkali-Elektrolyse verhindert werden, dass die kathodisch durch Entladung der Wasserstoff-Ionen des Wassers neben Wasserstoff gebildete Lauge (OH^-) mit dem anodisch durch Entladung der Chlor-Ionen des Natriumchlorids gebildeten Chlor (Cl_2) in Berührung kommt, da sonst nach der Gleichung $2\,OH^- + Cl_2 \rightarrow OCl^- + Cl^- + H_2O$ unter gleichzeitiger Rückbildung von Chlorid Hypochlorit gebildet wird (S. 466) bzw. der Wasserstoff mit dem Chlor ein Chlorknallgas-Gemisch (S. 437) ergibt. Man erreicht dies durch die Trennung von Kathoden- und Anodenraum. Sie erfolgt im Prinzip beim „*Diaphragma*"- bzw. „*Membran-Verfahren*" (Fig. 137a) durch eine ionendurchlässige Scheidewand („*Diaphragma*", „*Membran*")[10], beim heute nicht mehr genutzten „*Glocken-Verfahren*" (vgl. HF-Elektrolyse) durch eine nicht bis zum Boden reichende und so den Stromtransport ermöglichende Trennwand und beim „*Quecksilber*-(„*Amalgam*-)*Verfahren*" (Fig. 137b) durch eine völlige Abtrennung von Kathoden- und Anodenraum und separate Durchführung von anodischer Chlor- und kathodischer Wasserstoffbildung. Die Reinheitsanforderungen an das eingesetzte NaCl wachsen hierbei für die Prozesse in der Reihenfolge Diaphragma-, Amalgam-, Membran-Verfahren (bezüglich der NaCl-Reinigung vgl. S. 1182).

Der Kathodenvorgang des **Diaphragmaverfahrens** besteht in einer Entladung der durch Dissoziation des Wassers gebildeten Wasserstoff-Ionen, der Anodenvorgang in einer Entladung der aus

[9] **Geschichtliches.** Die erste technische Chloralkali-Elektrolyseanlage wurde 1890 in Deutschland in Griesheim (Zement-diaphragma-Verfahren) und 1892/1895 in USA (Asbestdiaphragma-Verfahren/Amalgam-Verfahren) gebaut; die Voraussetzungen für die heutigen Amalgamzellen schufen 1892 H. J. Castner in den USA und K. Keller in Österreich („*Castner-Keller-Zelle*"). Ökonomische und ökologische Zwänge führten in der Folgezeit zu wesentlichen Verbesserungen des *Diaphragma*- und *Amalgam-Verfahrens* (96 %ige Stromausbeute bei Verwendung von aktivierten Titan- anstelle von Graphitanoden; Einsatz umweltfreundlicher Asbestdiaphragmen; Reduktion der Hg-Emission um über eine Zehnerpotenz bis auf 20 g pro Tonne Chlor im Jahre 1979) und schließlich zur Entwicklung des *Membran-Verfahrens* (erste technische Nutzung 1975 in Japan). Die Chloralkali-Elektrolyse steht im Energieverbrauch unter den elektrolytischen Verfahren derzeit an erster Stelle.

[10] diaphragma (griech.) = Scheidewand, membran (lat.) = Häutchen.

der Dissoziation des Natriumchlorids stammenden Chlorid-Ionen; die nichtentladenen Natrium- und Hydroxid-Ionen bleiben in der Lösung als Natriumhydroxid zurück:

	$2\,HOH$	$\rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,OH^-$	pH = 0	pH = 14
Kathodenvorgang:	$2\,H^+ + 2\ominus$	$\rightarrow H_2$	$\varepsilon_0 = \pm 0\,V$	$\varepsilon_0 = -0.828\,V$
	$2\,NaCl$	$\rightleftarrows 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$		
Anodenvorgang:	$2\,Cl^-$	$\rightarrow Cl_2 + 2\ominus$	$\varepsilon_0 = +1.36\,V$	$\varepsilon_0 = +1.36\,V$
	$2\,Na^+ + 2\,OH^-$	$\rightleftarrows 2\,NaOH$		
Gesamtvorgang:	$2\,H_2O + 2\,NaCl$	$\rightarrow H_2 + 2\,NaOH + Cl_2$.		

Als Kathoden dienen Stahlelektroden, als Anoden Elektroden aus Elektrographit bzw. aktiviertem Titan (mit Edelmetallen oder Edelmetalloxiden beschichtet), als feinporiges Diaphragma Asbest (Zellspannung: 3.0–4.15 V; Stromstärke bis 150000 A; Stromdichte 2.2–2.7 kA/m^2).

Da bei zu stark angewachsener Hydroxidionen-Konzentration auch eine anodische Entladung von OH^--Ionen unter Bildung von Sauerstoff und Wasser erfolgt, kann man die Elektrolyse nicht bis zur völligen Zersetzung des Natriumchlorids fortsetzen. Daher beschickt man bei dem (veralteten) diskontinuierlich arbeitenden Diaphragmaverfahren (z. B. dem „*Griesheimer Verfahren*“) die Elektrolysezellen immer mit neuer Chloridlösung, sobald eine etwa 5%ige Natronlauge entstanden ist. Das beim Eindampfen dieser verdünnten Zell-Lauge in Vakuumverdampfapparaten fast völlig ausfallende Natriumchlorid kehrt wieder in den Betrieb zurück. Bei den – wesentlich günstigeren – kontinuierlich arbeitenden Verfahren (z. B. dem „*Billiter-*, *Hooker-* bzw. *Diamond-Verfahren*“) wird durch eine entsprechende Regelung des Zuflusses der Chloridlösung an der Anode und des Abflusses der Lauge an der Kathode der Beteiligung der Hydroxid-Ionen am Stromtransport (Wanderung zur Anode) entgegengewirkt, sodass hier stärkere (12–16%ige) Zell-Laugen erzielt werden können. Eine Variante des Diaphragmaverfahrens mit wachsender Bedeutung ist das **Membranverfahren**, bei welchem Kathoden- und Anodenraum (Elektroden wie oben) durch eine hydraulisch undurchlässige, ionenleitende, 0.2 mm dicke Doppelmembran aus Nafion getrennt ist[11]. Die optimale Stromdichte beträgt 2–3 kA/m^2, die Zellspannung 3.15 V. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von – *praktisch chloridfreien* – Zell-Laugen mit bis zu 35% NaOH.

Beim **Amalgamverfahren** werden Anoden- und Kathodenvorgang in getrennten Zellen gesondert durchgeführt. In der einen Zelle („*Amalgambildner*“, Fig. 137b, links) wird durch Verwendung einer Quecksilberkathode (Vertauschung der Potentialhöhe von H und Na infolge hoher Überspannung des Wasserstoffs und Amalgambildung mit Natrium; vgl. S. 237) die Zerlegung der Natriumchloridlösung in Natriumamalgam ($NaHg_x$) und Chlor ermöglicht. Als Anoden für die Chlorabscheidung dienen hierbei hintereinanderliegende, stempelförmige, 8–12 cm dicke Platten aus Graphit oder aktiviertem Titan, die horizontal liegen und für den Chlorabzug mit zahlreichen kleinen vertikalen Bohrungen versehen sind. Da das an der Anode gebildete Chlor „in statu nascendi“ zusammen mit dem untergeordnet durch anodische Entladung von OH^--Ionen der Lösung erzeugten „nascierenden“ Sauerstoff in geringem Umfang mit dem Graphit unter Bildung von Kohlenstoffchloriden und -oxiden abreagiert („*Abbrand*“), werden die Graphitanoden von Zeit zu Zeit nachgestellt. Elektrolysiert wird bei 80 °C bis zu einem NaCl-Gehalt von ca. 250 g pro Liter; anschließend wird die Sole mit festem NaCl bis auf einen Gehalt von 360 g pro Liter aufkonzentriert. Man arbeitet mit einer Zellspannung von 4–5.5 V und Stromstärken bis über 300000 A (Stromdichte: 8–15 kA/m^2).

Das in der ersten Zelle gebildete flüssige Natriumamalgam (0.2–0.4%) wird in einer zweiten Zelle („*Amalgamzersetzer*“, Fig. 137b, rechts) nicht kathodisch, sondern an Graphitkontakten mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu Quecksilber, 20–50%iger Natronlauge und Wasserstoff zersetzt ($NaHg_x$ lässt sich nicht in wirtschaftlicher Weise in Na und Hg trennen). Amalgam und Quecksilber werden umgepumpt. Beim Amalgamverfahren spielen sich somit insgesamt folgende Vorgänge ab:

	Amalgambildung	*Amalgamzersetzung*
Kathode:	$2\,Na + 2x\,Hg + 2\ominus \rightarrow 2\,NaHg_x$	$2\,NaHg_x + 2\,H_2O \xrightarrow[-2x\,Hg]{\text{Graphit}} H_2 + 2\,NaOH$
Anode:	$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ominus$	
	$2\,NaCl + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + 2\,NaOH + H_2$	

[11] Nafion = Polytetrafluorethylen (PTFE) mit COOH-haltigen Perfluoralkyl-Seitenketten (der Anode zugewandte Membranseite 0.15 mm dick) und SO_3H-haltigen Perfluoralkylseitenketten (der Kathode zugewandt, 0.05 mm dick). Nafion gestattet den Durchtritt von Na^+-Ionen. Wasser vermag nicht als solches, sondern nur zusammen mit den Na^+-Ionen (in Form der Hydrathülle) durch Nafion zu wandern.

Ein wesentlicher Vorteil des Amalgam-Verfahrens (in Europa zum Teil noch bevorzugt) gegenüber dem Diaphragma-/Membran-Verfahren (in USA und Japan bevorzugt) ist der, dass die Natronlauge getrennt von der Natriumchloridlösung erzeugt wird, sodass eine chloridfreie, reine Lauge und reines Chlor entsteht. Ein gewisser Nachteil besteht andererseits darin, dass mit dem Abfluss der verdünnten NaCl-Lösung aus der Amalgamerzeugungszelle bzw. der NaOH-Lösung aus der Amalgamzersetzungszelle zwangsläufig etwas Quecksilber als solches bzw. in Form von Verbindungen mitgeführt wird. Da Quecksilber sehr giftig ist und mithin ein Umweltrisiko darstellt, muss es auf kostspielige Weise aus den Elektrolytabwässern entfernt werden, bevor diese das jeweilige Werksgelände verlassen (entsprechendes gilt für die Emissionen). Ein weiterer Nachteil des Amalgamverfahrens ist der hohe Energieverbrauch (10–15% höher als beim Diaphragmaverfahren). Die Wirtschaftlichkeit des *Diaphragmaverfahrens* wird jedoch wiederum durch die Bildung sauerstoffhaltigen Chlors sowie verdünnter und zudem NaCl-haltiger Natronlauge gemindert. Auch stellt das Diaphragma wegen seines Asbestgehaltes ein Umweltrisiko dar. Als Vorteile des *Membranverfahrens* sind zu nennen: Bildung einer reinen 35%igen (also recht konzentrierten) Lauge, geringer Energieverbrauch, Vermeidung von Quecksilber und Asbest, niedrige Investitionskosten. Nachteilig sind hier insbesondere die hohen Reinheitsanforderungen an die Sole. Das Membran-Verfahren ist unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten für die voraussehbare Zukunft das Verfahren der Wahl. Es verdrängt infolgedessen das Diaphragma- und Amalgam-Verfahren (Anteile Memb./Diaph./Amalg.-Verfahren am Weltmarkt 1990: 16/45/39%; 2010 (geschätzt): 50/35/15%).

Gewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff (Salzsäure). Als **chemisches** Verfahren der Luftoxidation von HCl hat das *Deacon-Verfahren* (erfunden 1868 vom englischen Chemiker Henry Deacon, 1822–1876) früher große technische Bedeutung gehabt:

$$4\,HCl + O_2 \;\rightleftarrows\; 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2 + 114.48\,kJ\,.$$

Die Reaktion bedarf zur Beschleunigung eines Katalysators. Als solcher dienen mit CuCl-Lösung getränkte Tonkugeln, über die ein Gemisch aus 70% Luft und 30% HCl bei 430 °C geleitet werden (66% Ausbeute).

Eine andere Möglichkeit zur chemischen HCl-Oxidation besteht im gelinden Erhitzen eines Gemischs von Kochsalz und mäßig konzentrierter Schwefelsäure mit Mangandioxid:

$$4\,HCl + MnO_2 \;\rightarrow\; 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2\,.$$

Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich in zwei Stufen so, dass durch doppelte Umsetzung primär Mangantetrachlorid ($MnCl_4$) gebildet wird: $4\,HCl + MnO_2 \rightarrow 2\,H_2O + MnCl_4$, welches dann sekundär in Mangandichlorid ($MnCl_2$) und Chlor zerfällt: $MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$. Die Umsetzung von Chlorwasserstoff und Braunstein hat als *Weldon-Verfahren* (erfunden 1866) früher eine technische Rolle gespielt und ist jetzt längst überholt.

Von weiteren geeigneten Oxidationsmitteln zur Chlorgewinnung aus Salzsäure ($\varepsilon_0 = +1.3583$ V) im Laboratorium seien hier erwähnt (vgl. die elektrochemische Spannungsreihe): das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ (Auftropfen von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumpermanganatkristalle: $2\,KMnO_4 + 16\,HCl \rightarrow 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$ und der Chlorkalk $CaCl_2O$ (Einwirkung von Salzsäure auf gepresste Chlorkalkwürfel im Kippschen Apparat:

$$CaCl(OCl) + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\,.$$

Zur **elektrochemischen** Gewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff geht man in der Technik (ca. 350 000 Jahrestonnen) von konzentrierter Salzsäure aus, die in Zellen an Graphitelektroden elektrolysiert wird, deren Kathoden- und Anodenraum durch ein PVC-Tuchdiaphragma getrennt ist (Zersetzung bei ca. 2 V und Stromstärken von ca. 4000 A/m^2):

$$334.54\,kJ + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \;\rightarrow\; H_2 + Cl_2\,.$$

Die zulaufende Säure ist 23%ig, die ablaufende 17–20%ig; sie wird durch HCl-Gas wieder aufkonzentriert. Das Verfahren hat gegenüber der Chloralkali-Elektrolyse (s. oben) den Vorteil, dass dabei nicht zwangsläufig auch Natronlauge entsteht, deren Weiterverwendung nicht immer sichergestellt ist.

Physikalische Eigenschaften

Chlor ist ein *gelbgrünes*, *erstickend* riechendes, die Schleimhäute stark angreifendes Gas, welches rund $2\,^1/_2$mal so schwer wie Luft ist (Litergewicht von Chlor 3.21, von Luft 1.29 g bei 0 °C). Durch Druck kann es leicht verflüssigt werden, da seine kritische Temperatur recht hoch liegt (kritische Temperatur: 143.9 °C; kritischer Druck: 77.1 bar; kritische Dichte: 0.67 g/cm^3). Daher gelangt es als flüssiges Chlor (Dichte 1.565 g/cm^3 beim Sdp.) in (grau gestrichenen) Stahlbomben und in Kesselwagen unter einem

Druck von 6.7 bar bei 20 °C und von 3.7 bar bei 0 °C in den Handel. Der Siedepunkt des flüssigen Chlors liegt bei − 34.06 °C, der Erstarrungspunkt bei − 101.00 °C. Wie Brom und Iod kristallisiert auch Chlor in einem (orthorhombischen) Molekülgitter (intramolekularer Atomabstand Cl—Cl im Festzustand 1.980 Å, im Gaszustand 1.988 Å; vgl. Iod). Bezüglich der elektronischen Struktur vgl. S. 354, bezüglich weiterer Eigenschaften vgl. Tafel III.

In Wasser ist Chlor relativ gut löslich: 1 Liter Wasser löst bei 25 °C und Atmosphärendruck 0.0921 mol Chlor. Die Lösung ($\sim {}^{1}/_{10}$ molar) heißt: „*Chlorwasser*" (vgl. hierzu S. 466). Wegen dieser guten Löslichkeit wird das Chlor bei der Darstellung im Laboratorium zweckmäßig nicht über Wasser, sondern über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen, in der es weniger löslich ist. Noch bequemer ist es, das Gas in einem trockenen Glasgefäß zu sammeln, indem man es auf den Boden des Gefäßes leitet; infolge seiner Schwere bleibt es unten liegen und verdrängt von hier aus allmählich die Luft. Beim Abkühlen der gesättigten wässerigen Chlorlösung auf 0 °C scheiden sich *grünlich-gelbe* Kristalle der Zusammensetzung $Cl_2 \cdot 7.25\,H_2O$ (vgl. hierzu Clathrate) ab, die sich an der Atmosphäre bei 9.6 °C zersetzen.

Chemische Eigenschaften

Das Chlor gehört nach dem Fluor zu den chemisch reaktionsfähigsten Elementen und verbindet sich – meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch heftiger bei erhöhter Temperatur – mit fast allen anderen Elementen unter starker Wärmeentwicklung. Nur gegen die Edelgase sowie gegen Sauerstoff und Stickstoff verhält sich Chlor indifferent; auf dem Wege über andere Verbindungen lassen sich aber auch Chlorverbindungen dieser Elemente gewinnen (vgl. Xenondichlorid, Chloroxide, Stickstofftrichlorid).

Unter den **Metallen** reagieren die Alkalimetalle am heftigsten (unter Lichterscheinung) mit Chlor; fast ebenso heftig setzen sich die Erdalkalimetalle um:

$$2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl + 822.56\,kJ; \quad Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + 796.3\,kJ\,.$$

Aber auch die **Halbmetalle** (z. B. As, Sb, Bi) oder Übergangsmetalle (z. B. Fe, Cu) reagieren in feinverteiltem Zustand noch lebhaft mit Chlor (z. B. $Sb + 1.5\,Cl_2 \rightarrow SbCl_3 + 382.4\,kJ$; $Fe + 1.5\,Cl_2 \rightarrow FeCl_3 + 399.8\,kJ$; $Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2 + 220.2\,kJ$). Bei allen diesen Reaktionen spielt ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt des Chlors eine Rolle (s. unten). Denn trockenes Chlor ist viel reaktionsträger als feuchtes. So verbindet sich z. B. vollkommen trockenes Chlor nicht mit Kupfer oder Eisen. Daher kann man solches Chlor durch Eisenrohre fortleiten und im flüssigen Zustande (6.7 bar bei 20 °C) in Stahlbomben und eisernen Kesselwagen in den Handel bringen.

Unter den Reaktionen des Chlors mit **Nichtmetallen** (z. B. Phosphor, Schwefel, Halogene, Wasserstoff), die bei Zimmertemperatur im Allgemeinen weniger heftig verlaufen, ist besonders die Umsetzung mit Wasserstoff erwähnenswert. Diese bereits mehrfach angesprochene „*Chlorknallgasreaktion*" folgt bei Bestrahlung mit blauem oder kurzwelligerem Licht oder bei lokaler Erhitzung explosionsartig im Zuge einer durch eine Spaltung von Chlormolekülen in -atome ($243.52\,kJ + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl$) gestarteten Radikalkettenreaktion (bei 1 bar sind bei 25/200/1200/1700/2700 °C ca. $10^{-17}/10^{-8}/10^{-2}$/6/52/100 % Cl_2-Moleküle in Cl-Atome gespalten):

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H\,,$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\,.$$

Das Bestreben des Chlors, sich mit Wasserstoff zu verbinden, ist so groß, dass es auch vielen **Wasserstoffverbindungen** (z. B. Acetylen, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Iodwasserstoff) den Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung entreißt:

$$C_2H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,C + 2\,HCl, \quad 2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow 6\,HCl + N_2\,,$$
$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + \tfrac{1}{8}S_8\,, \quad 2\,HI + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + I_2\,.$$

Auch Wasser kann durch Chlor in entsprechender Weise unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden[12]:

$$H_2O\,(fl) + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl + \tfrac{1}{2}O_2\,.$$

[12] Während in thermodynamischer Sicht HCl und O_2 in der Gasphase freiwillig zu H_2O und Cl_2 reagieren (vgl. Deacon-Verfahren, S. 436), setzen sich H_2O und Cl_2 in kondensierter Phase freiwillig zu HCl und O_2 um: $2\,Cl_2\,(aq) + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HCl\,(aq) + O_2 + 50.2\,kJ$. Die Reaktionsumkehr beruht auf der sehr hohen Lösungswärme von HCl in flüssigem H_2O ($HCl(g) \rightarrow HCl(aq) + 74.90\,kJ$). Wie Chlor ($\varepsilon_0 = 1.36\,V$) reagiert auch Fluor ($\varepsilon_0 = 3.05\,V$) mit Wasser (S. 432), während die Oxidationskraft des Broms ($\varepsilon_0 = 1.07\,V$) und Iods ($\varepsilon_0 = 0.54\,V$) zur Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser ($\varepsilon_0 = 1.23\,V$) nicht ausreicht. Bei Brom verläuft die betreffende Reaktion nur, wenn O_2 entweichen kann (S. 440), bei Iod auch dann nur im umgekehrten Sinne (S. 442).

Die unter Zwischenbildung von Hypochloriger Säure HOCl (S. 466) ablaufende, kinetisch gehemmte Reaktion erfolgt jedoch nur unter der Einwirkung des Sonnenlichtes mit genügender Geschwindigkeit (zur Verhinderung dieser zersetzenden Wirkung des Lichtes bewahrt man daher Chlorwasser in braunen Flaschen auf). Der Sauerstoff der zwischengebildeten Hypochlorigen Säure HClO ist besonders reaktionsfähig. Daher besitzt feuchtes Chlor zum Unterschied von trockenem Chlor (s. oben) stark oxidierende Wirkung, was man zum Bleichen (oxidative Zerstörung von Farbstoffen) und zum Desinfizieren (oxidative Zerstörung von Bakterien) benutzt (die Bleichwirkung erkannte C. L. Berthollet 1785). Bringt man z. B. eine rote Rose oder eine Tulpe in feuchtes Chlorgas, so verschwindet zuerst das empfindliche Blattgrün und dann der rote Blütenfarbstoff. Auch viele Farbstoffe wie Indigo, Malachitgrün, Eosin, Lackmus werden durch feuchtes Chlor entfärbt, während sie gegenüber trockenem Chlor beständig sind.

Unter geeigneten Bedingungen führt die Einwirkung von Chlor auf Elementwasserstoffe EH_n nicht zu einem vollständigen Wasserstoffentzug (Bildung von Elementen E_x), sondern nur zu einer mehr oder minder weitgehenden **Substitution** der Wasserstoffatome durch Chlor. So lässt sich etwa Methan durch Reaktion mit Chlor bei 400 °C (analog der radikalischen HCl-Bildung aus H_2, s. oben) in Chlormethan CH_3Cl (sowie höher chloriertes Methan) und Ammoniak (auf nichtradikalischem Wege) durch Umsetzen mit einem Chlor/Stickstoff-Gasgemisch in Chloramin (S. 697) umwandeln (vgl. auch HOCl-Bildung aus H_2O, oben):

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl; \quad NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + HCl \ (\xrightarrow{NH_3} NH_4Cl).$$

Während sich Chlor mit gesättigten Kohlenwasserstoffen unter Substitution des Wasserstoffs umsetzt, reagiert es mit ungesättigten anorganischen oder organischen Stoffen vielfach (radikalisch oder nichtradikalisch) unter **Addition**:

$$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2, \quad CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2,$$
$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl, \quad CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl.$$

Verwendung

Chlor (Jahresweltproduktion: zig Megatonnenmaßstab) dient u. a. als Oxidationsmittel (z. B. zur Gewinnung von Brom aus Bromiden), Bleich- sowie Desinfektionsmittel und wird in großen Mengen zur Darstellung anorganischer und organischer Chlorverbindungen benötigt (weltweit werden ca. 20/80% des Chlors für anorg./org. Produkte verwendet). Als Beispiele hierfür seien genannt: Chlorwasserstoff (Salzsäure), Chlorwasserstoffverbindungen wie etwa $HOCl/H_2O$, NaOCl, CaCl(OCl), $NaClO_2$, $HClO_3/H_2O$, M^IClO_3, $HClO_4/H_2O$, M^IClO_4, $Mg(ClO_4)_2$, ClO_2, Cl_2O (u. a. als Bleich- und Oxidationsmittel), Metall- und Nichtmetallchloride wie ClF, ClF_3, ICl, ICl_3, S_2Cl_2, SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $COCl_2$, $SiCl_4$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $MoCl_5$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ bzw. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Chlormethan, -ethan, -benzole bzw. zu Polyvinylchlorid (PVC) polymerisierbares Vinylchlorid $CH_2{=}CHCl$. Häufig stellen die durch Chlorierung erhältlichen Produkte nur Zwischenverbindungen auf dem Wege zu chlorfreien Endprodukten (z. B. Silicone, Tetraethylblei, Glycol, Glycerin, Methylcellulose) dar.

1.3 Das Brom[1, 13, 14, 15]

Vorkommen. Wie Fluor und Chlor kommt auch das Brom wegen seiner Aggressivität in der Natur nicht in freiem, sondern nur in *gebundenem Zustande* in Form von **Bromiden** (z. B. als *Bromargyrit* AgBr) vor, und zwar findet es sich gewöhnlich mit Chlor gemeinsam in analog zusammengesetzten Verbindungen, wobei es an Menge wesentlich hinter diesem zurücksteht. Wichtig ist weiterhin sein Vorkommen im

[13] **Literatur.** Z. E. Jolles (Hrsg.): „*Bromine and its Compounds*", Academic Press, New York 1966; Gmelin: „*Bromine*", System-Nr. **7**, bisher 4 Bände; Ullmann (5. Aufl.): „*Bromine and Bromine Compounds*", **A 4** (1985) 405–429.

[14] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). *Entdeckt* wurde Brom im Jahre 1826 von dem französischen Chemiker Antoine Jerôme Belard (1802–1876) als Bestandteil des Meerwassers (er setzte es durch Zugabe von Chlorwasser zu den $MgBr_2$-haltigen Mutterlaugen, die nach Auskristallisation von NaCl und Na_2SO_4 aus dem Wasser der Salzmarschen bei Montpellier verblieben, in Freiheit; s. u.). Wegen seines angreifenden Geruchs erhielt Brom seinen **Namen**: bromos (griech.) = Gestank.

[15] **Physiologisches. Brom Br_2** führt in flüssiger Form zu schmerzhaften, tiefen Hautwunden, als Gas zu Verätzungen der Luftwege und Lungenbläschen (MAK = 0.66 mg/m³ bzw. 0.1 ppm). 0.0001 Vol.-% Br_2 lassen sich in der Luft noch mit der Nase wahrnehmen. **Bromid Br^-** ist anders als Chlorid Cl^- nicht essentiell für den Menschen; es reichert sich aber nach Einnahme (z. B. in Form von KBr) im Körper unter Verdrängung des Chlorids an. Bromid setzt als „Sedativum" die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab ohne einschläfernd zu wirken; es wird zudem zur Bekämpfung der „Epilepsie" eingesetzt.

Meerwasser (68 g Br^- je m^3; vgl. Tafel II) sowie in *Solequellen* (insbesondere Arkansas, Michigan) und *Salzseen* (Totes Meer 4–5 kg Br^- je m^3). Bezüglich des Vorkommens von Brom in der *Biosphäre* vgl. Anm.[15].

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommendes* Brom besteht zu 50.69 % aus dem Isotop $^{79}_{35}Br$ und zu 49.31 % aus dem Isotop $^{81}_{35}Br$. Beide Nuklide eignen sich für den *NMR-spektroskopischen Nachweis* in Verbindungen. Zur *Verbindungsmarkierung* dienen die *künstlich erzeugten* Isotope $^{77}_{35}Br$ (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 57$ h) und $^{82}_{35}Br$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 35.5$ h).

Darstellung. Brom ist weniger reaktionsfähig als Chlor. Daher kann Chlor das Brom aus seinen Verbindungen verdrängen. Lässt man z. B. Chlor (Normalpotential des Vorgangs $Cl_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2Cl^-$ gleich 1.3583 V) auf eine schwach saure (pH 3.5), wässerige Lösung von Kaliumbromid (Normalpotential des Vorgangs $2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2\ominus$ gleich 1.065 V) einwirken, so wird unter Übergang von Elektronen vom Bromid-Ion zum Chlor Brom in Freiheit gesetzt:

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2 .$$

Zur *technischen* Darstellung von Brom nach diesem Verfahren benutzt man als Ausgangsbromid bevorzugt bromhaltigen Carnallit, $KMg(Cl, Br)_3 \cdot 6H_2O$, weil sich das Brom in dieser Form in größerer Menge in den Endlaugen („*Mutterlaugen*") der Kaliumchloridgewinnung (s. dort) vorfindet ($MgBr_2 + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + Br_2$). Wegen des steigenden Bedarfs an Brom (vgl. Verwendung) werden jedoch heute auch die an Brom ärmeren Endlaugen von Sylvinit- und Hartsalzbetrieben (s. dort) zur Bromgewinnung herangezogen. Selbst das Meerwasser dient (in den USA) zur Herstellung von Brom.

Die Gewinnung von Brom aus den Carnallit-Endlaugen erfolgt durch „*Heißentbromung*". Hierzu leitet man diese bei 80 °C in senkrecht angeordneten, mit Glas-(„Raschig"-)Ringen gefüllten Sandstein-, Granit- oder ausgemauerten Blechtürmen einem Strom von Chlorgas und Wasserdampf entgegen. Der Wasserdampf bläst das gebildete Brom aus der Lauge und verlässt zusammen mit dem Brom sowie einer kleinen Menge von nicht umgesetztem Chlor den Turm im oberen Teil. Das nach Kondensation des $H_2O/Br_2/Cl_2$-Dampfgemischs sich vom leichteren „Sauerwasser" abscheidende schwerere „*Rohbrom*" wird zur Abtrennung von gelöstem Chlor destilliert.

Dient zur Bromerzeugung eine Bromid-ärmere Lauge oder Meerwasser, so bläst man das Brom aus der nicht erwärmten Reaktionslösung mit Luft aus („*Kaltentbromung*"). Das Brom/Luftgemisch wird in Soda-, Natron- oder Kalilauge geleitet, in welcher sich das Brom in Bromid und Bromat umwandelt ($3Br_2 + 6OH^- \rightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$; vgl. S. 473). Aus der stark konzentrierten Br^-/BrO_3^--Lösung scheidet sich nach Ansäuern mit Schwefelsäure ($5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$; vgl. S. 473) Brom ab.

Im *Laboratorium* kann Brom wie Chlor durch Oxidation von HBr gewonnen werden (z. B. Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf HBr).

Physikalische Eigenschaften. Brom ist neben Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur *flüssige* Element. Es siedet bei 58.78 °C, erstarrt bei − 7.25 °C und stellt eine *tiefbraune*, lebhaft *rotbraune* Dämpfe entwickelnde, schwere, *erstickend* riechende Flüssigkeit (Dichte 3.14 g/cm^3 bei 20 °C) dar. Mit fallender Temperatur hellt sich seine Farbe auf und bei 20 K (− 253 °C) ist es *orangefarben*. Der intramolekulare Atomabstand Br—Br beträgt im festen Brom 2.27 Å, im gasförmigen Brom 2.281 Å (vgl. Iod). Bezüglich der elektronischen Struktur vgl. S. 354, bezüglich weiterer physikalischer Eigenschaften vgl. Tafel III.

In Wasser ist Brom besser löslich als Chlor (0.2141 mol in 1 Liter Wasser bei 25 °C). Die Lösung (~ 1/5 molar) heißt „*Bromwasser*". Unterhalb von 6.2 °C bildet Brom mit dem Wasser ein Hydrat der Formel $Br_2 \cdot 8.6\,H_2O$ (vgl. Clathrate). Mit vielen unpolaren Lösungsmitteln wie CS_2 und CCl_4 ist Brom unbegrenzt mischbar.

Chemische Eigenschaften. Die chemischen Eigenschaften des Broms, das bei 25/700/1200/1700/2700 °C und 1 bar zu ca. 10^{-13}/1/25/85/100 % gespalten in Br-Atome vorliegt, sind denen des Chlors analog, nur reagiert das Brom weniger energisch. Während z. B. das Chlorgas sich im Licht bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff verbindet, ist dies beim Bromdampf erst bei höherer Temperatur der Fall (zum Mechanismus der Reaktion $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ vgl. S. 391). Dagegen ist sein Verbindungsbestreben im flüssigen, also konzentrierten Zustand noch recht stark. Wirft man z. B. Arsen- oder Antimonpulver oder Stanniolkugeln

auf flüssiges Brom, so erfolgt wie beim Chlor Vereinigung unter Feuererscheinung. Unter den Metallen sind gegen feuchtes Brom nur Platin und Tantal beständig, gegen trockenes Brom auch andere Metalle vor allem Blei und Silber, aber nicht z. B. Eisen (vgl. hierzu die Reaktivität von feuchtem und trockenem Chlor).

Ebenso wie Chlor vermag auch Brom verschiedenen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff zu entziehen. So benutzt man z. B. die Reaktion von Brom mit Schwefelwasserstoff oder Toluol zur Bromwasserstoffdarstellung (s. dort):

$$H_2S + Br_2 \rightarrow 2HBr + \tfrac{1}{8}S_8, \quad C_6H_5CH_3 + Br_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Br + HBr\,.$$

Auch verhält sich Bromwasser (s. oben) wie Chlorwasser und zerfällt im direkten Sonnenlicht unter Bildung von Bromwasserstoff und Sauerstoff: $H_2O + Br_2 \rightarrow 2HBr + \tfrac{1}{2}O_2$.

Verwendung. Brom (Weltjahresproduktion 500 Kilotonnenmaßstab) dient wie Chlor u. a. als *Oxidations-*, *Bleich-* und *Desinfektionsmittel*. Es wurde früher in großem Umfang zur Herstellung von $CH_2Br—CH_2Br$ aus Ethylen eingesetzt (Pb-Fänger für das Antiklopfmittel $PbEt_4$). Daneben dient es zur *Darstellung* einer Reihe anorganischer und organischer *Bromverbindungen* wie Bromwasserstoff, Alkalimetallbromide (u. a. für Pharmazeutika), Silberbromid (für photographische Filme), Kaliumbromat (für Titrationen). Organische Bromverbindungen werden u. a. als Wurmvertilgungsmittel (CH_3Br), Herbizide, Fungizide, Insektizide, Flammschutzmittel, Tränengas (z. B. Bromaceton), Inhalationsnarkotika (z. B. $CF_3CHBrCl$) verwendet.

1.4 Das Iod[1,16,17,18]

Vorkommen. Iod – das seltenste Element unter den nicht radioaktiven Halogenen Fluor, Chlor, Brom, Iod – ist in der Natur wie das Brom in Gebirgen, Seen, Mineralwässern, Erdölbohrwässern sowie im Meer weit verbreitet (vgl. Tafel II); es tritt aber jeweils nur in kleiner Konzentration auf, und zwar zum Unterschied von Fluor, Chlor und Brom nicht nur als **Halogenid**, sondern auch als **Halogenat**. Vergleichsweise viel Iod (0.02–1 %) enthält der *Chilesalpeter* $NaNO_3$ (s. dort) in Form des beigemengten *Lautarits* $Ca(IO_3)_2$. In nordamerikanischen und japanischen Solwässern ist bis zu 100 ppm Iod in Form des Iodids gelöst. Ferner enthält die durch Verbrennen von *Tang* (Meeresalgen) gewonnene Asche *Iodide*, da die Algen das im Meerwasser vorhandene Iodid in ihrem Organismus in Form organisch gebundenen Iods anreichern. Bemerkenswert ist das Vorkommen *organisch gebundenen* Iods in der *Schilddrüse* (vgl. Physiologisches[18]).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommendes* Iod besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{127}_{53}I$, das sich zum *NMR-spektroskopischen Nachweis* in Verbindungen eignet. Die *künstlichen* Isotope $^{123}_{53}I$ (Zerfall unter Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 13.3$ h), $^{125}_{53}I$ (Zerfall unter Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 60.2$ d) und $^{131}_{53}I$ (β^--Zerfall; $\tau_{1/2} = 8.070$ d) nutzt man zur *Verbindungsmarkierung*, die Isotope $^{125,131}_{53}I$ zudem in der *Medizin*.

Darstellung. Die Hauptquelle für die technische Gewinnung von Iod bilden die Iodathaltigen Mutterlaugen des Chilesalpeters, und zwar wird die dem Iodat IO_3^- zugrunde liegende Iodsäure HIO_3 durch Schweflige Säure H_2SO_3 zu Iodwasserstoff reduziert (vgl. hierzu die Spannungsreihe):

$$HIO_3 + 3H_2SO_3 \rightarrow HI + 3H_2SO_4\,. \qquad (1)$$

---

[16] **Literatur.** GMELIN: „*Iodine*", System-Nr. **8**, bisher 2 Bände; ULLMANN (5. Aufl.): „*Iodine and Iodine Compounds*", **A 14** (1989) 381–391.

[17] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II)**.** *Entdeckt* wurde das Iod im Jahre 1811 vom Pariser Salpetersieder Bernard Courtois (1777–1838) in Meeresalgenasche (er setzte es hieraus mit konzentrierter H_2SO_4 in Freiheit). Die elementare Natur des Iods wurde allerdings erst 1813 von Gay-Lussac erkannt, der ihm im Jahre 1814 nach der violetten Farbe seines Dampfes den **Namen** gab: ioeides (griech.) = veilchenfarbig.

[18] **Physiologisches.** Die Einnahme größerer Mengen *freien* **Iods I_2** (30 g Iodtinktur) kann tödlich wirken (MAK = 1.1 mg/m^3 bzw. 0.1 ppm; Gegenmittel: Stärkegel, verd. $Na_2S_2O_3$-Lösung). Der Mensch enthält ca. 60–80 mg des für ihn essentiellen Elements *gebunden* insbesondere als Bestandteil der Schilddrüsenhormone „Di"- und „Triiodthyronin" sowie „Thyroxin" $HO—C_6H_2R_2—OC_6H_2I_2—CH_2CH(NH_2)COOH$ ($R_2 = H_2$, HI bzw. I_2). Die optimale Zufuhr von **Iodid I^-** beträgt täglich 0.15–0.20 mg. *Iodidmangel* bedingt Schilddrüsenunterfunktion („*Hypothyreose*"; Folgen: Kropfbildung, Kinder-Kretinismus), *Iodidüberdosierung* Schilddrüsenüberfunktion („*Hyperthyreose*; Folgen: Iod-Allergie, -Schnupfen, -Basedow).

Zur Rückoxidation dieses Iodwasserstoffs zu Iod bedarf es in diesem Falle keines besonderen Oxidationsmittels wie Braunstein oder Chlor, da die in der Lösung vorhandene Iodsäure ($\varepsilon_0 = +1.19$ V) den Iodwasserstoff ($\varepsilon_0 = +0.535$ V) zu Iod zu oxidieren vermag:

$$HIO_3 + 5HI \rightarrow 3H_2O + 3I_2 . \qquad (2)$$

Gibt man daher nur 5/6 der nach Gleichung (1) erforderlichen Menge an Schwefliger Säure zu, sodass gemäß $HIO_3 + \frac{15}{6}H_2SO_3 \rightarrow \frac{1}{6}HIO_3 + \frac{5}{6}HI + \frac{15}{6}H_2SO_4$ auf je 5 mol gebildeten Iodwasserstoff 1 mol Iodsäure unangegriffen zurückbleibt – wie dies Gleichung (2) verlangt –, so erhält man direkt das gewünschte Iod:

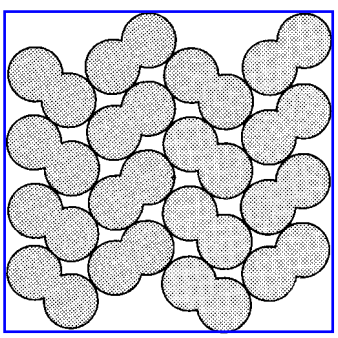
$$2HIO_3 + 5H_2SO_3 \rightarrow 5H_2SO_4 + H_2O + I_2 .$$

In der Praxis behandelt man die Laugen der Chilesalpeterverarbeitung, die 6–12 g Iod pro Liter enthalten, nach der Abtrennung des Salpeters $NaNO_3$ in Türmen (vgl. Bromdarstellung) mit gasförmigem Schwefeldioxid SO_2. Das hierbei entstehende Iod scheidet sich als „*Rohiod*“ (80 %ig) ab. Es wird durch Sublimation gereinigt. Etwa die Hälfte des Weltbedarfs an Iod wird auf diese Weise aus der Chilesalpetermutterlauge gewonnen. Die andere Hälfte des benötigten Iods stellt man aus Iodid-haltigen Erdölbohrwässern und Solen dar, indem man das Iod mittels Chlor in Freiheit setzt und durch Luft aus der Lösung bläst (vgl. Bromdarstellung). Zur *Reinigung* wird das Iod entweder mit SO_2 zu HI reduziert und mit Cl_2 erneut oxidiert oder an einem Anionen-Austauscher als Polyiodid adsorbiert und mit Lauge wieder desorbiert. Die im letzten Jahrhundert praktisch ausschließlich durchgeführte Gewinnung des Iods aus Tangasche hat heute nur noch eine untergeordnete Bedeutung.

Im Laboratorium lässt sich Iod ähnlich wie Brom und Chlor durch Einwirken von Schwefelsäure und Braunstein auf Kaliumiodid gewinnen.

Physikalische Eigenschaften. Iod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet *grauschwarze metallglänzende*, halbleitende Schuppen der Dichte 4.942 g/cm³. Es schmilzt bei 113.60 °C zu einer braunen, den elektrischen Strom leitenden Flüssigkeit ($3I_2 \longleftrightarrows I_3^+ + I_3^-$) und siedet bei 185.24 °C unter Bildung eines violetten Dampfes ($62.3\,kJ + I_2(f) \rightleftarrows I_2(g)$). Trotz des verhältnismäßig hohen Siedepunktes ist Iod schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig: bei Temperaturerhöhung nimmt die Verflüchtigung des Iods stark zu, sodass es – falls man nicht zu schnell und zu hoch erhitzt – zu sublimieren pflegt, bevor es schmilzt. Bezüglich der elektronischen Struktur vgl. S. 354, bezüglich weiterer Eigenschaften vgl. Tafel III.

Wie schon aus der Schuppengestalt des festen Iods hervorgeht, bildet Iod eine **Schichtstruktur**. Innerhalb der Schichten (vgl. Fig. 138) liegen die I_2-Moleküle (intramolekularer I—I- Abstand 2.715 Å) alle in einer Ebene, wobei der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei I-Atomen benachbarter I_2-Moleküle 3.496 Å beträgt und damit wesentlich kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius (4.30 Å) ist. Man muss daraus auf beachtliche elektronische Wechselwirkungen zwischen den Iodmolekülen schließen, welche die zweidimensionalen Halbleitereigenschaften des festen Iods und seinen Metallglanz bedingen. Wie aus der Fig. 138 darüber hinaus folgt, sind die Iodatome einer I_2-Schicht näherungsweise quadratisch gepackt. Der Abstand der I-Atome zwischen den Schichten im orthorhombischen Iodkristall



	X_2 (fest) d_{x-x}	$d_{x\cdots x}$	$d'_{x\cdots x}$	(gasf.) d_{x-x} [Å]
F_2	1.49	3.24	2.84	1.435
Cl_2	1.98	3.32	3.74	1.988
Br_2	2.27	3.31	3.99	2.284
I_2	2.72	3.50	4.27	2.666

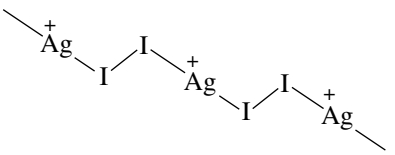
Fig. 138 Struktur einer Halogenschicht im festen Chlor, Brom, Iod (die Struktur von festem Fluor weicht von der der übrigen Halogene ab). XX-Abstände in festen und gasförmigen Halogenen ($r_{x\cdots x}$, $r'_{x\cdots x}$ = zwischenmolekulare Abstände innerhalb und zwischen den Schichten).

(4.27 Å) entspricht etwa dem doppelten van-der-Waals-Radius von I. Die Schichten sind in der Weise gestapelt, dass jeweils die I-Atome einer Schicht über quadratische Mulden benachbarter Schichten zu liegen kommen (vgl. S. 116). Entsprechend Iod ist festes Brom und Chlor aufgebaut, doch ist die Verkürzung des kürzesten Abstands zwischen den Halogenmolekülen – bezogen auf den betreffenden van-der-Waals-Abstand – weniger drastisch als im Falle von Iod (vgl. Fig. 138). Bei Drücken > 160000 bar geht das Iod senkrecht zu den Schichtebenen, bei Drücken > 220000 bar auch in Richtung der Schichtebenen in eine metallisch leitende Form über.

In Wasser löst sich Iod nur in sehr geringen Mengen (0.0013 mol in 1 Liter bei 25 °C) und mit schwach *bräunlichgelber* Farbe („*Iodwasser*“, $\sim 1/1000$-molar). Leicht löslich ist es dagegen mit *dunkelbrauner* Farbe in wässerigen Lösungen von Kaliumiodid und von Iodwasserstoff; dabei bilden sich die Anlagerungsverbindungen $KI \cdot I_2 = KI_3$ bzw. $HI \cdot I_2 = HI_3$ (s. S. 446). Auch in zahlreichen organischen Donorlösungsmitteln wie Alkohol (7 %ige Lösung + 3 % KI; desinfizierende „*Iodtinktur*“), Ether, Dioxan, Aceton, flüssigem Trimethylamin, Pyridin und ungesättigten Kohlenwasserstoffen löst es sich wie in Wasser mit *brauner* Farbe, während die Iodlösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie Benzol, Toluol, Mesitylen) eine *rote* Farbe aufweisen (vgl. S. 165). Andere organische Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff (CS_2), Chloroform ($CHCl_3$) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) lösen das Iod zum Unterschied davon mit *violetter* Farbe.

Charakteristisch für Iod ist auch die beim Zusammenbringen mit Stärkelösung auftretende intensive *Blaufärbung*. Durch diese „*Iodstärkereaktion*“ lassen sich geringste Iodmengen nachweisen. Die Färbung, die auf der Bildung einer Einschlussverbindung zwischen Iod und Stärke beruht (Aufnahme von Iod in den „Kanälen“ des Polysaccharids Amylose) verschwindet beim Erwärmen und tritt – falls nicht zu lange erwärmt wurde – beim Abkühlen wieder auf.

Chemische Eigenschaften (vgl. Tabel III). In seinen chemischen Eigenschaften ist das Iod, das bei 25/200/700/1200/1700 °C bei 1 bar zu ca. $10^{-11}/10^{-4}/4/68/100$ % in I-Atome gespalten vorliegt, hinsichtlich seines Redox-Verhaltens dem Chlor und Brom sehr ähnlich, nur reagiert es weit weniger heftig als diese. Direkt und lebhaft verbindet es sich bei erhöhter Temperatur z. B. mit den Elementen Phosphor, Aluminium, Eisen und Quecksilber. Dagegen ist etwa die Tendenz zur Vereinigung mit Wasserstoff so gering, dass der Iodwasserstoff beim Erwärmen leicht bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in Iod und Wasserstoff zerfällt (S. 186). Hinsichtlich des Säure-Base-Verhaltens wirkt Iod umgekehrt Lewis-basischer und -saurer als Chlor und Brom (Betätigung des elektronenbesetzten/-leeren π*-HOMO-/σ*-LUMO-MOs). Beispiele sind etwa die Kationen $Ag(I_2)^+$ (im Sinne nachfolgender Formel polymer) bzw. $I(I_2)^+$ sowie das Anion $I(I_2)^-$ (vgl. hierzu Halogen-Ionen und -Assoziate, S. 443):



(Gegenionen: AsF_6^-, SbF_6^-; $d_{I-I} \approx 2.67$ Å; $\sphericalangle Ag—I—I = 99°$).

Verwendung. Iod (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) dient u. a. als Desinfektionsmittel (vgl. Iodtinktur), Katalysator (z. B. Umwandlung von amorphem in graues Selen) sowie Schmiermittel (in Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen) und wird zur Darstellung vieler anorganischer und organischer Iodverbindungen benötigt. Als Beispiele seien genannt NaI (Zusatz zu Speisesalz, Induktion der Regenbildung, Vermeidung von Hagelschlag), AgI (u. a. für photographische Filme; Induktion der Regenbildung), NiI_2 und TiI_4 (u. a. für katalytische Prozesse), CdI_2 und PbI_2 (u. a. für Elektromotorbürsten), $NaIO_3$ (u. a. zur Backqualitätserhöhung bestimmter Mehle), CH_2I_2 (u. a. als besonders dichtes Lösungsmittel), Diiodfluorescein und Erythrosin (u. a. als Farbstoffe in der Photographie und der Nahrungsmittelchemie). Erwähnenswert ist darüber hinaus die Verwendung von Iod zur Gewinnung extrem reiner Metalle wie Ti, Zr, Hf nach der Methode von van Arkel und de Boer (S. 1410) sowie der Einsatz des radioaktiven, nicht natürlich vorkommenden Iodisotops ^{131}I in der Radiodiagnostik (z. B. Na ^{131}I für die Darstellung der Schilddrüse (Schilddrüsenzintigraphie) und Radiotherapeutik (z. B. zur Behandlung einer Schilddrüsenüberfunktion bzw. eines Schilddrüsenkarzinoms). Bezüglich der Verwendung von Iod in der Maßanalyse s. S. 597.

1.5 Das Astat[1, 19, 20]

Vorkommen, Gewinnung. Da die natürlichen Nuklide mit den Massenzahlen 215–219 nur in geringsten Spuren (3×10^{-24} Gew.-%) als Zwischenglieder der radioaktiven Zerfallsreihen vorkommen (vgl. S. 1885; im radioaktiven Gleichgewicht entfällt z. B. auf 70 Billiarden $^{238}_{92}$U-Atome nur 1 Atom $^{218}_{85}$At) und Astat nicht als Uranspaltprodukt auftritt, ist man zur präparativen Gewinnung von Astat auf künstliche Darstellungsmethoden, z. B. die Bestrahlung von Bismut mit Cyclotron-beschleunigten α-Teilchen von 26–29 MeV, angewiesen:

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{211}_{85}\mathrm{At}\,.$$

Die bis jetzt bekannten 24 Isotope des Astats, deren Massenzahlen von 196 bis 219 (je zwei Kernisomere der Massenzahlen 198, 200, 202, 212) und deren Halbwertszeiten von 10^{-7} Sekunden bis 8.3 Stunden variieren, gehen beim radioaktiven Zerfall unter α-Strahlung in Bismut ($_{83}$Bi) oder unter *K*-Einfang (s. dort) in Polonium ($_{84}$Po) über. Einige von ihnen seien im folgenden angeführt:

$$^{206}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[29.4\,\mathrm{m}]{K} {}^{206}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{209}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[5.4\,\mathrm{h}]{K} {}^{209}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{214}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[790\,\mathrm{ns}]{\alpha} {}^{210}_{83}\mathrm{Bi}$$

$$^{207}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[1.8\,\mathrm{h}]{K} {}^{207}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{210}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[8.3\,\mathrm{h}]{K} {}^{210}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{218}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[2\,\mathrm{s}]{\alpha} {}^{214}_{83}\mathrm{Bi}$$

$$^{208}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[1.63\,\mathrm{h}]{K} {}^{208}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{211}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[7.22\,\mathrm{h}]{K} {}^{211}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{219}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[0.9\,\mathrm{m}]{\alpha} {}^{215}_{83}\mathrm{Bi}$$

Eigenschaften. Wegen der großen Unbeständigkeit – das längstlebige Astat-Isotop ($^{210}_{85}$At) zerfällt mit einer Halbwertszeit von 8.3 Stunden – kann Astat nicht wie die übrigen Halogene in größeren Mengen angesammelt werden, sodass sich unsere Kenntnis seiner Chemie auf „*Tracerexperimente*", d. h. auf Untersuchungen mit Spurenmengen (meist $^{211}_{85}$At) gründet. Immerhin zeigen diese Untersuchungen, dass sich das Astat At_2 so verhält, wie man es von einem höheren Homologen des Iods I_2 erwarten muss. So ist es fest (Smp. ∼ 300, Sdp. ∼ 335 °C) und sublimierbar (erwartungsgemäß weniger flüchtig als Iod), löst sich etwas in Wasser, kann aus diesen Lösungen wie Iod mittels Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert werden und reagiert mit Laugen unter quantitativer Disproportionierung in höhere und niedere Oxidationsstufen, sodass es aus alkalischen Lösungen (zum Unterschied von Iod) mit organischen Lösungsmitteln nicht mehr ausgeschüttelt werden kann.

1.6 Halogen-Ionen sowie Assoziate[1, 21]

Halogen-Kationen

Darstellung. Löst man Iod in Schwefelsäure, die ca. 2 Mole SO_3 pro Mol H_2SO_4 enthält (65 %iges Oleum $H_2SO_4 \cdot 2SO_3 = H_2S_3O_{10}$), so entsteht eine kräftig blaue Lösung. Die Farbe geht, wie R. J. Gillespie 1966 erstmals eindeutig nachwies, auf das *blaue* **Diiod-Kation I_2^+** zurück (Absorptionsmaxima $\lambda_{max} = 410, 490, 640$ nm), das durch Oxidation des Iods mit Schwefeltrioxid gebildet wird:

---

[19] **Literatur.** A. H. W. Aten, jr.: „*The Chemistry of Astatine*", Adv. Inorg. Radiochem. **6** (1964) 207–223. I. Brown: „*Astatine: Its Organonuclear Chemistry and Biomedical Applications*", Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 43–88.

[20] **Geschichtliches.** Die Suche nach einem aufgrund des Periodensystems unterhalb des Iods noch zu vermutenden Elements 85 („*Eka-Iod*") blieb lange Zeit vergeblich. Erst im Jahre 1940 gelang dann den amerikanischen Forschern D. R. Corson, K. R. McKenzie und E. Segrè die *künstliche* Gewinnung des Elements 85 (in Form des Isotops $^{211}_{85}$At) durch Bestrahlung von Bismut, also des um 2 Stellen links im Periodensystem stehenden Elements, mit Cyclotron-beschleunigten α-Teilchen von 30 MeV (vgl. hierzu S. 1905). Drei Jahre später wurde das Element 85, das seltenste der natürlich vorkommenden Elemente, von den Österreicherinnen B. Karlik und T. Bernert auch in der *Natur* aufgefunden (die Erdkruste enthält nicht mehr als ca. 45 mg At; es folgen Fr (100 g), Pm (12 kg), Pu (25 kg), Np (1.2 t), Rn (8.5 t), Po (2500 t), Ac (7000 t)).

[21] **Literatur.** R. J. Gillespie, J. Passmore: „*Homopolyatomic Cations of the Elements*", Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 49–87; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom: „*Recent advances in understanding of the syntheses, structures, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of groups 16 and 17*", Coord. Chem. Rev. **197** (2000), 397–481; H. Bürger: „*Gasphasenkomplexe – mögliche präreaktive Vorstufen in Reaktionen von Halogenen mit NH_3, H_2O und H_2S*", Angew. Chem. **109** (1997) 743–746; Int. Ed. **36** (1997) 718; P. H. Svensson, L. Kloos: „*Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodine-Iodine Systems*", Chem. Rev. **103** (2003) 1649–1684.

$$2I_2 + 2SO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{in } H_2SO_4 \cdot 2SO_3} 2I_2^+ + SO_2 + 2HSO_4^- \left(\xrightarrow{+4SO_3} 2HS_3O_{10}^-\right). \quad (1)$$

Auch bei der Oxidation von Iod mit Antimonpentafluorid SbF_5 (entsprechendes gilt u.a. für TaF_5) in flüssigem Schwefeldioxid entsteht I_2^+:

$$2I_2 + SbF_5 \xrightarrow{\text{in flüssigem } SO_2} 2I_2^+ + SbF_3 + 2F^- \left(\xrightarrow{+4SbF_5} 2Sb_2F_{11}^-\right). \quad (2)$$

Das gebildete $I_2^+ Sb_2F_{11}^-$ (Smp. 127 °C) bzw. $I_2^+ Ta_2F_{11}^-$ (Smp. 120 °C) lässt sich in diesem Falle nach Abtrennung des in flüssigem SO_2 unlöslichen Antimontrifluorids und Abdampfen des Schwefeldioxids in Form tiefblauer, bei Raumtemperatur stabiler Kristalle isolieren.

Das I_2^+-Ion entsteht darüber hinaus bei der Oxidation von Iod mit Peroxodisulfuryldifluorid $S_2O_6F_2$ in Fluoroschwefelsäure HSO_3F:

$$2I_2 + S_2O_6F_2 \xrightarrow{\text{in } HSO_3F} 2I_2^+ + 2SO_3F^-. \quad (3)$$

Kühlt man derartige (paramagnetische) Lösungen auf Temperaturen < -60 °C ab, so wechselt die Farbe von blau nach rot bei gleichzeitiger Abnahme des Paramagnetismus. Es bildet sich in reversibler Reaktion gemäß

$$2I_2^+ \rightleftarrows I_4^{2+}$$

hierbei das *rote* **Tetraiod-Dikation I_4^{2+}** ($\lambda_{max} = 357$ nm), das u.a. in Form von $I_4^{2+}[MF_6^-]_2$ (M = As, Sb; erzeugt durch Einwirkung von I_2 auf AsF_5 bzw. F^- auf $I_2^+Sb_2F_{11}^-$) isoliert werden konnte.

Während I_2^+ (Oxidationsstufe von I: + 1/2) in Gegenwart der Ionen $HS_3O_{10}^-$ bzw. $Sb_2F_{11}^-$, die als korrespondierende Basen der sehr starken Supersäuren (s. dort) $H_2S_3O_{10}$ bzw. HSb_2F_{11} extrem wenig basisch sind, stabil ist, disproportioniert I_2^+ in Gegenwart des etwas basischeren Ions $SO_3F^- = X^-$ gemäß

$$8I_2^+ + 3X^- \rightleftarrows 5I_3^+ + IX_3 \quad (4)$$

in das *rotbraune* **Triiod-Kation I_3^+** ($\lambda_{max} = 270, 340, 470$ nm; Oxidationsstufe von I: + 1/3) und $I(OSO_2F)_3$ (Oxidationsstufe von I: + 3). In Anwesenheit noch basischerer Gegenionen X^- wie etwa HSO_4^- liegt das Disproportionierungsgleichgewicht (4) praktisch vollständig auf der rechten Seite. Infolgedessen führt etwa die Oxidation von Iod mit 20%igem Oleum, d.h. mit Schwefelsäure, die pro Mol H_2SO_4 nur 1/4 Mol – also sehr wenig – SO_3 enthält, direkt zum I_3^+-Ion ($3I_2 + 2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2I_3^+ + 2HSO_4^- + SO_2$). Letzteres Kation entsteht auch in reiner Schwefelsäure aus Iod durch Oxidation mit Iodsäure HIO_3 (in reiner H_2SO_4 löst sich I_2 in geringem Umfang molekular mit *rosa* Farbe):

$$7I_2 + HIO_3 + 5H_2SO_4 \xrightarrow{\text{in } H_2SO_4} 5I_3^+ + 5HSO_4^- + 3H_2O.$$

Die auf diese Weise gewonnenen I_3^+-Lösungen (Absorptionsmaxima: 305, 470 nm) nehmen noch I_2 auf: Bildung des *schwarzgrünen* **Pentaiod-Kations I_5^+**, *schwarzen* **Pentadecaiod-Trikations I_{15}^{3+}** und möglicherweise *schwarzen* **Heptaiod-Kations I_7^+**. Die I_3^+-, I_5^+-, I_{15}^{3+}- und I_7^+-Kationen lassen sich u.a. in Form der Salze $I_3^+AsF_6^-$, $I_3^+SO_3F^-$ (Smp. 101.5 °C), $I_3^+AlCl_4^-$ (Smp. 45 °C), $I_5^+AlCl_4^-$ (Smp. 50 °C), $I_5^+SbF_6^-$ (Smp. 73 °C), $I_{15}^{3+}(SbF_6^-)_3$ und $I_7^+SO_3F^-$ (Smp. 90.5 °C) isolieren.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Verbindungen zu synthetisieren, die das unsolvatisierte **Monoiod-Kation I^+** enthalten. Alle bisher untersuchten Verbindungen IX mit positiv einwertigem Iod weisen jedoch selbst dann, wenn X^- ein extrem wenig basisches Anion darstellt (z.B. ClO_4^-), kovalent gebundenes Iod auf; d.h. das Lewis-saure I^+-Ion, das in der Gasphase in Abwesenheit eines Gegenions existiert und wohl bekannt ist, stabilisiert sich in Anwesenheit eines Gegenions X^- (Lewis-Base) in jedem Falle durch Aufnahme dieses Ions und Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts IX. Zum Unterschied hierzu existieren in der kondensierten Phase solvatisierte Iod-Kationen wie etwa $I(py)_2^+$ in Salzen $I(py)_2^+X^-$ (py = Pyridin C_5H_5N; $X^- = ClO_4^-$, NO_3^-, RCO_2^-). Letztere Salze bilden sich in Methylenchlorid bei der Einwirkung von Iod auf Silbersalze AgX in Anwesenheit überschüssigen Pyridins:

$$AgX + I_2 + 2py \rightarrow I(py)_2^+X^- + AgI.$$

Das Bis(pyridin)iod-Kation entsteht auch bei der Reaktion von Iod mit Pyridin: $2I_2 + 2py \rightarrow I(py)_2^+I_3^-$ (vgl. S. 447). $I(py)_2^+$ wirkt als Oxidationsmittel.

Analog Iod vermag Brom ein komplexstabilisiertes Atomkation zu bilden (z.B. $Br(py)_2^+NO_3^-$), während Chlor diese Fähigkeit nur in sehr abgeschwächter Form und Fluor überhaupt nicht mehr besitzt. Dagegen geht *Astat*, das elektropositivste Halogen, sehr leicht in das Kation At^+ z.B. in Form von $At(py)_2^+$ über; es ist mit Schwefelwasserstoff fällbar ($\rightarrow At_2S$) und lässt sich kathodisch abscheiden. Hierin dokumentiert sich der verstärkte *metallische Charakter* von Astat, der ja auch schon bei Iod im Metallglanz der Kristalle zum Ausdruck kommt.

Instabiler als das I_2^+-Ion ist das *kirschrote* **Dibrom-Kation Br_2^+** ($\lambda_{max} = 510$ nm), das in Lösung selbst in Anwesenheit des extrem schwach basischen Anions $SbF_2(SO_3F)_4^-$ teilweise unter Disproportionierung zerfällt (vgl. (4)). Die Darstellung von $Br_2^+SbF_2(SO_3F)_4^-$ erfolgt durch Einleiten von Brom in die Supersäure $HSO_3F/SbF_5/3\,SO_3$. Stabil ist Br_2^+ in Form des analog Gl. (2) zugänglichen Salzes $Br_2^+Sb_3F_{16}^-$ (Smp. 85.5 °C).

Stabiler als das Br_2^+-Ion – aber instabiler als das I_3^+-Ion – ist das *braune* **Tribrom-Kation Br_3^+** ($\lambda_{max} = 300$, 375 nm): Es bildet sich beim Eintropfen von Brom in die Supersäure $HSO_3F/SbF_5/SO_3$ bzw. im Zuge der Reaktion $3\,Br_2 + 2\,O_2^+AsF_6^- \rightarrow 2\,Br_3^+AsF_6^- + 2\,O_2$ sowie $7\,Br_2 + BrF_5 + 5\,AsF_5 \rightarrow 5\,Br_3^+AsF_6^-$ in Form des Salzes $Br_3^+AsF_6^-$ (Sblp. 50 °C). Isolierbar ist auch $Br_3^+[Au(SO_3F)_4]^-$ (Zers. 105 °C). Das Br_3^+-Ion neigt in Anwesenheit von Gegenionen X^-, die sich wie SO_3F^- nicht von extrem starken Supersäuren ableiten, zur Disproportionierung gemäß

$$Br_3^+ + X^- \rightarrow Br_2 + BrX\,. \qquad (5)$$

Es nimmt zudem weiteres Br_2 unter Bildung des *dunkelbraunen* **Pentabrom-Kations Br_5^+** auf, das in Form von $Br_5^+[Au(SO_3F)_4]^-$ (Smp. 65 °C) und $Br_5^+MF_6^-$ (erzeugt durch Oxidation von Br_2 mit $XeF^+MF_6^-$; M = As, Sb) isoliert werden konnte.

Das noch instabilere „*Dichlor-Kation*" Cl_2^+ konnte bisher weder in gelöster noch in fester Phase isoliert werden (es existiert ähnlich wie das *Difluor-Kation* F_2^+ nur in Abwesenheit eines Gegenions in der Gasphase und lässt sich aus Chlor bzw. Fluor durch Elektronenstoß im Massenspektrometer leicht gewinnen). Es bildet sich aber als *blaues* Addukt **Cl_4^+** mit Cl_2 im Zuge der Reaktion von überschüssigem Cl_2 mit IrF_6 bzw. SbF_5 bzw. O_2^+ (z. B. HF als Reaktionsmedium) als Bestandteil von Salzen: $2\,Cl_2 + IrF_6 \rightarrow Cl_4^+\,IrF_6^-$ (Zersetzung oberhalb −78 °C zu Salzen des Cl_3^+-Ions).

Das *gelbe* **Trichlor-Kation Cl_3^+** disproportioniert leichter als Br_3^+ analog (5) und bildet sich infolgedessen selbst beim Einleiten von Cl_2-Gas in die Supersäure $HSO_3F/SbF_5/SO_3$ nicht mehr. Es liegt in dem nach $Cl_2 + ClF + AsF_5 \rightarrow Cl_3^+AsF_6^-$ in HF/SbF_5 bei tiefen Temperaturen zugänglichen Salz $Cl_3^+AsF_6^-$ vor. Das *Trifluor-Kation* F_3^+ ist bisher unbekannt.

Strukturen. Mit dem in Richtung F_2, Cl_2, Br_2, I_2 energetisch leichter erfolgenden Übergang der Halogenmoleküle X_2 in Kationen **X_2^+** (Ionisierungsenergien für $F_2/Cl_2/Br_2/I_2 = 15.697/11.480/10.515/9.3995$ eV) reduziert sich der XX-Abstand um ca. 0.1 Å.

	d_{F-F}	d_{Cl-Cl}	d_{Br-Br}	d_{I-I}
X_2	1.43	1.98	2.28	2.66 Å
X_2^+	< 1.43	1.89	2.13	2.56 Å
X_2^-	> 1.43	> 1.98	> 2.28	> 2.66 Å

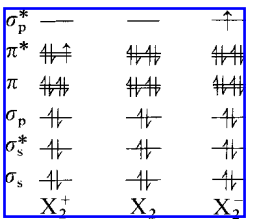
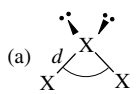


Fig. 139 Energieniveauschemata von Molekülorbitalen sowie XX-Abstände (Cl_2^+ in der Gasphase) der Dihalogen-Kationen X_2^+, -Moleküle X_2 sowie -Anionen X_2^- (feste Phase; vgl. hierzu auch S. 354).

Diese Abstandsverkürzung entspricht einer auch von der MO-Theorie geforderten Erhöhung der XX-Bindungsordnung; denn der Übergang $X_2 \rightarrow X_2^+ + \ominus$ ist gemäß Fig. 139 mit der Abionisation eines antibindenden π^*-Elektrons verbunden, wodurch die XX-Bindungsordnung von 1 auf 1.5 erhöht wird (vgl. S. 354). Die Ionen **X_3^+** sind als 20-Elektronenspezies der Erwartung entsprechend **gewinkelt** gebaut (a) (C_{2v}-Symmetrie, vgl. Tab. 46 auf S. 358). Diese Struktur folgt auch aus dem VSEPR-Modell. Denn den mittleren Halogenatomen kommen in $:\ddot{X}—\ddot{X}—\ddot{X}:^+$ vier σ- und n-Elektronenpaare zu, was eine tetraedrische Orientierung der Elektronen bedingt. Im **Cl_4^+**- sowie **I_4^{2+}**-Ion nehmen die Halogenatome die Ecken eines *Rechtecks* ein (b). Offensichtlich sind hier ein Cl_2^+-Ion mit einem Cl_2-Molekül bzw. zwei I_2^+-Ionen unter Betätigung ihrer π^*-Orbitale (Fig. 139) über eine Vierzentren-Dreielektronen- bzw. -Zweielektronen-$\pi^*\pi^*$-Bindung miteinander verknüpft (vgl. S. 360). In analoger Weise liegt in den **Z-förmig** strukturierten **X_5^+**-Ionen formal eine Verknüpfung zweier X^+-Einheiten über X_3^- vor (c) (in I_{15}^{3+} sind drei I_5^+-Einheiten lose miteinander zu einer I_{15}-Zick-Zack-Kette verknüpft). Die Struktur von I_7^+ ist noch unbekannt.

(a)



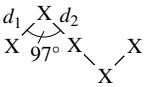
	Cl_3^+	Br_3^+	I_3^+
d	1.98	2.27	2.66 Å
	105.5°	102.5°	101.8°

(b)



	Cl_4^+	I_4^{2+}
d_1	1.89	2.58 Å
d_2	2.44	3.27 Å

(c)



	Br_5^+	I_5^+
d_1	2.28	2.65 Å
d_2	2.51	2.90 Å

Halogen-Anionen (Halogenide)

Darstellung. Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Elektronegativität gehen die Halogene lieber in den Anionen- als in den Kationenzustand über. Besonders leicht bilden sich hierbei **Monohalogenide X^-**, welche etwa in den Alkali- oder Erdalkalihalogeniden MX bzw. MX_2 vorliegen. Darüber hinaus existieren eine Reihe von *Polyhalogenid-Anionen*. So geht, wie weiter oben bereits angedeutet wurde (vgl. physikalische Eigenschaften), die erhöhte Löslichkeit von Iod in Iodid-haltigem Wasser auf die Bildung des **Triiodids I_3^-** zurück. Die Tendenz zur Triiodid-Bildung ist recht groß, wie u. a. aus dem in geschmolzenem Iod vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht $3I_2 \rightarrow I_3^+ + I_3^-$ hervorgeht. In Salzen mit geeignet großen Kationen existieren zudem **Polyiodide** u. a. der Zusammensetzung I_5^-, I_7^-, I_8^{2-}, I_8^{3-}, I_9^-, I_{16}^{4-}, I_{22}^{4-} oder I_{29}^{3-}. Selbst ein **Pentaiodid I_5^-** entsteht und bildet offensichtlich die Farbe des *blauen* Iod-Stärke-Komplexes (I_5^- ist in den Amylose-Kanälen eingelagert).

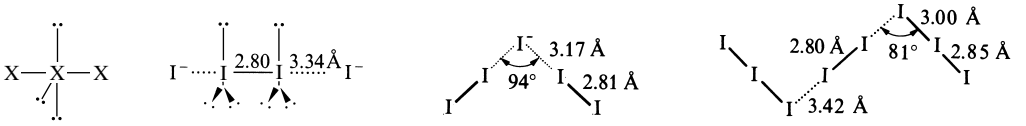
Auch von Brom und Chlor ist ein **Tribromid Br_3^-** bzw. **Trichlorid Cl_3^-** bekannt, doch ist ihre Bildung nach

$$X^- + X_2 \rightarrow X_3^-$$

weniger bevorzugt, wie sich aus dem für Wasser gültigen Gleichgewichtskonstanten ergibt: $K = 725$ (X = I), 18 (X = Br) und 0.01 (X = Cl). Das Cl_3^--Ion entsteht infolgedessen nur noch beim Sättigen einer konzentrierten Cl^--haltigen Lösung mit Chlor. Beständiger als wässerige sind alkoholische X_3^--Lösungen und insbesondere X_3^--haltige Salze mit großen Kationen wie Cs^+, R_4N^+, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (der I_2-Gleichgewichtsdruck von CsI_3 erreicht demgemäß erst bei 250 °C den Wert eines Bars). Neben Br_3^- kennt man auch ein **Pentabromid Br_5^-**. Noch unbeständiger als das Trichlorid ist das **Trifluorid F_3^-**. Es bildet sich bei 15 K beim Ausfrieren von Argongas, das F_2 sowie gasförmiges MF (M = Rb, Cs) in kleiner Menge enthält: $F_2 + F^- \rightarrow F_3^-$. Beim Erwärmen der „Tieftemperaturmatrix" auf 40 K zerfällt F_3^- in Umkehrung seiner Bildung.

Die **Dihalogen-Anionen X_2^-** (Cl_2^-; hellgrün; Br_2^-: grün; I_2^-: dunkelgrün) entstehen z. B. bei der Bestrahlung von X^--haltigen Gläsern nach: $2X^- + h\nu \rightarrow X_2^- + \ominus$ in kleinen Konzentrationen. Unter normalen Bedingungen (z. B. in wässerigem Milieu) sind die Ionen X_2^- sehr instabil und zerfallen unter Disproportionierung: $2X_2^- \rightarrow X^- + X_3^-$. In einer Argonmatrix lässt sich bei 15 K auch F_2^- gemäß $M + F_2 \rightarrow M^+F_2^-$ (M = K, Rb, Cs) erzeugen.

Strukturen. Der Übergang $X_2 + \ominus \rightarrow \mathbf{X_2^-}$ ist gemäß Fig. 139 mit einer Erniedrigung der XX-Bindungsordnung von 1 auf 0.5 verbunden (Einbau eines Elektrons in das antibindende σ_p^*-Molekülorbital). Somit sind für die X_2^--Anionen zum Unterschied von den X_2^+-Kationen nicht kleinere, sondern größere XX-Abstände als für die X_2-Moleküle zu erwarten. Anders als die gewinkelt gebauten Trihalogen-Kationen X_3^+ (a) weisen die Trihalogen-Anionen $\mathbf{X_3^-}$ als 22-Elektronenspezies einen **linearen** Bau auf (d). Dies entspricht der Erwartung (vgl. VSEPR-Modell, S. 313), da dem mittleren Halogenatom in $\ddot{X}—\dot{\ddot{X}}—\ddot{X}^-$ fünf σ- und n-Elektronenpaare zukommen, was eine trigonal-bipyramidale Orientierung der Elektronen bedingt, wobei die drei freien Elektronenpaare äquatoriale Positionen einnehmen. Aus gleichen Gründen sind die Ionen $\mathbf{I_4^{2-}}$ linear strukturiert (e). Die beiden XX-Bindungen der Ionen X_3^- sind in vielen, aber nicht in allen Fällen gleich lang. So ist zwar I_3^- in Wasser oder in $KI_3 \cdot H_2O$ symmetrisch gebaut ($r_{II} = 2.93$ Å; entsprechend $r_{BrBr} = 2.54$ Å; vgl. hierzu Dreizentren-Vierelektronen-Bindung, S. 360). Andererseits weist I_3^- in festem CsI_3 aber zwei ungleiche I—I-Abstände auf (2.83 und 3.03 Å) und ist demgemäß als Charge-Transfer-Komplex (s. u.) von I^- und I_2 zu beschreiben. In analoger Weise stellen die Anionen I_5^-, I_7^-, I_8^{2-}, I_9^- sowie I_{16}^{4-} usw. Aggregate von I_2-Molekülen an das I^- bzw. I_3^--Ion dar, z. B. **V-förmig** strukturiertes $\mathbf{I_5^-}$ oder $\mathbf{Br_5^-}$ (f) ($\mathbf{I_7^-} = I^-(\cdots I—I)_3$; Verzweigung an I^-; trigonal-pyramidal); $\mathbf{I_8^{2-}}$ vgl. (g); $\mathbf{I_9^-} = I_2\cdots I_2\cdots I^-(\cdots I_2)_2$ (Verzweigung an I^-), $\mathbf{I_{16}^{4-}} = I_3^-\cdots I_2\cdots I_3^-\cdots I_3^-\cdots I_2\cdots I_3^-$; $(Me_4Sb)_3I_8$ enthält lineare Iodketten mit näherungsweise gleichen I—I-Abständen.



(d) $\mathbf{X_3^-}$ (e) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\mathbf{I_4^{2-}}$ (f) $Me_4N^+\mathbf{I_5^-}$ (g) $[Cs^+]_2\mathbf{I_8^{2-}}$

Halogen-Assoziate

Halogenmoleküle X_2 verbinden sich nicht nur mit dem Elektronendonator Halogenid X^- (z. B. $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$, s. o.), sondern auch mit vielen anderen Teilchen, welche aufgrund ihrer freien n- oder gebundenen π-Elektronenpaare als Elektronendonatoren wirken können, zu *Assoziaten* (*Aggregaten*) mit schwachen oder sehr schwachen $X_2\cdots$ Donor-Bindungsbeziehungen. Erstere Spezies (schwache Assoziate) haben

wir auf S. 165 als „*Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*“ bzw. „*Charge-Transfer-Komplexe*“ (EDA-, CT-Komplexe) kennengelernt, letztere (sehr schwache Assoziate) werden – da sie in der Regel als kurzlebige Zwischenstufen rasch weiterreagieren – auch als „*präreaktive Vorstufen*“ bezeichnet. Als Beispiele für CT-Komplexe mit Halogenmolekülen wurden auf S. 165 die Assoziate $I—I\cdot\cdot NMe_3$ bzw. $\cdot\cdot OC_4H_8O\cdot\cdot X—X\cdot\cdot$ bzw. $\cdot\cdot C_6H_6\cdot\cdot X—X\cdot$ besprochen.

Vielfach stellen auch die CT-Komplexe erste Reaktionszwischenprodukte dar, wie z. B. im Falle der *assoziativ* erfolgenden *nucleophilen Substitution* an X_2-Molekülen:

$$X—X + :Nu^- \rightarrow \{X—X\cdots:Nu\}^- \rightarrow X^- + X—Nu\,.$$

Ein Beispiel bietet etwa die *alkalische Hydrolyse* des Iods ($I_2 + OH^- \rightarrow I^- + IOH$; vgl. S. 165), die über den UV-spektroskopisch nachweisbaren CT-Komplex $I—I\cdots OH^-$ führt (die Bildung des Assoziats erfolgt 100-mal rascher als dessen Weiterreaktion). In analoger Weise verläuft die *Ammonolyse* des Iods über einen CT-Komplex: $I_2 + NH_3 \rightarrow I—I\cdots NH_3 \rightarrow I^- + I—NH_3^+$ ($+ NH_3 \rightarrow I—NH_2 + NH_4^+$; vgl. S. 165). Erwähnt sei auch die Reaktion des Iods mit *Pyridin* $py = NC_5H_5$: $2\,I_2 + 2\,py \rightarrow 2\,I—I\cdots py \rightarrow I(py)_2^+ + I_3^-$ (s. oben) bzw. die Reaktion des Iods mit *Thiosulfat*: $I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow I—I\cdots SSO_3^{2-} \rightarrow I—SSO_3^- + I^-$; $I—SSO_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$ (vgl. S. 597). Als weiteres Beispiel eines *Assoziats* sei das – kristallstrukturanalytisch geklärte – Toluol-Addukt $CH_3C_6H_5\cdots Br_2$ genannt, in welchem ein Br-Atom des Br_2-Moleküls mit einer Doppelbindung des $CH_3C_6H_5$-Moleküls kontaktiert (Weiterreaktion des Addukts zu HBr und $CH_3C_6H_4Br$).

Ein Beispiel für die Bildung einer *präreaktiven Vorstufe* bildet die faszinierende Umsetzung von Fluor mit Wasser: sie liefert beim Durchleiten von F_2 durch flüssiges Wasser die Verbindungen HF, H_2O_2, O_2 sowie OF_2 (S. 480) und beim Überleiten von F_2 über festes Wasser (Eis) bei – 40 °C die hochreaktive Hypofluorige Säure: $F_2 + H_2O \leftrightarrows HOF + HF$ (S. 465). Mikrowellenspektroskopischen Studien zur Folge bildet sich aus F_2 und H_2O zunächst die sehr kurzlebige Vorstufe $F—F\cdots OH_2$ (Abstände FF/FO = 1.418/2.719 Å). Entsprechende präreaktive Vorstufen ließen sich für Umsetzungen von F_2 mit H_2S oder NH_3 bzw. von Cl_2, Br_2, ClF, BrCl mit H_2O, H_2S oder NH_3 nachweisen. Dabei wächst die Stärke der zwischenmolekularen Bindung für eine gegebene Base in der Reihe $F_2 < Cl_2 < Br_2 < BrCl < ClF$ und für ein gegebenes Halogen in der Reihe $H_2S < H_2O < NH_3$.

1.7 Halogene in Verbindungen

In seinen Verbindungen ist **Fluor** an *elektropositivere* Elemente *anionisch* in Form von F^-, sonst *kovalent gebunden* und tritt zum Unterschied von Chlor als elektronegativstes Element praktisch nur in der Oxidationsstufe – 1 auf (Ausnahmen: F_2^-, F_3^-; vgl. S. 446). In den ionischen Fluoriden betätigt es die Koordinationszahlen *eins* (z. B. gasförmiges Be**F**$_2$), *zwei* (lineares F in Nb**F**$_3$, gewinkeltes F in festem Be**F**$_2$, festem H**F**), *drei* (trigonal-planares F in Mg**F**$_2$), *vier* (tetraedrisches F in Ca**F**$_2$, Cu**F**) und *sechs* (oktaedrisches F in Na**F**); in den kovalenten Fluoriden ist es immer einzählig. Verbindungen mit kationischem Fluor existieren nicht (vgl. S. 443).

Das **Chlor** liegt in seinen Verbindungen mit elektropositiven, wenig Lewis-sauren Bindungspartnern wie den Alkali- bzw. Erdalkalimetallen als *anionischer* Bestandteil, sonst im Allgemeinen als *kovalent gebundener* Bestandteil vor und betätigt die Oxidationsstufe -1. Nur bezüglich der elektronegativen Elemente Sauerstoff und Fluor (und zum Teil auch Stickstoff) betätigt es auch *positive* Oxidationsstufen, und zwar hauptsächlich $+1$ (z. B. ClO^-, ClF, ClN_3), $+3$ (z. B. ClO_2^-, ClF_3), $+5$ (z. B. ClO_3^-, ClF_5) und $+7$ (z. B. ClO_4^-, ClO_3F), selten $+2$ (z. B. ClO, instabil), $+4$ (z. B. ClO_2), $+6$ (z. B. Cl_2O_6). Gebrochene Oxidationsstufen kommen dem Chlor in den Ionen Cl_3^- ($-\,^1/_3$) bzw. Cl_3^+ ($+\,^1/_3$) zu. Dabei vermag das Chlor nur gegenüber den elektronegativsten, verschwindend Lewis-basischen Partnern wie den von den Supersäuren abgeleiteten Anionen auch als kationischer Verbindungsbestandteil aufzutreten (vgl. S. 443). Koordinationszahlen: *Eins* (z. B. **Cl**$_2$, R**Cl**), *zwei* (lineares Cl in **Cl**F_2^-, gewinkeltes Cl in **Cl**O_2, Al_2**Cl**$_6$, Pd**Cl**$_2$), *drei* (trigonal-pyramidales Cl in **Cl**O_3^-, T-förmiges Cl in **Cl**F_3), *vier* (tetraedrisches Cl in Sr**Cl**$_2$, **Cl**O_4^-, wippenförmiges Cl in **Cl**OF_3), *fünf* (quadratisch-pyramidales Cl in **Cl**F_5, trigonal-bipyramidales Cl in **Cl**O_2F_3), *sechs* (oktaedrisches Cl in Na**Cl**), *acht* (kubisches Cl in Cs**Cl**). Vergleich von Chlor mit Fluor. Die Chemie des Chlors und seiner Verbindungen unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der seines leichteren Homologen Fluor. Dies ist wie im Falle der im Periodensystem sich links anschließenden Elementpaare Sauerstoff/Schwefel, Stickstoff/Phosphor, Kohlenstoff/Silicium, Bor/Aluminium, Beryllium/Magnesium und Lithium/Natrium darauf zurückzuführen, dass das leichtere Homologe im Unterschied zum schwereren einen viel kleineren *Atomradius* aufweist und in Verbindungen *keine Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen* ausbildet. Für Einzelheiten vgl. S. 309.

Das **Brom** hat in seinen Verbindungen mit *elektropositiven* Partnern im Allgemeinen die Oxidationsstufe -1 und liegt als *ionisch* bzw. *kovalent gebundener* Bestandteil vor (z. B. $K^+\,Br^-$; HBr). Unter besonderen Bedingungen lassen sich auch die negativen Oxidationsstufen $-1/3$ (Br_3^-) bzw. $-1/2$ (Br_2^-) verwirklichen

(vgl. S. 446). Bezüglich *elektronegativen* Partnern vermag Brom als *kovalent gebundener* Verbindungsbestandteil hauptsächlich in den Oxidationsstufen + 1 (z. B. BrO^-, BrF), + 3 (z. B. BrO_2^-, BrF_3), + 5 (z. B. BrO_3^-, BrF_5) und + 7 (z. B. BrO_4^-, BrO_3F) aufzutreten. Nur die elektronegativsten Partner (Anionen der Supersäuren) stabilisieren Brom in *kationischer Form* (Br_2^+, Br_3^+; vgl. S. 443). – Koordinationszahlen: *Eins* (z. B. $\mathbf{Br}_2$, R**Br**), *zwei* (lineares Br in $\mathbf{Br}_3^-$; gewinkeltes Br in $\mathbf{Br}F_2^+$, $Al_2\mathbf{Br}_6$), *drei* (trigonal-pyramidales Br in $\mathbf{Br}O_3^-$, $Mg\mathbf{Br}_2$; T-förmiges Br in $\mathbf{Br}F_3$), *vier* (tetraedrisches Br in $\mathbf{Br}O_4^-$, $\mathbf{Br}O_3F$; quadratisch-planares Br in $\mathbf{Br}F_4^-$; wippenförmiges Br in $\mathbf{Br}OF_3$), *fünf* (quadratisch-pyramidales Br in $\mathbf{Br}F_5$), *sechs* (oktaedrisches Br in Na**Br**, $\mathbf{Br}F_6^-$), *acht* (kubisches Br in Cs**Br**).

Die Oxidationsstufen des **Iods** entsprechen denen des Chlors und Broms. Demgemäß betätigt Iod gegenüber elektropositiven Partnern im Wesentlichen die Oxidationsstufe − 1 (z. B. K^+I^-, HI), gegenüber elektronegativen Partnern hauptsächlich die Oxidationsstufen + 1 (z. B. IO^-, ICl), + 3 (z. B. IO_2^-, ICl_3), + 5 (z. B. IO_3^-, IF_5) und + 7 (z. B. IO_4^-, IF_7). Koordinationszahlen *Eins* (z. B. $\mathbf{I}_2$, R**I**), *zwei* (lineares I in $\mathbf{I}Cl_2^-$; gewinkeltes I in $\mathbf{I}F_2^+$, $Al_2\mathbf{I}_6$), *drei* (trigonal-pyramidales I in $\mathbf{I}O_3^-$, $Cd\mathbf{I}_2$; T-förmiges I in $\mathbf{I}F_3^-$), *vier* (tetraedrisches I in $\mathbf{I}O_4^-$, Cu**I**; quadratisch-planares I in $\mathbf{I}Cl_4^-$, $\mathbf{I}_2Cl_6$; wippenförmiges I in $\mathbf{I}F_4^+$, $\mathbf{I}O_2F_2^-$), *fünf* (quadratisch-pyramidales I in $\mathbf{I}F_5$, trigonal-bipyramidales I in $\mathbf{I}O_5^{3-}$?), *sechs* (oktaedrisches I in $\mathbf{I}O_6^{5-}$, Na**I**, $\mathbf{I}F_6^+$; verzerrt-oktaedrisches I in $\mathbf{I}F_6^-$), *sieben* (pentagonal-bipyramidales I in $\mathbf{I}F_7$), *acht* (kubisches I in Cs**I**; antikubisches I in $\mathbf{I}F_8^-$). Bezüglich eines Vergleichs von Iod mit seinen Gruppenhomologen s. S. 309.

2 Wasserstoffverbindungen der Halogene[1]

Fluorwasserstoff[1, 3, 22]

Darstellung. Der Fluorwasserstoff, der für die Fluorchemie von zentraler Bedeutung ist, wird in der *Technik* durch Einwirkung einer Säure auf ein Salz des Fluorwasserstoffs gewonnen. Als Fluorid verwendet man insbesondere den in der Natur vorkommenden *Flussspat* CaF_2 (s. dort). Beim Erwärmen dieses Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200–250 °C in 20 m langen und 3 m dicken Stahldrehrohröfen destilliert der Fluorwasserstoff ab:

$$59\,kJ + CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\,HF\,.$$

Das mit Schwefelsäure gewaschene gasförmige Rohprodukt lässt sich durch mehrstufige Kühlung zu flüssigem HF von 99.5 %iger Reinheit konzentrieren. Letzterer, in (Tankwagen versandter) Fluorwasserstoff ist in Stahlflaschen im Handel und lässt sich durch Destillation weiter reinigen.

Der reichlich in der Natur vorkommende *Fluorapatit* (s. dort) wird wegen seines geringen Fluorid-Gehalts (2–4 %) bisher noch wenig als HF-Rohstoffquelle genutzt (Aufschluss: $Ca_5(PO_4)_3F + 5\,H_2SO_4 \rightarrow 5\,CaSO_4 + 3\,H_3PO_4 + HF$). Zudem geht bis zu 30 % des gebildeten Fluorwasserstoffs durch Reaktion mit der Apatitverunreinigung SiO_2 verloren (Bildung von H_2SiF_6, vgl. S. 946). Die Erzeugung von Fluorwasserstoff aus den Elementen gemäß $H_2 + F_2 \rightarrow 2\,HF + 545.2$ kJ ist ungebräuchlich. Im *Laboratorium* gewinnt man *wasserfreien* Fluorwasserstoff zweckmäßig durch Erhitzen von sauren Fluoriden des Typus $MF \cdot HF$, z. B.: $KF \cdot HF \rightarrow KF + HF$.

Physikalische Eigenschaften. *Wasserfreier Fluorwasserstoff* ist bei gewöhnlicher Temperatur eine *farblose*, leicht bewegliche, stechend riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 19.51 °C siedet und bei − 83.36 °C erstarrt (Dichte bei 0 °C 1.002 g/cm³)[22].

Struktur. Der HF-Bindungsabstand beträgt 0.917 Å, die HF-Dissoziationsenergie 573.98 kJ/mol. *Fester* Fluorwasserstoff liegt in polymerer Form $(HF)_x$ vor; und zwar sind einzelne HF-Moleküle über Wasserstoffbrücken zu langen Zickzack-Ketten mit linearen F—H ····· F- Gruppierungen verknüpft (vgl. Formelbild auf S. 160). *Gasförmiger* Fluorwasserstoff besteht beim Siedepunkt (19.51 °C) teils aus hexameren Molekülen $(HF)_6$ (vgl. Formelbild auf S. 160), teils aus monomeren Molekülen HF, wobei mit zunehmender Temperatur der Anteil an HF auf Kosten des $(HF)_6$-Anteils wächst. Oberhalb von 90 °C ist Fluorwasserstoff ausschließlich monomolekular. In *flüssigem* Fluorwasserstoff liegen – meist unverzweigte, aber miteinander in bindender Wechselwirkung stehende – Ketten aus durchschnittlich sieben,

[22] **Physiologisches.** HF-Dämpfe sind sehr giftig (MAK = 1.7 mg/m³ bzw. 2 ppm). Auf der Haut führt HF zu schmerzhaften, schlecht heilenden Wunden.

über starke, nichtlineare H-Brücken verknüpften HF-Molekülen vor. Die Assoziation von Fluorwasserstoff über Wasserstoffbrücken bedingt dessen auffallend hohen Siede- und Schmelzpunkt (vgl. S. 160) sowie die vergleichsweise hohe Dielektrizitätskonstante flüssigen Fluorwasserstoffs von 83.5 bei 0 °C. Letztere ist u. a. die Ursache dafür, dass flüssiger Fluorwasserstoff neben Wasser (Dielektrizitätskonstante: 78.3 bei 25 °C) eines der besten (wasserähnlichen) Lösungsmittel für anorganische und organische salzartige sowie kovalente Stoffe ist (z. B. für Metall- und Nichtmetallfluoride, Cellulose, Kohlenhydrate, Proteine; s. unten).

Chemische Eigenschaften. In Wasser löst sich der sehr hygroskopische Fluorwasserstoff leicht (bei Zimmertemperatur unbeschränkte Mischbarkeit). Die dabei entstehende Lösung wird „*Fluorwasserstoffsäure*" oder **„Flusssäure"** genannt (Azeotrop: 38 Gew.-% HF, 62 Gew.-% H_2O; Sdp. 112 °C, Dichte 1.138 g/cm^3; vgl. bei HCl). Aus der Lösung lassen sich die Hydrate $4\,HF \cdot H_2O$. (Smp. − 100.4 °C), $2\,HF \cdot H_2O$ (Smp. − 75.5 °C) und $HF \cdot H_2O$ (Smp. − 35.5 °C) mit ionogenem Aufbau isolieren (z. B. $H_3O^+H_3F_4^-$, $H_3O^+F^-$, s. unten). Somit stellt die *Auflösung* von HF in H_2O keinen physikalischen, sondern einen *chemischen* Vorgang dar. Die *Flusssäure* löst zahlreiche Metalle unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von „*Fluoriden*" (s. u.). Gold und Platin werden von Flusssäure nicht angegriffen, Blei nur oberflächlich. Die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-$$

hat in verdünnter wässeriger Lösung den Wert 6.46×10^{-4} mol/l ($pK_S = 3.19$), entsprechend einer (formal) 8 %igen Dissoziation in 0.1 molarer Lösung. Flusssäure wirkt hiernach als *schwache Säure*.

Die Acidität der Halogenwasserstoffe nimmt in der Reihe HI > HBr > HCl > HF ab ($pK_S = -9.3$, -8.9, -6.1 bzw. $+3.2$). Die Acidität verringert sich beim Übergang von HCl zu HF besonders drastisch. Die Ursache hierfür steht in Verbindung mit dem hohen Energieaufwand der Protonenabspaltung aus HF (1508 kJ/mol in der Gasphase; zum Vergleich: HCl: 1358 kJ, HBr: 1314 kJ, HI: 1277 kJ/mol), der durch die Hydratation von H^+ und von F^- in Wasser nicht kompensiert werden kann (Hydratationsenergie: − 458 (F^-), − 384 (Cl^-), − 351 (Br^-), − 307 kJ/mol (I^-)). Tatsächlich ist HF in verdünnter wässeriger Lösung *vollständig dissoziiert*. Im Zuge dieser Dissoziation bilden sich jedoch nicht – wie bei anderen Säuren üblich – Hydronium-Ionen, sondern auf Grund der hohen Affinität von F^- zu H^+ gemäß $H_2O + HF \rightleftarrows H_2O{-}H^{\delta+} \cdots F^{\delta-}$ Ionenpaare $H_3O^+ \cdot F^-$, die „weniger sauer" als $H_3O^+ \cdot 3\,H_2O$ wirken, deren *Protonenaktivität* (s. dort) somit vergleichsweise klein ist. Beim *Konzentrieren* verdünnter Flusssäure erhöht sich deren Acidität, weil sich gemäß $2\,H_2O{-}H^{\delta+} \cdots F^{\delta-} \rightleftarrows H_2O + H_3O^+ + F{-}H{-}F^-$ zunehmend stabile HF_2^--Anionen (s. u.; K beträgt für $F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$ gleich 15) sowie vergleichsweise „sauer wirkende" H_3O^+-Kationen bilden.

Die charakteristischste Eigenschaft der Flusssäure ist ihre Fähigkeit, *Glas anzugreifen* (zu „*ätzen*"). Man kann sie daher nicht in Glasgefäßen, sondern nur in Gefäßen aus Blei, Platin, Paraffin, Polyethylen, Perfluorpolyethylen oder Kautschuk aufbewahren und handhaben. Die Reaktion mit Glas beruht auf der Bildung gasförmigen *Siliciumtetrafluorids* (SiF_4) aus Flusssäure und Siliciumdioxid (SiO_2), dem Hauptbestandteil des Glases:

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O\,.$$

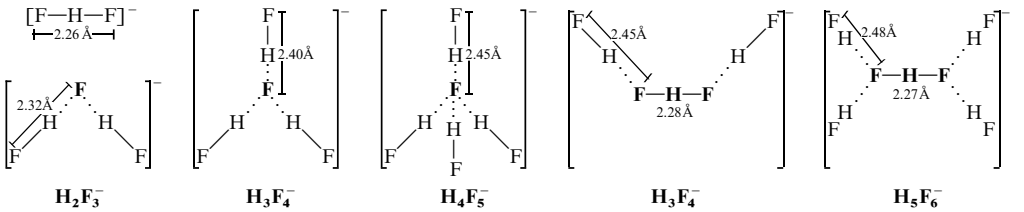
Der *wasserfreie* **flüssige Fluorwasserstoff** ist eine *sehr starke Protonsäure*. Durch Zusatz von etwas Antimonpentafluorid lässt sich die Säurestärke weiter steigern (vgl. Supersäuren, S. 250). HF vermag selbst die *sehr schwache Base* Fluorwasserstoff in geringem Ausmaße zu protonieren. Das *Ionenprodukt* des in reinem flüssigen Fluorwasserstoff vorliegenden Autoprotolysegleichgewichts

$$3\,HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$$

beträgt ca. $10^{-10.7}$ bei 0 °C (zum Vergleich $2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$: Ionenprodukt $= 10^{-14}$).

Salze. Die Fluoride der meisten Metalle lösen sich in Wasser, einige jedoch schwer (z. B. CaF_2, SrF_2, BaF_2, CuF_2, PbF_2). Aus Wasser erhält man die Fluoride teils *wasserfrei* (LiF, NaF, NH_4F, MgF_2, CaF_2,

SrF_2, BaF_2, SnF_2, PbF_2, SbF_3, SiF_4(g), GeF_4(g)), teils *wasserhaltig* ($KF \cdot 2H_2O$, $RbF \cdot 3H_2O$, $CsF \cdot 1.5\,H_2O$, $AgF \cdot 4H_2O$, $CuF_2 \cdot 4H_2O$, $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, $CdF_2 \cdot 4H_2O$, $HgF_2 \cdot 2H_2O$, $MF_2 \cdot 6H_2O$ mit M = Fe, Co, Ni), $AlF_3 \cdot H_2O$, $GaF_3 \cdot 3H_2O$, $InF_3 \cdot 3H_2O$). Manche Fluoride können sich zudem noch mit einem oder mehreren Molekülen Fluorwasserstoff unter Bildung von *Hydrogenfluoriden* verbinden. So kristallisiert z. B. aus einer KF-haltigen Flusssäure $KF \cdot HF$ („*Kalium-hydrogendifluorid*", „*saures Kaliumfluorid*"; Smp. ca. 225 °C) und aus einer $KF \cdot HF$-Schmelze in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen Fluorwasserstoff u. a. $KF \cdot 2HF$ (Smp. 72 °C). $KF \cdot 3HF$ (Smp. 66 °C) bzw. $KF \cdot 4HF$ aus, durch deren thermische Zersetzung man in Laboratorien leicht reinen Fluorwasserstoff gewinnen kann. In analoger Weise bilden sich andere „*saure Fluoride*" $MF \cdot nHF$ (M = Li, Na, Rb, Cs, H_3O, NH_4, $N(CH_3)_4$, NO, pyH). Den betreffenden Salzen liegen komplexe Anionen $[H_nF_{n+1}]^-$ (n = 1, 2, 3, 4, 5, 7) folgenden Baus zugrunde:



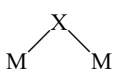
Ersichtlicherweise koordinieren in ihnen 1, 2, 3 oder 4 HF-Moleküle ein Fluoridion F^- linear, gewinkelt, trigonal oder tetraedrisch bzw. 2 oder 4 HF-Moleküle ein Hydrogendifluoridion FHF^- *cis*-ständig oder tetragonal (im Anion $[H_7F_8]^-$ sind an das Ion FHF^- drei Gruppen F—H ··· F—H über H-Brücken gebunden). Die F ··· F Abstände der F—H ··· F-Gruppen wachsen mit zunehmendem HF-Gehalt von $[H_nF_{n+1}]^-$ (Grenzwert: 2.50 Å in polymerem HF; zum Vergleich: FF-van der Waals-Abstand ≈ 2.70 Å) Der Winkel am Fluor beträgt etwa 110–120°. Das Ion $[H_3F_4]^-$ existiert in mehreren isomeren Formen: (i) kettenförmig-*cis*-konfiguriert (z. B. in $K_2[H_2F_3][H_3F_4] \triangleq KF \cdot 2.5\,HF$ und in $H_3O[H_3F_4]$), (ii) trigonal-planar (z. B. in $K[H_3F_4]$), (iii) trigonal-pyramidal (z. B. in $NR_4[H_3F_4]$, $NH_4[H_3F_4]$).

Das in kondensierter Phase nicht existente **„nackte" Fluorid-Ion** ist eine *starke Lewis-Base*. Vergleichsweise nahe kommt man ihm in wasserfreiem *Cäsiumfluorid* Cs^+F^- oder – insbesondere – im *Tetramethylammoniumfluorid* $Me_4N^+F^-$, das in Acetonitril mäßig löslich ist und sich nach $Me_4N^+OH^-$ + wässeriges HF → $Me_4N^+F^- \cdot xH_2O$ (Trocknung bei 150 °C im Vakuum) darstellen lässt. Cs^+, NMe_4^+, aber auch andere einwertige Kationen (PPh_4^+, $AsPh_4^+$, NBu_4^+ usw.) wirken hier gewissermaßen als *schwach* hinsichtlich F^- koordinierende Kationen. Mit $Me_4N^+F^-$ lassen sich Fluorokomplexe XeF_5^-, ClF_6^-, BrF_6^-, IF_6^-, IF_8^-, IOF_6^-, TeF_7^- erzeugen (s. u.).

Halogenokomplexe. Viele Metall- und Nichtmetallfluoride bilden mit Alkalifluoriden *Fluorokomplexe*, z. B.

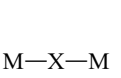
$$BeF_2 + 2F^- \rightarrow BeF_4^{2-}; \quad BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-; \quad AlF_3 + F^- \rightarrow AlF_4^-;$$
$$AlF_3 + 3F^- \rightarrow AlF_6^{3-}; \quad SiF_4 + 2F^- \rightarrow SiF_6^{2-}; \quad PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-.$$

Diese Fluorokomplexe, die mit neutralen Fluoriden gleicher Elektronenzahl isoster sind (BeF_4^{2-} und BF_4^- z. B. mit CF_4; AlF_4^- mit SiF_4; AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-} und PF_6^- mit SF_6), leiten sich von starken komplexen Fluorosäuren ab. In entsprechender Weise bilden Chloride, Bromide, Iodide, Astatide Halogeno-Komplexe, in welchen das Halogenid als *einzähniger* (η^1) Ligand wirkt. Es existieren darüber hinaus Komplexe mit *verbrückenden* (μ) Halogeno-Liganden. Und zwar vermag Halogenid X^- zwei Metall- oder Nichtmetallkationen *gewinkelt* (a) oder *diagonal* (b), drei derartige Kationen *trigonal-pyramidal* (c) oder *trigonal-planar* (d), vier oder sechs Metallionen in Salzen *tetraedrisch oder oktaedrisch* zu koordinieren; auch beobachtet man Verbindungen zweier Metallkationen über zwei, drei oder sogar vier Halogeno-Ionen (e, f, g):



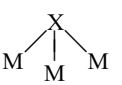
(a)

(z. B. Ru**F**Ru in RuF_5; $(RNC)_4Co\mathbf{I}Co(CNR)_4^+$)



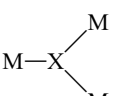
(b)

(z. B. $F_5Nb\mathbf{F}NbF_5$; $Cl_3Al\mathbf{Cl}AlCl_3^-$)



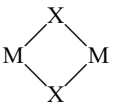
(c)

(z. B. $\mathbf{F}(XeOF_4)_3^-$; $TeCl_4$)



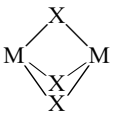
(d)

(z. B. $\mathbf{F}(SbF_3)_3^-$)



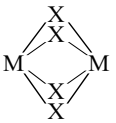
(e)

(z. B. $F_2O_2\mathbf{MoF_2Mo}O_2F_2$; $Cl_3\mathbf{CuCl_2Cu}Cl_3^{4-}$; $Cl_2\mathbf{ZnCl_2Zn}Cl_2^{2-}$)



(f)

(z. B. $(R_3P)_3H_2\mathbf{MoF_3Mo}H_2(PR_3)_3$; $Cl_3\mathbf{CrCl_3Cr}Cl_3^{3-}$)



(g)

(z. B. Cp′$\mathbf{MoCl_4Mo}$Cp′ mit Cp′ = $iPrC_5H_4$)

Die X-Brücken sind in (a)–(d) häufig *symmetrisch*, zum Teil aber auch asymmetrisch. Bei Fluorid werden Einfachbrücken häufig, Doppelbrücken weniger häufig, Tripelbrücken selten, bei Chlorid, Bromid, Iodid Doppelbrücken häufig, Einfach- und Tripelbrücken weniger häufig und Quadrupelbrücken selten ausgebildet.

Fluorwasserstoff als Reaktionsmedium. Säure-Base-Reaktionen in HF. Gemäß dem auf S. 242 Besprochenen fungiert im Fluorwasserstoffsystem das H_2F^+-Ion („*Fluoronium-Ion*") als *Säure*, das HF_2^--Ion („*Hydrogendifluorid-Ion*") als *Base*. Fluoride wie BF_3, SiF_4, MF_5 (M = P, As, Sb, Nb, Ta) sind in diesem System Säuren, da sie gemäß nachfolgenden Gleichungen (linke Seite) H_2F^+-Ionen erzeugen; Fluoride wie M^IF (M^I = Li bis Cs, Ag, Tl), $M^{II}F_2$ (M^{II} = Mg bis Ba, Pb, Ag, Hg), SF_4, XeF_6 sind dagegen Basen, da hier gemäß nachfolgenden Gleichungen (rechte Seite) HF_2^--Ionen gebildet werden:

$$BF_3 \xrightarrow{+HF} HBF_4 \xrightarrow{+HF} H_2F^+ + BF_4^-; \qquad M^{II}F_2 \xrightarrow{+2HF} M^{2+} + 2HF_2^-;$$

$$SiF_4 \xrightarrow{+2HF} H_2SiF_6 \xrightarrow{+2HF} 2H_2F^+ + SiF_6^{2-}; \qquad SF_4 \xrightarrow{+HF} SF_3^+ + HF_2^-;$$

$$MF_5 \xrightarrow{+HF} HMF_6 \xrightarrow{+HF} H_2F^+ + MF_6^-; \qquad XeF_6 \xrightarrow{+HF} XeF_5^+ + HF_2^- .$$

Amphotere Eigenschaften zeigen CrF_3, SbF_3, AlF_3 und BeF_2 in flüssigem HF. Einige Fluoride (z. B. XeF_2, XeF_4, VF_5, UF_6, OsF_6, SF_6, ReF_7) lösen sich in HF molekular ohne Dissoziation (vgl. SO_2, CO_2 in Wasser). Ein Beispiel für eine Neutralisation in flüssigem HF bietet etwa die Umsetzung: $BrF_2^+HF_2^- + H_2F^+SbF_6^- \rightarrow BrF_2^+SbF_6^- + 3HF$, ein Beispiel für eine Solvolyse die bei −80 °C erfolgende Reaktion: $K_2SO_4 + 4HF \rightarrow 2K^+ + 2HF_2^- + H_2SO_4$.

Solvolysen in HF lassen sich mit Vorteil zur *Darstellung wasserfreier Fluoride* aus Chloriden, Bromiden, Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiten usw. nutzen. In gleicher Weise werden Oxoanionen wie NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, MnO_4^- fluoridiert (Bildung von $NO_2^+HF_2^-$, H_2PO_3F, HPO_2F_2, $H_3O^+PF_6^-$, HSO_3F, CrO_2F_2, MoO_2F_2, MnO_3F).

Löslichkeiten in HF. Die *Löslichkeit* der Fluoride MF_n in fl. HF sinkt mit *steigender Ionenladung* der Metalle (also in der Reihe $MF > MF_2 > MF_3$; z. B. ist AgF ca. 150 mal löslicher als AgF_2; TlF ca. 7000 mal löslicher als TlF_3) und *abnehmendem Ionenradius* der Metalle (z. B. CsF ca. 20 mal löslicher als LiF; BaF_2 ca. 4000 mal löslicher als BeF_2). Abnehmende Löslichkeit wird für Salze in folgender Reihe gefunden: Hg_2F_2 (0.87 g in 100 g HF löslich) > CaF_2 > AgF_2, HgF_2, SbF_3 > CoF_3 > CdF_2 > MnF_3 > TlF_3 > CeF_3 > CrF_2,NiF_2 > MnF_2, ZnF_2 > BeF_2 > BrF_3 > FeF_3 > FeF_2 > AlF_3 (0.002 g pro 100 g HF).

Redox-Reaktionen in HF. Ähnlich wie für das Lösungsmittel Wasser lässt sich auch für das Lösungsmittel Fluorwasserstoff eine *Spannungsreihe* für Redox-Reaktionen von Elementen und Elementverbindungen aufstellen, z. B. (ε_0-Werte in Volt; in Klammern jeweils das betreffende Normalpotential in Wasser):

Cd/Cd^{2+}	−0.29	(−0.40)	Cu^+/Cu^{2+}	+0.52	(+0.16)	Ag/Ag^+	+0.88	(+0.80)
Pb/Pb^{2+}	−0.26	(−0.13)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	+0.58	(+0.77)	Ag^+/Ag^{2+}	+2.27	(+1.96)
H_2/H^+	**±0.00**	**(±0.00)**	Hg/Hg^{2+}	+0.80	(+0.80)	F^-/F_2	+2.71	(+3.05)

Die oberhalb H_2/H^+ stehenden Systeme vermögen sich unter Wasserstoffentwicklung in flüsigem HF ($c_{H^+} = 1$) zu lösen, falls keine Hemmungen vorliegen. Von präparativem Nutzen ist die elektrochemische Freisetzung von Fluor in Anwesenheit anorganischer und organischer Verbindungen. Durch derartige *elektrochemische Fluorierungen* in HF lässt sich etwa NH_4F in NF_3, HNF_2 und H_2NF, Wasser in OF_2, Schwefelwasserstoff in SF_4 und SF_6, Trimethylamin in $N(CF_3)_3$, Schwefelkohlenstoff in CF_3SF_5, $(CF_3)_2SF_4$, Acetonitril in CF_3CN und $C_2F_5NF_2$ überführen (vgl. S. 433).

Verwendung. Fluorwasserstoff wird zur *Herstellung* von Fluor (S. 431), von anorganischen *Fluoriden* wie NaF, BF_3, HBF_4, AlF_3, SnF_4, UF_4, NH_4F und organischen *Fluorverbindungen* wie CCl_2F_2, $CClF_3$, $(CF_2)_n$ (S. 433), zum *Ätzen* und *Polieren* in der Glasindustrie sowie *Beizen* von Edelstählen, als *Katalysator* für Alkylierungen und in der *Halbleiter*-Herstellung genutzt.

Chlorwasserstoff[1, 6, 23]

Darstellung. Zur technischen Darstellung von Chlorwasserstoff dienen in der Hauptsache zwei Verfahren. Das eine geht von Kochsalz, das andere von den Elementen Wasserstoff und Chlor aus. Als Beiprodukt entsteht Chlorwasserstoff weiterhin in größerem Ausmaß bei der technischen Chlorierung von Kohlenwasserstoffen und bei anderen technischen Prozessen.

Lässt man auf Kochsalz bei erhöhter Temperatur konzentrierte Schwefelsäure („*Leblanc-Verfahren*“) oder ein Gemisch von Röstgas, Luft und Wasserdampf („*Hargreaves-Verfahren*“) einwirken, so erfolgt in zwei Stufen ein Austausch des Natriums im Natriumchlorid durch den Wasserstoff der Schwefelsäure:

$$\begin{aligned} NaCl + H_2SO_4 &\rightarrow HCl + NaHSO_4 \quad \text{(bei 20 °C)} \\ NaCl + NaHSO_4 &\rightarrow HCl + Na_2SO_4 \quad \text{(bei 800 °C)} \\ \hline 2\,NaCl + H_2SO_4 &\rightarrow 2\,HCl + Na_2SO_4\,. \end{aligned}$$

Das Chlorid-Schwefelsäure-Verfahren hat heute in der Technik nur noch geringe Bedeutung. Es stellt jedoch die gebräuchlichste Laboratoriumsmethode zur Chlorwasserstoffgewinnung dar (in diesem Falle besser NH_4Cl statt NaCl als Ausgangschlorid).
Besonders reinen Chlorwasserstoff erhält man durch Synthese aus den Elementen Wasserstoff und Chlor, die ihrerseits neben Alkalilauge bei der Chloralkali-Elektrolyse (S. 433) erhalten werden:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl(g) + 184.6\,kJ\,.$$

In der Technik benutzt man zu dieser Chlorwasserstoffsynthese einen im Prinzip dem Daniell'schen Hahn (s. dort) entsprechenden, aus zwei ineinander gesteckten Rohren bestehenden Quarzbrenner. Durch das innere Rohr strömt das Chlor, durch den Mantelraum der Wasserstoff. Das Chlor brennt dann ganz ruhig mit fahler, grünlichgelber Flamme im Wasserstoff, ohne dass es zu einer Chlorknallgas-Explosion (s. dort) kommt. Zum Reaktionsverlauf der HCl-Synthese aus den Elementen, die quantitativ abläuft und zur Erzeugung sehr reinen Chlorwasserstoffs in der Technik zunehmend an Bedeutung gewinnt, vgl. S. 390 und 437.

An Stelle von Wasserstoff können auch Wasserstoffverbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffe; vgl. S. 437) verwendet werden. So fallen in der Technik große Mengen von Chlorwasserstoff bei der Chlorierung organischer Verbindungen an: $RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$ (R = Organylrest). Auch bei der Darstellung von Isocyanaten ($RNH_2 + COCl_2 \rightarrow RNCO + 2\,HCl$) und Fluorkohlenwasserstoffen ($RCl + HF \rightarrow RF + HCl$) fallen beträchtliche Mengen HCl an. Etwa 90 % des derzeit gewonnenen Chlorwasserstoffs werden so aus RH, RNH_2 und RCl als „Reaktionsnebenprodukt“ erzeugt.

[23] **Physiologisches.** Im Magensaft von Mensch und Tieren findet sich eine 0.1–0.5 %ige Salzsäure (pH 2.3–0.9) zur Unterstützung der eiweißverdauenden Enzyme. Bei Störungen der Magensäureproduktion kommt es zu „*Sodbrennen*“, da HCl gewebeätzend wirkt (MAK = 7 mg/m³ bzw. 5 ppm). Eingeatmet führen HCl-Dämpfe zu Lungenentzündungen (Verätzung der Lungenbläschen), auf die Haut gebracht bzw. getrunken verursacht Salzsäure die Bildung schmerzhafter Hautblasen bzw. Verätzungen von Rachen, Speiseröhre, Magen (Folge: Heiserkeit, Atemnot, Herzschwäche, Ohnmacht, Tod; Gegenmittel: Milch, Eiweiß, Magnesiumoxid, Magenauspumpung).

Physikalische Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein *farbloses Gas* von stechendem Geruch (Dichte 1.187 g/cm³ bei −114 °C, HCl-Abstand 1.274 Å, HCl-Dissoziationsenergie 428.13 kJ/mol)[23]. Es lässt sich leicht zu einer *farblosen Flüssigkeit* verdichten (kritische Temperatur: 51.3 °C), die bei −85.05 °C siedet und bei −114.22 °C erstarrt. Im *festen Zustand* bildet HCl wie alle Halogenwasserstoffe H-verbrückte, planare Zick-Zack-Ketten (vgl. S. 160). Bemerkenswert ist die außerordentlich große Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser. Pro Liter H_2O löst sich bei 0 °C und 1 bar unter starker Wärmeentwicklung 507 l (über 20 mol) HCl-Gas (Molverhältnis $HCl : H_2O$ rund 1 : 3; Bildung einer 45 %igen Lösung der Dichte 1.21 g/cm³; 2n-HCl ist 7 %ig). Die Neigung von HCl, sich mit H_2O zu verbinden, ist so groß, dass HCl-Gas an feuchter Luft raucht (Bildung von Nebel aus HCl-haltigen H_2O-Tröpfchen). Auch in Alkoholen und Ethern löst sich HCl sehr gut.

Erhitzt man eine wässrige HCl-Lösung, so gibt sie – während der Siedepunkt steigt – zunächst weit mehr Chlorwasserstoff als Wasserdampf ab, sodass die Lösung an Chlorwasserstoff verarmt. Mit fortschreitender Destillation nimmt der Wasserdampfgehalt des abgegebenen Dampfes zu, bis schließlich bei 108.5 °C der Dampf dieselbe Zusammensetzung erreicht wie die – inzwischen verdünnter gewordene – Lösung (20.22 Gew.-% HCl, 79.78 % H_2O; Dichte bei 25 °C 1.096 g/cm³). Von hier ab geht dann ohne Änderung der Siedetemperatur dieses Gemisch konstanter Zusammensetzung (**„azeotropes[24] Gemisch“**) über. Zu der gleichen azeotropen Lösung gelangt man, wenn man eine verdünnte HCl-Lösung der Destillation unterwirft; in diesem Falle enthält der entstehende Dampf zunächst mehr Wasser als die Lösung.

Chemische Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Leitet man HCl in Wasser (Analoges gilt für HBr, HI), so erfolgt – anders als im Falle von HF – eine praktisch vollständige Dissoziation in Protonen und Halogenid:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

(pK_S (HCl) ca. −7; zum Vergleich: pK_S (HF) = 3.19). Die wässrige HCl-Lösung heißt „*Chlorwasserstoffsäure*“ oder **„Salzsäure“** (aus dem „Salz“ NaCl stammend). Aus ihr kristallisieren bei starkem Abkühlen ein Hexahydrat $HCl \cdot 6\,H_2O$ (Smp. −70 °C), Tetrahydrat $HCl \cdot 4\,H_2O$, Trihydrat $HCl \cdot 3\,H_2O$ (Smp. −24.9 °C), Dihydrat $HCl \cdot 2\,H_2O$ (Smp. −17.6 °C) und Monohydrat $HCl \cdot H_2O$ (Smp. −15.3 °C), denen ionogener Aufbau $H_{13}O_6^+Cl^-$, $H_9O_4^+Cl^-$, $H_7O_3^+Cl^-$, $H_5O_2^+Cl^-$ und $H_3O^+Cl^-$ zukommt (vgl. S. 532). Somit stellt die *Auflösung* von HCl in H_2O keinen physikalischen, sondern einen *chemischen* Vorgang dar. Salzsäure bildet als *sehr starke Säure* beständige Salze („*Chloride*“). Unter letzteren sind CuCl, AgCl, Hg_2Cl_2, TlCl und $PbCl_2$ (entsprechendes gilt für die Bromide, Iodide, Astatide) schwer bis mäßig schwer in Wasser löslich. HCl vermag nicht nur Wasser zu protonieren (vgl. die erwähnten Hydrate), sondern reagiert auch mit vielen anderen Basen unter *Dissoziation* (z. B. Vereinigung mit Ammoniak unter Bildung von Salmiak-Nebeln: $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+Cl^-$) oder *Addition* (z. B. Vereinigung mit Cl^- unter Bildung des schwachen Addukts $[Cl \cdots H \cdots Cl]^- = HCl_2^-$; Salze mit dem H_2Cl^+-Kation sind – anders als solche mit dem H_2F^+-Kation – bisher unbekannt). Bezüglich der Chloro-Komplexe vgl. S. 450.

Redox-Verhalten. Die *Reduktionswirkung* von HCl ist gering; sie wächst beim Fortschreiten von HF über HCl, HBr HI zu HAt (vgl. Spannungsreihe, S. 464). So benötigt man zur Oxidation von HCl zu Cl_2 starke Oxidationsmittel (S. 436), während HI-Lösungen schon an der Luft Iod ausscheiden (S. 456). Andererseits wirken die Halogenwasserstoffe alle als gute *Oxidationsmittel* und vermögen zahlreiche Metalle in Halogenide überzuführen. Allerdings sind eine Reihe thermodynamisch möglicher Prozesse kinetisch gehemmt wie z. B. die Überführung von Ag in AgCl (Analoges gilt für AgBr, AgI; die AgF-Bildung verbietet sich aus thermodynamischen Gründen), von $FeCl_2$ in $FeCl_3$, von Si in $SiCl_4$, von Ti in $TiCl_4$ (in letzteren Fällen erfolgen die Oxidationen jedoch bei höheren Temperaturen).

[24] azeotrop = durch Sieden nicht trennbar: a (griech.) = Negierung, zeo (griech.) = ich siede, trope (griech.) = die Umänderung.

Halogenwasserstoffe als Reaktionsmedien. Flüssiger Chlor-, Brom- bzw. Iodwasserstoff sind wegen der *kleinen Flüssigkeitsbereiche* (HCl: 29.2 °C; HBr: 20.1 °C; HI: 15.4 °C) und *niedrigen Dielektrizitätskonstanten* (HCl: 9.28 bei −95 °C; HBr: 7.0 bei −85 °C; HI: 3.4 bei −50 °C) als Lösungsmittel und Reaktionsmedium weniger geeignet als flüssiger Fluorwasserstoff (s. oben). Die niedrigen Siedepunkte ermöglichen jedoch die Durchführung von Reaktionen bei tiefen Temperaturen und ein einfaches Abdampfen des Solvens, was gewisse Vorteile für die Präparation von Protonenaddukten sowie von Halogeniden mit sich bringen kann (z. B. im Falle der Präparation von Salzen mit den Ionen PH_4^+, HX_2^-, BX_4^-, $B_2Cl_6^{2-}$, $Al_2Cl_7^-$; X = Halogen).

Verwendung. Chlorwasserstoff kommt als solches in Stahlflaschen oder als Salzsäure (meist 38 %ig: *konzentrierte* oder *rauchende* Salzsäure) in den Handel (Weltjahresproduktion: Millionentonnenbereich). HCl wird zur *Reinigung* und zum *Beizen von Metallen*, zur Gewinnung von *Metallchloriden*, für *Neutralisationsreaktionen*, zur *Hydrolyse* von Proteinen und Kohlenhydraten, zur Erzeugung von *Chlordioxid* (S. 482) sowie zur Säurebehandlung von *Ölquellen* genutzt. Auch führt man HCl zum Teil in *Chlor* über (vgl. HCl-Elektrolyse; modifizierter Deacon-Prozess).

Bromwasserstoff[1, 13, 25]

Darstellung. Bromwasserstoff kann nicht wie Chlor- und Fluorwasserstoff aus Salzen durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden. Denn der dabei gebildete Bromwasserstoff, der sich wesentlich leichter als Fluor- und Chlorwasserstoff oxidieren lässt, wird von der konzentrierten Schwefelsäure – die als Oxidationsmittel wirken kann – teilweise zu Brom oxidiert:

$$2\,KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,HBr,$$
$$2\,HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O\,.$$

Man muss daher entweder verdünnte Schwefelsäure nehmen, wobei dann aber nur verdünnte Bromwasserstofflösung, kein gasförmiger Bromwasserstoff erhalten wird, oder man muss sich einer nichtoxidierenden Säure bedienen. So kann man z. B. mit konzentrierter Phosphorsäure (H_3PO_4) aus *Natrium-* oder *Kaliumbromid* reinen Bromwasserstoff austreiben:

$$3\,KBr + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3\,HBr\,.$$

Meist verwendet man allerdings im *Laboratorium* nicht Phosphorsäure, sondern einfach Wasser als nichtoxidierende Wasserstoffionenquelle („Säure"). Da Wasser jedoch eine sehr schwache Säure ist, muss man dann leichter zersetzliche Bromide als Ausgangsmaterial verwenden. Besonders geeignet ist hier Phosphortribromid (PBr_3). Lässt man zu Phosphortribromid Wasser tropfen, so entsteht nach

$$PBr_3 + 3\,HOH \rightarrow H_3PO_3 + 3\,HBr$$

Bromwasserstoff, der sich wegen seiner großen Flüchtigkeit leicht von der schwerflüchtigen Phosphonsäure H_3PO_3 (s. dort) abtrennen lässt.

Da sich Phosphor und Brom lebhaft zu Phosphortribromid umsetzen ($2\,P + 3\,Br_2 \rightarrow 2\,PBr_3$), braucht man bei dieser Darstellungsart kein fertiges Phosphortribromid anzuwenden, sondern kann von den Elementen Phosphor und Brom ausgehen. Man lässt dann Brom zu angefeuchtetem roten Phosphor tropfen und erwärmt das Gemisch vorsichtig.

Will man Bromwasserstoff entsprechend dem Chlorwasserstoff mit befriedigender Ausbeute aus den Elementen erzeugen:

$$H_2 + Br_2(g) \rightleftarrows 2\,HBr + 72.8\,kJ\,,$$

so darf man nicht bei allzu hohen Temperaturen arbeiten, da sonst das obige Gleichgewicht zum Unterschied vom entsprechenden HF- und HCl-Gleichgewicht merklich nach links ver-

[25] **Physiologisches.** HBr wirkt wie HCl stark reizend auf die Schleimhäute und ist giftig (MAK = 6.7 mg/m³; 2 ppm).

schoben ist. Daher verwendet man zweckmäßig einen Katalysator, der die Vereinigung der Elemente bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur ermöglicht, und zwar leitet man Wasserstoffgas und Bromdampf bei 150–300 °C durch ein mit Platinasbest oder aktiver Kohle beschicktes Rohr. Es ist dies zugleich die beste *technische Darstellungsweise* für Bromwasserstoff.

Auch durch Einwirkung von Brom auf Wasserstoffverbindungen kann Bromwasserstoff gewonnen werden. Im Laboratorium benutzt man als Wasserstoffverbindung zu diesem Zwecke gewöhnlich Schwefelwasserstoff (H_2S), Tetralin ($C_{10}H_{12}$) oder Toluol ($C_6H_5CH_3$).

Physikalische Eigenschaften. Bromwasserstoff ist ein *farbloses* Gas von stechendem Geruch (Sdp. −66.73 °C, Smp. −86.82 °C; Dichte 2.603 g/cm³ bei −84 °C; HBr-Abstand 1.414 Å, HBr-Dissoziationsenergie 362.50 kJ/mol)[25]. In Wasser ist HBr noch löslicher als HCl (612 l ≈ 25 mol pro Liter H_2O bei 0 °C und 1 bar; Molverhältnis HBr : H_2O rund 1 : 2). HBr bildet demgemäß an feuchter Luft Nebel. Das azeotrope Gemisch von HBr und H_2O hat bei 1 bar die Zusammensetzung 47.63 Gew.-% HBr + 52.37 Gew.-% H_2O und siedet bei 124.3 °C (Dichte 1.482 g/cm³ bei 25 °C).

Chemische Eigenschaften. In Wasser treten wie beim Fluor- und Chlorwasserstoff die sauren Eigenschaften in den Vordergrund. Aus der als „*Bromwasserstoffsäure*" bezeichneten Lösung kristallisieren die Hydrate $HBr \cdot 6H_2O$ (Smp. −88 °C), $HBr \cdot 4H_2O$ (Smp. −56 °C), $HBr \cdot 3H_2O$ (Smp. −48 °C), $HBr \cdot 2H_2O$ (Smp. −11.3 °C) und $HBr \cdot H_2O$ (Smp. −4 °C), denen ionogener Aufbau wie den entsprechenden HCl-Hydraten zukommt. Wiederum ist also die *Auflösung* des Halogenwasserstoffs in H_2O ein *chemischer Vorgang*. Redox-Verhalten. Die Bindung zwischen Wasserstoff und Halogen ist im Bromwasserstoff weniger fest als im Chlorwasserstoff. Leitet man daher Chlor in Bromwasserstoff ein, so beobachtet man die Bildung von rotbraunen Bromdämpfen:

$$2\,HBr + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + Br_2\,.$$

Bromwasserstoff ist also ein stärkeres Reduktionsmittel als Chlorwasserstoff, Chlor ein stärkeres Oxidationsmittel als Brom.

Die Salze des Bromwasserstoffs („*Bromide*") sind meist in Wasser löslich. Schwer löslich sind vor allem das Silberbromid (AgBr), das Quecksilber(I)-bromid (Hg_2Br_2) und das Bleibromid ($PbBr_2$). Zur Darstellung der Alkalibromide, der für den Chemiker wichtigsten Bromide, S. 472. Bezüglich der Bromokomplexe, vgl. S. 450.

Verwendung. HBr dient vor allem zur Darstellung von Bromiden wie LiBr (zur Lufttrocknung in Klimaanlagen), NaBr/KBr (zur Herstellung von AgBr für die Photographie), $CaBr_2/ZnBr_2$ (mengenmäßig wichtigste Bromide; als „packer fluid" bei der Erdölförderung).

Iodwasserstoff[1, 16, 26]

Darstellung. Der Iodwasserstoff ist noch leichter oxidierbar als der Bromwasserstoff. Daher kommt aus den schon beim Bromwasserstoff erörterten Gründen (s. dort) eine Darstellung aus Salzen und konzentrierter Schwefelsäure nicht in Frage. In Analogie zur Bromwasserstoffgewinnung erfolgt die Iodwasserstoffdarstellung deshalb im *Laboratorium* durch Einwirkung von *Phosphorsäure* auf *Kaliumiodid* oder besser von Wasser auf Phosphortriiodid oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Iod-Aufschlämmung:

$$PI_3 + 3\,HOH \rightarrow H_3PO_3 + 3\,HI \quad \text{oder} \quad I_2 + H_2S \rightarrow 2\,HI + \tfrac{1}{8}S_8\,.$$

Wie im Falle der Bromwasserstoffdarstellung ist es auch im Falle der Iodwasserstoffgewinnung nicht erforderlich, das Phosphorhalogenid als solches zu verwenden. Vielmehr genügt es, von den Elementen Phosphor und Iod auszugehen, indem man entweder ein breiiges Gemenge von rotem Phosphor und Wasser zu mit Wasser befeuchtetem Iod oder eine Lösung von Iod in wässeriger Iodwasserstoffsäure zu rotem Phosphor tropfen lässt.

[26] **Physiologisches.** Wie HCl und HBr ist auch HI *giftig* und wirkt ätzend auf die Schleimhäute.

Zur Darstellung aus den Elementen leitet man in der *Technik* Wasserstoffgas und Ioddampf über erwärmten (500 °C) Platinschwamm als Katalysator:

$$5.4\,\text{kJ} + H_2 + I_2(f) \rightleftarrows 2\,HI; \quad H_2 + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI + 9.5\,\text{kJ}\,.$$

Es ist dies auch hier wie beim Bromwasserstoff die beste Methode zur Reindarstellung des Halogenwasserstoffs. Zum Reaktionsverlauf der HI-Synthese aus den Elementen vgl. S. 381 und 402. Auch die Umsetzung von Iod mit Hydrazin als Wasserstoffverbindung wird in der Technik zur HI-Bildung genutzt ($N_2H_4 + 2\,I_2 \rightarrow 4\,HI + N_2$; vgl. auch Reaktion von I_2 mit H_2S, oben).

Physikalische Eigenschaften. Iodwasserstoff ist ein *farbloses*, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas und ist wie HBr giftig[26] (Sdp. −35.36 °C, Smp. −50.80 °C, Dichte 2.85 g/cm³ bei −47 °C; HI-Abstand 1.609 Å, HI-Dissoziationsenergie 294.58 kJ/mol). Pro Liter H_2O lösen sich bei 10 °C und 1 bar 425 l ≈ 15 mol HI (Molverhältnis HI : H_2O rund 1 : 4). Das Azeotrop hat bei 1 bar die Zusammensetzung 56.7 Gew.-% HI + 43.3 Gew.-% H_2O und siedet bei 126.7 °C (Dichte 1.708 g/cm³ bei 25 °C).

Chemische Eigenschaften. Redox-Verhalten. Als Gas und in wässeriger Lösung ist der Iodwasserstoff bei Ausschluss von Luftsauerstoff und bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig. Bei Einwirkung von Sauerstoff erfolgt dagegen – in Analogie zum wesentlich schwieriger ablaufenden Deacon-Prozess (HCl-Oxidation) – langsame Oxidation zu Iod:

$$4\,HI + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,I_2\,.$$

Daher färben sich Iodwasserstofflösungen, namentlich konzentrierte, an der Luft bald braun (Bildung von $HI \cdot I_2 = HI_3$ (S. 446)). Licht beschleunigt diese Iodbildung. In analoger Weise wird Iodwasserstoff sowohl als Gas wie in Lösung durch Brom oder Chlor sowie durch viele andere Oxidationsmittel (z. B. konz. Salpetersäure) in Iod übergeführt; z. B.:

$$2\,HI + Br_2 \rightarrow 2\,HBr + I_2\,.$$

Er ist mit anderen Worten ein stärkeres Reduktionsmittel als Chlor- und Bromwasserstoff.

Charakteristisch im Vergleich zum Brom- und Chlorwasserstoff ist die beim Erwärmen leicht erfolgende Spaltung des Iodwasserstoffs in Iod und Wasserstoff. Sie hat uns Gelegenheit gegeben, auf S. 186 etwas näher auf den Begriff des chemischen Gleichgewichts einzugehen. Säure-Base-Verhalten. Die wässerige Lösung von Iodwasserstoff hat ganz den Charakter einer Säure („*Iodwasserstoffsäure*“) und entwickelt dementsprechend mit vielen Metallen M Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Salzen („*Iodiden*“):

$$M + 2\,HI \rightarrow MI_2 + H_2\,.$$

Ähnlich wie aus den Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoffsäuren kristallisieren aus Iodwasserstoffsäure Hydrate wie $HI \cdot 4\,H_2O$ (Smp. −36.5 °C), $HI \cdot 3\,H_2O$ (Smp. −48 °C) und $HI \cdot 2\,H_2O$ (Smp. ca. −42 °C), denen ionogener Aufbau zukommt, sodass also die *Auflösung* von HI in *Wasser* ein *chemischer Vorgang* ist.

Zur Darstellung der Alkaliiodide, der für den Chemiker wichtigsten Iodide, vgl. S. 472. Bezüglich der Iodokomplexe, vgl. S. 450.

3 Interhalogene[1, 27]

Die Verbindungen der Halogene untereinander (**„Interhalogene"**) haben im einfachsten Fall die Formel **XY**; doch sind auch Verbindungen bekannt, die sich um zwei, vier oder sechs Halogenatome von dieser Formel unterscheiden: $\mathbf{XY_3}$, $\mathbf{XY_5}$ und $\mathbf{XY_7}$.

Zweiatomige Interhalogene

Darstellung. Bei den Verbindungen der Zusammensetzung XY sind alle denkbaren Kombinationen bekannt wie aus Tab. 51 hervorgeht, in welcher neben den *einfachen Interhalogenen* auch die reinen Halogene mit aufgenommen sind. Ihre Darstellung erfolgt ganz allgemein *aus den Elementen*:

$$X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY\,.$$

So erhält man z. B. das **Chlorfluorid ClF** durch Vereinigung von Chlor und Fluor bei 250 °C in Anwesenheit von Kupferspänen, **Bromfluorid BrF** durch Sättigen von Brom mit Fluor bei 10 °C, **Iodfluorid IF** aus den Elementen bei − 40 °C, **Bromchlorid BrCl** durch UV-Bestrahlung eines Br_2/Cl_2-Gemisches in Frigen (CF_nCl_{4-n}), **Iodchlorid ICl** durch Überleiten von Chlor über Iod und **Iodbromid IBr** durch Einwirken von Brom auf Iod. (Zum Reaktionsverlauf der XY-Synthese vgl. S. 402.)

Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften (vgl. Tab. 51) der zweiatomigen, giftig wirkenden Interhalogene XY, in denen jeweils das schwerere Halogen der elektropositive, das leichtere der elektronegative Partner ist (z. B. $Cl^{\delta+}F^{\delta-}$), liegen vielfach zwischen denen der reinen Halogene. Farbe, Schmelz-

Tab. 51 Halogene X_2[a)] und Interhalogene XY[a)] (man kennt auch AtBr, AtI usw.).

FF (1886, Moissan) *Farbloses* Gas Smp. − 219.62 °C Sdp. − 188.14 °C			
ClF (1928, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. − 155.6 °C Sdp. − 101.1 °C ΔH_f − 56.5 kJ/mol	**ClCl** (1774, Scheele) *Gelbgrünes* Gas Smp. − 101.00 °C Sdp. − 34.06 °C		
BrF (1933, Ruff) *Hellrotes* Gas Smp. ∼ − 33 °C Sdp. ∼ + 20 °C (Dispr.) ΔH_f − 58.6 kJ/mol	**BrCl** (1930, Lux) *Rotbraunes* Gas Smp. − 66 °C Sdp. ca. 5 °C (Zerfall) ΔH_f + 14.6 kJ/mol	**BrBr** (1826, Balard) *Tiefbraune* Flüssigkeit Smp. − 7.25 °C Sdp. + 58.78 °C	
IF (1960, Schmeisser) *Weißes* Pulver (− 78 °C) Dispr. oberhalb − 14 °C ΔH_f − 95.4 kJ/mol	α-**ICl** (1814, Davy)[b)] *Rubinrote* Nadeln Smp. + 27.38 °C[c)] Sdp. 94.4 °C (Zerfall) ΔH_f − 23.8 kJ/mol	**IBr** (1826, Balard) *Schwarze* Kristalle Smp. + 41 °C Sdp. + 116 °C (Zerfall) ΔH_f − 10.5 kJ/mol	**II** (1812, Courtois) *Grauschwarze* Schuppen Smp. + 113.60 °C Sdp. + 185.24 °C

a) *Dissoziationsenergien*: F_2: 157.9; ClF: 252.5; BrF: 248.6; IF: ca. 277; Cl_2: 121.7; BrCl: 215.1; ICl: 207.7; Br_2: 193.9; IBr: 175.4; I_2: 152.5 [kJ/mol].
b) Unabhängig entdeckt von Gay-Lussac.
c) ICl kommt noch in einer zweiten, metastabilen Modifikation (β-ICl) in Form von *braunroten*, rhombischen Tafeln vom Smp. 13.9 °C vor.

[27] **Literatur.** W. K. R. Musgrave: „*The Halogen Fluorides; their Preparation and Uses in Organic Chemistry*", Adv. Fluorine Chem. **1** (1960) 1–28; E. H. Wiebenga, E. E. Havinga, K. H. Boswijk: „*Structures of Interhalogen Compounds and Polyhalides*", Adv. Inorg. Radiochem. **3** (1961) 133–169; D. Naumann: „*Fluor und Fluorverbindungen*", Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980, S. 18–32; A. J. Edwards: „*Halogenium Species and Noble Gases*", Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 311–322; P. J. Stang, W. V. Zhdankin: „*Organic Polyvalent Iodine Compounds*", Chem. Rev. **95** (1995) 1123–1179.

und Siedepunkt nehmen bei gegebenem ersten Halogen mit der Atommasse des zweiten, d.h. in der Richtung von oben nach unten und von links nach rechts in Tab. 51 zu. So variiert die Farbe von Fluor bis Iod, den beiden äußersten Gliedern, von *farblos* bis *grauschwarz*, der Schmelzpunkt von -220 bis $+114\,^{\circ}C$ und der Siedepunkt von -188 bis $+185\,^{\circ}C$.

Unter den chemischen Eigenschaften der zweiatomigen Interhalogene XY wächst die *Disproportionierungsneigung* ($3\,XY \rightleftarrows X_2 + XY_3$; $5\,XY \rightleftarrows 2\,X_2 + XY_5$) mit zunehmender Entfernung der Halogene im Periodensystem, also in Richtung von oben nach unten und von rechts nach links in Tab. 51. So ist z.B. das Chlorfluorid disproportionierungsstabil; Bromfluorid disporportioniert bereits sehr leicht ($3\,BrF \rightarrow Br_2 + BrF_3$), sodass eine genaue Bestimmung seiner physikalischen Daten nicht möglich ist; Iodfluorid ist schließlich so zersetzlich, dass seine Darstellung nur bei tiefen Temperaturen glückt. Oberhalb $-14\,^{\circ}C$ zerfällt es gemäß $5\,IF \rightarrow 2\,I_2 + IF_5$. Die *Zerfallsneigung* der Interhalogene in die Elemente ($2\,XY \rightleftarrows X_2 + Y_2$) wächst andererseits in der Reihe ClF, BrF, IF < ICl < IBr < BrCl (vgl. ΔH_f). Bei Raumtemperatur ist ICl etwas (0.4%), IBr merklich (ca. 8%), BrCl stark in die Elemente zersetzt ($2\,BrCl \rightleftarrows Br_2 + Cl_2$; $K = 0.145$). Die Interhalogene XY wirken als *Halogenierungsmittel*. Technische Anwendung findet insbesonderer ClF als starkes Fluorierungs- und Chlorfluorierungsmittel (z.B. $Se \rightarrow SeF_4$; $W \rightarrow WF_6$; $CO \rightarrow ClCOF$; $SO_2 \rightarrow ClSO_2F$; $SO_3 \rightarrow ClOSO_2F$; $SF_4 \rightarrow ClSF_5$; $NSF_3 \rightarrow Cl_2NSF_5$; $CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2F$). Bezüglich der Wirkung der zweiatomigen Interhalogene als *Lewis-Säuren* und *-Basen* (Bildung von X_2Y^+, XY_2^-) und ihrer Verwendung als *Reaktionsmedien* vgl. S. 461. Die *Hydrolyse* der gemischten Halogene XY erfolgt wie die der reinen Halogene X_2 und Y_2 unter Bildung von Halogenwasserstoff und Hypohalogeniger Säure ($XY + HOH \rightleftarrows HY + HOX$), wobei das elektropositive Halogen die Hypohalogenige Säure bildet. Sie stellt eine (assoziative) nucleophile Substitution von Y^- am Substitutionszentrum X durch H_2O bzw. OH^- dar ($HO^- + X{-}Y \rightarrow HO\cdots X\cdots Y^- \rightarrow HO{-}X + Y^-$; vgl. S. 447). Das Gleichgewicht liegt im Falle der Fluoride im Alkalischen und Sauren auf der rechten Seite, im Falle der Chloride und Bromide im Alkalischen auf der HY/HOX-Seite, im Sauren auf der XY-Seite (gebildetes HOX kann sich weiter in HX und HXO_3 disproportionieren).

Derivate. Außer den Derivaten X—OH der Interhalogene X—Y existieren noch eine Reihe anderer Sauerstoff-Derivate des Typs X—OAc (Ac = Acylrest). Unter ihnen können die **Halogen-fluorosulfate** $X{-}OSO_2F$ ($Ac = SO_2F$) durch Einwirkung von SO_3 auf X—F ($X{-}F + SO_3 \rightarrow X{-}OSO_2F$; X = F, Cl) bzw. durch Reaktion von X_2 mit $S_2O_6F_2$ ($X_2 + FO_2SO{-}OSO_2F \rightarrow 2\,X{-}OSO_2F$; X = Cl, Br, I) gewonnen werden ($FOSO_2F$: *farbloses* Gas, Smp. $-158.5\,^{\circ}C$, Sdp. $-31.3\,^{\circ}C$; $ClOSO_2F$: *gelbe* Flüssigkeit, Sdp. $45.1\,^{\circ}C$; $BrOSO_2F$; *rotbraune* Flüssigkeit, Sdp. $117.3\,^{\circ}C$; bezüglich $(IOSO_2F)_2$, Smp. $45.1\,^{\circ}C$, vgl. S. 461). Wasserunlösliches „*Cäsiumfluorsulfat*“ $Cs^+FOSO_3^-$ entsteht als relativ stabiles Salz durch Fluorierung von Cs_2SO_4 mit Fluor in Wasser. Bezüglich der **Halogen-nitrite** X-ONO vgl. S. 735. Unter den **Halogen-nitraten** $X{-}ONO_2$ ($Ac = NO_2$; vgl. auch Salpetersäure) entsteht die Fluorverbindung durch Fluorierung von Salpetersäure ($F_2 + HNO_3 \rightarrow HF + FONO_2$: *farbloses* Gas, planar, Smp. $-175\,^{\circ}C$ Sdp. $-45.9\,^{\circ}C$), die Chlorverbindung durch Chlorierung von Salpetersäure mit Chlorfluorid ($ClF + HNO_3 \rightarrow HF + ClONO_2$), durch Einwirkung von ClO_2 auf NO_2 (S. 484) oder besser durch Umsetzen von N_2O_5 mit Cl_2O bei $-20\,^{\circ}C$ ($N_2O_5 + Cl_2O \rightarrow 2\,ClONO_2$: *farbloses* Gas, Smp. $-107\,^{\circ}C$, Sdp. $18\,^{\circ}C$). Das Chlornitrat ist wie das Bromnitrat $BrONO_2$ (*gelbe* Flüssigkeit, Smp. $-42\,^{\circ}C$, Zers. ab $0\,^{\circ}C$) bzw. Iodnitrat $IONO_2$ (*gelbe*, oberhalb $-5\,^{\circ}C$ zersetzliche Verbindung) auch gemäß: $X_2 + AgNO_3 \rightarrow AgX + XONO_2$ erhältlich. Unter den **Halogen-perchloraten** $X{-}OClO_3$ bildet sich die Fluorverbindung (auch als „Perchlorylhypofluorit“ bezeichnet) durch Fluorierung von Perchlorsäure ($F_2 + HClO_4 \rightarrow HF + FOClO_3$; *farbl.* Gas, Sdp. $-15.9\,^{\circ}C$), die Chlorverbindung durch Umsetzen von $CsClO_4$ mit $ClOSO_2F$ ($\rightarrow CsSO_3F + ClOClO_3$: *blaßgelbe* Flüssigkeit, Sdp. $44.5\,^{\circ}C$; vgl. hierzu Chloroxide), die Bromverbindung durch Reaktion von Br_2 mit $ClOClO_3$ ($Br_2 + 2\,ClOClO_3 \rightarrow Cl_2 + 2\,BrOClO_3$; *rote*, oberhalb $-20\,^{\circ}C$ zersetzliche Flüssigkeit) und die Iodverbindung bei $-85\,^{\circ}C$ in Ethanol gemäß $I_2 + AgClO_4 \rightarrow AgI + IOClO_3$ (nicht rein erhältlich). Bezüglich weiterer Derivate vgl. Halogen-pseudohalogenide.)

Die Stabilität der Verbindungen XOAc ($OAc = SO_3F$, NO_3, ClO_4) nimmt jeweils in der Reihe FOAc > ClOAc > BrOAc > IOAc ab. $(IOSO_2F)_2$ disproportioniert gemäß:

$$5\,IOSO_2F \rightarrow 2\,I_2^+ + I(OSO_2F)_3 + 2\,SO_3F^- .$$

Die entsprechende Disproportionierung von $BrOSO_2F$ erfolgt erst in der Supersäure $HSO_3F/SbF_5/3\,SO_3$ (vgl. Halogenkationen). Da in XOAc Fluor als elektronegativer, Chlor, Brom und Iod als elektropositiver Partner vorliegt, stellen die Verbindungen AcOF formal „*Acyl-hypofluorite*“, die Verbindungen ClOAc, BrOAc und IOAc „*Halogen(1)-acylate*“ dar. Letztere Verbindungen reagieren deshalb mit Halogenverbindungen EY_n, deren Halogenid Y die Oxidationsstufe –1 aufweist, vielfach unter Abspaltung von Halogenen bzw. Interhalogenen XY nach dem Schema:

$$E{-}\overset{\delta-}{Y} + \overset{\delta+}{X}{-}OAc \rightarrow E{-}OAc + XY$$

und eignen sich infolgedessen zur Darstellung von Verbindungen $E(OAc)_n$, z. B.: $BrCl + ClONO_2 \rightarrow BrONO_2 + Cl_2$; $COCl_2 + 2\,BrOSO_2F \rightarrow CO(OSO_2F)_2 + 2\,BrCl$; $AgCl + ClOClO_3 \rightarrow AgClO_4 + Cl_2$; $MCl_n + n ClNO_3 \rightarrow M(NO_3)_n + n Cl_2$ ($MCl_n = TiCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3, $AlCl_3$).

Mehratomige Interhalogene

Darstellung. Bei Einwirkung von überschüssigem Halogen Y_2 auf die einfachen Verbindungen XY (oder auf das Halogen X_2) entstehen *höhere Interhalogene*:

$$XY + Y_2 \rightarrow XY_3 \qquad XY_3 + Y_2 \rightarrow XY_5 \qquad XY_5 + Y_2 \rightarrow XY_7$$

(X = schwereres (elektropositiveres), Y = leichteres (elektronegativeres) Halogen). Die Neigung zu dieser Anlagerung steigt mit zunehmender Masse von X sowie abnehmender Masse von Y (vgl. hierzu das bei den Edelgasen auf S. 421 Besprochene). So bildet Iod drei höhere Fluoride (IF_3, IF_5, IF_7), Brom und Chlor nur zwei höhere Fluoride (BrF_3, BrF_5 und ClF_3, ClF_5), während bei den Chloriden nur vom Iod ein isolierbares höheres Interhalogen (ICl_3) und bei den Bromiden kein isolierbares höheres Interhalogen bekannt ist (vgl. Tab. 52).

Chlortrifluorid ClF_3 erhält man durch Vereinigen von Chlor und Fluor bei 300 °C in Anwesenheit von Kupferspänen und **Chlorpentafluorid ClF_5** aus ClF_3 und F_2 im Autoklaven bei 350 °C und 250 bar. Aus den Elementen bildet sich **Bromtrifluorid BrF_3** bei 20 °C, **Brompentafluorid BrF_5** bei etwa 200 °C, **Iodtrifluorid IF_3** bei − 40 °C in einem inerten Lösungsmittel (Umkristallisation aus fl. HF, das Spuren H_2O enthält), **Iodpentafluorid IF_5** bei Raumtemperatur (auch gemäß $3\,I_2 + 5\,AgF \rightarrow IF_5 + 5\,AgF$ zugänglich) und **Iodheptafluorid IF_7** bei 250–270 °C. Zum Reaktionsverlauf der XY_n-Synthese vgl. S. 402.

Eigenschaften. Einige physikalische Eigenschaften der höheren, stark giftig wirkenden Interhalogene sind in Tab. 52 wiedergegeben, aus der u. a. folgt, dass die *Flüchtigkeit* der höheren Fluoride XF_3, XF_5 und XF_7 bei gegebenem Zentralatom X mit zunehmendem Fluorgehalt steigt (I_2Cl_6 lässt sich nur unter Druck verflüssigen und so als Reaktionsmedium nutzen).

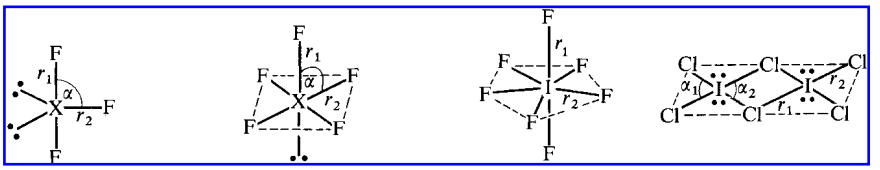
Strukturen. Gemäß dem VSEPR-Modell (S. 313) besitzen die Moleküle des Typus **XF_3** T-*Gestalt* (C_{2v}-Symmetrie; F-Atome an den 3 Ecken, Zentralatom X am Schnittpunkt des T); die Moleküle des Typus **XF_5** bilden eine *quadratische Pyramide* (C_{4v}-Symmetrie; F-Atome an den 5 Ecken der Pyramide, Zentralatom X in der Mitte unterhalb der Basisfläche); den Molekülen des Typus **XF_7** kommt die Form einer *pentagonalen Bipyramide* zu (D_{5h}-Symmetrie; F-Atome an den 7 Ecken, Zentralatom X im Zentrum der Bipyramide):

Tab. 52 Interhalogene XY_3, XY_5 und XY_7[a)].

ClF_3 (1930, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. − 76.3 °C Sdp. + 11.75 °C ΔH_f − 164.8 kJ/mol	**ClF_5** (1963, Smith) *Farbloses* Gas Smp. − 103 °C Sdp. − 13.1 °C ΔH_f − 255 kJ/mol	**ClF_6^+** (1972, Christie)[b)] Gegenionen z. B.: BF_4^-, PtF_6^- (ClF_7 existiert nicht)
BrF_3 (1905, Lebeau) *Farblose* Flüssigkeit Smp. + 8.77 °C Sdp. + 125.75 °C ΔH_f − 301 kJ/mol	**BrF_5** (1931, Ruff) *Farblose* Flüssigkeit Smp. − 60.5 °C Sdp. + 41.3 °C ΔH_f − 458.6 kJ/mol	**BrF_6^+** (1974, Gillespie) Gegenionen z. B.: AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ (BrF_7 existiert nicht)
IF_3 (1960, Schmeisser) *Gelbe* Plättchen (− 78 °C) Dispr. oberhalb − 28 °C $\Delta H_f \approx$ − 486 kJ/mol	**IF_5** (1870, Gore) *Gelbe* Flüssigkeit Smp. + 9.42 °C Sdp. + 104.48 °C ΔH_f − 843 kJ/mol	**IF_7** (1930, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. 6.45 °C Sblp. 4.77 °C ΔH_f − 962.5 kJ/mol

a) *Bindungsenergien*: ClF_3: 174.3; BrF_3: 186.8; IF_3: ∼ 276; ClF_5: 154.2; BrF_5: 186.8; IF_5: 268.4; IF_7: 231.6 [kJ/mol].
b) Unabhängig von Roberto entdeckt.
c) Man kennt auch ICl_2F und $IClF_2$.

$(ICl_3)_2$ (1814, Davy)[c)] *Gelbe* Nadeln Smp. 101 °C (16 bar) Zerfall > 77 °C ΔH_f − 89.6 kJ/mol



	ClF_3	BrF_3	IF_3	ClF_5	BrF_5	IF_5	IF_5	$(ICl_3)_2$
r_1	1.698	1.81	1.98	1.62	1.689	1.844	1.786	2.68 Å
r_2	1.598	1.72	1.87	1.72	1.774	1.869	1.858	2.38 Å
α	87.5°	86.2°	80.1°	~90°	84.8°	81.9°	(fluktuierend)	94° (α_1), 84° (α_2)

ICl_3 existiert zum Unterschied von den monomolekularen übrigen Interhalogenen in dimerer Form und hat eine ebene Molekülstruktur (in gasförmigem ClF_3, BrF_3 und IF_3 existieren bei höheren Drücken Dimere in untergeordnetem Maße; auch erfolgt ein Fluoraustausch in gasförmiger und kondensierter Phase über Dimere als Reaktionszwischenprodukte; vgl. S. 783). In kondensierter Phase beobachtet man im Falle von BrF_3 bzw. IF_3 – anders als im Falle von ClF_3 – schwache Bindungsbeziehungen zwischen Br bzw. I eines Moleküls und dem F-Atom anderer Moleküle, wodurch Polymere $(BrF_3)_x$ bzw. $(IF_3)_x$ entstehen, in welchen Br eine verzerrt quadratische, I eine verzerrt pentagonal-planare F-Koordination erhält (unverzerrt in $\ddot{B}\ddot{r}F_4^-$ bzw. $\ddot{I}F_5^{2-}$).

Eine charakteristische chemische Eigenschaft aller Halogenfluoride ist – neben der *Hydrolyseempfindlichkeit* – ihre hohe *Fluorierungs-* und *Oxidationstendenz*. Sie steigt – wenn man von ClF_5 absieht, dessen Reaktionen vielfach kinetisch gehemmt sind – bei gegebenem Zentralatom mit zunehmendem Fluorgehalt und bei gegebener Stöchiometrie mit abnehmender Masse des Zentralatoms: $IF < IF_3 < BrF < IF_5 < BrF_3 < ClF < IF_7 < BrF_5 < ClF_3$. Die Halogenfluoride ClF_3, BrF_3 und IF_5 dienen neben ClF (s. o.) in der Praxis als Fluorierungsmittel und werden in der Technik im Tonnenmaßstab hergestellt.

So reagiert „*Chlortrifluorid*" ClF_3, eine der reaktionsfähigsten chemischen Substanzen, mit vielen anorganischen und organischen Verbindungen wie Wasser, Ammoniak, Asbest, Holz explosionsartig (ClF_3-Gemische mit NH_3 oder N_2H_4 werden als Raketentreibstoffe genutzt). Viele Elemente entzünden sich in Anwesenheit von ClF_3 unter Bildung von Fluoriden. Selbst Xenon, aber auch Chloride und Oxide werden fluoriert (z. B. $AgCl + ClF_3 \rightarrow AgF_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + ClF$; $Co_3O_4 + 3ClF_3 \rightarrow 3CoF_3 + 1\frac{1}{2}Cl_2 + 2O_2$). Als ClF_3-Behältermaterial kann Stahl, Nickel, Kupfer, Monel verwendet werden, deren Reaktion mit ClF_3 zu einer zusammenhängenden, das Metall schützenden Fluoridschicht auf der Oberfläche führt. ClF_3 wird (wie auch BrF_3, s. u.) zur Herstellung von UF_6 ($U + 3ClF_3 \rightarrow UF_6 + 3ClF$) und zur Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen eingesetzt (Überführung in Fluoride, unter denen nur UF_6 flüchtig ist und absublimiert werden kann). „*Bromtrifluorid*" BrF_3 ist weniger reaktiv als ClF_3, reagiert aber gleichwohl mit Wasser explosionsartig und wirkt bezüglich vieler Elemente als starkes Fluorierungsmittel. Die quantitativ erfolgenden Umsetzungen mit Oxiden zu Fluoriden bzw. Fluoridoxiden (z. B. $B_2O_3 + 2BrF_3 \rightarrow 2BF_3 + Br_2 + 1\frac{1}{2}O_2$; $3SiO_2 + 4BrF_3 \rightarrow 3SiF_4 + 2Br_2 + 3O_2$; $3ClO_2 + BrF_3 \rightarrow 3ClO_2F + \frac{1}{2}Br_2$; $3N_2O_5 + BrF_3 \rightarrow Br(NO_3)_3 + 3NO_2F$) können zur analytischen Gehaltsbestimmung von Sauerstoff genutzt werden. „*Iodpentafluorid*" IF_5 lässt sich wegen seiner geminderten Reaktivität bereits in Glasapparaturen handhaben. Trotzdem reagiert es noch mit einer Reihe von Elementen (z. B. Alkalimetalle, B, P, As, Sb, Mo, W) unter Entflammung. Oxide werden allerdings meist nur in Fluoridoxide verwandelt (z. B. $CrO_3 \rightarrow CrO_2F_2$; $V_2O_5 \rightarrow VOF_3$).

Mit Ausnahme von IF_7 lassen sich alle Halogenfluoride umgekehrt auch *fluorieren* (vgl. Darstellung; IF_3 ist instabil gegen Disproportionierung: $5IF_3 \rightarrow I_2 + 3IF_5$). Im Falle der Verbindungen ClF_5 und BrF_5, die eine extrem kleine *Reduktionstendenz* aufweisen, benötigt man allerdings besonders starke Oxidationsmittel wie PtF_6 bzw. KrF_2, eingesetzt in Form von $KrF^+AsF_6^-$:

$$2ClF_5 + 2PtF_6 \rightarrow ClF_6^+ PtF_6^- + ClF_4^+ PtF_6^-;$$
$$BrF_5 + KrF^+AsF_6^- \rightarrow BrF_6^+ AsF_6^- + Kr\,.$$

Die Ionen ClF_6^+ und BrF_6^+ stellen bisher die einzigen bekannten Fluorverbindungen des Chlors und Broms in der Oxidationsstufe + 7 dar. Beide Ionen XF_6^+ lassen sich nicht gemäß

$XF_6^+ + F^- \rightarrow XF_7$ in Chlor- bzw. Bromheptafluorid verwandeln, sondern zerfallen hierbei in Chlor- bzw. Brompentafluorid und Fluor: $XF_6^+ + F^- \rightarrow XF_5 + F_2$. Mithin ist die Oxidationskraft von XF_6^+ so groß, dass sich sogar Fluorid chemisch oxidieren lässt.

Wasser führt die mehratomigen (zur Verhütung von Explosionen mit Inertgasen verdünnten) Halogenfluoride auf dem Wege über Halogenfluoridoxide in Halogensauerstoffsäuren über ($XY_3 + 2H_2O \rightarrow HXO_2 + 3HY$; $XF_5 + 3H_2O \rightarrow XO_2F + 4HF + H_2O \rightarrow HXO_3 + 5HF$; $IF_7 + 6H_2O \rightarrow IOF_5 + 2HF + 5H_2O \rightarrow HIO_2F_4 + 3HF + 4H_2O \rightarrow H_5IO_6 + 7HF$). Das Chlorid ICl_3 reagiert mit Wasser nach: $2ICl_3 + 3H_2O \rightarrow 5HCl + ICl + HIO_3$. Bezüglich der Wirkung der mehratomigen Interhalogene als *Lewis-Säuren* und *-Basen* und ihrer Verwendung als *Reaktionsmedien* s. nachfolgend.

Derivate. Ähnlich wie von den Interhalogenen XY kennt man auch von den Interhalogenen XY_3-Derivate. Sie haben die Formel $X(OAc)_3$. Unter ihnen können die **Halogen(III)-fluorosulfate** $X(OSO_2F)_3$ ($Ac = SO_2F$, X = Br, I) durch Reaktion von X_2 mit überschüssigem $S_2O_6F_2$ gewonnen werden: $X_2 + 3S_2O_6F_2 \rightarrow 2X(OSO_2F)_3$ ($Br(OSO_2F)_3$: *gelber* Festkörper, Smp. 59 °C; $I(OSO_2F)_3$: gelber Festkörper, Smp. 33.7 °C). Äquimolare Mengen I_2 und $S_2O_6F_2$ setzen sich gemäß $I_2 + S_2O_6F_2 \rightarrow (ISO_3F)_2$ um (*schwarzer* Festkörper, Smp. 51.1 °C; Struktur IX_3 mit X = Iod in äquatorialer sowie $2X = 2SO_3F$ in axialer Stellung. **Halogen(III)-nitrate** $X(ONO_2)_3$ ($Ac = NO_2$; X = Br, I) bilden sich aus X_2 und überschüssigem $AgNO_3$ ($2X_2 + 3AgNO_3 \rightarrow 3AgX + X(ONO_2)_3$) sowie durch Reaktion von BrF_3 mit N_2O_5 ($BrF_3 + 3N_2O_5 \rightarrow 3NO_2F + Br(ONO_2)_3$ (*hellgelbe* Substanz Smp. 48 °C (Zers.)) bzw. von ICl_3 mit $ClONO_2$ ($ICl_3 + 3ClONO_2 \rightarrow 3Cl_2 + I(ONO_2)_3$ (*gelbes* Pulver, Zerfall > 0 °C). Unter den **Halogen(III)-perchloraten** $X(OClO_3)_3$ kennt man die Iodverbindung $I(OClO_3)_3$, die durch Zugabe von $AgClO_4$ zu I_2 in Ether bei −85 °C erhalten werden kann: $2I_2 + 3AgClO_4 \rightarrow 3AgI + I(OClO_3)_3$ (*farbloser* Festkörper; Zers. > −45 °C). **Halogen-acylate.** Bekannt sind bisher das „*Iod(III)-acylat*" $I(OTeF_5)_3$ und das „*Iod(V)-acylat*" $I(OTeF_5)_5$ (möglicherweise entsteht $I(OSO_2F)_5$ neben anderen Produkten bei der Thermolyse von $I(OSO_2F)_3$). Ein „*Iod(VII)-acylat*" $I(OAc)_7$ ist unbekannt.

Interhalogen-Kationen und -Anionen

Darstellung. Interhalogene bilden mit geeigneten *Halogenidionen-Akzeptoren* bzw. *-Donatoren* in Gegenwart großer Gegenionen wie BF_4^-, AuF_4^-, MF_6^- (M = P, As, Sb, Bi, Nb, Ta, Pt), $Sb_2F_{11}^-$, SnF_6^{2-}, SO_3F^- bzw. K^+, Rb^+, Cs^+, ER_4^+ (E = N, P, As), PCl_4^+ nachfolgende *Interhalogen-Kationen* bzw. *-Anionen* (entsprechende Kationen und Anionen existieren von At, z. B. $AtBr_2^-$, AtI_2^-):

ClF_2^+	BrF_2^+	IF_2^+		ICl_2^+	IBr_2^+	ClF_4^+	BrF_4^+	IF_4^+				ClF_6^+	BrF_6^+	IF_6^+
ClF_2^-	BrF_2^-	IF_2^-	$BrCl_2^-$	ICl_2^-	IBr_2^-	ClF_4^-	BrF_4^-	IF_4^-	$BrCl_4^-$	ICl_4^-	IBr_4^-		BrF_6^-	IF_6^-	IF_8^-.

Ersichtlicherweise kommen den aus zwei unterschiedlichen Halogensorten aufgebauten „*Heteropolyhalogen-Ionen*" vergleichbare Zusammensetzungen wie den auf S. 443 besprochenen „*Homopolyhalogen-Ionen*" $X_3^{+/-}$, $X_5^{+/-}$ zu (man kennt auch aus drei unterschiedlichen Halogensorten zusammengesetzte Heteropolyhalogen-Ionen; s. u.).

Strukturen. Wie bei den Interhalogenverbindungen XY_n ist auch bei den zugehörigen Kationen $[XY_{n-1}]^+$ und Anionen $[XY_{n+1}]^-$ das größere (elektropositivere) Halogen (X) das Zentralatom (also z. B. Cl—Cl—F^+ bzw. Br—Br—Cl^- und nicht Cl—F—Cl^+ bzw. Br—Cl—Br^-). Da in allen Verbindungen *gerade* Elektronenzahlen erstrebt werden, ist bei den *neutralen* Molekülen die Zahl der an X (ungerade Elektronenzahl) angelagerten Halogenatome Y *ungerade*, bei den *positiv* oder *negativ* geladenen Ionen die Zahl der an X^+ bzw. X^- (gerade Elektronenzahlen) angelagerten Halogenatome Y *gerade*. Die Kationen des Typs $\mathbf{XY_2^+}$ (isoelektronisch mit den Dihalogeniden der Chalkogene) sind *gewinkelt* (C_{2v}-Symmetrie), die Anionen $\mathbf{XY_2^-}$ (isoelektronisch mit den Edelgasdihalogeniden) *linear*, wobei die beiden XY-Abstände je nach Gegenkation teils gleich, teils unterschiedlich lang sind ($D_{\infty h}$- bzw. $C_{\infty v}$-Symmetrie). Die Kationen $\mathbf{XY_4^+}$ (isoelektronisch mit den Tetrahalogeniden der Chalkogene) sind *wippenförmig* (C_{2v}-Symmetrie), die Anionen $\mathbf{XY_4^-}$ (isoelektronisch mit Xenontetrafluorid) *quadratisch-planar* (D_{4h}-Symmetrie). Den Kationen $\mathbf{XY_6^+}$ (isoelektronisch mit Chalkogentetrafluoriden) kommt die Struktur eines *Oktaeders* (O_h-Symmetrie), den Anionen $\mathbf{XY_6^-}$ (isoelektronisch mit Xenonhexafluorid) die Struktur eines *regulären* (BrF_6^-) bzw. verzerrten Oktaeders (IF_6^-) zu. Einer Reihe iodhaltiger Ionen $XY_4^{+/-} = I(Cl_2I_2)^+$, $I(Br_2I_2)^+$, $I(Cl_3I)^-$, $I(Br_3I)^-$ kommen keine wippenförmigen bzw. quadratisch-planaren, sondern im Sinne der Formeln $\mathbf{X(Y_2)_2^{+/-}}$ *kettenförmige* Strukturen Y—Y—X—Y—$Y^{+/-}$ zu mit Z-förmiger Konformation im Falle der Kationen (vgl. Br_5^+, I_5^+: S. 444) oder V-förmiger Konformation im Falle der Anionen (vgl. I_5^-, S. 446). $\mathbf{IF_8^-}$ ist *antikubisch* (D_{4d}-Symmetrie) gebaut.

Eigenschaften. Bei *thermischen Zersetzungen* der Interhalogen-Anionen zu Halogenid und Interhalogenen hinterbleiben erwartungsgemäß die elektronegativeren Halogene als Halogenid (z. B. $ICl_2^- \rightarrow Cl^- + ICl$;

$ICl_4^- \rightarrow Cl^- + ICl_3$; $IBrCl^- \rightarrow Cl^- + IBr$). Hierbei wächst die Stabilität der Anionen mit der Größe des Gegenkations und der Größe des Zentralatoms sowie der Symmetrie des Polyhalogenids (z. B. $Br_2Cl^- < BrCl_2^- < Br_3^- < I_2Br^- < ICl_2^- < IBr_2^- < I_3^-$). Unsymmetrische Interhalogenkationen gehen leicht in symmetrische über (z. B. $2\,Cl_2F^+ \rightarrow ClF_2^+ + Cl_3^+$ in HF/SbF_5 bei $-78\,^\circ C$). Insbesondere die Kationen wirken wie die Interhalogene selbst als starke *Oxidationsmittel* (z. B. $O_2 + BrF_6^+ \rightarrow O_2^+ + BrF_5 + ½\,F_2$; $Xe + BrF_6^+ \rightarrow XeF^+ + BrF_5$).

Interhalogene als Reaktionsmedien. Flüssiges *Bromtrifluorid* (Flüssigkeitsbereich 8.8 bis 125.8 °C) dissoziiert in geringem Umfang nach

$$2\,BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^- .$$

In diesem Lösungsmittel wirken somit Stoffe, die zur Erhöhung der Konzentration von BrF_2^+ (isoster mit SeF_2) führen, als „*Solvo-Säuren*", und Stoffe, welche die Konzentration von BrF_4^- (isoster mit XeF_4) steigern, als „*Solvo-Basen*" (vgl. S. 242), z. B.:

$$\begin{array}{llll} BrF_3 + AuF_3 \rightarrow & BrF_2^+ + AuF_4^-; & KF + BrF_3 \rightarrow & K^+ + BrF_4^-; \\ 2\,BrF_3 + SnF_4 \rightarrow & 2\,BrF_2^+ + SnF_6^{2-}; & BaF_2 + 2\,BrF_3 \rightarrow & Ba^{2+} + 2\,BrF_4^-; \\ BrF_3 + PF_5 \rightarrow & BrF_2^+ + PF_6^-; & AgF + BrF_3 \rightarrow & Ag^+ + BrF_4^- . \end{array}$$

In analoger Weise wie in Wasser sind auch in flüssigem BrF_3 *Neutralisationstitrationen* im Sinne von

$$\underset{\text{Solvo-Säure}}{BrF_2^+SbF_6^-} + \underset{\text{Solvo-Base}}{Ag^+BrF_4^-} \rightarrow \underset{\text{Solvo-Salz}}{AgSbF_6} + \underset{\text{Solvens}}{2\,BrF_3}$$

möglich, wobei das Endprodukt konduktometrisch (Minimum der Leitfähigkeit) scharf zu bestimmen ist. Auch lassen sich in BrF_3 *Redoxreaktionen* wie in Wasser durchführen; sie erfolgen gegebenenfalls unter Beteiligung der Ionen BrF_2^+ und BrF_4^- (zum Vergleich Wassersystem: $2\,H^+ + 2\ominus \rightleftarrows H_2$; $2\,OH^- \rightarrow ½\,O_2 + H_2O + 2\ominus$):

$$2\,BrF_2^+ + 2\ominus \rightleftarrows BrF_3 + BrF; \qquad 2\,BrF_4^- \rightleftarrows BrF_3 + BrF_5 + 2\ominus .$$

So lassen sich Metalle (und zwar selbst sehr edle) und Metallhalogenide unter Oxidation in flüssigem BrF_3 auflösen, z. B. $Ag \rightarrow AgF \rightarrow Ag^+BrF_4^-$; $Au \rightarrow AuF_3 \rightarrow BrF_2^+AuF_4^-$; $Ru \rightarrow RuF_5 \rightarrow BrF_2^+RuF_6^-$; $PdCl_2 \rightarrow PdF_3 \rightarrow BrF_2^+PdF_4^-$.

Entsprechend BrF_3, aber in geringerem Umfang, sind auch die anderen Interhalogene in flüssigem Zustand gemäß $2\,XY_n \rightarrow XY_{n-1}^+ + XY_{n+1}^-$ dissoziiert (studiert wurden insbesondere die stabilen Systeme ICl, ClF_3, BrF_3, ICl_3 (unter Druck), ClF_5, BrF_5, IF_5, IF_7). In ihnen wirken Bor(III)-, Aluminium(III)-, Arsen(V)-, Antimon(V)- und Platin(V)-halogenide sowie auch SO_3 allgemein als *Solvo-Säuren* (z. B. $2\,ICl + AlCl_3 \rightarrow I_2Cl^+AlCl_4^-$; $ClF_3 + BF_3 \rightarrow ClF_2^+\,BF_4^-$; $ICl_3 + SbCl_5 \rightarrow ICl_2^+SbCl_6^-$; $ClF_5 + MF_5 \rightarrow ClF_4^+MF_6^-$; $BrF_5 + SO_3 \rightarrow BrF_4^+SO_3F^-$, $IF_7 + MF_5 \rightarrow IF_6^+MF_6^-$), Alkalimetallhalogenide, PCl_5 und NOF als *Solvo-Basen* (z. B. $PCl_5 + ICl \rightarrow PCl_4^+\,ICl_2^-$; $MF + ClF_3 \rightarrow M^+ClF_4^-$; $CsF + BrF_5 \rightarrow Cs^+BrF_6^-$; $NOF + IF_5 \rightarrow NO^+IF_6^-$). Als *Neutralisationstitrationen* seien erwähnt: $Rb^+ICl_2^- + I_2Cl^+SbCl_6^- \rightarrow Rb^+SbCl_6^- + 3\,ICl$; $Cs^+BrF_6^- + BrF_4^+SbF_6^- \rightarrow Cs^+SbF_6^- + 2\,BrF_5$; $IF_4^+SbF_6^- + NO^+IF_6^- \rightarrow NO^+SbF_6^- + 2\,IF_5$.

4 Sauerstoffsäuren der Halogene[1, 28]

4.1 Überblick

Systematik. Man kennt vom Fluor nur eine Sauerstoffsäure der Zusammensetzung **HFO** und vom Chlor, Brom, Iod sowie Astat jeweils vier Sauerstoffsäuren der allgemeinen Zusammensetzung $\mathbf{HXO_n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$; vgl. Tab. 53). Außer der Iod(VII)-Säure HIO_4 (*Periodsäure*) existiert zusätzlich eine wasserreichere Form $\mathbf{H_5IO_6}$ („*Orthoperiodsäure*“).

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die durch Addition von H_2O-Molekülen an Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n sich ableitenden – meist nur als Salz existierenden – wasserreichsten Säureformen $H_mEO_n \cdot p\,H_2O = H_{m+2p}EO_{n+p}$ ($p = 1, 2$) mit dem Präfix *ortho* gekennzeichnet werden (z. B. Borsäure H_3BO_3 → Orthoborsäure H_5BO_4, Kohlensäure H_2CO_3 → Orthokohlensäure H_4CO_4, Salpetersäure HNO_3 → Orthosalpetersäure H_3NO_4, Tellursäure H_2TeO_4 → Orthotellursäure H_6TeO_6, Periodsäure HIO_4 → Orthoperiodsäure H_5IO_6; siehe bei den Elementen und Anh. VIII). Monowasseraddukte auf dem Wege zu Diwasseraddukten werden durch *meso* gekennzeichnet (z. B. Mesoperiodsäure H_3IO_5, nur Salze).

In *Substanz isolierbar* sind $HClO_4$, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6 und $2\,HIO_4 \times H_5IO_6$ ($\triangleq H_7I_3O_{14}$; früher Triperiodsäure). Die übrigen Säuren HXO_n sind nur in *wässerigem Milieu*, HClO, HBrO, HIO_3, $HClO_4$, $HBrO_4$ und HIO_4 zudem in der *Gasphase* existent. Als Reaktionszwischenprodukt bilden sich auch *Peroxohalogen-Sauerstoffsäuren*, die sich von den in Tab. 53 wiedergegebenen Säuren dadurch ableiten, dass ein Sauerstoff-Ligand O (*Oxo*-Gruppe) durch einen Disauerstoffliganden O_2 (*Peroxo*-Gruppe) ersetzt ist (z. B. HOOCl: Peroxohypochlorige Säure; vgl. S. 511).

Strukturen. In den Salzen der Halogen-Sauerstoffsäuren ist das Halogenit-Ion XO_2^- im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) gewinkelt ($\sphericalangle$ OClO ≈ $\sphericalangle$ OBrO ≈ 110°), das Halogenat-Ion XO_3^- trigonal-pyramidal ($\sphericalangle$ OClO ≈ $\sphericalangle$ OBrO ≈ 106°; $\sphericalangle$ OIO ≈ 98°), das Perhalogenat-Ion XO_4^- tetraedrisch, das Mesoperiodat-Ion IO_5^{3-} *quadratisch-pyramidal* und das Orthoperiodal-Ion IO_6^{5-} *oktaedrisch* aufgebaut. Die XO-Abstände verkürzen sich etwas mit wachsender O-Zahl als Folge der steigenden Ladung des Zentralatoms (zunehmende elektrostatische Anziehung von X^{n+} und O^{2-} (vgl. S. 153; ClO-Abstand in ClO^-: ~ 1.69, ClO_2^-: 1.56, ClO_3^-: 1.48 und ClO_4^-: 1.44 Å; ber. für ClO-Einfachbindung: 1.65 Å; BrO-Abstand in BrO^-: 1.81; BrO_2^-: 1.72; BrO_3^-: 1.65; BrO_4^-: 1.61 Å; ber. für BrO-Einfachbindung: 1.80 Å). In allen

Tab. 53 Sauerstoffsäuren der Halogene (X = Cl, Br, I, At; für X = F nur HFO).

Oxidationsstufe	Säuren		Metallsalze	
	Formel	Name	Formel	Name
+1	**HXO**	**Hypohalogenige Säuren** Halogen(I)-säuren	**MXO**	**Hypohalogenite** Halogenate(I)
+3	**HXO_2**	**Halogenige Säuren** Halogen(III)-säuren	**MXO_2**	**Halogenite** Halogenate(III)
+5	**HXO_3**	**Halogensäuren** Halogen(V)-säuren	**MXO_3**	**Halogenate** Halogenate(V)
+7	**HXO_4**	**Perhalogensäuren** Halogen(VII)-säuren	**MXO_4**	**Perhalogenate** Halogenate(VII)
	H_5IO_6	**Orthoperiodsäure**	**$M_nH_{5-n}O_6$**	**Orthoperiodate**[a)]

a) Man kennt auch Mesoperiodate M_3IO_5.

[28] **Literatur.** B. J. Hathaway: „*Oxyanions*“, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 413–434; J. C. Schumacher: „*Perchlorates*“, Reinhold, New York 1960; N. M. Gowda, S. B. Naikar, G. K. N. Reddy: „*Perchlorate Ion Complexes*“, Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 255–299; W. Levason: „*The coordination chemistry of periodate and tellurate Ligands*“, Coord. Chem. Rev. **161** (1997) 33–80.

Halogensauerstoffsäuren ist das Proton an den Sauerstoff gebunden. Formeln wie HOX, HOXO, $HOXO_2$ und $HOXO_3$ geben somit die Molekülkonstitution besser als die in Tab. 53 verwendeten Formeln wieder. Die HOX-Gruppierungen in HXO_n sind gewinkelt ($\sphericalangle$ HOX in den Hypohalogenigen Säuren 97.2° (HOF), 103° (HOCl), 110° (HOBr)).

Darstellung. Unter den Halogen-Sauerstoffsäuren sind nur die Hypofluorige Säure HFO (bei tiefen Temperaturen) sowie die Perchlorsäure $HClO_4$, die Iodsäure HIO_3 und die Periodsäuren HIO_4, H_5IO_6 sowie $H_7I_3O_{14}$ (jeweils unter Normalbedingungen) in Substanz isolierbar.

Zur Darstellung der Säuren HXO_n bzw. der Säureanionen XO_n^- geht man von den Halogenen X_2 aus, die sich in alkalischer Lösung nach

$$X_2 + 2OH^- \rightleftarrows X^- + XO^- + H_2O \quad \text{und} \quad 3XO^- \rightleftarrows 2X^- + XO_3^-$$

in Halogenid sowie Hypohalogenit XO^- bzw. Halogenat XO_3^- disproportionieren. Die Reduktion bzw. Oxidation des Halogenats liefert dann Halogenit XO_2^- bzw. Perhalogenat XO_4^-. Technische Produkte sind insbesondere die Säuren HOCl und $HClO_4$ als wässerige Lösungen sowie Hypochlorite, Chlorite, Chlorate, Perchlorate, Bromate und Periodate als feste Salze.

Säure-Base-Verhalten. Die *Säurestärke* der Halogensauerstoffsäuren ($HXO_n \rightleftarrows H^+ + XO_n^-$) nimmt mit wachsendem *n* und in der Richtung $(HAtO_n) < HIO_n < HBrO_n < HClO_n <$ (HFO_n) zu. Die stärkste Säure ist mithin $HClO_4$, die schwächste HIO (HAtO; H_5IO_6 ist wesentlich schwächer als „hypothetische" HIO_4). In entgegengesetzter Richtung erhöht sich die *Basestärke* der Halogensauerstoffsäuren ($HXO_n + H^+ \rightleftarrows H_2XO_n^+$). Allerdings ist diese insgesamt sehr klein. Doch zeigen alle reinen Säuren *Eigendissoziation* ($2\,HXO_n \rightleftarrows H_2XO_n^+ + XO_n^-$). Bezüglich des – zum Teil über $H_2XO_n^+$ führenden – *Sauerstoffaustausches* mit dem von H_2O vgl. S. 400.

Redox-Verhalten. Thermodynamische Aspekte. Nachfolgend sind die **Potentialdiagramme** einiger Oxidationsstufen des Fluors, Chlors, Broms, Iods und Astats bei pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI), denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der Halogen-Sauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen – erwartungsgemäß (S. 226) – in saurer Lösung, die *Reduktionskraft in alkalischer Lösung* größer ist (stärkste Oxidationsmittel: $AtO_4^- \cdot aq$/ BrO_4^- gefolgt von H_5IO_6 bzw. $H_3IO_6^{2-}$, stärkste Reduktionsmittel HAtO/HIO bzw. IO^-):

pH = 0

$$HOF \xrightarrow{?} F_2 \xrightarrow{3.05} F^-$$

$$ClO_4^- \xrightarrow{1.20} ClO_3^- \xrightarrow{1.43} HOCl \xrightarrow{1.63} Cl_2 \xrightarrow{1.36} Cl^-$$

$$BrO_4^- \xrightarrow{1.85} BrO_3^- \xrightarrow{1.45} HOBr \xrightarrow{1.60} Br_2 \xrightarrow{1.07} Br^-$$

$$H_5IO_6 \xrightarrow{1.60} IO_3^- \xrightarrow{1.13} HOI \xrightarrow{1.44} I_2 \xrightarrow{0.54} I^-$$

$$AtO_4^- \cdot aq \xrightarrow{>1.85} AtO_3^- \xrightarrow{1.4} HOAt \xrightarrow{0.7} At_2 \xrightarrow{0.25} At^-$$

pH = 14

$$FO^- \xrightarrow{?} F_2 \xrightarrow{2.87} F^-$$

$$ClO_4^- \xrightarrow{0.37} ClO_3^- \xrightarrow{0.49} ClO^- \xrightarrow{0.42} Cl_2 \xrightarrow{1.36} Cl^-$$

$$BrO_4^- \xrightarrow{1.03} BrO_3^- \xrightarrow{0.49} BrO^- \xrightarrow{0.46} Br_2 \xrightarrow{1.07} Br^-$$

$$H_3IO_6^{2-} \xrightarrow{0.65} IO_3^- \xrightarrow{0.15} IO^- \xrightarrow{0.42} I_2 \xrightarrow{0.54} I^-$$

$$AtO_4^- \cdot aq \xrightarrow{>1.03} AtO_3^- \xrightarrow{0.5} AtO^- \xrightarrow{0.0} At_2 \xrightarrow{0.25} At^-$$

Wie aus den Diagrammen zudem folgt, lassen sich Chlor, Brom, Iod und Astat nur in alkalischem, nicht dagegen in saurem Milieu in Halogen(−I) und Halogen(+I) disproportionieren (vgl. S. 229). Bei pH = 7 haben die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $X_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + X^- + HOX$ bei 25 °C die sehr kleinen Werte 4.2×10^{-4} (Cl), 7.2×10^{-9} (Br), 2.0×10^{-13} (I). Für pH = 14 gelten demgegenüber die großen Werte 7.5×10^{15} (Cl), 2×10^8 (Br) und 3×10^1 (I). Entsprechendes gilt, abgesehen von der Hypochlorigen Säure, auch für die Disproportionierung von Halogen(+I) in Halogen(−I) und Halogen(+V) (für den Übergang HOX/X^- berechnen sich aus den oben wiedergegebenen Werten mithilfe der Regeln auf S. 229 die Potentiale: pH = 0: 1.49 (Cl), 1.34 (Br), 0.99 (I), 0.8 V (At); pH = 14: 0.89 (Cl), 0.77 (Br), 0.48 (I), 0.1 V (At)).

Die *Oxidationskraft* wächst für X_2 bzw. HOX (die *Reduktionskraft* sinkt für X^- bzw. X_2) *einsinnig* von leichteren zu schwereren Halogenen, während die Redoxpotentiale der Systeme $XO_4^-/:XO_3^-$ für X in Richtung Cl, Br, I, At *zu-*, *ab-* und *wieder zunehmen*. Die Potentiale bringen in letzteren Fällen die **Willigkeit des s-Elektronenpaares zur Betätigung einer chemischen Bindung** zum Ausdruck, die umso größer ist, je weniger dieses an den Kern des betreffenden Halogens gebunden ist. Die betreffende Elektron-Kern-Bindungsenergie wächst mit *zunehmendem* mittlerem *Elektron-Kern-Abstand* (d. h. mit *zunehmender Hauptquantenzahl*) und – bezüglich einer bestimmten Hauptschale – mit *zunehmender Kernladung*.

Beim Übergang von $:ClO_3^-$ zu $:BrO_3^-$ (Halogene der 3. und 4. Periode) bzw. von $:IO_3^-$ zu $:AtO_3^-$ (Halogene der 5. und 6. Periode) wächst die Kernladungszahl wegen der in der 4. bzw. 6. Periode zusätzlich zwischen Ca und Ga bzw. Ba und Tl eingeschobenen 10 bzw. 24 Übergangsmetalle so beachtlich mit der Folge an, dass das s-Elektronenpaar der Halogene in $:BrO_3^-$ bzw. $:AtO_3^-$ – obwohl es einer höheren Hauptschale angehört als das in $:ClO_3^-$ bzw. $:IO_3^-$ – stärker an den Atomkern als in $:ClO_3^-$ bzw. $:IO_3^-$ gebunden wird (in letzterem Falle erhöhen relativistische Effekte (S. 340) zusätzlich die Bindung des s-Elektronenpaares an den Atomkern). Damit erklärt sich die *Abnahme der Reduktionskraft* in Richtung $:ClO_3^- \rightarrow :BrO_3^-$ bzw. $:IO_3^- \rightarrow :AtO_3^-$ (*Zunahme der Oxidationskraft* in Richtung $ClO_4^- \rightarrow BrO_4^-$ bzw. $IO_4^- \rightarrow AtO_4^-$).

Beim Übergang von $:BrO_3^-$ zu $:IO_3^-$ (*jeweils* Einschub von 10 Übergangsmetallen zwischen Ca und Ga bzw. Sr und In) führt der zunehmende mittlere Abstand des s-Elektronenpaares vom Atomkern in Richtung Br → I (Erhöhung der Hauptquantenzahl) zu einer Abnahme von dessen Bindungswilligkeit (*Zunahme der Reduktionskraft* in Richtung $:BrO_3^- \rightarrow :IO_3^-$, *Abnahme der Oxidationskraft* in Richtung $BrO_4^- \rightarrow IO_4^-$).

Analoges wie für das s-Elektronenpaar gilt – wenn auch abgeschwächt – für p-Elektronenpaare (vgl. Gang der Redox-Potentiale für die Systeme XO_3^-/HOX bzw. XO^-). Das kleine F-Atom in $:\ddot{F}—OH$ bindet hierbei seine s- und p-Elektronenpaare so stark an den Atomkern, dass eine Überführung der Hypofluorigen Säure in FO_2^-, FO_3^- oder gar FO_4^- unmöglich ist (letztere Teilchen wären umgekehrt extrem starke Sauerstoffdonatoren).

Das im Falle der *Halogensauerstoffsäuren* aufgefundene Redox-Verhalten der Einzelverbindungen gilt in entsprechender Weise auch für *Chalkogensauerstoffsäuren* (S. 639) und *Pentelsauerstoffsäuren* (S. 841).

Kinetische Aspekte. Die Disproportionierungsgeschwindigkeit von Hypohalogenit in Halogenid und Halogenat nimmt in Richtung ClO^-, BrO^-, IO^- zu. Bei und unterhalb Raumtemperatur erfolgt die Disproportionierung von ClO^- zu Cl^- und ClO_3^- nur sehr langsam, sodass bei der Reaktion von Cl_2 mit Laugen in der Kälte recht reine Lösungen von ClO^- und Cl^- entstehen. In heißen Laugen ($\sim 75\,^\circ C$) ist die Disproportionierungsgeschwindigkeit von ClO^- demgegenüber groß. Lösungen von BrO^- sind nur unterhalb 0 °C, Lösungen von IO^- nur bei tiefen Temperaturen stabil (bei Zugabe von Iod in Lauge entsteht IO^- mithin nur als Zwischenprodukt der zu I^- und IO_3^- führenden Disproportionierung). Der Übergang $3\,XO^- \rightarrow 2\,X^- + XO_3^-$ erfolgt hierbei jeweils in zwei Teilschritten: $XO^- + XO^- \rightarrow X^- + XO_2^-$, $XO^- + XO_2^- \rightarrow X^- + XO_3^-$ (zum Mechanismus vgl. S. 473). Da beide Teilreaktionen vergleichbar rasch ablaufen, bildet sich XO_2^- nur intermediär und zwar ClO_2^- in geringer (maximal 1 %iger), BrO_2^- in mäßiger Konzentration.

Mechanistische Aspekte. Vgl. bezüglich *Disproportionierungen* von X_2 in H_2O S. 467, bzgl. *Redoxreaktionen* von HXO S. 467, HXO_2 S. 483 und HXO_3 S. 473.

4.2 Sauerstoffsäure des Fluors[1, 3]

Hypofluorige Säure HFO („*Hydroxylfluorid*“ HOF). Leitet man Fluorgas bei niedrigem Druck über Eis bei $-40\,^\circ C$, so enthält das gasförmige Produktgemisch außer HF, O_2, H_2O_2 und H_2O auch HOF, das nach Ausfrieren von H_2O und H_2O_2 bei $-50\,^\circ C$ und von HF bei $-78\,^\circ C$ in einer auf $-183\,^\circ C$ gekühlten Falle in mg-Mengen als *weißer* Körper kondensiert werden kann, der bei $-117\,^\circ C$ zu einer *blassgelben*, bei ca. 10–20 °C siedenden Flüssigkeit schmilzt. Gasförmiges HOF ($\Delta H_f = -98.2$ kJ/mol) zerfällt in Teflongefäßen bei 100 mbar und 25 °C – wohl auf radikalischem Wege – mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Minuten in Fluorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,HOF \rightarrow 2\,HF + O_2\,.$$

Die gleichen Zersetzungsprodukte beobachtet man auch in schwach *alkalischer wässriger* HOF-Lösung. In *neutraler* oder *schwach saurer* wässriger Lösung reagiert HOF demgegenüber rasch unter Bildung von Fluorwasserstoff und Wasserstoffperoxid:

$$HOF + H_2O \rightarrow HF + H_2O_2\,.$$

Offensichtlich bilden sich die Produkte hierbei im Zuge einer nucleophilen Substitution von Fluorid am Sauerstoffatom der gemäß $HO^{\delta+}—F^{\delta-}$ polarisierten Hypofluorigen Säure durch Wasser. Der unter-

schiedliche Reaktionsverlauf in alkalischer Lösung könnte auf das Hypofluorit-Ion OF^- zurückgehen, welches sich gemäß $HOF + OH^- \rightleftarrows OF^- + H_2O$ bildet und möglicherweise ebenfalls gegenüber HOF als Nucleophil wirkt: $FO^- + HO—F \rightarrow FO—OH + F^-$ ($HOOF \rightarrow HF + O_2$). Vgl. hierzu die Reaktion mit Sulfat, oben. Die Gasphasenzersetzung von HOF erfolgt wohl radikalisch. Fluor führt HOF in OF_2 und HF über ($HOF + F_2 \rightarrow OF_2 + HF$). Mit wässriger *Iodid*lösung setzt sich HOF zu I_3^-, OH^- und F^- um ($HOF + 3I^- \rightarrow I_3^- + OH^- + F^-$), mit wässriger *Sulfat*lösung zu Peroxosulfat ($HOF + SO_4^{2-} \rightarrow HOOSO_3^- + F^- \rightarrow SO_5^{2-} + HF$).

Strukturen. Die Abstände O—F und O—H im gewinkelten Molekül HOF entsprechen mit 1.442 bzw. 0.964 Å Einfachbindungen, der Winkel HOF beträgt 97.2°. Bezüglich des sehr kleinen Bindungswinkels am Sauerstoff (zum Vergleich: HOH-/FOF-Winkel = 104.7/103.2°) siehe das auf S. 318 Besprochene.

Von HOF abgeleitete **Salze** M^+OF^- sind bisher unbekannt. Es lassen sich jedoch kovalente **Hypofluorite** AcOF (Ac = Acylrest wie O_3Cl, O_3S^-, F_5S, O_2N) synthetisieren (vgl. S. 458). Darüber hinaus konnten durch die Reaktion $XeF^+MF_6^- + H_2O \rightarrow H_2OF^+MF_6^- + Xe$ (M = As, Sb) in wasserfreiem Fluorwasserstoff *blassrote* Salze erhalten werden, welche **protonierte Säure** H_2OF^+ (isoelektronisch mit H_2NF) enthalten und bei Raumtemperatur kurze Zeit, bei $-40\,°C$ unbegrenzt haltbar sind.

4.3 Sauerstoffsäuren des Chlors[1, 6, 28]

Hypochlorige Säure HClO

Darstellung. Leitet man Chlor in Wasser ein, so bildet sich bis zu einem (weitgehend links liegenden) Gleichgewicht (s. o.) in einer hydrolytischen Disproportionierungsreaktion Salzsäure und „*Hypochlorige Säure*“ („*Unterchlorige Säure*“):

$$Cl_2 + HOH \rightleftarrows HCl + HOCl\,. \tag{1}$$

Will man das Gleichgewicht (1) nach rechts verschieben, so fällt man zweckmäßig die im Gleichgewicht befindliche Salzsäure mit Quecksilberoxid (HgO) als braunes unlösliches Quecksilberoxidchlorid $Hg_3O_2Cl_2 = HgCl_2 \cdot 2\,HgO$ (s. dort) aus: $3\,HgO + 2\,HCl \rightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + H_2O$. Insgesamt ergibt sich damit die Gleichung

$$2\,Cl_2 + 3\,HgO + H_2O \rightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HOCl\,,$$

gemäß der man Chlor in eine (gut gerührte) Aufschlämmung von Quecksilberoxid in Wasser einleitet. Auf diese Weise kann man (chloridhaltige) ziemlich konzentrierte (20–25 %ige) Lösungen der Hypochlorigen Säure HOCl gewinnen, die allerdings schon bei 0 °C bald unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure zerfallen (vgl. unten). Durch HOCl-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Ketone, Ester, Nitrile) oder durch Elektrodialyse der HOCl-Lösungen lässt sich HOCl von Chlorid befreien. Chloridfreie HOCl-Lösungen erhält man in der Technik auch durch Einleiten von Cl_2O in Wasser ($Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\,HOCl$; s. u.).

Benutzt man starke Basen zur Verschiebung des Gleichgewichtes (1), leitet man also Chlor z. B. in Natronlauge oder Kalkmilch ein, so wird nicht nur die starke Salzsäure, sondern auch die schwache Hypochlorige Säure neutralisiert (s. u.):

$$Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O\,, \tag{2}$$

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl(OCl) + H_2O\,. \tag{3}$$

Eigenschaften. Allgemeines. Die Hypochlorige Säure ist nur in *wässeriger* Lösung sowie als *verdünntes Gas*, *nicht* aber wasserfrei in *kondensiertem* Zustand bekannt (Struktur: ClO-/OH-Abstand 1.693/0.97 Å; ClOH-Winkel 103°). Konzentriert man verdünnte HOCl-Lösungen (*farblos*), so werden sie *gelb*, da die Säure – in *reversibler Reaktion* – gemäß (4) in ihr gelbes *Anhydrid* Cl_2O übergeht (beim Einleiten von Cl_2O in *flüssiges* Wasser oder durch Versetzung von Cl_2O mit *gasförmigem* Wasser bildet sich wieder wässerige *hypochlorige Säure* bzw. entsteht gasförmiges *Chlorhydroxid*):

$$2\,HOCl \rightleftarrows Cl_2O + H_2O, \quad K(0\,^\circ C) = 3.55 \times 10^{-3}\ l/mol. \tag{4}$$

Aus konzentrierten HOCl-Lösungen lässt sich durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff oder durch Durchleiten eines Luftstroms bzw. Destillation unter vermindertem Druck Dichloroxid abtrennen.

Die HOCl-Lösungen besitzen einen eigentümlichen, von dem des Chlors deutlich verschiedenen Geruch und zersetzen sich – langsam im Dunkeln, schneller im diffusen Tageslicht, sehr rasch im Sonnenlicht bzw. in Anwesenheit von Katalysatoren wie Cobalt-, Nickel- oder Kupferoxid – hauptsächlich nach der Gleichung (5)

$$2\,HClO\,(aq) \rightarrow 2\,HCl\,(aq) + O_2 + 92.5\ kJ \tag{5}$$

unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff. Da die gebildete Salzsäure ihrerseits mit überschüssiger Hypochloriger Säure unter Umkehrung von (1) reagiert, enthalten sich zersetzende wässerige HClO-Lösungen immer auch Chlor. Darüber hinaus zerfällt die Hypochlorige Säure – untergeordnet im sauren, ausschließlich im alkalischen Milieu – zu Salzsäure und Chlorsäure (bzw. Chlorid und Chlorat; vgl. Darstellung von $HClO_3$ (S. 469)):

$$3\,HClO \rightarrow 2\,HCl + HClO_3\,. \tag{6}$$

Mechanistisch wird der Zerfall (5) von wässriger Hypochloriger Säure in HCl und O_2 durch die homolytische Dissoziation $HOCl \rightarrow HO\cdot + \cdot Cl$ ausgelöst. Die gebildeten Radikale setzen sich dann mit HOCl in homolytischen Substitutionsreaktionen weiter zu den Reaktionsprodukten um. Bezüglich des Mechanismus der *Disproportionierung* (6) vgl. S. 473.

Redox-Verhalten. Die Hypochlorige Säure gehört zu den starken Oxidationsmitteln (ε_0 für $HClO/Cl^- = +1.49$ V bei pH = 0; weniger oxidierend ist sie in alkalischer Lösung: ε_0 für $ClO^-/Cl^- = +0.89$ V bei pH = 14). So bleicht sie z. B. augenblicklich Lackmuspapier oder Indigolösung (oxidative Zerstörung des Lackmus- und Indigo-Farbstoffs), macht aus Iodwasserstoff Iod frei ($2I^- \rightarrow I_2 + 2\ominus$), bildet mit Salzsäure Chlor ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ominus$), mit Ammoniak Stickstoff ($2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 6H^+ + 6\ominus$) und mit Wasserstoffperoxid Sauerstoff ($H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2\ominus$). Auch die *bleichende* und *desinfizierende* Wirkung von Chlor (S. 438) bzw. der *fortschreitende Zerfall* des *Chlorwassers* im Sonnenlicht in Salzsäure und Sauerstoff beruht auf intermediär nach (1) gebildeter Hypochloriger Säure, die oxidierend wirkt bzw. nach (5) zerfällt.

Die Oxidationswirkung der Hypochlorigen Säure beruht auf ihrer großen Neigung zur *Sauerstoffübertragung* (schematisch: $HClO \rightarrow HCl + O$). In diesem Sinne oxidiert sie Sulfit zu Sulfat (schematisch: $O + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$), Nitrit zu Nitrat ($O + NO_2^- \rightarrow NO_3^-$), Hypohalogenit bzw. Halogenit zu Halogenat ($O + XO^- \rightarrow XO_2^-$; $O + XO_2^- \rightarrow XO_3^-$), Arsenit zu Arsenat ($O + AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-}$) und führt Metallsulfide (wie Bleisulfid) in Sulfate ($4O + MS \rightarrow MSO_4$), Bromide in Bromate ($3O + Br^- \rightarrow BrO_3^-$) und Cyanide in Cyanate ($O + CN^- \rightarrow OCN^-$) über. In vielen Fällen wirkt HOCl auch als Donator positiven Chlors (schematisch: $ClOH \rightarrow Cl^+ + OH^-$) und führt etwa Chlorid in Chlor (schematisch: $Cl^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2$; Umkehrung von (1)), Hypochlorit in Dichloroxid ($Cl^+ + ClO^- \rightarrow ClOCl$; Bildung des HOCl-Anhydrids), Wasserstoffperoxid in Peroxohypochlorige Säure ($Cl^+ + HOO^- \rightarrow HOOCl$; vgl. S. 511). Ammoniak in Chloramin ($Cl^+ + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H^+$; Zwischenprodukt der N_2-Bildung; vgl. S. 698) und Cyanid in Chlorcyan ($Cl^+ + CN^- \rightarrow ClCN$) über.

Mechanistisch wickeln sich die *Oxidationsreaktionen* von wässriger *Hypochloriger* (wie auch *Hypobromiger* oder *Hypoiodiger*) *Säure* HOX in der Regel im Zuge einer Übertragung des Halogens X auf den Reaktionspartner $:Nu^-$ im Rahmen einer *assoziativ aktivierten nucleophilen Substitution* am Halogen von HOX bzw. von H_2OX^+ ab (XO^- ist unwirksam):

$$:Nu^- + X{-}OH\ (\text{bzw. } X{-}OH_2^+) \rightarrow Nu{-}X + OH^-\ (\text{bzw. } H_2O)$$

(Folgereaktion gegebenenfalls: $Nu{-}X + H_2O \rightarrow Nu{-}OH + HX$; Nu^- z. B.: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, ClO^-, ClO_2^-, IO_3^-, SO_3^{2-}, NO_2^-, H_2O_2, NH_3). *Hypochlorit* ClO^- führt HOCl einerseits in reversibler Reaktion *sehr rasch* in das Dichloroxid ClOCl und *viel langsamer* in das Dichloroxid ClClO über, wobei ClClO zu Chloriger Säure HOClO hydrolysiert (vgl. S. 473). Die Oxidation von *Sulfit* SO_3^{2-} mit HOCl erfolgt einerseits auf dem Wege $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows SO_2 + H_2O$; $SO_2 + HOCl \rightarrow SO_3 + HCl$; $SO_3 + H_2O \rightarrow$

$SO_4^{2-} + 2H^+$ (saures Milieu), andererseits auch im Zuge von $SO_3^{2-} + ClOH \rightarrow ClSO_3^- + OH^-$; $ClSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + 2H^+$. Analog letzterer Reaktion wird *Nitrit* NO_2^- von HOCl oxidiert: $NO_2^- + ClOH \rightarrow ClNO_2$; $ClNO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + Cl^- + 2H^+$.

Säure-Base-Verhalten. Die Hypochlorige Säure ist eine sehr schwache Säure (K_S beträgt bei 25 °C 2.90×10^{-8}; HOBr: $K_S = 2.06 \times 10^{-8}$; HOI: $K_S = 2.3 \times 10^{-11}$). Dementsprechend hydrolysieren ihre Salze, die *Hypochlorite* ClO^-, leicht unter Bildung von freier Hypochloriger Säure:

$$OCl^- + HOH \rightleftarrows HOCl + OH^- ,$$

sodass auch die Hypochlorite in wässriger Lösung (dagegen nicht in alkalischer Lösung) starke Oxidationsmittel sind (s. oben).

Salze. Unter den festen Alkali- und Erdalkalimetallhypochloriten sind LiOCl, $Ca(OCl)_2$, $Sr(OCl)_2$, $Ba(OCl)_2$ stabil, NaOCl leidlich stabil, KOCl und $Mg(OCl)_2$ instabil (gewinnbar sind KOCl-Lösungen und festes Mg(OH)OCl). Technisch wird LiOCl untergeordnet, NaOCl und $Ca(OCl)_2$ in größerem Maße erzeugt.

Natriumhypochlorit. Natriumhypochlorit-Lösungen („*Eau de Labarrague*“, seit 1820) werden technisch praktisch ausschließlich durch (exotherme) Umsetzung von Chlor mit 15–20 %iger Natronlauge unter Kühlung (vgl. S. 466) nach (2) gewonnen und zum Bleichen sowie Entfärben von Zellstoff und Textilien, zur Desinfektion von Schwimmbädern und zur Herstellung von Hydrazin (S. 675) verwendet (keine Bedeutung mehr haben heute KOCl-Lösungen („*Eau de Javel*“, seit 1792). Da bei der *Chloralkali-Elektrolyse* (s. dort) Chlor und Alkalilauge gerade in dem für die Hypochloritbildung erforderlichen Molverhältnis $Cl_2 : NaOH = 1 : 2$ entstehen ($446.3\,kJ + 2\,NaCl\,(aq) + 2\,HOH \rightarrow Cl_2 + 2\,NaOH\,(aq) + H_2$), kann man die Hypochlorit-Gewinnung mit der Chloralkali-Elektrolyse verbinden, indem man das aus Solen oder Meerwasser entwickelte *Chlor* in diaphragmalosen Zellen gleich auf die kathodisch gebildete *Natronlauge* einwirken lässt: $346\,kJ + NaCl(aq) + H_2O \rightarrow NaOCl(aq) + H_2$ (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich). Beim Abkühlen der Lösung auf $-10\,^\circ C$ werden farblose Kristalle abgeschieden, denen die Formel $NaOCl \cdot 6\,H_2O$ zukommt. Wegen seiner Instabilität wird es nicht gehandelt, ist aber in Form eines Na_3PO_4-Addukts („*chloriertes Trinatriumphosphat*“ $4\,Na_3PO_4 \cdot NaOCl \cdot 44\,H_2O$) Bestandteil von Haushalts- und Industriereinigungsmitteln.

Chlorkalk. Verwendet man zur Umsetzung mit Chlor statt der einsäurigen Base NaOH die zweisäurige Base $Ca(OH)_2$, indem man Chlor mit pulverigem gelöschten Kalk umsetzt, so entsteht statt des Gemisches von Natriumchlorid und Natriumhypochlorit (2) ein gemischtes Calciumsalz der Salz- und Hypochlorigen Säure (Calcium-hypochlorit-chlorid) nach (3). Es bildet den wesentlichen Bestandteil des technischen *Chlorkalks*, der seit 1799 außer zum Bleichen u. a. zur Desinfektion von Abwässern und Schwimmbädern, zur Beseitigung des üblen Geruchs von Fäkalien oder faulenden Kadavern und zur Vernichtung chemischer Kampfstoffe wie Lost dient. Die Wirksamkeit von Chlorkalk (technischer Chlorkalk enthält von der Darstellung her mehr oder minder große Mengen von Kalk) kann durch Einwirkung von Salzsäure (Chlorentwicklung) oder Kaliumiodidlösung (Iodausscheidung) bestimmt werden (die Menge des durch HCl entwickelbaren „*wirksamen Chlors*“ (ca. 36 Gew.%) bedingt den Handelswert des Produkts der ungefähren Zusammensetzung $3\,CaCl(OCl) \cdot Ca(OH)_2 \cdot 5\,H_2O$; Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenbereich):

$$CaCl(OCl) + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2 ; \quad CaCl(OCl) + 2\,HI \rightarrow CaCl_2 + H_2O + I_2 .$$

Chlorkalk war mehr als hundert Jahre lang die einzige Form, in der man Chlor transportieren und handhaben konnte. Erst durch die Einführung von Flüssigchlor (ab 1912) ist seine Bedeutung zurückgegangen. **Calciumhypochlorit** („*Perchloron*“, „*hochprozentiger Chlorkalk*“) wird technisch durch Chlorierung einer $Ca(OH)_2$-Suspension in der Weise erzeugt, dass nur $CaCl_2$, nicht aber $Ca(OCl)_2$ in Lösung geht: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 \cdot 2\,H_2O + CaCl_2$. Es hat gegenüber dem Chlorkalk den Vorteil eines größeren Gehaltes an wirksamem Chlor (70–80 %).

Chlorige Säure $HClO_2$

Darstellung. Die durch Umsetzung einer $Ba(ClO_2)_2$-Suspension mit Schwefelsäure gewinnbare „*Chlorige Säure*“ $HClO_2$ ($K_S = 1.07 \times 10^{-2}$) zersetzt sich in saurer Lösung sehr schnell hauptsächlich gemäß

$$5\,HClO_2 \rightarrow 4\,ClO_2 + HCl + 2\,H_2O \qquad (7)$$

und ist daher als Säure bedeutungslos (zum Zersetzungsmechanismus vgl. S. 483).

Beständiger (bis zu 1 Jahr bei 25 °C) sind in alkalischer Lösung ihre **Salze**, die „*Chlorite*", die man neben Chloraten gewinnt, wenn man Chlordioxid ClO_2 (s. dort) in Alkalilauge einleitet (Disproportionierung von ClO_2):

$$2\,ClO_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O\,.$$

Frei von Chloraten erhält man die Chlorite in der Technik bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoffperoxid H_2O_2 (S. 547) als Reduktionsmittel:

$$2\,ClO_2 + 2\,NaOH + H_2O_2 \rightarrow 2\,NaClO_2 + O_2 + 2\,H_2O\,.$$

Eigenschaften. Die Lösungen der Chlorite (zur ClO_2^--Struktur vgl. S. 463) wirken stark oxidierend. Dampft man Natriumchloritlösungen ein, so erhält man ein festes weißes, 90–95 % $NaClO_2$ enthaltendes Salz (unter-/oberhalb 38 °C wasserfrei/als Trihydrat). Dieses kommt – zur Erhöhung der Handhabungssicherheit mit einem Wassergehalt von 10–15 %. bzw. in Gemisch mit NaCl bzw. $NaNO_3$ – für Bleichzwecke in den Handel, da das beim Versetzen von Natriumchloritlösungen mit Säuren gemäß (7) freiwerdende Chlordioxid (vgl. ClO_2-Darstellung) Textilien faserschonend bleicht (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenbereich). Mit oxidierbaren Stoffen wie organischen Substanzen, Kohle-, Schwefel- oder Metallpulvern bildet festes Natriumchlorit wie Chlorat explosible Gemische. Besonders charakteristisch für die Chlorige Säure sind das *gelbe* Silbersalz $AgClO_2$ und das *gelbe* Bleisalz $Pb(ClO_2)_2$, die beide sehr schwer löslich sind und sich beim Erwärmen oder durch Schlag unter Explosion zersetzen, während das feste reine Natriumchlorit beim Erhitzen (auf über 200 °C) unter Umständen eine stürmische, aber keine explosive Zersetzung hauptsächlich gemäß $3\,NaClO_2 \rightarrow 2\,NaClO_3 + NaCl$ erleidet.

Chlorsäure $HClO_3$

Darstellung. Zur Darstellung der *Chlorsäure* geht man gewöhnlich von ihren Salzen, den „*Chloraten*", aus. Diese entstehen leicht bei der Einwirkung von Hypochloriger Säure auf Hypochlorit:

$$2\,HClO + ClO^- \rightarrow 2\,HCl + ClO_3^-, \qquad (8)$$

indem hierbei die (im Vergleich zum ClO^--Ion oxidationskräftigere) Hypochlorige Säure HClO ihr eigenes Salz ClO^- auf dem Wege über ClO_2^- zur Stufe des Chlorats ClO_3^- oxidiert und dabei selbst in Salzsäure übergeht (Disproportionierung; zum Mechanismus s. S. 467). Man braucht zu diesem Zwecke Hypochloritlösungen nur wenig anzusäuern ($ClO^- + HCl \rightarrow HClO + Cl^-$), da bei der Reaktion (8) immer wieder Salzsäure nachgebildet wird, welche neue Hypochlorige Säure in Freiheit setzt. Beim Erwärmen einer ClO^--Lösung (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, Verstärkung der Hydrolyse) erfolgt auch ohne Ansäuern eine Disproportionierung gemäß (8). So gewinnt man z. B. Natriumchlorat im Laboratorium durch Einleiten von Chlor in heiße Natronlauge, in welcher sich Cl_2 zu Cl^- und zu seinerseits gemäß (8) disproportionierendes ClO^- umsetzt, sodass sich insgesamt folgende Summenreaktion ergibt:

$$3\,Cl_2 + 6\,OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5\,Cl^- + 3\,H_2O\,.$$

In der Technik stellt man Chlorat praktisch ausschließlich durch Elektrolyse einer heißen Kochsalzlösung (ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum, S. 433) bei einer Zellspannung von 3.0–3.5 V dar:

$$354\,kJ + NaCl(aq) + 3\,H_2O \rightarrow NaClO_3(aq) + 3\,H_2\,.$$

Im Einzelnen spielen sich hierbei folgende Vorgänge ab: Das an der Anode (aus Pt oder aktiviertem Ti) freigesetzte Chlor ($2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ominus$) reagiert mit dem an der Stahlkathode neben Wasserstoff gebildeten Hydroxid-Ion ($2\,H_2O + 2\ominus \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$; für Einzelheiten vgl. Chloralkali-Elektrolyse, S. 433) zu Hypochlorit ab ($Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$). Dieses verwandelt sich anschließend auf chemischem Wege gemäß (8) (ClO-Disproportionierung) und zudem auf elektrochemischem Wege nach

$$6\,ClO^- + 3\,H_2O \rightarrow 2\,ClO_3^- + 4\,Cl^- + 6\,H^+ + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 + 6\ominus$$

(anodische ClO^--Oxidation) in Chlorat. Zur Unterdrückung der Chlorat-Bildung auf letzterem, stromverbrauchendem und deshalb unerwünschtem Wege beschleunigt man die ClO^--Disproportionierung durch Arbeiten in der Wärme (ca. 60–75 °C) in schwach saurem Milieu (pH 6–7; man gibt laufend etwas Säure zum Elektrolyten) und verhindert durch geeignete Maßnahmen die rasche Diffusion von ClO^- zur Anode (die stromverbrauchende Reaktion $ClO^- + 2H^+ + 2\ominus \rightarrow Cl^- + H_2O$ an der Kathode wird durch Zugabe geringer Mengen Chromat CrO_4^{2-} zur Lösung gehemmt). Es bilden sich Lösungen mit 280–700 g $NaClO_3$ und 80–180 g NaCl je Liter Sole, aus denen $NaClO_3$ nach Einengen in der Kälte ausfällt. Die Herstellung von $KClO_3$ erfolgt durch doppelte Umsetzung von $NaClO_3$ mit KCl ($NaClO_3 + KCl \rightarrow KClO_3 + NaCl$).

Für die Gewinnung der freien Chlorsäure ist die Umsetzung von Bariumchlorat mit Schwefelsäure zweckmäßig, da das dabei neben Chlorsäure entstehende Bariumsulfat ($BaSO_4$) schwerlöslich ist und daher leicht durch Abfiltrieren abgetrennt werden kann:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_3 + BaSO_4\,.$$

Die farblose Lösung kann im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel bis zu einem Gehalt von 40 % Chlorsäure eingedunstet werden, ohne dass sich die Säure zersetzt. Konzentriert man darüber hinaus, so tritt unter Bildung von Sauerstoff, Chlor, Chlordioxid und Perchlorsäure Zersetzung ein ($8HClO_3 \rightarrow 4HClO_4 + 2H_2O + 3O_2 + 2Cl_2$; $3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$).

Eigenschaften. Redox-Reaktionen. Konzentrierte Chlorsäure ist ein sehr kräftiges Oxidationsmittel (ε_0 für $ClO_3/Cl^- = +1.450$ bei pH = 0, S. 464). Tränkt man z. B. Filterpapier mit einer 40 %igen wässerigen Chlorsäurelösung und lässt es an der Luft liegen, so entzündet es sich bald von selbst; ein in die konzentrierte $HClO_3$-Lösung eingetauchter Holzspan entflammt. Weißer Phosphor verbrennt mit heller Lichterscheinung (Bildung von Phosphorsäure); ebenso greift $HClO_3$ Schwefel an (Bildung von Schwefelsäure). Chlorid, Bromid und Iodid X^- werden zu Halogenen oxidiert:

$$ClO_3^- + 5X^- + 6H^+ \rightarrow XCl + 2X_2 + 3H_2O \text{ (Folgereaktion: } 2BrCl \rightarrow Br_2 + Cl_2).$$

(Bei Br^- und I^--Überschuss bildet sich Chlorid: $XCl + X^- \rightarrow X_2 + Cl^-$, bei $HClO_3$-Überschuss Iodat $I_2 + 2ClO_3^- \rightarrow 2IO_3^- + Cl_2$.) Besonders stark oxidierend wirkt eine Mischung von konzentrierter Chlorsäure und rauchender Salzsäure („*Euchlorin*“); man benutzt sie z. B. zum Zerstören organischer Stoffe bei der Prüfung auf anorganische Bestandteile. Mit abnehmender Konzentration sowie zunehmendem pH-Wert einer $HClO_3$-Lösung *erniedrigt sich die Oxidationskraft* der Chlorsäure (ε_0 für $ClO_3^-/Cl^- = +0.692$ V bei pH = 14) und darüber hinaus die *Geschwindigkeit der Oxidationen* mit $HClO_3$: Im Allgemeinen erfolgt die Reduktion von $HClO_3$ bis zu Chlorid Cl^-. Insbesondere in konzentrierter Lösung wird $HClO_3$ darüber hinaus zu Chlor und Chlordioxid ClO_2 reduziert (S. 482; bezüglich des *Mechanismus* der Oxidationsreaktionen vgl. S. 473, 483).

Säure-Base-Reaktionen. In stärkerer Verdünnung ist die Chlorsäure verhältnismäßig beständig. Als starke, einbasige Säure ($HClO_3 \rightleftarrows H^+ + ClO_3^-$; $pK_S = -2.7$) ist sie praktisch vollkommen dissoziiert.

Salze. Die besonders wichtigen Alkalichlorate (zur Struktur des mit SO_3^{2-} isoelektronischen ClO_3^--Ions vgl. S. 463) sind *farblos*, in Wasser löslich und in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur haltbar. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen wirken weit weniger stark oxidierend als die der Hypochlorite. Feste Gemische von Chlorat und oxidierbaren Substanzen (z. B. Phosphor, Schwefel, organische Verbindungen) explodieren demgegenüber schon beim Verreiben im Mörser; daher muss man beim Arbeiten mit Chloraten stets größte Vorsicht walten lassen. Mischungen von Chloraten mit Magnesium verpuffen beim Entzünden als „*Blitzlicht*“ (vgl. S. 1226). Beim Erhitzen für sich zersetzen sie sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Disproportionierung (s. u.) bzw. in Anwesenheit von Katalysatoren wie MnO_2 unter Sauerstoffabspaltung ($2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$). Besonders thermolabil ist NH_4ClO_3 (Zers. 50 °C). **Kaliumchlorat** (Smp. 368 °C, Zers. 400 °C) wird in großen Mengen (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenbereich) für Oxidationszwecke, zur Herstellung der Zündmasse von Zündhölzern (s. dort), sowie in der Feuerwerkerei und Sprengstoffindustrie gebraucht. Auch findet es in der Medizin als Antiseptikum in Form von Gurgel- und Mundwässern Verwendung, wobei man allerdings beachten muss, dass es in größeren Mengen (> 1 g) wie alle Chlorate giftig ist. **Natriumchlorat** (Smp. 248 °C, Zers. 265 °C) wird als Oxidationsmittel, als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von anderen Chloraten, von Perchloraten sowie von Chlordioxid (s. dort), zur Oxidation von U(IV) bei der Urangewinnung, als Entlaubungsmittel für Baumwollsträucher und zur Unkrautbekämpfung verwendet (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich). Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften ist es für pyrotechnische Zwecke weniger geeignet als $KClO_3$.

Perchlorsäure $HClO_4$[28]

Darstellung. Erhitzt man Chlorate, z. B. Kaliumchlorat, auf höhere Temperatur so disproportionieren sie unter Bildung von Chlorid und „*Perchlorat*“:

$$4\,KClO_3 \rightarrow KCl + 3\,KClO_4 \quad (K = 10^{29};\ \text{selbst bei } 100\,^\circ C \text{ langsam}).$$

Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt das gebildete Perchlorat weiter in Chlorid und Sauerstoff ($ClO_4^- \rightarrow Cl^- + 2\,O_2$).

Technisch werden Perchlorate (insbesondere $NaClO_4$) durch anodische Oxidation von Chloraten bei pH 6.5–10 hergestellt:

$$ClO_3^- + H_2O \rightleftarrows ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\ominus \qquad (\varepsilon_0 = +1.19\ V)$$

(Anode: Pt oder PbO_2 auf Graphit; Kathode: Fe; Stromdichte: 3000 A/m^2; Zellspannung: 6.5 V (Pt), 4.75 V (PbO_2)). Die zugrunde liegende Perchlorsäure lässt sich technisch durch anodische Oxidation von Chlor in Perchlorsäure als Elektrolyt bei 0 °C in relativ reiner Form gewinnen:

$$Cl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,ClO_4^- + 16\,H^+ + 14\ominus \qquad (\varepsilon_0 = +1.39\ V)$$

(Anode: Pt; Kathode: Ag; Diaphragma; Stromdichte: 2500 A/m^2; Zellspannung: 4.4 V). $HClO_4$ entsteht auch beim Behandeln von $NaClO_4$ mit konzentrierter Salzsäure:

$$NaClO_4 + HCl \rightarrow NaCl + HClO_4$$

und kann nach Abfiltrieren von ausgefallenem NaCl im Vakuum zusammen mit ca. 30 % Wasser abdestilliert werden (s. u.). Die *wasserfreie Säure* ist durch Vakuumdestillation in Gegenwart rauchender Schwefelsäure erhältlich. In den Handel kommt 60–62 %ige bzw. 70–72 %ige Perchlorsäure (Molverhältnis $H_2O : HClO_4 = 3.5$ bzw. 2.5).

Physikalische Eigenschaften. Die reine Perchlorsäure ist eine *farblose*, bewegliche, an der Luft rauchende, bei −112 °C erstarrende und bei 130 °C siedende Flüssigkeit mit der Dichte 1.761 g/cm^3 bei 25 °C (Struktur von $HOClO_3$: Abstände HO—Cl/Cl—O = 1.635/1.408 Å; Winkel HOCl/OClO = 105.8/112.8°). Die konzentrierten wässerigen Lösungen der Perchlorsäure sind von öliger Konsistenz, ähnlich der konzentrierten Schwefelsäure. Eine 72 %ige Perchlorsäure-Lösung siedet als azeotropes Gemisch unter Atmosphärendruck bei 203 °C. Unter den Hydraten ist das kristallisierte Monohydrat $HClO_4 \cdot H_2O$ erwähnenswert, das bei 49.90 °C schmilzt und die Konstitution eines Oxoniumperchlorats $(H_3O)ClO_4$ besitzt (unterhalb −30 °C sind die H_3O^+-Ionen über H-Brücken *gebunden*, oberhalb −30 °C rotieren sie *frei* auf ihren Gitterplätzen). Zwei weitere Hydrate sind: $HClO_4 \cdot 2\,H_2O = (H_5O_2)ClO_4$ (Smp. −20.65 °C, Sdp. = +203 °C) und $HClO_4 \cdot 3\,H_2O = (H_7O_3)ClO_4$ (Smp. −40.2 °C).

Chemische Eigenschaften. Beim Erwärmen färbt sich reine $HClO_4$ unter Zersetzung braunrot und zerfällt schließlich unter Explosion (Produkte: HCl, Cl_2, Cl_2O, ClO_2, O_2). Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung langsam vor sich, wobei bisweilen ohne erkennbaren äußeren Anlass Explosion eintreten kann. Infolge der starken Oxidationswirkung werden brennbare Substanzen wie Holz, Holzkohle, Papier, organische Verbindungen explosionsartig unter heftiger Detonation oxidiert. Reduktionsmittel wie HI oder $SOCl_2$ reagieren unter Entzündung, Metalle wie Ag oder Au werden aufgelöst. Auf der Haut erzeugt Perchlorsäure schmerzhafte und schwer heilende Wunden. Die reine flüssige Säure dissoziiert in geringem Maße nach:

$$3\,HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_3O^+ + ClO_4^- \quad (K = 0.68 \times 10^{-6} \text{ bei } 25\,^\circ C).$$

In verdünntem Zustande ist die Perchlorsäure wesentlich beständiger und trotz ihrer hohen thermodynamischen Oxidationskraft ClO_4^-/Cl^- ($\varepsilon_0 = +1.38$ V) kinetisch von weit geringerem Oxidationsvermögen als die Chlorsäure (Oxidationspotential ClO_3^-/Cl^- =

+ 1.45 V). So kann z. B. die verdünnte wässerige Lösung mit Salzsäure schwach erwärmt werden, ohne dass Chlor entwickelt wird; Schweflige Säure wird nicht zu Schwefelsäure oxidiert, Indigo auch in stark saurer Lösung nicht entfärbt. Auch HI, HNO_2, Cr^{2+}, Eu^{2+} reagieren nicht. Oxidiert werden aber z. B. Sn^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, $S_2O_4^{2-}$; die Perchlorsäure geht hierbei in Chlorwasserstoff über. Alkalimetalle reduzieren andererseits die Protonen der Säure zu Wasserstoff.

Salze. Die Perchlorsäure gehört zu den stärksten Säuren, die es gibt ($K_S = 10^{10}$). Ihre Salze, die „*Perchlorate*", sind die beständigsten Sauerstoffsalze des Chlors und praktisch von allen Metallen bekannt. Die meisten von ihnen sind in Wasser sehr leicht löslich (z. B. 5570 g $AgClO_4$ in 1 Liter Wasser; ähnlich löslich ist $AgClO_4$ in Toluol). Ziemlich schwerlöslich sind in kaltem Wasser Kalium-, Rubidium- und Cäsiumperchlorat. Die $KClO_4$-Bildung wird daher vielfach zur „*quantitativen Bestimmung von Kalium*" benutzt. In kleinen Mengen kommt es in der *Caliche*, dem Ausgangsprodukt für den Chilesalpeter (s. dort) vor. Da es ein starkes Pflanzengift ist, muss es bei Verwendung des Salpeters für Düngezwecke vorher entfernt werden. Es lässt sich leicht durch doppelte Umsetzung aus $NaClO_4$ und KCl gewinnen. Die Verbindung wird für Feuerwerkskörper sowie im Gemisch mit Mg für Leuchtsignalraketen genutzt. **Natriumperchlorat** dient als Edukt für die $HClO_4$-Gewinnung und zur Spengstoffbereitung, **Magnesiumperchlorat** als Elektrolyt in Trockenzellen. **Ammoniumperchlorat** (Gewinnung hauptsächlich nach: $NH_3 + HClO_4 \rightarrow NH_4ClO_4$) ist ein wesentlicher Bestandteil fester Raketentreibstoffe (häufig: 75 % NH_4ClO_4 und 25 % hochmolekulare organische Substanzen oder Aluminiumpulver). Wegen des steigenden Bedarfs an NH_4ClO_4 hat die Synthese von $HClO_4$ in letzter Zeit technisches Interesse gefunden (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich). In **Komplexen** wirkt das *tetraedrische* ClO_4^--Ion als *einzähniger* (η^1), *zweizähnig-chelatbildender* (η^2) und *verbrückender* (μ) Ligand.[28]

4.4 Sauerstoffsäuren des Broms[1, 13, 28]

Hypobromige Säure HBrO, die schwächer als die Hypochlorige Säure ist (Dissoziationskonstante 2.06×10^{-8}), und ihre Metallsalze, die „*Hypobromite*" (MBrO), entstehen in Analogie zu den entsprechenden Verbindungen des Chlors (S. 466) durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxid bzw. durch Umsetzen von Brom mit Alkalilauge bei 0 °C:

$$2\,Br_2 + 3\,HgO + H_2O \rightarrow HgBr_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HOBr\,,$$

$$Br_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaBr + NaOBr + H_2O\,.$$

Wässerige Hypobromige Säure ist viel instabiler als wässerige Hypochlorige Säure und zerfällt bzw. disproportioniert rasch gemäß: $2\,HOBr \rightarrow 2\,HBr + O_2$ bzw. $3\,HOBr \rightarrow 2\,HBr + HBrO_3$.

Die Hypobromitlösungen sind wie die Hypochloritlösungen ausgeprägte Bleich- und Oxidationsmittel (Normalpotential $HBrO/Br^-$ in saurer Lösung = + 1.34 V; mit HClO bzw. ClO^- vergleichbare Oxidationsmechanismen, S. 467). Die Hypobromite (z. B. $NaOBr \cdot xH_2O$ durch Kristallisation aus NaBr/NaOBr-Lösungen) sind *gelb*, haben einen eigentümlichen aromatischen Geruch und disproportionieren in wässeriger Lösung quantitativ unter Bildung von Bromid und Bromat:

$$3\,BrO^- \rightarrow 2\,Br^- + BrO_3^-\,,$$

weshalb man Hypobromitlösungen bei 0 °C darstellen und aufbewahren muss. Durch Erhitzen des beim Eindampfen der disproportionierten Lösung hinterbleibenden Bromid-Bromat-Gemisches mit Holzkohlepulver (Reduktion des Bromat-Anteils zu Bromid) werden technisch Alkalibromide gewonnen: $2\,BrO_3^- + 3\,C \rightarrow 2\,Br^- + CO_2$. In analoger Weise lassen sich Alkaliiodide darstellen.

Bromige Säure $HBrO_2$ entsteht in Form ihrer Salze („*Bromite*") als Zwischenprodukt der zu Bromat führenden Oxidation von Hypobromiten (bzw. Brom) mittels Hypochlorit oder Hypobromit in alkalischem Medium, wobei sich BrO_2^--haltige Lösungen durch rechtzeitiges Stoppen der Reaktionen mit NH_3, welches unverbrauchtes ClO^- bzw. BrO^- rasch zersetzt, gewinnen lassen.

$$BrO^- + ClO^- \rightarrow BrO_2^- + Cl^- \quad \text{oder} \quad 2\,BrO^- \rightarrow BrO_2^- + Br^-\,.$$

Die letztgenannte Methode läuft auf eine Disproportionierung von Hypobromit hinaus, bei der neben Bromit und Bromid auch Bromat auftritt. Umgekehrt kann z. B. Lithiumbromit auch durch Komproportionierung von Lithiumbromat und -bromid bei 190–225 °C auf trockenem Wege erzeugt werden:

$$2\,BrO_3^- + Br^- \rightarrow 3\,BrO_2^-\,.$$

Die Bromite besitzen sowohl im festen wie im gelösten Zustande eine *gelbe* Farbe. Zum Unterschied von den Chloriten sind sie nur in alkalischer Lösung beständig, während sie sich in saurer Lösung unter Bromausscheidung zersetzen. Permanganat wird durch Bromit zu Manganat(VI) reduziert:

$$2\,MnO_4^- + BrO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + BrO_3^- + H_2O\,,$$

was sich zur bequemen Gewinnung von Manganat(VI)-Lösungen heranziehen lässt. Mit Schwermetall-Ionen wie Pb^{2+}, Hg^{2+} und Ag^+ bilden Alkalibromite schwerlösliche, *gelbe* bis *orangefarbene* Niederschläge. Von den Alkali- und Erdalkalibromiten (in kristallisierter Form wurden z.B. isoliert: $NaBrO_2 \cdot 3H_2O$ und $Ba(BrO_2)_2 \cdot H_2O$) hat das „*Natriumbromit*" als Entschlichtungsmittel für den oxidativen Stärkeabbau bei der Textilveredlung Eingang in die Technik gefunden.

Bromsäure $HBrO_3$. Darstellung. Die „*Bromsäure*" lässt sich analog der Chlorsäure (S. 469) durch Umsetzung von Bariumbromat mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen und kann bis zu einem Gehalt von ca. 50% $HBrO_3$ angereichert werden. Konzentriert man darüber hinaus, so tritt Zersetzung ein nach

$$4\,HBrO_3 \rightarrow 2\,Br_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O\,.$$

Die „*Bromate*" BrO_3^- entstehen ebenfalls entsprechend den Chloraten durch Disproportionierung von Brom in heißen Laugen (50–80 °C) bzw. durch Oxidation heißer alkalischer Bromidlösungen mit Chlor oder Hypochlorit:

$$3\,Br_2 + 6\,OH^- \rightarrow BrO_3^- + 5\,Br^- + 3\,H_2O\,,$$
$$Br^- + 3\,Cl_2 + 6\,OH^- \rightarrow BrO_3^- + 6\,Cl^- + 3\,H_2O\,.$$

Die Alkalibromate (zur Struktur von BrO_3^- vgl. S. 463), die in der Technik als weniger lösliche Fraktionen von den gleichzeitig gebildeten löslicheren Bromiden bzw. Chloriden abgetrennt werden, sind *farblos*, wasserlöslich und zerfallen thermisch sowohl gemäß $2\,BrO_3^- \rightarrow 2\,Br^- + 3\,O_2$ wie nach $2\,BrO_3^- \rightarrow O^{2-} + Br_2 + 2.5\,O_2$. Sie werden zur Metallbehandlung und in Haarfestigern verwendet.

Eigenschaften. Die Bromsäure ist eine starke Säure ($pK_S \sim 0$) und ein kräftiges Oxidationsmittel. Sie führt z.B. Halogenid in Halogen (s.u.), Wasserstoffperoxid in Sauerstoff, Schwefel in Schwefelsäure, Phosphor in Phosphorsäure über. Auch die wässerigen BrO_3^--Lösungen wirken – insbesondere nach Ansäuern – stark oxidierend (vgl. Potentialdiagramm S. 464) und werden für Redox-Titrationen (**„Bromatometrie"**) verwendet, z.B.: $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$, $AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-}$, Sb(III) → Sb(V), Sn(II) → Sn(IV), $N_2H_4 \rightarrow N_2$, Cr(III) → Cr(VI). Die quantitativ erfolgende Komproportionierung von Bromat und Bromid zu Brom in saurer Lösung:

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \rightleftarrows 3\,Br_2 + 3\,H_2O\,, \qquad (1)$$

wird u.a. zur Herstellung von Bromlösungen für Redox-Titrationen (**„Bromometrie"**) genutzt. Die Komproportionierung stellt die Umkehrung der weiter oben erwähnten, zur Bromatgewinnung genutzten Disproportionierung von Brom in Bromat und Bromid dar, welche in alkalischer Lösung (Entzug von Protonen) erfolgt. Der durch pH-Änderung hervorgerufene wechselseitige Übergang von Brom in Bromat und Bromid kann zur Reinigung von Brom genutzt werden (vgl. Darstellung von Br_2).

Der Mechanismus der Umsetzung (1) besteht aus einer Folge mehrerer assoziativ aktivierter, durch Protonen katalysierter Substitutionsprozesse (S_N2-Reaktionen, s. dort). Und zwar setzen sich zunächst Bromat und Bromid wie folgt zu Bromit und Brom um:

$$O_2Br{-}O^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\pm 2\,H^+}{\rightleftarrows}} O_2Br{-}\overset{+}{O}\overset{H}{\underset{H}{<}} \underset{\text{geschwindigkeitsbestimmend}}{\overset{\pm :Br^-;\ \mp :OH_2}{\rightleftarrows}} O_2Br{-}Br \underset{\text{rasch}}{\overset{\pm Br:^-}{\rightleftarrows}} O_2Br:^- + Br{-}Br\,. \qquad (2)$$

(a) (b) (c)

Anschließend reagiert das gebildete BrO_2^- mit Br^- analog (2) zu Hypobromit BrO^- und Br_2 und das gebildete BrO^- seinerseits auf dem Wege: $Br:^- + Br—OH \rightarrow Br—Br + :OH^-$ (vgl. S. 472) zu Brom. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Reaktionsfolge, die im Falle der „Hin"-Reaktion (1) von links nach rechts, im Falle der „Rück"-Reaktion (1) von rechts nach links durchlaufen wird, stellt der assoziativ aktivierte H_2O/Br^--Austausch (2b) am zentralen Bromatom von BrO_3^- dar; die nachfolgende nucleophile Substitution (2c) am äußeren Bromatom von O_2BrBr sowie die sich anschließenden Redoxprozesse von Bromit und Hypobromit verlaufen vergleichsweise rasch. Ersichtlicherweise führt eine Zunahme der Protonenkonzentration (Abnahme des pH-Werts) der Lösung zu einer Verschiebung des dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerten, sich rasch einstellenden Protonierungsgleichgewichts (2a) nach rechts, was insgesamt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Ähnlich wie von Bromid wird Bromat im sauren Milieu von Chlorid bzw. Iodid reduziert. $BrO_3^- + 5X^- + 6H^+ \rightarrow XBr + 2X_2 + 3H_2O$ (Folgereaktion: $2ClBr \rightarrow Cl_2 + Br_2$; bei I^--Überschuss bildet sich Bromid: $IBr + I^- \rightarrow I_2 + Br^-$, bei $HBrO_3$-Überschuss Iodat: $I_2 + 2BrO_3^- \rightarrow 2IO_3 + Br_2$). Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst hierbei in Richtung $Cl^- < Br^- < I^-$. Demgemäß wirkt Brom in $HBrO_3$ als weiches Substitutionszentrum (vgl. S. 396). Entsprechend (2) setzen sich darüber hinaus Chlorat ClO_3^- und Iodat IO_3^- mit Halogeniden um (bezüglich der Bildung von ClO_2 im Falle der Reduktion von ClO_3^- mit Cl^- in stark saurer Lösung vgl. S. 483). Die bevorzugte Verwendung von Bromat für Redox-Titrationen beruht dabei auf dessen vergleichsweise hoher Oxidationskraft (z. B. höher als von IO_3^-) und Oxidationsgeschwindigkeit (z. B. höher als von ClO_3^-). Ganz allgemein laufen Reaktionen von Hypohalogeniten, Halogeniten, Halogenaten und Perhalogenaten XO_{n+1}^- ($n = 0–3$) mit Reduktionsmitteln $Nu:^-$ vielfach – wie im Falle von (2) – im Zuge nucleophiler Substitutionsreaktionen am Zentralatom X von HXO_{n+1} bzw. $H_2XO_{n+1}^+$ ab, z. B.: $Nu:^- + O_nX—OH_2^+ \rightarrow O_nX—Nu + :OH_2$, gefolgt von $Nu:^- + Nu—XO_n \rightarrow Nu_2 + :XO_n^-$ bzw. $H_2O: + Nu—XO_n \rightarrow H_2O—Nu^+ + :XO_n^-$.

Perbromsäure $HBrO_4$ lässt sich in Form ihrer Salze („*Perbromate*") nicht analog der Perchlorate (s. dort) durch thermische BrO_3^--Disproportionierung, sondern nur durch Oxidation von Bromaten mittels sehr starker Oxidationsmittel wie XeF_2 in mäßiger Ausbeute gewinnen (aus den Lösungen kann man durch Zugabe von RbF das Rubidiumsalz $RbBrO_4$ auskristallisieren):

$$BrO_3^- + XeF_2 + H_2O \rightarrow BrO_4^- + 2HF + Xe\,.$$

Auch anodisch lässt sich diese Oxidation durchführen (ε_0 für BrO_3^-/BrO_4^- in saurer Lösung $= +1.853$ V), während z. B. Ozon, Natriumperxenat oder Natriumperoxodisulfat trotz genügend hoher Oxidationspotentiale selbst bei 100 °C, auch in Anwesenheit von Silberkatalysator, dazu – aus kinetischen Gründen – nicht in der Lage sind.

Zur Oxidation mit Fluor leitet man das Halogen so lange in eine alkalische BrO_3^--Lösung, bis diese neutral reagiert (neben der BrO_4^--Bildung erfolgt F^--Bildung: $F_2 + 2OH^- \rightarrow 2F^- + ½\,O_2 + H_2O$). Anschließend fällt man überschüssiges BrO_3^- als $AgBrO_3$, gebildetes F^- als CaF_2 aus und schickt die verbleibende Reaktionslösung durch eine Kationenaustauschersäule. Die austretenden verdünnten Lösungen der „*Perbromsäure*" $HBrO_4$ können bis zu 6 molaren Lösungen (55 %) ohne Zersetzung konzentriert werden und sind selbst bei 100 °C unbegrenzt haltbar. In verdünnter Lösung ist Perbromsäure trotz ihres hohen Oxidationspotentials (vgl. S. 464) ein träges Oxidationsmittel, das Cl^- nicht, Br^- und I^- nur langsam zu elementarem Halogen oxidiert. Dagegen oxidiert die 3-molare Säure z. B. leicht rostfreien Stahl, und die 12-molare Lösung explodiert schon bei Berührung mit Salpetersäure. $KBrO_4$ (stabil bis 275 °C) geht beim Erhitzen auf über 280 °C unter Sauerstoffabspaltung nicht analog $KClO_4$ in KBr, sondern in $KBrO_3$ über.

4.5 Sauerstoffsäuren des Iods[1, 28]

Hypoiodige Säure HIO. Schüttelt man eine wässerige Iodlösung mit Quecksilberoxid (vgl. S. 466), so erhält man vorübergehend die freie „*Hypoiodige Säure*" HIO ($2I_2 + 3HgO + H_2O \rightarrow HgI_2 \cdot 2HgO + 2HIO$), welche die schwächste der drei Hypohalogenigen Säuren darstellt (Dissoziationskonstante 2.3×10^{-11}). Sie ist sehr unbeständig und zersetzt sich rasch unter Disproportionierung – auf dem Wege über Iodige Säure – in Iod und Iodsäure:

$$5HIO \rightarrow HIO_3 + 2I_2 + 2H_2O$$

(Reaktionsweg: $3HIO \rightarrow 2HI + HIO_3$; $HIO_3 + 5HI \rightarrow 3H_2O + 3I_2$). Etwas beständiger sind die „*Hypoiodite*" in wässriger Lösung, die analog den Hypochloriten und -bromiten durch Einwirkung von Iod auf Alkalilaugen gewonnen werden können und die sowohl als Oxidations- als auch Reduktionsmittel wirken (vgl. Potentialdiagramm, S. 464). In kurzer Zeit gehen infolgedessen auch sie unter Disproportionierung in Iodid und Iodat über. Feste Metallhypoiodite sind bisher unbekannt.

Iodige Säure HIO_2. Über die Iodige Säure und ihre Salze, die „*Iodite*", ist bisher wenig bekannt. IO_2^- stellt ein reaktives Zwischenprodukt der Disproportionierung von IO^- in Natronlauge dar (vgl. S. 465).

Iodsäure HIO_3. Darstellung. Die „*Iodsäure*" kann durch elektrochemische oder chemische Oxidation von Iod – in letzterem Falle mit konzentrierter Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Ozon oder Chlor – in wässriger Lösung gewonnen werden, z. B.:

$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 \rightleftarrows 2HIO_3 + 10HCl\,.$$

Die im letzteren Falle gleichzeitig gebildete Salzsäure muss durch Silberoxid aus dem Gleichgewicht entfernt werden ($2HCl + Ag_2O \rightarrow 2AgCl + H_2O$), da Iodsäure die Salzsäure in Umkehrung obiger Bildungsgleichung oxidiert (s. u.). Aus den Salzen kann die Säure durch Erwärmen mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden:

$$NaIO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HIO_3 + NaHSO_4\,.$$

Die Salze der Iodsäure, die „*Iodate*", lassen sich ihrerseits durch Einwirkung von Iod auf heiße Alkalilaugen oder durch Oxidation von Iod mit Chloraten gewinnen:

$$3I_2 + 6OH^- \rightarrow IO_3^- + 5I^- + 3H_2O; \qquad I_2 + 2ClO_3^- \rightarrow 2IO_3^- + Cl_2\,.$$

Auch durch Hochdruckoxidation von Iodid bei 600 °C mit Sauerstoff unter 100 bar sind sie nach $2I^- + 3O_2 \rightarrow 2IO_3^-$ zugänglich.

Eigenschaften. Die Iodsäure, die als einzige unter den Halogensäuren HXO_3 wasserfrei isoliert werden kann, kristallisiert in *farblosen*, durchsichtigen Kristallen von saurem, herbem Geschmack (Struktur: H-verbrückte (HO)IO_2-Pyramide; $\measuredangle$ (HO)IO = 97°, $\measuredangle$ OIO = 101.4°, Abstand HO—I 1.89 Å). Sie zersetzt sich thermisch bei 100 °C in HI_3O_8, bei 200 °C in I_2O_5 ($3HIO_3 \rightarrow HIO_3 \cdot I_2O_5 + H_2O \rightarrow 1.5I_2O_5 + 1.5H_2O$) und wirkt als mittelstarke *Säure* ($pK_S = 0.804$). Darüber hinaus ist sie ein kräftiges Oxidationsmittel (ε_0 für IO_3^-/I_2 1.19 V bei pH = 0) und verwandelt etwa Halogenid X^- in Halogene (X = Cl, Br, I):

$$IO_3^- + 5X^- + 6H^+ \rightarrow IX + 2X_2 + 3H_2O\,,$$

Wasserstoffperoxid in Sauerstoff (vgl. „*Bray-Liebhafsky-Reaktion*", S. 373), Arsenit in Arsenat ($IO_3^- + 3AsO_3^{3-} \rightarrow I^- + 3AsO_4^{3-}$), Sulfit in Sulfat SO_4^{2-} ($IO_3^- + 3SO_4^{2-}$ bzw. $2IO_3^- + 5SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow I_2 + 5SO_4^{2-} + H_2O$).

Die von H. H. Landolt im Jahre 1886 entdeckte und zur Iod-Gewinnung genutzte (S. 440) Umsetzung von Iodat mit der 2.5-fachen Menge Sulfit in saurer Lösung zu Iod und Sulfat (**„Landolt-Reaktion"**) stellt eine „*gekoppelte Reaktion*" dar:

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow I^- + 3SO_4^{2-}, \tag{1}$$
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O, \tag{2}$$
$$2I_2 + 2SO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4I^- + 4H^+ + 2SO_4^{2-}. \tag{3}$$

Hierbei entsteht das Iod auf den Wegen (1) und (2) langsamer, als es auf dem Wege (3) verschwindet. Erst wenn nach einer bestimmten Zeit die zugegebene Menge Sulfit verbraucht ist und die Reaktionen (1) und (3) nicht mehr ablaufen können, liefert der Vorgang (2) sichtbare Mengen Iod. Führt man infolgedessen die Umsetzung in Anwesenheit von etwas Stärke durch, so färbt sich diese nach längerem (errechenbarem) Warten plötzlich blau. Man zählt die Landolt-Reaktion aus diesem Grunde zu den „*Zeitreaktionen*". Die Umsetzungen (1), (2) und (3) sind ihrerseits aus jeweils mehreren Teilreaktionen zusammengesetzt (vgl. hierzu S. 473). So verläuft etwa die Umsetzung (3), die eine Teilreaktion der Folge (1) darstellt, auf dem Wege: $HO_3S^- + I—I \rightarrow HO_3S—I + I^-$; $HSO_3I + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HI$. Geschwindigkeitsbestimmend ist jeweils nur die erste Teilreaktion von (1), (2) und (3). Ähnlich wie SO_3^{2-} reagieren die Reduktionsmittel Sn^{2+} und $S_2O_3^{2-}$ vollständig bzw. AsO_3^{3-} und $Fe(CN)_6^{4-}$ teilweise mit Iodat, bis die I^-/IO_3^--Komproportionierung zu I_2 einsetzt. Andererseits erfolgt die Reduktion von IO_3^- mit Hydroxylamin NH_2OH, Hydrazin N_2H_4 oder Hydrochinon HO—C_6H_4—OH langsamer als die I^-/IO_3^--Komproportionierung, weshalb sich in diesen Fällen Iod von Reaktionsbeginn an abscheidet.

Salze. Die Alkalisalze der Iodsäure haben im Allgemeinen die Formel MIO_3 und enthalten das pyramidal gebaute „*Iodat*“ IO_3^- (vgl. S. 463). Man kennt aber auch saure Salze der Zusammensetzung $MIO_3 \cdot HIO_3$ und $MIO_3 \cdot 2\,HIO_3$, bei denen die HIO_3-Moleküle über Wasserstoffbrücken an die IO_3^--Anionen gebunden sind. Die Iodate sind viel beständiger als die Chlorate und Bromate (KIO_3 zerfällt erst oberhalb 500 °C in KI und O_2), stellen aber immer noch ausgesprochene Oxidationsmittel dar (ε_0 für IO_3^-/I_2 in alkalischer Lösung = + 0.20 V). So detonieren sie im Gemisch mit brennbaren Substanzen durch Schlag. Die Iodate der vierwertigen Metalle Ce, Zr, Hf, Th können aus 6-molarer HNO_3 ausgefällt werden, was zur Abtrennung dieser Metalle von anderen Metallen dienen kann. In Lösung addiert Iodat ein H_2O-Molekül gemäß $IO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2IO_4^-$ unter Bildung von „*Dihydrogenmetaiodat*“ $H_2IO_4^-$ (formal Addition von OH^- an HIO_3; es lassen sich auch andere Basen wie Me_2SO an HIO_3 addieren). Beim Ansäuern zerfällt das Addukt wieder unter H_2O-Abspaltung in HIO_3 (vgl. HIO_4). Tatsächlich existiert eine „*Metaiodsäure*“ H_3IO_4 ebensowenig wie eine „*Orthoiodsäure*“ H_5IO_5 bzw. deren Salze M_3IO_4 (wippenförmiges „*Metaiodat*“ IO_4^{3-}) und M_5IO_5 (quadratisch-pyramidales „*Orthoiodat*“ IO_5^{5-}). Es lassen sich aber offensichtlich Salze kondensierter Meta- und Orthoiodsäuren gewinnen. So enthält $Cs_2I_4O_{11}$ Schichten aus quadratischen I^VO_5-Pyramiden (I^V in Pyramidenmitte) und trigonalen I^VO_3-Pyramiden (I^V an Pyramidenspitze) mit gemeinsamen O-Atomen.

Periodsäure HIO_4, Orthoperiodsäure H_5IO_6.[28] Darstellung. Oxidiert man Iodate (bzw. auch Iodide oder Iod) mit Chlor oder Hypochlorit in Natronlauge bei 100 °C, so entstehen „*Periodate*“ (bezüglich der in Lösung tatsächlich vorliegenden Iod(VII)-Ionen s. unten):

$$IO_3^- + ClO^- \rightarrow IO_4^- + Cl^- .$$

Aus der Lösung erhält man beim Abkühlen das Orthoperiodat $Na_3H_2IO_6$, das beim Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure in das Periodat $NaIO_4$ übergeht. Analog den Perchloraten können Orthoperiodate darüber hinaus durch thermische Disproportionierung von Iodaten gewonnen werden, z. B.:

$$5\,Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2 + 4\,I_2 + 9\,O_2 .$$

In der Technik stellt man Periodate durch elektrochemische Oxidation von Iodat an PbO_2-Anoden oder durch chemische Oxidation von IO_3^- mit Chlor dar.

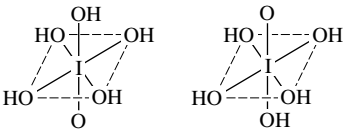
Die **Orthoperiodsäure H_5IO_6** lässt sich durch Umsetzen des Bariumsalzes $Ba_3[H_2IO_6]_2$ mit konzentrierter Salpetersäure bzw. durch anodische Oxidation von Iodsäure HIO_3 gewinnen:

$$HIO_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows H_5IO_6 + 2\,H^+ + 2\ominus \qquad (\varepsilon_0 = 1.60\ V) .$$

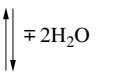
Die aus wässeriger Lösung kristallisierende Säure bildet *farblose*, prismatische, an der Luft zerfließende Kristalle vom Smp. 128.5 °C. Sie geht beim Erhitzen im Vakuum (70 °C, 0.1–0.01 mbar) unter H_2O-Abspaltung in **$H_5IO_6 \times 2\,HIO_4$** über (früher als „*Triperiodsäure*“ bezeichnet; *farblose*, pulverige, hygroskopische Substanz), die sich ihrerseits bei 100 °C im Vakuum unter weiterer H_2O-Abgabe in die **Periodsäure HIO_4** (richtiger: „*Polyperiodsäure*“ $(HIO_4)_x$) umwandelt (feinkristalline, *schwach gelbliche*, hygroskopische Substanz. Letztere verwandelt sich bei weiterer Erwärmung auf 150 °C im Vakuum unter H_2O- und O_2-Abspaltung über I_2O_6 in I_2O_5 (vgl. Iodoxide)). $2\,HIO_4 \times H_5IO_6$ bildet sich auch beim Behandeln von H_5IO_6 mit 97 %iger H_2SO_4 bei Raumtemperatur, HIO_4 beim Behandeln von H_5IO_6 mit 100 %iger H_2SO_4 bei 50 °C (die Iod(VII)-Säuren sind unter den angegebenen Bedingungen praktisch unlöslich in H_2SO_4). Beim Lösen in Wasser verwandeln sich beide Säuren unter H_2O-Aufnahme in die Säure H_5IO_6 – der einzigen in Wasser existenzfähigen Iod(VII)-Säure – zurück.

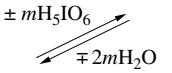
Strukturen. Die „*Orthoperiodsäure*“ H_5IO_6 stellt ein Dihydrat $HIO_4 \cdot 2\,H_2O$ der Periodsäure dar (a), wobei beide H_2O-Moleküle an das Iod und nicht – wie im Falle von $HXO_4 \cdot 2\,H_2O = H_5O_2^+XO_4^-$ (X = Cl, Br) – an das Proton gebunden sind. Demgemäß ist das Iod in H_5IO_6 sechsfach – und zwar oktaedrisch – von fünf OH-Gruppen und einem O-Atom koordiniert (Abstände HO—I/I—O = 1.89/1.78 Å). Die „*Polyperiodsäure*“ (auch „*Metaperiodsäure*“) $(HIO_4)_x$, in welcher die I-Atome ebenfalls oktaedrisch von O-Atomen umgeben werden, stellt ein *Polykondensat* der Orthoperiodsäure dar. Die Kondensation erfolgt hierbei unter Abspaltung von jeweils zwei H_2O-Molekülen pro Kondensations-

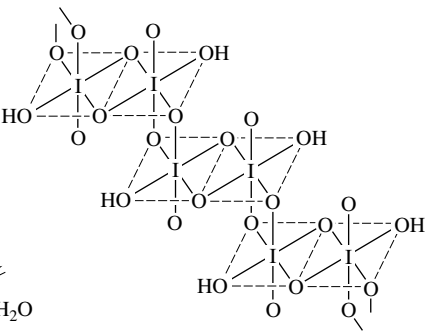
schritt auf dem Wege über „*Diperiodsäure*“ $H_6I_2O_{10}$ (b) (nur Salze bekannt) und „*Oligoperiodsäuren*“ $H_{6+n}I_{2+n}O_{10+4n}$ (auch Salze unbekannt), wobei Ketten aus verzerrten, untereinander *gauche*-kantenverbrückten IO_6-Oktaedern gebildet werden (c). Jede Kette ist über H-Brücken zwischen den OH^- und IO-Gruppen mit vier benachbarten, parallel verlaufenden Ketten verknüpft (Abstände I—O und I—OH/I—OI/O$\cdots\cdots$O = 1.84/1.91 und 2.01/2.69 Å; Winkel IOH/OHO = 112/176°). Bezüglich der IO_4-Teilstruktur liegt Isotypie mit vielen Übergangsmetalltetrahalogeniden (z. B. UI_4) vor (S. 1752): die Oktaederlücken hexagonal-dichtest-gepackter O-Atome sind zu $^1/_4$ mit I-Atomen in der Weise besetzt, dass Zick-Zack-Ketten von IO_6-Oktaedern mit gemeinsamen *gauche*-ständigen Kanten zustande kommen. Die Verbindung $2\,HIO_4 \times H_5IO_6$ liegt als Cokristallisat aus $(HIO_4)_x$ und H_5IO_6 vor.



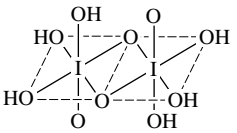
Orthoperiodsäure H_5IO_6
(a)







Polyperiodsäure $(HIO_4)_x$
(”*Metaperiodsäure*”)
(c) (keine Salze)



Diperiodsäure $H_6I_2O_{10}$
(b) (nur Salze)

Redox-Verhalten. Die Orthoperiodsäure H_5IO_6 wirkt – insbesondere in saurer Lösung – sehr stark oxidierend (vgl. Potentialdiagramm auf S. 464) und vermag etwa Mangan(II) in Permanganat, Sulfit in Sulfat oder organische 1,2-Diole unter CC-Spaltung in Ketone überzuführen (z. B. $HO—CMe_2—CMe_2—OH + H_4IO_6^- \rightarrow 2\,Me_2C{=}O + IO_3^- + 3\,H_2O$). Säure-Base-Verhalten. H_5IO_6 ist eine schwache mehrbasige Säure ($pK_1 = 3.29$, $pK_2 = 8.31$, $pK_3 = 11.60$; monomere Periodsäure HIO_4 wäre zum Unterschied von H_5IO_6 eine sehr starke Säure), die in saurer bis neutraler Lösung praktisch undissoziiert vorliegt. In sehr saurer Lösung (z. B. 10 M-$HClO_4$) geht sie nach $H_5IO_6 + H^+ \rightleftarrows H_6IO_6^+$ ($K = 0.16$) in das „*Orthoperiodonium-Ion*“ $H_6IO_6^+ = I(OH)_6^+$ (isoelektronisch mit $Te(OH)_6$, $Sb(OH)_6^-$ und $Sn(OH)_6^{2-}$; isolierbar als $(I(OH)_6)_2SO_4$) über. Außer *Protonierungs*- und *Deprotonierungs*gleichgewichten sind in wässeriger H_5IO_6-Lösung auch noch folgende zu Periodat IO_4^- bzw. Dihydrogendiperiodat $H_2I_2O_{10}^{4-}$ führende *Dehydratisierungs*gleichgewichte zu berücksichtigen:

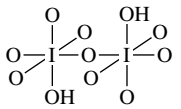
$$H_4IO_6^- \rightleftarrows IO_4^- + 2\,H_2O \qquad (K = 29);$$
$$2\,H_3IO_6^{2-} \rightleftarrows H_2I_2O_{10}^{4-} + 2\,H_2O \qquad (K = 820).$$

In *schwach alkalischer* Lösung liegen somit hauptsächlich IO_4^- neben geringen Mengen $H_4IO_6^-$, in *stark alkalischer* Lösung $H_2I_2O_{10}^{4-}$ neben geringen Mengen $H_3IO_6^{2-}$ vor.

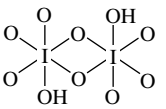
Salze. Aus wässerigen Metallionen-haltigen H_5IO_6-Lösungen lassen sich in Abhängigkeit vom Metallion, vom pH-Wert, von den Konzentrationsverhältnissen und von der Temperatur unterschiedlich zusammengesetzte *Salze* der Iod(VII)-Säure auskristallisieren. So bildet sich etwa bei Zugabe von Cs^+-Ionen zu einer alkalischen H_5IO_6-Lösung ein *Salz der Periodsäure* HIO_4, nämlich Cäsium-periodat $CsIO_4$, das wie $KClO_4$ und $RbBrO_4$ in Wasser schwerlöslich ist (Verschiebung der in Lösung vorliegenden Gleichgewichte in Richtung IO_4^-). In entsprechender Weise lassen sich unter geeigneten Bedingungen *Salze der Orthoperiodsäure* H_5IO_6 mit den Anionen $H_4IO_6^-$, $H_3IO_6^{2-}$, $H_2IO_6^{3-}$ und IO_6^{5-} (z. B. Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Ag_5IO_6)[28] gewinnen. Auch von der bisher unbekannten *Mesoperiodsäure* H_3IO_5

($= HIO_4 \cdot H_2O$: „halb zwischen" $HIO_4 \cdot 2H_2O$ und HIO_4) und den *Diperiodsäuren* $H_6I_2O_{10}$ und $H_4I_2O_9$ existieren *Salze* mit den Anionen IO_5^{3-}, $H_3I_2O_{10}^{3-}$, $H_2I_2O_{10}^{4-}$, $HI_2O_{10}^{5-}$, $I_2O_{10}^{6-}$ und $I_2O_9^{4-}$.

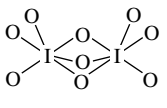
Strukturen. In den Periodaten liegen (anders als in $(HIO_4)_x$) meist IO_4^--Ionen mit der Koordinationszahl 4 des Iods (T_d-Symmetrie; *tetraedrische* Umgebung mit Sauerstoffatomen), in den Mesoperiodaten IO_5^{3-}-Ionen mit der Koordinationszahl 5 des Iods (C_{4v}-Symmetrie; *quadratisch-pyramidale* Umgebung mit Sauerstoffatomen), in allen anderen Salzen Iodat(VII)-Ionen mit der Koordinationszahl 6 des Iods vor (O_h-Symmetrie; *oktaedrische* Umgebung mit Sauerstoffatomen). Laut Röntgenstrukturanalyse sind in den von den hypothetischen Säuren $H_6I_2O_{10}$ (e) bzw. $H_4I_2O_9$ (f) abgeleiteten *Diperiodaten* jeweils zwei IO_6-Oktaeder über eine gemeinsame Kante bzw. Fläche verknüpft. Diperiodate des letzteren Typs entstehen aus Diperiodaten $M_4H_2I_2O_{10}$ durch intramolekulare H_2O-Abspaltung (z. B. $K_4H_2I_2O_{10} \cdot 8H_2O \rightarrow K_4I_2O_9 + 9H_2O$ bei 110 °C). Interessanterweise wurden bisher keine Salze aufgefunden, die sich von einer hypothetischen Diperiodsäure $H_8I_2O_{11}$ (d) mit eckenverknüpften IO_6-Oktaedern ableiten würden.



(d) $H_2I_2O_{11}^{6-}$



(e) $H_2I_2O_{10}^{4-}$



(f) $I_2O_9^{4-}$

Komplexe.[28] Beim Vereinigen wässeriger Lösungen von Alkalimetall-orthoperiodat mit wässerigen Lösungen von Übergangsmetallionen M^{n+} bilden sich vielfach Orthoperiodat-Komplexe, die – selbst bei relativ hoher Oxidationsstufe des Metalls – erstaunlich stabil sind. Beispiel: $[\mathbf{M(IO_6)_2}]^{6-}$ (M = Pd(IV), Pt(IV), Ce(IV)), $[\mathbf{M(IO_6)_2}]^{7-}$ (M = Co(III), Fe(III), Cu(III), Ag(III), Au(III)), $[\mathbf{M(IO_6)_3}]^{11-}$ (M = Mn(IV)). Die *oktaedrischen* IO_6^{5-}-Ionen wirken in den Komplexen als *zweizähnige Chelatliganden*.

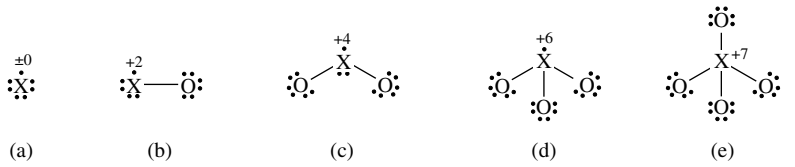
5 Oxide und Fluoridoxide der Halogene[1, 29]

5.1 Überblick

Systematik. Von den vier Sauerstoffsäuren HXO_n ($n = 1, 2, 3, 4$) des *Chlors*, *Broms* bzw. *Iods* leiten sich als Anhydride formal **Halogenoxide** der Formeln $\mathbf{X_2O}$, $\mathbf{X_2O_3}$, $\mathbf{X_2O_5}$ und $\mathbf{X_2O_7}$ ab ($2HXO_n \rightleftarrows X_2O_{2n-1} + H_2O$). Darüber hinaus sind als gemischte Anhydride die Oxide $\mathbf{X_2O_2}$ (Anhydride der Hypohalogenigen und Halogenigen Säuren), $\mathbf{X_2O_4}$ (Anhydride der Halogenigen und Halogensäuren bzw. der Hypohalogenigen und Perhalogensäuren) und $\mathbf{X_2O_6}$ (Anhydride der Halogen- und Perhalogensäuren) denkbar. Die Tab. 54 gibt die bisher von Chlor, Brom und Iod bekannten Oxide wieder. Analoge Summenformeln wie den Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Iods kommen auch den Sauerstoffverbindungen des *Fluors* zu (Tab. 54), in welchen das Halogen zum Unterschied von den zuerst genannten Verbindungen nicht der elektropositive, sondern der elektronegative Partner ist. Demgemäß bezeichnet man die Fluor-Sauerstoffverbindungen auch nicht als Fluoroxide, sondern – richtig – als Sauerstoff-fluoride.

Strukturen. Das *Halogenatom* **X** (a) weist drei freie Elektronenpaare und ein freies Elektron auf, die zur Auffüllung der unvollständigen Elektronenschale von 1, 2, 3 oder 4 *Sauerstoffatomen* **O** dienen können (vgl. die Additionen von O an X^-, S. 152). Hierdurch kommt man zu *linearen* Halogenmonoxid- (b), *gewinkelten* Halogendioxid- (c), *pyramidalen* Halogentrioxid- (d) bzw. *verzerrt-tetraedrischen* Halogentetraoxid-Radikalen (Oxidationsstufen +2, +4, +6, „+7"; eine Addition von O an O-Atome liegt im Falle der Spezies XOO (X = F, Cl) vor):

[29] **Literatur.** M. Jansen, T. Kraft: „*The Structural Chemistry of the Halogene Oxides in the Solid State*", Chem. Ber. **130** (1997) 307–315; R. P. Wayne et al.: „*Halogene Oxides: Radical Sources and Reservoirs in the Laboratory and the Atmosphere*", Atmospheric Environments **29** (1995) 2677–2881; K. Seppelt: „*Bomine Oxides*", Acc. Chem. Res. **30** (1997) 111–113; J. J. Turner: „*Oxygenfluorides*", Endeavour **27** (1968) 42–47; De Marco, J. M. Shreeve: „*Fluorinated Peroxides*", Adv. Inorg. Radiochem. **16** (1974) 109–176; D. Naumann: „*Fluor und Fluorverbindungen*", Steinkopff, Darmstadt (1980), 27–30 bzw. 42–50; J. J. Renard, H. I. Bolker: „*The Chemistry of Chlorine Monoxide* (*Dichlorine Monoxide*)", Chem. Rev. **76** (1976) 487–508; G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt: „*The Chemistry of Chlorine Dioxide*", Progr. Inorg. Chem. **15** (1972) 201–286.



(a) (b) (c) (d) (e)

Durch *Delokalisierung* im Sinne von [:$\dot{\underset{\cdot\cdot}{X}}$—$\ddot{O}$: ↔ $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}$=$\dot{O}$:] verteilt sich die „Elektronenlücke" auf die Atome X und O (Erhöhung der XO-Bindungsordnung durch Mesomerie; vgl. BF_3, S. 137). Eine gleichmäßige Verteilung der 7 Bindungselektronen auf die 4 XO-Bindungen in XO_4 (e) mit der Folge eines tetraedrischen Baus des vorliegenden Chlortetraoxids (T_d-Symmetrie) unterbleibt jedoch nach neueren Ergebnissen; statt dessen beobachtet man zwei längere und zwei kürzere ClO-Bindungen (C_{2v}-Symmetrie). Die Abstände XO betragen in (b): 1.32 (F), 1.570 (Cl), 1.721 (Br), 1.867 Å (I), in (c): 1.470 (Cl), 1.644 Å (Br), in ClO_3: 1.50 Å die Winkel in (c): 117.4° (Cl), 114.3° (Br), 114° (I), in ClO_3: 113°.

Bis auf isolierbares ClO_2 stellen die *Radikale* XO (X = F, Cl, Br, I), XO_2/XO_3 (X = Cl, Br, I) bzw. XO_4 (X = Cl) nur kurzlebige, in der Inertgasmatrix bei tiefen Temperaturen isolierbare Spezies dar. Von (b)–(e) abgeleitete *Kationen* bzw. *Anionen* existieren demgegenüber in Salzen (vgl. S. 443, 490):

$^{+3}XO^+$	$^{+5}XO_2^+$	$^{+7}XO_3^+$	
Halogenosyl	**Halogenyl**	**Perhalogenyl**	
$^{+1}XO^-$	$^{+3}XO_2^-$	$^{+5}XO_3^-$	$^{+7}XO_4^-$
Hypohalogenit	**Halogenit**	**Halogenat**	**Perhalogenat**

Dimere aus Radikalen (a)–(e) unter- oder miteinander sind anders als die Radikale selbst in vielen Fällen isolierbar. Hierbei addieren sich X-Atome sowohl an das X- als auch an das O-Ende der Radikale XO_n unter Ausbildung von *Halogen-Halogen-* bzw. *Halogen-Sauerstoff-Bindungen* (bei XO_4 ist nur letztere Möglichkeit gegeben), wobei sich die XO_n-Radikale in der Regel unter Ausbildung von X—O—X-Gruppierungen verknüpfen (vgl. Unterkapitel 5.2–5.5). Beispiele für nachgewiesene oder isolierte Verbindungen, deren Strukturen in jedem Fall durch das VSEPR-Modell erklärt werden, sind etwa X—XO/X—XO_2/X—XO_3 (X jeweils Cl, Br, I), X—OX (X = F bis I), X—OXO (X = Cl, Br), X—OXO_2 (X = Cl, Br), Cl—$OClO_3$, O_2I—OIO, O_2X—OXO_2 (X = Br, I), O_3Cl—$OClO_3$ (ähnlich wie in den Iodsauerstoffsäuren neigt das Iod in seinen Oxiden zur Erhöhung der Koordinationszahl (s. unten). In Ausnahmefällen erfolgt die Dimensierung auch unter Ausbildung *von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen* (z. B. XO—OX mit X = F, Cl, Br). Da F-Atome nur die Radikale OF und OOF mit Sauerstoff bilden, existieren auch nur wenige Sauerstofffluoride (vgl. nachstehend). F-Atome vereinigen sich aber mit anderen Radikalen XO_n – und zwar bevorzugt unter Ausbildung von F—X-Bindungen – zu mehr oder weniger beständigen *Fluoridoxiden* FXO_n (n = 1, 2, 3) des Chlors, Broms oder Iods (vgl. Unterkapitel 5.6).

Darstellung und Eigenschaften. Die Sauerstoffverbindungen des Fluors, Chlors, Broms und Iods sind hochreaktiv und neigen zum (teils explosiven) Zerfall in die Elemente. Wegen des endothermen Charakters aller Halogenoxide bis auf I_2O_5 (Tab. 54) kann deren Darstellung *aus den Elementen* nur unter Energiezufuhr erfolgen (elektrische Entladung von Halogen/Sauerstoff-Gemischen oder Umsetzung von Halogen mit Ozon als „chemisch aktiviertem" Sauerstoff). Eine Bildung von Halogen-Sauerstoff-Verbindungen ist darüber hinaus *aus den Halogensauerstoffsäuren* möglich, indem man diese durch Wasserentzug in ihre (normalen bzw. gemischten) Anhydride überführt. Schließlich lassen sich auch durch *Umwandlung von Halogenoxiden* auf dem Wege über ihre Spaltprodukte XO_n (n = 1–4) neue Halogen-Sauerstoff-Verbindungen gewinnen. *Technisch* werden insbesondere Cl_2O, ClO_2 und I_2O_5 erzeugt.

5.2 Sauerstoffverbindungen des Fluors[1, 29]

Vom Fluor sind bis jetzt mit Sicherheit drei *diamagnetische* Sauerstoffverbindungen (OF_2, O_2F_2 und – weniger gut untersucht – O_4F_2) sowie zwei *paramagnetische* Sauerstoffverbin-

Tab. 54 Isolierte (Fettdruck) und nachgewiesene Halogenoxide (Smp./Sdp. [°C], ΔH_f[kJ/mol], in Klammern Zersetzungstemperatur).

	Sauerstofffluoride	**Chloroxide**	**Bromoxide**	**Iodoxide**
$\mathbf{X_2O}$	**OF_2** (200 °C) *Farbl.* Gas − 223.8/− 145.3 °C − 23.8 kJ/mol	**Cl_2O** (60 °C) *Gelbbraunes* Gas − 120.6/2.0 °C + 80.4 kJ/mol	**Br_2O** (− 40 °C) *Braune* Fl. Smp. − 17.5 °C ca. 110 kJ/mol	–
$\mathbf{X_2O_2}$	**O_2F_2** (− 95 °C) *Orangerot*[a] − 163.5/− 57 °C + 19.8 kJ OF[b] + 126 kJ	Cl_2O_2 mehrere konst.-Isom. + 130 kJ ClO[b] + 101.8 kJ	– BrO[b] + 125.8 kJ	– IO[b] + 175.1 kJ
$\mathbf{X_2O_3}$	(O_3F_2)[c]	**Cl_2O_3** (− 45 °C) *Dunkelbraun*[a] + 190 kJ	**Br_2O_3** (− 40 °C) *Orangefarben*[a]	–
$\mathbf{X_2O_4}$	**O_4F_2** (− 185 °C) *Rotbraun*[a] Smp. − 191 °C O_2F[d]	**Cl_2O_4** (0 °C) *Gelbe* Fl. − 117/45 °C 180 kJ **ClO_2** (45 °C) *Gelbrotes* G. − 59/11 °C 102.6 kJ	**Br_2O_4?** BrO_2	**I_2O_4** (85 °C) *Gelbe* Sub. Smp. 130 °C IO_2 **$I_2O_{4.5}$**
$\mathbf{X_2O_5}$	–	(Cl_2O_5)[c]	**Br_2O_5** (− 20 °C) *Farbl.* Subst.	**I_2O_5** (300 °C) *Farbl.* Subst. Smp. 300 °C, − 158.2 kJ
$\mathbf{X_2O_6}$	–	**Cl_2O_6** *Rote* Fl. Smp. 3.0 °C ClO_3 145 kJ	(Br_2O_6)[c] BrO_3	**I_2O_6** (150 °C) *Gelbe* Subst. IO_3
$\mathbf{X_2O_7}$	–	**Cl_2O_7** (expl.) *Farbl.* Fl. − 91.5/81.5 °C 272 kJ ClO_4 ≈ 270 kJ	(Br_2O_7)[c]	(I_2O_7)[c]

a) In kondensierter Phase. – **b)** Dissoziationsenergie für OF/ClO/BrO/IO = 201.9/270/235/180 kJ/mol. – **c)** Bisher unbekannt, Existenz denkbar. – **d)** Dimerisierung < − 175 °C.

dungen (OF und O_2F) bekannt. Die Existenz weiterer Verbindungen O_nF_2 mit $n = 3$, 5 und 6 ist noch unsicher. Man kennt jedoch $F_3COOOCF_3$ und F(O)COOOC(O)F.

Sauerstoffdifluorid OF_2. Leitet man Fluor in Wasser oder eine 0.5-molare *Natrium-* oder *Kaliumhydroxidlösung*, so erhält man mit maximal 80 %iger Ausbeute das (formale) *Anhydrid* OF_2 der Hypofluorigen Säure (S. 465):

$$2F_2 + 2OH^- \rightarrow 2F^- + OF_2 + H_2O\,.$$

Das Sauerstoffdifluorid OF_2 ($\Delta H_f = +23.8$ kJ/mol), das von der Lauge rasch abgetrennt werden muss (Weiterreaktion, s. u.), ist ein *farbloses*, sehr giftiges, die Atmungsorgane heftig angreifendes Gas, welches sich bei − 145.3 °C zu einer intensiv *gelben* Flüssigkeit (Smp. − 223.8 °C; Dichte bei − 183 °C = 1.719 g/cm³) verdichtet. Zum Unterschied vom Dichloroxid ist Sauerstoffdifluorid für sich *nicht explosiv*, sondern zerfällt erst beim Erwärmen auf 200–250 °C oder Belichten nach einem Radikalmechanismus in Fluor und Sauerstoff: $F_2O \rightarrow F_2 + \frac{1}{2}O_2 + 23.8$ kJ. In *Wasser* ist OF_2 etwas löslich (6.8 cm³ in 100 cm³ Wasser bei 0 °C). Die Lösung zeigt keine sauren, wohl aber *stark oxidierende* Eigenschaften (z. B. Oxidation aller Halogenwasserstoffe nach $OF_2 + 4HX\,(aq) \rightarrow 2X_2 + H_2O + 2HF$). Bei Einwirkung des Gases auf *Alkalilaugen* entstehen keine „*Hypofluorite*" ($OF_2 + 2OH^- \rightarrow 2OF^- + H_2O$), sondern Fluorid und Sauerstoff: $OF_2 + 2OH^- \rightarrow 2F^- + O_2 + H_2O$.

Sauerstoffdifluorid ist ein gutes Oxidationsmittel, wenn auch *weniger reaktionsfähig* als Fluor. Beim Erwärmen setzt es sich mit zahlreichen *Nichtmetallen* (selbst mit Xenon) und *Metallen* unter Fluorid- und Oxidbildung um. Auch *Nichtmetallverbindungen* werden von OF_2 oxidiert. So explodiert ein Gemisch von H_2O-Dampf und OF_2 bei Zündung ($OF_2 + H_2O \rightarrow O_2 + 2HF + 275.9$ kJ); auch reagiert OF_2 z. B. mit OH^- ($\rightarrow O_2$; s. oben), H_2S ($\rightarrow S_8$, SF_n), N_3^- ($\rightarrow N_2O$, N_2) oder COF_2 in Form seines F^--Addukts OCF_3^- ($\rightarrow F_3COOOCF_3$) bei Raumtemperatur und darunter. Letztere Umsetzungen verlaufen wohl auf dem Wege *assoziativer nucleophiler Substitutionen* am O-Atom von OF_2 (vgl. HOF, S. 465), z. B.:

(i) $F—O—F + OH^- \rightarrow F^- + \{HO—O—F\} \rightarrow FH + O_2 + F^-$. – (ii) $F—O—F + 2\,N_3^- \rightarrow 2\,F^- + \{N_3—O—N_3\} \rightarrow 2\,F^- + 2\,N_2 + N_2O$ (das Sauerstoffdiazid-Intermediat besitzt nach ab-initio Studien C_2-Symmetrie und zerfällt unter Eliminierung von $2\,N_2$ auf dem Wege über cyclisches N_2O (C_{2v}) in lineares N_2O ($C_{\infty v}$) unter Abgabe von ca. 785 kJ/mol). – (iii) $F—O—F + 2\,OCF_3^- \rightarrow F_3CO—O—OCF_3 + 2\,F^-$. Sauerstoffdifluorid stellt demgegenüber kein Reduktionsmittel dar. Selbst Fluor in Anwesenheit von AsF_5 vermag OF_2 nicht zu oxidieren: $O^{II}F_2 + F_2 + AsF_5 \not\rightarrow O^{IV}F_3^+AsF_6^-$. AsF_5 bewirkt statt dessen eine Zersetzung von OF_2 unter Sauerstoffreduktion: $2\,OF_2 + AsF_5 \rightarrow O_2^+AsF_6^- + 1.5\,F_2$.

Das Molekül OF_2 ist wie das Wassermolekül H_2O gewinkelt (vgl. Tab. 46, S. 358); der Bindungswinkel FOF beträgt 103.7°, der FO-Abstand 1.405 Å (ber. für FO-Einfachbindung: 1.41 Å). Die OF-Dissoziationsenergie beträgt 178.5 kJ/mol für die erste und 201.9 kJ/mol für die zweite OF-Bindung von OF_2.

Durch UV-Photolyse von OF_2 in einer N_2-Matrix bei 4 K kann man das **Sauerstofffluorid-Radikal OF** erzeugen ($OF_2 \rightarrow OF + F$), das sich beim Erwärmen zu O_2F_2 dimerisiert. Der OF-Abstand in OF (1.32 Å) spricht wie beim isoelektronischen O_2^--Ion (S. 508) für einen Zwischenzustand zwischen einfacher (ca. 1.40 Å) und doppelter Bindung (ber. 1.20 Å).

Disauerstoffdifluorid O_2F_2. Unterwirft man ein äquimolekulares Gemisch von *Fluor* und *Sauerstoff* in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß bei 10–20 mbar der Einwirkung einer *elektrischen* Hochspannungs-*Glimmentladung*, so scheidet sich an den gekühlten Wänden eine Verbindung der Formel O_2F_2 als *orangegelber* fester Beschlag ab:

$$19.8\,kJ + F_2 + O_2 \rightleftarrows O_2F_2.$$

Die Substanz, die in $CClF_3$ mit gelber Farbe löslich ist, schmilzt bei $-163.5\,^\circ C$ zu einer *orangeroten* Flüssigkeit (Dichte bei $-157\,^\circ C = 1.736\,g/cm^3$) vom (extrapolierten) Siedepunkt $-57\,^\circ C$ (Zers. ab $-95\,^\circ C$ in die Elemente). Das gasförmige, schwach braune Disauerstoffdifluorid zerfällt bei $-160\,^\circ C$ langsam (4% pro Tag), oberhalb $-100\,^\circ C$ rasch in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung in die Elemente (zum Zerfallsmechanismus vgl. S. 386).

O_2F_2 ist ein sehr starkes *Fluorierungs-* und *Oxidationsmittel*. So explodieren Gemische mit Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen schon bei sehr tiefen Temperaturen. Mit elementarem Schwefel tritt selbst bei $-180\,^\circ C$ Explosion ein. Cl_2 wird in ClF und ClF_3 übergeführt, H_2S in SF_6. Mit Fluoridionen-Akzeptoren wie BF_3 oder PF_5 (AsF_5, SbF_5) reagiert O_2F_2 unter Bildung von „*Dioxygenylsalzen*“ ($O_2F_2 + BF_3 \rightarrow O_2BF_4 + \frac{1}{2}F_2$; $O_2F_2 + PF_5 \rightarrow O_2PF_6 + \frac{1}{2}F_2$). Die Salze enthalten das NO-isoelektronische Dioxygenyl-Ion O_2^+ (S. 507). Kohlenmonoxid setzt sich mit O_2F_2 in Gegenwart von Sauerstoff zu *Bis(fluorformyl)trioxid* um, das sich bereits unterhalb Raumtemperatur in Bis(fluorformyl)dioxid zersetzt: $F(O)C—O—O—O—C(O)F \rightarrow F(O)C—O—O—C(O)F + \frac{1}{2}O_2$.

Die Molekülstruktur des O_2F_2 entspricht der des Wasserstoffperoxids (S. 535): die beiden Molekülhälften F—O in F—O—O—F sind um 87.5° gegeneinander verdreht, der FOO-Winkel beträgt 109.5° (Tetraederwinkel), der OO-Abstand ist mit 1.217 Å wesentlich kleiner als im H_2O_2 (1.475 Å) und entspricht dem im molekularen Sauerstoff (1.207 Å), was auf einen Doppelbindungsanteil im Sinne der Mesomerieformel

$$[F—\overset{\oplus}{O}{=}O\ \overset{\ominus}{F} \leftrightarrow F—O—O—F \leftrightarrow \overset{\ominus}{F}\ O{=}\overset{\oplus}{O}—F]$$

hindeutet (O—O-Einfachbindung ca. 1.45, O=O-Doppelbindung ca. 1.20 Å), womit auch der große FO-Abstand von 1.575 Å im Vergleich zu 1.405 Å in F_2O übereinstimmt (F—O-Einfachbindung ca. 1.40 Å). Die OO-Dissoziationsenergie beträgt 432.6 kJ/mol, die OF-Dissoziationsenergie 75 kJ/mol.

Tetrasauerstoffdifluorid O_4F_2 und Disauerstoffmonofluorid O_2F. Das durch Einwirkung einer elektrischen Entladung auf ein O_2/F_2-Gemisch (Molverhältnis 2 : 1) bei $-200\,^\circ C$ und 10 mbar Druck gewinnbare Radikal O_2F dimerisiert sich bei tiefen Temperaturen (unterhalb $-175\,^\circ C$ in zunehmenden Maße) zu O_4F_2 (*dunkelrotbrauner* Festkörper, Smp. $-191\,^\circ C$) und zersetzt sich oberhalb $-185\,^\circ C$ in O_2 und F_2:

$$O_4F_2 \underset{}{\overset{-190\,^\circ C}{\rightleftarrows}} 2\,O_2F \xrightarrow{> -185\,^\circ C} 2\,O_2 + F_2.$$

Tetrasauerstoffdifluorid O_4F_2, das sich aus zwei über eine schwache OO-Bindung verknüpften O_2F-Molekülhälften aufbaut (FOO ··· OOF) sowie O_2F sind stärkere *Fluorierungs-* und *Oxidationsmittel* als O_2F_2. Wie O_2F_2 reagiert auch O_4F_2/O_2F mit Fluoridakzeptoren wie BF_3 leicht zu Salzen mit dem Dioxygenyl-Ion: $O_2F + BF_3 \rightarrow O_2^+BF_4^-$. In wasserfreiem HF(fl) ist Disauerstoffdifluorid O_2F_2 aufgrund geeigneter Solvatation ($O_2F + n\,HF \rightleftarrows O_2^+ + H_nF_{n+1}^-$) bis $-50\,^\circ C$ metastabil. Derartige Lösungen, die sich in einfacher Weise durch Zugabe von Alkalimetallfluoriden zu Lösungen von $O_2^+AsF_6^-$ in fl. HF gewinnen lassen ($O_2^+ + MF \rightarrow O_2F + M^+$), besitzen *stark oxidierende* Eigenschaften und führen etwa Ag(II) in Ag(III), Au(III) in Au(V) oder Ni(II) in Ni(IV) über (Bildung von AgF_4^-, AuF_6^-, NiF_6^{2-}).

Das Disauerstoff-fluorid-Radikal O_2F (isoelektronisch mit Ozonid O_3^-) ist gewinkelt gebaut und weist – analog O_2F_2 (s. oben) – eine starke, kurze OO-Bindung (Abstand: 1.217 Å, Dissoziationsenergie 463 kJ/mol) und eine schwache, lange OF-Bindung (Abstand: 1.575 Å, Dissoziationsenergie: 77 kJ/mol) auf.

5.3 Oxide des Chlors[1, 9, 29]

Chlor bildet Oxide der Zusammensetzung $\mathbf{XO_n}$ ($n = 1–4$) und $\mathbf{X_2O_n}$ ($n = 1–7$), wobei allerdings Cl_2O_5 noch unbekannt ist und ClO, ClO_3, ClO_4 sowie Cl_2O_2 bisher nur in der Gasphase oder Matrix nachgewiesen wurden (vgl. Tab. 54). Neben Cl_2O ist insbesondere das Oxid ClO_2 von größerer Bedeutung.

Dichloroxid Cl_2O

Darstellung. Leitet man Chlor nicht in eine Aufschlämmung von Quecksilberoxid in *Wasser* ($2\,Cl_2 + 3\,HgO + H_2O \rightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HOCl$, S. 466), sondern über festes, feuchtes, frischbereitetes Quecksilberoxid bei 0 °C, oder behandelt man das Quecksilberoxid mit einer CCl_4-Lösung von Chlor, so erhält man statt der Hypochlorigen Säure HOCl ihr Anhydrid Cl_2O:

$$2\,Cl_2 + 3\,HgO \rightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + Cl_2O\,.$$

Auch durch Reaktion von Cl_2 mit feuchtem Na_2CO_3 oder durch Ausschütteln des in wässeriger Lösung mit HOCl im Gleichgewicht stehenden Cl_2O ($2\,HOCl \rightleftarrows Cl_2O + H_2O$) mit CCl_4 lässt sich Cl_2O in Technik und Laboratorium gewinnen.

Eigenschaften. Cl_2O ist ein *gelbbraunes*, unangenehm riechendes Gas, welches sich bei 2.0 °C (Sdp.) zu einer *rotbraunen* Flüssigkeit (Smp. − 120.6 °C) kondensiert und in Wasser gut löslich ist. Beim Verdünnen einer gesättigten wässerigen Lösung (143.6 g Cl_2O pro 100 g Wasser) bildet sich in zunehmendem Ausmaß Hypochlorige Säure ($Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2\,HOCl$; vgl. S. 466). Mit Laugen ergibt das Oxid Hypochlorite. Als endotherme Verbindung (Tab. 54) zerfällt es beim Erhitzen oder beim Zusammenbringen mit brennbaren Substanzen (Schwefel, Phosphor, Ammoniak, organische Verbindungen) *explosionsartig* in seine Elemente. Nur bei Abwesenheit jeder Spur oxidierbarer Substanz lässt es sich unzersetzt destillieren. Das Chlor ist im Dichloroxid der positivere, der Sauerstoff der negativere Partner, weshalb Cl_2O mit Metallchloriden wie $SnCl_4$ (negativ polarisiertes Chlor) gemäß $SnCl_4 + Cl_2O \rightarrow SnOCl_2 + 2\,Cl_2$ reagiert.

Das Cl_2O-Molekül ist wie das H_2O-Molekül gewinkelt (Winkel ClOCl = 110.9°; ClO-Abstand = 1.670 Å, ber. für Cl—O-Einfachbindung 1.65 Å). Die OCl-Dissoziationsenergie beträgt 144 kJ/mol für die erste und 270 kJ/mol für die zweite OCl-Bindung von Cl_2O ($\Delta H_f = +80.4$ kJ/mol).

Man **verwendet** Cl_2O zur Produktion von *Hypochloriten* (insbesondere $Ca(OCl)_2$, als *Bleichmittel* für Textilien und Holzmelasse sowie zur Herstellung chlorierter *organischer Lösungsmittel* sowie von *Chlorisocyanaten*.

Chlordioxid ClO_2

Darstellung. Chlordioxid ClO_2, das in seiner Oxidationsstufe zwischen der Chlorigen Säure und Chlorsäure steht, lässt sich durch *Reduktion der Chlorsäure* gewinnen. Als Reduktionsmittel kann die *Chlorsäure* selbst dienen, die hierbei gemäß der Disproportionierungsgleichung (1) in Perchlorsäure übergeht:

$$2\,HClO_3 \rightleftarrows HClO_2 + HClO_4 \quad (1)$$

$$HClO_2 + HClO_3 \rightleftarrows H_2O + 2\,ClO_2 \quad (2)$$

$$3\,HClO_3 \rightleftarrows 2\,ClO_2 + HClO_4 + H_2O\,. \quad (3)$$

Erforderlich ist dabei, dass das bei der Anhydridbildung (2) entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Man verfährt daher bei der Darstellung so, dass man konzentrierte Schwefel-

säure bei 0 °C auf Kaliumchlorat einwirken lässt; die dabei in Freiheit gesetzte Chlorsäure ($KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HClO_3 + KHSO_4$) disproportioniert sich dann gemäß (1), und die konzentrierte Schwefelsäure bindet das Wasser (2). In der besprochenen Weise dient die Umsetzung (3) u. a. zum *qualitativ-analytischen Nachweis* von Chlorat, dessen Vorliegen indirekt aus der Bildung von ClO_2 bei der Behandlung der Analysensubstanz mit konzentrierter H_2SO_4 folgt (ClO_2 gibt sich seinerseits akustisch zu erkennen, indem es unter den Darstellungsbedingungen nach seiner Bildung explodiert).

Im *Laboratorium* verwendet man zur Überführung von Chlorsäure in ClO_2 allerdings zweckmäßiger feuchte *Oxalsäure* $H_2C_2O_4 = HO_2C—CO_2H$ bei 90 °C als Reduktionsmittel:

$$HClO_3 + H_2C_2O_4 \rightleftarrows HClO_2 + H_2O + 2CO_2 \quad (4)$$
$$HClO_2 + HClO_3 \rightleftarrows H_2O + 2ClO_2 \quad (5)$$
$$2HClO_3 + H_2C_2O_4 \rightleftarrows 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O\,. \quad (6)$$

Dann tritt als Oxidationsprodukt der Oxalsäure Kohlendioxid auf (4), welches das – in reinem Zustande explosive – gasförmige Chlordioxid verdünnt, sodass es gefahrlos zu handhaben ist. In der Praxis verfährt man dabei so, dass man auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Oxalsäure Schwefelsäure einwirken lässt. Sehr reines ClO_2 entsteht darüber hinaus durch Reduktion von *Silberperchlorat mit Chlor* bei 90 °C: $2AgClO_4 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2O_2 + 2AgCl$ bzw. durch Oxidation von *Natriumchlorit mit Chlor*: $2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$.

Technisch benutzt man zur Darstellung von Chlordioxid aus Natriumchlorat *Schwefeldioxid* (Reaktionsmedium: 3–5 molare H_2SO_4) bzw. konzentrierte *Salzsäure* als Reduktionsmittel für *Chlorsäure*:

$$2HClO_3 + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + H_2SO_4\,, \quad (7)$$
$$2HClO_3 + 2HCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O\,. \quad (8)$$

Das Chlordioxid wird entweder an Ort und Stelle verwendet oder in einem Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffperoxid absorbiert ($2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2$) und die Lösung auf Walzentrocknern zu festem Natriumchlorit (S. 469) eingedampft, das beim Ansäuern ($NaClO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HClO_2 + NaHSO_4$) oder bei Einwirkung von Chlor ClO_2 freigibt:

$$5HClO_2 \rightarrow 4ClO_2 + HCl + 2H_2O\,, \quad (9)$$
$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + 2ClO_2\,. \quad (10)$$

Mechanismen. Die Reduktion von Chlorsäure in *stark saurer* Lösung nach (8) erfolgt offensichtlich auf dem Wege über eine nucleophile Substitution von H_2O in protonierter Chlorsäure $H_2OClO_2^+$ durch Chlorid, wobei sich das gebildete instabile Substitutionsprodukt „*Dichlordioxid*" $ClClO_2$ anschließend zu Chlor und Chlordioxid zersetzt:

$$HO—ClO_2 + H^+ \rightleftarrows H_2\overset{+}{O}—ClO_2$$
$$Cl^- + H_2\overset{+}{O}—ClO_2 \rightleftarrows Cl—ClO_2 + H_2O$$
$$Cl—ClO_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2 + ClO_2$$
$$HOClO_2 + H^+ + Cl^- \rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2 + ClO_2 + H_2O\,.$$

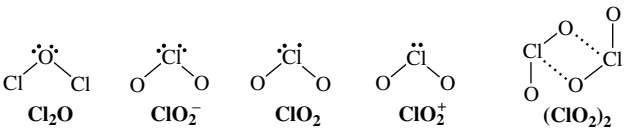
Dass $ClClO_2$ durch Cl^- nicht in Cl_2 und ClO_2^- übergeführt wird, geht auf die kleine Nucleophilität von Cl^- unter den Reaktionsbedingungen und die vergleichsweise hohe Bildungstendenz des Radikals ClO_2 zurück: $Cl^- + Cl—ClO_2 \rightarrow Cl—Cl + ClO_2^-$ langsamer als $2\,Cl—ClO_2 \rightarrow Cl—Cl + 2\,ClO_2$. Im Falle von $BrBrO_2$ und IIO_2 ist umgekehrt die Nucleophilität von Br^- und I^- hoch, die Bildungstendenz von BrO_2 und IO_2 klein, sodass Halogenid die Oxide in letzteren Fällen in Br_2/BrO_2^- und I_2/IO_2^- verwandelt.

Auch bei der Erzeugung von ClO_2 nach (9) stellt das Oxid $ClClO_2$ ein Reaktionszwischenprodukt dar: $HClO_2 + HClO_2 \rightarrow HClO + HClO_3$ (geschwindigkeitsbestimmend); $HClO + HClO_2 \rightarrow ClClO_2 + H_2O$. Analoges gilt für die Bildung von ClO_2 nach (10): $Cl_2 + ClO_2^- \rightarrow ClClO_2 + Cl^-$. In beiden Fällen zersetzt sich entstandenes $ClClO_2$ anschließend wieder gemäß: $2\,ClClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2\,ClO_2$, wobei das Chlor weiterreagiert, z. B.: $Cl_2 + HClO_2 \rightarrow HCl + ClClO_2$.

Physikalische Eigenschaften. Chlordioxid, das erste, vor knapp 200 Jahren bekannt gewordene Halogenoxid, ist ein *gelbrotes*, giftiges Gas (MAK = 0.28 mg/m³ bzw. 0.1 ppm) von scharfem, durchdringendem

Geruch, das sich durch Abkühlung leicht zu einer *rotbraunen* Flüssigkeit (Sdp. 11 °C) und durch noch stärkere Abkühlung zu *orangeroten* Kristallen (Smp. − 59 °C) verdichten lässt (vgl. Tab. 54). Es ist in Wasser gut löslich (besser als Chlor; 20 Raumteile in 1 Raumteil Wasser bei 4 °C ≙ 8 g ClO_2 pro Liter H_2O). Aus der wässerigen, im Dunkeln beständigen und an Licht zersetzlichen (→ $HClO_3$, HCl) *dunkelgrünen* Lösung lassen sich „*Clathrate*" $ClO_2 \cdot 8(\pm 2)H_2O$ gewinnen (S. 530).

Strukturen. Das Radikal ClO_2 ist wie das Cl_2O-, ClO_2^-- bzw. ClO_2^+-Teilchen *gewinkelt* (C_{2v}-Symmetrie) und stellt eines der wenigen Moleküle mit *ungerader Elektronenzahl* ohne Dimerisationsneigung dar (vgl. NO, NO_2). Der Bindungsabstand verringert sich in der Reihe Cl_2O (isoelektronisch mit Cl_2F^+), ClO_2^- (≙ ClF_2^+), ClO_2 (≙ SO_2^-) und ClO_2^+ (≙ SO_2) und entspricht bei Cl_2O einer einfachen bei ClO_2^+ einer doppelten und bei ClO_2^- sowie ClO_2 einem Zwischenzustand zwischen einfacher und doppelter Bindung (ber. für ClO-Einfach- und -Doppelbindung 1.65 und 1.45 Å; bzgl. der ClO-Doppelbindung mit ko- und heterovalenten Bindungsanteilen vgl. S. 153):



	Cl_2O	**ClO_2^-**	**ClO_2**	**ClO_2^+**	**$(ClO_2)_2$**
d	1.696 Å	1.57 Å	1.470 Å	1.408 Å	1.471/1.476/2.708 Å
∢	110.9 °	110.5 °	117.4 °	118.9 °	115.6 ° (**O−Cl−O**), 101.5 ° (**O····Cl−O**)

Der *Bindungswinkel* ist entsprechend der verschieden großen Zahl abstoßender freier Elektronen am Zentralatom (vgl. VSEPR-Modell) in Cl_2O und ClO_2^- (4 freie Elektronen) erwartungsgemäß kleiner als in ClO_2 und ClO_2^+ (3 bzw. 2 freie Elektronen). Der gewinkelte Bau der Teilchen Cl_2O, ClO_2^-, ClO_2, ClO_2^+ mit 20, 20, 19 bzw. 18 Valenzelektronen ergibt sich auch über eine MO-Betrachtung (vgl. S. 357). Aus letzterer folgt zudem die beobachtete ClO-Abstandsverkürzung und OClO-Winkelvergrößerung (Abspaltung von Elektronen aus antibindenden MOs, Annäherung an 16-Elektronenmoleküle AB_2 mit linearem Bau).

Beim Übergang in den festen Zustand *dimerisiert* sich ClO_2 unter Verlust seines Paramagnetismus zu diamagnetischem $(ClO_2)_2$ (lose Verbrückung über zwei O-Brücken; C_{2h}-Symmetrie; vgl. Formelbild). Dimerisierungsgleichgewichte unter Ausbildung einer Element-Element-Bindung wurden auch für die 19 e-Systeme NF_2 und S_3^- aufgefunden; während das 19 e-Teilchen SO_2^- praktisch nur dimer, die Teilchen O_3^- und P_3^{4-} nur monomer sind. ClO_2 lässt sich einerseits als *Chlorosylchlorat* OCl—$OClO_2$ (Chlor(III,V)-oxid) beschreiben, wobei ein exoständiges O-Atom des Chloratteils – bei gleichzeitiger Lockerung der OClO—ClO_2-Bindung – eine Bindungsbeziehung mit dem Cl-Atom der Chlorosylgruppe eingeht. Andererseits sprechen die schwachen Cl···O-Bindungen in $(ClO_2)_2$ für eine $\pi^*\pi^*$-Bindung zwischen den ClO-Gruppen des ClOClO-Vierrings (vgl. hierzu $(I_2)_2^{2+}$ bzw. $(Cl_2)_2^+$, S. 360).

Chemische Eigenschaften. Thermisches und photochemisches Verhalten. Chlordioxid ist entsprechend seinem endothermen Charakter *äußerst explosiv* und zerfällt schon bei gelindem Erwärmen auf über 45 °C, durch Schlag, am Licht oder bei Berührung mit oxidierbaren Stoffen unter „Knall" in Chlor und Sauerstoff (flüssiges ClO_2 explodiert bei − 40 °C). Die ClO-*Dissoziationsenergie* beträgt 273 kJ/mol für die erste und 270 kJ/mol für die zweite ClO-Bindung von ClO_2 ($\Delta H_f = 102.6$ kJ/mol).

$$ClO_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}\,Cl_2 + O_2 + 102.6\,kJ\,.$$

Der *thermische* und *photochemische* Zerfall von ClO_2 wird durch die Dissoziation: 273 kJ + ClO_2 → ClO + O unter Zwischenbildung von Chlormonoxid ClO ausgelöst. Andere Zerfallszwischenprodukte sind ClOO, Cl_2O_3, Cl_2O_4 und Cl_2O_6. Letztere Produkte lassen sich unter geeigneten Bedingungen auch in Substanz fassen (s. u.).

Redox-Verhalten. Die meisten Metalle werden von ClO_2 zu einer Mischung von Oxiden und Chloriden oxidiert. Ebenso wirken die wässerigen Lösungen stark oxidierend (ε_0 für $ClO_2/ClO_2^- = +1.19$ V, für $ClO_2/Cl^- = +1.50$ V). Eine *Reduktion* zu Chloriten beobachtet man etwa mit den Metallen Mg, Zn, Cd, Ni (→ $M(ClO_2)_2$) sowie Al (→ $Al(ClO_2)_3$), eine Reduktion zur Hypochloritstufe mit NO_2 (→ $ClONO_2$). Die *Oxidation* von ClO_2 ist u. a. mit Fluor F_2 (→ $FClO_2$), Ozon O_3 (→ Cl_2O_6) und rauchender Schwefelsäure $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ (→ $[ClO_2^+]_2S_3O_{10}^{2-}$) möglich.

Säure-Base-Verhalten. In *Wasser* tritt allmählich (am Licht rascher) in Umkehrung der Bildungsgleichung (5) Umsetzung zu Chloriger Säure und Chlorsäure ein: $2\,ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$; die Chlorige Säure zersetzt sich dabei schnell weiter, sodass letzten Endes Salzsäure und Chlorsäure als Disproportionierungsprodukte auftreten: $6\,ClO_2 + 3\,H_2O \rightarrow HCl + 5\,HClO_3$. In *alkalischen Lösungen*, die ClO_2 stürmisch zersetzen, bleibt die Stufe der Chlorigen Säure erhalten:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O\,,$$

da die Chlorite beständiger sind als die ihnen zugrunde liegende Säure. Auch die Einwirkung von *Hydrogenperoxid* O_2H^- (statt OH^-) führt zur Disproportionierung von ClO_2: $2\,ClO_2 + 2\,O_2H^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_4^- + H_2O_2$. Gebildetes Peroxochlorat $ClO_4^- = O_2Cl{-}O{-}O^-$ ist jedoch instabil und zerfällt unter O_2-Abgabe in Chlorit ClO_2^-. Insgesamt wird demnach ClO_2 durch alkalisches Wasserstoffperoxid in Chlorit verwandelt (vgl. S. 469). *Ammoniak* (eingesetzt in Form von $NaNH_2$) verwandelt ClO_2 in Tetrachlorkohlenstoff u.a. in ein Amid $ClO_2(NH_2)$ der Chlorsäure (isolierbar als Natriumsalz).

Verwendung. Chlordioxid (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich) dient – gegebenenfalls in Form des stabilen Pyridinaddukts $ClO_2 \cdot py$ – in wässeriger Lösung zu *Bleich-*, *Desinfektions-* und *Chlorierungszwecken*. Anders als bei der Chlorbleiche bzw. der Wasserchlorierung verursacht die ClO_2-Holzmelassenbleichung bzw. ClO_2-Trinkwasserdesinfektion keine Chlorlignin- bzw. Chlorkohlenwasserstoff-Bildung.

Weitere Chloroxide

Dichlormonoxid Cl_2O. Bezüglich des isolierbaren Chloroxids **ClOCl** vergleiche das Unterkapitel 5.3.1. Ein Konstitutionsisomeres hiervon, das Chloroxid **ClClO**, bildet sich möglicherweise intermediär als Folge der Einwirkung von Chlorid auf Chlorit im sauren Milieu ($Cl^- + ClO_2^- + 2\,H^+ \rightarrow ClClO + H_2O$; $Cl^- + ClClO \rightarrow ClCl + ClO^-$; vgl. S. 473).

Chlormonoxid ClO. Das Radikal Chlormonoxid ($\Delta H_f = 101.8$ kJ/mol; $r_{ClO} = 1.569$ Å; $E_{Diss.}$ ca. 270 kJ/mol) bildet sich als Reaktionszwischenprodukt u.a. durch *Photolyse* oder *Mikrowellenentladung* von Cl_2/O_2-Gemischen, beim *thermischen* oder *photochemischen Zerfall* von ClO_2 (s.o.) oder Cl_2O und durch Reaktion von *Chloratomen* mit Cl_2O oder O_3. In der Atmosphäre entsteht ClO durch den Prozess

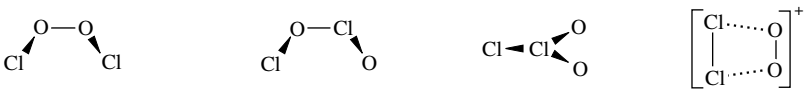
$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

in großer Menge, wobei die benötigten Cl-Atome und O_3-Moleküle ihrerseits in der Luft durch photochemische Reaktionen von Chlorfluorkohlenwasserstoffen (früher aus Spraydosen, Kühlschränken, Lösungsmitteln) mit Sauerstoff erzeugt werden (vgl. S. 516f). Die ClO-Bildung ist in der Atmosphäre unerwünscht, da das Radikal den lebensschützenden Ozonschild der Erde abzubauen vermag (vgl. S. 520).

Dichlordioxid Cl_2O_2. Erzeugtes ClO verschwindet durch *Dimerisierung* zu **Dichlordioxid** (ΔH_f ca. 130 kJ/mol):

$$2\,ClO \rightarrow Cl_2O_2 + 73\,kJ\,,$$

welches u.a. die Struktur eines „*Dichlorperoxids*" besitzt (Formelbild (a); $r_{ClO} = 1.70$ Å; $r_{OO} = 1.43$ Å; $\sphericalangle\,ClOO = 110°$, $\sphericalangle\,ClOOCl = 81°$)



(a) **Cl_2O_2** (b) **Cl_2O_2** (c) **Cl_2O_2** (d) **$Cl_2O_2^+$**

Es zerfällt *thermisch* nach $ClOOCl + M \rightarrow Cl_2 + O_2 + 130$ kJ (M = Stoßpartner) und *photochemisch* nach 80 kJ + $ClOOCl \rightarrow Cl + OOCl$; 33 kJ + $OOCl \rightarrow O_2 + Cl$. Die in der Atmosphäre auf diese Weise gebildeten Chloratome katalysieren den O_3-Zerfall; vgl. Ozonloch, S. 520). Vergleichbaren Energiegehalt wie ClOOCl hat das isomere „*Chlorylchlorid*" $Cl{-}ClO_2$ (Formelbild (c); ΔH_f ca. 135 kJ/mol; $r_{ClCl} = 2.22$ Å, $r_{ClO} = 1.44$ Å, $\sphericalangle\,ClClO/OClO = 103.5/116.0°$), höheren Energiegehalt das „*Chlorchlorit*" $Cl{-}OClO$ (Formelbild (b); ΔH_f ca. 170 kJ/mol). Letzteres Oxid bildet sich möglicherweise ebenfalls durch ClO-Dimerisierung und wandelt sich dann in das Isomer $ClClO_2$ um, welches seinerseits auch aus der Reaktion von Chlorid und Chlorat in saurem Medium hervorgeht ($Cl^- + ClO_3^- + 2\,H^+$

$\rightarrow ClClO_2 + H_2O$; $Cl^- + ClClO_2 \rightarrow ClCl + ClO_2^-$ bzw. $2\,ClClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2\,ClO_2$; vgl. S. 473) bzw. durch Reaktion von $FClO_2$ mit Elementchloriden wie BCl_3, $AlCl_3$ oder von Chloratomen mit ClO_2 gebildet wird. Es zerfällt in der Gasphase *thermisch* nach 2. Reaktionsordnung (!) zu Cl_2 und ClO_2 ($2\,ClClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2\,ClO_2$; $\tau_{1/2}$ ca. 1 Min. bei 25 °C, 4 mbar; $ClClO_2$ ist also in der Stratosphäre metastabil und isomerisiert sich in der Tieftemperaturmatrix *photochemisch* in ClOClO und ClOOCl. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang das *violette* **Dichlordioxid-Kation $Cl_2O_2^+$**. Es entsteht durch Reaktion von Cl_2 mit $O_2^+SbF_6^-$ in fl. HF bzw. HF/SbF_5 bei −78 °C neben Cl_4^+ (S. 445) und lässt sich als Salz $Cl_2O_2^+SbF_6^-$ oder $Cl_2O_2^+Sb_2F_{11}^-$ isolieren. Es ist im Sinne des Formelbildes (d) als $\pi^*\pi^*$-Addukt von Cl_2^+ und $^1O_2$ (Singulett-Sauerstoff, vgl. S. 510) deutbar (Abstände Cl—Cl/Cl—O/O—O im planar-trapezförmigen Ion $Cl_2O_2^+$ (Gegenion SbF_6^-) 1.916/2.425/1.185 Å).

Dichlortrioxid Cl_2O_3 entsteht bei der Tieftemperaturphotolyse von ClO_2 neben Cl_2O_6, Cl_2 und O_2 (siehe Cl_2O_4) auf dem Wege: $ClO + ClO_2 \rightleftarrows Cl_2O_3 + 46$ kJ. Die bei −78 °C metastabile Verbindung zerfällt bei −45 °C (Smp.) langsam, bei 0 °C explosionsartig in die Elemente. Das Oxid ist als *Chlorchlorat* Cl—$OClO_2$ (Chlor(I,V)-oxid) zu beschreiben (Abstände Cl—$OClO_2$/ClO—ClO_2/ClOClO—O = 1.75/1.84/1.42 Å; Winkel Cl—O—ClO_2/ClO—Cl—O/O—Cl—O = 108.1/96.4/114.30°; pyramidales ClO_3).

Chlordioxid ClO_2. Bezüglich des bei Raumtemperatur isolierbaren (*metastabilen*) Chlordioxids **OClO** (vgl. oben, S. 482). Ein Konstitutionsisomeres hiervon, das bei Raumtemperatur nicht isolierbare (*instabile*) Radikal **ClOO** (analog OOF gebaut; $\Delta H_f = +88$ kJ/mol; ClO-Dissoziationsenergie + 33 kJ/mol) bildet sich u. a. durch Photolyse von OClO in einer Tieftemperaturmatrix sowie als kurzlebiges Zwischenprodukt des Zerfalls von Chlormonoxid ClO (s. o.).

Dichlortetraoxid Cl_2O_4 bildet sich bei niedrigen Temperaturen durch photochemische Dimerisierung von ClO_2 in rostfreien Stahlgefäßen sowie durch Chlorierung von Perchlorat mit Chlor-fluorsulfonat:

$$2\,ClO_2 \xrightarrow{h\nu} Cl_2O_4, \quad CsClO_4 + ClOSO_2F \xrightarrow{(-45\,^\circ C)} CsSO_3F + Cl_2O_4\,.$$

Das Oxid, das gemäß der Formulierung Cl—$OClO_3$ ein *Chlorperchlorat* (Chlor(I, VII)-oxid) darstellt, zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam gemäß: $2\,Cl_2O_4 \rightarrow Cl_2 + O_2 + Cl_2O_6$ in Chlor, Sauerstoff und – weiter zerfallendes – Dichlorhexaoxid (möglicher Reaktionsweg: $ClOClO_3 \rightarrow ClO + ClO_3$; $2\,ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$; $2\,ClO_3 \rightarrow Cl_2O_6$).

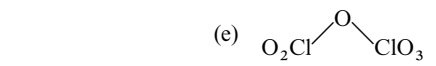
Dichlorpentaoxid Cl_2O_5 ist bisher unbekannt.

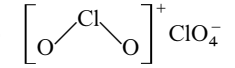
Chlortrioxid ClO_3 (pyramidal) entsteht u. a. (Tab. 54) gemäß $ClOClO_3 \rightarrow ClO + ClO_3$ bei der Vakuum-Blitzpyrolyse bei 400 °C, 10^{-3} mbar und lässt sich durch Abschrecken mit Inertgasen (Verdünnung 1 : 400) in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Es spaltet bei Bestrahlung ($\lambda > 420$ nm) nach $ClO_3 \rightarrow ClO_2 + O$ Sauerstoffatome ab, die in der Ne-Matrix gemäß $ClO_2 + O \rightarrow OClOO \rightarrow ClO + O_2$, in der O_2-Matrix gemäß $O_2 + O \rightarrow O_3$ verschwinden.

Dichlorhexaoxid Cl_2O_6. Darstellung. Cl_2O_6 wird zweckmäßig durch Oxidation von *Chlordioxid* mit sauerstoffverdünntem *Ozon* (äquimolare Mengen; 2 mbar) bei 0 °C unter Nutzung eines Daniell'schen Hahns (s. dort) dargestellt:

$$2\,ClO_2 + 2\,O_3 \rightarrow (2\,ClO_3 + 2\,O_2) \rightarrow Cl_2O_6 + 2\,O_2\,.$$

Eigenschaften. Dichlorhexaoxid stellt eine *schwarzrote*, ölige, stark oxidierend wirkende, diamagnetische, in CCl_4 lösliche Flüssigkeit dar, die bei 3 °C zu *tiefroten* Kristallen erstarrt und bei 203 °C (extrapoliert) unter Bildung eines *rotbraunen* Dampfes siedet. *Gasförmiges* (und wohl auch *flüssiges*) Cl_2O_6 hat die im Formelbild (e) wiedergegebene Struktur eines *Chlorylperchlorats* O_2Cl—$OClO_3$ (Chlor(V,VII)-oxid; C_s-Symmetrie) mit kovalent verknüpften ClO_2^- und ClO_4^--Molekülteilen:

(e) 

(f) 

Es ist bei Raumtemperatur in trockener Glasapparatur kurzlebig ($\tau_{1/2}$ bei 1 mbar ca. 8 min) und zerfällt *thermisch* in Cl_2O_4, ClO_2 und O_2, *photochemisch* ausschließlich in ClO_2 und O_2:

$$Cl_2O_6 \rightarrow Cl_2O_4 + O_2, \quad Cl_2O_6 \rightarrow 2\,ClO_2 + O_2$$

(Zerfallsweg: O_2Cl—O—$ClO_3 \rightarrow$ Cl—O—$ClO_3 + O_2$; O_2Cl—O—$ClO_3 \rightarrow ClO_2 + ClO_4 \rightarrow 2\,ClO_2 + O_2$; keine Dissoziation in $2\,ClO_3$!). Längerlebig als Cl_2O_6-Gas ist *festes* und *flüssiges* Dichlorhexaoxid, das unterhalb −30 °C gefahrlos gelagert werden kann, falls organische Stoffe (z. B. Schliffett), die Cl_2O_6 unter Explosion angreifen, ferngehalten werden. In fester Phase kommt Cl_2O_6 die in Formelbild (f) wiedergegebene Struktur mit isolierten ClO_2^+ und ClO_4^--Ionen zu (CsCl-Struktur; ClO_2^+ ist auch mit

Gegenionen wie BF_4^-, GeF_5^-, $S_3O_{10}^{2-}$ isolierbar; Struktur siehe S. 484. Im Kristall verknüpfen die ClO_4^--Anionen die ClO_2^+-Kationen über schwache O···Cl-Bindungen zu polymeren Zick-Zack-Ketten (ψ-trigonal-bipyramidaler Bau von $O\cdots ClO_2^+\cdots O$).

Ozon O_3 führt Cl_2O_6 bei Raumtemperatur langsam in Cl_2O_7 über: $Cl_2O_6 + O_3 \rightarrow Cl_2O_7 + O_2$. Mit *Wasser* reagiert es als gemischtes Anhydrid:

$$Cl_2O_6 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HClO_4,$$

mit *Alkalilaugen* unter Bildung von Chlorat und Perchlorat, mit *Fluorwasserstoff* teilweise gemäß: $Cl_2O_6 + HF \rightleftarrows FClO_2 + HClO_4$. Es kann zur Darstellung von Perchloraten eingesetzt werden, z. B. $CrO_2Cl_2 + 2\,Cl_2O_6 \rightarrow CrO_2(ClO_4)_2 + Cl_2 + 2\,ClO_2$. *Stickstoffmonoxid* setzt aus Cl_2O_6 Chlordioxid in Freiheit: $NO + Cl_2O_6 \rightarrow ClO_2 + NO^+ClO_4^-$.

Dichlorheptaoxid Cl_2O_7. Darstellung. Cl_2O_7 entsteht als Anhydrid der Perchlorsäure ($2\,HClO_4 \rightleftarrows Cl_2O_7 + H_2O$) bei der vorsichtigen *Entwässerung von Perchlorsäure* mit *Phosphorpentaoxid* ($P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HPO_3$) bei $-10\,^\circ C$:

$$2\,HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow Cl_2O_7 + 2\,HPO_3$$

und kann – sofern gewisse Vorsichtsmaßregeln wegen der explosiven Natur des Oxids ($\Delta H_f = +272$ kJ/mol) beachtet werden – im Vakuum direkt von der polymeren Metaphosphorsäure abdestilliert werden.

Eigenschaften. Dichlorheptaoxid ist eine *farblose*, flüchtige, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt $81.5\,^\circ C$ und Erstarrungspunkt $-91.5\,^\circ C$. Bei Berührung mit einer Flamme oder durch Schlag *explodiert* es heftig. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist Cl_2O_7 aber beständiger (und damit weniger stark oxidierend) als die übrigen Chloroxide; so greift es z. B. Schwefel, Phosphor oder Papier in der Kälte nicht an. Mit *Wasser* bildet es Perchlorsäure, mit Alkalilaugen Perchlorate. Seine Struktur entspricht der Formel $O_3Cl{-}O{-}ClO_3$ (C_2-Symmetrie; äußerer ClO-Abstand = 1.42 Å, innerer ClO-Abstand = 1.72 Å; ClOCl-Winkel = 118.6°). Danach ist das *Chlorylperchlorat* $O_3Cl{-}OClO_3$ isoelektronisch mit dem Disulfat-Ion $S_2O_7^{2-}$. Der *thermische Zerfall* wird durch eine monomolekulare Dissoziation in Chlortrioxid und das Radikal Chlortetraoxid ausgelöst: $135\,kJ + Cl_2O_7 \rightarrow ClO_3 + ClO_4$.

Chlortetraoxid ClO_4. Vgl. hierzu das auf S. 479 Besprochene.

5.4 Oxide des Broms[1, 29]

Brom bildet die Oxide $\mathbf{Br_2O_n}$ ($n = 1, 3, 5$; vgl. Tab. 54). BrO_2 lässt sich – anders als ClO_2 (S. 482) – nicht in Substanz isolieren, sondern nur als reaktive Zwischenstufe nachweisen (vgl. Tab. 54).

Dibromoxid Br_2O. Darstellung. Das Oxid Br_2O entsteht analog Cl_2O (S. 482) bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxid:

$$2\,Br_2 + 3\,HgO \rightarrow HgBr_2 \cdot 2\,HgO + Br_2O\,.$$

Verfährt man hierbei so, dass man Bromdampf über erwärmtes Quecksilberoxid leitet, so erhält man ein zur Hauptsache aus Brom und nur zu wenigen Prozenten des Bromgehalts aus Dibromoxid bestehendes Gasgemisch. Der Gehalt des Reaktionsprodukts an Dibromoxid lässt sich auf über 40 % des Bromgehalts steigern, wenn man die Umsetzung von Brom und Quecksilberoxid in *Tetrachlorkohlenstoff* vornimmt. Am besten wird Br_2O durch elektrische Durchladung eines 1 : 5 Gemischs aus Br_2/O_2, Auskondensieren der gebildeten Produkte bei $-196\,^\circ C$ und Abpumpen der leichter flüchtigen Produkte bei $-60\,^\circ C$ im Vakuum oder durch Hydrolyse von $BrOTeF_5$ gewonnen. Eigenschaften. Dibromoxid ist nur bei tiefen Temperaturen beständig. Es stellt bei diesen Temperaturen einen *dunkelbraunen*, festen, nadelförmig kristallisierenden, im Hochvakuum sublimierbaren Stoff von stechendem, chlorkalkähnlichem Geruch dar (gewinkeltes Molekül; C_{2v}-Symmetrie; BrO-Abstand 1.838 Å, BrOBr-Winkel 112.3° im Gas). Beim Erwärmen auf über $-40\,^\circ C$ beginnt es zu zerfallen. Beim Schmelzpunkt ($-17.5\,^\circ C$) ist die Zersetzung schon recht lebhaft. Sie führt zu Brom und Sauerstoff ($Br_2O \rightarrow Br_2 + ½\,O_2 +$ ca. 110 kJ), sodass die zunächst schwarzbraune Flüssigkeit bald die rotbraune Farbe des flüssigen Broms annimmt. In reinem Tetrachlorkohlenstoff löst sich Dibromoxid mit *moosgrüner* Farbe. Beim Schütteln dieser Lösung mit Natronlauge entsteht Hypobromit (das sich leicht zu Br^- und BrO_3^- disproportioniert):

$$Br_2O + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaOBr + H_2O\,.$$

Br_2O ist also das Anhydrid der Hypobromigen Säure. Aus Iodiden setzt Br_2O Iod in Freiheit, welches von Br_2O seinerseits zu I_2O_5 oxidiert wird.

Dibromtrioxid Br_2O_3 und -pentaoxid Br_2O_5. Darstellung. Durch Ozonisierung einer Lösung von *Brom* in $CFCl_3$ bei $-78\,^\circ C$ erhält man einen *zitronengelben* Feststoff, der sich durch Methylenchlorid in CH_2Cl_2-lösliches Br_2O_3 (*orangefarbene* Lösung) und CH_2Cl_2-unlösliches *farbloses* Br_2O_5 trennen lässt (entsteht bei langer Ozonisierung ausschließlich). Eigenschaften. Aus der CH_2Cl_2-Lösung kristallisiert **Br_2O_3** bei $-90\,^\circ C$ in *orangefarbenen* Nadeln aus, die sich ab $-40\,^\circ C$ (auf dem Wege über Br_2O?) in Br_2 und O_2 zersetzen. Br_2O_3 kommt die Struktur eines *Brombromats* Br—$OBrO_2$ zu (Brom(I,V)-oxid; gewinkelte BrOBr-Gruppe: 111.2°; Br—$OBrO_2$-Abstand 1.85 Å; pyramidale BrO_3-Gruppe mit Br an der Pyramidenspitze: BrO-Abstände 2×1.61, 1×1.85 Å; OBrO-Winkel rund 105°; *syn*-Konformation); die Moleküle bilden in fester Phase polymere Zick-Zack-Ketten $\cdots O_2BrOBr\cdots O_2BrOBr\cdots$ mit langen Br···O-Bindungen (2.54 Å), welche über lange Br···Br-Bindungen (2.99 Å) mit isolierten Br_2O_3-Baueinheiten verknüpft sind. Das Oxid disproportioniert sich in Laugen (auf dem Wege über BrO^- und BrO_3^-) zu Br^- und BrO_3^- und reagiert mit Fluor u.a. zu $FBrO_2$. Das CH_2Cl_2-unlösliche Oxid **Br_2O_5** lässt sich aus Propionitril in *farblosen* Kristallen auskristallisieren, die bei ca. $-20\,^\circ C$ unter Zersetzung schmelzen. Es hat als Anhydrid der Bromsäure $HBrO_3$ die Struktur eines *Bromylbromats* O_2Br—$OBrO_2$, dessen terminale O-Atome auf Deckung stehen (gewinkelte BrOBr-Gruppe: 121.2°; pyramidale BrO_3-Gruppe mit Br an der Pyramidenspitze: BrO-Abstände 2×1.61, 1×1.89 Å; OBrO- Winkel 94/103/109°; vgl. Formel (a) für I_2O_5 mit Br anstelle I).

5.5 Oxide des Iods[1, 29]

Iod bildet Oxide der Zusammensetzung **IO_n** ($n = 1-3$; vgl. Tab. 54) und **X_2O_n** ($n = 4-6$) sowie das Oxid **I_4O_9** ($\triangleq I_2O_{4.5}$). Von größerer Bedeutung ist nur Diiodpentaoxid I_2O_5.

Diiodpentaoxid I_2O_5. Darstellung. Zum Unterschied von der Chlorsäure und Bromsäure lässt sich *Iodsäure* durch *Erwärmen* auf 200 °C auf dem Wege über „HI_3O_8“ in ihr *Anhydrid* überführen, welches seinerseits mit *Wasser* auf dem Wege über „HI_3O_8“ Iodsäure zurückbildet (handelsübliches „I_2O_5“ besteht meist aus HI_3O_8, einem *Cokondensat* $HIO_3\cdot I_2O_5$ aus HIO_3 und I_2O_5):

$$3\,HIO_3 \underset{+H_2O}{\overset{200\,^\circ C,\ -H_2O}{\rightleftharpoons}} HIO_3\cdot I_2O_5 \underset{+\frac{1}{2}H_2O}{\overset{200\,^\circ C,\ -\frac{1}{2}H_2O}{\rightleftharpoons}} 1\tfrac{1}{2}I_2O_5\,. \qquad (1)$$

Das so entstehende „*Diiodpentaoxid*“ I_2O_5 stellt ein *weißes* kristallines Pulver dar, das als exotherme Verbindung erst beim Schmelzpunkt in die Elemente *zerfällt*, aus denen es umgekehrt in einer Glimmentladung gewonnen werden kann:

$$158.2\,kJ + I_2O_5 \underset{\text{Glimmentladung}}{\overset{\approx 300\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} I_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2\,.$$

Eigenschaften. Von flüssigem *Schwefetrioxid* wird I_2O_5 bei 100 °C unter Entzug von O^{2-} gemäß (2) in *farbloses Iodyldisulfat* $(IO_2)_2S_2O_7$ übergeführt (auch aus HIO_3 in 20%igem Oleum bei 195 °C zugänglich), von Iod in *konzentrierter Schwefelsäure* gemäß (3) zu *farblosem Bis(iodosyl)sulfat* $(IO)_2SO_4$ reduziert und in *wasserfreier Phosphorsäure* bei 310–330 °C in ein Produkt umgewandelt, das nach Zugabe von konz. H_2SO_4 zum Reaktionsgemisch die *leuchtend gelbe* Verbindung $(I_3O_6)HSO_4$ liefert (anstelle des Anhydrids I_2O_5 setzt man die Säure H_5IO_6 ein). Mit *Kohlenmonoxid* reagiert I_2O_5 bei 170 °C quantitativ gemäß (4) zu *Kohlendioxid* und *Iod*, was zur *iodometrischen Bestimmung* von CO durch Titration des gebildeten Iods herangezogen wird.

$$I_2O_5 + 2\,SO_3 \rightarrow (IO_2)_2S_2O_7 \qquad (2)$$

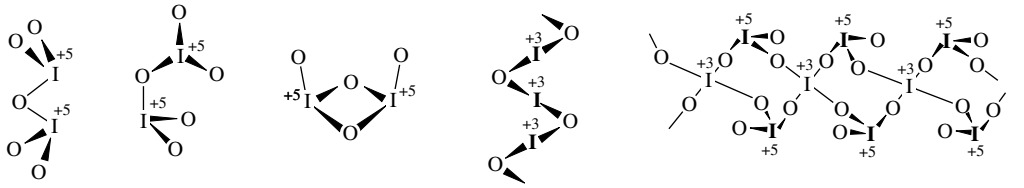
$$3\,I_2O_5 + 2\,I_2 + 5\,H_2SO_4 \rightarrow 5\,(IO)_2SO_4 + 5\,H_2O \qquad (3)$$

$$I_2O_5 + 5\,CO \rightarrow I_2 + 5\,CO_2 \qquad (4)$$

Strukturen. Diiodpentaoxid **I_2O_5** hat in der gemäß (1) gebildeten Verbindung $HIO_3\times I_2O_5$ die im Formelbild (a) wiedergegebene Struktur (terminale O-Atome auf Deckung = ekliptische oder synperiplanare Konformation, vgl. S. 478; Abstände $IO_{exo}/IO_{endo} = 1.78/1.95$ Å; Winkel $O_{exo}IO_{exo}/O_{exo}IO_{endo}/IOI = 95–100°/93–102°/139°$). Reines I_2O_5 weist die Struktur (b) auf (terminale O-Atome auf Lücke = staggered oder synclinale Konformation; Abstände $IO_{exo}/IO_{endo} = 1.80/1.96$ Å; Winkel $O_{exo}IO_{exo}/O_{exo}IO_{endo}/IOI = 96–98°/88–97°/126°$). Die IO_3-Gruppen weisen pyramidalen Bau auf (I an der Pyramidenspitze). Im Kristall sind die I_2O_5-Moleküle durch schwache I···O-Bindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk so verbrückt, dass jedes I-Atom verzerrt pseudo-oktaedrisch von einem freien Elektronenpaar und

fünf O-Atomen umgeben ist. In kristallinem $HIO_3 \times I_2O_5$ weisen die I-Atome von I_2O_5 eine verzerrt-oktaedrische Koordination von sechs O-Atomen auf.

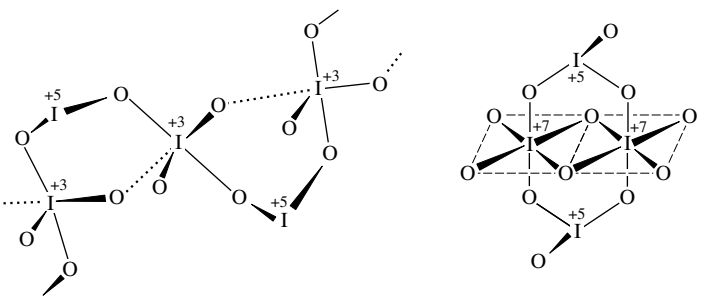
Im Bis(iodosyl)disulfat **$(IO_2)_2S_2O_7$** sind die Iodyl-Kationen IO_2^+ im Sinne des Formelbildes (c) zu Dimeren $I_2O_4^{2+}$ mit planaren, viergliedrigen IOIO-Ringen verbrückt, wobei die beiden terminalen O-Atome *cis*-ständig oberhalb einer Ringseite lokalisiert sind (Abstände $IO_{exo}/IO_{endo} = 1.75/1.90$ bzw. 2.00 Å; Winkel $O_{exo}IO_{endo}/O_{endo}IO_{endo}/IOI = 97–99/77/102°$). Die $S_2O_7^{2-}$-Gruppen verknüpfen die $I_2O_4^{2+}$-Gruppen im Kristall zu eindimensional unendlichen Ketten, wobei die trigonal-pyramidalen IO_3-Einheiten in $I_2O_4^{2+}$ dann pseudo-trigonal-bipyramidalstrukturiert vorliegen. Im Bis(iodosyl)sulfat **$(IO)_2SO_4$** liegt das Iodosyl-Kation IO^+ im Sinne des Formelbildes (d) polymerisiert in Form von Spiralketten —O—I—O—I—O—I— vor (IO-Abstand 1.97 Å; Winkel OIO/IOI = 95.2/127.1°). Die SO_4^{2-}-Ionen verknüpfen die $[IO^+]_x$-Ketten zu zweidimensionalen Schichten, worin die I-Atome quadratisch-planar von vier O-Atomen umgeben sind. Auch das Isopolykation $I_3O_6^+$ in der Verbindung **$(I_3O_6)HSO_4$** ist im Sinne des Formelbildes (e) polymer. $[I_3O_6^+]_x$ ist hiernach an doppelt so vielen pyramidalen I^VO_3- wie quadratisch-planaren $I^{III}O_4$-Einheiten aufgebaut. Die Koordination von Iod der I^VO_3-Gruppen wird durch drei schwächere Bindungen zu O-Atomen aus den $I_3O_6^+$-Ketten bzw. HSO_4^--Ionen auf sechs erhöht (verzerrt-oktaedrische Umgebung).



(a) **I_2O_5** (b) **I_2O_5** (c) **$I_2O_4^{2+}$** (d) **$[IO^+]_n$** (e) **$[I_3O_6^+]_n$**

Diiodtetraoxid I_2O_4. Das Oxid I_2O_4 entsteht z. B. bei mehrtägiger Einwirkung von heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Iodsäure ($3\,HIO_3 \rightarrow I_2O_4 + HIO_4 + H_2O$) als *gelbes*, körniges Pulver. Beim *Erhitzen* disproportioniert es oberhalb 85 °C gemäß: $5\,I_2O_4 \rightarrow 4\,I_2O_5 + I_2$ (umgekehrt bildet es sich aus I_2O_5 und I_2 in konz. H_2SO_4 auf dem Wege über $(IO)_2SO_4$ (vgl. Gl. (3)) gemäß: $4\,(IO)_2SO_4 + 4\,H_2O \rightarrow I_2O_4 + I_2 + 4\,H_2SO_4$). In heißem Wasser löst es sich unter Bildung von Iodat und Iodid. Strukturell stellt I_2O_4 ein *Iodyliodit* O_2I—OIO (Iod(V,III)-oxid) dar mit gewinkelten I^VO_2-Einheiten (IO-Abstände 1.80 und 1.85 Å; OIO-Winkel 97°) und gewinkelten $I^{III}O_2$-Einheiten (IO-Abstände 1.93 Å, OIO-Winkel 95.8°). Beide Einheiten sind über I—O—I-Brücken im Sinne der Formulierung (f) zu polymeren Zick-Zack-Ketten $(I_2O_4)_x$ verknüpft mit gewinkelten I^VO_2- und tetraedischen $I^{III}O_4$-Gruppen, wobei die Koordinationszahl des I^{III}-Atoms durch einen schwachen intermolekularen Kontakt zu einem O-Atom noch um eins erhöht wird.

Diiodhexaoxid I_2O_6. Im Unterschied zu Perchlorsäure lässt sich Periodsäure nicht in ein Anhydrid (Diiodheptaoxid I_2O_7), sondern nur in Diiodhexaoxid I_2O_6 verwandeln. Letzteres wird als *blassgelber* Festkörper bei der – unter Zersetzung erfolgenden – Entwässerung eines Gemischs von H_5IO_6 in konz. H_2SO_4 erhalten. Auch bei der Entwässerung eines Gemischs von HIO_3 und H_5IO_6 mit 95%iger H_2SO_4 sowie bei der thermischen Zersetzung von HIO_4 bei 117 °C im Vakuum entsteht I_2O_6 ($HIO_3 + H_5IO_6 \rightarrow I_2O_6 + 3\,H_2O$; $2\,HIO_4 \rightarrow I_2O_6 + H_2O + ½\,O_2$). I_2O_6 ist unter Feuchtigkeitsausschluss unbegrenzt haltbar und bis über 100 °C stabil. Bei 150 °C *zerfällt* es gemäß: $I_2O_6 \rightarrow I_2O_5 + ½\,O_2$. In *Wasser* löst es sich unter Wärmeentwicklung und Bildung von HIO_3 und H_5IO_6. Struktur. I_2O_6 stellt ein Iod(V,VII)-oxid dar und liegt im Kristall als Dimer I_4O_{12} vor, welches im Sinne der Formulierung (g) aus zwei kantenverknüpften $I^{VII}O_6$-Oktaedern aufgebaut ist, welche mit ihren axialen O-Atomen gemeinsame Ecken mit den O-Atomen von zwei I^VO_3-Einheiten bilden. Jedes I_4O_{12}-Molekül ist über schwächere I···O-Bindungen mit jeweils vier I_4O_{12}-Molekülen so verknüpft, dass $(I_4O_{12})_n$-Schichten entstehen.



(f) **I_2O_4** (g) **I_2O_6**

Tab. 55 Fluoridoxide der Halogene[a].

X	Von HXO_3 abgeleitete Fluoridoxide		Von HXO_4 abgeleitete Fluoridoxide		
	XO_2F	XOF_3	XO_3F	XO_2F_3	XOF_5
Cl	**ClO_2F** *Farbloses* Gas Smp. $-115\,^\circ C$ Sdp. $-6\,^\circ C$ Zers. $>250\,^\circ C$	**$ClOF_3$** *Farbloses* Fl. Smp. $-42\,^\circ C$ Sdp. $+27\,^\circ C$ Zers. $>300\,^\circ C$ $\Delta H_f = -148$ kJ	**ClO_3F**[b] *Farbloses* Gas Smp. $-146.49\,^\circ C$ Sdp. $-46.67\,^\circ C$ Zers. $>300\,^\circ C$ $\Delta H_f = -23.9$ kJ	**ClO_2F_3** *Farbloses* Gas Smp. $-81.2\,^\circ C$ Sdp. $-21.6\,^\circ C$	–
Br	**BrO_2F** *Farblose* Fl. Smp. $-9\,^\circ C$ Zers. $>55\,^\circ C$	**$BrOF_3$** *Farblose* Fl. Smp. $-5\,^\circ C$ bis Zers. ca. $20\,^\circ C$	**BrO_3F** *Farblose* Gas Smp. $-110\,^\circ C$ Zers. ca. $20\,^\circ C$	–	–
I	**$(IO_2F)_n$** *Farblose* Krist. Smp. $>200\,^\circ C$ Zers. $>200\,^\circ C$	**IOF_3** *Farblose* Nadeln Zers. $>110\,^\circ C$	**IO_3F** *Farblose* Krist. Zers. $>100\,^\circ C$	**$(IO_2F_3)_n$** *Gelbe* Subst. Smp. $41\,^\circ C$	**IOF_5**[b] *Farblose* Fl. Smp. $4.5\,^\circ C$

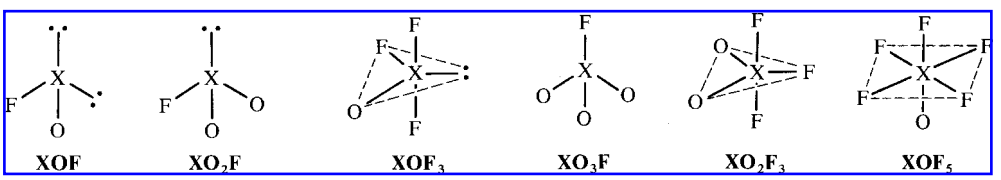
a) Man kennt auch instabile, von HXO_2 abgeleitete Fluoridoxide XOF (X = Cl, Br)[b]. – **b)** Es existieren auch Hypofluorite Cl(OF), ClO_2(OF), *cis*- und *trans*-IOF_4(OF).

Tetraiodnonaoxid I_4O_9 kann durch Einwirkung von Ozon auf Iod in CCl_4 bei $-78\,^\circ C$ in quantitativer Ausbeute als *hellgelber*, hygroskopischer Festkörper gewonnen werden und zerfällt beim Erhitzen auf über $75\,^\circ C$ gemäß $2\,I_4O_9 \rightarrow 3\,I_2O_5 + I_2 + 1\,½\,O_2$. Die Verbindung ist ähnlich wie I_2O_4 als Iod(III,V)-oxid aufzufassen und reagiert mit Alkalilauge unter Bildung von Iodat und Iodid: $3\,I_4O_9 + 12\,OH^- \rightarrow I^- + 11\,IO_3^- + 6\,H_2O$. Strukturell könnte I_4O_9 ein Iodat $I_3O_6^+IO_3^-$ darstellen (s. oben).

5.6 Fluoridoxide des Chlors, Broms und Iods[29]

Systematik. Von den Halogenigen, Halogen- und Perhalogen-Säuren HOXO, $HOXO_2$ und $HOXO_3$ (X = Cl, Br, I) leiten sich durch Austausch der OH-Gruppe gegen F Fluorderivate des Typs FXO, FXO_2 und FXO_3 ab (formal Kombinationen der Radikale F mit XO, XO_2 und XO_3, vgl. S. 478). Da in ihnen F der elektronegative, XO_n der elektropositive Molekülteil darstellt, formuliert man die Verbindungen zweckmäßigerweise wie folgt: **XOF**, **XO_2F** und **XO_3F**. Eine weitere Substitution von zweiwertigen O-Atomen gegen zwei einwertige F-Atome führt ausgehend von XO_2F zu Fluoridoxiden des Typs **XOF_3**, ausgehend von XO_3F zu Fluoridoxiden des Typs **XO_2F_3** sowie **XOF_5** (bei weiterem Ersatz von O gegen F erhält man die bereits auf S. 459 behandelten Halogenfluoride XF_5 und XF_7). Die bisher bekannten Fluoridoxide der Halogene sind in Tab. 55 zusammengestellt.

Unter den in Tab. 55 wiedergegebenen Verbindungen sind die *Halogenosylfluoride* XOF im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) gewinkelt (C_s-Symmetrie), die *Halogenylfluoride* XO_2F pyramidal (C_s; IO_2F ist polymer), die *Perhalogenylfluoride* XO_3F tetraedrisch (C_{3v}), die *Halogenosyltrifluoride* XOF_3 wippenförmig (C_s), die *Halogenyldifluoride* XO_2F_3 trigonal-bipyramidal (C_{2v}; IO_2F_3 ist über O-Brücken dimer) und die *Halogenosylpentafluoride* XOF_5 oktaedrisch (C_{4v}) gebaut (vgl. Formelbilder). Die Fluoridoxide neigen zur Abgabe eines Fluorids an Akzeptoren wie BF_3, SnF_4, AsF_5, SbF_5: Bildung von XO^+ (im Falle IO^+ polymer), XO_2^+ (gewinkelt, im Falle IO_2^+ polymer), XO_3^+ ? (planar). Andererseits vermögen die Fluoridoxide Fluorid von Donatoren wie KF oder BaF_2 aufzunehmen: Bildung von $XO_2F_2^-$ (wippenförmig), XOF_4^- (quadratisch-pyramidal), $XO_2F_4^-$ (oktaedrisch).



Chlorosylfluorid ClOF bildet sich durch teilweise Hydrolyse gemäß $ClF_3 + H_2O \rightarrow ClOF + 2\,HF$ in verdünnter Gasphase als thermolabile, zu ClF und ClO_2F disproportionierende Verbindung ($\tau_{1/2}$ bei 100 Pa ca. 3 min). Es ist thermodynamisch stabiler als das isomere Hypofluorid Cl(OF). **Bromosylfluorid BrOF** ist instabiler als ClOF und ließ sich bisher nur in der Inertgasmatrix bei tiefen Temperaturen nachweisen.

Chlorylfluorid ClO_2F (isoelektronisch mit PF_3 und SOF_2) kann als Derivat der Chlorsäure aus Kaliumchlorat mit ClF_3 (O/F-Austausch) sowie besonders einfach durch Fluorierung von ClO_2 mittels AgF_2 (oder BrF_3) als *farbloses*, hydrolyseempfindliches Gas gewonnen werden:

$$6\,KClO_3 + 4\,ClF_3 \rightarrow 6\,ClO_2F + 6\,KF + 2\,Cl_2 + 3\,O_2 \quad \text{bzw.} \quad ClO_2 + AgF_2 \rightarrow ClO_2F + AgF.$$

Es ist in flüssiger Phase zum Teil gemäß $2\,ClO_2F \rightarrow ClO_2^+ + ClO_2F_2^-$ dissoziiert und lässt sich von PtF_6 oxidieren: $2\,ClO_2F + 2\,PtF_6 \rightarrow ClO_2^+PtF_6^- + ClO_2F_2^+PtF_6^-$. **Bromylfluorid BrO_2F**, ein Derivat der Bromsäure, entsteht aus Kaliumbromat mit BrF_5 bei $-50\,^\circ C$ (BrF_5 als Lösungsmittel, Spuren von HF als Katalysator) als *farblose*, oberhalb 55 °C in BrF_3, Br_2 und O_2 zerfallende Flüssigkeit:

$$KBrO_3 + BrF_5 \rightarrow BrO_2F + K[BrOF_4]\ (\xrightarrow{KBrO_3} 2\,K[BrO_2F_2])\,.$$

Iodylfluorid IO_2F lässt sich durch Auflösen des Anhydrids der Iodsäure, I_2O_5, in wasserfreier Flusssäure als polymerer Feststoff gewinnen:

$$I_2O_5 + HF \rightarrow IO_2F + HIO_3\,.$$

Chlorosyltrifluorid $ClOF_3$ (isoelektronisch mit SF_4) kann durch Fluorierung von Cl_2O bzw. $ClONO_2$ bei $-78\,^\circ C$ als *farblose*, bei Raumtemperatur flüssige, mit Glas und Quarz reagierende und stark oxidierend wirkende Substanz gewonnen werden. **Bromosyltrifluorid $BrOF_3$** entsteht als Fluorokomplex $BrOF_4^-$ gemäß $KBrO_3 + KBrF_6 \rightarrow K[BrO_2F_2] + K[BrOF_4]$ ($K[BrOF_4]$ lässt sich mit Acetonitril von $K[BrO_2F_2]$ weglösen) und lässt sich hieraus durch HF (wasserfrei) bei $-78\,^\circ C$ in Freiheit setzen: $K[BrOF_4] + HF \rightarrow BrOF_3 + K[HF_2]$. **Iodosyltrifluorid IOF_3** entsteht bei der Umsetzung von I_2O_5 mit IF_5.

Perchlorylfluorid ClO_3F (isoelektronisch mit ClO_4^-) bildet sich u. a. durch Fluorierung von $KClO_3$ mit elementarem F_2 bei $-20\,^\circ C$ in SbF_5 bzw. durch Fluoridierung von $KClO_4$ mit HSO_3F:

$$KClO_3 + F_2 \rightarrow KF + ClO_3F \quad \text{bzw.} \quad KClO_4 + HSO_3F \rightarrow ClO_3F + KHSO_4$$

als *farbloses*, stark oxidierend wirkendes, hydrolysebeständiges, giftiges, bis über 400 °C beständiges Gas und wird wie SF_6 als Isolator in Hochspannungsanlagen eingesetzt. Mit Ammoniak reagiert ClO_3F unter Bildung eines „*Perchlorylamids*“ $ClO_3(NH_2)$:

$$ClO_3F + NH_3 \rightarrow ClO_3(NH_2) + HF\,,$$

dessen Wasserstoffatome acid sind und sich durch Metallionen ersetzen lassen, z. B.: $K[ClO_3(NH)]$ und $K_2[ClO_3N]$ (*farblose*, bis 300 °C stabile, auf Stoß explodierende Substanz). Die so entstehenden Salze leiten sich von den Perchloraten ClO_4^- durch Austausch eines zweiwertigen O-Atoms gegen eine isoelektronische NH-Gruppe bzw. ein isoelektronisches N^--Anion ab. Das bei $-80\,^\circ C$ und in der Gasphase haltbare, hydrolyseempfindliche **Perbromylfluorid BrO_3F** wird bei der Reaktion von $KBrO_4$ und SbF_5 in Gegenwart von HF, das beständigere **Periodylfluorid IO_3F** bei der Fluorierung von KIO_4 in flüssigem HF erhalten:

$$KBrO_4 + SbF_5 \rightarrow BrO_3F + K[SbOF_4] \quad \text{bzw.} \quad KIO_4 + F_2 \rightarrow IO_3F + KF + \tfrac{1}{2}O_2\,.$$

Letzteres zerfällt bei 100 °C in IO_2F und O_2.

Chloryltrifluorid ClO_2F_3 ist auf dem Wege $[ClO_2F_2]PtF_6 + NOF \rightarrow ClO_2F_3 + [NO]PtF_6$ zugänglich. **Iodyltrifluorid $(IO_2F_3)_2$** entsteht bei der Behandlung von $Ba_3H_4(IO_6)_2$ in SO_3-haltiger Fluorsulfonsäure als sublimierbarer Festkörper (oberhalb 100 °C monomer). IF_7 setzt sich mit Wasser bzw. mit SiO_2 (100 °C) zu *farblosem*, flüssigem, relativ hydrolysebeständigem **Iodosylpentafluorid IOF_5** um, das mit F^- in Acetonitril den Fluorokomplex IOF_6^- (pentagonal-bipyramidal mit axialem Sauerstoff; C_{5v}-Symmetrie) bildet. Das gemäß $IO_4^- + 4\,HF \rightleftarrows IO_2F_4^- + 2\,H_2O$ gewinnbare oktaedrische **Tetrafluorodioxidoiod(VII)-Ion $IO_2F_4^-$** leitet sich von IOF_5 durch Ersatz eines zu Sauerstoff *cis*- oder *trans-ständigen* Fluorids durch Oxid ab: *cis*-$IO_2F_4^-$ (Symmetrie C_{2v}), *trans*-$IO_2F_4^-$ (D_{4h}). Mit HF lassen sich die zugrundeliegenden Säuren *cis*- und *trans*-$HOIOF_4$ in Freiheit setzen. NF_4^+ führt die Ionen in *cis*- und *trans*-$IOF_4(OF)$ (*blassgelb*; 2:1 Isomerengemisch: Smp. $-33\,^\circ C$, Sdp. 28 °C; Zerfall bei 120 °C in IOF_5 und ½ O_2), $Cl(OSO_2F)$ in *cis*- und *trans*-$IOF_4(OCl)$ über.

6 Verbindungen der Halogene (Überblick)

Nachfolgend werden Verbindungen E_mX_n der Elemente E mit Halogenen X zusammenfassend besprochen. Bezüglich Einzelheiten der Halogenverbindungen mit Wasserstoff, Halogenen, Sauerstoff bzw. mit anderen Elementen vgl. das vorstehend in den Unterkapiteln 2–5 bzw. das nachstehend im Zusammenhang mit den betreffenden Elementen diskutierte.

6.1 Grundlagen

6.1.1 Systematik

Abgesehen von He, Ne und Ar bilden Fluor und Chlor *mit jedem Element*, die übrigen Halogene mit *fast allen Elementen* mindestens eine, meist aber mehrere isolierbare Halogenverbindungen der in Tab. 56 aufgeführten **Summenformeln**. In den betreffenden Elementhalogeniden stellt das *Halogen* X in der Regel den *elektronegativen*, das *Element* E den *elektropositiven* Verbindungspartner dar (abnehmende Elektronegativität in Richtung F > O > N > Cl > Br > C > S, Se > I). Dabei existieren von den einzelnen Halogenen einerseits nicht alle in Tab. 56 aufgeführten Formelmöglichkeiten, andererseits – bei Vorliegen von Elementclustern – Halogenide E_mX_n anderer Zusammensetzung. Insgesamt kennt man einschließlich der teilhydrierten Halogenide $H_pE_mX_{n-p}$ von jedem Halogen mehr Verbindungen als vom Wasserstoff (vgl. S. 276). Der *Unterschied* der **Oxidationsstufen** der Elemente E, in clusterfreien Halogeniden beträgt im Falle der Hauptgruppenelemente ± 2, im Falle der Nebengruppenelemente ± 1 (Tab. 56). Die *höchsten Oxidationsstufen* der Elemente werden mit *Fluor* als Bindungspartner erreicht. Doch selbst dieses Halogen vermag – anders als Sauerstoff – Elemente der VIII. Gruppe nicht in die achtwertige Stufe (*Octafluoride*) überzuführen. So kennt man kein XeF_8 (aber XeO_4), kein OsF_8 (aber OsO_4 bzw. RuO_4), kein PuF_8 (auch kein PuO_4, sondern nur Pu_2O_7). Die Frage, ob Eka-Osmium („Hassium", Element 108) ein Octafluorid HsF_8 bildet (HsO_4 ist bekannt) muss noch beantwortet werden.

Bezüglich der erreichbaren *Maximalwertigkeiten der Elemente* in Halogeniden EX_n gilt Folgendes: (i) In Richtung *Fluoride > Chloride > Bromide > Iodide* sinkt die Tendenz zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen (z. B. PbF_4, $PbCl_4$ darstellbar, $PbBr_4$, PbI_4 nicht isolierbar). – (ii) Innerhalb der *Element-Perioden* durchlaufen die mit Halogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufen der Elemente sowohl im Haupt- als auch im Nebensystem *Maxima* (z. B. TeF_6, IF_7, XeF_6; $SiCl_4$, PCl_5, SCl_4; $SbBr_3$, $TeBr_4$, IBr). – (iii) Innerhalb der *V.–VII. Hauptgruppe wächst*, *sinkt*, *wächst*, *sinkt* die Stabilität der mit Halogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufen der Elemente aus den auf S. 465 im Zusammenhang mit den Halogensauerstoffsäuren genannten Gründen (z. B. NX_5 nicht zugänglich; PX_5 (X ≠ I) darstellbar; AsX_5

Tab. 56 Summenformeln bisher isolierter Verbindungen E_mX_n der Haupt- bzw. Nebengruppenelemente E mit Halogenen X.

E-Gruppe	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**
Hauptgruppen	EX	EX_2	$EX_{1,3}$	$EX_{2,4}$	$EX_{3,5}$ [a]	$EX_{2,4,6}$ [a]	$EX_{1,3,5,7}$ [b]	$EX_{2,4,6}$ [c]
			←		E_mX_n [d]		→	
Nebengruppen (+ Lanthanoide, Actinoide)	EX_{1-5}	EX_2	EX_3 ↓ LnX_{3-4}, AnX_{2-6}	EX_{2-4}	EX_{2-5}	EX_{2-6}	EX_{2-7}	EX_{2-7}
	←				E_mX_n [d]			→

a) Stickstoff- und Sauerstoffhalogenide sind bis auf die Fluoride richtiger als Halogennitride und -oxide zu klassifizieren. – **b)** Vgl. hierzu Interhalogene. – **c)** Nur Fluoride bekannt. – **d)** Verbindungen, die Elementcluster oder – in seltenen Fällen – Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten.

($X \neq Br, I$) instabiler als PX_5; SbX_5 ($X \neq Br, I$) stabiler als AsX_5; BiX_5 nur noch für $X = F$ gewinnbar. – (iv) Innerhalb der *III. bzw. IV. Hauptgruppe* sinkt die Stabilität der mit Halogenen erreichbaren Oxidationsstufe $+3$ bzw. $+4$ gegenüber der Oxidationsstufe $+1$ bzw. $+2$ der Elemente und vice versa (z. B. BX_3/CX_4 isolierbar, BX/CX_2 nicht isolierbar; TlI_3/PbI_4 nicht isolierbar, TlI/PbI_2 isolierbar). – (v) Innerhalb der *Nebengruppen* wächst die Stabilität der mit Halogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufe mit steigender Ordnungszahl der Elemente (s. dort; z. B. CrF_6, MnF_7 nicht isolierbar; WF_6, ReF_7 isolierbar).

6.1.2 Strukturverhältnisse

Die Tab. 57 gibt die – in Übereinstimmung mit dem VSEPR-Modell stehenden – Strukturen einkerniger Halogenide EX_n der Hauptgruppenelemente in der **Gasphase** wieder. Sie werden je nach Anzahl der dem Zentralelement zuzuschreibenden Elektronenpaare als Verbindungen mit *Elektronenoktett* („*normalvalente*" Halogenide), mit *Elektronenunterschuss* („*hypovalente*" Halogenide bzw. *Subhalogenide*) oder mit *Elektronenüberschuss* („*hyperkoordinierte*" Halogenide bzw. *Perhalogenide*; früher hypervalente Halogenide) bezeichnet.

Die mit dem Übergang von der Gas- in die **kondensierte Phase** verbundene Zusammenlagerung der EX_n-Moleküle erfolgt im Falle der *hypovalenten Halogenide* in der Regel unter Ausbildung *chemischer* (elektro- bis kovalenter) *E—X—E-Bindungen*, im Falle der *normalvalenten* und *hyperkoordinierten Halogenide* vielfach unter Ausbildung *zwischenmolekularer EX···EX-* bzw. *EX···XE-Bindungen*.

In den zuerst genannten Verbindungen erstreben die EX_n-Moleküle meist eine *oktaedrische* (bzw. pseudooktaedrische) *Umgebung* des Zentralatoms (durch Zusammenlagern von EX_n erhöht sich die Koordinationszahl von E pro zwei EXE-Brücken um eins). Die Oktaeder besitzen hierbei *gemeinsame Ecken* (bevorzugt bei *Fluoriden*), *gemeinsame Kanten* (selten bei Fluoriden, häufig bei *Chloriden*, *Bromiden*, *Iodiden*) oder *gemeinsame Flächen* (nur bei *Übergangsmetallhalogeniden*). Bei großem *Elektronegativitätsunterschied* von E und X (ΔEN von 2 entspricht etwa 50% Ionencharakter der EX-Bindung) bilden sich *Raumstrukturen* aus (z. B. M^IX, $M^{II}X_2$, AlF_3), bei zunehmend kleinerem Unterschied *Schichtstruk-*

Tab. 57 Strukturen einkerniger Halogenide EX_n der Hauptgruppenelemente in der Gas- bzw. kondensierten Phase, geordnet nach den Gruppennummern sowie dem Halogenierungsgrad der Elemente (in Klammern Existenzen bzw. Nichtexistenzen von EX_n; in Kreisen die Anzahl der dem Element E zuzuschreibenden Elektronen).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Strukturen[a]
Gas-Phase	EX (F—I)	EX_2 (F—I)	EX_3 (TlI_3)	EX_4 ($PbBr_4$, PbI_4)	$:EX_3$ (F—I)	$\ddot{E}X_2$ (F—I)	$:\ddot{E}X$ (F—I)	–	(8e) (*pseudo-*) *tetraedrisch*
			:EX (Ga,In,Tl)	$:EX_2$ (Ge,Sn,Pb)	EX_5 (P—Bi)[b]	$:EX_4$ (S—Po)[c]	$\ddot{E}F_3$ (Cl—I)[d]	$:\ddot{E}F_2$ (Kr—Rn)	(10e) (*pseudo-*) *trig.-bipyr.*
	(2e)		(4e) *linear* bzw. *gewinkelt*[e]	(6e) (*pseudo-*) *trig.-planar*		EF_6 (S—Te)	$:EF_5$ (Cl—I)	$\ddot{E}F_4$ (Xe)	(12e) (*pseudo-*) *oktaedrisch*
							EF_7 (I)	$:EF_6$ (Xe)	(14e) *pent.-bipyr. verzerrt okt.*
kondensierte	*Polymere* (Ausnahmen BX_3)				*Monomere* (einige Ausnahmen)[f]				vgl. bei betreffenden Elementen

a) „Fluktuierende" Strukturen (S. 782) bei $:EX_3$, $\ddot{E}X_2$, EX_5, $:EX_4$, $\ddot{E}F_3$, $:EF_5$, EF_7, $:EF_6$. – **b**) Nicht (As, Bi)Cl_5, (P, As, Sb, Bi)Br_5, (P, As, Sb, Bi)I_5; $AsCl_5$ und PBr_5 existieren in fester Phase. – **c**) Nicht SCl_4, SBr_4, (S, Se)I_4, SCl_4 existiert in fester Phase. – **d**) Auch ICl_3. – **e**) Gewinkelt: CaF_2, Sr(F, Cl)$_2$, BeX_2 (vgl. S. 323). – **f**) Polymer: SnF_4, PbF_4, NI_3, BiF_3, BiI_3, PCl_5, PBr_5, SbF_5, BiF_5; oligomer: $SeCl_4$, $SeBr_4$, TeX_4, ICl_3.

turen (z. B. $(SnF_4)_x$ mit Eckenverknüpfung, $(AlCl_3)_x$ mit Kantenverknüpfung der EX_6-Oktaeder), *Kettenstrukturen* (z. B. $(BiF_5)_x$ mit Eckenverknüpfung der BiF_6-Oktaeder) oder *Inselstrukturen* (z. B. $(SbF_5)_4$ mit Eckenverknüpfung der EX_6-Oktaeder, $(ICl_3)_2$ mit Kantenverknüpfung der $(:)_2EX_4$-Pseudooktaeder). *Kleinere Elementatome* bevorzugen eine *tetraedische* (oder pseudotetraedische) *Umgebung* (z. B. $(BeF_2)_x$/$(BeCl_2)_x$ mit Raum-/ Kettenstruktur und Ecken-/Kantenverknüpfung der BeX_4-Tetraeder), *größere Elementatome* höhere Koordinationszahlen (z. B. dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Umgebung von E in $(BiF_3)_x$ bzw. $(:PbCl_2)_x$, kubische Umgebung von E in $(CsCl)_x$ bzw. $(CaF_2)_x$). Bezüglich Einzelheiten der Hauptgruppenelementhalogenide vgl. bei den betreffenden Elementen, bezüglich eines Überblickes über die Nebengruppenelementhalogenide S. 1750.

Die Strukturen der Halogenide EX_n in kondensierter Phase lassen sich auch über *Halogenidpackungen* ableiten, in deren Lücken die betreffenden Elementkationen so eingelagert sind, dass sie benachbarte Lücken innerhalb des gesamten Packungsraums oder bestimmter Schichten, Ketten bzw. Inseln einnehmen (die Schichten, Ketten, Inseln sind dann untereinander über zwischenmolekulare X···X-Bindungen verknüpft). Nicht bindende s- und p-Elektronenpaare der Elementatome sind häufig stereochemisch wirksam und führen zu Verzerrungen der Halogenidpackungen (z. B. in $:PbCl_2$, $:BiF_3$, $:PX_3$, aber nicht in $:BiI_3$).

6.1.3 Bindungsverhältnisse

Die EX-Bindungen der Halogenide EX_n sind mehr oder weniger *kovalent* bis *ionogen* und – anders als im Falle der Wasserstoffverbindungen – nur *selten metallartig* (z. B. in den niedrigwertigen Halogeniden (Ca, Sr, Ba)$X = M^{2+}(e^-)X^-$ mit X = Cl, Br, I oder in Halogeniden mit unendlicher Metallclusterausdehnung wie in Ag_2F). Meist wächst die EX-Elektrovalenz im Zuge des Übergangs von EX_n aus der Gasphase in die kondensierte Phase wegen der dadurch gewinnbaren Coulombenergie. Zum Teil erfolgt sogar eine Ionisierung im Zuge der Kondensation (z. B. $2\,PCl_5(g) \rightarrow PCl_4^+\ PCl_6^-$); auch wird die Existenz von EX_n gelegentlich erst in der festen Phase durch Ausbildung eines Ionengitters ermöglicht (z. B. $PBr_3 + Br_2(g) \rightarrow PBr_4^+Br^-$; $SCl_2 + Cl_2(g) \rightarrow SCl_3^+Cl^-$).

6.2 Darstellung

Die Halogenverbindungen werden hauptsächlich auf drei Wegen gewonnen:

$$E \xrightarrow[+{}^{n}/_{2}\,X_2]{\textit{Halogenierung}} EX_n; \quad EX_{n+m} \xrightarrow[-{}^{n}/_{2}\,X_2]{\textit{Dehalogenierung}} EX_n; \quad EY_n \xrightarrow[+n\,X^-;\,-n\,Y^-]{\textit{Halogenidierung}} EX_n.$$

Für weitere, zu Halogeniden mit E-Clustern führende Synthesen vgl. Halogenverbindungen der Elemente.

Zur **Halogenierung** geht man von den *Elementen*, aber auch von *Elementverbindungen* wie Hydriden, Halogeniden, Oxiden aus und setzt sie – gegebenenfalls unter Energiezufuhr oder in Anwesenheit von Hilfsreagenzien – mit *Halogenen*, *Halogenwasserstoffen* bzw. *Elementhalogeniden* um (z. B. $Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$; $NH_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 3\,HCl$; $KBr + Cl_2 \rightarrow KCl + Br_2$; $B_2O_3 + 3\,Cl_2 + 3\,C \rightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO$; $Sn + 2\,HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$; $As_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$; $I_2O_5 + 5\,SF_4 \rightarrow 2\,IF_5 + 5\,SOF_2$). Die **Dehalogenierung** kann u. a. durch *Nichtmetalle*, *Metalle* oder *Elementhalogenide* – gegebenenfalls unter Wärmezufuhr – erfolgen (z. B. $n\,SCl_2 + (n-1)\,H_2 \rightarrow S_nCl_2 + 2\,(n-1)\,HCl$; $2\,ClF_3 + Cl_2 \rightarrow 3\,ClF$; $SiCl_4 + Si \rightleftarrows 2\,SiCl_2$; $AlCl_3 + 2\,Al \rightleftarrows 3\,AlCl$). Häufig genügt Erhitzen der betreffenden Halogenide (z. B. $SeCl_4 \rightleftarrows SeCl_2 + Cl_2$; $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$; $5\,IF_3 \rightarrow I_2 + 3\,IF_5$). Zu einer **Halogenidierung** führt u. a. die Einwirkung von *Halogenwasserstoffen* oder *Elementhalogeniden* auf *Halogenide*, *Oxide*, *Carbonate* usw. (z. B. $2\,PCl_3 + 3\ ZnF_2 \rightarrow 2\ PF_3 + 3\ ZnCl_2$; $SiO_2 + 4\ HF \rightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$; $CaCO_3 + 2\,NaCl \rightarrow CaCl_2 + Na_2CO_3$; $4\,K_2CO_3 + Fe_3Br_8 \rightarrow 8\,KBr + Fe_3O_4 + 4\,CO_2$).

6.3 Eigenschaften und Verwendung

Physikalisches Verhalten. Farbe. Die *Fluoride* EX_n (X = F) der *Hauptgruppenelemente* zeigen in der Regel *keine Farbe*, wogegen die *übrigen Halogenide* (X = Cl, Br, I) *farbig* sein können. Hierbei vertieft sich die Farbe von EX_n (i) in Richtung Chloride, Bromide, Iodide (z. B. *farbloses* $SeCl_4$, *rotes* $SeBr_4$; *gelbes* $TeBr_4$, *schwarzes* TeI_4; *gelbes* NCl_3/NBr_3, *rotes* NI_3; *farbloses* $BiCl_3$, *gelbes* $BiBr_3$, *schwarzrotes* BiI_3),

(ii) in Richtung abnehmender Oxidationsstufe des Zentralelements (z. B. gelbes ICl_3, *rotes* ICl; *farbloses* SCl_4, *rotes* SCl_2; *farbloses* GeX_4, *gelbes* GeX_2) sowie (iii) in Richtung Clusterhalogenide E_mX_n. Die Halogenide EX_n und E_mX_n der *Nebengruppenelemente* sind vielfach *farbig* (s. dort). – Aggregatzustand, Flüchtigkeit. Über zwischenmolekulare X···X-Bindungen verknüpfte *Inseln* E_mX_n (m = klein) sind – entsprechend ihrer Massen – mehr oder weniger *flüchtig* und unter Normalbedingungen *gasförmig* (z. B. ClF_n, SF_n, PF_n, CF_4, SiF_4, BF_3), *flüssig* (z. B. BrF_3, IF_5, SCl_2, NCl_3, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_5$, CCl_4, $SiCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3) oder *fest* (z. B. XeF_n, $(ICl_3)_2$, $(TeX_4)_4$, PCl_5, CBr_4). Über chemische Bindungen verknüpfte Halogenide EX_n mit *Ketten-*, *Schicht-* oder *Raumstruktur* existieren unter Normalbedingungen nur als *feste* Stoffe und sind – insbesondere bei Vorliegen von Salzstrukturen – vergleichsweise wenig flüchtig.

Thermisches Verhalten. Wärmeeinwirkung kann zu folgenden – gegebenenfalls mehrfach hintereinander ablaufenden – Reaktionen der Hauptgruppenelementhalogenide EX_n unter Wechsel der Oxidationsstufe von **E** um ± 2 Einheiten (bei Übergangselementhalogeniden: ± 1 Einheiten) führen:

$$EX_n \xrightarrow{Zerfall} EX_{n-2} + X_2; \quad 2\,EX_n \xrightarrow{Disproportionierung} EX_{n-2} + EX_{n+2}.$$

Im Falle höchster Oxidationsstufen ist natürlich nur ein **Zerfall** möglich, wobei sich die Zerfallstemperaturen der Halogenide nach deren *thermodynamischer* und *kinetischer* Stabilität richtet. Erstere wächst bei Hauptgruppenelementhalogeniden – wie oben erwähnt – für ein bestimmtes *Element* in Richtung $EI_n \rightarrow EBr_n \rightarrow ECl_n \rightarrow EF_n$ und für ein bestimmtes *Halogen* innerhalb der *Perioden* von rechts nach links (z. B. $BX_3 \leftarrow CX_4$; $AlX_3 \leftarrow SiX_4 \leftarrow PX_5 \leftarrow SX_6$) sowie innerhalb der *Gruppen* von unten nach oben (I.–IV. Gruppe; z. B. $PbX_4 \rightarrow SnX_4 \rightarrow GeX_4 \rightarrow SiX_4$) bzw. in Richtung der 3. sowie 5. Periode (V.–VIII. Gruppe; z. B. $PX_5 \leftarrow AsX_5 \rightarrow SbX_5 \leftarrow BiX_5$). – Zweit- oder dritthöchste Oxidationsstufen *disproportionieren*, falls die doppelte Bildungsenthalpie ΔH_f in kJ/mol (richtiger: freie Bildungsenthalpie ΔG_f) von EX_n weniger negativ ist als die Summe der Bildungsenthaplien von EX_{n-2} und EX_{n+2}, z. B.: $2\,IF_3$ (−296) → IF (−190) + IF_5 (−357); $2\,SF_2$ (−298) → S_2F_2 (−385) + SF_4 (−762); $2\,SF_4$ (−762) → SF_2 (−298) + SF_6 (−1220). Anderenfalls *zerfallen* die betreffenden Halogenide, z. B.: $2\,XeF_4$ (−120) → XeF_2 (−164) + XeF_6 (−77); $2\,ClF_3$ (−165) → ClF (−57) + ClF_5 (−255).

Redox-Verhalten. *Edelgas-* und *Halogenfluoride* wirken als starke *Fluorierungs-* bzw. *Oxidationsmittel* (z. B. KrF_2: Fluorierung von BrF_5 zu BrF_6^+, von Xe zu XeF_6; ClF: Fluorierung von W zu WF_6, von Se zu SeF_4; ClF_3: Fluorierung von Xe zu XeF_2, von W zu WF_6, von AgF zu AgF_2; BrF_3: Fluorierung von Au zu AuF_3). Die Oxidationskraft endothermer Fluoride wie KrF_2, ClF_6^+ oder BrF_6^+ übertrifft naturgemäß die von elementarem Fluor. Demgemäß lässt sich etwa Fluorid mit ClF_6^+ chemisch (!) oxidieren: $ClF_6^+ + F^- \rightarrow ClF_5 + F_2$. Niedrigwertige *Tetrel-* und *Trielhalogenide* stellen andererseits *Dehalogenierungs-* bzw. *Reduktionsmittel* dar (z. B. $SnCl_2$: Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+}, von AsO_4^{3-} zu AsO_3^{3-}, von MnO_4^- zu Mn^{2+}, von SO_2 zu H_2S).

Säure-Base-Verhalten. Elementhalogenide EX_n wirken in vielen Fällen wie folgt als Lewis-Säuren und/oder -Basen:

$$EX_{n+m}^{m-} \xleftarrow[+\,mX^-]{+\,Halogenid\text{-}Donator} EX_n \xrightarrow[-\,mX^-]{+\,Halogenid\text{-}Akzeptor} EX_{n-m}^{m+}.$$

Man vergleiche hierzu etwa die Bildung der Ionen XeF^+, XeF_3^+, XeF_5^+, XeF_5^-, XeF_7^-, XeF_8^{2-} aus Xenonfluoriden, der Ionen $HalX_2^+$, $HalX_4^+$, $HalX_6^+$, $HalX_2^-$, $HalX_4^-$, $HalX_6^-$, $HalX_8^-$, aus Halogenhalogeniden, der Ionen EX_3^+, EX_4^-, EX_5^-, EX_6^{2-} aus Chalkogenhalogeniden, der Ionen EX_4^+, EX_4^-, EX_5^{2-}, EX_6^{3-}, EX_6^- aus Pentelhalogeniden, der Ionen EX_5^-, EX_6^{2-} aus Tetrelhalogeniden und der Ionen EX_4^-, EX_5^{2-}, EX_6^{3-} aus Trielhalogeniden.

Substitutions-Verhalten. Vielfach kann Halogenid der Elementhalogenide EX_n nucleophil durch andere Gruppen *substituiert* werden:

$$EX_n + m\,Nu^- \rightarrow EX_{n-m}Nu_m + m\,X^-.$$

So lassen sich die Fluoride XeF_n mit HOAc (Ac = Acylrest) in $Xe(OAc)_n$, ClF mit H_2O in Cl_2O, ClF_3 mit B_2O_3 in – seinerseits zerfallendes – Cl_2O_3, IF_5 mit CrO_3 in OIF_3 oder SF_4 mit EO-gruppenhaltigen Verbindungen wie R_2CO, R_3PO, SeO_2, TeO_2, I_2O_5 in OSF_2 bei gleichzeitiger Bildung von R_2CF_2, R_3PF_2, SeF_4, TeF_4, IF_5 umwandeln.

Verwendung. Die *Hauptgruppenelementhalogenide* dienen u. a. als *Lösungsmittel* (z. B. CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4; die Nutzung von CH_3Cl, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 usw. als *Sprays* sollte vermieden werden, vgl. Ozonloch), als *Oxidationsmittel* (z. B. XeF_2, ClF_3, BrF_3, IF_5), als *Reduktionsmittel* (z. B. $SnCl_2$), als *Halogenidierungsmittel* (z. B. SF_4, PCl_5), zur *Wasserdesinfektion* (z. B. Cl_2O, NH_2Cl), als *Bleichmittel* (z. B. NCl_3 für CaF_2),

als *Lewis-Säuren* für katalytische Prozesse (z. B. BF_3, BCl_3, $AlCl_3$), zum *Halogenidentzug* (z. B. AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$), als *Produktvorstufen* (z. B. S_2Cl_2, SCl_2 zur Vulkanisation, PCl_3 für Öladditive, Weichmacher, Flammschutzmittel, Insektizide, AlF_3 zur Herstellung von Kryolith Na_3AlF_6, $CHCl_3$ zur Herstellung von Teflon, PCl_5 zur Herstellung von $(NPCl_2)_x$ und daraus gewinnbarer Kunststoffe, $SiCl_4$ zur Herstellung von Silicagel und Kieselsäureestern).

Kapitel XIII

Die Gruppe der Chalkogene

Zur Gruppe der **„Chalkogene“** (16. Gruppe bzw. VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente) gehören die Elemente *Sauerstoff* (O), *Schwefel* (S), *Selen* (Se), *Tellur* (Te) und *Polonium* (Po)[1]. Am Aufbau der Erdrinde beteiligen sich die Chalkogene mit 48.9 (O), 3×10^{-2} (S), 5×10^{-6} (Se), 1×10^{-6} (Te) und 2×10^{-14} Gew.-% (Po), entsprechend einem Gewichtsverhältnis von ca. $50\,000\,000 : 30\,000 : 5 : 1 : 10^{-8}$. Bezüglich *Eka-Polonium* (Eka-Po; Element 116) vgl. S. 1977.

1 Der Sauerstoff

Der *elementare Sauerstoff* existiert in zwei *isolierbaren Formen* als „*Disauerstoff*“ („*Dioxygen*“; exakter: „Triplett-Disauerstoff“; Trivialname „*Sauerstoff*“) sowie als „*Trisauerstoff*“ („*Trioxygen*“; Trivialname: „*Ozon*“) und darüber hinaus in *nicht isolierbaren Formen* als „*Monosauerstoff*“ („*Monooxygen*“, atomarer Sauerstoff), „*Singulett-Disauerstoff*“ (kurz: „*Singulett-Sauerstoff*“) und „*Tetrasauerstoff*“. Nachfolgend seien im Zusammenhang mit elementarem Sauerstoff zunächst die *langlebigen* „*allotropen Modifikationen*“, *Sauerstoff* und *Ozon*, dann hieraus sich bildende *Sauerstoff-Ionen* und schließlich die *kurzlebigen* Sauerstoffspezies, *Singulett*-Sauerstoff, *atomarer Sauerstoff* sowie *Tetrasauerstoff* beschrieben. Weitere Kapitel befassen sich mit der *Erdatmosphäre*, deren Bestandteile Sauerstoff und Ozon für die unbelebte und belebte Natur bedeutungsvoll sind, sowie mit den *Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs*. Über Verbindungen des Sauerstoffs mit *anderen Elementen* wird bei letzteren berichtet.

[1] Den **Namen** *Chalkogen* = *Erzbildner* tragen die Elemente, weil sie – namentlich mit den beiden ersten Gliedern in Form von Oxiden und Sulfiden – maßgeblich am Aufbau der natürlichen Erze beteiligt sind: chalkos (griech.) = Erz; gennan (griech.) = erzeugen.

1.1 Das Element Sauerstoff

1.1.1 Sauerstoff (Dioxygen)[2,3,4]

Vorkommen

In **elementarem** Zustande kommt der Sauerstoff in der Natur als Bestandteil der *Luft* vor, welche getrocknet 20.95 Volumenprozente oder 23.16 Gewichtsprozente Sauerstoff enthält (S. 515). In **gebundenem** Zustande finden wir ihn in Form von **Oxiden** und **Oxosalzen** (Carbonaten, Silicaten usw.), so etwa im *Wasser*, welches gereinigt zu 88.81, als Meerwasser zu etwa 86 Gew.-% aus Sauerstoff besteht. Weiterhin bildet er einen wichtigen Bestandteil der **Biosphäre**, wie etwa den *Zuckern*, *Fetten*, *Eiweißstoffen* der Organismen. Insgesamt ist er in Form von anorganischen Verbindungen, organischen Verbindungen und molekularem Sauerstoff zu 48.9 % am Aufbau von Erdrinde, Meer, Biosphäre und Luft beteiligt. Der Sauerstoff ist somit das *weitestverbreitete Element* und kommt in seiner Gewichtsmenge der Gewichtsmenge sämtlicher übrigen Elemente – zusammengenommen – gleich.

Isotope (vgl. Anhang III). Der *natürlich vorkommende* Sauerstoff besteht aus den Isotopen $^{16}_{8}O$ (99.762 %), $^{17}_{8}O$ (0.038 %) und $^{18}_{8}O$ (0.200 %). $^{18}_{8}O$ dient bei reaktionsmechanistischen Untersuchungen zum *Markieren* von Sauerstoffverbindungen, $^{17}_{8}O$ in Sauerstoffverbindungen für NMR-*spektroskopische* Untersuchungen. Unter den *künstlichen* Isotopen hat $^{15}_{8}O$ mit 2.03 min (β^--Strahler) die längste Halbwertszeit.

Darstellung

Zur *technischen Darstellung* von Sauerstoff dient die *Luft*, untergeordnet das *Wasser* sowie andere *Sauerstoffverbindungen*. Die Abtrennung des in der Luft neben Sauerstoff enthaltenen Stickstoffs kann hierbei auf *physikalischem* oder *chemischem* Wege erfolgen, die aus den Sauerstoffverbindungen naturgemäß nur auf chemischem Wege.

Sauerstoffgewinnung auf chemischem Wege. Zur *chemischen Zerlegung* von **Luft** erhitzt man diese z. B. mit *Bariumoxid* (BaO) auf etwa 500 °C. Hierbei nimmt BaO Sauerstoff unter Bildung von *Bariumperoxid* (BaO_2) auf (vgl. S. 540):

$$2\,BaO + O_2 \underset{700\,^\circ C}{\overset{500\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2\,BaO_2\,.$$

---

[2] **Literatur.** E. A. V. Ebsworth, J. A. Connor, J. J. Turner: „*Oxygen*" in Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973) 685–794; M. Ardon: „*Oxygen*", *Elementary Forms and Hydrogen Peroxide*", Benjamin, New York 1965; GMELIN: „*Oxygen*", System-Nr. **3**; ULLMANN (5. Aufl.): „*Oxygen*", **A18** (1991) 329–347. Vgl. auch Anm. 5, 8, 9, 12, 21, 26, 28, 31.

[3] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Dass Luft aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzt ist, von denen einer (Sauerstoff) die Verbrennung unterhält, erkannte erstmals Leonardo da Vinci im 15. Jahrhundert. „Entdeckt" wurde der Sauerstoff 1772 von Carl Scheele als „*Feuerluft*" bzw. „*Vitriolluft*" und – unabhängig davon – 1774 von Joseph Priestley als „*dephlogistierte Luft*", und zwar gewann Scheele Sauerstoff durch Erhitzen von Stoffen wie KNO_3, Ag_2CO_3, HgO bzw. durch Zugabe von Braunstein MnO_2 zu Vitriolöl H_2SO_4, Priestley durch Erhitzen des zuvor aus Luft und Quecksilber gewonnenen Oxids HgO. (Priestley schreibt: "*Meine Leser werden sich nicht wundern, dass ich nach Prüfung der Güte der neuen Luft durch Mäuse Neugier empfand, sie selbst zu kosten. Die neue Luft vermittelte meinen Lungen kein wesentlich anderes Gefühl als normale Luft, aber ich bildete mir ein, dass meine Brust besonders leicht würde. Wer weiß, ob diese neue Luft nicht eines Tages ein moderner Luxusartikel wird? Das Privileg, sie einzuatmen, hatten bisher nur* 2 *Mäuse und ich*). Antoine Lavoisier erkannte die Elementnatur des neuen Gases und führte die Phlogiston-Theorie damit ad absurdum. Dem neuen, zunächst als „*Lebensluft*" bezeichneten Element, gab er 1877 den **Namen** „*Oxygen*", da er glaubte, es sei ein essentieller Bestandteil aller Säuren: oxys (griech.) = scharf, sauer; geinomai (griech.) = ich stelle her (es wird empfohlen, auch in Deutschland anstelle von Sauerstoff den Namen Oxygen, von dem sich das Elementsymbol O ableitet, zu gebrauchen). In der Folgezeit erkannte M. Faraday 1848 den *paramagnetischen* Charakter von Sauerstoff, *verflüssigten* L. Cailletet und R. Picet (unabhängig) 1877 erstmals Sauerstoff (Verflüssigung in der Technik durch C. von Linde ab 1896), entdeckten W. H. J. Childe und R. Mecke 1931 sowie G. Herzberg 1934 Formen von *Singulett-Sauerstoff* (Einführung als chemisches Reagenz durch H. Kautzky ab 1931), stellte L. Vaska 1963 erstmals einen O_2-*Komplex* dar und bewiesen F. Cacace et al. 2001 die Existenz von *Tetrasauerstoff*.

[4] **Physiologisches.** Sauerstoff ist – abgesehen von einigen Bakterienarten („*Anaerobier*") – für alle Organismen lebensnotwendig. Der Mensch veratmet täglich 900 g O_2 (0.3 Tonnen pro Jahr). Atem-Gasgemische mit O_2-Partialdrücken < 0.08 bar führen bei ihm zur Bewusstlosigkeit und schließlich zur Erstickung. O_2-Partialdrücke > 0.6 bar wirken für ihn toxisch (Bildung von schädlichem Hyperoxid O_2^-, das nicht rasch genug durch das Enzym „*Hyperoxid-Dismutase*" abgebaut werden kann).

Bei Temperaturerhöhung auf 700 °C (oder bei Druckverminderung) gibt das so gebildete Bariumperoxid in Umkehrung dieser Reaktion unter Rückbildung von Bariumoxid den gebundenen Sauerstoff wieder ab. Dieses Verfahren der Sauerstoffgewinnung aus Luft („*Brin'sches Bariumperoxid-Verfahren*") war früher die einzige technische Methode der Sauerstoffgewinnung und machte den Sauerstoff ab 1886 als erstes technisches Gas verfügbar.

Auch die Natur bedient sich der dem Brin'schen Verfahren zugrundeliegenden Methode der Sauerstoffgewinnung über eine Sauerstoffverbindung, die sich aus einem geeigneten chemischen Stoff in Anwesenheit von Luft bildet und den gebundenen Sauerstoff leicht wieder abzugeben imstande ist. Einen derartigen Stoff stellt in der belebten Natur etwa der dunkelrote Blutfarbstoff („*Hämoglobin*" Hb) – ein Komplex des zweiwertigen Eisens Fe^{2+} – dar, der im Zuge der **Atmung** gemäß

$$Hb(Fe^{II}) + O_2 \underset{\text{niedrigerer } O_2\text{-Druck}}{\overset{\text{höherer } O_2\text{-Druck}}{\rightleftharpoons}} Hb(Fe \cdot O_2)$$

den Sauerstoff der Luft unter Normalbedingungen (Atmosphärendruck) in den menschlichen bzw. tierischen Lungen bindet (Bildung von hellrotem Oxyhämoglobin) und bei niedrigerem Druck in den Gewebszellen wieder abgibt (vgl. S. 1662, 1766).

Statt durch Luftzerlegung lässt sich der Sauerstoff auch durch Zerlegung des **Wassers** in seine Bestandteile gewinnen. Er fällt hierbei in der Technik als Nebenprodukt der – in Ländern mit billigem Strom betriebenen – elektrochemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Wasser an (vgl. S. 260). Die H_2O-Elektrolyse ist insbesondere auch für die Gewinnung von $^{18}O_2$ aus $H_2{}^{18}O$-angereichertem Wasser bedeutungsvoll (durch fraktionierende H_2O-Destillation lässt sich $H_2{}^{18}O$ bis zu einem Gehalt von 97 Mol-% anreichern).

Analog dem Wasser können auch **andere Sauerstoffverbindungen** durch Zufuhr von Energie unter Bildung von Sauerstoff gespalten werden. So geben z. B. die Oxide der Edelmetalle schon bei verhältnismäßig schwachem Erwärmen ihren Sauerstoff ab, z. B. Ag_2O und Au_2O_3 oberhalb 160 °C. Ein weiteres Beispiel für diese Spaltung von Metalloxiden – die auch zur Entdeckung des Sauerstoffs führte (S. 12) – stellt die Zersetzung des Quecksilberoxids ($2\,HgO \rightarrow 2\,Hg + O_2$) dar. Statt der teuren Edelmetalloxide lassen sich darüber hinaus eine Reihe wohlfeilerer Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle wie Kaliumchlorat $KClO_3$ (s. dort), Bariumperoxid BaO_2 (s. oben) oder Chlorkalk $CaOCl_2$ (s. dort) unter O_2-Entwicklung thermisch zersetzen. Die zweckmäßigste Laboratoriumsmethode zur raschen Gewinnung von sehr reinem Sauerstoff ist (neben der Elektrolyse von Wassser) die katalytische Zersetzung von Perhydrol H_2O_2 (vgl. S. 533), soweit nicht der in Stahlflaschen erhältliche Sauerstoff genügt.

In den *grünen Pflanzen* werden in der *Natur* durch „*Assimilation*" (vgl. S. 502, 1232) *Wasser* und *Kohlendioxid* in Gegenwart von *Sonnenlicht* in Sauerstoff und Kohlenhydrate verwandelt (beide O-Atome vom gebildeten Sauerstoff O_2 stammen hierbei – wie Studien mit $H_2^{18}O$ ergaben – aus dem Wasser). Tatsächlich geht der gesamte atmosphärische Sauerstoff auf die Assimilation zurück (S. 516).

Sauerstoffgewinnung auf physikalischem Wege. *Sauerstoff* (sowie *Stickstoff* und die *Edelgase*) werden heute in der *Technik* durch *fraktionierende Destillation flüssiger Luft* nach dem **„Linde-Verfahren"** erzeugt, welches zum Ende des 19. Jahrhunderts von C. v. Linde (Deutschland) sowie – unabhängig – von W. Hampson (England) aufgefunden und später durch G. Claude (Frankreich) verbessert wurde (s. unten).

Erzeugung flüssiger Luft. Zur *Luftverflüssigung*, die wegen des niedrigen Tripelpunkts von Sauerstoff (−128.4 °C) und Stickstoff (−147.0 °C) nicht durch Druck allein erfolgen kann, bedient man sich des „*Joule-Thomson-Effekts*": J. P. Joule und W. Thomson beobachteten 1852, dass sich komprimierte *reale Gase* unterhalb der so genannten „*Joule-Thomson-Temperatur*" T_{JT} bei einer Entspannung von $p_{Anfang} - p_{Ende} = \Delta p$ bar um $t_{Anfang} - t_{Ende} = \Delta t$ °C gemäß der Faustregel $\Delta t = \mu \cdot \Delta p \cdot [273/(273 + t_{Anfang})]^2$ abkühlen („*Joule-Thomson-Koeffizient*" μ = positiv unterhalb und negativ oberhalb T_{JT}; für Gase ist – abgesehen von H_2 und He – μ bei Raumtemperatur positiv: $\mu = 16$ K (He), 193 K (H_2), 850 K (N_2), 1040 K (O_2), 2000 K (CO_2). Auch bei sehr hohen Druckdifferenzen ist die Luftverflüssigung nicht durch ein einmaliges Expandieren zu erreichen (ca. ¼ °C pro Bar Δp). Man vereinigt daher nach Carl von Linde (1842–1934) durch Anwendung des „*Gegenstromprinzips*" die Wirkung beliebig vieler Expansionen mithilfe einer „*Linde-Maschine*" (Fig. 140) wie folgt: Die auf ca. 200 bar *komprimierte* und mittels Kühlwasser von Kompressionswärme befreite Luft wird über ein Drosselventil wieder auf den ursprünglichen Druck entspannt, wobei eine Abkühlung von etwa 45 °C auf −30 °C eintritt. Die abgekühlte Luft wird dann in einem Wärmeaustauscher zur Vorkühlung nachströmender Luft genutzt, die nach Kompression, Wasserkühlung und Entspannung auf eine tiefere Temperatur abgekühlt wird usw. Der Luftabkühlungs-

effekt lässt sich nach G. Claude dadurch deutlich verbessern, dass das Gas unter Arbeitsleistung expandiert wird.

Eigenschaften flüssiger Luft. Flüssige Luft wird zur Verhinderung zu raschen Verdampfens in doppelwandigen „*Dewar-Gefäßen*" aufbewahrt (Zwischenräume evakuiert und metallisiert (z. B. versilbert), vgl. „*Thermosflaschen*" bzw. nicht metallisierte „*Weinholdgefäße*"). Sie ist in frischem Zustand praktisch *farblos* und nimmt im Laufe der Zeit – wegen Absiedens des flüchtigeren *farblosen* Stickstoffs – mehr und mehr die *blaue* Farbe flüssigen Sauerstoffs an. Bringt man Stoffe mit flüssiger Luft zusammen, so ändern sich deren Eigenschaften deutlich, z. B. die *Farbe* (Aufhellung; *gelber* Schwefel wird *kreideweiß*), die *Elastizität* (ein aufschlagender Gummiball zersplittert; Glockentöne werden heller), die *Leitfähigkeit* (Kupfer wird stromleitender, vgl. Supraleitfähigkeit, S. 1425), die *Oxidierbarkeit* (glimmende Holzspäne verbrennen in fl. Luft mit heller Flamme). Trotz ihrer tiefen Temperatur kann man fl. Luft gefahrlos über die Hände gießen, da sich zwischen der warmen Hand und der kalten Flüssigkeit sofort eine schützende Dampfhaut bildet, welche die Kälte nur schlecht leitet („*Leidenfrost'sches Phänomen*").

Fraktionierende Destillation flüssiger Luft. Der Verlauf der Fraktionierung flüssiger Luft geht aus dem in Fig. 141 wiedergegebenen **Siedediagramm** (Abszisse: Volumenprozente O_2/N_2; Ordinate: Temperatur) hervor, in welchem die Siedepunkte aller *flüssigen* O_2/N_2-Mischungen als „*Siedekurve*" und die Kondensationspunkte (Taupunkte) aller *dampfförmigen* O_2/N_2-Mischungen als „*Taukurve*" eingetragen sind. Ersichtlicherweise besitzt bei einer *bestimmten Temperatur* der Dampf *nicht die gleiche* Zusammensetzung wie die Ausgangsflüssigkeit, sondern ist stets reicher an flüchtigerem, tiefer siedendem Stickstoff. So sieden etwa 60 % O_2/40 % N_2 bei −190 °C (Punkt A_2 des Diagramms) unter Bildung eines Dampfes aus 30 % O_2/70 % N_2 (B_2). Damit wird die Flüssigkeit sauerstoffreicher, womit sich ihr Siedepunkt erhöht. Im Zuge der Destillation bewegt man sich also auf der Siedekurve in Richtung A_3 aufwärts. Würde die *gesamte* Flüssigkeit verdampfen, so besäße der Dampf letztendlich die Zusammensetzung 60 % O_2/40 % N_2 (B_4) (der letzte verdampfende Flüssigkeitstropfen hätte die Zusammensetzung A_4). Man muss daher die Destillation schon dann *unterbrechen* („*fraktionierende*" Destillation), wenn der Dampf (die Flüssigkeit) eine Zusammensetzung zwischen B_2 und B_4 (zwischen A_2 und A_4) aufweist (vgl. B_3 bzw. A_4). Kondensiert man den Dampf B_3 völlig, so erhält man eine Flüssigkeit A_1, welche beim Sieden schon einen *sehr stickstoffreichen Dampf* B_1 (20 % O_2/80 % N_2) ergibt. Beim völligen Verdampfen des flüssigen Anteils A_3 entsteht andererseits ein Dampf B_3, welcher beim Kondensieren zu einer *sehr sauerstoffreichen Flüssigkeit* A_5 führt (90 % O_2/10 % N_2). Durch *wiederholte* Destillation und Kondensation gelingt es schließlich, *reinen Sauerstoff* im Destillationsrückstand und *reinen Stickstoff* im Destillat zu gewinnen.

In der Technik wird diese „*Rektifikation*" der flüssigen Luft in großem Maßstabe unter Verwendung selbsttätig wirkender Rektifikationsapparate durchgeführt. Die größten Anlagen haben heute eine Kapazität bis zu 200 000 m^3 pro Stunde. Hierbei erfolgt die Verflüssigung der Luft (nach Abtrennung von Wasser, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen, z. B. durch Molekularsiebe) beim Niederdruck-/Mit-

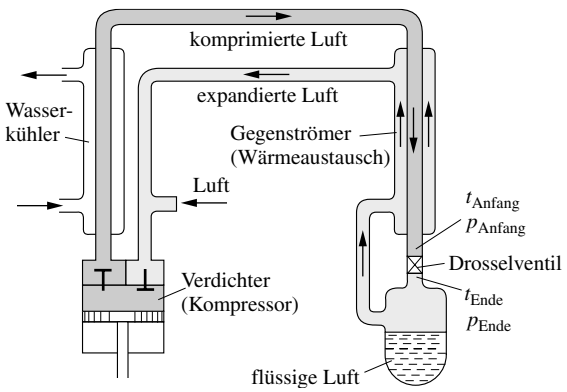


Fig. 140 Schematische Darstellung der Luftverflüssigung nach Linde.

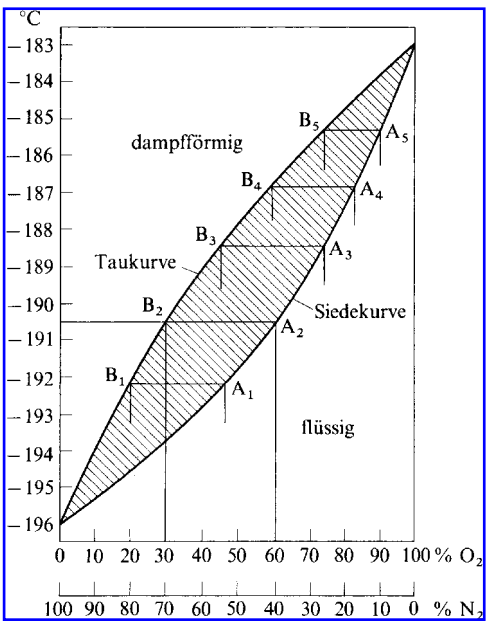


Fig. 141 Fraktionierende Destillation und Kondensation von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

teldruck-/Hochdruck-Verfahren (letzteres veraltet) um 40/60/ > 100 bar. Heute haben auch Verfahren an Bedeutung gewonnen, welche zur Trennung der Luft die unterschiedliche *Adsorptionsstärke* oder *-geschwindigkeit* von O_2 und N_2 an (Zeolith- bzw. Kohlenstoff-)Molekularsieben ausnutzen.

In den Handel kommt der Sauerstoff in (blau gestrichenen) Stahlflaschen („*Bomben*“) mit Rechtsgewinde unter einem Druck von 200 bar. Der Transport kann auch als Flüssigkeit in kälteisolierten Kesselwagen (bis 20 m^3) erfolgen und die Flüssigkeit von dort in Standtanks (bis 100 m^3) übergepumpt werden.

Physikalische Eigenschaften

Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Luftdruck ein *farb-, geruch-* und *geschmackloses* Gas (in sehr dicker Schicht *bläulich*). Durch starke Abkühlung lässt er sich zu einer *hellblauen* Flüssigkeit verdichten, welche bei $-182.97\,^\circ C$ (90.18 K) siedet und bei $-218.75\,^\circ C$ (54.40 K) zu *hellblauen*, kubischen Kristallen (γ-O_2) erstarrt (unterhalb $-249.26\,^\circ C$ und $-229.35\,^\circ C$ existieren noch eine monokline (α-O_2) und eine rhomboedrische (β-O_2) Modifikation sowie Hochdruck-Modifikationen (z. B. ε-O_2 bei 0.6 Mbar). Bei Drücken von 2 Mbar soll Sauerstoff in eine *metallische Form* übergehen. Der Tripelpunkt liegt bei $-128.4\,^\circ C$).

Die Dichte des gasförmigen Sauerstoffs (0 °C, 1 atm, 45° geographischer Breite) beträgt 0.001429, die des flüssigen Sauerstoffs (beim Siedepunkt) 1.140 und die des festen Sauerstoffs (bei $-252\,^\circ C$) 1.426 g/cm^3. Fester Sauerstoff ist also rund 1000 mal schwerer als gasförmiger. In 100 Volumina Wasser lösen sich bei 0 °C 4.91, bei 20 °C 3.05, bei 25 °C 2.75 und bei 100 °C 1.70 Raumteile Sauerstoffgas, was für die Atmung der Meerestiere ausreicht. In organischen Medien ist die O_2-Löslichkeit ca. 10-mal höher (z. B. in 100 Volumina Benzol/Aceton/Tetrachlorkohlenstoff/Diethylether 22.3/28.0/30.2/45.0 Raumteile O_2-Gas.

Struktur. Der Sauerstoff O_2 ist im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand *paramagnetisch* (Triplett-Zustand) und weist eine für eine Doppelbindung sprechende hohe OO-Dissoziationsenergie von 498.34 kJ/mol (Einfachbindung: ca. 200 kJ/mol)[5)] bzw. kurze OO-Bindungslänge von 1.20741 Å auf (Einfachbindung: 1.48 Å). Sauerstoff sollte demgemäß durch die Valenzstichformel (a), nicht jedoch durch die für angeregten Singulett-Sauerstoff (S. 510) zutreffende Formel (b) charakterisiert werden:

(a) $\ddot{O}\div\ddot{O}$ (b) $\ddot{O}=\ddot{O}$

Bezüglich weiterer physikalischer Daten vgl. Tafel III, bezüglich der elektronischen Struktur Farbe, Anregung und Dissoziation von Sauerstoff S. 509, 511, 513.

Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten. Sauerstoff (exakter: Triplett-Sauerstoff $^3O_2$) stellt einen *thermisch stabilen* Stoff dar, der erst bei relativ *hohen Temperaturen* in O-Atome *dissoziiert* und sich in geringem Ausmaße in O_3-Moleküle (Ozon) *umwandelt*:

$$498.3\,kJ + O_2 \leftrightarrows 2O; \qquad O_2 + O \leftrightarrows O_3 + 106.5\,kJ\,.$$

So beträgt die O_2-Dissoziation bei 2100/3900/4700/5750 K und 1 bar $< 1\%/50\%/> 90\%/> 99\%$ und die um 3500 K erreichbare Maximalausbeute an O_3 weniger als 1%. Der thermisch vergleichsweise leicht erfolgende Austausch von O-Atomen in O_2-Moleküle gemäß $OO + O^*O^* \rightarrow 2OO^*$ (E_a ca. 170 kJ/mol) wickelt sich offenbar nicht in Stufen über O-Atome, sondern konzertiert ab (S. 404). Die – wohl geringfügig exotherme – *Assoziation von O_2-* zu O_4-Molekülen erfolgt in geringem Ausmaße erst bei *tiefen Temperaturen* in flüssigem bzw. festem Sauerstoff (vgl. S. 514).

Redox-Verhalten. Allgemeines. Wie auf S. 45 bereits angedeutet wurde, verbindet sich gasförmiger Sauerstoff O_2, der einen thermisch sehr stabilen, erst bei relativ hohen Temperaturen in O-Atome zerfallenden Stoff darstellt (vgl. S. 385)[5], mit allen Elementen außer He, Ne, Ar und Kr zu (isolierbaren) Sauerstoffverbindungen. Vielfach verlaufen diese *Redox-Reaktionen* sogar unter erheblicher Energieabgabe (häufig: Wärmeentwicklung und Feuererscheinung). Als Beispiele derartiger „Verbrennungsvorgänge“ wurden bereits die Umsetzungen von Sauerstoff mit Wasserstoff (*Knallgasreaktion*, vgl. S. 267 und 392), Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen und Magnesium behandelt (vgl. S. 45). Das Bestreben zu Wasserstoff ist dabei so groß, dass sich auch viele Elementwasserstoffe mit Sauerstoff zu Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Elementen bzw. Elementoxiden umsetzen (S. 294). So verbrennen etwa Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische (z. B. Benzin) bei

Sauerstoffzufuhr zu Wasser und Kohlendioxid, Ammoniak zu Wasser und Stickstoff (vgl. Ammoniakverbrennung, S. 730) oder Chlorwasserstoff zu Wasser und Chlor (vgl. Deacon-Verfahren, 436). Noch stärker oxidierend als gasförmiger wirkt flüssiger Sauerstoff (s. oben).

Wichtige sauerstoffverbrauchende Prozesse sind in der Umwelt neben der – u. a. zur Wärmeerzeugung sowie zum Antrieb von Motoren in Technik und Haushalt genutzten – Verbrennung von Kohle bzw. Kohlenwasserstoffen (Erdöl, Erdgas) vor allem die – zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur und der Lebensvorgänge von Organismen in der Natur genutzte – Verbrennung von Nahrungsmitteln (z. B. Kohlenhydrate $C_m(H_2O)_n$ wie Zucker, Stärke, Zellulose). Auch die Verwesung bzw. Vermoderung stellt einen wichtigen, sauerstoffverbrauchenden Prozess dar. Es müsste demnach infolge dieser Verbrennungsvorgänge eine dauernde Abnahme des Sauerstoff- und Zunahme des Kohlendioxid- und Wassergehaltes der Atmosphäre zu beobachten sein, wenn nicht ein entgegenwirkender sauerstofffliefernder Prozess stattfände, der in Umkehrung der Verbrennungsvorgänge unter Aufnahme von Energie Kohlendioxid und Wasser wieder in Kohlenhydrate (bzw. andere Kohlenstoffverbindungen) und Sauerstoff verwandelt. Dieser regulierend wirkende Vorgang ist die **„Assimilation“** der Pflanzen, bei welcher unter der Einwirkung des vom Blattgrün (Chlorophyll) absorbierten Sonnenlichtes das in der Luft oder im Wasser enthaltene Kohlendioxid u. a. in die Kohlenhydrate Zucker und Stärke verwandelt wird, die sich als Reservestoffe in den Pflanzen ablagern (vgl. S. 1232):

$$\text{Kohlenhydrate} + \text{Sauerstoff} \underset{\text{Assimilation (Pflanzen)}}{\overset{\text{Dissimilation (Tiere)}}{\rightleftharpoons}} \text{Kohlendioxid} + \text{Wasser} + \text{Energie}\,.$$

Die Pflanzen dienen dann wieder Menschen und Tieren zur Nahrung, werden erneut mittels des durch den Blutfarbstoff (Hämoglobin) herangeführten Sauerstoffs „veratmet“ („*Dissimilation*“), und so beginnt der **Kreislauf des Sauerstoffs** von neuem. Dieser ist in seinen Teilen so ausgeglichen, dass – soweit unsere Messgenauigkeit und Erfahrung bisher reichen – der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre (vgl. S. 514) konstant bleibt. Je höher beispielsweise infolge der Verbrennungsprozesse der Kohlendioxid- und Wasserdampfgehalt der Luft ansteigt, um so größer wird auch unter sonst gleichen Bedingungen die Assimilationstätigkeit der Pflanzen. Hinzu kommt, dass die jährlich in der geschilderten Weise im Kreislauf befindliche Sauerstoffmenge (10^{11} t) verhältnismäßig gering ist im Vergleich zu der in der Atmosphäre vorhandenen (10^{15} t). Allerdings nimmt Sauerstoff nicht nur an dem erwähnten Cyclus, sondern zusätzlich an einem „Ozon-Kreislauf“ teil (S. 516), wodurch die jährlich umgesetzte O_2-Menge größer ist. Tatsächlich wird jedes Sauerstoffmolekül etwa alle 2000 Jahre durch ein anderes ersetzt.

Kinetische Aspekte. Reaktionen mit gasförmigem Sauerstoff wie die vorstehend beschriebenen Verbrennungsvorgänge verlaufen im Allgemeinen *erst bei erhöhter Temperatur mit ausreichender Geschwindigkeit* und müssen infolgedessen durch „Zündung“ in Gang gebracht (Anzünden von Holz, Kohle, Benzin, Schwefel usw.) oder durch „Katalysatoren“ beschleunigt werden (vgl. die durch Platin katalysierte Knallgasreaktion, S. 267). Bei normaler Temperatur verhält sich der Sauerstoff (genauer: „*Triplett-Sauerstoff*“, S. 354) jedoch gegen viele oxidable Stoffe ausgesprochen reaktionsträge. So behält etwa das sehr starke Reduktionsmittel Natrium in wasserfreier Luft bei Raumtemperatur tagelang seinen metallischen Glanz. Das Alkalimetall kann sogar in trockenem Sauerstoff geschmolzen werden (Smp. 97.82 °C), ohne sich zu entzünden. Die beachtliche Reaktionsträgheit des normalen Sauerstoffs bei nicht allzu hohen Temperaturen ist für die Existenz der „brennbaren“ Lebewesen in der Erdatmosphäre von großer Bedeutung (vgl. hierzu den reaktionsfähigen, für Lebewesen äußerst giftigen, angeregten Sauerstoff („*Singulett-Sauerstoff*“, S. 353 und 510) oder das ebenfalls giftige Ozon (S. 504)).

Tatsächlich setzt sich allerdings auch gasförmiger Sauerstoff in vielen Fällen bereits unter Normalbedingungen langsam mit oxidablen Stoffen um. Man nennt diese Erscheinung „*stille Verbrennung*“ („*Autoxidation*“). Hierzu gehören z. B. das Rosten und Anlaufen von Metallen, der stille Abbrand von Kohlehalden (das Vermodern von Holz und die Verwesungserscheinungen werden allerdings wesentlich durch Mikroorganismen verursacht). Setzt man die zu oxidierenden Stoffe in feinverteilter, oberflächenreicher Form bzw. den Sauerstoff in konzentriertem (flüssigem) Zustande ein, so wird die Geschwindigkeit von stillen Verbrennungen vielfach so erhöht, dass die nunmehr vermehrte zeitliche Wärmeabgabe zu einer Temperatursteigerung des Reaktionsgemischs führt, die ihrerseits wieder eine Reaktionsbeschleunigung bedingt usw. So kann es schließlich zur Explosion kommen (z. B. „*Mehlstaubexplosion*“, „*Kohlenstaubexplosion*“, Explosion beim Vereinigen von flüssigem Sauerstoff mit vielen organischen Stoffen wie etwa Kohlenwasserstoffen).

Thermodynamische Aspekte. Zum Unterschied von Umsetzungen des gasförmigen Sauerstoffs verlaufen viele Oxidationsreaktionen von in Wasser (bzw. anderen polaren Medien) gelöstem Sauerstoff mehr oder minder *ungehemmt*. So oxidiert sich in luftgesättigtem Wasser Iodid zu Iod, Bromid zu Brom, Sulfid zu Schwefel, Eisen(II) zu Eisen(III), Chrom(II) zu Chrom(III). Der Sauerstoff wird hierbei zu Wasser reduziert (vgl. S. 267):

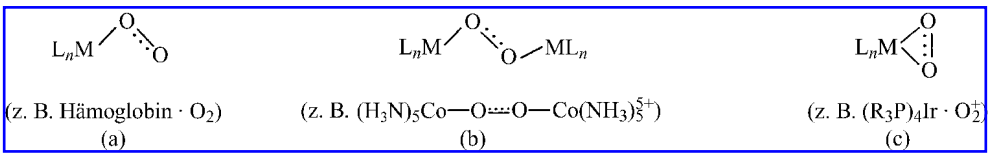
$$O_2 + 4H^+ + 4\ominus \rightleftarrows 2H_2O.$$

Die Reduktion erfolgt dabei in vielen Fällen stufenweise in Einelektronenschritten, wobei im Sinne der auf S. 525 wiedergegebenen Potentialdiagramme als erstes Reaktionszwischenprodukt das Hyperoxid-Ion O_2^- (s. unten) bzw. dessen Protonenaddukt entsteht ($O_2 + \ominus \rightleftarrows O_2^-$ bzw. $O_2 + H^+ + \ominus \rightarrow HO_2$; $pK_S(HO_2)$ ca. 2). Das stark oxidierend wirkende O_2^--Ion, das auch bei vielen biologischen O_2-Oxidationsreaktionen entsteht, wird dann weiter zum ein- bzw. zweifach protonierten Peroxid-Ion O_2^{2-} reduziert ($O_2^- + H^+ + \ominus \rightleftarrows HO_2^-$ bzw. $HO_2 + H^+ + \ominus \rightleftarrows H_2O_2$; $pK_S(H_2O_2) = 11.65$), welches – gegebenenfalls auf dem Wege über das Hydroxyl-Radikal OH – schließlich in Wasser übergeht (vgl. Anhang VI):

Säure-Base-Verhalten. Verhältnismäßig reaktionsfähig ist der Sauerstoff auch gegenüber einer Reihe von Verbindungen L_nM niederwertiger Übergangsmetalle M, mit welchen er, falls L ein geeigneter Ligand ist, Säure-Base-Reaktionen eingeht. Einen Stoff dieses Typs haben wir bereits bei der Darstellung des Sauerstoffs (S. 499) im Blutfarbstoff (Hämoglobin), einem Eisen-Komplex, kennengelernt, der Sauerstoff sehr rasch zu binden (und umgekehrt auch wieder abzugeben) vermag. In analoger Weise nehmen andere Verbindungen L_nM Sauerstoff gemäß

$$L_nM + O_2 \rightleftarrows L_nM \cdot O_2$$

mehr oder minder reversibel unter Bildung von **Sauerstoffkomplexen** $L_nM \cdot O_2$ auf, die entsprechend (a) oder (b) endständig („*end-on*“) oder entsprechend (c) seitlich („*side-on*“, „*edge-on*“) gebundenen Sauerstoff enthalten (in ersteren beiden Fällen liegen gewinkelte MOO-Gruppierungen vor, in letzterem Fall ein dreigliedriger MO_2-Ring) (Näheres vgl. S. 1766).



Verwendung

Sauerstoff (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) dient in der Technik hauptsächlich zur Erzeugung *höherer Temperaturen* durch Verbrennungsprozesse. Dabei hat die Verwendung von *reinem Sauerstoff* – anstatt der kostenlosen Luft – u. a. den Vorteil der besseren Wärmenutzung (der Stickstoffballast muss nicht miterhitzt werden), der Vermeidung unerwünschter Bildung von Stickoxiden sowie des Erreichens höherer Temperaturen (z. B. für das Schmelzen von Glas oder Quarz, das Herstellen von Rubinen und Saphiren, das Schneiden und Schweißen). Der größte Sauerstoffverbraucher ist gegenwärtig die *Stahlindustrie* (vgl. Eisen- und Stahlgewinnung, S. 1637). Darüber hinaus wird *gasförmiger Sauerstoff* benötigt z. B. bei der *Kohlevergasung* (S. 262), zur Erzeugung von *Wasserstoff* durch partielle Oxidation von Schwerölen (S. 263), zur Erzeugung von *Acetylen* aus Kohlenwasserstoffen, zur Produktion von *Titandioxid* nach dem Chlorid-Prozess (S. 1526), zur Herstellung von *Schwefelsäure* (Überführung von Sulfiden in Schwefel, von Schwefel in Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid; S. 573) und von *Salpetersäure* (katalytische Ammoniak-Oxidation; S. 730), zur *Olefinoxidation* (z. B. Gewinnung von Ethylenoxid), zur *Verhüttung* von Cu-, Zn- sowie Pb-Erzen. Erwähnenswert ist des Weiteren die Verwendung von reinem Sauerstoff in der *Raketentechnik* als Oxidationsmittel für Antriebsstoffe (z. B. H_2), in der *Elektrotechnik* zur Erzeugung elektrischer Energie in Brennstoffzellen (S. 269) sowie in der *Medizin* und *Biologie* zur Verstärkung und Anregung von Lebens- und Wachstumsprozessen, in *Technik* und *Haushalt* zum Bleichen,

Desodorieren, Abwasserbehandeln usw. Der hohen Oxidationskraft von *flüssigem Sauerstoff* bedient man sich bei den „*Oxyliquit*"-Sprengstoffen (Mischungen voluminöser Kohle oder anderer brennbarer Stoffe mit fl. O_2 oder fl. Luft)

1.1.2 Ozon („Trioxygen")[2,5,6,7]

Darstellung

Ozon wird ganz allgemein durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Sauerstoffmoleküle dargestellt: $O + O_2 \rightarrow O_3$. Die verschiedenen Bildungsweisen unterscheiden sich dabei in der Art und Weise der Erzeugung von Sauerstoffatomen.

Aus Sauerstoff. Am gebräuchlichsten ist die Bildung von Sauerstoffatomen aus molekularem Sauerstoff O_2. Die in diesem Falle zur Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle erforderliche Energie beträgt 249.3 kJ pro Mol O-Atome, sodass sich für das Ozon in summa eine aufzuwendende Bildungswärme von 142.8 kJ/mol ergibt:

$$249.3\ \text{kJ} + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows O \quad (1)$$

$$O + O_2 \rightleftarrows O_3 + 106.5\ \text{kJ} \quad (2)$$

$$142.8\ \text{kJ} + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows O_3\,. \quad (3)$$

Die Spaltung der Sauerstoffmoleküle nach (1) kann z. B. durch Zufuhr thermischer, elektrischer, photochemischer oder chemischer Energie erzwungen werden.

Die thermische Methode führt nur zu sehr geringen Ozonausbeuten, da erhöhte Temperatur gleichzeitig den endothermen Zerfall des Ozons nach Gleichung (2) begünstigt. Demgemäß bilden sich beim Erhitzen von Sauerstoff auf hohe Temperaturen praktisch nur Sauerstoffatome. Die Gleichgewichtskonzentration an Ozon nimmt zwar mit steigender Temperatur etwas zu, um oberhalb 3500 K wieder abzunehmen, ist aber selbst bei 3500 K noch verschwindend klein ($\ll 1\,\%$). Es ist daher zweckmäßiger, die Sauerstoffatome bei niedriger Temperatur durch Zufuhr elektrischer oder optischer oder chemischer Energie nach Gleichung (1) zu erzeugen und nach (2) weiterreagieren zu lassen, da sich bei niedrigen Temperaturen das – an und für sich ganz auf der Seite des Sauerstoffs liegende – Zerfallsgleichgewicht (3) bei Abwesenheit von Katalysatoren nur äußerst langsam einstellt, sodass das einmal gebildete Ozon als metastabile Verbindung erhalten bleibt, sofern man es rasch aus der Reaktionszone entfernt, in welcher es nach

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 + 392.1\ \text{kJ} \quad (4)$$

laufend wieder abgebaut wird.

Die Zufuhr von elektrischer Energie erfolgt besonders bequem im **„Siemens'schen Ozonisator"** (Fig. 142). Dieser besteht im Prinzip aus zwei ineinander gestellten (koaxialen), metallbeschichteten Glasrohren, deren Außen- bzw. Innenwand mit Wasser gekühlt und mit den Enden eines Induktoriums – bei Großanlagen mit den Hochspannungsklemmen eines Transformators – leitend verbunden ist. In dem engen Ringraum zwischen den Glasrohren treten bei Anlegen einer niederfrequenten Spannung (50–500 Hz; 10–20 kV) „*stille*" oder „*dunkle*" elektrische Entladungen auf, durch welche ein trockener Sauerstoff- oder Luftstrom (1–2 bar) geleitet wird. Das den Ozonisator verlassende Gasgemisch besteht, wenn von reinem

[5] **Literatur.** Ullmann (5. Aufl.): „*Ozone*", **A 18** (1991) 349–357.

[6] **Geschichtliches.** Bei der Funkenentladung „dephlogistisierter Luft" (Sauerstoff) bemerkte M. van Marum 1785 einen starken eigentümlichen Geruch, den er der Bildung eines neuen Gases zuschrieb. 1840 wird das merkwürdig riechende Gas durch Ch. F. Schönbein als Elektrolyseprodukt verdünnter Schwefelsäure wiederentdeckt. Er gibt ihm den **Namen** *Ozon* = ozein (griech.) = duften, stinken, riechen. 1864 ermittelt J. L. Soret die Formel O_3 für das Ozon. Die Entdeckung des „*Ozonlochs*" über der Antarktis durch J. C. Farman im Jahre 1985 brachte die Bedeutung des Ozons für Lebewesen ins allgemeine Bewusstsein.

[7] **Physiologisches.** Ozon stellt ein schweres Gift für Lebewesen dar. Es vernichtet niedere Organismen wie Viren, Bakterien, Pilze und greift das Blattgrün der Pflanzen an. Auch verursacht es Schädigungen der Atemwege und führt beim Menschen zu Schwindel, Nasenbluten, Brustschmerzen, Bronchitis, Lungenödemen (MAK = 0.2 mg/m^3 $\triangleq$ 0.1 ppm).

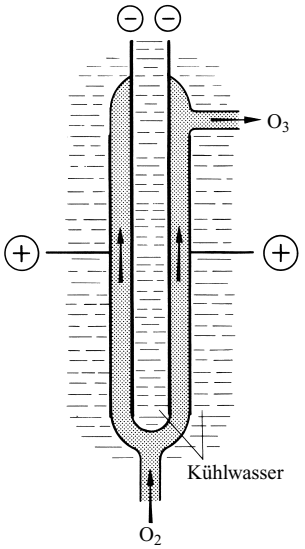


Fig. 142 Siemens'scher Ozonisator.

Sauerstoff ausgegangen wird, im besten Falle zu 15% aus Ozon, das durch fraktionierende Verflüssigung aus dem O_2/O_3-Gemisch abgetrennt werden kann.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die schädliche Folgereaktion (4) dadurch unterdrückt, dass man das durch Plasmalyse von O_2 in einer Hochfrequenz- oder Mikrowellenentladung gewonnene Gas einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger umströmen lässt, an dessen Oberfläche das in hoher Ausbeute gemäß (3) gebildete O_3 sofort eingefroren und so dem weiteren Angriff der O-Atome (4) entzogen wird (bzgl. des Begriffs „*Plasma*" vgl. S. 272). Tatsächlich führen die Entladungen nicht nur zu Monosauerstoff, sondern auch zu angeregtem Disauerstoff O_2^* sowie zu Disauerstoff-Ionen O_2^+ und O_2^-, welche ebenfalls zur Ozonbildung beitragen: $O_2 + O_2^* \rightarrow O_3 + O$; $O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_3 + O$.

Bei Zufuhr von Lichtenergie ist die Spaltung des Sauerstoffmoleküls ($498.67\,kJ + O_2 \rightarrow 2O$) nur mit kurzwelligem Ultraviolett der Wellenlänge < 242 nm (Energiewert des Lichtäquivalents: > 499 kJ) möglich. So bildet sich Ozon z. B. bei Bestrahlung von Sauerstoff mit Licht der Wellenlänge 209.0 nm (Zinkfunken), welches von Sauerstoff absorbiert wird. In analoger Weise erklärt sich der kleine Ozongehalt (10^{-6}–10^{-5} Vol.-%) in der Luft und die zunehmende Ozonkonzentration in den höheren, der intensiven ultravioletten Strahlung des Sonnenlichtes ausgesetzten Schichten der Atmosphäre (Maximalkonzentration in 20–25 km Höhe, vgl. S. 518) sowie der in der Umgebung einer brennenden künstlichen „*Höhensonne*" (s. dort) oder in der Nähe eines radioaktiven Präparats stets wahrnehmbare Ozongeruch.

Auch Zufuhr chemischer Energie kann zur Erzeugung der für die Ozonbildung erforderlichen Sauerstoffatome dienen ($A + O_2 \rightarrow AO + O$). So entsteht z. B. Ozon bei der langsamen Oxidation von feuchtem, weißem Phosphor an der Luft.

Aus Sauerstoffverbindungen. Außer dem molekularen Sauerstoff können auch andere sauerstoffhaltige Stoffe zur Gewinnung der für die Ozonbildung nach (2) notwendigen Sauerstoffatome benutzt werden, z. B. das **Wasser**. Elektrolysiert man etwa wässerige Lösungen ($2OH^- \rightarrow H_2O + O + 2\ominus$) oder lässt man Fluor auf Wasser einwirken ($F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O$), so bildet sich auch atomarer Sauerstoff. Daher ist der so entwickelte Sauerstoff – bei Abwesenheit oxidierbarer Substanzen – stets ozonhaltig. Gleiches gilt von dem bei der Zersetzung leicht zerfallender höherer Sauerstoffverbindungen (z. B. Wasserstoffperoxid H_2O_2, Permangansäure $HMnO_4$ usw.) entstehenden Sauerstoff.

Physikalische Eigenschaften

Reines Ozon – das aus Ozon-Sauerstoff-Gemischen durch Verflüssigung mit flüssiger Luft und anschließende fraktionierende Destillation gewonnen werden kann – ist im Gaszustande deutlich *blau*, im flüssigen Zustande (Sdp. $-110.51\,°C$; $d = 1.46\,g/cm^3$) *violettblau* und im festen Zustande (Smp. $-192.5\,°C$;

$d = 1.73$ g/cm^3) *schwarzviolett* ($\lambda_{max} = 255$ nm; die *Farbe des Ozons* bedingt den *blauen Abendhimmel*, die Rayleigh-Streuung an Luft den *blauen Tageshimmel*). In Wasser löst es sich besser als O_2: bei 0 °C 0.494 Volumina in 1 Raumteil Wasser; mit flüssigem Sauerstoff (oder Stickstoff, Argon) ist flüssiges Ozon – anders als mit CH_4, CO, NF_3, OF_2, F_2 – nicht in jedem Verhältnis mischbar. Charakteristisch ist der Geruch des Ozons, der noch bei einer Konzentration von 1 Teil Ozon in 50000000 Teilen Luft (0.02 ppm = 0.02 parts per million) wahrnehmbar ist.

Struktur. Das O_3-Molekül (Dipolmoment 0.54 D) ist zum Unterschied vom paramagnetischen O_2-Molekül *diamagnetisch* und besitzt wie isoelektronisches ClO_2^+ (S. 494) eine *gewinkelte*, *symmetrische* Gestalt (C_{2v}-Symmetrie; $\measuredangle$ OOO = 116.8°, OO-Abstand = 1.278 Å). Bezüglich der elektronischen Struktur des durch folgende Mesomerieformel wiederzugebenden Ozons mit 1.5fach-Bindungen vgl. S. 136 und 370:



Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten. Als stark endotherme und daher thermodynamisch instabile (kinetisch metastabile) Verbindung hat Ozon große Neigung, unter Bildung von Sauerstoff zu zerfallen:

$$2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2 + 285.6\,\text{kJ}\,.$$

So kommt es, dass flüssiges Ozon selbst bei -120 °C sehr explosiv ist. In verdünntem Zustande erfolgt der Zerfall bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich ($\tau_{1/2}$ (1 atm) = 3 d (20 °C), 8 d (-15 °C), 18 d (-25 °C), 60 d (-50 °C)). Beschleunigt wird die Zersetzung durch Katalysatoren wie Mangandioxid, Bleidioxid, Aktivkohle. Ebenso wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch Bestrahlen mit längerwelligem Ultraviolett (s. oben) und durch Erwärmen erhöht. Der unter Volumenzunahme erfolgende kontrollierte Zerfall von O_3 zu O_2 kann zur volumetrischen Bestimmung von O_3 in O_2/O_3-Gemischen dienen.

Redox-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft des Ozons ist sein starkes Oxidationsvermögen: $O_3 \rightarrow O_2 + O$. Es wirkt dabei nur mit einem der drei O-Atome oxidierend und ist damit gewissermaßen ein Träger von atomarem O (wenn allerdings eine Oxidation auch mit molekularem O_2 erfolgt, reagiert O_3 naturgemäß mit allen drei O-Atomen, z. B. $3\,SnCl_2 + 6\,HCl + O_3 \rightarrow 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$). So verwandelt es z. B. bereits bei Zimmertemperatur schwarzes Bleisulfid in weißes Bleisulfat ($PbS + 4\,O \rightarrow PbSO_4$), weißes Blei(II)-hydroxid in braunes Bleidioxid ($PbO + O \rightarrow PbO_2$), farbloses Mangan(II)-Salz in Braunstein ($MnO + O \rightarrow MnO_2$), blankes Silber in schwarzes „Silberperoxid“ ($2\,Ag + 2\,O \rightarrow Ag_2O_2$), braunes Stickstoffdioxid in farbloses Distickstoffpentaoxid ($2\,NO_2 + O \rightarrow N_2O_5$), Phosphor, Schwefel und Arsen in Phosphorpentaoxid ($2\,P + 5\,O \rightarrow P_2O_5$) bzw. Schwefeltrioxid ($S + 3\,O \rightarrow SO_3$) bzw. Arsenpentaoxid ($2\,As + 5\,O \rightarrow As_2O_5$). Quecksilber, das Glas nicht benetzt, verliert in ozonhaltigem Sauerstoff infolge Oxidation der Oberfläche seine Beweglichkeit und haftet dann am Glas als Spiegel. Beim Einleiten in eine neutrale Kaliumiodidlösung wird – unter gleichzeitigem Auftreten einer (bei anderen Oxidationsmitteln wie Cl_2 nicht eintretenden) alkalischen Reaktion – Iod ausgeschieden:

$$2\,I^- + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2\,OH^- + O_2\,,$$

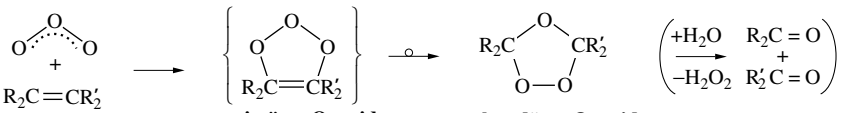
was zur Bestimmung von Ozon dienen kann (Titration des Iods mit Thiosulfat nach Ansäuern der Lösung). Auch Bromide und Chloride werden von Ozon zu elementarem Halogen oxidiert.

Die im Vergleich zum Sauerstoff wesentlich größere Oxidationskraft des Ozons, die schon fast die Oxidationskraft des atomaren Sauerstoffs erreicht, kommt in den Normalpotentialen von O, O_2 und O_3 in wässeriger Lösung zum Ausdruck:

	saure Lösung	alkalische Lösung
$O + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows H_2O$	$\varepsilon_0 = +2.422$ V	$+1.594$ V,
$O_2 + 4H^+ + 4\ominus \rightleftarrows 2H_2O$	$\varepsilon_0 = +1.229$ V	$+0.401$ V,
$O_3 + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows H_2O + O_2$	$\varepsilon_0 = +2.075$ V	$+1.246$ V.

In saurer Lösung wird hiernach das Ozon O_3 in der Oxidationskraft nur noch von wenigen Stoffen wie F_2O ($+2.15$ V), H_4XeO_6 ($+2.18$ V), O ($+2.42$ V), OH ($+2.85$ V) und F_2 ($+3.05$ V) übertroffen. Die Geschwindigkeit der nach $2O_3 \rightarrow 3O_2$ in Wasser erfolgenden Zersetzung ($2O_3 + 4H^+ + 4\ominus \rightleftarrows 2H_2O + 2O_2$; $2H_2O \rightleftarrows 4H^+ + O_2 + 4\ominus$) nimmt mit wachsendem pH-Wert der Lösung ab ($\tau_{1/2}$ bei 25°C in 1n-/5n-/20n-NaOH gleich 2 min/40 min/83 h). Bezüglich der zu „*Ozoniden*" MO_3 (M = Alkalimetall) führenden Reaktion von O_3 mit sehr konzentrierter MOH oder pulverisiertem Hydroxid MOH vgl. S. 509 und 1285.

Auch organische Stoffe werden von Ozon kräftig oxidiert. Man darf daher z. B. Ozon nicht durch Gummischläuche leiten, da diese in wenigen Augenblicken zerfressen werden. Ebenso werden organische Farbstoffe (z. B. Indigo und Lackmus) gebleicht (auf der Oxidation von *blauem* Indigo zu *gelbem* Isatin beruht der O_3-Nachweis im „Dräger-Prüfröhrchen"). Ein mit Terpentinöl getränkter Wattebausch entflammt beim Einbringen in ozonreichen Sauerstoff heftig von selbst. Bei vorsichtiger Behandlung ungesättigter organischer Stoffe mit Ozon erhält man häufig auf dem Wege über primäre Ozonide (nur bei tiefen Temperaturen nachweisbar) sekundäre Ozonide, bei denen das Ozon an der Stelle eingelagert ist, an der sich vorher die Doppelbindung befand, was man zur Konstitutionsermittlung (Ermittlung der Stellung von Doppelbindungen) heranziehen kann:



Verwendung

Ozon wird technisch z. B. zur *Luftverbesserung* und - *desinfektion* (Theater, Schulen, Hospitäler, Kühlräume, Schlachthäuser, Brauereien), zur *Sterilisation von Lebensmitteln* (O_3-Bildung durch Bestrahlung) und zur *Entkeimung von Trinkwasser* und *Schwimmbadwasser* verwendet. Die Wasserentkeimung durch Ozon ist allerdings nach Einführung des viel einfacheren und billigeren Verfahrens der Sterilisation durch Chlor stark zurückgegangen.

1.1.3 Sauerstoff-Ionen[2,8]. Oxide[2,8]

Sauerstoff-Kationen

Wie bereits angedeutet (S. 421) lässt sich Sauerstoff durch Platinhexafluorid zum *farblosen* **Dioxygen-Monokation O_2^+ (Dioxygenyl)** oxidieren:

$$O_2 + PtF_6 \rightarrow O_2^+ PtF_6^- .$$

O_2^+-Salze entstehen darüber hinaus bei der Reaktion von O_2F_2 bzw. O_2F mit Lewis-sauren Elementfluoriden (vgl. S. 481). Eine besonders bequeme Darstellungsmethode ist schließlich

[8] **Literatur.** N.-G. Vannerberg: „*Peroxides, Hyperoxides and Ozonides of Groups Ia, IIa and IIb*", Progr. Inorg. Chem. **4** (1962) 125–197; I. I. Vol'nov: „*Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*", Plenum Press, New York 1966; D. T. Sawyer, J. S. Valentine: „*How Super Is Superoxide?*", Acc. Chem. Res. **14** (1981) 393–400; E. Lee-Ruff: „*The Organic Chemistry of Superoxide*", Chem. Soc. Rev. **6** (1977) 195–214.

die photochemische bzw. thermische Fluorierung von Sauerstoff in Anwesenheit eines Lewis-sauren Fluorids, z. B.:

$$O_2 + \tfrac{1}{2}F_2 + BF_3(AsF_5) \xrightarrow{h\nu} O_2^+\,BF_4^-\,(O_2^+AsF_6^-); \quad O_2 + \tfrac{1}{2}F_2 + PtF_5 \xrightarrow{280\,^\circ C} O_2^+\,PtF_6^-\,.$$

Die auf den beschriebenen Wegen erhaltenen, stark oxidierend wirkenden und zum Teil in wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff löslichen Dioxygenyl-Salze O_2MF_4 (M z. B. B), O_2MF_5 (M z. B. Ge), O_2MF_6 (M z. B. P, As, Sb, Bi, V, Rh, Pt) oder $(O_2)_2MF_6$ (M z. B. Sn) sind thermisch mehr oder minder instabil (z. B. O_2PF_6: Zers. ab $-80\,^\circ C$, O_2BF_4; Zers. ab $0\,^\circ C$, O_2AsF_6: Zers. ab $130\,^\circ C$, O_2SbF_6: Zers. ab $280\,^\circ C$), wobei der Zerfall auf dem Wege $O_2MF_n \rightarrow MF_{n-1} + O_2F$ ($\rightarrow O_2 + \tfrac{1}{2}F_2$) erfolgt. Zur elektronischen Struktur des O_2^+-Ions s. weiter unten. Versuche zur Überführung von Ozon in das **Trioxygen-Monokation O_3^+** („*Trioxygenyl*“) z. B. gemäß $O_3 + PtF_6 \rightarrow O_3^+\,PtF_6^-$ führten bisher zu keinem Erfolg, obwohl die Ionisierungsenergie von O_3 (12.43 eV) fast der von O_2 (12.07 eV) entspricht. Das Kation O_3^+ lässt sich aber im Massenspektrometer durch Elektronenstoß aus O_3 ebenso erzeugen wie die Kationen $\mathbf{O^+}$, $\mathbf{O_2^+}$ und $\mathbf{O_4^+}$ aus O_2 ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^- \rightarrow O^+ + O + 2e^-$; $O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ +$ Energie; bzgl. der Neutralisation von O_4^+ zu Tetraoxygen O_4 vgl. S. 514).

Sauerstoff-Anionen. Oxide.

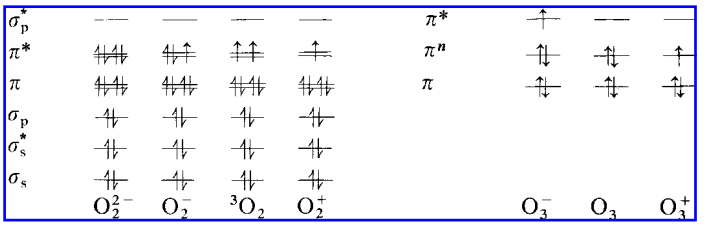
Die Sauerstoffverbindungen der Metalle (s. dort) enthalten das – mehr oder weniger stark polarisierte – **Oxid O^{2-}** (Rauchquarz enthält neben „*Oxid-Dianionen*“ O^{2-} auch das „*Oxid-Monoanion*“ $\mathbf{O^-}$ in kleiner Konzentration, S. 174). Das Dianion O^{2-} ist in *Wasser instabil* ($O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$), *existiert* aber in *Schmelzen* von Metalloxiden sowie von Salzen der Elementsauerstoffsäuren und spielt in diesen *oxidionenaktiven Medien* als *Base* eine ähnliche Rolle wie das Kation H^+ als *Säure* in *protonenaktiven Lösungsmitteln*.

Hierbei ist der Zusammenhang von Säuren und Basen im „*Protosystem*“ (J. N. Brönsted 1923, T. M. Lowry 1923) durch die Gleichung (a) (Säuren = *Protonendonatoren*; Basen = *Protonenakzeptoren*), im **„Oxosystem“** (H. Lux 1939, H. Flood 1947) durch die Gleichung (b) definiert (Basen = *Oxidionendonatoren,* Säuren (Antibasen) = *Oxidionenakzeptoren*). Lux-Flood-Basen sind z. B. *Baseanhydride* wie CaO ($Ca(OH)_2 \leftrightarrows CaO + H_2O$), Lux-Flood-Säuren *Säureanhydride* wie SiO_2 ($H_4SiO_4 \leftrightarrows SiO_2 + 2H_2O$).

$$\text{(a) } \mathbf{Säure} \underset{H^+\text{-Aufnahme}}{\overset{H^+\text{-Abgabe}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Base} + \mathbf{H^+}; \qquad \text{(b) } \mathbf{Base} \underset{O^{2-}\text{-Aufnahme}}{\overset{O^{2-}\text{-Abgabe}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Säure} + \mathbf{O^{2-}}\,.$$

Ähnlich wie im Protosystem lässt sich auch im Oxosystem eine „*Spannungsreihe*“ aufstellen, aus dem das Bestreben der Abgabe bzw. Aufnahme von Oxid-Ionen hervorgeht. Starke Basen, sind etwa die Alkalimetalloxide, mittelstarke Basen Oxide wie ZnO oder CuO, mittelstarke Säuren Oxide wie SiO_2 oder B_2O_3 und starke Säuren Nichtmetalloxide (stärkste Base: Cs_2O; stärkste Säure: Cl_2O_7; amphoteren Charakter haben Al_2O_3 oder Fe_2O_3). Die Potentiale zweier *korrespondierender* Säure-Base-Paare („*Säure-Base-Halbreaktionen*“) ermöglichen Vorhersagen über Reaktionen zwischen oxidhaltigen Spezies. So ergibt sich etwa, dass $Fe_2(CO_3)_3$ nicht existiert, da die Übertragung von Oxidionen des Eisen(III)-oxids auf CO_2 gemäß $Fe_2O_3 + 3CO_2 \leftrightarrows Fe_2(CO_3)_3$ ein endergonischer Prozess ist (vgl. S. 49). Andererseits wirkt amphoteres Al_2O_3 hinsichtlich $S_2O_7^{2-}$ als O^{2-}-Donator ($Al_2O_3 + 3S_2O_7^{2-} \leftrightarrows 2Al^{3+} + 6SO_4^{2-}$) und hinsichtlich CO_3^{2-} als O^{2-}-Akzeptor ($Al_2O_3 + CO_3^{2-} \leftrightarrows 2AlO_2^- + CO_2$), sodass sich Al_2O_3 sowohl durch Schmelzen mit $Na_2S_2O_7$ als auch mit Na_2CO_3 „sauer“ bzw „alkalisch“ aufschließen lässt (vgl. S. 1138).

Das *gelbe* **Hyperoxid $\mathbf{O_2^-}$** (früher auch: „*Superoxid*“) liegt in den *gelben* bis *orangefarbenen*, ionisch aufgebauten Alkali- und Erdalkalimetallsalzen NaO_2, KO_2, RbO_2, CsO_2, $Mg(O_2)_2$, $Ca(O_2)_2$, $Sr(O_2)_2$, $Ba(O_2)_2$ vor (Darstellung u. a. aus den Elementen; vgl. S. 537, 1175). Beim Lösen der Hyperoxide in Wasser zersetzen sich diese unter Abgabe von Sauerstoff: $2O_2^- + 2H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 + 2OH^-$ (die Reaktion erfolgt wohl über – seinerseits disproportionierendes – Perhydroxyl: $O_2^- + H_2O \rightleftarrows HO_2 + OH^-$; demgemäß ist O_2^- in stark alkalischem Milieu bzw. aprotischen Lösungsmitteln metastabil). In analoger Weise zerfallen die Hyperoxide beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung. Es entstehen hierbei Salze $M^I_2O_2$ und $M^{II}O_2$, (man kennt auch Li_2O_2; vgl. S. 537, 1285), die das *farblose* **Peroxid $\mathbf{O_2^{2-}}$** enthalten.



	O_2^{2-}	O_2^-	$^3O_2$	O_2^+		O_3^-	O_3	O_3^+
r_{OO}	1.49	1.33	1.21	1.12 Å	r_{OO}	1.35	1.28	? Å
∢OOO	–	–	–	–	∢OOO	113.5	116.8	?
BO	1.0	1.5	2.0	2.5	BO	1.25	1.50	1.50

Fig. 143 Energieniveauschemata **(a)** der Molekülorbitale von Peroxid O_2^{2-}, Hyperoxid O_2^-, Triplett-Sauerstoff $^3O_2$ und Dioxygenyl O_2^+; **(b)** der π-Molekülorbitale von Ozonid O_3^-, Ozon O_3 und Trioxygenyl O_3^+ (vgl. hierzu S. 354 und 370; BO = Bindungsordnung).

Mit dem Übergang des Sauerstoffmoleküls in das Hyperoxid- sowie Peroxid-Ion vergrößert sich der OO-Abtand jeweils um über 0.1 Å (vgl. Fig. 143 a). Diese Abstandsvergrößerung entspricht einer von der MO-Theorie geforderten Erniedrigung der OO-*Bindungsordnung*; denn der Übergang $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$ ist gemäß Fig. 143 a jeweils mit der Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons in das antibindende π*-Molekülorbital verbunden, wodurch die OO-Bindungsordnung von 2 beim Sauerstoff über 1.5 beim Hyperoxid bis 1 beim Peroxid vermindert wird (vgl. S. 354). Umgekehrt erhöht sich beim Übergang vom Sauerstoff O_2 zum Disauerstoff-Kation O_2^+ die Bindungsordnung um 0.5 auf 2.5, da der Übergang mit der Abspaltung eines antibindenden π*-Elektrons verknüpft ist. Demgemäß ist der OO-Abstand im Disauerstoff-Ion O_2^+ (zur Bildung s. weiter oben) kleiner als im Sauerstoffmolekül (vgl. Fig. 143 a). Analog den in der Reihe O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-} wachsenden *Bindungslängen* fallen in gleicher Richtung die *Kraftkonstanten* (16.0, 11.4, 6.2, 2.8 N/cm), *Schwingungsfrequenzen* (1860, 1555, 1145, 770 / cm) und *Dissoziationsenergien* (628, 499, 398, 126 kJ/mol). Aus Fig. 143 a folgt darüber hinaus, dass bis auf O_2^{2-} alle genannten Teilchen *paramagnetisch* sind.

In „*elektrovalenten Verbindungen*" M_nO_p oder „*Komplexen*" $(L_mM)_nO_p$ weist O^{2-} die Koordinationszahlen *eins* bis *acht* auf (vgl. S. 514, 1159), während O_2^{2-} *zwei* bis *sechs* Partner koordiniert (vgl. S. 1767).

Neben den Anionen O^{2-}, O_2^- und O_2^{2-} existiert von Sauerstoff auch noch *rotes* **Ozonid** $\mathbf{O_3^-}$, das den intensiv roten Salzen MO_3 (M = Na, K, Rb, Cs, NMe_4) zugrunde liegt (Darstellung u. a. aus MO_2 und O_3; vgl. S. 1175). Die Ozonide werden von *Wasser* äußerst heftig unter Sauerstoffentwicklung zersetzt ($2O_3^- + H_2O \rightarrow 2\,{}^1/_2O_2 + 2OH^-$) und gehen beim gelinden *Erwärmen* in Hyperoxide MO_2 über ($2O_3^- \rightarrow 2O_2^- + O_2$).

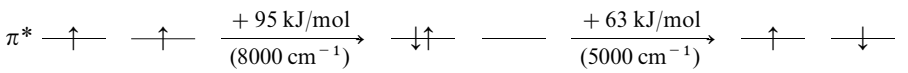
Das mit ClO_2 isoelektronische, paramagnetische Ozonid-Ion ist *gewinkelt* gebaut (C_{2v}-Symmetrie; vgl. S. 484). Der OOO-Winkel beträgt 113.5° (KO_3) (zum Vergleich: OOO-Winkel in O_3 = 116.8°). Der OO-*Abstand* (Bindungsordnung: 1.25) ist mit 1.346 Å (KO_3) größer als der OO-Abstand in Ozon (1.278 Å; Bindungsordnung = 1.5). Ein gewinkelter Bau der Teilchen O_3^-, O_3 und O_3^+ (bisher keine Verbindungsbeispiele) mit 19, 18 und 17 Elektronen ergibt sich auch über eine MO-Betrachtung (vgl. Tab. 46 auf S. 358; der Übersichtlichkeit halber sind in Fig. 143 b nur die π-MOs des Molekülorbital-Energieniveau-Schemas (vgl. S. 370) wiedergegeben). Aus Fig. 143 b folgt zudem die OO-Bindungsverkürzung und OOO-Winkelvergrößerung beim Übergang von O_3^- zu O_3 (Abspaltung eines π*-Elektrons; Annäherung an 16-Elektronenmoleküle AB_2 mit linearem Bau).

1.1.4 Kurzlebige Sauerstoffspezies

Nachfolgend sei zunächst auf den *Singulett-Sauerstoff*, eine vergleichsweise langlebige Form des angeregten Triplett-Sauerstoffs, dann auf die durch Lichtabsorption und -streuung bedingte *blaue Farbe* von O_2 und schließlich auf den – u. a. photolytisch aus O_2 erzeugbaren – *atomaren Sauerstoff* (*Monosauerstoff*) sowie den – durch Ionisation und Neutralisation im Massenspektrometer erzeugbaren – *Tetrasauerstoff* eingegangen.

Singulett-Sauerstoff[3, 9]

Während der atmosphärische Sauerstoff unter *normalen* Bedingungen *reaktionsträge* ist und die chemischen Stoffe der lebenden und nichtlebenden Umwelt nur sehr langsam oxidiert (s. S. 502), wandelt er sich im *Sonnenlicht* bei Anwesenheit geeigneter *Farbstoffmoleküle* in eine *aggressive Form* um, die etwa Farben bleicht, Kunststoffe vergilbt und Lacküberzüge zum Abblättern bringt. Das eigentliche Agens bei diesen Vorgängen ist der „*Singulett-Sauerstoff*" $^1O_2$ (früher auch: „Orthosauerstoff"), der sich vom normalerweise vorliegenden „*Triplett-Sauerstoff*" $^3O_2$ (früher auch: „Parasauerstoff") dadurch unterscheidet, dass die beiden antibindenden π^*-Elektronen nicht wie im Falle von $^3O_2$ den gleichen, sondern einen entgegengesetzten Spin aufweisen (vgl. Fig. 143 a). Dabei existiert der Singulett-Sauerstoff seinerseits in zwei energetisch unterschiedlichen Formen. Im *energieärmeren* Zustand besetzen die beiden entgegengesetzt gerichteten π^*-Elektronen als *Paar* ein π^*-Molekülorbital (das zweite π^*-Molekülorbital ist elektronenleer), im *energiereicheren* Zustand dagegen einzeln *jedes* der beiden π^*-Molekülorbitale. Erstere $^1O_2$-Form ist um 94.72 kJ/mol, letztere um 157.85 kJ/mol energiereicher als die $^3O_2$-Form[10]



Triplett-Sauerstoff ($^3\Sigma_g^-$-Zustand[10], r_{OO} = 1.207 Å)

Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$-Zustand[10], r_{OO} = 1.216 Å)

Singulett-Sauerstoff ($^1\Sigma_g^+$-Zustand[10], r_{OO} = 1.228 Å)

(im vorstehenden Schema sind nur die Elektronenanordnungen in den π^*-Molekülorbitalen veranschaulicht; bezüglich der Anordnungen in den übrigen O_2-Orbitalen vgl. Fig. 143 a). Der energiereichere Singulett-Sauerstoff ($^1\Sigma_g^+$-O_2) ist sehr kurzlebig ($< 10^{-9}$ s) und verwandelt sich unter Energieabgabe hauptsächlich in den vergleichsweise langlebigen und infolgedessen chemisch wirksamen energieärmeren Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$-O_2; $\tau_{1/2}$ ca. 10^{-4} s).

Erzeugung. Singulett-Sauerstoff kann auf *photochemischem* oder *chemischem* Wege gewonnen werden. Wegen der äußerst geringen Lichtabsorption von Triplett-Sauerstoff im geforderten Wellenzahlenbereich entsteht er allerdings durch direkte *Bestrahlung* mit Sonnenlicht nur in verschwindendem Ausmaße (s. u.). Die Absorption von Tageslicht lässt sich jedoch durch geeignete ($^1O_2$-stabile) organische Farbstoffe wie Methylenblau, Acridinorange, Eosin, Fluorescein oder Rose Bengale „*sensibilisieren*" (vgl. S. 1466). Hierbei erfolgt die Lichtübertragung in der Weise, dass der Farbstoff-Sensibilisator S durch das eingestrahlte Licht zunächst in einen angeregten Singulett-Zustand $^1S^*$ übergeführt wird. Das angeregte Singulett-Molekül $^1S^*$ verwandelt sich dann rasch unter Spinumkehr eines Elektrons („*Interkombination*", vgl. S. 378) in ein angeregtes Triplett-Molekül $^3S^*$, welches seinerseits mit Triplett-Sauerstoff nach

$$^3S^*\,(\uparrow\uparrow) + {}^3O_2\,(\downarrow\downarrow) \;\rightarrow\; {}^1S\,(\uparrow\downarrow) + {}^1O_2\,(\uparrow\downarrow)$$

unter Bildung von Singulett-Sauerstoff weiterreagiert. Wesentlich für den raschen Ablauf letzterer Reaktion ist dabei, dass die Umsetzung – wie gefordert (S. 402) – ohne Elektronenspinumkehr erfolgt (es wird nur jeweils ein Elektron des Sensibilisators und ein Elektron des Sauerstoffs vertauscht).

---

[9] **Literatur.** P. Lechtken: „*Singulett-Sauerstoff*", Chemie in unserer Zeit **8** (1974) 11–16; A. A. Gorman, M. A. J. Rodgers: „*Singlet Molecular Oxygen*", Chem. Soc. Rev. **10** (1981) 205–232; W. Adam: „*Die Singulettsauerstoff-Story*", Chemie in unserer Zeit **15** (1981) 190–196; B. Rånby, J. F. Rabek (Hrsg.): „*Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers*", Wiley, Chichester 1978; H. H. Wasserman, R. Murray (Hrsg.), „*Singlet Oxygen*", Acad. Press, New York 1979; A. A. Frimer: „*The Reaction of Singlet Oxygen with Olefines: The Question of Mechanism*", Chem. Rev. **79** (1979) 359–387; A. A. Firmer (Hrsg.): „*Singulett-O_2*", CRC, Boca Raton FL, 1985; M. C. DeRosa, R. J. Crutchley: „*Photosensitized singlet oxygen and its applications*", Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 351–371.

[10] Die **Charakterisierung des Elektronenzustandes** zweiatomiger Moleküle erfolgt nach ähnlichen Regeln wie jene der Atome (vgl. S. 96). Statt der großen lateinischen Buchstaben S, P, D ... für die Bahndrehimpulsquantenzahlen werden große griechische Buchstaben Σ, Π, Δ ... als Symbole verwendet. Bezüglich der am Symbol oben links angebrachten Spinmultiplizität vgl. S. 97. Die am Symbol rechts oben und unten stehenden Zeichen betreffen die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion, welche den betrachteten Elektronenzustand des Moleküls beschreibt, und zwar hinsichtlich einer vertikalen Spiegelebene (+, −) bzw. des Inversionszentrums (g, u).

Auf *chemischem* Wege entsteht Singulett-Sauerstoff häufig bei der thermischen – unter Erhalt des Gesamtspins erfolgenden (S. 402) – O_2-Eliminierung aus Molekülen MO_2, die Sauerstoff in Form von Peroxogruppen (O—O-Gruppen) vorgebildet enthalten:

$$MO_2 \rightarrow M + {}^1O_2\,.$$

So erhält man $^1O_2$ bei der Umsetzung von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid, die über die zersetzliche, unter O_2-Abspaltung zerfallende Peroxohypochlorige Säure HOOCl führt:

$$H—O—O—H \xrightarrow[-\,HO^-]{+\,ClO^-} H—O—O—Cl \xrightarrow[-\,HCl]{\text{rasch}} {}^1O{=}O\,,$$

oder durch Thermolyse von $(PhO)_3PO_3$ ($\rightarrow (PhO)_3PO + {}^1O_2$; S. 388) bzw. $K_3Cr^{V}(O_2)_4$ ($\rightarrow K_3Cr^{V}O_4 + 2\,{}^1O_2$). Besonders bequem lässt sich $^1O_2$ – unter Vermeidung des Arbeitens in der Lösungsphase oder mit gefährlichen Ausgangsstoffen – durch Überleiten von HCl- oder HBr-Gas über käufliches Natriumperoxid erzeugen: $2Na_2O_2 + 4HCl \rightarrow 2H_2O + 4NaCl + {}^1O_2$.

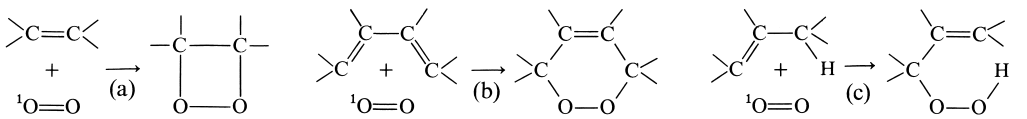
Eigenschaften. Singulett-Sauerstoff $^1O_2$, der zum Unterschied vom paramagnetischen Triplett-Sauerstoff $^3O_2$ diamagnetisch ist, stellt nur ein kurzlebiges Teilchen dar, welches in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner rasch (in durchschnittlich 10^{-4} s) in Triplett-Sauerstoff übergeht, wobei die gleichzeitig freigesetzte Energie u. a. in Form von Licht in Erscheinung tritt. Demzufolge ist etwa die Umsetzung von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid von einer Emission begleitet, die man mit dunkel adaptiertem Auge als roten Schimmer wahrnehmen kann.

Tatsächlich sind zwei Emissionen bei $\lambda = 633.4$ und 759.6 nm zu beobachten. Die Emission kleinerer Wellenlänge geht auf den Übergang eines Paars von $^1O_2$-Molekülen (jeweils $^1\Delta_g$-Zustand, s. oben) in zwei $^3O_2$-Moleküle zurück:

$${}^1O_2\,(\uparrow\downarrow) + {}^1O_2\,(\uparrow\downarrow) \rightarrow {}^3O_2\,(\uparrow\uparrow) + {}^3O_2\,(\downarrow\downarrow) + 190\,\text{kJ}\,.$$

Der rasche Ablauf dieser Desaktivierungsreaktion beruht wieder darauf (vgl. photochemische $^1O_2$-Erzeugung, oben), dass die Umsetzung ohne Elektronenspinumkehr erfolgt (S. 402). Die zusätzlich beobachtete Emission bei 759.6 nm geht auf den Übergang eines $^1O_2$-Moleküls aus dem $^1\Sigma_g^+$-Zustand (s. oben) in den O_2-Grundzustand zurück (Freisetzung von 158 kJ pro Mol $^1O_2$). Das beim Übergang eines $^1O_2$-Moleküls aus dem $^1\Delta_g$- in den O_2-Grundzustand emittierte Licht liegt im nicht sichtbaren ultraroten Bereich (Freisetzung von 95 kJ pro Mol $^1O_2$ $\triangleq$ Emission bei 1263 nm).

Singulett-Sauerstoff stellt ein sehr wirkungsvolles Oxidationsmittel dar und addiert sich zum Unterschied vom Triplett-Sauerstoff z. B. an viele organische Doppelbindungssysteme unter [2 + 2]- oder [2 + 4]-Cycloaddition (a, b) sowie unter *En-Reaktion* (c) (vgl. S. 404 und Lehrbücher der organischen Chemie):



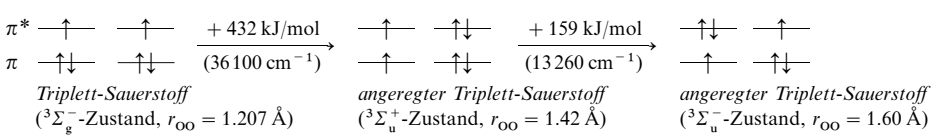
Photochemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff wird in der chemischen Industrie (z. B. Riechstoffindustrie) im Tonnenmaßstab zur selektiven Oxidation genutzt. Auch in der lebenden Natur spielt er als Oxidationsmittel eine Rolle. So produziert etwa das Blattgrün (Chlorophyll) der Pflanzen im Sonnenlicht nicht nur Triplett-Sauerstoff durch Assimilation (vgl. S. 502), sondern es sensibilisiert auch den lichtinduzierten Übergang des erzeugten Sauerstoffs vom Triplett- in den Singulettzustand. Da Singulett-Sauerstoff das Blattgrün und andere Zellbestandteile oxidativ zerstört, stellt er ein Gift für die Pflanzen dar und muss mittels eines besonderen, von der Pflanze bereitgestellten Schutzstoffes (β-Carotin) laufend desaktiviert werden. Als Folge der im Herbst nachlassenden Desaktivierung von $^1O_2$ und der nunmehr möglichen oxidativen Zerstörung des Blattgrüns durch den Singulett-Sauerstoff werden uns dann alljährlich die herrlichen Herbstfarben der Blätter beschert.

Farbe des Sauerstoffs

Flüssiger und fester Sauerstoff erscheinen *blau* (s. oben). O_2 entzieht hiernach dem weißen Licht *rote* bis *grüne* Farbanteile. Die noch verbleibenden Lichtanteile „sieht" man dann als charakteristische (blaue) Komplementärfarbe (vgl. S. 172). Die Ursache der farbbedingten Absorptionen ist offenbar nicht eine elektronische Anregung des Triplett-Sauerstoffs vom Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) aus in einen der oben besprochenen Singulett-Zustände ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$)[12], denn die betreffenen Übergänge ($\pi^* \rightarrow \pi^*$-Übergänge) sind mit einer *Umkehr des Elektronenspins* verbunden und deshalb *streng verboten* (vgl. Spinerhaltungssatz;

S. 402). Dies bedingt eine äußerst geringe Wahrscheinlichkeit für die Vorgänge $O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+)$, d. h. sehr kleine molare Extinktionen der zugehörigen Absorptionslinien. Auch liegen die als „*atmosphärische O_2-Banden*" (langwellige „*Fraunhofer Linien*") im Elektronenspektrum registrierbaren Übergänge (zwischen nicht schwingungsangeregten Zuständen) bei 1263 nm ($^1\Delta_g$) und 759.6 nm ($^1\Sigma_g$), also im unsichtbaren infraroten bzw. an der Grenze zum sichtbaren Bereich.

Energiereicher als $\pi^* \rightarrow \pi^*$-Übergänge sind Vorgänge, bei welchen ein π-Elektron des molekularen Sauerstoffs in ein π^*-Molekülorbital übergeht (*$\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge*):



(im vorstehenden Schema sind nur die Elektronenanordnungen in den π- und π^*-MOs veranschaulicht; bezüglich der Anordnungen in den übrigen O_2-Orbitalen vgl. Fig. 143a). Allerdings liegen die im Elektronenspektrum registrierbaren Übergänge vom Triplett-Sauerstoff-Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) u. a. in den angeregten Triplett-Zustand $^3\Sigma_u^+$ („*Herzberg O_2-Banden*; verbotene Übergänge) bzw. $^3\Sigma_u^-$ („*Schumann-Runge O_2-Banden*"; erlaubte Übergänge) mit 277 bzw. 203 nm im unsichtbaren ultravioletten Bereich und sind folglich ebenfalls nicht die Ursache für die blaue Farbe von flüssigem oder festem Sauerstoff. Tatsächlich geht letztere auf erlaubte Elektronenübergänge zurück, bei denen zwei *kollidierende O_2-Moleküle* simultan vom Triplett-Grundzustand ($^3\Sigma_u^-$) wie folgt in angeregte Singulett-Zustände übergehen:

$$2O_2(^3\Sigma_g^+) + h\nu \xrightarrow[(15840\,cm^{-1})]{+190\,kJ/mol} 2O_2(^1\Delta_g); \quad 2O_2(^3\Sigma_g^+) + h\nu \xrightarrow[(21110\,cm^{-1})]{+253\,kJ/mol} O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Sigma_g^+).$$

Durch ersteren Vorgang werden weißem Licht *rote, gelbe* und *grüne* Anteile entzogen (ca. 630, 580, 540, 500 nm; es erfolgt zugleich eine Aufnahme von null, ein, zwei oder drei Schwingungsquanten), was zur charakteristischen *blauen* Farbe von flüssigem und festem Sauerstoff führt. Die Banden des zweiten Vorgangs (ca. 470, 450 nm usw.) sind von kleiner Intensität und deshalb von geringer Bedeutung für die O_2-Farbe.

Gasförmiger Sauerstoff absorbiert praktisch kein sichtbares Licht (im sichtbaren Bereich liegen nur die extrem intensitätsschwachen Lichtabsorptionen, die einen Übergang zu schwingungsangeregtem O_2 ($^1\Sigma_g^+$) führen (s. o.); die Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$-Paaren ist wegen der Seltenheit eines Dreierstoßes von zwei O_2-Molekülen mit einem Photon in der Gasphase unwahrscheinlich). Die blaue Farbe der O_2-haltigen Atmosphäre kann hiernach also nicht auf der Bildung elektronisch angeregter Sauerstoffmoleküle beruhen. Der „*blaue Himmel*" geht vielmehr darauf zurück, dass Licht beim Durchstrahlen von Stoffen an den Elektronenhüllen der Stoffteilchen teilweise *seitlich gestreut* wird (**„Tyndall-Effekt"** im Falle von kolloiden Lösungen, **„Rayleigh-Streuung"** im Falle von Gasen, echten Lösungen, reinen Flüssigkeiten), wobei das gestreute Licht die Wellenlänge des einfallenden Lichts besitzt. Die Intensität der „*unverschobenen Streustrahlung*"[11] in Gasen wächst sehr stark mit abnehmender Wellenlänge des Lichts (rot < gelb < grün < blau). Dementsprechend leuchten die Teile des Himmels, von denen wir nur gestreutes Licht sehen, *blau* (das Licht der Abendsonne, dem wegen des langen Weges durch die Atmosphäre alle Blauanteile durch Streuung entzogen sind, erscheint in der Komplementärfarbe *rot*). Die Streuintensität wächst zudem mit der Polarisierbarkeit der Gasmoleküle.

[11] Bei Durchstrahlung von Stoffen mit monochromatischem Licht erscheinen, wie der Physiker C. V. Raman 1928 entdeckte, neben der „unverschobenen Streustrahlung" noch *zusätzliche Spektralbanden* („*verschobene Streustrahlung*", **„Raman-Streuung"**), die bevorzugt zu kleineren Frequenzen (größeren Wellenlängen) hin verschoben sind und unabhängig von der Frequenz der Lichtquelle die *gleichen Frequenzabstände* von der Erregerlinie besitzen („*Raman-Spektrum*"). Der „*Raman-Effekt*", der 1923 vom deutschen Physiker A. Smekal vorausgesagt wurde, beruht darauf, dass die Photonen $h\nu_{einf.}$ des einfallenden Lichts beim Zusammenstoß mit Molekülen nicht nur „reflektiert" werden (Rayleigh-Linie), sondern unter Schwingungsanregung auch einen Teil ihrer Energie an Moleküle abgeben können, sodass das gestreute Photon $h\nu_{gestr.}$ (Raman-Linie) eine kleinere Energie besitzt als das einfallende: $h\nu_{einf.} - h\nu_{gestr.} = h(\nu_{einf.} - \nu_{gestr.}) = h\nu_{absorb.}$. Die Raman-Frequenzen $\nu_{absorb.}$ der absorbierten Energiemengen $h\nu_{absorb.}$ entsprechen den zur Anregung von Molekülschwingungen dienenden Energiequanten bei Bestrahlung mit infrarotem Licht. Da manche Linien, die im IR-Spektrum nicht auftreten („*optisch inaktive*" Linien), im Raman-Spektrum vorkommen („*ramanaktiv*", „*ramanerlaubt*") und umgekehrt manche „*ramaninaktive*" („*ramanverbotene*") Linien im IR-Spektrum zu finden („*optisch aktiv*") sind, ergänzen sich IR- und Raman-Spektrum in vollkommener Weise. So ist etwa die Valenzschwingung des molekularen Sauerstoffs bei 1555 cm^{-1} optisch inaktiv aber ramanerlaubt und lässt sich über das Raman-Streuspektrum bestimmen.

Atomarer Sauerstoff

Die energieärmeren Formen des Sauerstoffatoms (zwei fehlende Elektronen in der p-Außenschale) sind wie die des Kohlenstoffatoms (zwei Elektronen in der p-Außenschale) der ^{3}P-Grundzustand sowie die angeregten ^{1}D- und ^{1}S-Zustände (vgl. hierzu S. 96):

$$O(^3P) \xrightarrow[(15870\,cm^{-1})]{+190\,kJ/mol} O(^1D) \xrightarrow[(17910\,cm^{-1})]{+214\,kJ/mol} O(^1S).$$

Erzeugung. Gemäß Fig. 144, welche Potentialkurven von O_2 in verschiedenen Zuständen ($^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^-$; s. oben) wiedergibt, lässt sich Sauerstoff im Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) durch Zufuhr bestimmter Energiequanten in höhere Schwingungszustände, charakterisiert durch waagrechte Striche, überführen (z. B. werden 18.6 kJ/mol für die 1. Schwingungsanregung benötigt). Schließlich, nach Zufuhr von insgesamt 498 kJ/mol und Erreichung eines entsprechend hohen Schwingungszustandes, dissoziert O_2 in zwei Sauerstoffatome O im Grundzustand (^{3}P). Die Anregung kann z. B. durch Einwirkung von Wärme, Mikrowellen oder elektrischen Entladungen erfolgen. Lichtenergie kann nur wirksam werden, falls diese vom O_2-Molekül aufgenommen wird. Tatsächlich ist aber die optische Schwingungsanregung verboten. Entsprechendes gilt für die optische Elektronen- und zugleich Schwingungsanregung der – ebenfalls in $O(^3P)$ zerfallenden – Zustände $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ und $^3\Sigma_u^+$ (vgl. Fig. 144). Erlaubt ist demgegenüber die optische Anregung des – zugleich in $O(^3P)$ und $O(^1D)$ zerfallenden – Zustandes $^3\Sigma_u^-$ (vgl. Fig. 144), sodass sich also atomarer aus molekularem Sauerstoff außer durch *Einwirkung von Mikrowellen* und *elektrischen Entladungen* auch durch Bestrahlung mit *kurzwelligem Ultraviolett* ($\lambda < 242$ nm) erzeugen lässt. Die Quantenausbeute der lichtinduzierten O_2-Spaltung ist sogar vergleichsweise hoch, da bei vertikaler Anregung (Franck-Condon-Prinzip, vgl. S. 376) von O_2 im Grundzustand gemäß Fig. 144 hochschwingungsangeregter Sauerstoff O_2 ($^3\Sigma_u^-$) entstehen muss (vgl. dünne senkrechte Linie). In analoger Weise wie aus *molekularem Sauerstoff* O_2 entstehen Sauerstoffatome auch photolytisch aus *Ozon* O_3, *Distickstoffoxid* N_2O, *Stickstoffdioxid* NO_2, *Kohlendioxid* CO_2 und einigen anderen sauerstoffhaltigen Stoffen (vgl. S. 521).

Eigenschaften. Atomarer Sauerstoff wirkt als äußerst starkes *Oxidationsmittel* (ε_0 für $O + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O$ gleich + 2.422 V bei pH = 0 und + 1.59 V bei pH = 14) sowie als äußerst starke *Lewis-Säure* (Elektronensextett!) und reagiert mit Wasserstoffverbindungen leicht unter *H-Abstraktion* (z. B. H_2, CH_4, $H_2O + O \rightarrow H, CH_3, OH + OH$), mit Lewis-Basen unter *Addition* (z. B. O_2, CO, Cl^-, $S^{2-} + O \rightarrow O_3$, CO_2, ClO_3^-, SO_4^{2-}). Die Konzentration der erzeugten O-Atome lässt sich durch „Titration" mit NO_2, das mit O unter *Leuchten* reagiert, bestimmen ($NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$; $NO + O \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$). Atomarer Sauerstoff bildet sich in der sonnenbestrahlten Atmosphäre aus O_2 und O_3 in großem Ausmaß und ist für die Chemie in der Atmosphäre von hoher Bedeutung (vgl. hierzu S. 521).

Tetrasauerstoff

Tetrasauerstoff O_4 lässt sich aus Disauerstoff im Massenspektrometer durch Anwendung der „Neutralisations-Reionisations-Technik" (S. 68) als kurzlebige, im Mikrosekundenbereich existierende Spezies

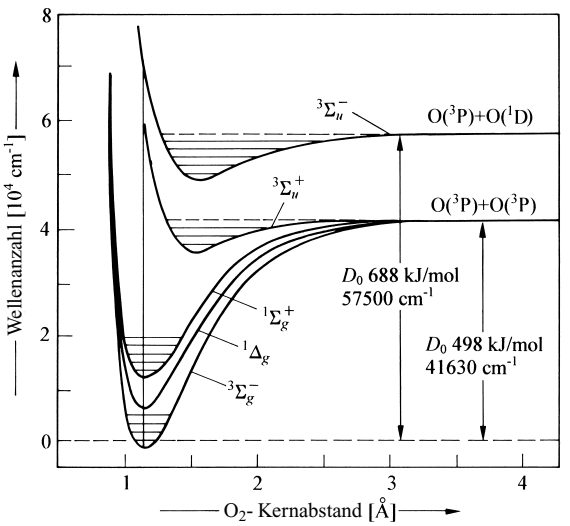


Fig. 144 Potentialkurven der Zustände $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^-$ des molekularen Sauerstoffs. Ersichtlicherweise wächst der durchschnittliche (und zugleich wahrscheinlichste) Kernabstand mit steigender Energie des Elektronenzustandes von O_2.

gewinnen. Die Barriere des Zerfalls von O_4, dessen Struktur bisher unbekannt, aber als Aggregat $(O_2)_2$ zweier O_2-Moleküle zu beschreiben ist, in zwei $^3O_2$-Moleküle beträgt etwa 25 kJ/mol. O_4-Moleküle treten offensichtlich in kleiner Konzentration neben $^3O_2$-Molekülen in flüssigem Sauerstoff auf (Dissoziationsenergie ca. 0.5 kJ/mol). Sie sollen – laut IR-Studien – der bei 0.6 Mbar entstehenden ε-Hochdruckmodifikation von festem Sauerstoff zugrunde liegen.

1.1.5 Sauerstoff in Verbindungen

Der Sauerstoff ist in fast allen Verbindungen der *elektronegative* Partner und betätigt hauptsächlich die **Oxidationsstufe** -2 (z. B. Na_2O, H_2O), seltener die Oxidationsstufe -1 (z. B. Na_2O_2, H_2O_2) oder $-\frac{1}{2}$ (z. B. NaO_2) und in Ausnahmefällen andere negative Oxidationsstufen wie etwa $-\frac{2}{3}$ (z. B. H_2O_3) oder $-\frac{1}{3}$ (z. B. KO_3). Nur gegenüber Fluor als elektronegativstem Element bzw. gegenüber äußerst stark oxidierend wirkenden Elementverbindungen (z. B. PtF_6) vermag Sauerstoff auch als *elektropositiver* Partner aufzutreten und die Oxidationsstufen ± 0 (z. B. HOF; vgl. S. 465), $+\frac{1}{2}$ (z. B. $O_2^+ PtF_6^-$), $+1$ (z. B. O_2F_2) und $+2$ (z. B. OF_2) zu betätigen. In seinen Verbindungen mit Nichtmetallen liegt der Sauerstoff als *kovalent einfach* bzw. *mehrfach gebundener* Partner vor (z. B. H—**O**—H, **O**=C=**O**, C≡**O**), wobei er die **Koordinationszahlen** *eins*, *zwei* und *drei* aufweist (z. B. C**O**, C$\mathbf{O}_2$, $Cl_3P\mathbf{O}$, $H_2\mathbf{O}$, $Cl_2\mathbf{O}$, $H_3\mathbf{O}^+$). In *elektrovalenten* Verbindungen mit Metallen betätigt er neben den Koordinationszahlen *eins* (z. B. Os$\mathbf{O}_4$, $M\mathbf{O}_n^{m-}$), *zwei* (z. B. linear in Cl_5Ru—**O**—$RuCl_5^{4-}$, gewinkelt in $(Cl_3P$—**O**—$)_2TiCl_2$) und *drei* (planar in TiO_2, pyramidal in $M(\mathbf{O}H_2)_6^{m+}$) auch die Koordinationszahlen *vier* (z. B. quadratisch-planar in Nb**O**, tetraedrisch in Be**O**, Zn**O**, Cu**O**, Zr$\mathbf{O}_2$, Ce$\mathbf{O}_2$), *sechs* (oktaedrisch in Mg**O**, Ca**O**) und *acht* (kubisch in $Li_2\mathbf{O}$, $Na_2\mathbf{O}$). Die ROR-**Bindungswinkel** in Verbindungen R_2O bzw. R_3O^+ (R = anorganischer bzw. organischer Rest) liegen im Bereich 100–115°, falls der Elektronegativitätsunterschied zwischen O und R nicht zu groß ist (z. B. ∢ HOH in H_2O 104.5°, in H_3O^+ ca. 113°; ∢ COC in $(CH_3)_2O$ 111°). Andernfalls beobachtet man ROR-Winkel > 115° (z. B. ∢ SiOSi in $(H_3Si)_2O$ 144.1°, in $(R_3Si)_2O$ mit $R = C(CH_3)_3$ 180°; ∢ HgOHg in $(ClHg)_3O^+$ 120°, d. h. planares Hg_3O-Gerüst). Die Tendenz des Sauerstoffs zur Ausbildung von *π-Bindungen* ist sehr groß, die zur Bildung von *Elementketten* klein (s. S. 524).

1.2 Die Atmosphäre[12,13]

Im Unterschied zu den gasförmigen Hüllen der Sonnenplaneten Venus, Mars, Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun (Merkur und Pluto haben keine Gashüllen) enthält die **Atmosphäre der Erde** nennenswerte Mengen an Sauerstoff. Letzterer ist nicht nur für den charakteristischen *blauen Himmel* der Erde mitverantwortlich (vgl. S. 511), sondern er spielt auch bei *geo-* und *biochemischen Kreisläufen*, bei *Verbrennungsprozessen* und als *Filter* der tödlich wirkenden harten *Sonnenstrahlung* eine wichtige Rolle für die unbelebte und belebte Natur unseres „*blauen Planeten*". Im Folgenden wollen wir uns etwas eingehender mit der Erdatmosphäre beschäftigen und zunächst auf die *Bestandteile der Atmosphäre*, dann auf den *Kreislauf des Ozons* und schließlich auf die – für die Natur zum Teil recht folgenschwere – *Chemie in der Atmosphäre* eingehen (man vgl. hierzu auch die Kreisläufe des Sauerstoffs, Schwefels, Stickstoffs, Kohlenstoffs, Wassers und Kohlendioxids).

---

[12] **Literatur.** M. J. McEwan, L. F. Phillips: „*Chemistry of the Atmosphere*", Wiley, New York 1975; J. Heicklen: „*Atmospheric Chemistry*", Academic Press, New York 1976; J. W. Chamberlin: „*Theory of Planetary Atmospheres*", Academic Press, New York 1978; H. D. Holland: „*The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*", Wiley, New York 1978; C. E. Junge: „*Die Entwicklung der Erdatmosphäre*", Naturwissenschaften 68 (1981) 236–244; R. Jaenicke (Hrsg.): „*Atmosphärische Spurenstoffe*", Verlag Chemie, Weinheim 1987; P. Fabian: „*Atmosphäre und Umwelt*", Springer, Berlin 1989. F. Zabel: „*Das antarktische Ozonloch – anthropogene Ursachen*", Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 141–150; R. Zellner: „*Ozonabbau in der Stratosphäre*", Chemie in unserer Zeit **27** (1993) 230–236; T. Hofmann, D. Klockow: „*Atmosphärenchemie*", Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 182–191; P. J. Crutzen: „*Mein Leben mit O_3, NO_x und anderen YZO_x-Verbindungen*", Angew. Chem. **108** (1996) 1878–1898; Int. E. **35** (1996) 1758; M. J. Molina: „*Die Abnahme des Ozongehalts in der Polaratmosphäre*", Angew. Chem. **108** (1996) 1900–1907; Int. Ed. **35** (1996) 1778; S. S. Rowland: „*Der Abbau des stratosphärischen Ozons durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe*", Angew. Chem. **108** (1996) 1908–1921; Int. Ed. **39** (1996) 1786; R. P. Wayne: „*Chemistry of Atmospheres*", OUP, Oxford 2000; A. R. Ravishankara (Hrsg.): „*Atmospheric Chemistry: Long Term Issues*", *Chem. Rev.* **103** (2003) 4505–5262; P. S. Monks: „*Gas-phase radical chemistry in the trophosphere*", Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 376–395; U. Pöschl: „*Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte*", Angew. Chem. **117** (2005) 7690–7712; Int. Ed. **44** (2005) 7520.

[13] Der **Name** geht zurück auf atmos (griech.) = Dampf, Dunst; sphaira (griech.) = Kugel.

1.2.1 Bestandteile der Atmosphäre. Evolution der Erde[12]

Die trockene Erdatmosphäre besteht seit einigen hundertmillionen Jahren aus den *Hauptgasen* „Stickstoff" (78.09 Vol.-%), „Sauerstoff" (20.95 %), „Argon" (0.93 %) und „Kohlendioxid" (0.03 %), die – zusammen genommen – praktisch 100 Vol.-% wasserfreier Luft ausmachen. Ferner enthält die von Produkten menschlicher Aktivitäten („*anthropogenen*" Stoffen) unbelastete Luft gemäß Tab. 58 eine Reihe weiterer anorganischer und organischer „*Spurengase*" („Quellgase") in sehr kleinen Anteilen (im Wesentlichen: He, Ne, Kr, Xe, H_2, O_3, H_2S, SO_2, NH_3, N_2O, NO, NO_2, CH_4, CCl_4, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3I, CO, COS, CS_2). Unter ihnen weist insbesondere „Ozon" O_3 einen mit dem Standort, der Jahreszeit und der Höhe stark wechselnden Anteil auf (s. unten). Entsprechendes gilt für das in der Luft enthaltene „Wasser" H_2O, das in der unteren Atmosphäre bis maximal 4 Vol.-% enthalten ist.

Evolution der Erde und ihrer Atmosphäre. Im Zuge der Bildung des Sonnensystems (Sonne, Planeten, Planetoide bzw. Asteroide, Monde) vor *4.6 Milliarden Jahren* (vgl. S. 1920) ballten sich gashaltige feste Teilchen („*Planetesimalen*") des „Urnebels" u. a. zur Erde zusammen, wobei sie sich als Folge der adiabatischen Materieverdichtung sowie ablaufender radioaktiver Prozesse (u. a. Zerfall von ^{40}K, ^{26}Al) auf einige tausend Grad unter Schmelzen erwärmte und einen Teil leichter sowie – in Verbindungsform – leichtflüchtiger Elemente (**„Uratmosphäre"**, „*Primordialatmosphäre*") durch „*Abdampfen*" in den Weltraum verlor. Hierdurch verminderten sich „Wasserstoff", „Edelgase", „Kohlenstoff" und „Stickstoff" in der Urmaterie um das 10^3- bis 10^{14}-fache. Daß sich der „Sauerstoff" nicht abreicherte und das „Argon" heute in der Atmosphäre häufiger als die übrigen Edelgase vertreten ist, beruht darauf, dass Sauerstoff mit vielen Elementen (z. B. Si, Al, Fe) schwerflüchtige Verbindungen bilden konnte und dass $^{40}_{18}Ar$ durch β^+-Zerfall von $^{40}_{19}K$ nachgeliefert wurde. Während der langsamen, auf das Nachlassen der radioaktiven Prozesse sowie auf die starke Wärmeabstrahlung zurückzuführenden und vor etwa *4 Milliarden Jahren* abgeschlossenen *Abkühlung* der Erde erfolgte zudem ein *Entmischen* und *Ausgasen* der Erdmaterie, wobei sich der Erdkern, der Erdmantel, die Erdkruste, das Erdmeer sowie die sauerstofffreie **erste Atmosphäre** bildete. Letztere bestand wohl zunächst hauptsächlich aus dem *reduzierend* wirkenden Gas „Methan" CH_4 („*Methanatmosphäre*") mit Beimengungen von H_2, H_2O, NH_3. Im Laufe der Zeit verwandelte sie sich durch geänderten Vulkanismus sowie durch Blitz- und Strahlentätigkeit ($CH_4 + 2NH_3 + 2H_2O + h\nu \rightarrow CO_2 + N_2 +$ abdiffundierendes H_2) in „Kohlendioxid" CO_2 und „Stickstoff" N_2. Da CO_2 im Meer gelöst und dort zudem in Form von Calcium- und Magnesiumcarbonat-Sedimenten abgelagert wurde, bestand – vor ca. *3.5 Milliarden Jahren* – die *weder reduzierend, noch oxidierend* wirkende

Tab. 58 Zusammensetzung der Erdatmosphäre[a].

Bestandteile Art	Hauptquellen[b]	Volumen-Prozente[c]	Gesamt-Masse [t]	Bestandteile Art	Hauptquellen[b]	Volumen-Prozente[c]	Gesamt-Masse [t]
N_2	Vulkanismus	78.085	3.866×10^{15}	Xe	Vulkanismus	8.7×10^{-6}	2.02×10^{9}
O_2	Photosynthese	20.948	1.185×10^{15}	NH_3	Mikroben	$\sim 2 \times 10^{-6}$	$\sim 3 \times 10^{7}$
Ar	β-Zerfall von $^{40}_{19}K$	0.934	6.59×10^{13}	NO, NO_2	Mikr., Autos	$\sim 1 \times 10^{-7}$	$\sim 8 \times 10^{6}$
H_2O	Meer	variabel	$\sim 1.17 \times 10^{13}$	SO_2	Verbrennung	$\sim 2 \times 10^{-8}$	$\sim 2 \times 10^{6}$
CO_2	Verbr., Atmg., Meer	$\sim 3 \times 10^{-2}$	$\sim 2.45 \times 10^{12}$	H_2S	Sumpfmikr., Meer	$\sim 2 \times 10^{-8}$	$\sim 1 \times 10^{6}$
Ne	Vulkanismus	1.818×10^{-3}	6.48×10^{10}	CH_3Cl	Meeresalgen	$\sim 3 \times 10^{-9}$	$\sim 5 \times 10^{6}$
He	α-Zerfall von U, Th	5.24×10^{-4}	3.71×10^{9}	COS	Photolyse?	$\sim 3 \times 10^{-9}$	$\sim 5 \times 10^{6}$
CH_4	Sumpfmikroben	$\sim 2 \times 10^{-4}$	$\sim 4.3 \times 10^{9}$	CS_2	Meer	$< 10^{-9}$	$< 10^{6}$
Kr	Vulkanismus	1.14×10^{-4}	1.69×10^{10}	FCKW	menschl. Aktiv.[a]		$> 10^{6}$
H_2	Sumpfmikr., Verbr.	$\sim 5 \times 10^{-5}$	$\sim 1.9 \times 10^{8}$	CCl_4	Mikr., Industrie	Spuren	
O_3	Bestrahlg. von O_2	variabel	$\sim 3.3 \times 10^{9}$	CH_3Br	Meeresalgen	Spuren	
N_2O	Mikroben, Verbr.	$\sim 3 \times 10^{-5}$	$\sim 2.3 \times 10^{9}$	CH_3I	Meeresalgen	Spuren	
CO	CH_4-Oxidat., Autos	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$\sim 5.9 \times 10^{8}$	**Atmosphäre**		**100**	$\mathbf{5.136 \times 10^{15}}$

a) Nicht aufgeführt sind – mit Ausnahme der u. a. aus Kühlmaschinen und Spraydosen stammenden Chlorfluorkohlenwasserstoffe („FCKW" wie CCl_3F, CCl_2F_2) – **anthropogene Verunreinigungen** der Luft, insbesondere Chlor, Benzol, Phenole, Kresole, einfache Aldehyde und Ketone, Mercaptane, Amine, Ruß, Zement- und Asbeststäube, Stäube metallhaltiger Verbindungen wie Metalloxidrauch, Zigarettenrauch, Flugasche. – **b)** Verbr. = Verbrennung fossiler Stoffe; Mikr. = Mikroben; Atmg. = Atmung. – **c)** Erdoberfläche; bezogen auf trockene Luft.

zweite Atmosphäre vornehmlich aus „Stickstoff" N_2 („*Stickstoffatmosphäre*") mit Beimengungen von H_2, H_2O, CO_2, CO[14].

Der in unserer *oxidierend* wirkenden **dritten Atmosphäre** vorliegende „Sauerstoff" O_2 („*Sauerstoffatmosphäre*") ist eines der Produkte der *Photosynthese*, die vor etwa *3 Milliarden Jahren* von primitiven, im Meer lebenden Einzellern entwickelt und zur Umwandlung von Kohlendioxid und Wasser in Kohlenhydrate und Sauerstoff genutzt wurde (vgl. S. 502)[15]. Die gebildeten Kohlenhydrate dienten den Einzellern als Energiespeicher für ihre Lebensvorgänge, Sauerstoff wurde an die Atmosphäre abgegeben. Der *Anstieg des Sauerstoffgehalts* der Atmosphäre vollzog sich allerdings zunächst – bis vor etwa *2 Milliarden Jahren* – äußerst langsam, da der durch Photosynthese freigesetzte Sauerstoff für die Oxidation reduzierender Bestandteile der Erdkruste verbraucht wurde (u.a. $Fe^{2+} \rightarrow Fe_2O_3$; $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$), dann zunehmend rascher bis auf den heute beobachteten Wert von 21 %, der vor ca. 350 Millionen Jahren erreicht war. Die Bildung einer sauerstoffhaltigen und deshalb stark UV-Strahlung-absorbierenden Atmosphäre ermöglichte vor 1 *Milliarde Jahren* zudem eine explosionsartige biologische Evolution nach einer langen Zeit ohne nennenswerte biologische Fortschritte („*Blaualgenzeit*")[15]: nämlich die Besiedlung des Landes und die Entwicklung sauerstoffverbrauchenden Lebens wie das der noch einfach gebauten Eukaryonten und – später – der hochorganisierten Pflanzen, Tiere und – seit über 1 Million Jahren – des Menschen. Es entstand unsere varietätenreiche *Flora* und *Fauna* der Länder und Meere.

Wäre die gesamte photosynthetisch produzierte Biomasse durch „*Atmung*" lebender und „*Verwesung*" toter Organismen wieder „verbrannt", so ergäbe sich insgesamt kein Gewinn an molekularem Sauerstoff. Tatsächlich wurde aber im Laufe der Zeit eine große Menge der Biomasse unter Luftabschluss „konserviert" (Bildung von Kohle, Erdöl, Erdgas). Ihr entspricht eine freigesetzte Sauerstoffmenge, die 20-mal so hoch ist wie die Menge an Atmosphärensauerstoff. Somit sind 95 % des photosynthetisch erzeugten Sauerstoffs für Oxidationsprozesse in der Erdkruste verbraucht worden, während 5 % hiervon zur Bildung der dritten Erdatmosphäre beigetragen und *Kreisläufe* wie die des Sauerstoffs (S. 502), Schwefels (S. 547), Stickstoffs (S. 654), Kohlenstoffs (S. 878) ausgelöst haben.

1.2.2 Der Kreislauf des Ozons[12]

Sauerstoff ist nicht nur in seiner *diatomaren* Form (vgl. S. 502), sondern auch in seiner *triatomaren* Modifikation („Ozon") in einen natürlichen Kreislauf eingebunden, der in einem *wechselseitigen*, über *photochemische, chemische* und *katalytische* Teilreaktionen ablaufenden reversiblen Übergang von atmosphärischem Di- in Trisauerstoff besteht:

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 .$$

Wie im Einzelnen zunächst erläutert sei, erfolgt hierbei die Bildung und der Zerfall von Ozon in einer Höhe oberhalb 10 km (*mittlere* und *obere* Atmosphäre) nach anderen Mechanismen als unterhalb 10 km (*untere* Atmosphäre).

---

[14] Hinsichtlich der **Atmosphären anderer Sonnenplaneten**, für die einige kosmische Daten in Anh. I zusammengestellt sind, ist folgendes bekannt: Wegen der *kleinen* Masse hat **Merkur** bzw. **Pluto** seine Atmosphäre *vollständig*, **Mars** (venusanaloge Luft; 0.007 bar; 225 K) *größtenteils* verloren. Aus der Atmosphäre der *mittelgroßen* Planeten **Venus** und **Erde** konnten die leichteren Gase H_2 und He entweichen (die Venus hat zudem den größten Teil des Wassers u.a. nach $H_2O + h\nu \rightarrow$ gesteinsbildendes O_2 + abdiffundierendes H_2 verloren), während die Gashüllen der *großen* Planeten **Jupiter, Saturn, Uranus** und **Neptun** wie deren Inneres hauptsächlich aus H_2 und He bestehen (Beimengungen insbesondere CH_4, NH_3; hoher Druck; niedrige Temperatur). Die *Atmosphäre der Venus* (90 bar; 740 K) enthält neben Gasen in kleinen Mengen (insbesondere Ar, H_2O) hauptsächlich CO_2 darüber hinaus N_2 (3.5 %; die N_2-Masse entspricht insgesamt etwa der der Erdatmosphäre), Schwefel und Schwefelsäure. Da die Venus wegen ihrer höheren Oberflächentemperatur keine Hydrosphäre ausbilden konnte, erfolgte auch keine, durch ein Meer vermittelbare CO_2-Ablagerung in Form von Carbonaten, sondern der Aufbau einer CO_2-Atmosphäre mit hohem Druck und hoher Temperatur (Treibhauseffekt). Der Merkur ist von außen gesehen *rot* (Grund: Oberflächeneisenoxid), die Venus *blendend weiß* (reflektierende Wolkendecke), die Erde – an wolkenfreien Stellen – *blau* (Lichtstreuung der Luft, Lichtabsorption der Meere), der Jupiter, Saturn, Uranus bzw. Neptun *grünstichig* (Lichtabsorption von Methan und Ammoniak).

[15] Wegen der von der „sauerstofffreien" Atmosphäre nicht zurückgehaltenen harten UV-Strahlung konnte sich Leben nur im „Schutze" des Meeres entwickeln, in welchem sich zudem die für die Evolution des Lebens wesentlichen Grundstoffe – gebildet durch Blitztätigkeit aus atmosphärischem CH_4, NH_3 und H_2O und der Tätigkeit von Vulkanen („*schwarze Schlote*", „*black smokers*") im Meer – anreicherten („*Ursuppe*"). Den oben erwähnten photosynthetisierenden, zu den „*Autotrophen*" zu zählenden **Einzellern** (insbesondere *Blaualgen*) gingen die – seit ca. 3.8–3.5 Milliarden Jahren existierenden – „*Heterotrophen*" voraus.

Bildung und Zerfall von Ozon in der mittleren und oberen Atmosphäre

Das unter *Wärmeabgabe* aus „*Sauerstoffatomen*" O – erzeugt durch Photolyse von O_2 mit *kurzwelligem* Ultraviolett ($< 242\,nm \triangleq 498\,kJ/mol$; vgl. S. 513) – und „Sauerstoffmolekülen" O_2 gebildete „Ozon" O_3 der Erdatmosphäre absorbiert seinerseits *längerwelliges* Ultraviolett unter Zerfall des Ozons in Sauerstoffmoleküle und – ihrerseits unter *Wärmeabgabe* mit Ozon reagierenden – Sauerstoffatomen („*Chapman-Mechanismus*"; vgl. nachfolgende Reaktionsschemata sowie Gleichungen (1)–(3) auf S. 504). Hierbei führt die Photolyse von O_3 mit Strahlen der Wellenlänge > 310 nm zu O-Atomen im Grundzustand ^3P, mit Strahlen der Wellenlänge < 310 nm zu O-Atomen im angeregten Zustand ^1D (310 nm $\triangleq$ 392 kJ/mol; bezüglich der Termsymbole ^3P und ^1D vgl. S. 98).

$$O_2 \xrightarrow[(\lambda < 242\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} 2\,O(^3P/^1D) \qquad O_3 \xrightarrow[(\lambda \gtrless 310\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} O_2 + O(^3P/^1D)$$

$$\times 2 \mid O + O_2 \xrightarrow[\text{(Stoßpartner)}]{\text{Wärmeabgabe}} O_3 \qquad O + O_3 \xrightarrow[\text{(Stoßpartner)}]{\text{Wärmeabgabe}} 2\,O_2$$

$$3\,O_2 \xrightarrow{\textbf{Ozonbildung}} 2\,O_3 \qquad 2\,O_3 \xrightarrow{\textbf{Ozonzerfall}} 3\,O_2$$

Die aus O_3 hervorgehenden *energiereichen* Atome $O(^1D)$ sind für die *Chemie der Atmosphäre* von größter Bedeutung, da sie nicht nur mit Ozon, sondern auch mit anderen atmosphärischen Quellgasen reagieren und diese dadurch abbauen (s. weiter unten). Allerdings werden sie durch Stoßreaktion rasch *desaktiviert*. Die auf direktem Wege oder über $O(^1D)$ aus Ozon gebildeten *energieärmeren* Atome $O(^3P)$ setzen sich ebenfalls nicht ausschließlich mit Ozon unter Sauerstoffbildung, sondern zusätzlich mit Sauerstoff unter Ozonbildung um (siehe Reaktionsgleichungen).

Auf dem Wege der Bildung und des Zerfalls von Ozon im Zuge einer Wechselwirkung des Sonnenlichts mit Luftsauerstoff wird *energiereiche Sonnenstrahlung in Wärme umgewandelt* Hierbei ist der **Licht/Wärme-Umsatz**, dessen Geschwindigkeit naturgemäß mit der Konzentration von Sauerstoff sowie geeigneten Photonen wächst, in einer Höhe von ca. 50 km über der Erde besonders hoch. Von dort aus sinkt er gemäß Fig. 145 sowohl mit zunehmender Höhe (Verringerung der Sauerstoffkonzentration infolge der Luftdruckabnahme) als auch mit abnehmender Höhe (Verringerung der Konzentration geeigneter Photonen infolge ihrer Absorption). Dem *Umsatzmaximum* entspricht ein – durch die „*Stratopause*" markiertes – *Temperaturmaximum* der Atmosphäre von 20–30 °C in ca. 50 km Höhe (Fig. 145). Unterhalb der Stratopause nimmt die Temperatur im Bereich 50 bis 15 km Höhe („*Stratosphäre*")[16] auf ca. -60 °C ab, um nach diesem – durch die „*Tropopause*" markierten – *Temperaturminimum* im Bereich 15 bis 0 km Höhe („*Troposphäre*")[16] als Folge der von der Erde ausgehenden Wärmestrahlung wieder bis auf durchschnittlich 20–30 °C anzusteigen. Oberhalb der Stratopause verringert sich die Temperatur in 50 bis 90 km Höhe („*Mesosphäre*")[16] ebenfalls, um dann nach einem Temperaturminimum von etwa -80 °C („Mesopause") im Bereich > 90 km Höhe („*Thermosphäre*")[16] wieder bis auf über 1500 °C in 700 km Höhe anzusteigen (Fig. 145).

Das *Maximum der Ozonkonzentration* (d. h. die Stelle des größten Geschwindigkeitsverhältnisses von O_3-Bildung zum O_3-Zerfall) befindet sich gemäß Fig. 145 in der mittleren Stratosphäre in 20 bis 25 km Höhe (die genaue Lage hängt von der geographischen Breite und von der Jahreszeit ab). Das *Maximum der Sauerstoffatomkonzentration* (d. h. die Stelle des größten Geschwindigkeitsverhältnisses von Bildung und Weiterreaktion der O-Atome) liegt andererseits bei der Mesopause in 90 km Höhe (Fig. 145). Unterhalb der Stratopause in ca. 50 km Höhe ist die Konzentration an O_3 größer, darüber kleiner als die an Sauerstoffatomen.

[16] Man bezeichnet die Trophosphäre, die am Äquator, in mittleren Breiten bzw. der Polarregion ca. 18, 15 bzw. 8 km hoch reicht, auch als *untere*, die Strato- und *Mesosphäre* als *mittlere* und die Thermosphäre als *obere* Atmosphäre bzw. die ionenarme Tropo-, Strato- und Mesosphäre als „*Neutrosphäre*" und die ionenreiche Thermosphäre als „*Ionosphäre*" bzw. die durch Luftzirkulation gekennzeichnete „Gasdurchmischungszone" unterhalb 60 km Höhe als „*Homosphäre*", die durch gravitative Auftrennung der Molekülmassen markierte „Gasentmischungszone" darüber als „*Heterosphäre*". Auch hat sich für das Gebiet oberhalb 100 km Höhe, in welchem das Erdmagnetfeld die Vorgänge mitbestimmt, der Name „*Magnetosphäre*" eingebürgert, für das Gebiet oberhalb 700 km Höhe, aus dem Moleküle mit großer Geschwindigkeit in den interstellaren Raum entweichen können, als „*Exosphäre*" (in der Exosphäre herrschen vergleichsweise hohe Temperaturen, s. oben).

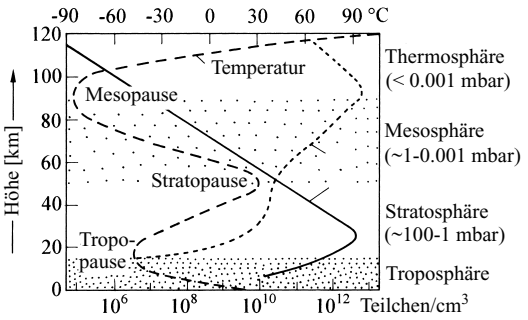


Fig. 145 Ozon-, Sauerstoffatom- und Temperaturprofil der Erdatmosphäre am Äquator während des Tags[16].

Ohne UV-Bestrahlung, also in der Nacht, entstehen in der Atmosphäre weder O_3 noch O. Während aber bereits gebildetes Ozon erhalten bleibt, verschwinden die Sauerstoffatome durch rasche Folgereaktionen (s. oben und unten). *Unter UV-Bestrahlung*, also am Tag, stellt sich eine **Gleichgewichtskonzentration** an Trisauerstoff O_3 und Monosauerstoff O in Disauerstoff O_2 ein (vgl. Fig. 145), wobei die zur Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit („*Relaxationszeit*") mit zunehmender Höhe abnimmt und in der Troposphäre bis zu einem Jahr, in der Stratosphäre Monate bis Stunden, in der Mesosphäre nur Sekunden bis Bruchteile von Sekunden beträgt. *Oberhalb ca. 35 km Höhe* (ab mittlerer Stratosphäre) liegen bei Bestrahlung folglich *Gleichgewichtsbedingungen* vor, wobei die O_3-Gleichgewichtskonzentration beim Gang vom Äquator zum Pol hin sinkt, da sich in gleicher Richtung die Dichte der Sonnenstrahlen erniedrigt. *Unterhalb 35 km Höhe* herrscht andererseits photochemisches *Ungleichgewicht*, das sich in Richtung Erde verstärkt. Die O_3-Verteilung wird in diesem Bereich mehr und mehr durch Prozesse der Luftzirkulation bestimmt, die ein Anwachsen der O_3-Konzentration in Richtung hoher Breitengrade bedingt. Würde man alle Ozonmoleküle der Luft an der Erdoberfläche auf 1 Atmosphäre verdichten, so hätte die resultierende Ozonschicht am Äquator eine Dicke von ca. 2.5 mm (250 „*Dobson Units*", „D.U.") und in hohen nördlichen Breiten je nach Jahreszeit eine Dicke von 4.5 bis 5.5 mm (450–550 D.U.). Auf der Südhalbkugel durchläuft die O_3-Dicke ein Maximum in 55° südlicher Breite.

Durch die Bildung und den Zerfall des Ozons sowie durch einige weitere atmosphärische Prozesse wird die harte *Ultravioletttstrahlung* im Wellenlängenbereich < 175 nm bis zur Mesopause sowie die Strahlung im Bereich 175–290 nm bis zur Tropopause vollständig und die Strahlung im Bereich 290–340 nm bis zur Erdoberfläche teilweise absorbiert, während der überwiegende Anteil der weichen UV-Strahlung (340–400 nm) und des *gesamten sichtbaren Lichts* (400–800 nm) ungehindert durch die Erdatmosphäre wandern. Die *Infrarotstrahlung* (*Wärmestrahlung*, Bereich > 800 nm) wird andererseits größtenteils durch den Wasserdampf, das Kohlendioxid und einige andere natürliche und anthropogene Quellgase absorbiert (vgl. hierzu „*Treibhauseffekt*", S. 523).

Bildung und Zerfall von Ozon in der unteren Atmosphäre

Da kurzwellige, zur Dissoziation von O_2 führende UV-Strahlung (< 242 nm) nicht bis in die untere Atmosphäre vordringt, ist dort keine O_3-Bildung wie in der mittleren Atmosphäre möglich. Der O_3-Zerfall kann demgegenüber nach den gleichen Prozessen wie in den höheren Regionen erfolgen, da Strahlen der Wellenlängen um 310 nm auch in der Troposphäre ausreichend zur Verfügung stehen. Der Ursprung des troposphärischen Ozons, das 5–10% des atmosphärischen Ozons ausmacht, stellt einerseits die Stratosphäre dar, aus der es durch *Luftzirkulation* heruntergebracht wird. Demzufolge sinkt die Ozonkonzentration in Richtung Erdoberfläche; auch ist sie in Bereichen effektiver Mischungsprozesse zwischen Strato- und Troposphäre vergleichsweise hoch (z. B. während des Sommers in mittleren nördlichen Breiten). Andererseits entsteht das Ozon in der unteren Atmosphäre auch durch *photochemische Prozesse* aus molekularem Sauerstoff und „Stickstoffdioxid" NO_2 (untere Troposphäre) bzw. „Stickstofftrioxid" NO_3 (obere Tropo-, untere Stratosphäre), falls das Quellgas „Stickstoffmonoxid" NO, aus welchem NO_2 und NO_3 in der Atmosphäre gebildet werden (s. u.), in ausreichender Menge zur Verfügung steht (Näheres S. 521):

$$NO_2 \xrightarrow[(\lambda < 420\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} NO + O \qquad NO_3 \xrightarrow[(\lambda < 670\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} NO_2 + O$$

$$O + O_2 \xrightarrow[(\text{Stoßpartner})]{\text{Wärmeabgabe}} O_3 \qquad O + O_2 \xrightarrow[(\text{Stoßpartner})]{\text{Wärmeabgabe}} O_3$$

$$O_2 + NO_2 \xrightarrow{\textbf{Ozonbildung}} O_3 + NO \qquad O_2 + NO_3 \xrightarrow{\textbf{Ozonbildung}} O_3 + NO_2$$

Auch Kohlenwasserstoffe bewirken in der unteren Troposphäre eine Erhöhung der Ozonkonzentration (s. weiter unten).

Katalytischer Abbau von Ozon in der Atmosphäre

Eine Reihe von *Radikalen* (im Wesentlichen H, OH, O_2H, NO, Cl, Br), die – mit Ausnahme des langlebigen Stickstoffmonoxids – wegen ihrer kurzen Lebenszeit in der Atmosphäre durch photochemische und chemische Prozesse aus natürlichen und anthropogenen Quellgasen (im Wesentlichen H_2, H_2O, CH_4, N_2O, CH_3Cl, CH_3Br, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CO; vgl. Tab. 58) laufend nachproduziert werden müssen, *katalysieren* die Ozonzersetzung. Sie wirken damit auf die O_3-Konzentration ein. Insgesamt wickeln sich unter normalen Bedingungen etwa 30 % des gesamten O_3-Abbaus in der Luft über solche *Katalysator-gesteuerten* und ca. 70 % über die auf S. 517 erwähnten *Licht-induzierten* Reaktionen ab. Ohne katalytischen O_3-Abbau müsste die Atmosphäre ca. 30 % mehr Ozon enthalten.

Die **Bildung der Radikale** geht letztendlich auf eine Bestrahlung der Erdatmosphäre zurück. Und zwar bilden sich durch Einwirkung von *Sonnenstrahlen* auf O_3 ($\lambda < 1200$ nm), O_2 ($\lambda < 242$ nm; > 20 km Höhe), NO_2 ($\lambda < 420$ nm) bzw. N_2O ($\lambda < 240$ nm; > 20 km Höhe) *angeregte Sauerstoffatome* $O(^1D)$ neben $O(^3P)$ (S. 520) und durch Photolyse von Halogenkohlenwasserstoffen (CH_3Cl, CH_3Br, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 usw.) in der Stratosphäre Chlor- und Bromatome. Die Atome $O(^1D)$ reagieren dann mit H_2, H_2O, CH_4 zu *Wasserstoffatomen* H und Hydroxylradikalen OH (H und OH entstehen oberhalb 40 km zudem gemäß: $H_2O + h\nu$ ($\lambda < 185$ nm) $\rightarrow H + OH$), mit N_2O zu *Stickstoffmonoxid* NO, mit CH_3Cl, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 zu *Chloratomen* Cl. Die H-Atome bilden ihrerseits mit O_2 *Perhydroxyl* O_2H, die OH-Radikale mit O_3/CO/$\gtrless$CCl die Radikale O_2H/H/Cl. Darüber hinaus entstehen durch Einwirkung der *kosmischen Höhenstrahlung* (S. 1903) oder der solaren *Protonen-* und *Elektronenstrahlung* auf H_2O, N_2 und O_2 in der Strato- und Mesosphäre H-, OH- und NO-Radikale. Letztere Reaktionen erfolgen bevorzugt in der Polregion, in welcher der Einfall polarer Teilchen weniger durch den Erdmagnetismus behindert ist (die Hauptquelle für NO in der Troposphäre stellt die Blitztätigkeit, der Mikrobenstoffwechsel sowie die Verbrennung von Kohle und Erdöl dar; s. u.).

Für die **Wirkung der Radikale** als Katalysatoren des atmosphärischen O_3-Abbaus ist ein Durchlaufen folgender Reaktionsteilschritte, bei welchen die Radikale R immer wieder zurückgebildet werden, verantwortlich (aus O_3 und NO gebildetes NO_2 wandelt sich mit weiterem O_3 in der unteren Stratosphäre gemäß $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ und $NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$ in NO und O_2 um).

R = OH, NO

$$O_3 + R \longrightarrow O_2 + OR$$
$$OR + O_3 \longrightarrow R + 2O_2$$
$$O_3 + O_3 \longrightarrow 3O_2$$

(untere Atmosphäre, $c_{O_3} > c_O$)

R = H, OH, NO, Cl, Br

$$O_3 + R \longrightarrow O_2 + OR$$
$$OR + O \longrightarrow R + O_2$$
$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2$$

R = O_2H

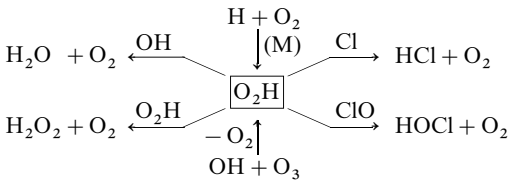
$$O + O_2H \longrightarrow O_2 + OH$$
$$OH + O \xrightarrow[O_2 + H)]{(\text{über}} O_2H$$
$$O + O \longrightarrow O_2$$

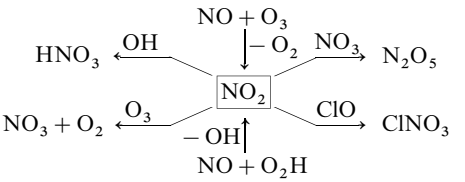
(mittlere, höhere Atmosphäre, $c_{O_3} \leqslant c_O$)

Der relative Beitrag der katalytischen O_3-Abbaureaktionen zum Gesamtabbau des Ozons nimmt mit wachsender Höhe der Atmosphäre ab. Die NO-Katalyse dominiert in der unteren und mittleren Stratosphäre (Maximum in ca. 25 km Höhe; unterhalb 20 km wirkt NO zunehmend O_3-bildend, s. o.), die O_nH-Katalyse ($n = 0, 1, 2$) in der Troposphäre und der oberen Stratosphäre sowie der Mesosphäre (Minimum in ca. 35 km Höhe). Der Beitrag der Cl- und Br-Katalyse zum katalytischen O_3-Abbau ist in der

mittleren Stratosphäre besonders hoch, aber insgesamt noch geringer als der der anderen Radikale zusammengenommen.

Der **Abbau der Radikale** erfolgt in der Luft sowohl durch Reaktion der Radikale untereinander als auch durch Reaktion der Radikale mit Quellgasen. Wichtige Zwischenstufen des Abbaus sind die (längerlebigen) Radikale O_2H und NO_2, die u.a. wie folgt entstehen und weiter in „*Reservoirgase*" umgewandelt werden (M = Stoßpartner):





OH- und Cl-Radikale verschwinden zudem durch Reaktion mit wasserstoffhaltigen Quellgasen wie CH_4 oder H_2S (Bildung von H_2O, HCl, Oxidationsprodukten wie CO, H_2SO_4; vgl. S. 523). Die erzeugten Reservoirgase werden zum Teil mit dem Regen aus der Atmosphäre gewaschen (z.B.: H_2O_2, HNO_3, HCl, H_2SO_4; s.u.), zum Teil durch Bestrahlung in Radikale zurückverwandelt (z.B. $HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$; $N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$; $NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$; $ClNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + ClO$). Infolgedessen sind am Tage die Konzentrationen der Reservoirgase niedrig und die der Radikale hoch, während für die Nacht das Umgekehrte gilt.

1.2.3 Chemie der Atmosphäre und ihre Umweltfolgen[12]

Durch Verdunstung, Vulkanismus, Mikrobentätigkeit, Aktivitäten von Tieren und insbesondere der Menschen gelangen aus den Ozeanen, Böden, Fabriken, Haushalten, Großfeuerungs- und Müllverbrennungsanlagen, Autos, Flugzeugen usw. laufend große Mengen natürlicher und anthropogener, meist reduzierend wirkender „*Quellgase*" in die Atmosphäre (vgl. Tab. 58). Diese verweilen dort – entsprechend ihrer „*Lebensdauer*" (vgl. S. 374) – mehr oder weniger lang (z.B. N_2 mehrere zig Millionen Jahre, OH ca. 1 Sekunde), wobei sie einerseits durch den Wind lokal bis global *verteilt* werden (die „lokale", „regionale", „hemisphärische" bzw. „interhemisphärische" Durchmischungszeit beträgt Stunden, Tage, Monate bzw. Jahre) und sich andererseits infolge der Sonnenbestrahlung in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser *chemisch umwandeln* (meist *oxidieren*; s.u.). Schließlich werden sie – unverändert oder chemisch verändert – mit dem Regen als sogenannte „*Senkengase*" ausgewaschen (u.a. CO_2, HNO_3, H_2SO_4, HCl). Somit spielt das *Wetter*[17] und die *Chemie* in der Atmosphäre eine entscheidende Rolle für das dynamische Gleichgewicht zwischen Quell- und Senkengasen, d.h. für die stoffliche Zusammensetzung unseres atmosphärischen „Lebensraumes".

Aufgrund der wirksamen „*Stoffkreisläufe*" können sich somit die Quellgase in der Atmosphäre nicht dauerhaft anreichern. Zwar bedingen die beachtlichen Emissionen einiger Gase anthropogenen Ursprungs – wie etwa die von NO, NO_2, CO, CO_2, SO_2, CH_4, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 usw. – in jüngerer Zeit eine Konzentrationssteigerung der betreffenden Stoffe in der Atmosphäre, doch würden sich die erhöhten Quellgasmengen bei Ausschalten der Verursachung nach und nach wieder auf das normale Maß reduzieren („*Atmosphärenreinigung*"). Da die betreffenden Quellgase teils direkt, teils nach chemischer Umwandlung für Organismen mehr oder weniger lebensschädlich sind, indem sie u.a. *Ozon ab- oder aufbauen*, chemischen (SO_2-haltigen) und photochemischen (O_3-haltigen) *Smog*[18] *bilden* bzw. zu *saurem Regen führen*, sollte eine weitere Erhöhung dieser „*Schadstoffe*" in der Atmosphäre tunlichst

[17] Das **Wetter** ist eng mit dem Wasserkreislauf (Verdunstung, Wolkenbildung, Niederschlag) und der Luftzirkulation verbunden. Der Sättigungsdampfdruck des *Wassers*, d.h. der für die Nebel- und Wolkenbildung maßgebende H_2O-Partialdruck nimmt mit der Temperatur, also mit der Höhe ab und erreicht beim Temperaturminimum der Tropopause (− 60 °C) einen sehr kleinen Wert. Infolgedessen spielt sich das Wetter fast ausschließlich in der Troposphäre ab (insbesondere über den Polregionen bilden sich auch stratosphärische Eiswolken). Die *Luftzirkulation* erfolgt in der Troposphäre unter normalen Temperaturbedingungen (Temperaturabnahme mit der Höhe) sowohl *horizontal* wie *vertikal*. Nimmt andererseits die Temperatur – wie im Falle von Inversionswetterlagen oder in der Stratosphäre – mit der Höhe zu, so findet im wesentlichen nur noch ein *Horizontalaustausch* der Luftmassen statt.

[18] **Geschichtliches.** Der Begriff Smog (von smoke (engl.) = Rauch und fog (engl.) = Nebel) wurde um die Jahrhundertwende für den in London infolge intensiver Kohleverbrennung *im Winter* gebildeten gelben, SO_2- und rußhaltigen Nebel geprägt („*London-Smog*"). Er entsteht gerne in Ballungsgebieten bei Inversionswetterlagen. Von ihm unterschieden wird der in Los Angeles und anderen Städten als Folge intensiven Autoverkehrs *im Sommer* durch Bestrahlung der Abgase gebildete O_3-haltige Smog („*Los Angeles-Smog*").

vermieden werden (vgl. hierzu u. a. Erdölentschwefelung (S. 542), Rauchgasentschwefelung (S. 570), Autoabgasreinigung mit geregeltem Dreiwege-Katalysator (S. 711), Rauchgasentstickung (S. 711).

Sauerstoff. Die Absorption des kurzwelligen Sonnenlichts durch die *obere und mittlere Atmosphäre* im Zuge der auf S. 517 besprochenen wechselseitigen Umwandlung $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$ von **Disauerstoff** O_2 (Lebensdauer τ ca. 2000 Jahre) in **Trisauerstoff** O_3 (τ ca. 1 Monat) ist wegen der *Krebs*-erregenden und *Mutations*-auslösenden Wirkung energiereicher Strahlung für das Leben auf der Erde von hoher Bedeutung. Eine drastische Abnahme der O_3-Gleichgewichtskonzentration in diesem Bereich aufgrund stark erhöhter Konzentrationen an Radikalen, welche den O_3-Abbau katalysieren (S. 518), wäre mit erheblichen Gefahren für die Lebewesen verbunden; u. a. wäre die stabile Erbfolge in Frage gestellt. Besonders drastisch wirkt sich zur Zeit die gestiegene Konzentration von Chlorfluorkohlenwasserstoffen und damit von Chloratomen in der *Südpol-Region* über dem antarktischen Kontinent aus, wo das Ozon seit einigen Jahren während des Oktobers (australischer Frühling) in 10 bis 25 km Höhe praktisch vollständig durch *chlorkatalysierten Abbau* verschwindet (**Ozonloch**)[19]. Der entsprechende Ozonabbau in der *Nordpol-Region* über der Arktis ist weniger ausgeprägt.

In der *unteren Atmosphäre* würde sich eine Ozonabnahme nicht nur aus den besprochenen Gründen, sondern auch deshalb schädlich auf Organismen auswirken, da O_3 in diesem Bereich gemäß

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O(^1D/^3P), \qquad O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH$$

als Lieferant für **Hydroxyl-Radikale** OH (τ ca. 1 Sekunde) wirkt, welche als solche oder nach ihrer Umwandlung in **Perhydroxyl-Radikale** O_2H (τ ca. 1 Minute):

$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H, \qquad H + O_2 \xrightarrow[(M)]{} O_2H$$

(M = Stoßpartner) die *Reinigungsmechanismen* in der Troposphäre auslösen. Da in der unteren Atmosphäre ausschließlich langwelliges, für eine O_2-Spaltung ungeeignetes Ultraviolett einfällt, verbietet sich hier die in höheren Bereichen zusätzlich ablaufende Reaktionsfolge $O_2 + h\nu \rightarrow 2O$; $O + H_2O \rightarrow 2OH$ als OH-Quelle, sodass in einer *ozonlosen* Troposphäre alle chemischen Reaktionen zum *Stillstand* kämen ($^3O_2$ ist reaktionsträge und reagiert mit den Quellgasen praktisch nicht). Andererseits wirkt das Ozon als *Gift* für das *Blattgrün* der Pflanzen und die *Atemwege* der Tiere und Menschen (S. 504), weshalb eine dratische Zunahme des O_3-Pegels am „Grunde" der Troposphäre als Folge einer erhöhten NO_2- oder Kohlenwasserstoff-Konzentration für Lebewesen gefährlich werden kann (siehe unten, Stickstoffoxide). Über eine weitere, lebensvernichtende Form des Sauerstoffs, **Singulett-Sauerstoff** $^1O_2$ (τ ca. 10^{-4} Sekunden), wurde bereits auf S. 510 berichtet („*Triplett-Sauerstoff*" $^3O_2$ ist demgegenüber lebenserhaltend).

Wasserstoff. Etwa gleich ergiebige *Quellen* für H_2 sind die unvollständige Verbrennung fossiler Stoffe in Motoren und Öfen, die unvollständige Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre sowie die Tätigkeit von Mikroorganismen in Böden und Ozeanen. Eine *Senke* für H_2 (τ ca. 2 Jahre) stellt die Reaktion von H_2 mit OH-Radikalen in der Troposphäre bzw. O-Atomen in der Stratosphäre dar:

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O; \qquad H_2 + O(^1D) \rightarrow H + OH$$

Darüber hinaus verbrauchen eine Reihe von Mikroben Wasserstoff für Reduktionszwecke (Hauptsenke).

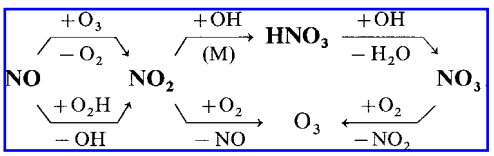
Stickstoffoxide. Distickstoffoxid N_2O, ein durch Bodenbakterien aus NH_4^+ (Nitrifikation) bzw. NO_3^- (Denitrifikation) und zudem durch Verbrennung fossiler Stoffe gebildetes, global verteiltes Quellgas (τ

[19] Der erhöhte Ozonabbau über dem Südpol geht nach bisherigen Erkenntnissen auf stratosphärische, bis 25 km hoch reichende Wolken aus Eis- und Salpeter-Trihydrat-Partikeln zurück (H_2O und $HNO_3 \cdot 3H_2O = H_7O_3^+NO_3^-$; Kondensation unter den vorliegenden Verhältnissen bei 185 bis ca. 200 K), die während der sonnenarmen, kalten Monate – abgeschlossen vom Rest der Atmosphäre – über der Antarktis liegt. An den Oberflächen der $HNO_3 \cdot 3H_2O$-Partikel vermögen Cl-Atome – gebildet nach $HONO_2 + HCl + h\nu \rightarrow HOONO + HCl \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2 + HCl \rightarrow H_2O + NO_2 + Cl$ (S. 737) – den O_3-Abbau möglicherweise wie folgt zu katalysieren: $2Cl + 2O_3 \rightarrow (ClO)_2 + 2O_2$; $(ClO)_2 + h\nu \rightarrow 2Cl + O_2$ (der normale Katalysezyklus $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$; $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ in Abwesenheit von Eis erfolgt erst in über 30 km Höhe, da ClO in niedrigeren Höhen wegen Fehlens von O-Atomen nicht in Cl und O_2, aber durch Reaktion mit NO_2, das anstelle von O vorhanden ist in das dort photostabile Reservoirgas $ClONO_2$ übergeht; bzgl. $BrNO_2$ und seiner O_3-vernichtenden Wirkung vgl. S. 735). Mit zunehmender Sonneneinstrahlung verschwindet der Zyklon ab November, wodurch ozonreiche Luft von niederen Breiten in die Südpol-Region einströmen kann (Rückbildung der normalen Ozonsphäre). Über dem Nordpol liegt im Winter kein Zyklon ähnlichen Ausmaßes, sodass dort die Ozonreduktion weniger einschneidend ist.

ca. 100 Jahre), verhält sich in der Troposphäre chemisch inert und entwickelt erst in der an geeigneten Photonen sowie O-Atomen reicheren Stratosphäre chemische Aktivitäten:

$$N_2O \xrightarrow[(\lambda < 240\,nm)]{h\nu} N_2 + O; \qquad N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2; \qquad N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO.$$

Letztere Reaktion stellt eine wichtige Quelle für **Stickstoffmonoxid** NO in der Stratosphäre dar, das sich zudem aus Luft in Düsen von Überschallflugzeugen sowie bei der Einwirkung solarer Protonen bildet. Wegen seiner langen stratosphärischen Lebensdauer ($\tau = 2$ bis 3 Jahre) verteilt sich NO in diesem Bereich global. *Troposphärisches* NO entsteht demgegenüber durch Mikrobentätigkeit aus N_2, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, bei Gewittern in der Luft sowie als Begleiterscheinung der Verbrennung in Automotoren (Hauptquelle) und Feuerungsanlagen. Es verteilt sich in der unteren Atmosphäre nur lokal (τ ca. 1 Tag) und verschwindet insbesondere durch Oxidation zu **Stickstoffdioxid** NO_2 mit Ozon oder dem Perhydroxyl-Radikal (s. u.; $^3O_2$ oxidiert NO in der vorliegenden kleinen Konzentration extrem langsam; vgl. S. 709). NO_2 (τ = einige Tage) verwandelt sich durch Aufnahme eines OH-Radikals weiter in **Salpetersäure** HNO_3 (τ = einige Tage), die einerseits mit dem Regen ausgewaschen wird und andererseits mit OH zu kurzlebigem **Stickstofftrioxid** NO_3 abreagieren kann:



Die erwähnten Stickstoffoxide stellen Komponenten des **photochemischen Smogs** („Los-Angeles-Smog")[18] dar, der während windarmer Schönwetterperioden in Ballungsgebieten mit hoher Fahrzeugdichte, d. h. hohem NO-Ausstoß, entsteht. NO_2 bewirkt dann eine Bildung von Ozon und **P**eroxy**a**cyl**n**itraten („PAN"), die typische *Atemgifte* des Smogs darstellen (die O_3-Konzentration erhöht sich nicht nur direkt auf den im Schema wiedergegebenen Wegen, sondern auch dadurch indirekt, dass OH-Radikale, welche den Ozonzerfall katalysieren, durch Reaktion mit NO_2, HNO_3 sowie PAN verschwinden).

Schwefeloxide. Schwefeldioxid SO_2 gelangt in die Troposphäre durch Verbrennung fossiler Stoffe in Großfeuerungsanlagen (Hauptquelle), Haushalten und Automotoren. Auch entsteht es in der Atmosphäre durch Oxidation schwefelhaltiger Verbindungen (z. B. H_2S, CS_2) bio- oder geologischen Ursprungs. SO_2 verteilt sich aufgrund seiner Lebensdauer von einigen zig Tagen regional im Umkreis bis zu mehreren tausend Kilometern und stellt eine wichtige Komponente des **chemischen Smogs**[18] dar. Der SO_2-Verlustmechanismus besteht in der Oxidation von gasförmigem sowie wassergelöstem SO_2 mit OH, O_3, H_2O_2 zu **Schwefelsäure** H_2SO_4, die zusammen mit der Säure HNO_3 (s. o.) und anderen Säuren in geringeren Konzentrationen (u. a. HCl, CO_2, H_2O_2) aus der Atmosphäre gewaschen wird (saurer Regen). Die laufende Erhöhung des SO_2- und NO-Ausstoßes hat in jüngerer Zeit zu einem beachtlichen Anstieg der Säureeinträge in die Gewässer und Böden geführt (Erniedrigung des pH-Werts des Regens von normalerweise 5.0 bis 5.6 auf 4.0 bis 4.5 in vielen Erdregionen). Typische Folgen sind die verstärkte Erosion von Gebäudefassaden, der Rückgang von Seeplankton, die Schädigung von Amphibien- und Fischpopulationen, das Auswaschen einiger für das Pflanzenwachstum lebenswichtiger Ionen (u. a. K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) aus den Böden, das Freisetzen einiger Schwermetallionen (u. a. Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}). Letztere vergiften dann Böden, das Grundwasser, Flüsse, Seen und damit die Flora und Fauna. Die Säuren sind darüber hinaus – neben Produkten des photochemischen Smogs (O_3, Aldehyde, PAN) – Mitverursacher des weltweit seit einigen Jahren zu beobachtenden **Waldsterbens** (Einwirkung des sauren Nebels auf die Blattorgane; Einwirkung der im Boden freigesetzten Schwermetallionen auf das Feinwurzelwerk).

Kohlenstoffoxide. Ca. 1/3 des giftigen **Kohlenmonoxids** CO (S. 896) bildet sich in der Atmosphäre durch OH-initiierte Oxidation von CH_4 (s. u.) und anderen Kohlenwasserstoffen, ca. 2/3 entstehen als Folge der unvollständigen Verbrennung fossiler Stoffe insbesondere auf der – fahrzeugreichen – Nordhalbkugel der Erde. Seine Lebensdauer von ca. 2 Monaten bedingt eine hemisphärische Verteilung. Mit wachsender Höhe nimmt die CO-Konzentration bis ca. 20 km ab, dann – als Folge der in größeren Höhen rasch erfolgenden Oxidation von CH_4 und der Photolyse von CO_2 – wieder zu. Kohlenmonoxid verschwindet insbesondere durch Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal OH, das durch Folgereaktionen des gleichzeitig gebildeten Wasserstoff-Atoms wieder zurückgebildet wird (vgl. S. 519):

$$CO + \mathbf{OH} \longrightarrow CO_2 + H \quad \left(\xrightarrow[(M)]{O_2} O_2H\right) \qquad CO + \mathbf{OH} \longrightarrow CO_2 + H \left(\xrightarrow[(M)]{O_2} O_2H\right)$$

$$O_2H + \mathbf{NO} \longrightarrow \mathbf{OH} + NO_2 \left(\xrightarrow[h\nu]{O_2} O_3 + \mathbf{NO}\right) \qquad O_2H + O_3 \longrightarrow \mathbf{OH} + 2O_2$$

$$CO + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + O_3 \qquad CO + O_3 \longrightarrow CO_2 + O_2$$

Bei vergleichsweise *hohen* (z. B. durch starken Verkehr verursachten) *NO-Konzentrationen* wird gemäß der ersten Reaktionsfolge pro reagierendes CO-Molekül ein Molekül *Ozon gebildet*, wobei Stickstoffmonoxid NO und das Hydroxyl-Radikal OH (erzeugt nach $O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + 2OH$; s. o.) als Katalysator wirken. Bei vergleichsweise *niedrigen NO-Konzentrationen* wird andererseits gemäß der zweiten Reaktionsfolge pro reagierendes CO-Molekül ein Molekül *Ozon verbraucht*.

Die Oxidation von CO stellt nur eine bescheidene Quelle für atmosphärisches **Kohlendioxid** CO_2 dar, dessen Menge sich seit der Industrialisierung (um 1750) laufend global erhöht und derzeit ca. 10^{12} Tonnen beträgt. Zwar werden der Atmosphäre durch Ausgasen des Meers (das 60mal soviel CO_2 enthält wie die Luft), durch Atmung der Tiere und durch Vulkanismus etwa die gleichen Mengen an CO_2 zugeführt, wie ihr durch Auflösen im Meer (ca. 10^{11} Tonnen pro Jahr), Assimilation der grünen Pflanzen (ca. 10^{11} Tonnen pro Jahr) und Verwitterung von Urgestein (ca. 10^8 Tonnen pro Jahr vgl. hierzu S. 1236) wieder entzogen werden (**„Kreislauf des Kohlendioxids“**, τ ca. 30 Jahre). Die Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas liefert jedoch zusätzlich CO_2; auch vermindert die Rodung tropischer Regenwälder den Anteil der durch Photosynthese verbrauchten CO_2-Menge.

Der CO_2-Konzentrationsanstieg ist aus folgenden Gründen für den *Wärmehaushalt der Erdatmosphäre* bedeutsam: Kohlendioxid sowie einige andere farblose, für sichtbares Licht durchlässige Atmosphärengase (insbesondere Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Distickstoffoxid, Wasser) vermögen das von der Erde ausgehende *infrarote Licht* (> 800 nm) *zu absorbieren* und in *Wärme umzuwandeln* (**„Treibhauseffekt“**; die IR-Strahlung bildet sich an der Erdoberfläche durch Umwandlung einfallender sichtbarer und UV-Strahlung (340–800 nm)). Ohne diesen Effekt wäre die Erde kalt und unbewohnbar. Der steigende Gehalt an CO_2 ist dementsprechend mitverantwortlich für die beobachtete Verstärkung des Treibhauseffekts (zunehmende Erwärmung der Erdoberfläche).

Kohlenwasserstoffe. Methan und einige andere Kohlenwasserstoffe bilden sich bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Stoffe sowie der anaeroben Vergärung organischer Materie durch Mikroben („*Sumpfgas*“) und gelangen auch durch Verdunstung von Benzin (aus Tanks, während des Umfüllens), in die Atmosphäre. CH_4 verteilt sich global (τ ca. 7 Jahre). Der letztendlich zu CO führende Methanabbau wird im wesentlichen durch OH-Radikale in der Troposphäre und durch O-Atome in der Stratosphäre initiiert:

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O\,, \qquad CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH\,.$$

Oxidationszwischenprodukte sind u. a. Aldehyde und (bei NO_2-Anwesenheit) Peroxyacylnitrate, die giftige Bestandteile des photochemischen Smogs darstellen (s. o.).

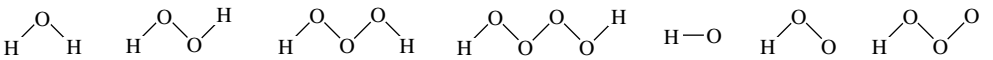
Halogenkohlenwasserstoffe. Unter den atmosphärischen Halogenkohlenwasserstoffen sind „*Chlor*“-„*Brom*“- und „*Iodmethan*“ CH_3Hal (Hal = Cl, Br, I) sowie „*Tetrachlormethan*“ CCl_4 auch natürlichen Ursprungs, „*Chlormethane*“ wie CH_3CCl_3 oder *Chlorfluorkohlenwasserstoffe* (**„FCKW“**; **„CFKW“**) wie CCl_3F, CCl_2F_2, $CHClF_2$ ausschließlich anthropogenen Ursprungs. Wegen ihrer langen Lebensdauer (bis über 100 Jahre) verteilen sich die – für Spraydosen, Kühlaggregate, Feuerlöscher, Lösungsmittel, Trockenreiniger, Schäume usw. früher genutzten und von dort in die Atmosphäre abgelassenen – Chlorfluorkohlenwasserstoffe (jährlicher Ausstoß ca. 2×10^6 Tonnen) global. Die wasserstofffreien Verbindungen sind in der Troposphäre stabil und werden erst in der Stratosphäre abgebaut (Cl-Atombildung durch UV-Bestrahlung oder O-Atomeinwirkung), die wasserstoffhaltigen Verbindungen setzen sich zudem mit OH-Radikalen um (u. a. Bildung von H_2O und Cl) und können demzufolge auch in der Troposphäre abgebaut werden. Die gebildeten **Chloratome** katalysieren den Ozonzerfall (S. 519) und tragen wesentlich zur Verminderung der Ozonsphäre bei (vgl. „*Ozonloch*“). Darüber hinaus verstärken die Halogenkohlenwasserstoffe den „*Treibhauseffekt*“ (s. o.) deutlich, indem sie infrarotes Licht (Wellenlängenbereich um 10000 nm) absorbieren. Somit stellen diese Verbindungen in doppelter Sicht ein schwerwiegendes Umweltproblem dar. Wegen ihrer hohen Lebenserwartung wäre die Atmosphäre allerdings auch nach weltweitem Emissionsstop noch mehrere hundert Jahre mit diesen Verbindungen belastet.

1.3 Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs

1.3.1 Überblick

Systematik. Außer dem **Wasser** („*Dihydrogenoxid*“) $\mathbf{H_2O}$ (a) ($\Delta H_f = -286.02$ kJ/mol) mit der weltweit wohl bekanntesten chemischen Formel gibt es noch eine zweite unter Normalbedingungen isolierbare, weniger stark exotherme ($\Delta H_f = -187.9$ kJ/mol), sauerstoffreichere Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, das **Wasserstoffperoxid** („*Dihydrogendioxid*“; „*Dioxidan*“) $\mathbf{H_2O_2}$ (b). Die ebenfalls nur aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, noch sauerstoffreicheren Neutralmoleküle **Dihydrogentrioxid** („*Trioxidan*“) $\mathbf{H_2O_3}$ (c) und **Dihydrogentetraoxid** („*Tetraoxidan*“) $\mathbf{H_2O_4}$ (d) sowie die Radikale **Hydroxyl** („*Hydrogenoxid*“) **HO** (e), **Perhydroxyl** („*Hydrogendioxid*“) $\mathbf{HO_2}$ (f) und **Hydrogenozonid** („*Hydrogentrioxid*“) $\mathbf{HO_3}$ (g) sind unter Normalbedingungen instabil; sie konnten aber mithilfe der Matrixtechnik[20] bei tiefen Temperaturen isoliert und spektroskopisch nachgewiesen werden (die Gruppierungen HOH, HOO, OOO sind *gewinkelt* gebaut, die Gruppierungen HOOH, HOOO *gauche-konformiert*).

Von HO_2 und HO_3 existieren isolierbare Salze M^IO_2 (S. 1285) und M^IO_3 (S. 1285), nicht aber von HO; auch lässt sich H_2O_3 in Form von Derivaten wie $F_3COOOCF_3$ und F(O)COOOC(O)F isolieren (vgl. Sauerstofffluoroxiden, S. 481).



(a) $\mathbf{H_2O}$ (b) $\mathbf{H_2O_2}$ (c) $\mathbf{H_2O_3}$ (d) $\mathbf{H_2O_4}$ (e) **HO** (f) $\mathbf{HO_2}$ (g) $\mathbf{HO_3}$

Darstellung. Die Moleküle H_2O_n ($n = 2, 3, 4$) und Radikale HO_n ($n = 1, 2, 3$) entstehen als reaktive Zwischenprodukte bei der Vereinigung von H_2 und O_2 zu H_2O („Knallgasreaktion“) oder durch Einwirkung (thermischer, elektrischer, elektromagnetischer usw.) Energie auf weltweit zugängliches Wasser, darüber hinaus bei einigen Redoxreaktionen des Wasserstoffperoxids. Demgemäß spielen die betreffenden Teilchen bei Verbrennungen und Explosionen sowie für die Wasser- und Atmosphärenchemie eine wichtige Rolle. H_2O_2 und H_2O_3 lassen sich zudem durch Hydrierung von *Sauerstoff* bzw. *Ozon* in organischen Medien mit *wasserstoffliefernden Reagenzien* RH_2 wie *2-Ethylanthrachinon* (vgl. Formel auf S. 534) gemäß

$$O_2 + RH_2 \rightarrow H_2O_2 + R \quad \text{bzw.} \quad O_3 + RH_2 \rightarrow H_2O_3 + R$$

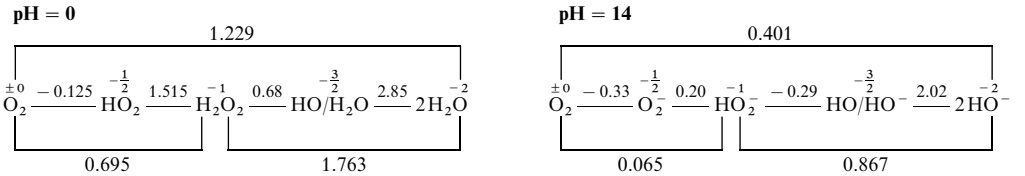
gewinnen. Ersterer Prozess wird *technisch* zur H_2O_2-Darstellung genutzt (S. 534), letztere Umsetzung muss wegen der Labilität von H_2O_3 bei $-78\,^\circ$C durchgeführt werden ($\tau_{1/2}$ für $H_2O_3 \rightarrow H_2O + O_2$ in wässeriger $HClO_4$ vom pH = 2 beträgt bei Raumtemperatur 0.2 Sekunden). Metastabile Lösungen von H_2O_3 in Aceton oder Tetrahydrofuran, die neben H_2O_3 nur noch H_2O_2 enthalten, lassen sich durch Ozonierung eines unlöslichen Harzes bei $-78\,^\circ$C erzeugen, das *1,2-Diphenylhydrazin-Reste* —O—C_6H_4—NH—NH—C_6H_5 gebunden enthält. Hydrierend wirkt hinsichtlich O_3 auch *Wasserstoffperoxid*: $O_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2O_3 + O_2$ (s. u.). Tatsächlich wirken Gemische von O_3 und H_2O_2 rascher und durchgreifender oxidierend als O_3 bzw. H_2O_2 für sich alleine; sie werden als „*Peroxon*“ (von Wasserstoff*perox*id und Oz*on*) zur oxidativen Reinigung von Böden oder Wasser, die mit organischen Stoffen verseucht sind, genutzt.

Des Weiteren bilden sich H_2O_3 bzw. H_2O_4 durch Hydratisierung von *Singulett-Sauerstoff* bzw. *Ozon* als kurzlebige Reaktionszwischenprodukte in Nischen von Antikörpern und T-Zellrezeptoren des Immunsystems von Organismen bei Abwesenheit überschüssigen Wassers: $^1O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_3$; $O_3 + H_2O \rightarrow H_2O_4$ (s. u.). Die Reaktionen dienen zur $^1O_2$-Entgiftung; darüber hinaus zerstört H_2O_3 alle von Antikörpern erkannten Fremdspezies – ohne Beteiligung anderer Bestandteile des Immunsystems – oxidativ.

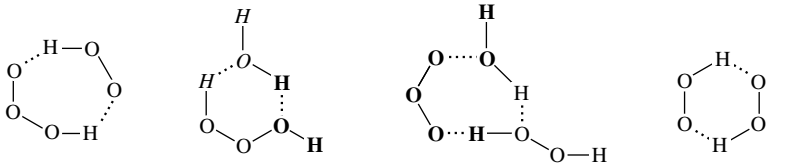
Bezüglich der Erzeugung der Radikale HO und HO_2 vgl. S. 521. HO_3 konnte durch „Neutralisations-Reionisationstechnik“ im Massenspektrometer (S. 68) aus HO_3^+ (gewinnbar aus H_3^+ und O_3) erzeugt und als lebensfähige, in HO und O_2 zerfallende Spezies ($\tau_{1/2} > 10^{-6}$ s), nachgewiesen werden.

Redox-Verhalten. Thermodynamische Aspekte. Nachfolgend sind die **Potentialdiagramme** einiger Oxidationsstufen des Sauerstoffs für pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI), denen zu entnehmen ist, dass die *Oxidationskraft* der betreffenden Spezies in *saurer Lösung*, die *Reduktionskraft* in *alkalischer Lösung* größer ist (stärkstes Oxidationsmittel HO, stärkstes Reduktionsmittel O_2).

[20] Unter der – zur Isolierung instabiler Verbindungen dienenden – **„Matrix-Technik“** (matrix (lat.) = Mutterboden) versteht man die Einbettung des zu untersuchenden Stoffs in großer Verdünnung in eine feste Matrix aus einem inerten Material bei tiefen Temperaturen (z. B. in festes Argon oder in festen Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Heliums (Sdp. $-268.9\,^\circ$C)). Auf diese Weise werden Wechselwirkungen der zu untersuchenden Spezies (z. B. Dimerisierungen) verhindert. **Literatur.** H. Schnöckel, S. Schunck: „*Matrixisolation: Erzeugung und Nachweisreaktionen reaktiver Moleküle*“, Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 73–81.



Ersichtlicherweise erfolgen die *Disproportionierungen* $H_2O_2 \rightarrow O_2/H_2O$ bzw. $HO_2 \rightarrow O_2/H_2O$ bzw. HO $\rightarrow H_2O_2/H_2O$ *freiwillig*. Sie sind jedoch zum Teil *kinetisch gehemmt* (S. 535, 391). – Kinetische, mechanistische Aspekte. Bezüglich der Geschwindigkeiten und der Reaktionswege von Redoxreaktionen des *Wasserstoffperoxids* vgl. S. 537. Bildung und Zerfall von *Dihydrogentri-* und *-tetraoxid* erfolgen – nach bisherigen, auf ab-initio-Studien beruhenden Kenntnissen – über Wasserstoffbrückenaddukte von O_n, H_2O_n, HO_n. So spielt im Falle der *exothermen Hydrierung* $O_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2O_3 + {}^3O_2$ (bzw. $^1O_2$) das sich leicht bildende Addukt (h) eine tragende Rolle (ΔH_r ca. -64 kJ/mol; E_a klein). Es verwandelt sich *thermisch direkt* in H_2O_3 und $^3O_2$ oder $^1O_2$ (ΔH_r ca. -71 bzw. $+13$ kJ/mol; $^{18}O_3$ liefert $H^{18}O^{18}O^{18}OH$), *photochemisch indirekt* unter O_2-Eliminierung auf dem Wege über den Komplex $OH\cdots OOH$ in H_2O_3 ($^{18}O_3$ liefert $H^{18}OOOH$). Die *endotherme Addition* $^1O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_3$ wird andererseits durch ein H_2O-Molekül katalysiert, das zusammen mit den Edukten $^1O_2/H_2O$ den – in H_2O_3 und H_2O übergehenden – Komplex (i) bildet (E_a ca. 139 kJ/mol; ohne H_2O-Katalyse: 256 kJ/mol; die ursprünglichen H_2O-Moleküle sind in (i) durch Fett- und Kursivdruck hervorgehoben). Umgekehrt katalysiert H_2O naturgemäß den *exothermen Zerfall* von H_2O_3 in H_2O und O_2 auf dem Wege über (i), sodass H_2O_3 nur in Abwesenheit von H_2O einigermaßen metastabil ist (E_a in Anwesenheit von 0, 1, 2 H_2O-Molekülen 189, 53, 1 kJ/mol). Allerdings katalysiert auch H_2O_3 seinen eigenen *Zerfall* $2H_2O_3 \rightarrow 2H_2O_2 + O_2$, wobei sich $(H_2O_3)_2$ zunächst in den aus O_3, H_2O und H_2O_2 zusammengesetzten Komplex (k) umlagert, der in Wasserstoffperoxid H_2O_2 sowie Dihydrogentetraoxid H_2O_4 übergeht (Fettdruck in (k)). H_2O_4 zersetzt sich seinerseits über das (HO_2)-Dimere (l) in Wasserstoffperoxid und Sauerstoff.



(h) **$HO_2 \cdot HO_3$** (i) **$H_2O_3 \cdot H_2O$** (k) **$O_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$** (l) **$HO_2 \cdot HO_2$**

1.3.2 Wasser und die Hydrosphäre[2, 21, 22]

Vorkommen

Das Wasser bedeckt in Form der *Ozeane* 71 % der Erdoberfläche. Der Rest ist von *Wasserläufen* durchzogen und enthält *Seen* sowie *Grundwasser*. Auch am Aufbau der *Pflanzen- und Tierwelt* ist das Wasser in bedeutendem Maße beteiligt. So besteht z. B. der menschliche Körper zu über 50 % aus Wasser, manche

[21] **Literatur.** M. C. R. Symons: „*Water Structure and Reactivity*“, Acc. Chem. Res. **14** (1981) 179–187. T. Mann: „*Die Entwicklung der Abwassertechnik und Wasserreinhaltung*“, Chemie in unserer Zeit **25** (1991) 87–95; Gmelin: „*Water Desalting*“, System-Nr. **3**; Ullmann: „*Water*“, **A28** (1995); R. Ludwig: „*Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit*“, Angew. Chem. **113** (2001) 1856–1876; Int. Ed. **40** (2001) 1808; J. M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero: „*Wassercluster: auf dem Weg zu einem Verständnis anhand von Grundprinzipien ihrer statischen und dynamischen Eigenschaften*“, Angew. Chem. **112** (2000) 733–737; Int. Ed. **39** (2000) 717; Compr. Coord. Chem.: „*Oxygen Ligands*“ (vgl. Vorwort); H. Weingärtner, E. U. Franck: „*Überkritisches Wasser als Lösungsmittel*“, Angew. Chem. **117** (2005) 2730–2752; Int. Ed. **44** (2005) 2627; L. R. Pratt (Hrsg.): „*Water*“, Chem. Rev. **102** (2002) 2625–2854; mehrere Autoren: „*Role of Water in Electron-Initiated Processes and Radical Chemistry: Issues and Scientific Advances*“, Chem. Rev. **105** (2005) 355–389; R. I. Walton: „*Subcritical solvothermal syntheses of condensed inorganic materials*“, Chem. Soc. Rev. **31** (2002) 230–238; J. Müller, H. Lesch: „*Woher kommt das Wasser auf die Erde?*“, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 242–247; R. Ludwig, D. Paschek: „*Wasser: Anomalien und Rätsel*“, Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 164–175; R. van Eldik, I. Bertini (Hrsg.): „*Redoxometry of Water–Metal Ion Interactions*“, Adv. Inorg. Chem. **57** (2005) 1–470; S. Licht: „*Thermochemical solar hydrogen generation*“, Chem. Commun. (2005) 4635–4646.

[22] **Geschichtliches.** Die Menschheitsgeschichte ist in jeder Hinsicht eng mit dem Wasser (griech: hydro; lat.: aqua) verknüpft. So konnte Leben nur im Medium Wasser entstehen. In vielen Mythen und Religionen spielt es eine wichtige Rolle. Thales von Milet sah ca. 585 v. Chr. im Wasser ein fundamentales Prinzip der Natur. Die in China ca. 600 v. Chr. entwickelte Vorstellung, Wasser sei ein Element, hielt sich bis ins Mittelalter. Erst H. Cavendish erkannte 1784 den Verbindungscharakter des Wassers und seinen Aufbau aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff.

Gemüse und Früchte, z. B. Blumenkohl, Radieschen, Spargel, Kürbis, enthalten mehr als 90 %, einige wirbellose Meerestiere über 95 % Wasser. Die *Atmosphäre* kann bis zu 4 Vol.-% Wasser in Dampfform aufnehmen und gibt es bei Druck- und Temperaturänderungen in flüssiger („*Nebel*", „*Wolken*", „*Regen*") oder fester Form („*Reif*", „*Schnee*", „*Hagel*") wieder ab. Schließlich enthalten auch zahlreiche *Mineralien* chemisch gebundenes Wasser (z. B. als „*Kristallwasser*").

Die *Gewichtsverteilung* der als **Hydrosphäre** bezeichneten (nicht-zusammenhängenden) Wasserhülle der Erde auf die unterschiedlichen Wasservorkommen beträgt (Gesamtmasse der Hydrosphäre ca. 1.7×10^{18} Tonnen; 10^9 t $H_2O \approx 1$ km^3):

Ozeane	14100×10^{14} t	Grundwasser	84 $\times 10^{14}$ t	Eis	290 $\times 10^{14}$ t
Salzseen, Binnenmeere	1×10^{14} t	Seen	1.3 $\times 10^{14}$ t	Luft	0.12×10^{14} t
		Flüsse	0.013×10^{14} t	Gesteine	2600 $\times 10^{14}$ t

Abzüglich des chemisch in Gesteinen gebundenen Wassers besteht die Hydrosphäre zu ca. 97 Gew.-% aus *Salzwasser* (Ozeane: 97.4 %; Rest: 0.007 %) und zu ca. 3 Gew.-% aus *Süßwasser* (Grundwasser: 0.6 %; Seen: 0.009 %, Flüsse: 0.0001 %; Polareis und Gletscher: 2.0 %; Wasserdampf: 0.0008 %). Durch Verdunstung werden der Atmosphäre ca. 3.5×10^{14} Tonnen Wasser pro Jahr zugeführt; 90 % hiervon kehren als Niederschlag ins Meer zurück, 10 % schlagen sich auf dem Land nieder oder werden von Pflanzen aufgenommen (**Kreislauf des Wassers**).

Reinigung

Wegen der weiten Verbreitung erübrigt sich eine chemische Darstellung des Wassers. Die Gewinnung *reinen Wassers* läuft stets auf die Reinigung *natürlicher Wässer* hinaus.

Unter den **natürlichen Süßwässern** ist das „*Regenwasser*" relativ *rein*, da es einen natürlichen Destillationsprozess durchgemacht hat. Es enthält jedoch *Staubteilchen* und *Senkengase* aus der Luft (u. a. N_2, O_2, CO_2, H_2SO_4, HNO_3, HCl; vgl. S. 520). „*Grund*"-, „*Quell*", „*Fluss*"- und „*Seewasser*" (pH meist 6–8) enthalten 0.01 bis 0.2 % gelöste Stoffe, und zwar insbesondere Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, HCO_3^- (meist Hauptanteil), SO_4^{2-}, Cl^-. Sind weniger Calcium- und Magnesiumverbindungen vorhanden, so nennt man das Wasser *weich*, anderenfalls *hart* (S. 1250). Quellwässer (*juvenile* Wässer), die größere Mengen Mineralien (über 1 g pro kg Wasser) enthalten, nennt man *Mineralwässer*. Ihnen kommt häufig eine besondere Heilwirkung zu. Je nach den gelösten Stoffen unterscheidet man *Solwässer* (mit Kochsalz), *Bitterwässer* (mit Magnesiumsalzen), *Schwefelwässer* (mit Schwefelwasserstoff), *Säuerlinge* (mit Kohlensäure), *Eisenwässer* (mit Eisensalzen) usw. In entsprechender Weise charakterisiert man Flusswässer (analoges gilt für Seewässer) nach seinen Hauptmineralbestandteilen und spricht etwa von Flüssen des *Calciumcarbonat-Typs* (z. B. Amazonas, Missisippi), des *Calciumsulfat-Typs* (z. B. Colorado), *Natriumchlorid-Typs* (z. B. Jordan). Allerdings sind heute viele Flüsse durch Stoffe menschlicher Aktivitäten mehr oder weniger verschmutzt.

Unter den **natürlichen Salzwässern** enthält das „*Meerwasser*" (pH meist 8.1–8.3) neben *Gasen* durchschnittlich 3.0 Gew.-% Alkalihalogenid und insgesamt ca. 3.5 Gew.-% *Salze* (Gesamtgehalt: ca. 5×10^{16} Tonnen). Darunter finden sich – wenn auch teilweise nur in äußerst geringen Mengen – Verbindungen bzw. Ionen von etwa 80 verschiedenen Elementen (vgl. hierzu Tafel II). Hauptbestandteile sind O_2, N_2, CO_2, Ar, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, F^-, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, H_3BO_3, H_4SiO_4. (Man gibt die Menge gelöster Gase in Milliliter Gas (1 Atm.) pro Liter Wasser, die Menge gelöster Ionen („*Chlorinität*", „*Salinität*") in Gramm Ionen pro Kilogramm Wasser (‰) an. 1 l (kg) Meerwasser enthält 0–9 ml O_2, 8.4–14.5 ml N_2, 34–56 ml CO_2, 0.2–0.4 ml Ar, 0–22 ml H_2S, 10.56 g Na^+, 0.38 g K^+, 1.27 g Mg^{2+}, 0.40 g Ca^{2+}, 18.98 g Cl^-, 0.07 g Br^-, 2.65 g SO_4^{2-}, 0.14 g HCO_3^-, 0.03 g H_3BO_3.)

Trinkwasser. Aus Wasser, das getrunken werden soll, entfernt man nicht alle gelösten Stoffe, da völlig reines Wasser fade schmeckt. Die erwünschten (bzw. maximal zugelassenen) Konzentrationen betragen für Mg^{2+} 30 mg/l (150 mg/l), für Ca^{2+} 75 mg/l (200 mg/l), für Cl^- 20 mg/l (60 mg/l), für SO_4^{2-} 200 mg/l (400 mg/l), für NO_3^- 25 mg/l (50 mg/l) und für die Salze insgesamt 500 mg/l (1500 mg/l). Am besten geeignet als Trinkwasser ist im allgemeinen „*Quellwasser*", dessen erfrischender Geschmack von etwas gelöster Kohlensäure und Luft herrührt. In Ermangelung dessen nimmt man „*Grund*"-, „*Fluss*"- oder „*Seewasser*". Insbesondere in letzteren beiden Fällen ist eine sorgfältige *Reinigung* notwendig.

Die Wasserreinigung kann folgende Schritte umfassen: (i) *Ausflockung kolloidal verteilter Stoffe* (organische Verbindungen, Tonminerale) durch deren Adsorption an „$M(OH)_3$-Flocken" (M = Al, Fe), die sich nach Zugabe von $M_2(SO_4)_3$ bzw. $FeCl(SO_4)$ zum Wasser bei pH 6.5–7.5 (M = Al) bzw. 8.5

(M = Fe) bilden. Das so vorbehandelte Wasser wird filtriert. (ii) *Oxidation unerwünschter Stoffe* wie pathogener Keime, Fe^{2+}- sowie Mn^{2+}-Ionen, Ammoniak mit „Chlor" („*Durchbruchschlorung*"), „Ozon" („*Ozonisierung*") oder „*Chlordioxid*" (vgl. S. 482). In ersterem Falle werden unerwünschterweise auch gelöste organische Stoffe wie Phenol, Kohlenwasserstoffe chloriert. Gebildetes Fe(III)- und Mn(IV)oxid-Hydrat wird abfiltriert. (iii) *Entfernung gelöster organischer Stoffe* durch Behandlung des Wassers mit „Aktivkohle" in gekörnter oder pulverisierter Form. Die Operation führt zugleich zur Zersetzung der Oxidationsmittel Cl_2 oder O_3, zur Oxidation von Ammoniak sowie zur Ausflockung der Eisen- und Manganoxid-Hydrate. Um eine Re-infektion des Wassers zu verhindern, erfolgt anschließend eine „*Sicherheitschlorung*" mit 0.1–0.2 mg Cl_2 pro Liter Wasser.

Wachsende Bedeutung erlangt in trockenen Gebieten wie der Arabischen Halbinsel zudem die Nutzbarmachung von „*Meerwasser*" als Trinkwasser. Hierzu wird dieses durch „*Destillation*" („vielstufige Entspannungs-Verdampfung", s. u.) bzw. durch „*umgekehrte Osmose*" entsalzt (bezüglich Osmose vgl. S. 35). In letzterem Falle drückt man das Meerwasser bei 40–70 bar durch semipermeable, nur Wasser durchlassende Membranen u. a. aus Acetylcellulose oder Polyamid.

Brauchwasser. In Haushalten, Laboratorien und technischen Geräten benötigt man – etwa für Waschmaschinen, analytische Operationen, Dampfkessel – vielfach HCO_3^--freies („*teilenthärtetes*", „*teilentsalztes*") oder ionenarmes bzw. sehr reines („*vollentsalztes*") Wasser, das durch „*Austreiben*" von CO_2, durch „*Ionenfällung*", durch „*Ionenkomplexbildung*", durch „*Wasserdestillation*" oder durch Einsatz von „*Ionenaustauschern*" erhältlich ist.

Teilentsalzung. Die *Entfernung* des im Süßwasser als $Ca(HCO_3)_2$ gelösten *Hydrogencarbonats* HCO_3^-, das unter anderem die Bildung von Kesselstein $CaCO_3$ verursacht (S. 1249), kann nach Zuatz von Schwefelsäure durch „*Austreiben*" von CO_2 oder nach Zusatz von Calciumhydroxid durch *Ausfällen* von festem Calciumcarbonat erfolgen (hierbei gebildetes $CaSO_4$ ist vergleichsweise löslich):

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2, \qquad Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Die Reinigung des Wassers von Ca^{2+}-Ionen kann auch durch *Komplexbildung* mit Polyphosphaten (S. 806) erfolgen.

Vollentsalzung. Das u. a. für Hochleistungsdampfkessel oder in der Elektronikindustrie benötigte Wasser *sehr hoher Reinheit* erhält man aus natürlichem Süß- bzw. Salzwasser, indem man es der **Destillation** unterwirft, wobei die gasförmigen Stoffe entweichen und die festen Stoffe im Destilliergefäß zurückbleiben. Soll das Wasser *vollkommen rein* gewonnen werden, so ist eine mehrmalige Destillation („vielstufige Entspannung-Verdampfung") in Edelmetallapparaturen erforderlich, wobei jeweils nur die mittleren, reinsten Fraktionen in einer Edelmetall-Vorlage gesondert aufgefangen werden.

Ionenarmes Wasser mit Restgehalten von höchstens 0.02 mg Salz pro Liter H_2O erhält man aus Süßwasser andererseits durch chemische Bindung der Kationen und Anionen in anorganischen („*Zeolith A*", „*Permutit*", „Sasil", S. 972) oder organischen („*Wolfatit*", „*Amberlit*", „*Levatit*", „*Dowex*") **Ionenaustauschern**[23]. Namentlich die organischen Kunstharzaustauscher werden zur Enthärtung von Wasser verwendet, da sie eine *Vollentsalzung* harten Wassers ermöglichen. Man leitet zu diesem Zweck das Wasser durch zwei Säulen, deren erste Polymerisate mit *sauren* Gruppen enthält (z. B. sulfonsäuregruppenhaltiges Polystyrol R—SO_3H), welche die *Kationen* des harten Wassers gegen *Wasserstoff-Ionen* aus-

[23] Ionenaustauscher sind feste, wasserunlösliche (aber hydratisierte) *Salze*, *Säuren* oder *Basen*, welche als **Kationen**- bzw. **Anionenaustauscher** Kationen (einschließlich des Protons) oder Anionen (einschließlich des Hydroxids) gegen andere Elektrolyte austauschen. Sie sind teils *natürlichen* (Zeolithe, Montmorillonite, Bentonite und andere Alumosilicate), teils *künstlichen Ursprungs*. Zu letzterer Gruppe gehören alle *organischen Ionenaustauscher*. Sie bestehen aus einem hochmolekularen organischen Gerüst („*Matrix*"; z. B. Polystyrol), an das geladene und ungeladene „*Ankergruppen*" (—SO_3^-, —SO_3H, —CO_2^-, —CO_2H, —$\ddot{N}Me_2$, —NMe_3^+) mit austauschbaren Metall-Kationen, Protonen bzw. Hydroxid-Anionen geknüpft sind. Man nutzt sie zur *Ionenabtrennung* aus der Lösung (z. B. —$SO_3Na + 0{,}5Ca^{2+}$ → —$SO_3Ca_{0.5} + Na^+$; 1 Liter Polystyrolsulfonsäure nimmt etwa 40 g CaO auf), zur *Ionentrennung* (wachsende Ionenaffinität in der Reihe $Li^+ < H^+ < Na^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < Ce^{4+}$ und in der Reihe $F^- < Cl^- < Br^- < NO_2^- < HSO_4^- < I^-$). Mit dem Hauptteil der synthetisierten Ionenaustauscher wird *Wasser* aufbereitet (s. o.); der geringere Teil dient zur *Nahrungsmittelreinigung*, zur *Reinigung* und *Isolierung von Pharmaka*, als *Depot* für $SrSO_4$, $BaSO_4$ und $RaSO_4$ (treten zum Unterschied von $CaSO_4$ stets wasserfrei auf). Analoges gilt für die Nitrate der Erdalkalimetalle. – **Literatur.** C. B. Amphlett: „*Inorganic Ion Exchangers*", Elsevier, New York 1964; J. A. Marinsky, Y. Marcus (Hrsg): „*Ion Exchange and Solvent Extraction*", Marcel Dekker, New York 1981; Ullmann (5. Aufl.) „*Ion Exchange*", **A 14** (1989) 393–459.

tauschen, während die zweite solche mit *basischen* Gruppen (z. B. ammoniumgruppenhaltiges Polystyrol $R—NMe_3^+OH^-$) aufweist, welche die *Anionen* binden und dafür *Hydroxid-Ionen* abgeben:

$$R—SO_3H + M^+ \rightleftarrows R—SO_3M + H^+ \quad \text{bzw.} \quad R—NMe_3^+OH^- + A^- \rightleftarrows R—NMe_3^+A^- + OH^-$$

(M^+ = Metalläquivalent, z. B. $\frac{1}{2}Ca^{2+}$; $\frac{1}{2}Mg^{2+}$; A^- = Anionenäquivalent, z. B. $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, Cl^-). Die H^+-Ionen werden durch die OH^--Ionen neutralisiert, sodass salzfreies („*de-ionisiertes*") Wasser hinterbleibt, dessen Reinheit in der Regel allen Ansprüchen genügt. Die Regenerierung der Filter erfolgt durch Umsetzen mit Säuren bzw. Laugen (Umkehrung obiger Vorgänge). Man verwendet auch „*Austauschermischbette*", in denen nebeneinander die Austauscher in der Protonen- und Hydroxid-Form vorliegen. Zu ihrer Regenerierung trennt man die Mischung durch einen starken Wasserstrom von unten in eine leichtere obere Zone mit Kationen- und schwerere untere Zone mit Anionenaustauscher, die unabhängig voneinander weiterbehandelt werden.

Reinheitsprüfung von Wasser. Ein ausgezeichnetes Merkmal für die Reinheit des Wassers liefert die Messung des *elektrischen Leitvermögens*, das mit zunehmender Reinheit abnimmt. *Vollkommen reines Wasser* besitzt bei 18 °C eine spezifische Leitfähigkeit von nur 4×10^{-8} reziproken Ohm („*Siemens*") pro cm. Demgegenüber beträgt z. B. das spezifische Leitvermögen des *Kupfers* bei der gleichen Temperatur 6×10^5 reziproke Ohm/cm. 1 Kubikmillimeter reinstes Wasser besitzt also bei Raumtemperatur den gleichen elektrischen Widerstand wie ein Kupferdraht von 1 mm² Querschnitt und $(6 \times 10^5) : (4 \times 10^{-8}) = 1.5 \times 10^{13}$ mm = 15 Millionen Kilometer Länge. Diese Drahtlänge entspricht der 40fachen Entfernung zwischen Erde und Mond! Die geringsten Spuren von Salzen oder die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft steigern das Leitvermögen des Wassers erheblich. So besitzt z. B. das für Leitfähigkeitsmessungen Verwendung findende besonders reine „*Leitfähigkeitswasser*" schon eine spezifische Leitfähigkeit von 1×10^{-6} reziproken Ohm/cm, entsprechend dem 25fachen Wert von völlig reinem Wasser.

Physikalische Eigenschaften[2, 21]

Reines Wasser ist bei *gewöhnlicher Temperatur* eine *geruch-* und *geschmacklose*, *durchsichtige*, in dünner Schicht *farblose*, in dicker Schicht *bläulich* schimmernde, den elektrischen Strom nichtleitende (s. o.) *Flüssigkeit*, welche definitionsgemäß bei 0 °C zu Eis erstarrt und bei 100 °C unter Bildung von *Wasserdampf* siedet (vgl. hierzu das Zustandsdiagramm auf S. 35). Seine *kritische Temperatur* beträgt 373.98 °C, der *kritische Druck* 220.5 bar, die *kritische Dichte* 0.322 g/cm³ (vgl. hierzu S. 264), die *Schmelzenthalpie* 6.010 kJ/mol bei 0 °C, die *Verdampfungsenthalpie* 40.651 kJ/mol bei 100 °C (vgl. hierzu auch Tab. 60 auf S. 533)[24]. Die Abgabe und Aufnahme der Erstarrungs- bzw. Schmelzwärme durch die im Winter unter Wärmeentwicklung gefrierenden und im Frühling unter Wärmeverbrauch wieder auftauenden Wassermassen trägt wesentlich zum Temperaturausgleich unserer Erdoberfläche bei. Außer der unterhalb 0 °C existierenden, in dünner/dicker Schicht ebenfalls *farblosen/blauen hexagonalen Normaleismodifikation* (Eis I_h), existiert unterhalb −120 °C eine *kubische Tieftemperatureismodifikation* (Eis I_c) mit vergleichbarer Dichte wie Eis I_h, darüber hinaus kennt man 11 weitere *dichtere Hochdruckeismodifikationen* (Eis II–XII) sowie zwei durch Abschrecken bei Atmosphären- oder hohem Druck erhältliche *amorphe Eisformen* (unter den Hochdruckformen sind zwei – Eis VI und VII – bei Raumtemperatur und darüber stabil).

Beim Übergang vom *flüssigen* in den *festen* Zustand *dehnt* sich das Wasser zum Unterschied von den meisten anderen Flüssigkeiten unter Abnahme der Dichte um 9 % *aus* (Dichte von Eis/Wasser bei 0 °C = 0.9168/0.9999 g/cm³), was *geologisch* insofern von Bedeutung ist, als im *Winter* das in die Risse und Spalten von Gesteinen eingedrungene Wasser beim Erstarren die Felsmassen sprengt und so durch Schaffung neuer Oberflächen die *Verwitterung* fördert und eine Neubildung des für die Vegetation erforderlichen Erdbodens ermöglicht. Mit *steigender Temperatur* nimmt die Dichte des flüssigen Wassers – ebenfalls zum Unterschied von fast allen anderen Flüssigkeiten – zunächst bis 4 °C (exakt: 3.98 °C) zu, um erst dann wie bei den meisten sonstigen Flüssigkeiten abzunehmen (0 °C: 0.9999, 4 °C: 1.0000, 10 °C: 0.9997, 15 °C: 0.9991, 20 °C: 0.9982, 25 °C: 0.9971, 100 °C: 0.9584 g/cm³). Alles Wasser von höherer und tieferer Temperatur als 4 °C ist somit leichter als Wasser von 4 °C. Auch diese Tatsache ist in der *Natur* von Bedeutung. So kühlt sich das Wasser von Seen bei Frostperioden zunächst nur bis 4 °C ab, da das 4 °C kalte, schwerere Wasser nach unten sinkt und dafür das leichtere, wärmere Wasser an die Oberfläche kommt und dort auf 4 °C abgekühlt wird. Bei Abkühlung unter 4 °C bleibt das kältere Wasser auf der Oberfläche und erstarrt dort zu spezifisch leichtem und daher ebenfalls an der Oberfläche bleibendem Eis (Eisberge tauchen im Meerwasser nur zu etwa 9/10 ein). Dementsprechend kann die Kälte

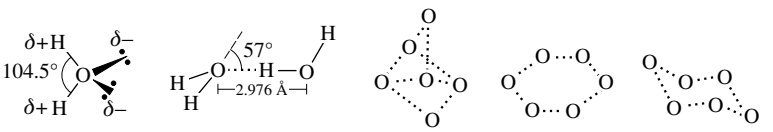
[24] Das Wasser diente früher häufig zur Definition von Maßeinheiten. So wurde z. B. die *Masse* eines Kubikzentimeters Wasser von 4 °C als 1 Gramm (g) – tausendfacher Wert: 1 Kilogramm (kg) –, bezeichnet. Die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g Wasser von 14.5 auf 15.5 °C zu erwärmen, diente unter dem Namen „Kalorie" ($cal_{15°C}$) – tausendfacher Wert: „Kilokalorie" ($kcal_{15°C}$) – als *Wärmeeinheit* (1 cal = 4.18680 J). Auch die Definition der *Celsiustemperatur* (°C) gründet sich auf das Wasser.

nur langsam in größere Tiefen vordringen, sodass tiefere Gewässer nie bis zum Grunde gefrieren, was für das Fortbestehen der Lebewesen im Wasser naturgemäß von Bedeutung ist.

Das Verhalten von flüssigem Wasser *weicht* in fast jeder Hinsicht von den gewöhnlichen Flüssigkeiten *ab*. *Alle Anomalien* sind dabei für die belebte und unbelebte *Natur von großer Bedeutung*. Genannt seien außer dem erwähnten Gang der *Dichte* und den – für ein kleines Molekül wie H_2O – erstaunlich hohen *Schmelz-* und *Siedepunkten* sowie *Schmelz-* und *Verdampfungsenthalpien* (s. oben) u. a. die *Oberflächenspannung*, die *Viskosität*, die *Wärmekapazität*, die *Protonen-* und *Hydroxidionen-Mobilität*, das *Lösungsvermögen*, die ebenfalls unerwarteten *Abhängigkeiten* der betreffenden Wassereigenschaften von *Druck* und *Temperatur*. Tatsächlich bedingen die für flüssiges Wasser strukturbestimmenden *Wasserstoffbrücken* (s. unten) die anomalen Eigenschaften.

Strukturverhältnisse

Gasförmiges Wasser weist eine weit größere *Strukturvielfalt* auf als gasförmiger Fluorwasserstoff (S. 448). Neben isolierten H_2O-Molekülen ließen sich bisher – in H_2O-Gas bei tiefen Temperaturen – dimere bis dekamere H_2O-Spezies nachweisen. Das „*Wassermonomer*" ist *gewinkelt* gebaut (vgl. Formelbild (a), C_{2v}-Symmetrie; $d_{OH} = 0.957$ Å; $\sphericalangle$ HOH = 104.5°) und besitzt ein *Dipolmoment* von 1.85 D, was darauf zurückgeht, dass die *positiven* Bereiche der tetraedrisch lokalisierten Molekülladungen gemäß (a) bei den *Wasserstoffatomen*, die *negativen* Bereiche beim *Sauerstoffatom* liegen. Das „*Wasserdimer*" (b) weist eine *lineare, asymmetrische Wasserstoffbrücke* auf (S. 160) (C_s-Molekülsymmetrie; der O···O-Abstand ist mit 2.98 Å wesentlich länger als in flüssigem/festem Wasser: 2.85/2.76 Å). Die „*Wassertrimeren*", -„*tetrameren*" und -„*pentameren*" sind *cyclisch* und *quasiplanar* gebaut (bzgl. $(H_2O)_5$ vgl. S. 163; in Richtung $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$, $(H_2O)_4$, $(H_2O)_5$ abnehmende O·····O-Abstände als Folge kooperativer Effekte, S. 162). Die energetisch stabilste Form des „*Wasserhexameren*" ist der *Cluster* (c), der im H_2O-Gas vorliegt (in (c) wie (d) und (e) bedeuten O···O = O—H···O). Die etwas energiereicheren *quasiplanaren* Hexameren (d) werden in flüssigen He-Tröpfchen gebildet, die *sesselförmigen* Hexameren (e) liegen in Kanälen gewisser organischer Wirte vor. Die „*Wasserheptameren*", -„*nonameren*" und -„*dekameren*" leiten sich vom „*Wasseroktameren*" mit Sauerstoff an den Ecken eines *Würfels* dadurch ab, dass ein H_2O-Molekül fehlt oder ein bzw. zwei H_2O-Moleküle in Würfelkanten eingelagert sind.



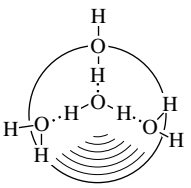
(a) **H_2O** (b) **$(H_2O)_2$** (c) **$(H_2O)_6$** (d) **$(H_2O)_6$** (e) **$(H_2O)_6$**

Festes Wasser (Eis). In *Normaleis* I_h bzw. *Tieftemperatureis* I_c nehmen die O-Atome die Position der C-Atome in *hexagonalem* bzw. *kubischem* Diamant ein (vgl. S. 868), wobei die H-Atome *ungeordnet* zwischen den O···O-Gruppen lokalisiert sind. Die Modifikationen Eis I_h bzw. I_c lassen sich auch von der Tridymit- bzw. Cristobalitmodifikation des Siliciumdioxids SiO_2 herleiten (vgl. S. 952), worin die Si-Atome durch O-Atome und die O-Atome durch H-Atome ersetzt sind. Jedes O-Atom in Eis I_h bzw. I_c ist tetraedrisch von vier anderen O-Atomen koordiniert ($\sphericalangle$ O···O···O = 104.5°; $d_{O\cdots O}$ = 2.765 Å (3×) und 2.752 Å), wobei die Verknüpfung der O-Atome über *nichtlineare* Wasserstoffbrücken O—H···O erfolgt (d_{OH} ca. 1 Å, $d_{H\cdots O}$ ca. 1.8 Å, $\sphericalangle$ HOH ca. 105°). Charakteristisch für die I_h und I_c-Strukturen des Eises sind – ihrerseits untereinander über H-Brücken verknüpfte – zu Schichten kondensierte *sesselförmige Wasserhexamere* (vgl. (e)). Die *Hochdruckmodifikationen II–XII* leiten sich zum Teil ebenfalls von den SiO_2-Strukturen bzw. von SiO-Gerüsten in Silicaten (s. dort) ab. Z. B. existieren dichtere Cristobalitformen des festen Wassers mit ungeordneten (Eis VII) oder geordneten H-Lagen (Eis VIII). Entsprechendes gilt für die beiden Keatitformen (s. dort) des festen Wassers (Eis III, IX), wobei in den „geordneten" Modifikationen Eis II bzw. IX die Winkel H—O—H wiederum ca. 105°, einige Winkel O···O···O demgegenüber nur 88 bzw. 99° betragen.

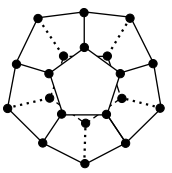
Flüssiges Wasser. Die *Wasserstruktur* ist in Einzelheiten noch *ungeklärt*. Beim *Schmelzen des Eises* mit seinen *weitmaschigen*, von Hohlräumen durchsetzten Kristallstrukturen (s. oben) brechen etwa 15% der bestehenden H-Brücken auf, und es bilden sich aus dem dreidimensional-*unendlichen* Wassermolekülverband unter Umorientierung der H_2O-Moleküle *dichter gepackte* dreidimensional-*endliche* Wassermolekül-*Aggregate*, die nebeneinander existieren („*Mischungsmodelle*") oder miteinander über Wasserstoffbrücken zu dreidimensional-*unendlichen* Netzwerken („*Kontinuumsmodelle*") verknüpft sind (wegen der kurzen, im Picosekundenbereich unter Brechen und Schließen von H-Brücken erfolgenden Aggregat-Umorientierungszeit liegen stets über 95% intakte H-Brücken vor). Dem *Verdichtungsvorgang* im Zuge einer Wassererwärmung über 0 °C wirkt die *Volumenzunahme* infolge Erhöhung der Molekülbewegungen mit der Folge eines *Dichtemaximums* von Wasser bei ca. 4 °C entgegen.

Ein aufregendes Strukturmodell des Wassers stellte im Jahre 1999 M.F. Chaplin vor. Hiernach baut sich Wasser aus Wasserpentameren und -hexameren auf, die miteinander zu einem aus 280 Molekülen H_2O bestehenden Aggregat verknüpft sind, das zwischen einer ausgedehnteren Form mit idealer Ikosaedersymmetrie (Dichte 0.94 g/cm^{-3}) und einer „kollabierten" Form mit nahezu Ikosaedersymmetrie (Dichte 1.00 g/cm^{-3}) ohne Umorientierung der H-Brücken fluktuieren kann[25]. Das Modell erklärt nicht nur den Dichte- und Viskositätsverlauf mit der Temperatur, sondern auch die experimentell bestimmte radiale Verteilung (Maxima der O···O-Abstände) und die mittlere Zahl nächster Nachbarn (4.4) der H_2O-Moleküle sowie durch wassergelöste Neonatome ermittelte Abstände von Hohlräumen in $(H_2O)_{280}$.

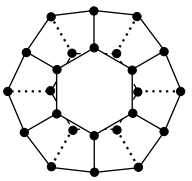
Clathrathydrate.[2,21,26,27] In Wasser gelöste kleine unpolare Moleküle wie Ar, Kr, Xe, Cl_2, Br_2, CH_4 bewirken eine Umstrukturierung des Wassers in der Weise, dass das H-Brückennetzwerk nunmehr statt vieler kleiner Hohlräume *wenige große* aufweist. Hierbei schmiegen sich im Sinne des Formelbildes (f) die O—H···O-Brücken tangential an das betreffende Teilchen an, welches seinerseits durch van-der-Waals-Beziehungen mit dem vorliegenden H_2O-Verband das Clusternetzwerk stabilisiert. Beim Abkühlen der betreffenden Lösungen entstehen feste Einschlussverbindungen („*Clathrathydrate*", „*Gashydrate*", „*Eishydrate*"). In ihnen liegen „gefüllte" Hohlräume von H_2O-Aggregaten vor, die ihrerseits miteinander zu *dreidimensional*-unendlichen H_2O-Verbänden kondensiert sind. Clathrathydrate u. a. der Edelgase oder Halogene bauen sich etwa aus kleineren $(H_2O)_{20}$-Pentagonikosaedern (g) und größeren $(H_2O)_{24}$-Tetrakaidodekaedern (h) im Verhältnis 1 : 3 auf. Die kubische Elementarzelle enthält hierbei 48 H_2O-Moleküle, die 2 Käfige des Typs (g) vom Durchmesser 5.2 Å und 6 Käfige des Typus (h) vom Durchmesser 5.9 Å bilden. Bei Besetzung aller 8 Hohlräume mit Edelgasmolekülen (selten erreichbar) ergibt sich so eine Zusammensetzung $8\,Eg \cdot 46\,H_2O = Eg(H_2O)_{5.75}$. Ein analoges Clathrathydrat $8\,Cl_2 \cdot 46\,H_2O$ bildet sich auch mit Chlormolekülen, während von den größeren Brommolekülen nur die 6 größeren Hohlräume eingenommen werden, wobei sich dann bei vollständiger Besetzung die Zusammensetzung $6\,Br_2 \cdot 46\,H_2O = Br_2(H_2O)_{7.66}$ ergibt.



H_2O-Netzwerk um Gastmoleküle (f)



Pentagon-dodekaeder (g)



Tetrakai-dodekaeder (h)

Die Clathrathydrate, die in Anwesenheit anderer Gäste zum Teil auch andere Strukturen aufweisen, sind von allgemeinem Interesse. So können sich in arktischen Regionen Gasleitungen durch Bildung von Gashydraten in unerwünschter Weise verstopfen, was verhütet werden muss. Andererseits sind am Boden der Ozeane riesige Mengen an Gashydraten des Methans in erwünschter Weise entstanden, die es auszubeuten gilt. Außer Wasser vermögen auch geeignete andere anorganische oder organische Stoffe (z. B. Hydrochinon) Clathrate u. a. mit Ar, Kr, Xe, HCl, HBr, H_2S, SO_2, NO, CH_4, CO, CO_2, HCN zu bilden. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass auch Wassermoleküle als Gäste in geeigneten Wirten (z. B. Zeolithen, Salzen) eingelagert sein können („*zeolithisches Wasser*" (vgl. S. 971), „*Gitterwasser*" z. B. in $KF \cdot 2H_2O$. $NaCl \cdot 2H_2O$, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$).

Chemische Eigenschaften[2,21]

Thermisches Verhalten. Wegen der hohen Bildungsenthalpie und Bindungsdissoziationsenergien des Wassers ($H_2 + ½\,O_2 \rightarrow H_2O(g) + 242$ kJ; 499 kJ + $H_2O \rightarrow H + HO$; 428 kJ + $HO \rightarrow H + O$) gelingt dessen „*thermische Spaltung*" in seine elementaren Bestandteile nur bei *sehr hohen Temperaturen*: bei 1000/1500/2000/2500/3000/3500 K sind rund $10^{-5}/10^{-2}/0.58/4.21/$

[25] Platon ordnete den vier im Altertum diskutierten „Elementen" regelmäßige Körper zu, nämlich dem *Feuer* das *Tetraeder*, der *Erde* den *Würfel*, der *Luft* das *Oktaeder* und – auffallenderweise – dem *Wasser* das *Ikosaeder*.

[26] **Literatur.** L. Mandelcorn: „*Clathrate*", Chem. Rev. **59** (1959) 827–839; M.M. Hagen: *Clathrate Inclusion Compounds*", Reinhold, New York 1962; W.C. Child jr.: „*Molecular Interactions in Clathrates*", Quart. Rev. **18** (1964) 321–346; G.A. Jeffrey, R.K. McMullan: „*The Clathrate Hydrates*", Progr. Inorg. Chem. **8** (1967) 43–108; W. Schlenk jr. „*Einschlussverbindungen*", Chemie in unserer Zeit **3** (1969) 121–130.

[27] clatratus (lat.) = vergittert.

14.4/30.9% des H_2O-Dampfes bei 1 atm in H_2 und O_2 gespalten (tatsächlich werden neben den *Molekülen* H_2 und O_2 auch *Radikale* H, HO und O gebildet, sodass der *wahre Dissoziationsgrad* erheblich größer ist, z. B. bei 2000/3000 K gleich 0.87/29.2%).

Säure-Base-Verhalten. *Flüssiges Wasser* weist sowohl *saure* als auch *basische* Eigenschaften auf, wie u. a. im **Autoprotolysegleichgewicht**

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \quad \text{(Ionenprodukt} = 10^{-14}\text{; vgl. S. 201)}$$

zum Ausdruck kommt, wonach Wasser in sehr geringem Ausmaße neben H_2O-Molekülen auch – unerwartet bewegliche (S. 379), hydratisierte (s. u.) – Ionen H_3O^+ sowie OH^- enthält. Durch Zusatz von Stoffen, welche H^+-Ionen liefern oder OH^--Ionen binden (*Säuren*) bzw. welche H^+-Ionen binden oder OH^--Ionen liefern (*Basen*) lässt sich die H_3O^+- bzw. OH^--Ionenkonzentration steigern (vgl. S. 243).

Für die *Löslichkeit* heterovalenter Verbindungen (Salze) bzw. für die unter Ionisierung verlaufende *Hydrolyse* kovalenter Verbindungen (z. B. Säuren, Halogenide, Anhydride) ist die **Hydratisierung**[28] der gebildeten Ionen von entscheidender Bedeutung, z. B.:

$$NaCl + xH_2O \rightarrow Na(H_2O)_n^+ + Cl^-(aq); \qquad HCl + xH_2O \rightarrow H(H_2O)_n^+ + Cl^-(aq);$$
$$AlCl_3 + xH_2O \rightarrow Al(H_2O)_6^+ + 3Cl^-(aq); \; \tfrac{1}{4}P_4O_{10} + xH_2O \rightarrow H(H_2O)_n^+ + H_2PO_4^-(aq).$$

Die Auflösung von Salzen bzw. heterolytische Bindungsspaltung in Verbindungen ist naturgemäß nur dann möglich, wenn bei der Hydratisierung der Kationen und Anionen insgesamt ein noch *größerer* Betrag an „*Hydratisierungsenergie*" (vgl. Tab. 59) gewonnen wird, als „*Gitterenergie*" zur Spaltung der Salze bzw. „*Bindungsenergie*" zur Spaltung von Säuren, Halogeniden usw. in freie Ionen aufgebracht werden muss. Hierbei versteht man unter Hydratisierungsenergie die beim Einfangen gasförmiger Ionen in Wasser freiwerdende, auf unendliche Verdünnung extrapolierte Reaktionsenthalpie (genau genommen muss die *freie* Hydratationsenthalpie größer sein als die *freie* Gitter- bzw. Bindungsenthalpie; bzgl. der Salzlöslichkeiten vgl. S. 202).

Die in Wasser – ihrerseits hydratisierten – *Hydrate* $[M(H_2O)_n]^{m+/m-}$, die ihr gebundenes Wasser meist sehr rasch mit ungebundenen H_2O-Molekülen des Lösungsmittels Wasser austauschen (S. 380), weisen unterschiedliche – u. a. vom Ionenradius, von der Ionenkonzentration, von der Ionenladung (meist 2+/3+) abhängige – *Koordinationszahlen n* auf. Als typische Beispiele für Hydrate seien genannt: $[H(H_2O)_2]^+$, $[Li(H_2O)_6]^+$ (stark verdünnt), $[Li(H_2O)_4]^+$ (konzentriert), $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Sr(H_2O)_8]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[SO_4(H_2O)]^{2-}$, $[OH(H_2O)]^-$.

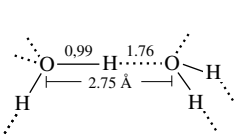
Die **hydratisierten H^+-Kationen bzw. OH^--Anionen** sind für die *sauren* bzw. *basischen* Eigenschaften wässeriger Lösungen von Säuren bzw. Basen verantwortlich. Die betreffenden Lösungen enthalten – streng genommen – nicht die Ionen H_3O^+ oder OH^-, sondern deren Wasseraddukte $H_9O_4^+$ (zum Teil wohl auch $H_7O_3^+$ und $H_5O_2^+$) sowie $H_3O_2^-$, wobei diese Ionen ihrerseits mit weiteren Wassermolekülen solvatisiert sind. Dies geht u. a. daraus hervor, dass beim Auflösen von H^+ bzw. OH^- in Wasser die Hydratationsenergien 1168 bzw. 511 kJ/mol frei werden, wogegen die Reaktion von H^+ bzw. OH^- mit einem H_2O-Molekül weit weniger Energie liefert (z. B. beträgt ΔH_f für die Bildung von $H_3O^+/H_5O_2^+/H_7O_3^+/H_9O_4^+$ aus H^+ und nH_2O 611/749/837/904 kJ/mol).

Tab. 59 Hydratationsenergien [kJ/mol] einiger Ionen.

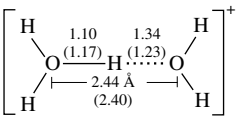
Kationen									
H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ba^{++}	Sc^{+++}
−1168	−521	−406	−322	−301	−277	−304	−1922	−1361	−2643
Anionen									
F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	ClO_4^-	e^-			
−458	−384	−351	−307	−511	−238	−160			

[28] **Literatur.** J.F. Hinton, E.S. Amis: „*Solvation Numbers of Ions*", Chem. Rev. **71** (1971) 627–674; J.P. Hunt, H.L. Friedman: „*Aquo Complexes of Metal Ions*", Progr. Inorg. Chem. **30** (1983) 359–387; G.W. Neilson, J.E. Enderby: „*The Coordination of Metal Aquaions*", Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 195–218; H. Ohtaki, T. Radnai: „*Structures and Dynamics of Hydrated Ions*", Chem. Rev. **93** (1993) 1157–1204.

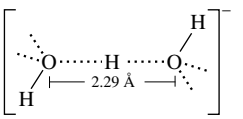
Aus den wässrigen Säure- bzw. Baselösungen konnten Salze mit den erwähnten und anderen Hydraten von H^+ bzw. OH^- isoliert werden (z. B. $H_5O_2^+Cl^-$, $H_9O_4^+Br^-$), welche übrigens auch in der Ionosphäre der Erde angetroffen werden. Nachfolgendes Formelbild gibt die Strukturen einiger dieser Hydrate wieder. Zentraler Baustein der *Kationen* ist das pyramidal gebaute „*Oxonium-Ion*" H_3O^+ (variabler, vom Gegenion abhängiger HOH-Winkel im Bereich $115 \pm 15°$; d_{OH} ca. 1 Å), welches Basen über Wasserstoffbrücken bindet (auch H_2O-Moleküle haben – in vermindertem Ausmaße – diese Eigenschaft, welche für die Löslichkeit vieler kovalenter Verbindungen in Ethanol, Essigsäure usw. verantwortlich ist). So vermag H_3O^+ über *asymmetrische* H-Brücken ein, zwei oder drei H_2O-Moleküle unter Bildung der „*Hydroniumionen*" (k), (m) und (h) zu addieren. Wie ein Vergleich lehrt, ist der O···O-Abstand in Eis (i), in welchem jedes H_2O-Molekül mit jeweils 4 H_2O-Molekülen in Wasserstoffbrückenkontakt steht (s. o), mit 2.75 Å noch relativ groß (van-der-Waals-Abstand zweier O-Atome ca. 2.80 Å). Kleiner ist er demgegenüber in den Kationen $H_9O_4^+$, $H_7O_3^+$ und insbesondere $H_5O_2^+$ (die für $H_5O_2^+$ wiedergegebenen Abstände beziehen sich auf das Sulfosalicylat bzw. – in Klammern – auf das Bromid). Der kleinste, bisher für ein H_2O_5-Ion aufgefundene O···O-Abstand liegt in dem Tetrawasseraddukt $H_{13}O_6^+$ (o) vor (im noch wasserreicheren Protonenaddukt $H_{41}O_{20}^+$ wandert H^+ auf der Innenseite eines $(H_2O)_{20}$-Pentagondodekaeders von O- zu O-Atom). Besonders kurze O···O-Abstände beobachtet man im Falle der hydratisierten Hydroxidionen OH^-, deren zentraler Baustein das *Anion* $H_3O_2^-$ (l) ist. Es stellt das Addukt von OH^- mit einem Molekül H_2O dar und weist – ähnlich wie HF_2^- (s. dort) – eine *symmetrische* H-Brücke auf.



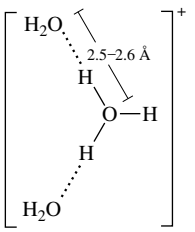
(i) $(H_2O)_x$



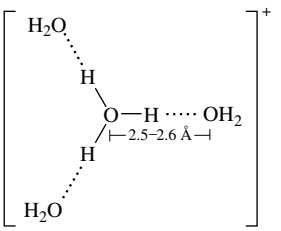
(k) $H_5O_2^+$



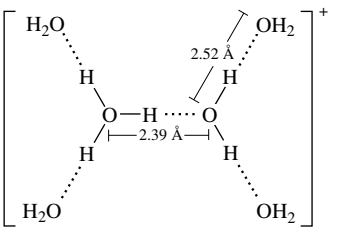
(l) $H_3O_2^-$



(m) $H_7O_3^+$



(h) $H_9O_4^+$



(o) $H_{13}O_6^+$

Die Ionen H_3O^+ sowie $H_5O_2^+$ lassen sich auch als *Monohydrat* $H(H_2O)^+$ sowie *Dihydrat* $H(H_2O)_2^+$ des Protons beschreiben. Sie entstehen aus diesen unter Abgabe von 611 sowie 749 kJ/mol (s. o.). Den letzten Solvationstyp des Protons findet man auch in den Ionen HF_2^-, HCl_2^-, HBr_2^-, $H(OH)_2^-$, $H(CO_3)_2^{3-}$, $H(NO_3)_2^-$, wobei in jedem Falle der Brückenwasserstoff näherungsweise symmetrisch zwischen den digonal angeordneten „Solvatmolekülen" liegt.

Redox-Verhalten. Wasser weist – wie besprochen (S. 232) – sowohl *oxidierende* als auch *reduzierende* Eigenschaften auf und wird von Oxidationsmitteln mit einem Redoxpotential bei pH = 0/7/14 von $> 1.23/> 0.82/> 0.40$ V (z. B. F_2, Cl_2) in Sauerstoff, von Reduktionsmitteln mit einem Redoxpotential bei pH = 0/7/14 von $< 0.00/< -0.41/< -0.83$ V (z. B. Alkali-, Erdalkalimetalle) in Wasserstoff umgewandelt (vgl. hierzu die Potentialdiagramme auf S. 525, die zugleich über Zwischenstufen der H_2O-Oxidation informieren). Wasser kann also nur dann als Medium für Redoxreaktionen dienen, wenn die elektrochemischen Potentiale der Redox-Teilreaktion der betreffenden Redoxpartner die für H_2O zutreffenden Redoxpotentiale nicht über- bzw. unterschreiten. Wegen kinetischer Reaktionshemmungen können die erwähnten Potentialgrenzen aber meist etwas über- bzw. unterschritten werden.

Die *Geschwindigkeiten* der unter *H_2-Entwicklung* erfolgenden Reaktion mit Wasser sind – in Abhängigkeit von Reduktonsmitteln – *sehr unterschiedlich* (Entsprechendes gilt für die unter *O_2-Entwicklung* verlaufenden Reaktionen). So nimmt die Reaktionsfähigkeit der Metalle der I.–III. Hauptgruppe gegen *neutrales* Wasser innerhalb der Elementgruppen von unten nach oben und innerhalb der Elementperioden von links nach rechts ab, da das nach

$$M + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + {}^{n}/_{2}H_2 \quad (n = 1, 2, 3)$$

gebildete *Metallhydroxid* in gleicher Richtung unlöslicher wird und das Metall somit zunehmend vor einem weiteren Wasserangriff schützt (z. B. Reaktion von H_2O mit K, Rb, Cs unter Flammenerscheinung und Schmelzen der Metalle, mit Na ohne Flammenerscheinung, aber Schmelzen des Metalls, mit Ca, Sr, Ba ohne Flammenerscheinung und ohne Schmelzen der Metalle, mit Mg erst bei erhöhter Temperatur). *Wässerige Säuren*, in denen die Hydroxide aller Erdalkalimetalle gut löslich sind, setzen sich auch mit Mg sowie Be bei Raumtemperatur unter H_2-Entwicklung um. Analog lassen sich die Metalle der III. und IV. Hauptgruppe (Al, In, Tl, Ge, Sn, Pb), die mit neutralem Wasser unter Normalbedingungen langsam bzw. nicht zu Hydroxiden abreagieren, in nicht-oxidierenden Säuren lösen (Tl löst sich wegen der Bildung von schwerlöslichem TlCl nicht in Salzsäure, Pb wegen der Bildung von schwerlöslichem $PbCl_2$ bzw. $PbSO_4$ nicht in Salz- bzw. Schwefelsäure). Wegen der Bildung säureunlöslicher Oxidschichten reagieren die Halbmetalle der IV. Hauptgruppe (Si, Ge) nicht mehr mit Säuren. Sie können aber – wie auch B, Al, Ga, Sn, Pb oder P – in starken *Basen* (z. B. NaOH, KOH) unter H_2-Entwicklung gelöst werden. Kohlenstoff kann wegen seines zu hohen Redoxpotentials nicht mit Wasser unter Normalbedingungen reagieren. Die Reaktion muss durch Wärmeeinwirkung erzwungen werden (vgl. Kohlevergasung, S. 262).

Auf einer Redoxreaktion beruht auch die **quantitative Bestimmung** kleiner H_2O-Mengen in Lösungsmitteln, Komplexen, Mischphasen usw.: man titriert mit einem Gemisch aus I_2 in Methanol/SO_2 in Pyridin („*Karl-Fischer-Lösung*") bis zum Auftreten der braunen Farbe von Iod ($H_2O + SO_2 + I_2 + MeOH + 3py \rightarrow 3pyH^+ + 2I^- + MeSO_4^-$; pro H_2O-Molekül wird ein Molekül I_2 verbraucht).

Schweres und Superschweres Wasser[29, 30]

Die **Gewinnung** von *schwerem Wasser* $\mathbf{D_2O}$ erfolgt in einfacher Weise durch *stufenweise Elektrolyse* von Wasser, wobei sich vorzugsweise der leichte Wasserstoff entwickelt (Verhältnis H : D im Gas – in Abhängigkeit vom Elektrolysematerial – 6-mal bis 16-mal größer als im Elektrolyserückstand; aus 20 l H_2O/D_2O (Verhältnis 6000 : 1) lassen sich 0.1 cm^3 99.99%iges D_2O isolieren). Zur *industriellen Darstellung* geht man dabei zweckmäßig von *technischen Elektrolytlaugen* aus, die nach längerem Gebrauch einen bis aufs fünffache angereicherten D_2O-Gehalt besitzen. *Superschweres Wasser* $\mathbf{T_2O}$ kann durch Pd-katalysierte Oxidation von T_2 oder durch Reaktion von CuO mit T_2 gewonnen werden (wegen seiner hohen Radioaktivität benutzt man T_2O praktisch nicht).

Die Verschiedenheit der **physikalischen Eigenschaften** von H_2O, D_2O und T_2O geht aus Tab. 60 hervor. Hinsichtlich seiner **chemischen Eigenschaften** ist das *leichtere* Wasser *reaktionsfähiger* als das *schwere*. Man nutzt D_2O u. a. zur *Synthese volldeuterierter Verbindungen*, von denen viele als Produkte im Handel sind. So liefern Metalloxide *Metalldeuterohydroxide* (z. B. NaOD/$Ca(OD)_2$ aus Na_2O/CaO), Nichtmetalloxide *Deuterosäuren* (z. B. D_2SO_4/D_3PO_4 aus SO_3/P_4O_{10}), Salze die zugrunde liegenden *Elementwasserstoffe* (z. B. Mg_3N_2 *Deuteroammoniak* ND_3 (Smp./Sdp. $-73.5/-30.9\,^\circ C$), Al_4C_3 *Deuteromethan* CD_4

Tab. 60 Einige Kenndaten von leichtem, schwerem und superschwerem Wasser.

Eigenschaften	H_2O	D_2O	T_2O
Rel. Molekülmasse	18.0151	20.0276	22.0315
Dichte bei 25 °C [$g \cdot cm^{-3}$]	0.99701	1.1044	1.2138
Maximale Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] des flüssigen Wassers	1.0000	1.1059	1.2150
Temperatur des Dichtemaximums [°C]	3.98	11.23	13.4
Schmelzpunkt [°C]	0.00	3.81	4.48
Siedepunkt [°C]	100.00	101.42	101.51
Molare Schmelzwärme beim Gefrierpunkt [kJ/mol]	6.010	6.343	
Molare Verdampfungswärme beim Siedepunkt [kJ/mol]	40.651	41.701	
Dielektrizitätskonstante [20 °C]	78.39	78.06	
pK_W-Wert [26 °C]	14.000	14.869	15.215

[29] **Geschichtliches.** H. C. Urey und E. W. Washburn fanden 1932, dass sich bei der Wasserelektrolyse D_2O im zurückbleibenden Wasser anreichert. 1933 konnten G. N. Lewis und R. T. Macdonald durch fortgesetzte Elektrolyse einige ml D_2O gewinnen.

[30] **Physiologisches.** Auf *höhere Organismen* wirken deuterierte Verbindungen *giftig*. Erhalten Mäuse volldeuterierte Nahrung, so sterben sie, wenn etwa $^1/_3$ ihres Körperwasserstoffs durch Deuterium ersetzt ist. Demgegenüber konnten *Algenstämme* in reinem D_2O gezüchtet werden. Bei ihrer späteren Aufarbeitung ließen sich zahlreiche volldeuterierte Verbindungen wie Chlorophyll isolieren.

(Smp. $-183.37\,^{\circ}C$), Al_2S_3 *Deuteroschwefelwasserstoff* D_2S (Smp. $-86.02\,^{\circ}C$), $M^{I}_2S_2O_8$ Deuterowasserstoffperoxid D_2O_2 (Smp. $+1.5\,^{\circ}C$), AlP *Deuterophosphan* PD_3 (krit. Temp. $50.4\,^{\circ}C$), hydrolyseempfindliche Halogenide *Deuterohalogenwasserstoffe* (Smp./Sdp. $= -/18.65\,^{\circ}C$ (DF), $-114.72/-84.4\,^{\circ}C$ (DCl), $-87.54/-66.9\,^{\circ}C$ (DBr), $-51.93/-36.2\,^{\circ}C$ (DI)). Darüber hinaus wird D_2O zum *Studium der Mechanismen von Reaktionen* genutzt, an denen Wasserstoffkationen beteiligt sind. So tauschen etwa Kohlenwasserstoffe C_mH_n oder Phosphonat- bzw. Phosphinat-Ionen HPO_3^{2-} bzw. $H_2PO_2^-$ – anders als Hydroxid OH^-, Ammoniak NH_3 oder Ammonium NH_4^+ – ihre H-Atome nicht mit dem D-Atom von D_2O aus, was anzeigt, dass ihnen hinsichtlich Wasser *keine saure Funktion* zukommt.

1.3.3 Wasserstoffperoxid[31, 32, 33]

Darstellung

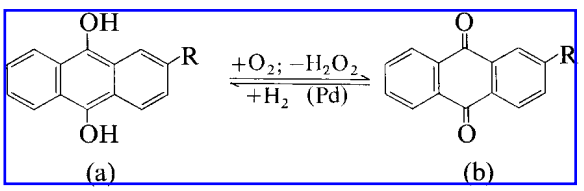
Alle Darstellungsmethoden von Wasserstoffperoxid (Oxidationsstufe von O: -1), einem *vielseitig technisch genutzten Produkt* (s. unten), laufen letzten Endes auf eine (endotherme) *Dehydrierung von Wasser* (Oxidationsstufe von O: -2) bzw. (exotherme) *Hydrierung von Sauerstoff* (Oxidationsstufe von O: ± 0) hinaus:

$$384.1\,kJ + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2; \qquad H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 + 187.9\,kJ\,.$$

Früher kombinierte man die beiden Reaktionen (**Komproportionierung von Wasser und Sauerstoff** ($192.3\,kJ + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2H_2O_2$) und setzte etwa *Bariumoxid* an der *Luft* zum Peroxid um ($2BaO + O_2 \rightarrow 2BaO_2$; vgl. S. 498), welches anschließend durch Eintragen in gekühlte 20%ige H_2SO_4 in Wasserstoffperoxid und schwerlösliches Bariumsulfat übergeführt wurde: $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$. Das Verfahren spielt heute in der Technik keine Rolle mehr. Eine Möglichkeit der Gewinnung von H_2O_2 durch Komproportionierung bildet in der Zukunft vielleicht die Umsetzung von H_2O und O_2 in Gegenwart von CO und geeigneten Pd-Komplexen L_2PdX_2 (L z. B. 1,10-Phenonthrolin, $X = CF_3COO$): $O_2 + H_2O + CO \rightarrow H_2O_2 + CO_2 + 185.5\,kJ$.

Auch die **Dehydrierung von Wasser**, die früher (bis 1945) fast ausschließlich zur H_2O_2-Gewinnung diente, wird heute praktisch nicht mehr praktiziert. Statt Wasser benutzte man hierbei als Ausgangsverbindung *Schwefelsäure* $HO_3S{-}OH$, welche sich durch *anodische Oxidation* unter gleichzeitiger H_2-Entwicklung in *Peroxodischwefelsäure* $HO_3S{-}O{-}O{-}SO_3H$ überführen lässt (vgl. S. 600). Die Hydrolyse letzterer Säure führt dann zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (S. 601), die somit zurückgewonnen wird: $2H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_8 + H_2$; $H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H_2SO_4$ (in summa: $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2$).

Die Gewinnung von H_2O_2 erfolgt in der Technik heute im Wesentlichen durch **Hydrierung von Sauerstoff** der *Luft* bei 30–80 °C und 5 bar unter Verwendung von *Anthrahydrochinon* (a) in der organischen Phase als Hydrierungsmittel („*Anthrachinon-Verfahren*“ der BASF). Das hierbei gebildete Anthrachinon (b) wird wieder katalytisch (Pd) mit H_2 bei 40 °C und 5 bar (Pd) zu Anthrahydrochinon (a) zurückhydriert, sodass letzten Endes die Reaktion $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$ resultiert (R in nachstehenden Formeln meist Ethyl C_2H_5):



[31] **Literatur.** S. B. Brown, P. Iones, A. Suggett: „*Recent Developments in the Redox Chemistry of Peroxides*“, Progr. Inorg. Chem. **13** (1970) 159–204; C. Walling: „*Fenton's Reagent Revised*“, Acc. Chem. Research **8** (1975) 125–131; Ullmann (5. Aufl.): „*Hydrogen Peroxide*“, **A 13** (1989) 443–466; „*Peroxo Compounds*“, **A 19** (1991) 177–233; B. S. Lana, K. Burgess: „*Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide*“, Chem. Rev. **103** (2003) 2457–2474; H. B. Dunford: „*Oxidations of iron (II/III) by hydrogen peroxide: from aqua to enzyme*“, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 311–318; R. Noyori, M. Aoki, K. Sato: „*Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide*“, Chem. Commun. (2003) 1977–1987.

[32] **Geschichtliches.** Aus Bariumperoxid und Säure hat L. J. Thenard 1818 erstmals Wasserstoffperoxid erhalten. Das zur H_2O_2-Gewinnung heute genutzte Anthrachinon-Verfahren wurde von der Firma BASF in den Jahren 1935–1945 entwickelt.

[33] **Physiologisches.** H_2O_2 wirkt als Dampf stark ätzend auf die Haut (insbesondere Schleimhäute der Atemwege und Augen; MAK-Wert $= 1.4\,mg/m^3 \triangleq 1$ ppm, sodass heute von Munddesinfektionen mit 3%iger H_2O_2-Lösung Abstand genommen wird. Eingenommen, führt H_2O_2 zu inneren Blutungen.

Man erhält nach Extraktion von H_2O_2 aus der organischen Phase mit Wasser verdünnte wässerige H_2O_2-Lösungen, die durch fraktionierende Destillation (Abdestillation von H_2O) leicht in verhältnismäßig konzentrierte H_2O_2-Lösungen verwandelt werden können. In den Handel kommt H_2O_2 – meist stabilisiert mit Diphosphaten, organischen Komplexbildnern oder Zinnverbindungen – als 3-, 35-, 50- oder 70%ige Lösung, die 35%ige unter dem Namen „*Perhydrol*". Aus den hochprozentigen Mischungen kann reine H_2O_2 durch fraktionierende Kristallisation erhalten werden.

Auf dem selben Prinzip wie das Anthrachinon-Verfahren beruht die Gewinnung von H_2O_2 durch Hydrierung von Sauerstoff mit Isopropanol in der Lösungsphase („*Isopropanol-Verfahren*; nur in Rußland): $(CH_3)_2C\mathbf{H}—O\mathbf{H} + O_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + \mathbf{H}_2O_2$ (eine Rückführung des Acetons $(CH_3)_2C{=}O$ in Isopropanol durch katalytische Hydrierung ist möglich, wird aber in der Praxis nicht durchgeführt).

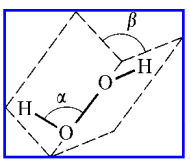
Auch in der Biosphäre wird H_2O_2 durch (enzymatische) Hydrierung von Sauerstoff mit Alkoholen (Galactose) gemäß $>CH—OH + O_2 \rightarrow >C{=}O + H_2O_2$ gewonnen. Wasserstoffperoxid stellt für die Organismen einerseits ein willkommenes Oxidationsmittel dar, wirkt aber andererseits als Gift für die Zellen, wo es durch Autooxidationsprozesse oder Einelektron-Reduktionen auf dem Wege über HO_2-Radikale entsteht und an Ort und Stelle enzymatisch (z. B. durch „*Catalase*") in O_2 und H_2O umgewandelt wird (S. 535).

Wegen der hohen Kosten der H_2O_2-Gewinnung nach dem Anthrachinon-Verfahren (s. o.) sucht man für die Zukunft nach kostengünstigeren und zugleich gefahrloseren, mit hohen Ausbeuten verlaufenden Methoden der *Hydrierung von Sauerstoff* gemäß $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$. Nicht bewährt haben sich etwa stille elektrische Entladungen in H_2/O_2-Gemischen oder die kathodische Reduktion von O_2. Eine Möglichkeit bietet aber offenbar ein Verfahren, bei welchem Wasserstoff durch eine mit reinem Pd-Metall sowie einer zusätzlichen Pd/Ag-Legierung beschichtete Al_2O_3-Membran Sauerstoff in 0.02 n H_2SO_4 entgegengeleitet wird. Nur H-Atome, die in Pd aus H_2-Molekülen gebildet werden (S. 1726), vermögen durch die Membran zu diffundieren. Sie reagieren praktisch quantitativ mit den O_2-Molekülen zu Wasserstoffperoxid: $2H + O_2 \rightarrow H_2O_2$.

Physikalische Eigenschaften und Struktur

In reinem, wasserfreiem Zustande bildet Wasserstoffperoxid eine praktisch *farblose*, in sehr dicker Schicht jedoch *blaue*, sirupöse (starke Vernetzung durch H-Brücken) Flüssigkeit (Sdp. 150.2 °C; Dichte bei 20 °C 1.448 g/cm^3), welche bei Abkühlung zu nadelförmigen, *farblosen* Kristallen vom Smp. − 0.43 °C erstarrt und in vielen physikalischen Eigenschaften dem Wasser ähnelt. Unter vermindertem Druck kann es unzersetzt destilliert werden (Sdp. bei 28 mbar: 69.7 °C). Es ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und bildet mit H_2O das Hydrat $H_2O_2 \cdot H_2O$ (Smp. − 52 °C).

Struktur. Das H_2O_2-Molekül ist *gauche*-konfiguriert, also nicht eben (C_2-Symmetrie):



α = Bindungswinkel
β = Diederwinkel

Der OO-Abstand beträgt im Gaszustand 1.475 Å, der OOH-Winkel α 94.8°. Die beiden O—H-Hälften des Moleküls (OH-Abstand 0.95 Å) sind um den Winkel β 111.5° gegeneinander verdreht (vgl. hierzu innere Rotation, S. 678). Auch beim F_2O_2-Molekül (S. 481) beobachtet man diese Verdrehung, nur ist sie dort etwas kleiner (87.5°); auch ist dort der OO-Abstand mit 1.217 Å wesentlich kleiner als hier, was auf einen Doppelbindungsanteil im F_2O_2 zum Unterschied vom Grundkörper H_2O_2 schließen lässt. In *Tieftemperaturphasen* von H_2O_2 treten β-Winkel zwischen 90 bis 180° auf (in letzterem Falle ist H_2O_2 *trans*-konfiguriert *eben*).

Chemische Eigenschaften

Zerfall. Wasserstoffperoxid zeigt ein starkes Bestreben, unter großer Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 + 196.2\,\text{kJ}\,. \qquad (1)$$

Bei Zimmertemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit allerdings unmessbar klein, sodass Wasserstoffperoxid sowohl in reinem wie in gelöstem Zustande praktisch beständig (meta-

stabil) ist, und sich erst beim Erwärmen auf höhere Temperaturen – unter Umständen explosionsartig – zersetzt. Die große Zerfallshemmung von H_2O_2 beruht hierbei darauf, dass der erste Schritt der H_2O_2-Thermolyse in einer energieaufwendigen Molekülspaltung in zwei HO-Radikale besteht (211 kJ + HOOH → 2 HO). Letztere setzen sich dann weiter mit H_2O_2 zu H_2O_4 und O_2 um (vgl. S. 391).

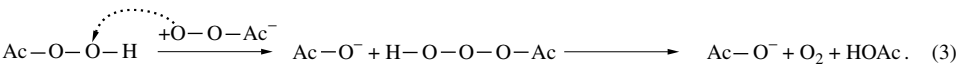
Durch Katalysatoren (z. B. fein verteiltes Silber, Gold, Platin, Braunstein, Staubteilchen, Stoffe mit rauhen Oberflächen als heterogene Katalysatoren und Nichtmetallionen wie I^-, IO_3^-, OH^- bzw. Metallionen wie Fe^{3+}, Cu^{2+}, Peroxidasen als homogene Katalysatoren) lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids stark erhöhen, sodass gegebenenfalls bereits bei Raumtemperatur stürmische Sauerstoffentwicklung und bei hochkonzentrierten Lösungen wegen der starken – durch die H_2O_2-Thermolyse bedingten – Temperatursteigerung sogar explosionsartiger Zerfall eintritt. Man nutzt diesen katalytischen Zerfall von H_2O_2 zur Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium (z. B. durch Eintauchen eines platinierten Nickelblechs in 30%iges H_2O_2 oder durch Einbringen von Fe(III)-Salzen in die H_2O_2-Lösung) sowie zur raschen Beseitigung von Wasserstoffperoxid (z. B. durch Erhitzen mit Alkalilauge). Auch die Natur bedient sich eines Katalysators (z. B. des Fe^{3+}-haltigen Enzyms Catalase) zum raschen Abbau des im lebenden Organismus durch eine Reihe von Prozessen erzeugten Wasserstoffperoxids (s. unten und Lehrbücher der Biochemie).

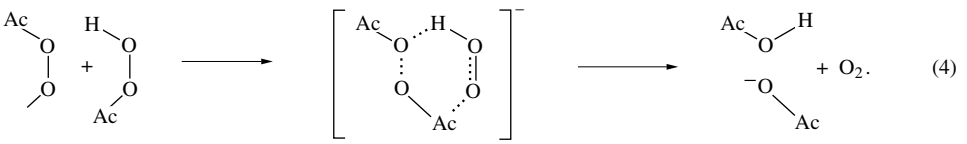
Mechanistische Aspekte. Bezüglich der Wirkungsweise von *Iodat* als homogenem Katalysator der H_2O_2-Zersetzung vgl. S. 373, bezüglich der katalytischen Wirkung von *Hydroxid* weiter unten. *Eisen(III)-Ionen* beschleunigen den Zerfall wässeriger H_2O_2-Lösungen offensichtlich auf dem Wege (2) („*Kremer-Stein-Mechanismus*"; in nachfolgender Gleichung ist koordiniertes H_2O übersichtlichkeitshalber nicht berücksichtigt, also Fe^{3+} anstelle $Fe(H_2O)_6^{3+}$):

$$Fe^{3+} \underset{-H_2O_2}{\overset{+H_2O_2}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}(O_2H_2)^{3+} \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} Fe^{V}O^{3+} \underset{-H_2O_2}{\overset{+H_2O_2}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}(O_3H_2)^{3+} \xrightarrow[-H_2O_2]{-O_2} Fe^{3+}. \qquad (2)$$

Die katalytische Wirksamkeit der Eisenionen besteht hiernach auf einem wechselseitigen Redoxübergang Fe(III) ⇆ Fe(V). Der wechselseitige Übergang Fe(III) ⇆ Fe(II) („*Haber-Weiss-Mechanismus*"), der ebenfalls als Auslöser für die H_2O_2-Zersetzung (1) diskutiert wird, ist nach neueren Untersuchungen weniger wahrscheinlich.

Hydroxid-Ionen beschleunigen ganz allgemein dadurch den Zerfall von Peroxoverbindungen AcOOH gemäß 2 AcOOH → 2 AcOH + O_2 (Ac z. B. H, CH_3CO, Me_3CCO, HO_3S), dass sie AcOOH in $AcOO^-$ überführen. (AcOOH + OH^- ⇆ $AcOO^-$ + H_2O), wobei AcOOH und $AcOO^-$ anschließend unter O_2-Freisetzung weiterreagieren (AcOOH + $AcOO^-$ → AcO^- + O_2 + AcOH). Sind die Konzentrationen von AcOOH und $AcOO^-$ gleich groß, was der Fall ist, wenn der pH-Wert der Lösung den pK_S-Wert der Säure aufweist, dann verläuft die Zersetzung naturgemäß mit maximaler Geschwindigkeit. Die O_2-Bildung erfolgt hierbei zugleich nach einem *Stufenmechanismus* (3) und einem *Synchronmechanismus* (4):





Mit wachsender Sperrigkeit von Ac nimmt das Ausmaß der Reaktion (3) auf Kosten der Reaktion (4) zu (z. B. Ac = CMe_3: 76% (3)/24% (4); Ac = CH_3: 9% (3)/91% (4); Ac = SO_3^-: 17% (3)/83% (4); Ac = H: wohl hauptsächlich (4)). Das Fe(III)-haltige Enzym *Catalase*, das sowohl die zersetzende Wirkung von Fe(III)-Ionen als auch die von Basen nutzt, katalysiert die H_2O_2-Zersetzung 10^8-mal rascher als $Fe(H_2O)_6^{3+}$.

Die Wirkung der Zersetzungskatalystoren kann mehr oder minder weitgehend durch Phosphorsäure, Natriumdiphosphat, Natriumstannat und verschiedene organische Säuren – vor allem Barbitursäure und Harnsäure – aufgehoben werden. Daher stabilisiert man Wasserstoffperoxidlösungen durch

Zusatz geringer Mengen derartiger Anti-Katalysatoren („*Inhibitoren*"). Will man reine Wasserstoffperoxidlösungen zusatzfrei aufbewahren, so muss man paraffinierte Glasgefäße oder Flaschen aus Polyethylen oder reinem Aluminium (> 99.6 % Al) verwenden, um eine Abgabe von Alkali zu verhindern.

Redox-Verhalten. Die charakteristische Eigenschaft des Wasserstoffperoxids ist seine oxidierende Wirkung: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$ bzw. $H_2O_2 + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows 2H_2O$ (ε_0 in sauer Lösung + 1.763, in alkalischer + 0.867 V). So oxidiert es – ähnlich wie Ozon – z. B. Bleisulfid zu Bleisulfat ($PbS + 4O \rightarrow PbSO_4$), Eisen(II)-Salze zu Eisen(III)-Salzen ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \ominus$), Schweflige, Salpetrige und Arsenige Säure zu Schwefelsäure ($H_2SO_3 + O \rightarrow H_2SO_4$) bzw. Salpetersäure ($HNO_2 + O \rightarrow HNO_3$) bzw. Arsensäure ($H_3AsO_3 + O \rightarrow H_3AsO_4$), Chrom(III)-Salze zu Chromat ($Cr^{3+} + 4H_2O \rightarrow CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\ominus$), Mangan(II)-oxid zu Braunstein ($MnO + O \rightarrow MnO_2$), Iodwasserstoff zu Iod ($2I^- \rightarrow I_2 + 2\ominus$), Schwefelwasserstoff zu Schwefel ($S^{2-} \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + 2\ominus$). Da das Wasserstoffperoxid bei seiner Oxidationswirkung nur in Wasser übergeht, also keine störenden Nebenprodukte liefert, ist es im chemischen Laboratorium als sauberes Oxidationsmittel beliebt.

Weniger ausgeprägt ist die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids: $H_2O_2 \rightarrow 2H + O_2$ bzw. $H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + O_2 + 2\ominus$ (ε_0 in saurer Lösung + 0.682, in alkalischer – 0.076 V). Sie tritt nur gegenüber ausgesprochenen Oxidationsmitteln auf. So wird z. B. die *violette* Permangansäure $HMnO_4$ in saurer Lösung zu fast *farblosem* Mangan(II)-Salz reduziert ($MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$; zur Bestimmung des H_2O_2-Gehalts einer Lösung), Chlorkalk zu Calciumchlorid ($CaCl(OCl) + 2H \rightarrow CaCl_2 + H_2O$), Silberoxid zu Silber ($Ag_2O + 2H \rightarrow 2Ag + H_2O$), Quecksilberoxid zu Quecksilber ($HgO + 2H \rightarrow Hg + H_2O$), Bleidioxid zu Blei(II)-Salz ($PbO_2 + 2H \rightarrow PbO + H_2O$), Chlor zu Salzsäure ($Cl_2 + 2H \rightarrow 2HCl$), Ozon zu Sauerstoff ($O_3 + 2H \rightarrow O_2 + H_2O$).

Mechanistische Aspekte. Die *Übertragung von O-Atomen* des Wasserstoffperoxids erfolgt in vielen Fällen gemäß (5) durch nucleophile Substitution von OH^- durch die zu oxidierenden Spezies (z. B. Halogenid, Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Rhodanid, Amine, Nitrit; nachfolgend durch Nu^- symbolisiert):

$$HO—OH + Nu^- \rightarrow HO—Nu + OH^- . \tag{5}$$

Die Nucleophile reagieren in Richtung wachsender Weichheit des zu oxidierenden Zentrums zunehmend rascher (NO_2^-, $Cl^- < Br^- < R_3N$, $SCN^- < CN^- < S_2O_3^{2-} < SO_3^{2-} < I^-$; vgl. S. 398)[34]. Säuren katalysieren die betreffenden Redox-Reaktionen: $HO—OH + H^+ \leftrightarrows HO—OH_2^+$; $HO—OH_2^+ + Nu^- \rightarrow HO—Nu + H_2O$ (die Substitution von H_2O in $H_3O_2^+$ erfolgt im Mittel 100-mal rascher als die Substitution von OH^- in H_2O_2).

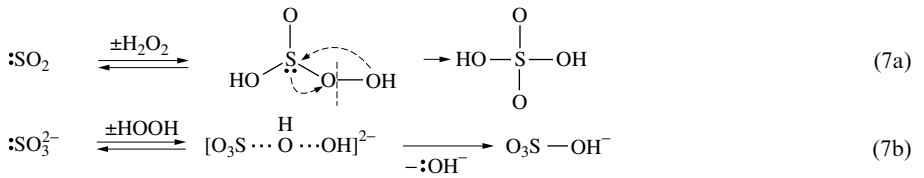
Vielfach setzt sich jedoch H_2O_2 mit seinen Redoxpartnern AcOH (Ac = Acylrest wie Cl, ClO_2, SO_3H, NO_2, PO_3H_2) gemäß (6a) unter Bildung von *Peroxo-Derivaten* AcOOH um (elektrophile Substituition von H^+ in H_2O_2 durch Ac^+)[34]. Letztere sind isolierbar, falls Ac *keine ausgeprägte Redoxneigung* besitzt (z. B. Bildung von H_2SO_5 aus H_2SO_4, von H_3PO_5 aus H_3PO_4, von *orangefarbenem* $Ti(O_2)SO_4$ aus *farblosem* $Ti(O)SO_4$, von *blauem* $CrO(O_2)_2 \cdot H_2O$ aus *gelbem* CrO_4^{2-} (letztere Reaktionen werden zum Nachweis von H_2O_2 genutzt). Weist andererseits das Zentrum von Ac *stark oxidierende* bzw. *stark reduzierende Eigenschaften* auf, so *verwandelt* sich die gebildete Peroxo-Verbindung unter *Sauerstoffabgabe* (6b) bzw. *intramolekularer Umlagerung* (6c) in AcH bzw. Ac(O)OH:

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{AcOH} & & \\ & & \text{(a)} \downarrow\ +H_2O_2;\ -H_2O & & \\ \text{AcH} & \xleftarrow[\text{Reduktion}]{\text{(b)}} & \text{AcOOH} & \xrightarrow[\text{Oxidation}]{\text{(c)}} & \text{Ac(O)OH} . \end{array} \tag{6}$$

[34] **Substitutionstypen von H_2O_2:** Die häufig zu beobachtenden Vorgänge (5) sind als *S_N2-Reaktionen* zu klassifizieren (S. 394). Ein (seltenes) Beispiel einer *S_N1-Reaktion* bieten die zentralen Reaktionsschritte der durch Fe(III)-Salze katalysierten H_2O_2-Zersetzung (2), welche sich auch wie folgt formulieren lässt: $(H_2O)_5FeO—OH^{2+} + O_2H^- \leftrightarrows (H_2O)_5FeO^{3+} + OH^- + O_2H^- \rightarrow (H_2O)_5FeO—O_2H^{2+} + OH^-$. *$S_H$-Reaktionen* geht H_2O_2 in Anwesenheit von Radikalen wie XO_2 (gewinnbar aus HXO_2 und HXO_3; X = Br, I) oder Fe^{2+} (vier ungepaarte Elektronen) ein: $HOOH + XO_2 \rightarrow HOXO_2 + OH$; $HOOH + Fe^{2+} \rightarrow FeOH^{2+} + OH$ (vgl. unten, Fentons Reagenz). *S_E-Reaktionen* führen zur Substitution eines Protons in H_2O_2 (vgl. Umsetzung von H_2O_2 mit HOCl (S. 510) oder mit $Fe(OH_2)_6^{3+}$ (Gl. (2)).

Als Beispiel für (6b) wurde auf S. 510 bereits die Umsetzung von *Hypochloriger Säure* ClOH mit H_2O_2 besprochen, die über Peroxohypochlorige Säure ClOOH zu HCl und Singulett-O_2 führt, welcher unter roter Chemoluminiszenz in Triplett-O_2 übergeht. Weitere Beispiele sind die unter O_2-Bildung erfolgenden Reaktionen von H_2O_2 mit *Hypobromiger Säure* BrOH, *Chlorsäure* $HClO_3$, *Orthoperiodsäure* H_5IO_6, *Selensäure* H_2SeO_4 und *Salpetersäure* HNO_3. Die Umsetzung von alkalischer H_2O_2-Lösung ($H_2O_2 + OH^- \rightarrow O_2H^- + H_2O$) dient zur technischen Gewinnung von $NaClO_2$ aus *Chlordioxid* ClO_2 ($2ClO_2 + NaOOH \rightarrow NaClO_2 + O_2ClOOH$; $O_2ClOOH + NaOH \rightarrow O_2 + NaClO_2 + H_2O$). Der jeweils freigesetzte Sauerstoff stammt ausschließlich aus H_2O_2.

Ein Beispiel für (6c) ist die zu Schwefelsäure führende Umsetzung von *Schwefeldioxid* SO_2 in saurer Lösung (7a). In alkalischer Lösung, in welcher SO_2 in Form von Sulfit SO_3^{2-} vorliegt, erfolgt die Oxidation nicht über eine Peroxogruppen-haltige Zwischenstufe, sondern nach (5) im Zuge einer nucleophilen Substitutionsreaktion (7b). In entsprechender Weise wickelt sich die Oxidation von *Nitrit* NO_2^- mit H_2O_2 in saurer Lösung gemäß (6c), in alkalischer gemäß (5) ab.



Bei den bisher besprochenen Redoxreaktionen des Wasserstoffperoxids änderte sich die Oxidationsstufe der Eduktpartner jeweils gleich um *zwei Einheiten*. Es sind jedoch auch Redoxprozesse bekannt, die mit einem Oxidationsstufenwechsel von nur *einer Einheit* verbunden sind. So erfolgt etwa mit Fe^{2+}-Ionen eine *stufenweise Reduktion* von Wasserstoffperoxid zur Oxidationsstufe des Wassers $H_2O_2 + \ominus \rightarrow HO^- + HO$; $HO + \ominus \rightarrow HO^-$ (k = Geschwindigkeitskonstante, τ = Halbwertszeit; an Eisen koordiniertes Wasser blieb unberücksichtigt):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO \quad k = 76 \quad l\,mol^{-1}\,s^{-1} \quad \tau_{c=1} = 1.3 \times 10^{-2}\,s,$$
$$Fe^{2+} + HO \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad k = 3 \times 10^8\,l\,mol^{-1}\,s^{-1} \quad \tau_{c=1} = 3.3 \times 10^{-9}\,s.$$

In Anwesenheit überschüssigen Wasserstoffperoxids setzen sich die intermediär gebildeten HO-Radikale zusätzlich mit diesem zu HO_2-Radikalen um ($HO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$), welche ihrerseits von den entstandenen Fe^{3+}-Ionen zu O_2 oxidiert werden. HO und Fe^{3+} bewirken mithin eine stufenweise Oxidation von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff: $H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2 + \ominus$; $HO_2 \rightarrow H^+ + O_2 + \ominus$ (es wird allerdings auch eine Oxidation von Fe^{2+} im Sinne von (2) gemäß $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{II}(O_2H_2)^{2+} \rightarrow Fe^{IV}O^{2+} + H_2O$ diskutiert. Führt man die Fe^{2+}/H_2O_2-Umsetzungen in Anwesenheit gesättigter organischer Verbindungen HR durch, so reagieren die HO-Radikale auch mit diesen unter H-Abstraktion ($HO\cdot + HR \rightarrow HOH + \cdot R$). Darüber hinaus vermögen sich die HO-Radikale an Mehrfachbindungen ungesättigter organischer Verbindungen zu addieren. Man verwendet deshalb Gemische von Eisen(II)-Salzen und Wasserstoffperoxid („*Fenton's Reagenz*") in der organischen Chemie zu Oxidationszwecken, wobei man zweckmäßig Wasserstoffperoxid langsam zu einer Fe^{2+}-haltigen Lösung der betreffenden organischen Verbindung tropft, um die Konzentration des – ebenfalls mit HO-Radikalen reagierenden – Wasserstoffperoxids klein zu halten.

Säure-Base-Verhalten. Als Säure ($H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^-$) ist Wasserstoffperoxid etwas stärker als Wasser. Die Dissoziationskonstante beträgt bei 20 °C 2.4×10^{-12} (Wasser $K = 1.8 \times 10^{-16}$), entsprechend einer Wasserstoffionen-Konzentration von rund 10^{-6} in 1-molarer Lösung. Wasserstoffperoxid ist also eine sehr schwache Säure, deren Salze („*Peroxide*") dementsprechend in Wasser stark hydrolysiert sind. Als Base ($H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O_2^+ + OH^-$) ist Wasserstoffperoxid wesentlich schwächer als Wasser. Es lassen sich jedoch Protonenaddukte wie $H_3O_2^+SbF_6^-$ mit starken Säuren (z. B. $HSbF_6$) als farblose Feststoffe isolieren. Das mit $H_2N—OH$ isoelektronische Kation $H_2O—OH^+$ zerfällt bei leicht erhöhter Temperatur (um 50 °C) unter O_2-Abgabe ($2\,H_3O_2^+ \rightarrow 2H_3O^+ + O_2$). Ähnlich wie H_3O^+, das H_2O-Moleküle über H-Brücken zu binden vermag (vgl. S. 532), existiert auch ein Addukt von $H_3O_2^+$ mit H_2O_2 der Konstitution $HOOH—H\cdots O_2H_2$.

Verwendung

Wasserstoffperoxid (Weltjahresproduktion: Millionentonnenmaßstab) findet u.a. als *Bleichmittel* zum Bleichen von Haaren („*Blondfärben*"), Stroh, Federn, Schwämmen, Elfenbein, Stärke, Leim, Leder, Pelzwerk, Wolle, Baumwolle, Seide, Kunstfaserstoffen, Fetten, Papier, Ölen usw. Verwendung. Der mengenmäßig größte Anteil entfällt auf die Papierherstellung. H_2O_2 wird entweder als solches in wässeriger Lösung oder – z. B. im „*Persil*" und allen neueren Wasch- und Bleichmitteln – gebunden in „*Natriumperborat*" $NaB(OH)_2(O_2) \cdot 3H_2O$ oder in „*Natriumcarbonat-Perhydrat*" $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (s. dort) eingesetzt. Außerdem wird es wegen seiner *desinfizierenden Wirkung* in Form einer 3%igen Lösung oder an organische Stoffe gebunden für medizinische und kosmetische Zwecke gebraucht; so ist z. B. das „*Ortizon*" eine feste Additionsverbindung von Wasserstoffperoxid und Harnstoff. Als *Sauerstoffüberträger* nutzt man H_2O_2 zur Reinigung von Haushalts- und Industrieabwässern, zur Gewinnung von Peroxoverbindungen und insbesondere zur *Epoxidierung* ungesättigter organischer Verbindungen.

Salze von H_2O_2

Wichtige Salze des Wasserstoffperoxids sind das *Natriumperoxid* Na_2O_2 und das *Bariumperoxid* BaO_2.

Natriumperoxid. Darstellung. Natriumperoxid wird technisch durch Verbrennen von Natrium an der Luft dargestellt:

$$2\,Na + O_2 \rightleftarrows Na_2O_2 + 504.9\,kJ\,.$$

Und zwar führt man zwecks Vermeidung einer zu großen lokalen Wärmeentwicklung (Wiederzerfall des gebildeten Peroxids) das Natrium bei 300–700 °C in Aluminiumgefäßen einem trockenen, kohlendioxidfreien Luftstrom entgegen, sodass nach Einsetzen des Prozesses das noch frische Natrium zuerst in sauerstoffarmer, verbrauchter Luft zu Na_2O verbrennt und sich erst später mit sauerstoffreicher Luft bei ca. 350 °C vollends zu Na_2O_2 umsetzt („*Gegenstromprinzip*"). Auch Drehtrommeln werden zur technischen Darstellung verwendet, wobei das Natrium bei 150–200 °C zuerst in Na_2O und dann bei 350 °C weiter zu Na_2O_2 oxidiert wird. Einwirkung von O_2 bei 150 bar und 450 °C führt Na_2O_2 (diamagnetisch) in Natriumhyperoxid NaO_2 (paramagnetisch) über (vgl. hierzu S. 1285).

Eigenschaften. Natriumperoxid ist ein *farbloses* (wegen anwesendem *gelbem* NaO_2 meist *blassgelbes*), fast unzersetzt schmelzbares (Smp. 675 °C), sehr hygroskopisches, thermisch bis 500 °C stabiles Pulver von stark oxidierenden Eigenschaften. So reagiert es z. B. explosionsartig mit oxidierbaren Stoffen wie Schwefel, Kohlenstoff oder Aluminiumpulver und ist beim Zusammenbringen mit organischen Substanzen (z. B. Sägemehl, Eisessig) sehr feuergefährlich. Löst man Natriumperoxid unter intensiver Kühlung in Wasser, so erhält man eine Lösung, die infolge hydrolytischer Spaltung wie ein Gemisch aus Natronlauge und Wasserstoffperoxid wirkt (s. oben):

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2NaOH\,.$$

Ohne Kühlung löst sich das Natriumperoxid unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, da infolge der durch die starke Lösungswärme (exotherme Bildung des Hydrats $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$) bedingten Temperatursteigerung das Wasserstoffperoxid unter der katalytischen Wirkung des hydrolytisch gebildeten Alkalihydroxids rasch in Wasser und Sauerstoff zerfällt:

$$Na_2O_2 + H_2O \rightarrow 2NaOH + \tfrac{1}{2}O_2\,.$$

Verwendung. Wegen seiner starken oxidierenden und damit auch bleichenden Wirkung findet Natriumperoxid in ausgedehntem Maße Verwendung zur *Papier-* und *Textilbleiche*. Die in der wässerigen Lösung vorhandene Natronlauge wird dabei durch Schwefelsäure ($OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$) oder durch Magnesiumsulfat ($2OH^- + Mg^{2+} \rightarrow Mg(OH)_2$) unschädlich gemacht. Zeitweilig war Natriumperoxid ein Bestandteil von Waschmitteln; seit 1939 dürfen aber natriumperoxidhaltige Waschmittel wegen ihrer Feuergefährlichkeit bei uns nicht mehr hergestellt werden. Wichtig ist das Natriumperoxid noch als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Peroxoverbindungen. Auf die Freisetzung von O_2 gemäß $Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2$ gründet sich die Anwendung von Na_2O_2 in Atemgeräten (für Taucher, Feuerwehrleute, in Unterseebooten; in Raumkapseln wird das leichtere Lithiumperoxid Li_2O_2 eingesetzt).

Bariumperoxid. Bariumperoxid wird technisch durch Erhitzen von lockerem, porösem Bariumoxid im Luftstrom bei 500–600 °C und 2 bar Druck gewonnen:

$$2\,BaO + O_2 \rightleftarrows 2\,BaO_2 + 143\,kJ\,.$$

Da die Bildungsreaktion mit Wärmeabgabe und Volumenverminderung verbunden ist, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur und fallendem Druck nach links. Man kann daher den Sauerstoff der Luft bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck binden und bei höherer Temperatur und erniedrigtem Druck wieder entbinden (bei 795 °C erreicht der O_2-Druck von BaO_2 den Wert einer Atmosphäre). Hiervon hat man früher einmal (ab 1886) zur technischen Darstellung von Sauerstoff aus Luft Gebrauch gemacht, bevor dieses „*Brin-Verfahren*" durch die Wasserelektrolyse und dann durch die Luftverflüssigung und -zerlegung (ab 1895) ersetzt wurde. Bariumperoxid wird u. a. als Sauerstoffträger zur Entzündung von Zündsätzen – z. B. Thermitgemischen (s. dort) – verwendet.

2 Der Schwefel[35]

Nachfolgend wird zunächst der *elementare Schwefel*, der in mehreren unterschiedlichen Formen S_n existiert, behandelt, und zwar erst der *Octaschwefel* S_8 (Trivialname: Schwefel), dann andere *Schwefel-Allotrope* S_n, schließlich *Schwefel-Ionen* $S_n^{m+/m-}$. Es folgt die Besprechung der *Wasserstoff-*, *Halogen-*, *Sauerstoff-* und *Stickstoffverbindungen* des Schwefels.

2.1 Das Element Schwefel[35,36,37,38]

2.1.1 Vorkommen

Schwefel kommt wie der homologe Sauerstoff in der Natur sowohl in *freiem* wie *gebundenem* Zustande vor, ist aber rund 1000-mal seltener als dieser. Mächtige Lager des **Elements** finden sich vor allem in Italien (Sizilien), Nordamerika (Louisiana und Texas), Mittelamerika (Mexiko), Südamerika (Peru, Chile), Japan (Hokkaido) und Polen. *Anorganisch gebundener* Schwefel findet sich vorwiegend in Form von *Sulfiden* und *Sulfaten*. Die **Sulfide** bezeichnet man je nach ihrem Aussehen als „*Kiese*", „*Glanze*" und „*Blenden*"; die meistverbreiteten unter ihnen sind der *Eisenkies* (*Schwefelkies*, *Pyrit*) FeS_2, der *Kupferkies* (*Chalkopyrit*) $CuFeS_2$, der *Arsenkies* (*Giftkies*, *Arsenopyrit*) FeAsS, der *Bleiglanz* PbS, der *Kupferglanz* Cu_2S, der *Molybdänglanz* MoS_2, die *Zinkblende* ZnS, der *Zinnober* HgS, der *Realgar* As_4S_4, das *Auri-*

---

[35] **Literatur.** M. Schmidt, W. Siebert: „*Sulfur*", *Comprehensive Inorg. Chem.* **2** (1973) 759–933; B. Meyer (Hrsg.): „*Elemental Sulfur, Chemistry and Physics*", Wiley, New York 1965; G. Nickless (Hrsg.): „*Inorganic Sulfur Chemistry*", Elsevier, New York 1968; A. Senning (Hrsg.): „*Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*", 4 Bände, Dekker, New York 1971–1982; Ch. C. Price, Sh. Oae: „*Sulfur Bonding*", Ronald Press, New York 1962; GMELIN: „*Sulfur*", System-Nr. **9**, bisher 10 Bände; ULLMANN (5. Aufl.): „*Sulfur*", **A25** (1994); R. Steudel (Hrsg.): „*Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds, I/II*", Topics Curr. Chem. **230/231** (2003). Vgl. auch Anm. 36, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 48, 51, 57, 58, 60.

[36] **Literatur.** B. Meyer: „*Solid Allotrops of Sulfur*", Chem. Rev. **64**, (1984) 421–451; R. Steudel: „*Eigenschaften von Schwefel-Schwefel-Bindungen*", Angew. Chem. **87** (1975) 683–692; Int. Ed. **14** (1975) 655; „*Flüssiger Schwefel – ein Rohstoff komplizierter Zusammensetzung*" (gemeinsam mit H.-J. Mäusle), Chemie in unserer Zeit **14** (1980) 73–81; „*Homocyclic Sulfur Molecules*", Topics Curr. Chem. **102** (1982) 149–176; „*Das gelbe Element und seine erstaunlichen Eigenschaften*", Chemie in unserer Zeit **30** (1996) 226–234; W. Kutney, K. Turnbull: „*Compounds containing the S=S-Bond*", Chem. Rev. **82** (1982) 331–357.

[37] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Schwefel war wegen seines *elementaren* Vorkommens bereits in prähistorischen Zeiten bekannt. Er ist neben Kohlenstoff das einzige in der Antike genutzte Nichtmetall (Verwendung als Räuchermittel, bei religiösen Zeremonien, Baumwollbleichern, Zündholzmachern, Apothekern, zur Schwarzpulverherstellung). Der **Name** *Schwefel* leitet sich wohl von *zu sweban* (althochdeutsch) = einschlafen ab, der Name *Sulfur* von skulbari (sanskrit) = Feind des Kupfers. Im Mittelalter war *Sulfur* oder *Sulphur* (lat.) ein Synonym für die Eigenschaft der Brennbarkeit.

[38] **Physiologisches.** Der Mensch enthält ca. 2.5 g des *essentiellen* Elements Schwefel pro kg Gewebe in gebundener Form (z. B. in Aminosäuren wie Cystein, Methionin sowie Coenzymen, Enzymen und Vitaminen wie Thiamin, Biotin, Ferredoxin und anderen Eisenproteiden; schwefelreich sind insbesondere die Haare und Nägel). Schwefel wirkt nicht als solcher, sondern nur nach Umwandlung in H_2S oder SO_2 in Berührung mit lebenden Substanzen *giftig* und kann aus letzterem Grunde zur *Bekämpfung* von Rebenmehltau, Spinnmilben, Pilzkrankheiten, Krätze usw. (jeweils Überführung in H_2S) eingesetzt werden (bezüglich der schädigenden Wirkung von Schwefel in oxidierter Form vgl. den „*sauren Regen*", S. 522).

pigment As_2S_3. Die wichtigsten **Sulfate** der Natur sind Calciumsulfat (*Gips* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und *Anhydrit* $CaSO_4$), Magnesiumsulfat (*Bittersalz* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und *Kieserit* $MgSO_4 \cdot H_2O$), Bariumsulfat (*Schwerspat* $BaSO_4$), Strontiumsulfat (*Cölestin* $SrSO_4$) und Natriumsulfat (*Glaubersalz* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

Als Bestandteil der *Eiweißstoffe* findet sich der Schwefel in der **Biosphäre** (Pflanzen- und Tierreich) auch *organisch gebunden*[38]. Der bei der Verwesung von Tierleichen oder beim Faulen von Eiern auftretende üble Geruch rührt beispielsweise hauptsächlich von *Schwefelverbindungen* (Schwefelwasserstoff H_2S, Mercaptanen RSH) her, die sich bei der Eiweißfäulnis bilden. *Steinkohlen* – die ja pflanzlichen Ursprungs sind – weisen bis zu 8 % Schwefel, teils in organischer Bindung, teils in Form von Schwefelkies auf. *Erdöl* enthält ebenfalls organisch gebundenen Schwefel, *Erdgas* Schwefelwasserstoff (vgl. auch S. 542). Erwähnenswert ist das Vorkommen von Schwefel neben Schwefelsäure in der *Venusatmosphäre* sowie der *Schwefelvulkanismus* auf dem Jupitermond Io (überwiegend SO_2 mit 3–10 mol-% SO).

Isotope (vgl. Anh. III). Der *natürlich vorkommende* Schwefel besteht aus den *vier* Isotopen $^{32}_{16}S$ (95.02 %), $^{33}_{16}S$ (0.75 %), $^{34}_{16}S$ (4.21 %) und $^{36}_{16}S$ (0.02 %). $^{33}_{16}S$ kann in Schwefelverbindungen für *NMR-spektroskopische* Untersuchungen genutzt werden. Das *künstlich* erhältliche radioaktive Nuklid $^{35}_{16}S$ (β-Strahler, $\tau_{1/2} = 87.9$ Tage) dient bei mechanistischen Untersuchungen zum *Markieren* von Schwefelverbindungen und kann in der Photographie zur Konturierung unterbelichteter Bilder dienen, indem man auf letztere nach Behandlung mit einer alkalischen $^{35}_{16}S$-Thioharnstoff-Lösung einen unterbelichteten Film legt.

2.1.2 Gewinnung

Die *technische Gewinnung* von Schwefel (S_8) erfolgt teils aus elementarem Vorkommen, teils durch Oxidation von Schwefelwasserstoff oder durch Reduktion von Schwefeldioxid, teils durch Zersetzung von Disulfid:

$$H_2S \xrightarrow{\text{Oxidation}} S \xleftarrow{\text{Reduktion}} SO_2; \quad S_2^{2-} \xrightarrow{\text{Zersetzung}} S + S^{2-} .$$

Etwa 40 % der Weltproduktion an Schwefel (über 40 Millionen Tonnen pro Jahr) basiert auf Lagerstätten von Elementarschwefel (geschätzter Weltvorrat über 600 Millionen Tonnen), der Rest insbesondere auf H_2S-haltigen Stoffen (Erdöl, Erdgas; geschätzter Weltvorrat an H_2S-Schwefel etwa 1 Milliarde Tonnen), auf Schwefeldioxid sowie auf Pyrit FeS_2 (geschätzter Weltvorrat an FeS_2-Schwefel 1.5 Milliarden Tonnen; Weltreserven an Schwefel ca. 25 Megatonnen). Etwa 90 % der gesamten Schwefelproduktion (aus S, H_2S, SO_2) wird zur Schwefelsäure verarbeitet.

Bezüglich der Darstellung anderer *allotroper Modifikationen* des Schwefels (S_6, S_7, S_9, S_{10}, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{14}, S_{15}, S_{18}, S_{20}, S_∞) im *Laboratorium* vgl. S. 550.

Aus natürlichen Vorkommen. In Louisiana und Texas, wo der Schwefel mit einer Mächtigkeit von 60 bis 100 m in Tiefen von 400 bis 800 m unter einer Gesteinsschicht vorkommt, wird der Schwefel nach einem von dem deutsch-amerikanischen Chemiker H. Frasch (1851–1914) im Jahre 1900 entwickelten Verfahren durch Ausschmelzen „unter Tage" mit überhitztem Wasser gewonnen. Diesem Verfahren, das in neuerer Zeit auch in Mexiko (Salzdome im Golf von Mexiko) angewandt wird, ist die außerordentliche Steigerung der amerikanischen Schwefelerzeugung zu verdanken.

Das **„Frasch-Verfahren"** beruht darauf, dass in das Schwefellager in Bohrabständen von etwa 100 m ein etwa 25 cm weites Eisenrohr eingetrieben wird, welches innen koaxial zwei weitere Rohre von 15 bzw. $7\frac{1}{2}$ cm lichter Weite trägt. Durch das äußere Rohr wird überhitztes Wasser von 155–157 °C unter einem Druck von 25 bar eingepreßt, welches unten (Fig. 146) den umgebenden Schwefel (Smp. 119 °C) schmilzt (je t Schwefel werden 10–15 t überhitztes Wasser benötigt; da die Viskosität des Schwefels ab 157 °C stark zunimmt darf das Wasser 157 °C nicht übersteigen, um Rohrverstopfungen zu vermeiden). Durch das innere Rohr tritt heiße Preßluft von 40 bar ein, durch welche der geschmolzene Schwefel im mittleren Rohr hochgepreßt wird. Der oben flüssig auslaufende Schwefel erstarrt in Bretterverschlägen zu riesigen Schwefelklötzen von mehr als 1000 t oder wird flüssig weiterbefördert. Die Reinigung des so gewonnenen Rohschwefels (98–99.9 %ig) erfolgt durch Destillation. In Sizilien, das bis 1914 der Hauptproduzent von Schwefel war, findet sich der Schwefel in Form eines von gediegenem Schwefel durchsetzten Gesteins wenig unterhalb der Erdoberfläche. Aus diesem Schwefelgestein wurde der Schwefel durch Ausschmelzen gewonnen. Die hierfür erforderliche Wärme erzeugte man in etwas primitiver Weise durch Verbrennen eines Teils des Schwefels ($\frac{1}{8}S_8 + O_2 \rightarrow SO_2 + 297$ kJ) in Meilern oder Ringöfen.

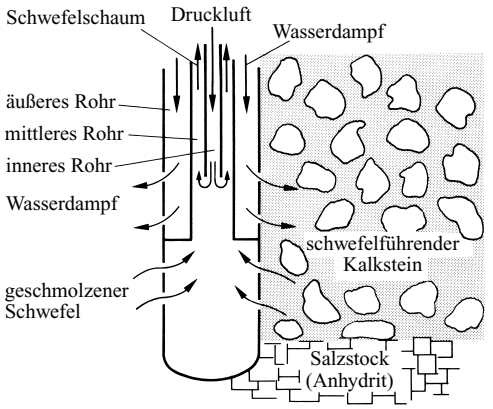


Fig. 146 Fußkörper der Schwefelpumpe von H. Frasch.

Aus Schwefelwasserstoff. Große Bedeutung besitzt in neuerer Zeit die Darstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, der in den bei der Gewinnung oder Aufbereitung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl) anfallenden Gasen (Heizgas, Koksofengas, Wassergas, Synthesegas usw.) oder in Erdgasen enthalten ist bzw. bei der Entschwefelung von Erdöl (s. u.) anfällt. Die Umwandlung dieses Schwefelwasserstoffs in Schwefel erfolgt ganz allgemein durch Verbrennen mit Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren in zwei Stufen:

$$H_2S + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O + 518.37\,kJ \quad (1)$$

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow \tfrac{3}{8}S_8 + 2H_2O + 145.66\,kJ \quad (2)$$

$$3H_2S + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow \tfrac{3}{8}S_8 + 3H_2O + 664.03\,kJ \quad (3)$$

da bei direkter Oxidation zu Schwefel gemäß (3) die gesamte Verbrennungsenthalpie im Kontakt frei wird, wo sie nur schwierig zu beherrschen ist (bei zu hoher Temperatur entsteht SO_2 statt S). Die Zerlegung des Vorgangs in die beiden Stufen (1) und (2), von denen nur die zweite – schwächer exotherme – eines Katalysators bedarf, beseitigt diese Schwierigkeit. Der gebildete Schwefel ist sehr rein (durchschnittlich 99.5 %ig).

Bei diesem als **„Claus-Verfahren"** bezeichneten Prozess wird das H_2S-haltige Gas im Gemisch mit der gemäß (3) benötigten Menge Sauerstoff zunächst in einer *Brennkammer* zur Reaktion gebracht (60–70 % Umsatz zu Schwefel; Rest H_2S und SO_2) und anschließend in einem ersten *Reaktor* bei 300 °C an einem Co/Mo-Katalysator (fein verteilt auf Al_2O_3) sowie in einem zweiten Reaktor bei 170 °C an einem oberflächenreichen Al_2O_3-Katalysator praktisch vollständig in Schwefel verwandelt. Das im „*Claus-Ofen*" eingesetzte H_2S-haltige „*Sauergas*" trennt man aus dem Heiz-, Koksofen-, Wasser-, Synthese-, Erdgas durch chemische oder physikalische Absorption ab (vgl. S. 558) und regeneriert es anschließend aus den Absorptionsflüssigkeiten oder -stoffen. Die Abtrennung des organisch gebundenen Erdöl-Schwefels in Form von H_2S (**Erdöl-Entschwefelung**), die zur Gewinnung umweltfreundlicher, bei ihrer Verbrennung nur wenig SO_2 emittierender Brennstoffe durchgeführt wird, erfolgt durch Hydrierung an Co-haltigen MoS_2- oder WS_2-Katalysatoren (fein verteilt auf Al_2O_3) bei ca. 400 °C und erhöhtem Druck („*Hydrodesulfurierung*"). Zugleich wird im Erdöl gebundener Stickstoff als NH_3 („*Hydrodenitrifizierung*") und gebundener Sauerstoff als H_2O („*Hydrodeoxygenierung*") herausgespalten.

Aus Schwefeldioxid. Auch das in manchen technischen Gasen, z. B. Konvertergasen (S. 1435) und Röstgasen (S. 584), enthaltene Schwefeldioxid kann zur Schwefelgewinnung nutzbar gemacht werden, indem man das Schwefeldioxid in einen mit Koks beschickten heißen Generator einbläst, wobei Reduktion zu Schwefeldampf erfolgt:

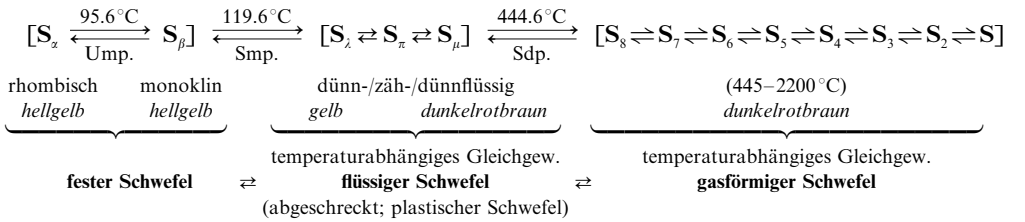
$$SO_2 + C \rightleftarrows CO_2 + S.$$

Das Verfahren hat technisch keine Bedeutung, da SO_2 in der Regel zu H_2SO_4 weiter verarbeitet wird.

Aus Pyrit. Erhitzen von Pyrit auf 1200 °C unter Luftabschluss führt zu einer Spaltung gemäß 83 kJ + FeS_2 → FeS + ⅛ S_8 in Schwefel und Eisen(II)-sulfid („Outokumpo-Verfahren").

2.1.3 Physikalische Eigenschaften[35,36]

Schwefel kommt in mehreren festen, flüssigen und gasförmigen Zustandsformen vor, von denen im Folgenden nur die wichtigsten angeführt seien:



Nachfolgend sollen zunächst die drei *Aggregatzustände* des Schwefels, dann im Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm des Schwefels Gesetzmäßigkeiten der Phasenübergänge besprochen werden.

Aggregatzustände des Schwefels

Fester Schwefel (vgl. Taf. III)**.** Die bei gewöhnlicher Temperatur thermodynamisch allein beständige feste Modifikation des Schwefels ist der sogenannte „*rhombische Schwefel*" oder **„α-Schwefel" α-S_8** (Smp. 112.8 °C bei raschem Erhitzen; Dichte = 2.06 g/cm^3). Die spröden Kristalle sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sowie Ether, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton sowie Benzol, leicht löslich in Kohlenstoffdisulfid, Iodoform. Reinster α-Schwefel erscheint bei 20 °C *gelb* mit Grünstich, unterhalb −80 °C *schneeweiß*, wogegen *handelsüblicher*, durch Spuren S_6 und S_7 verunreinigter S_8-Schwefel die charakteristisch „*schwefelgelbe*" Farbe besitzt, die sich beim Erwärmen etwas vertieft, beim Abkühlen aufhellt. Bei 95.6 °C verwandelt sich der α-Schwefel unter geringem Wärmeverbrauch (3.2 kJ/mol S_8) und Volumenvergrößerung langsam in eine zweite, *fast farblose*, etwas weniger dichte feste Modifikation, den so genannten „*monoklinen Schwefel*" oder **„β-Schwefel" β-S_8** (Smp. 119.6 °C bei raschem Erhitzen; Dichte = 2.00 g/cm^3), der ebenfalls in Kohlenstoffdisulfid leicht löslich ist und dessen Dampfdruck bei 100 °C bereits so groß ist, dass er im Hochvakuum sublimiert werden kann. Oberhalb der Umwandlungstemperatur („*Umwandlungspunkt*") ist nur der monokline, unterhalb nur der rhombische Schwefel beständig); die Umwandlungsgeschwindigkeit ist allerdings unter normalen Bedingungen so klein, dass beispielsweise Nadeln des bei höherer Temperatur gewonnenen monoklinen Schwefels bei Zimmertemperatur erst im Laufe einiger Tage unter Bildung kleiner rhombischer Kriställchen zerfallen. Eine dritte Modifikation des S_8-Schwefels stellt *perlmuttfarbener*, *monokliner* **„γ-Schwefel" γ-S_8** dar (Smp. 108.6 °C bei raschem Erhitzen: *d* um 2.03 g/cm^3). Er wird u. a. durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von Schwefel in EtOH sowie CS_2 sowie durch Zersetzung von EtOCSSCu mit Pyridin erhalten und geht oberhalb (unterhalb) 95.6 °C in β-Schwefel (α-Schwefel) über.

Die *Lösungen* des α-, β- und γ-Schwefels in CS_2 sind identisch und zeigen die gleiche, einer Molekülgröße S_8 entsprechende Gefrierpunktserniedrigung. Auch die Kristalle des α-, β- und γ-Schwefels sind aus solchen S_8-Molekülen – nur in verschiedener Anordnung – aufgebaut. Letztere haben die Gestalt eines gewellten Achtrings („*Kronenform*"; Näheres S. 550).

Neben S_8 existieren viele weitere Normaldruck-Modifikationen des Schwefels, die Schwefel*ringe* enthalten ($n = 5$ bis weit über 30; bisher über 20 Modifikationen in reiner Form bekannt) bzw. aus Schwefel*ketten* aufgebaut sind ($n = 2$ bis 4, unter 10^2 bis zu 10^6). Auf sie wird weiter unten näher eingegangen (vgl. allotrope Modifikationen des Schwefels). Darüber hinaus kennt man Hochdruck-Modifikationen des Schwefels: Und zwar verwandelt sich S_8-Schwefel bei Drücken oberhalb 120 kbar in eine dichtere S_6-*Nichtmetall-Modifikation* ($d = 2.21$ g/cm^3 bei Raumtemperatur), oberhalb 330 kbar in eine *Halbmetall-Modifikation*

(Halbleiter; Struktur unbekannt), oberhalb von 830 kbar bzw. oberhalb 1620 kbar in *Metall-Modifikationen* mit Schichtstruktur (orthorhombisch, Koordinationszahl des Schwefels gleich 4) bzw. mit Raumstruktur (rhomboedrische Struktur des β-Poloniums, Koordinationszahl des Schwefels gleich 6; $d = 6.6\,g/cm^3$ bei 2050 kbar). Die beiden metallischen Modifikationen werden bei 10 bzw. 17 K supraleitend.

Flüssiger Schwefel weist viele, bei keiner anderen Flüssigkeit beobachtete Eigenschaften auf, wie etwa das Studium des Erwärmens und Abkühlens von Schwefelschmelzen lehrt. Erwärmen von Schwefelschmelzen. Der monokline β-Schwefel schmilzt bei 119.6 °C (*idealer* Smp. des Schwefels) zu einer dünnen, durchsichtigen, *hellgelben* Flüssigkeit, dem so genannten **„λ-Schwefel“**. Kühlt man diese Flüssigkeit unmittelbar nach dem Schmelzen ab, so erstarrt sie wieder bei 119.6 °C und löst sich nach dem Erstarren vollständig in Kohlenstoffdisulfid auf. Aus der CS_2-Lösung kristallisiert α-Schwefel aus. Somit sind in der Lösung und damit auch in der Schmelze unveränderte S_8-Ringe enthalten ($S_\lambda = S_8$). Läßt man jedoch die Schmelze einige Stunden oberhalb des Schmelzpunktes stehen, so tritt mit ihr eine Veränderung ein, indem bis zu einem Gleichgewicht andere, in der S_8-Schmelze gelöste Schwefelmoleküle entstehen, nämlich niedermolekulare Schwefelringe S_n (**„π-Schwefel“**) mit von 8 verschiedener Ringgröße ($n = 5$ bis über 30, insbesondere 6, 7, 9, 12; vgl. Fig. 147a) sowie hochmolekulare Schwefelketten S_x (**„μ-Schwefel“**; $x =$ unter 10^2 bis 10^6). Kühlt man eine Schmelze, die längere Zeit (12 Stunden) bei 120 °C getempert wurde, ab, so erstarrt sie bei niedrigerer Temperatur konstant bei 114.5 °C (*realer* Smp. des Schwefels), weil der gebildete π- und μ-Schwefel wie ein Fremdstoff den Erstarrungspunkt des λ-Schwefels herabsetzt (der Schmelzpunkterniedrigung von ca. 5 °C entspricht ein Fremdmolekülgehalt von etwa 5 Mol-%). Schreckt man die betreffende Schmelze durch Eingießen in kaltes Wasser ab und versucht sie in Schwefelkohlenstoff zu lösen, so bleibt der aus dem λ-Schwefel entstandene Anteil an hochmolekularem μ-Schwefel als gelbes, in CS_2 unlösliches Pulver zurück.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi \rightleftarrows S_\mu$ nach der Seite der hochmolekularen S_μ-Modifikation hin (Fig. 147a). Gleichzeitig wird die oberhalb des Schmelzpunktes *strohgelbe*, leicht *bewegliche* Flüssigkeit zunehmend *dunkelrotbraun* und *zähflüssig*. Die Viskosität steigt bei 159 °C an (um etwa das Tausendfache), erreicht bei 243 °C ein Maximum und nimmt bei hohen Temperaturen wieder ziemlich rasch ab. Die Viskositätserhöhung oberhalb von 159 °C ist hierbei in erster Linie auf eine drastische Zunahme des S_μ-Gehaltes, die Viskositätserniedrigung im Bereich oberhalb von 243 °C auf eine Abnahme der mittleren Kettenlänge des μ-Schwefels zurückzuführen. Bei 400 °C ist die dunkelrotbraune Schmelze, die neben S_λ-, S_π- und S_μ-Schwefel zusätzlich in äußerst geringer Konzentration auch Schwefelmoleküle $S_{<6}$ enthält, welche u. a. die Farbe der Schmelze mitbestimmen, wieder vollkommen *dünnflüssig*, und bei 444.6 °C siedet schließlich die Flüssigkeit.

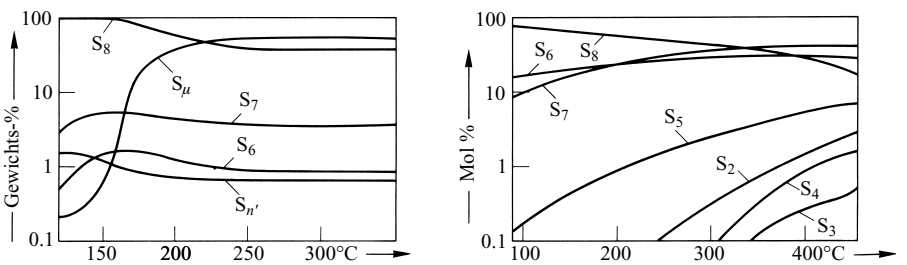


Fig. 147 Molekulare Zusammensetzung (logarithmischer Maßstab!) von (a) flüssigem Schwefel ($S_{n'} = S_\pi$ ohne S_6, S_7), (b) von gesättigtem Schwefeldampf über flüssigem Schwefel in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abkühlen von Schwefelschmelzen. Bei langsamem Abkühlen treten alle genannten Zustände des Schwefels in umgekehrter Reihenfolge auf. Kühlt man etwa flüssigen Schwefel in einem großen Tiegel ab, bis sich eine Kruste über der Schmelze gebildet hat, durchstößt die Kruste und gießt den restlichen flüssigen Schwefel aus, so findet man die Wände des Tiegels mit langen, glashellen, fast farblosen Nadeln des monoklinen β-Schwefels bedeckt. Diese werden nach Ablauf mehrerer Stunden matt und zerbrechlich, da sie unterhalb des Umwandlungspunktes zu rhombischem Schwefel zerfallen. Schreckt man dagegen die Schmelze von einer Temperatur oberhalb des Viskositätsmaximums ab, indem man sie in dünnem Strahl in kaltes Wasser gießt, so erhält man die Flüssigkeit als unterkühlte Schmelze. Die gebildete, in Pyridin lösliche, metastabile Masse ist braungelb, plastisch und zäh-elastisch und wird daher „*plastischer Schwefel*" genannt. Die Bestandteile des plastischen Schwefels (hauptsächlich λ- und μ-Schwefel, etwas π-Schwefel) lassen sich mithilfe von Schwefelkohlenstoff in CS_2-unlöslichen gelben μ- und CS_2-löslichen λ- und π-Schwefel trennen (s. unten). Die beim Ziehen des plastischen Schwefels entstehenden Fäden haben für kurze Zeit eine erhebliche Zugfestigkeit. Plastischer Schwefel erhärtet infolge Auskristallisierens des als „Weichmacher" dienenden λ-Schwefels mit der Zeit zu einem festen Gemisch von λ- und μ-Schwefel. Der nach Extraktion von λ-Schwefel mit CS_2 verbleibende μ-Schwefel wandelt sich langsam in stabileren λ-Schwefel um ($\tau_{½}$ bei 76 °C 50 h, bei 92 °C 1 h). Somit ist Schwefel die einzige anorganische Substanz, die beim Erhitzen polymerisiert und beim langsamen Abkühlen depolymerisiert. μ-Schwefel, dessen Depolymerisation durch beigemengte Stabilisatoren unterdrückt wird, kommt als „*Crystex*" in den Handel.

Der Anteil des μ-Schwefels ist in *sehr rasch* bzw. *sehr langsam* von 122 °C auf Raumtemperatur abgekühlten Schmelzen klein (um 0.2 %) in *mittelschnell* abgekühlten Schmelzen (Abkühlzeit ca. 2 h) vergleichsweise hoch (2.0–3.5 %). Dies zeigt, dass π-Schwefel auf dem Wege über μ-Schwefel in λ-Schwefel übergeht, wobei μ-Schwefel rascher entsteht als verschwindet (die Schwefelschmelzen enthalten bei 122 °C praktisch keinen μ-Schwefel, sondern neben λ- nur π-Schwefel). Für die Zusammensetzung des technisch meist über die flüssige Phase gewonnenen festen Schwefels spielt mithin die Verfestigungsdauer eine wesentlich Rolle. Wird etwa die Schmelze ab 122 °C in ca. 150 h auf 35 °C abgekühlt, so besteht das feste Schwefelprodukt aus S_8 mit Spuren S_7- und μ-Schwefel, wird sie in ca. 2 h abgekühlt, so enthält es 0.2–0.5 % S_6, 0.7–1.7 % S_7, 0.2–0.3 % S_9, 0.4–0.5 % S_{12} und 2.0–3.5 % μ-Schwefel.

Unter geeigneten Bedingungen lässt sich Schwefel für kurze Zeit *bei Raumtemperatur in flüssiger Form* halten. Gießt man nämlich gesättigte *Lösungen von Schwefel* in Aceton oder Alkohol rasch und mit nur leichtem Rühren in ein großes Wasservolumen (50 ml pro ml Lösung), so erhält man so genannte **Schwefelsole**, d. h. – genau genommen – Emulsionen winziger Schwefeltröpfchen (Durchmesser $\leq 1\,\mu m$), die nur langsam (in Tagen) kristallisieren. Schwefelsole können industrielle Anlagen (z. B. zur Schwefelgewinnung durch H_2S-Oxidation) gefährlich stören. Oxidierende Schwefelbakterien nutzen andererseits die Metastabilität der reaktiven Schwefelsole für ihren Stoffwechsel. Ihre Bildung erfolgt hierbei durch Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen (z. B. H_2S oder endständiges S-Atom in Thiosulfat SSO_3^{2-}), ihr Verbrauch u. a. durch energieliefernde Oxidation zu Sulfat SO_4^{2-} (vgl. hierzu Schwefelkreislauf, S. 547).

Gasförmiger Schwefel. Der Dampf über flüssigem Schwefel, der bei 444.6 °C (dem Siedepunkt des Schwefels) 1.013 bar erreicht, besteht zu mindestens 90 % aus S_8, S_7 sowie S_6 und nur untergeordnet aus den kleinen Molekülen S_5, S_4, S_3 und S_2 (vgl. Fig. 147). Letztere zeichnen sich durch charakteristische Farben aus:

S_5 *orangerot* S_4 *rot* S_3 *blau* S_2 *violett*

Mit steigender Temperatur bilden sich S_{2-5} aus $S_{>5}$ in temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichten in zunehmendem Maße. Bei 700 °C und 1 mbar. besteht der Schwefeldampf überwiegend aus S_2-Molekülen. Oberhalb 1800 °C beginnen auch die S_2-Moleküle in S-Atome zu dissoziieren, die dann oberhalb von 2200 °C bei Drücken $< 10^{-5}$ mbar dominieren.

Zustandsdiagramm des Schwefels. Phasenübergänge

Die Erscheinungen, dass ein *Stoff* je nach den *Zustandsbedingungen* (Temperatur, Druck) in *verschiedenen festen Zustandsformen* (**„Modifikationen"**) existiert, findet sich nicht nur beim Schwefel, sondern auch bei vielen anderen Stoffen, z. B. beim Eisen, Phosphor, Zinn, Kohlenstoff, Ammoniumnitrat, Quecksilbersulfid. Man nennt sie **„Polymorphie"**[39] und spricht von „*polymorphen Modifikationen*". Die – bereits

[39] polys (griech.) = viel; morphe (griech.) = Gestalt; Polymorphie = Vielgestaltigkeit; allos (griech.) = ein anderes; trope (griech.) = Umwandlung; Allotropie = Umwandlung in etwas anderes; enantios (griech.) = entgegengesetzt; monos (griech.) = allein.

beim Sauerstoff beobachtete – Erscheinung, dass *Elemente* zudem in *verschiedenen Molekülgrößen* existieren (z. B. S_6, S_7, S_8, S_9) bezeichnet man als **„Allotropie“**[39] und spricht von „*allotropen Modifikationen*“.

Man unterscheidet zwischen „*enantiotropen*“[39] (= wechselseitig umwandelbaren) Modifikationen (z. B. $S_\alpha \leftrightarrows S_\beta$) und „*monotropen*“[39] (= einseitig umwandelbaren) Modifikationen (z. B. $S_\gamma \rightarrow S_\alpha$ bzw. S_β). Verständlich wird dieses Verhalten aufgrund der **Dampfdruckkurven**, deren Schnittpunkte nicht nur – wie besprochen (S. 33) – den *Schmelzpunkt* eines Stoffs, sondern auch den *Umwandlungspunkt* fester Modifikationen A und B eines Stoffs unter dem eigenen Dampfdruck wiedergibt (Fig. 148a, Punkt 1). *Unterhalb* der Umwandlungstemperatur ist die Form A, *oberhalb* die Form B die beständigere, da in ersterem Falle A, in letzterem B den *geringen Dampfdruck* besitzt. Nur beim *Umwandlungspunkt* selbst können beide feste Modifikationen dauernd *nebeneinander* bestehen, da sie hier genau den *gleichen Dampfdruck* aufweisen. Schneidet nun die Dampfdruckkurve der Schmelze die Dampfdruckkurven der beiden *festen Modifikationen* A und B *oberhalb* des Umwandlungspunktes 1 (Fig. 148a), so wandelt sich beim Erwärmen der Stoff A beim Umwandlungspunkt 1 in die Modifikation B und die Modifikation B beim Schmelzpunkt 2 in die Schmelze um, da stets die Zustandsform mit dem *kleinsten Dampfdruck* (ausgezogene Kurventeile) *die* beständigste ist. Schneiden sich die Kurven dagegen *unterhalb* des Umwandlungspunktes 1 (Fig. 148b), so *schmilzt* der Stoff A beim Erwärmen am Punkt 3, *bevor* der Umwandlungspunkt 1 erreicht ist; eine Umwandlung von A in B ist daher in diesem Fall *nicht möglich*. Der Punkt 3 in Fig. 148a, der den Schmelzpunkt der bei dieser Temperatur *nicht beständigen* festen Form A darstellt, kann häufig durch *vorsichtige Unterkühlung* der Schmelze erreicht werden. Denn wenn man dafür sorgt, dass keine Kristallkeime des Stoffs B zugegen sind, so gelingt es, beim Abkühlen der Schmelze ein *Auskristallisieren* des Stoffes B beim Punkt 2 zu *vermeiden* und auf den gestrichelten (metastabilen) Teil der Dampfdruckkurve der Schmelze zu gelangen, bis beim Punkt 3 ein Auskristallisieren des Stoffs A erfolgt. In analoger Weise kann bei *monotropen* Modifikationen (Fig. 148b) durch vorsichtige Unterkühlung der Schmelze bis zum Punkt 2 der *Erstarrungspunkt* von B erreicht und so die – unter diesen Temperaturbedingungen lediglich *metastabile* – Modifikation B erhalten werden, die sich dann allerdings von selbst – mehr oder weniger schnell – in die stabile Form A umwandelt.

Die Erscheinung, dass ein in mehreren Modifikationen verschiedenen Energiegehalts existierender Stoff beim Abkühlen nicht gleich in den *energieärmsten Zustand*, sondern zunächst in eine Zustandsform *mittleren Energiegehalts* übergeht, ist ein Spezialfall einer als **„Ostwald’sche Stufenregel“** bekannten Regel: *Ein in mehreren Energiezuständen vorkommendes chemische System geht beim Entzug von Energie nicht direkt, sondern stufenweise in den energieärmsten Zustand über*. Die Ostwald’sche Stufenregel wird allerdings besser durch die „*Ostwald-Vollmer-Regel*“ ersetzt, welche besagt, dass sich zuerst die *weniger dichte* Modifikation bildet. Da die *instabilere* Form meist auch die *weniger dichte* ist, besagen beide Regeln im allgemeinen dasselbe. In Fällen aber, in denen die *instabilere* Form die *dichtere* ist (z. B. Diamant im Vergleich zum Graphit) trifft nur die Fassung von Ostwald-Vollmer zu.

Wie aus dem in Fig. 149 – vereinfacht – wiedergegebenen **Zustandsdiagramm (Phasendiagramm) des Schwefels** hervorgeht, ist die *Druck-Temperatur-Ebene* dieses Diagramms durch mehrere Kurvenzüge in vier (verschieden gerasterte) *Felder* eingeteilt, deren jedes dem Existenzbereich *einer* der vier wichtigsten *Zustandsformen* des Schwefels (rhombischer, monokliner, flüssiger, gasförmiger Schwefel) entspricht. Längs der *Kurven*, in denen je *zwei* Felder aneinander grenzen, sind je *zwei Zustandsformen* des Schwefels, in den Punkten 1, 2, 3 und 4 („*Tripelpunkte*“), in denen je *drei* Felder aneinander stoßen, je *drei Zustandsformen* des Schwefels miteinander im Gleichgewicht (Punkt 1: 95.6 °C bei 0.0038 mbar; Punkt 2: 119.6 °C bei 0.018 mbar; Punkt 3: 112.8 °C bei 0.013 mbar; Punkt 4: 154 °C bei ca. 1400 bar). Innerhalb

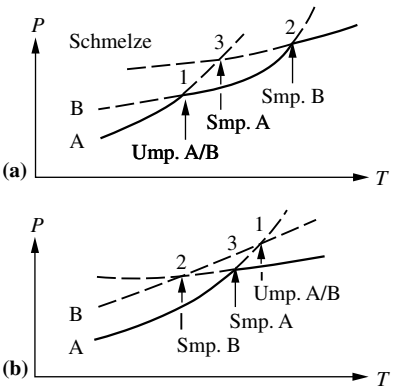


Fig. 148 Dampfdruckkurven enantiotroper (a) und monotroper (b) Modifikationen.

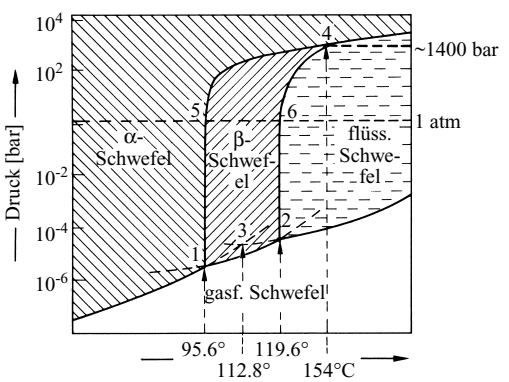


Fig. 149 Zustandsdiagramm (vereinfacht) des Schwefels (Smp. γ-Schwefel = 108.6 °C).

der *Felder* in Fig. 149 kann man Druck und Temperatur variieren, ohne den Existenzbereich der betreffenden Schwefelform zu überschreiten (*zwei Wahlfreiheiten*). Längs der *Kurven* lässt sich nur Druck bzw. Temperatur festlegen, dann ist die Temperatur bzw. der Druck durch die Kurve zwangsläufig gegeben (*eine Wahlfreiheit*). Für das Gleichgewicht zwischen 3 Formen des Schwefels (*Punkte* 1, 2, 3, 4) ist schließlich sowohl Druck wie Temperatur vorgegeben (*keine Wahlfreiheit*). Der amerikanische Physiker Josiah Willard Gibbs (1839–1903) hat 1878 die vorgenannten, auch beim Wasser (S. 37) bereits beobachteten Beziehungen für heterogene Gleichgewichtssysteme verallgemeinert und quantitativ zu einer als **„Gibbs'sches Phasengesetz"** bekannten Gleichung zusammengefasst:

$$\text{Zahl der Phasen} + \text{Zahl der Freiheitsgrade} = \text{Zahl der Bestandteile} + 2$$

(„*Phasen*" = Zustandsformen; „*Freiheitsgrade*" = Wahlfreiheiten für Druck und Temperatur; „*Bestandteile*" = phasenbildende Molekülsorten des Schwefels (im Falle des Schwefels = 1)).

Da die Kurven, welche benachbarte fest/feste oder fest/flüssige Stoffphasen trennen *sehr steil* im Druck-Temperatur-Diagramm ansteigen (Ump. 0.04 °C je Bar, Smp. 0.025 °C je Bar), liegen die Tripelpunkte 1 und 2 sehr nahe dem Umwandlungspunkt 5 bzw. Schmelzpunkt 6 des Schwefels bei 1 atm = 1.013 bar. Die Dampfdruckkurve des flüssigen Schwefels erreicht bei 444.6 °C einen Wert von 1 atm und endet bei 1040 °C (kritische Temperatur) und 118 bar (kritischer Druck).

2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Schwefel ist thermisch weniger stabil als Sauerstoff. Die *Dissoziationsenergie* der S—S-Bindung in S_8 (150 kJ/mol) ist etwa mit der in I_2 (151 kJ/mol) vergleichbar (in O_2 498 kJ/mol). Hiernach sollte bei einer Temperatur von 200 °C und 1 bar, bei welcher 4 % aller I_2-Moleküle in I-Atome gespalten sind (S. 385), $8 \times 4 = 32$ % der *cyclo*-S_8-Moleküle in Form von *catena*-S_8-Diradikalen vorliegen. Tatsächlich ist die Radikalkonzentration in Schwefelschmelzen bei 200 °C noch extrem klein, weil die zugeführte Wärmeenergie zur Umwandlung von S_8 in energiereichere S_n-Modifikation ($n \neq 8$) genutzt wird, wie ausführlich besprochen wurde (vgl. physikalische Eigenschaften). Oberhalb 1000 °C besteht der Schwefeldampf ausschließlich aus O_2-analogen S_2-Molekülen (Dissoziationsenergie O_2/S_2 gleich 498/425 kJ/mol), die dann ab 2000 °C zunehmend in S-Atome aufspalten.

Redox-Verhalten. S_8-Schwefel verbindet sich schon bei mäßig erhöhter Temperatur mit fast allen *Metallen* und *Nichtmetallen* (ausgenommen Gold, Platin, Iridium, Stickstoff, Tellur, Iod und Edelgase). Vielfach verlaufen diese *Redox-Reaktionen* des Schwefels, bei denen er meist reduziert, seltener oxidiert wird, unter großer Wärmeabgabe. So entzündet er sich z. B. beim Erhitzen an der Luft ab 250 °C und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid ($\frac{1}{8}S_8 + O_2 \rightarrow SO_2 + 297.03$ kJ). Ebenso vereinigt er sich mit Wasserstoff ($\frac{1}{8}S_8 + H_2 \rightarrow H_2S + 20.6$ kJ) bei erhöhter, mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom (z B. $\frac{2}{8}S_8 + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + 59.4$ kJ) bei Raumtemperatur. Beim Erhitzen mit Eisenfeile erfolgt Reaktion mit heftiger Wärmeentwicklung ($Fe + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow \alpha$-FeS $+ 95.12$ kJ). Kupfer verbrennt im Schwefeldampf unter Lichterscheinung ($Cu + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow CuS + 53.2$ kJ). Beim Verreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen in einem Mörser entsteht schwarzes Quecksilbersulfid ($Hg + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow HgS + 54.01$ kJ). Auch von *oxidierenden Säuren* wie Salpetersäure (Oxidation zu Schwefelsäure H_2SO_4), von wässerigen *Alkalien* (Disproportionierung zu Polysulfiden S_n^{2-} und Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ (S. 395) sowie *flüssigem Ammoniak* (Disproportionierung zu Polysulfiden S_n^{2-} und dem Anion des Schwefelimids S_7NH (S. 611) wird Schwefel angegriffen. Gegen *Wasser* und nicht oxidierende Säuren wie Salzsäure ist er demgegenüber *inert*.

Redox-Prozesse sind auch für den **Kreislauf des Schwefels** wesentlich, der in einer wechselseitigen Überführung von reduziertem in oxidierten Schwefel besteht: S(− II) ⇄ S(+ VI). So wird der in Biomasse gebundene Schwefel durch Verwesung in H_2S, durch Verbrennung in SO_2 übergeführt. Die Oxidation beider Gase führt in der Atmosphäre zu Schwefelsäure (S. 522), die mit dem sauren Regen in Böden und Meere gelangt (teils reversible Ablagerung als $CaSO_4$). Pflanzen und Mikroben reduzieren den Sulfat-Schwefel zu Schwefelwasserstoff (teils reversible Ablagerung als FeS_2) und verwenden ihn zum Aufbau ihrer Biomasse usf. Die enzymatische Reduktion von SO_4^{2-} mit H_2 (aus der Umgebung) wird von „*Schwefelbakterien*" ebenso wie die enzymatische Oxidation von H_2S mit O_2 zudem zur Energieversorgung

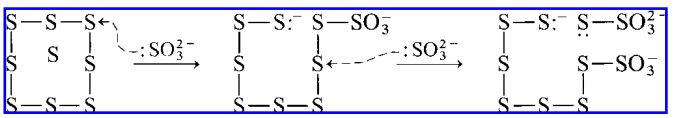
genutzt. Wichtiges Reaktionszwischenprodukt ist Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$, das teils enzymatisch zu SO_4^{2-} oxidiert oder zu H_2S reduziert, teils durch Disproportionierung in H_2S/SO_4^{2-} (Hauptreaktion) übergeführt wird. Hierbei erfolgt eine Isotopenfraktionierung in der Weise, dass gebildetes und sedimentiertes SO_4^{2-} reicher, gebildetes und sedimentiertes S^{2-} ärmer an $^{34}_{16}S$ ist. Auf die von einigen Schwefelbakterien ausgelöste Umwandlung von H_2S bzw. dem endständigen S-Atom von $S_2O_3^{2-}$ in elementaren Schwefel (vgl. Schwefelsole, S. 545) gehen wohl die gewaltigen Schwefelablagerungen (z. B. in Texas) zurück.

Besonders charakteristisch für Schwefel ist auch seine Eigenschaft, mit vielen *Verbindungen* R_nE: (R = anorganischer oder organischer Rest) gemäß

$$R_nE: + \tfrac{1}{8}S_8 \rightarrow R_nES$$

unter **Sulfurierung** zu reagieren (im speziellen Falle der Umwandlung von R_nEH in R_nESH bzw. von R_nEH in R_nESO_3H spricht man auch von „*Sulfidierung*" bzw. „*Sulfonierung*"). So lassen sich etwa Sulfit in Thiosulfat ($:SO_3^{2-} + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow SSO_3^{2-}$), Sulfid in Polysulfid ($S^{2-} + \frac{n}{8}S_8 \rightarrow S_{n+1}^{2-}$), Phosphane, Arsane bzw. Stibane R_nE: (E = P, As, Sb) in Phosphan-, Arsan- bzw. Stibansulfide R_nES, Arsenit in Thioarsenat ($:AsO_3^{3-} + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow SAsO_3^{3-}$), Cyanid in Thiocyanat ($:CN^- + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow SCN^-$) überführen (vgl. hierzu auch Umwandlung von S-Modifikationen, unten).

Mechanistisch stellen derartige Sulfurierungsreaktionen meist assoziative *nucleophile Substitutionsreaktionen* (S_N2-Reaktionen) des zu sulfurierenden Partners am S_8-Schwefel dar. Als Beispiel sei etwa die Umsetzung des Schwefels mit Sulfit zu Thiosulfat ($S_8 + 8SO_3^{2-} \rightarrow 8S_2O_3^{2-}$) herausgegriffen. Hier führt der nucleophile Angriff von Sulfit auf S_8 unter Ringöffnung zunächst zu einem Octasulfansulfonat $S_8SO_3^{2-}$, aus welchem anschließend durch nucleophilen Sulfitangriff am β-Atom der Schwefelkette Thiosulfat verdrängt wird:



(1)

In analoger Weise wird dann das gebildete Heptasulfansulfonat $S_7SO_3^{2-}$ durch nucleophilen Sulfitangriff am β-Schwefelatom in Hexasulfansulfonat $S_6SO_3^{2-}$ und dieses weiter über Penta-, Tetra-, Tri- und Disulfansulfonat schließlich in Monosulfansulfonat (= Thiosulfat) übergeführt. Insgesamt erfolgt also ein schrittweiser **Schwefelkettenabbau** nach:

$$\underset{S_8SO_3^{2-}}{\overset{S_8}{\uparrow\downarrow \pm SO_3^{2-}}} \underset{+S_2O_3^{2-};\ -SO_3^{2-}}{\overset{+SO_3^{2-};\ -S_2O_3^{2-}}{\rightleftarrows}} \underset{S_7SO_3^{2-}}{\overset{S_7}{\uparrow\downarrow \pm SO_3^{2-}}} \underset{+S_2O_3^{2-};\ -SO_3^{2-}}{\overset{+SO_3^{2-};\ -S_2O_3^{2-}}{\rightleftarrows}} \underset{S_6SO_3^{2-}}{\overset{S_6}{\uparrow\downarrow \pm SO_3^{2-}}} \underset{+5S_2O_3^{2-};\ -5SO_3^{2-}}{\overset{+5SO_3^{2-};\ -5S_2O_3^{2-}}{\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows\rightleftarrows}} SSO_3^{2-}. \qquad (2)$$

Da die Ringöffnung der nach $S_8 + 8SO_3^{2-} \rightleftarrows 8S_2O_3^{2-}$ verlaufenden Umsetzung (2) von Schwefel mit Sulfit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, stellen die – auf anderen Wegen (S. 599) zugänglichen – Polysulfansulfonate $S_nSO_3^{2-}$ nur rasch weiterreagierende, nicht isolierbare Zwischenprodukte dar.

In analoger Weise wie durch $:SO_3^{2-}$ wird S_8 auch durch andere Nucleophile wie $:S^{2-}$, $:PR_3$, $:AsR_3$, $:AsO_3^{3-}$, SbR_3, $:CN^-$ abgebaut, wobei wieder jeweils die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist. Entsprechend dem S_8-Schwefel reagieren aber auch andere Schwefelhomocyclen S_n (*n* z. B. 6, 7, 9–12) mit den erwähnten Nucleophilen :Nu gemäß $S_n + n{:}Nu \rightleftarrows nSNu$ unter Spaltung der SS-Bindungen. Wegen der erhöhten Spannung der betreffenden Schwefelringe (S. 533) erfolgt hier die Ringöffnung – und damit die gesamte Sulfurierungsreaktion – sogar rascher als im Falle von S_8.

Thiosulfat bildet sich aus S_8 und SO_3^{2-} in einer *Gleichgewichtsreaktion*. Das Gleichgewicht liegt in *alkalischer* Lösung praktisch vollständig auf der *Thiosulfatseite* (S. 596). In *saurer* Lösung lässt es sich jedoch auf die Seite des elementaren *Schwefels* verschieben, weil das gleichzeitig entstehende Sulfit-Ion unter diesen Bedingungen (pH < 7) instabil ist (S. 597) und gemäß $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O$ in Form von Schwefeldioxid laufend aus dem Gleichgewicht gezogen wird. Beim Ansäuern wässeriger Thiosulfat-Lösungen erfolgt mithin in Umkehrung von (2) ein **Schwefelkettenaufbau**, indem Thiosulfat-Ionen unter Übergang in Sulfit-Ionen Schwefelatome auf andere Thiosulfat-Ionen übertragen, deren Schwefelkette hierdurch schrittweise verlängert wird. Hat sich auf diese Weise schließlich $S_6SO_3^{2-}$, das in saurer Lösung als Hexasulfansulfonat $HS_6SO_3^-$ vorliegt, so entsteht unter Abspaltung von HSO_3^- *cyclo*-Hexaschwefel S_6 (vgl. Gleichg. (2)); eine Abspaltung von S_5 aus $HS_5SO_3^-$ unterbleibt aus Ringspannungsgründen). In

analoger Weise können die Ionen $HS_7SO_3^-$ bzw. $HS_8SO_3^-$, die sich durch weitere „Schwefelung" von $HS_6SO_3^-$ mit $S_2O_3^{2-}$ bilden, in HSO_3^- und *cyclo*-Hepta- bzw. -Octaschwefel S_7 bzw. S_8 zerfallen (2), sodass insgesamt ein Gemisch von S_6, S_7 und S_8 entsteht (Molverhältnis ca. 6 : 2 : 1). Eine Bildung von S_9 wird nicht beobachtet, weil die S_8-Eliminierung aus $HS_8SO_3^-$ so rasch erfolgt, dass dessen Weitersulfurierung zu $HS_9SO_3^-$ unterbleibt. Neben den zu S_6, S_7 und S_8 führenden Reaktionen laufen in untergeordnetem Maße auch Umsetzungen des Typus $HS_nSO_3^- + HS_mSO_3^- \rightarrow H_2S_x + {}^-O_3S{-}S_y{-}SO_3^-$ ab ($n + m = x + y$; vgl. S. 599).

Säure-Base-Verhalten.[40] Ein Beispiel für eine *Säure-Base-Reaktion* des elementaren Schwefels stellt die Umsetzung von S_8 mit $AgAl(OR)_4$ ($R = C(CF_3)_3$) zu Salzen $Ag(S_8)^+ [Al(OR)_4^-]$ und $Ag(S_8)_2^+ [Al(OR)_4^-]$ dar, in welchem S_8 hinsichtlich Ag^+ formal als *Lewis-Base* wirkt und als mehrzähniger Ligand fungiert (Fig. 150a). In analoger Weise bilden wohl *Schwefelringe* mit mehr als 8 S-Atomen derartige **Schwefelkomplexe**. Als Beispiel eines Komplexes mit einem Schwefelring, der weniger als 8 S-Atome enthält, ist in Fig. 150b das Addukt von S_7 mit Br^+ wiedergegeben (vgl. S. 568). In seiner sauerstoffanalogen diatomaren Form bildet Schwefel mit L_nM entsprechend Fig. 150f Komplexe mit doppelt „*end-on*" oder entsprechend Fig. 150 g,h mit einfach oder doppelt „*side-on*" verknüpften S_2-Gruppen (Verbindungen mit einfach end-on komplexierten Dischwefel (Fig. 150e)) sind noch unbekannt.

Da der SS-Abstand im Falle der S_2-Komplexe mit 2.0–2.1 Å im Einfachbindungsbereich liegt ($r_{S-S} \approx 2.08$; $r_{S=S} = 1.89$ Å), beschreibt man letztere Verbindungen vorteilhafter als Addukte aus L_nM^{2+} und S_2^{2-}. Dementsprechend lassen sie sich in einfacher Weise aus Komplexfragmenten und Disulfid synthetisieren. In analoger Weise entstehen Komplexe L_nMS_m (vgl. z.B. Fig. 150c,d) durch Komplexierung von Polysulfiden S_m^{2-} ($m = 3–7$, 9) und die zahlreichen Komplexe MS_n^{m-} mit „Schwefelatomen" aus $M^{(2n-m)+}$ und nS^{2-} (vgl. Polysulfane, Übergangsmetalle und Anm.[40]).

Darüber hinaus kennt man **Charge-Transfer-Komplexe** (S. 165). So kristallisiert aus Iodoform-Lösung die Verbindung $CHI_3 \cdot 3S_8$ in Nadeln aus, in welchen jedes I-Atom mit einem – formal als *Lewis-Säure* wirkenden S-Atom eines S_8-Rings verbunden ist. Weitere CI-Komplexe sind etwa: $SbI_3 \cdot 3S_8$, $SnI_4 \cdot 2S_8$.

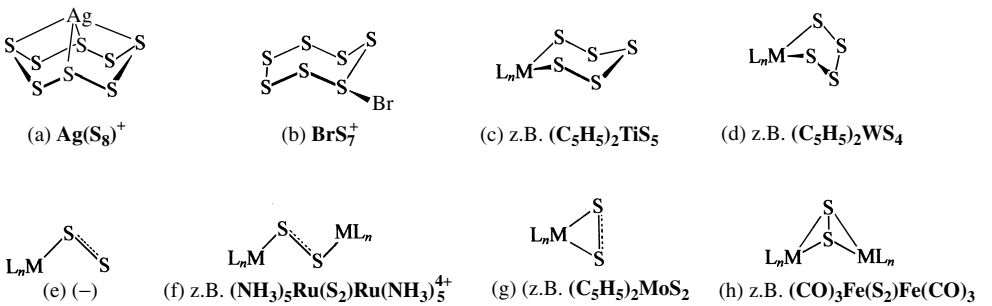


Fig. 150 Schwefelkomplexe.

[40] **Literatur.** A. Müller, E. Diemann: „*Sulfides*" sowie „*Metallothio Anions*" in Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 515–550 sowie 559–577; „*Polysulfide Complexes of Metals*", Adv. Inorg. Radiochem. **31** (1987) 89–122; A. Müller: „*Coordination Chemistry of Mo- and W-S Compounds and some Aspects of Hydrodesulfurization Catalysis*", Polyhedron **5** (1986) 323–340; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge: „*Thioanionen der Übergangsmetalle: Eigenschaften und Bedeutung für Komplexchemie und Bioanorganische Chemie*", Angew. Chem. **93** (1981) 957–977, Int. Ed. **20** (1981) 934; M. Draganjac, T.B. Rauchfuss: „*Übergangsmetallpolysulfide, Koordinationsverbindungen mit rein anorganischen Chelatliganden*", Angew. Chem. **97** (1985) 253–264, Int. Ed. **24** (1985) 742; J. Wachter: „*Synthese, Struktur und Reaktivität schwefelreicher Cyclopentadienyl Übergangsmetallkomplexe*", Angew. Chem. **101** (1989) 1645–1658, Int. Ed. **28** (1989) 1613.

Verwendung. Elementarer Schwefel (Weltjahresproduktion um 50 Megatonnen) wird hauptsächlich (85–90 %) zur Herstellung von *Schwefelsäure* und deren Folgeprodukte (s. dort), darüber hinaus zur Erzeugung anorganischer und organischer *Schwefelverbindungen* (z. B. SO_2 und Folgeprodukte (s. dort), CS_2, P_2S_5, Malerfarben wie As_2S_3, Ultramarin, Insektizide, Pharmazeutika), in der *Zündholzindustrie*, zur Herstellung von *Schwarzpulver, Feuerwerkskörpern*, zur *Bekämpfung von Schädlingen* u. a. m. verwendet. Auch kann er im *Straßenbau* genutzt werden (bis zu 50 %iger Asphaltersatz). μ-Schwefel („*Crystex*“, S. 544) findet ausgedehnte Anwendung bei der *Vulkanisation von Kautschuk* (Bildung von S-Ketten zwischen den C-Ketten des Kautschuks).

2.1.5 Schwefel-Allotrope[35,36]

Darstellung

Außer ***catena*-Polyschwefel S_μ** und ***cyclo*-Octaschwefel S_8** lassen sich aus *abgeschreckten Schwefelschmelzen* auch ***cyclo*-Heptaschwefel S_7**, ***cyclo*-Dodecaschwefel S_{12}**, ***cyclo*-Octadecaschwefel α-S_{18}** sowie ***cyclo*-Icosaschwefel S_{20}** isolieren.

Hierzu gießt man eine Schwefelschmelze in dünnem Strahl in flüssigen Stickstoff und löst das erhaltene gelbe Schwefelpulver sofort bei 25 °C in Kohlenstoffdisulfid, trennt unlöslichen μ-Schwefel ab und kühlt dann die Lösung mit Trockeneis (− 78 °C), wodurch der größte Teil des λ-Schwefels zusammen mit S_{12} auskristallisiert (S_{12} lässt sich von S_8 durch Flotation des Niederschlags in CS_2 abtrennen). Aus der CS_2-Lösung des π-Schwefels kann nach Zugabe von Glaspulver und Pentan eine plastische, orangefarbene Substanz abgeschieden werden. Hieraus erhält man durch Extraktion mit Toluol S_7 und anschließend nach Auflösen in CS_2 und Stehenlassen der Lösung bei 20 °C S_{18} und S_{20} als Niederschlag. Insgesamt können aus 400 g Schwefel auf diese Weise ca. 3 g S_7, 0.8 g S_{12}, 0.08 g α-S_{18} und 0.04 g S_{20} rein isoliert werden.

Gemische von Schwefelhomocyclen entstehen auch bei einer Reihe von chemischen Reaktionen, die wie etwa die Zersetzung von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ in salzsaurer Lösung (vgl. S. 548) oder die Umsetzung von Dichloridsulfan S_2Cl_2 (gelöst in CS_2) mit einer wässrigen KI-Lösung (vgl. S. 568) unter Schwefelbildung erfolgen:

$$Na_2S_2O_3 \xrightarrow[-\,2\,NaCl]{+\,2\,HCl} (H_2S_2O_3) \xrightarrow[-\,\text{„}H_2SO_3\text{“}]{} \tfrac{1}{n}S_n; \quad S_2Cl_2 \xrightarrow[-\,2\,KCl]{+\,2\,KI} (S_2I_2) \xrightarrow[-\,I_2]{} \tfrac{2}{n}S_n.$$

Durch Extraktion mit Chloroform $CHCl_3$ bzw. Toluol lässt sich aus den nach letzteren beiden Methoden dargestellten Schwefelgemischen leicht ***cyclo*-Hexaschwefel S_6** („*Aten'scher*“ bzw. „*Engel'scher Schwefel*“; früher auch ε-Schwefel) gewinnen.

Es existieren auch Synthesemethoden, die *gezielt zu bestimmten* allotropen Schwefelmodifikationen führen. So lassen sich etwa durch Kondensation von Polysulfanen H_2S_x mit Dichlorpolysulfanen S_yCl_2 im Molverhältnis 1 : 1 in trockener, verdünnter etherischer Lösung gemäß

$$H_2S_x + S_yCl_2 \rightarrow S_{x+y} + 2\,HCl$$

die bereits erwähnten Schwefelringe mit $n = x + y = 6, 8, 12, 18, 20$ darstellen. Anstelle von H_2S_5 oder H_2S_6 kann auch Cp_2TiS_5 ($Cp = C_5H_5$) bzw. (tmeda)ZnS_6 (tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) als Lieferant einer S_5- bzw. S_6-Schwefelkette, anstelle von S_yCl_2 auch $S_y(SCN)_2$ dienen (z. B. $Cp_2TiS_5 + S_4(SCN)_2 \rightarrow S_9 + Cp_2Ti(SCN)_2$; die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit SO_2Cl_2 führt nicht zu S_5, sondern verläuft gemäß: $2\,Cp_2TiS_5 + SO_2Cl_2 \rightarrow S_{10} + Cp_2TiCl_2 + SO_2$). Letztere Methoden ermöglichten die Gewinnung und erstmalige Isolierung von ***cyclo*-Nona-, -Deca-, -Undeca-, -Trideca-, Tetradeca- und -Pentadecaschwefel S_9, S_{10}, S_{11}, S_{13}, S_{14}, S_{15}**. Bezüglich der Bildung von ***cyclo*-Pentaschwefel S_5** und ***catena*-Tetra-** und **-Trischwefel S_4, S_3** in Schwefelschmelzen und -Dämpfen s. oben.

Die wichtigste Komponente des Schwefeldampfes oberhalb 720 °C sowie des Dampfes über Pyrit FeS_2 bei 850 °C ist **Dischwefel S_2**. Beim Abschrecken dieses Dampfes auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs erhält man *blauen* bis *schwarzen*, sich oberhalb − 80 °C zersetzenden Schwefel, der wohl u. a. auch S_2 enthält. S_2 lässt sich durch Abschrecken des Dampfes auf 20 K in Anwesenheit von inerten Gasen in den metastabilen Zustand überführen (*Matrixisolierung* von S_2). Dischwefel entsteht darüber hinaus u. a. in schwefelreichen Flammen (s. u.), bei der elektrischen Durchladung sowie Photolyse von Schwe-

Tab. 61 Einige Eigenschaften und Strukturparameter allotroper Schwefelmodifikationen (SS-Abstände im Mittel 2.04–2.08 Å; längster Abstand 1.18 Å in S_7 im Zentrum der planaren SS—SS-Baueinheit; SSS-Winkel im Mittel 103–108°).

S_n [a]	Farbe	Kristallsystem (Punktgruppe)		Smp. [°C] [b] (Stabilität) [c]	Dichte [g/cm³]	> SSSS [d] [Grad]	
S_2	*violett*	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	(instabil)	–	–	
S_3	*blau*	nicht isoliert	(C_{2v})	(instabil)	–	–	
S_4	*rot*	nicht isoliert	(C_{2v}?)	(instabil)	–	–	
S_5	(*orangerot*)	nicht isoliert	(C_s?)	(instabil)	–	–	
S_6	*orangegelb*	rhomboedrisch	(D_{3d})	ca. 100 (d)	2.21	73.8	(74)
δ-S_7	*intensiv gelb*	orthorhombisch	(C_s)	39 (h)	2.18	0.3–108.9	(76)
α-S_8	*hellgelb*	orthorhombisch	(D_{4d})	120 (∞)	2.06	98.5	(99)
α-S_9	*intensiv gelb*	monoklin	(C_2)	65 (d)	2.11	(59.7–115.6)	(93)
S_{10}	*gelb*	monoklin	(D_2)	> 80 (d)	2.10	75.4–123.7	(96)
S_{11}	*gelb*	orthorhombisch	(C_2)	74 (d)	2.08	69.0–140	(97)
S_{12}	*gelb*	orthorhombisch	(D_{3d})	148 (∞)	2.04	86.0–89.4	(88)
S_{13}	*gelb*	hexagonal	(C_2)	114 (d)	2.09	29.5–116.3	(85)
S_{14}	*tiefgelb*	triklin	(C_s)	117 (d)	2.04	72.5–107.1	(93)
S_{15}	*zitronengelb*	?	(?)	(h)	–	(30–140)	(85)
α-S_{18}	*intensiv gelb*	orthorhombisch	(C_{2h})	126 (∞)	2.09	79.5–89.0	(84)
β-S_{18}	*gelb*	monoklin	(C_i)	(∞)	–	66.5–87.8	(80)
S_{20}	*hellgelb*	orthorhombisch	(D_4)	121 (∞)	2.02	66.3–89.9	(84)
S_μ	*gelb*	monoklin	–		2.01	85.3	(85)

a) Es existieren von den *allotropen* Schwefelmodifikationen S_7, S_8, S_9 und S_{18} *polymorphe* Modifikationen: α-, β-, γ-, δ-S_7; α-, β-, γ-S_8; α-, β-S_9; α-, β-S_{18}. Die polymorphen Modifikationen von S_7, S_8 und S_9 enthalten gleich-konformierte, die Modifikationen von S_{18} jeweils ungleich-konformierte Schwefelringe. – **b)** Unter Zersetzung. Die unter 115°C schmelzenden Modifikationen S_6, S_7, S_9, S_{10}, S_{11} zersetzen sich unter Bildung einer S_μ-haltigen viskosen Schmelze und werden bei 115°C in die normale dünnflüssige Schwefelschmelze übergeführt, die höher schmelzenden Modifikationen gehen direkt in die normale dünnflüssige Schmelze über (Zusammensetzung entsprechend Smp.; z. B. 95% S_8, 5% S_n bei 120°C). – **c)** Zeitdauer, während der die Modifikation bei 20°C unzersetzt haltbar ist (h = Stunden; d = Tage; ∞ = sehr lange). Stabilitätsreihenfolge: $S_8 > S_{12,18,20} > S_{6,9,10,11,13,15} > S_7$. CS_2 wirkt stabilisierend auf S_n (z. B. ist S_6 in CS_2 bei 20°C recht stabil). – **d)** Diederwinkel z. B. in S_7 0.3°, 84°, 108°, 75° und in S_{10} 77°, 123°.

felverbindungen wie H_2S, S_2Cl_2, S_2Br_2, COS, CS_2 und thermolytisch nach RSe—SS—SeR → RSe-SeR + S_2 (RR = —$CH_2CMe_2CH_2$—) bei 100°C in Chlorbenzol als *kurzlebige Reaktionszwischenstufe*. In letzterem Falle bildet sich *Singulett-Dischwefel* $^1S_2$ (s. u.) der sich wie Singulett-Sauerstoff $^1O_2$ durch Cycloadditionsreaktionen nachweisen lässt und unter Energieabgabe in – seinerseits polymerisierenden – *Triplett-Dischwefel* $^3S_2$ übergeht. $^1S_2(^1\Delta_g)$ ist um 60 kJ/mol ≙ 5000 cm^{-1} energiereicher als $^3S_2(^3\Sigma_g^-)$. Weitere S_2-Zustände sind wie im Falle von O_2 (S. 510): $^1\Sigma_g^+$ (+ 108 kJ/mol ≙ 9000 cm^{-1}), $^3\Sigma_u^+$ (+ 269 kJ/mol ≙ 22500 cm^{-1}), $^3\Sigma_u^-$ (+ 379 kJ/mol ≙ 31690 cm^{-1}); Ursache für die violette Farbe von S_2). Der auf S_2 zurückgehende Triplett-Triplett-Übergang $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ wird beim Verbrennen von Schwefelverbindungen in einer reduzierenden Flamme als Emissionsbande beobachtet und zur quantitativen Gehaltsbestimmung von gebundenem Schwefel genutzt. – Die höchsten Konzentrationen (ca. 20%) an **Trischwefel S_3** bzw. **Tetraschwefel S_4** liegen im Schwefeldampf bei 10 mbar/400°C bzw. 20 mbar/450°C vor. – **Atomarer Schwefel** entsteht im *Triplett-Grundzustand* (^3P) durch Hg-photosensibilisierte Bestrahlung (253.7 nm) von COS und durch Photolyse (< 210 nm) von CS_2 oder Ethylensulfid, im *angeregten Singulett-Zustand* ($^3P + 110.52$ kJ → ^1D) durch Photolyse (210–230 nm) von COS oder PSF_3. Singulett-Schwefel reagiert mit Paraffinen und anderen Elementwasserstoffen unter *Einschiebung* in EH-Bindungen, mit Olefinen unter *Addition*.

In Tab. 61 sind einige Kenndaten der *orangefarbenen* bis *hellgelben*, mehr oder minder thermolyse- und lichtempfindlichen, allotropen Schwefelmodifikationen S_n (n = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 20, ∞) zusammengestellt. Vgl. hierzu auch das auf S. 543 Besprochene sowie Tafel III.

Strukturen

Konformation und Geometrie. Analog **S_8** (gewellter Achtring, „*Kronenform*“, vgl. Fig. 151) hat **S_6** die Gestalt eines gewellten Rings („*Sesselform*“, vgl. Fig. 151). Die kompakte Anordnung der S-Atome (sehr

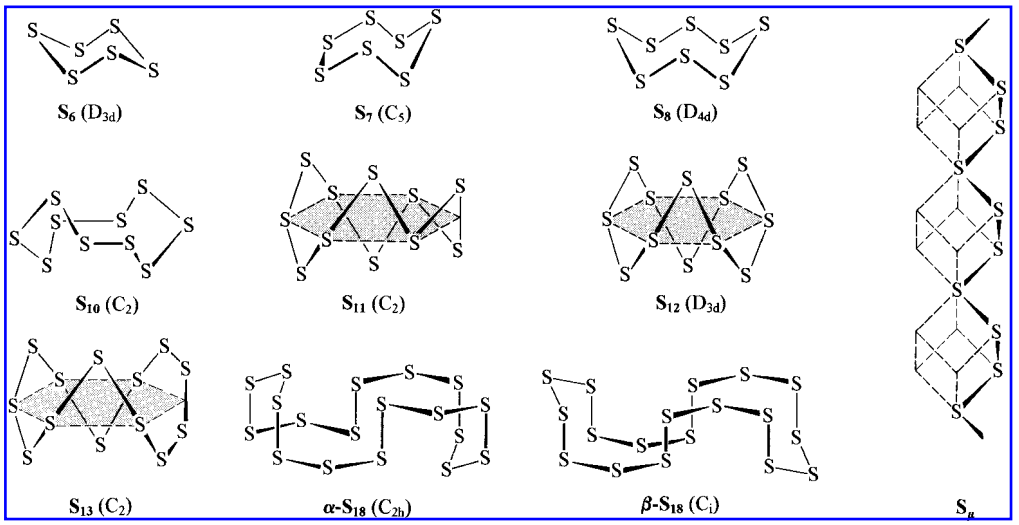


Fig. 151 Strukturen einiger Schwefelmoleküle (in Klammern jeweilige Symmetrie).

kleines Loch in der Ringmitte) hat dabei zur Folge, dass kristallines S_6 die *dichteste* aller bisher isolierten Schwefelmodifikationen ist und deshalb unter Druck aus festem S_8 entsteht (s. oben). $\mathbf{S_7}$ („*Sesselform*") lässt sich strukturell aus S_8 herleiten, indem man ein S_8-Schwefelatom entfernt und die ungesättigten Schwefelenden miteinander verbindet. Letztere *Bindung* (links in der S_7-Struktur der Fig. 151) ist ungewöhnlich *lang* (2.18 Å; s. unten). Die sich an diese Bindung des S_7-Moleküls anschließenden Bindungen sind alternierend kurz (ca. 2.00 Å), lang (ca. 2.10 Å) und wieder kurz (ca. 2.04 Å). Im Falle des gewelltringförmigen Moleküls $\mathbf{S_{12}}$ sind 6 der 12 Schwefelatome an den Ecken eines planaren, gleichseitigen Sechsecks angeordnet und jeweils über ein Schwefelatom (abwechselnd oberhalb und unterhalb der Sechsringebene liegend) miteinander verknüpft (Fig. 151). Im $\mathbf{S_{10}}$ liegen ebenfalls 6 Schwefelatome in einer Ebene. Zwei gegenüberliegende Paare benachbarter Schwefelatome sind dabei direkt miteinander verknüpft, während die restlichen Paare über jeweils ein Schwefelatom (abwechselnd ober- und unterhalb der Sechsringebene liegend) miteinander verbunden sind (Fig. 151). $\mathbf{S_9}$ resultiert aus dem S_{10}-Molekül durch Eliminierung eines S-Atoms (aus dem in Fig. 151 waagrecht angeordneten S_2-Gruppen), $\mathbf{S_{11}}$ aus dem S_{12}-Molekül durch Ersatz einer S_3-Gruppe (rechte äußere Gruppe in Fig. 151), $\mathbf{S_{13}}$ durch Ersatz eines S-Atoms (rechtes äußeres Atom in Fig. 151) durch eine S_2-Gruppe, $\mathbf{S_{14}}$ durch Insertion einer S_2-Gruppe in eine der S—S-Bindungen. Unter den Schwefelringen existiert nur $\mathbf{S_{18}}$ in zwei *unterschiedlichen Konformationen* (Fig. 151). Das symmetrischere α-S_{18} (C_{2h}-Symmetrie) besteht formal aus zwei miteinander verknüpften, von S_{12} abgeleiteten S_9-Fragmenten (Herausnahme des rechten äußeren und der beiden vorausgehenden S-Atome aus S_{12} in Fig. 151). Weniger symmetrisches β-S_{18} (C_i) unterscheidet sich von α-S_{18} u. a. dadurch, dass die äußere S_3-Gruppe der linken und rechten Molekülseite in Fig. 151 nicht endo/endo-, sondern exo/exo-konformiert ist. $\mathbf{S_{20}}$ bildet einen großen gewellten Ring, wobei die wenig kompakte Anordnung der S-Atome (größeres Loch in der Ringmitte) dazu führt, dass kristallines S_{20} die am *wenigsten dichte* aller bisher isolierten Schwefelmodifikationen ist. Im Unterschied zu den besprochenen S-Molekülen besitzt $\mathbf{S_\infty} = S_\mu$ keinen ring-, sondern einen *kettenförmigen* Bau. Und zwar enthalten die beim Ziehen des plastischen S-Schwefels entstehenden Fäden (S. 545) schraubenförmig angeordnete Ketten von Schwefelatomen (Fig. 151), wobei genau 10 S-Atome auf drei Cyclen der Helix (griech. von Spirale) entfallen (die Helix lässt sich näherungsweise aus eckenverknüpften Würfeln in der in Fig. 151, rechte Seite, zum Ausdruck gebrachten Weise ableiten). Es liegen enantiomere rechts- und linksgängige, unterschiedlich angeordnete Schwefelspiralen parallel nebeneinander (man kennt drei verschiedene S_μ-Phasen). Die bei S_μ zu beobachtende Erscheinung der *Chiralität* beobachtet man auch bei den Schwefelringen S_{10}, S_{11}, S_{13} und S_{20}, denen – anders als den übrigen S_n-Ringen – keine Drehspiegelachsen zukommen (S. 182; in den Kristallen liegen wiederum jeweils beide Enantiomere zu gleichen Teilen vor). Das nur in der Gasphase und Lösung existierende Molekül $\mathbf{S_5}$ ist wohl wie S_8, S_7 und S_6 *ringförmig* gebaut. $\mathbf{S_4}$ und $\mathbf{S_3}$ kommen demgegenüber *kettenförmige* Strukturen zu (gewinkelte S═S···S═S-Kette wie in S_2O_2, O_4; gewinkelte S···S···S-Kette wie in O_3, SO_2, S_2O; vgl. S. 571). Das Molekül $\mathbf{S_2}$ ist im Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$-Zustand) wie molekularer Sauerstoff (vgl. S. 510) als einzige der Schwefelmodifikationen *paramagnetisch* (diradikalischer „*Triplett-Dischwefel*"; SS-Dissoziationsenergie

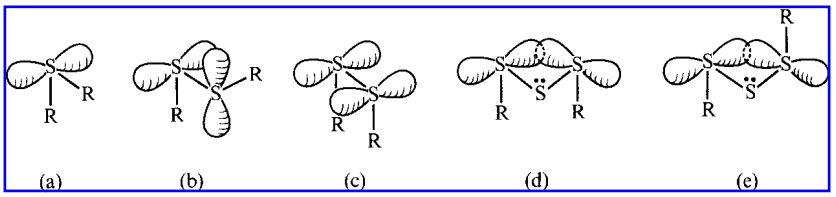


Fig. 152 Veranschaulichung der Konformation von Verbindungen R_2S_n mit Schwefelketten. (Übersichtlichkeitshalber wurde das weitere, in einem s-Atomorbital jedes Schwefelatoms lokalisierte freie Elektronenpaar nicht berücksichtigt.)

425.01 kJ/mol; gefunden für SS-Einfachbindung: ca. 150 kJ/mol; SS-Abstand 1.887 Å; bzgl. „*Singulett-Dischwefel*" s. oben).

Bindungswinkel und Ringspannung. Wie auf S. 365 besprochen wurde, verwendet der mit zwei einfach gebundenen Resten R verknüpfte Schwefel in „*Monosulfanen*" RSR p-Atomorbitale für die chemischen Bindungen (vgl. Fig. 152a; ∢ HSH in $H_2S = 92.3°$, in Me_2S 99°). „*Disulfane*" RSSR bevorzugen die in Fig. 152b veranschaulichte Konformation mit einem Diederwinkel von etwa 90° (so genannte „*gauche*"-Konformation, vgl. S. 679), in welcher die Abstoßung der in p-Atomorbitalen untergebrachten freien Elektronenpaare der benachbarten Schwefelatome weit geringer ist als etwa in der in Fig. 152c wiedergegebenen „*cis*"-Konformation (Diederwinkel 0°; analoges gilt für die „*trans*"-Konformation mit einem Diederwinkel von 180°; in letzterem Falle weisen die SR-Bindungen in entgegengesetzte Richtungen). Im Falle von HSSH beträgt der Diederwinkel etwa 90.3° (∢ SSH = 97.9°), im Falle von H_3CSSCH_3 84° (∢ SSC = 103°[67]). In „*Trisulfanen*" RSSSR sind die Konformationen Fig. 152d („*cis*"-*Anordnung*) sowie 152e („*trans*"-*Anordnung*; es existiert ein Spiegelbildisomeres) energetisch begünstigt. Die Abstoßung der in p-Atomorbitalen lokalisierten freien Elektronenpaare der äußeren Schwefelatome der S_3-Kette führt hierbei zu einer Aufweitung des SSS-Winkels sowie zu einer Verdrillung des SSSR-Diederwinkels zu kleineren bzw. größeren Werten. Stellt R eine *Schwefelkette* dar, so ergibt sich ein optimaler **SSS-Winkel** von ca. 106° und ein optimaler **SSSS-Diederwinkel** um ca. 85° bzw. ca. 100°. In derartigen Schwefelketten bzw. -ringen kann die Anordnung der Schwefelatome entweder entsprechend Fig. 152d *all-cis* (z. B. S_6, S_7, S_8) oder entsprechend Fig. 152e *all-trans* (z. B. S_μ) oder entsprechend Fig. 152d–e teils *cis*, teils *trans* sein (z. B. S_{10}, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{14}, S_{18}, S_{20}).

Dabei wächst in *Schwefelringen* mit zunehmender Abweichung des SSS-Bindungs- sowie des SSSS-Diederwinkels vom optimalen Wert (s. oben) deren **Spannung**. Gemäß Tab. 61 stellen somit S_6, S_7, S_{10}, S_{11} und S_{13} gespannte Schwefelringe dar (aus Spannungsgründen ist bei Schwefel der S_8-Ring stabiler als der S_6-Ring, bei Kohlenstoff umgekehrt der C_6-Ring stabiler als der C_8-Ring). Eine weit höhere Ringspannung als für S_6 ist für das S_5-Molekül zu erwarten, das – wohl aus diesem Grunde – trotz vieler Versuche bisher nicht in Substanz isoliert werden konnte. Auch liegt S_6 in der *Sesselkonformation* und S_{10} in der in Fig. 151 wiedergegebenen Anordnung vor, da S_6 in der *Bootkonformation* (C_{2v}-Symmetrie) und S_{10} in der symmetrischen Kronenkonformation (D_{5d}) gespanntere Ringformen darstellen (weniger optimale SSSS-Torsionswinkel). Die (ausschließliche) *Verkleinerung* eines optimalen SSSS-Diederwinkels auf 0° durch Drehen um die mittlere SS-Bindung (vgl. Fig. 152b und c; R = Schwefelkette) erfordert nur ca. 20 kJ/mol. Noch kleiner ist der Betrag für die *Vergrößerung* des optimalen Torsionswinkels auf 180°. Demgemäß ist etwa S_7 kein starres, sondern ein flexibles Molekül. Wesentlich weniger flexibel sind S_6 und S_8, weil bei S_6 die „*Torsions-Pseudorotation*" mit einer zusätzlich energieverbrauchenden Änderung der SSS-Bindungswinkel in Richtung weniger optimaler Werte verbunden ist (die Barriere für den Übergang von sesselkonformiertem S_6 in 16 kJ/mol energiereicheres bootkonformiertes S_6 beträgt 90 kJ/mol) und bei S_8 zwei Diederwinkel nahezu gleichzeitig den Wert von 0° durchlaufen.

Bindungsabstand und Dissoziationsenergie. Im Zuge der Verkleinerung oder Vergrößerung des optimalen SSSS-Diederwinkels wächst der **SS-Bindungsabstand** z. B. im Falle der linken äußeren Bindung von S_7 in Fig. 151 auf 2.18 Å. Zugleich verkleinern sich die benachbarten SS-Bindungen von S_7 bis unter 2.00 Å, während sich die übernächsten SS-Bindungen wiederum verlängern usf. Ganz allgemein beobachtet man in gespannten Schwefelringen *alternierende* Bindungslängen und – als Folge hiervon – alternierende Bindungsdissoziationsenergien. Die **Dissoziationsenergie** von SS-Einfachbindungen in RS—SR beträgt etwa 270 kJ/mol (z. B. HS—SH: 272 kJ/mol). Unter allen homonuklearen Einfachbindungen ist die S—S-Bindung nach der H—H- und C—C-Bindung somit die *drittstärkste*. Für S_n-Ringe liegt die SS-Dissoziationsenergie beachtlich unterhalb dieses Werts von 270 kJ/mol, nämlich bei ca. 150 kJ/mol, da die ungesättigten radikalischen Endschwefelatome eines gespaltenen S-Rings durch die freien Elektronenpaare des benachbarten Schwefelatoms mesomer stabilisiert werden. Aus dem gleichen Grunde beträgt etwa die Dissoziationsenergie von $CH_3SS\text{-}SSCH_3$ nur 151 kJ/mol.

Die Enthalpie ΔH_f für die Bildung der gasförmigen Moleküle $S_n(g)$ aus festem rhombischen α-Schwefel $S_8(f)$ oder gasförmigem Schwefel $S_8(g)$ haben folgende Werte:

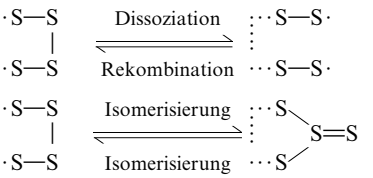
S_n	S_8	S_7	S_6	S_5	S_4	S_3	S_2	S	
$\Delta H_f(S_8(f) \rightarrow S_n(g))$	106	114	103	124	137	133	128.5	278.99	kJ/mol S_n
$(S_8(g) \rightarrow S_n(g))$	0	21	24	58	84	93	102	265	kJ/mol S_n

Ersichtlicherweise ist mithin die Reaktion $4\,S_2(g) \rightarrow S_8(g)$ ($\Delta H = -408$ kJ) stark exotherm, während die analoge (hypothetische) Reaktion $4\,O_2 \rightarrow O_8$ (ΔH ca. $+888$ kJ) eine stark endotherme Umsetzung darstellt. Bei der Überführung einer Doppelbindung X═X in zwei Einfachbindungen —X—X— ist mit anderen Worten im Falle des Sauerstoffs (X = O) Energie aufzuwenden, während im Falle des Schwefels (X = S) dabei Energie gewonnen wird. Die Formeln der unter Normalbedingungen stabilen Modifikationen des Sauerstoffs und Schwefels lauten deshalb O_2 und S_8.

Mechanistische Aspekte der S_n-Modifikationsumwandlungen

Einen Sonderfall der Sulfurierung und Desulfurierung stellt die *gegenseitige Umwandlung von Schwefelmodifikationen* dar. Die *Schwefelring-Verkleinerung* oder *-Vergrößerung* ist ein wichtiger Vorgang in Schwefelschmelzen und erwärmten Schwefellösungen ($m \lessgtr n$): $m\,S_n \rightleftarrows n\,S_m$.

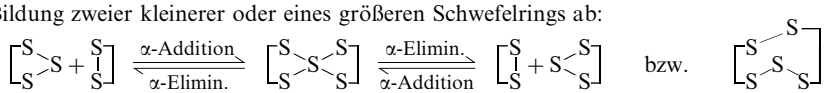
Analog verändern sich viele Verbindungen RS_nR (R = anorganischer oder organischer Rest) bei erhöhter Temperatur unter *Schwefelketten-Verkürzung* oder *-Verlängerung*. Die Umwandlungen könnten über *monomolekulare Ringspaltungen* bzw. *-isomerisierungen* mit sich anschließenden intra- oder intermolekularen Radikalsubstitutionen bzw. intermolekularen Übertragungen von S-Atomen oder S═S-Molekülen ablaufen (bezüglich der Bildung von S_2 aus RSeSSSeR vgl. allotrope S-Modifikationen, oben):



$$\cdot S_n^{\cdot} + S_n \rightleftarrows \cdot S_{2n}^{\cdot} \rightleftarrows S_m + \cdot S_{2n-m}^{\cdot}$$

$$S_m{=}S + S_n \rightleftarrows S_m + S{=}S_n \quad \text{bzw.} \quad S_{m-1} + S{=}S_{n+1}$$

Beide Vorgänge erfolgen als stark endotherme Reaktionen (E_a des ersten Reaktionsschritts um 150 kJ/mol) wohl erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen (tatsächlich konnte in flüssigem Schwefel bei 170 °C noch kein Schwefelradikal nachgewiesen werden). Die bei 150 °C und darunter erfolgenden Umlagerungen[73] wickeln sich möglicherweise auf dem Wege einer α-*Addition* unter *Ringdimerisierung* mit sich anschließender α-*Eliminierung* des intermediär gebildeten „hypervalenten" Spirosystems unter Bildung zweier kleinerer oder eines größeren Schwefelrings ab:



Mit letzterem Mechanismus ließe sich der Befund, dass man statt des gespannten Moleküls S_5 immer S_{10} erhält, zwanglos erklären. Entsprechendes gilt für den leicht erfolgenden Übergang von S_7 in S_6 und S_8 (Lösungen von S_8 bzw. S_7 bzw. S_6 in CS_2 liefern bei 150 °C ein Gleichgewichtsgemisch der drei Schwefelmodifikationen; $\tau_{½} = 64$ min für S_8, 31 min für S_7). Darüber hinaus könnten auch in Spuren als Verunreinigung anwesende Nucleophile die Ringveränderungen katalysieren, z. B.:

$$Nu^- + S_7 + S_7 \rightleftharpoons Nu\text{-}S_7^- + S_7 \rightleftharpoons Nu\text{-}S_{14}^- \rightleftharpoons Nu\text{-}S_6^- + S_8 \rightleftharpoons Nu^- + S_6 + S_8\,.$$

2.1.6 Schwefel-Ionen, Sulfide[41]

Schwefel-Kationen

Vereinigt man Schwefel mit SO_3-haltiger Schwefelsäure (Oleum), so erhält man in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Molverhältnis $SO_3 : H_2SO_4$, Umsetzungsdauer) *rote*, *gelbe* bzw. *blaue* Lö-

[41] **Literatur.** R.J. Gillespie, J. Passmore: „*Homopolyatomic Cations of the Elements*", Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 48–87; R.J. Gillespie: „*Ring, Cage and Cluster Compounds of the Main Group Elements*", Chem. Soc. Rev. **8** (1979) 315–352; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H.O.B. Jenkins, H.K. Roobottom: „*Recent Advances in the understanding of the syntheses, structure, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of Groups 16 and 17*", Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 397–481; D. Reinen, G.-G. Lindner: „*The nature of the chalcogen colour centres in Ultramarine-type solids*", Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 75–84.

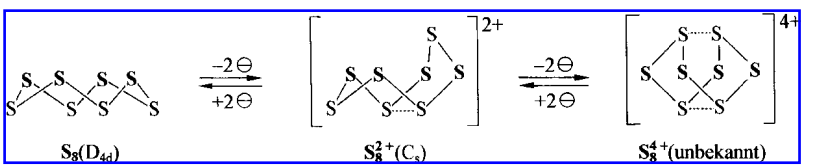
sungen. Die Farbe geht nach Untersuchungen von R. J. Gillespie auf das *rote* **Nonadecaschwefel-Dikation** $\mathbf{S_{19}^{2+}}$, das *blaue* **Octaschwefel-Dikation** $\mathbf{S_8^{2+}}$ sowie das *blaßgelbe* **Tetraschwefel-Dikation** $\mathbf{S_4^{2+}}$ zurück (bzgl. der *blauen* Farbe sowie der Anwesenheit von $\mathbf{S_6^{2+}}$ sowie $\mathbf{S_n^+}$ ($n = 4$–7) in Lösung s. unten). In 5%igem Oleum entsteht hauptsächlich S_{19}^{2+}, in 10–15%igem S_{19}^{2+} und S_8^{2+}, in 45–65%igem S_8^{2+} und S_4^{2+}. In SO_3-freier konz. H_2SO_4 löst sich Schwefel beim Erwärmen in molekularer Form. Die durch Oxidation von Schwefel mit *Schwefeltrioxid* ($2SO_3 + 2\ominus \rightarrow SO_2 + SO_4^{2-}$) gebildeten Schwefel-Kationen S_n^{2+} sind in Oleum (ähnlich wie Iod-Kationen, S. 443) nicht stabil und werden langsam zu SO_2 weiter oxidiert. Das *blaue*, durch Reaktion von Schwefel und SO_3 erhältliche und früher als „*Dischwefeltrioxid*" S_2O_3 angesehene Produkt ist offenbar ein Gemisch u. a. von $S_8^{2+}\ 2HS_3O_{10}^-$ und $S_4^{2+}S_4O_{13}^{2-}$.

Auch bei der Oxidation von Schwefel mit *Peroxodisulfuryldifluorid* $S_2O_6F_2$ ($S_2O_6F_2 + 2\ominus \rightarrow 2SO_3F^-$) in Fluoroschwefelsäure HSO_3F bzw. in flüssigem Schwefeldioxid SO_2 entstehen die Schwefel-Kationen S_{19}^{2+}, S_8^{2+}, bzw. S_4^{2+}:

$$\tfrac{19}{8}S_8 \xrightarrow{+S_2O_6F_2} \underset{rot}{S_{19}^{2+}}[SO_3F^-]_2; \qquad S_8 \xrightarrow{+S_2O_6F_2} \underset{blau}{S_8^{2+}}[SO_3F^-]_2; \qquad \tfrac{1}{2}S_8 \xrightarrow{+S_2O_6F_2} \underset{blassgelb}{S_4^{2+}}[SO_3F^-]_2.$$

Die Kationen zersetzen sich in der Lösung langsam (wohl als Folge einer Reaktion mit SO_3F^-; vgl. $I_2^+SO_3F^-$, S. 444) u. a. unter Schwefelausscheidung. Schließlich lässt sich Schwefel durch *Arsenpentafluorid* AsF_5 bzw. *Antimonpentafluorid* SbF_5 in flüssigem Fluorwasserstoff bzw. Schwefeldioxid zu den Kationen S_{19}^{2+} bzw. S_8^{2+} und durch Antimonpentafluorid bei 140 °C zum Kation S_4^{2+} oxidieren ($3AsF_5 + 2\ominus \rightarrow AsF_3 + 2AsF_6^-$; $5SbF_5 + 2\ominus \rightarrow SbF_3 + 2Sb_2F_{11}^-$). Die Salze $S_{19}(AsF_6)_2$, $S_{19}(SbF_6)_2$, $S_8(Sb_2F_{11})_2$ und $S_4(SbF_6)_2$ können nach Abtrennung von HF bzw. SO_2 in Form *roter*, *tiefblauer* bzw. *blaßgelber*, bei Raumtemperatur stabiler mit EF_3, HF bzw. SO_2 solvatisierten Kristalle isoliert werden.

Feste Phase. Im $\mathbf{S_{19}^{2+}}$-Kation sind zwei gewellte S_7-Ringe teils in Sessel-, teils in Bootkonformation über eine gewinkelte S_5-Schwefelkette miteinander verbunden: S_7—S—S—S—S—S—S_7^{2+}. Die beiden dreibindigen Schwefelatome (Verknüpfungsstellen von Schwefelring und -kette) tragen die positiven Ladungen. Das $\mathbf{S_8^{2+}}$-Kation ist analog S_8 ringförmig gebaut, wobei die positiven Ladungen über den S_8-Ring delokalisiert sind. Allerdings ändert sich die Ringkonformation im Zuge der Oxidation von S_8 zu S_8^{2+} dadurch, dass ein Schwefelatom von der *exo*- in die *endo*-Stellung umklappt (C_{2v}-Symmetrie):



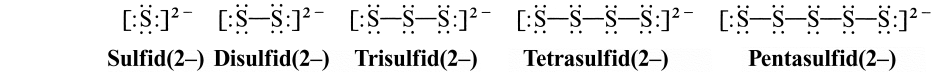
Der S_8^{2+}-Ring weist einen vergleichsweise kurzen transannularen Schwefel/Schwefel-Abstand von 2.832 Å auf, der für eine schwache SS-Wechselwirkung spricht (SS-Einfachbindungsabstand 2.08 Å; SS-van-der-Waals-Abstand ca. 3.7 Å; auch die beiden anderen transanularen SS-Abstände sind mit ca. 2.98 Å noch verhältnismäßig klein). Das Dikation S_8^{2+} nimmt strukturell eine Mittelstellung zwischen der Struktur des neutralen Schwefels S_8 und der Struktur des mit dem Tetrakation S_8^{4+} isovalenzelektronischen Schwefelnitrids S_4N_4 ein, das sich von der S_8-Kronenform durch *exo*/*endo*-Umwandlung zweier gegenüberliegender S-Atome ableitet (Ersatz der fettgedruckten S-Atome durch N-Atome). Tatsächlich existiert S_8^{4+} nur „depolymerisiert" in Form des $\mathbf{S_4^{2+}}$-Kations, das quadratisch-planar mit kurzen SS-Bindungen von 1.98 Å gebaut ist (D_{4h}-Symmetrie; 6π Aromat; das mit S_4^{2+} isovalenzelektronische S_2N_2 neigt umgekehrt zur Dimerisation zu S_4N_4). S_4^{2+} stellt das dem O_2^+ beim Schwefel entsprechende Kation dar. Ein Salz mit dem in Lösung existierenden $\mathbf{S_6^{2+}}$-Kation ließ sich bisher nicht gewinnen (s. unten).

Lösungsphase. Löst man die Kationen S_{19}^{2+}, S_8^{2+} oder S_4^{2+} (in letzterem Falle in Anwesenheit von Hal_2 in Spuren), so entstehen – und zwar mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels (HF, H_2SO_4, HSO_3F > fl. SO_2, SO_2ClF) in wachsendem Ausmaße – **Radikalkationen** $\mathbf{S_n^+}$ ($n = 5-7$) und das **Dikation** $\mathbf{S_6^{2+}}$, z. B.: $2S_8^{2+} \leftrightarrows S_6^{2+} + 2S_5^+$ (Hauptgleichgewicht) bzw. $3S_8^{2+} \leftrightarrows 2S_6^{2+} + S_5^+ + S_7^+$ bzw. $3S_8^{2+} \leftrightarrows 2S_6^{2+} + 2S_6^+$ (die Oxidation von S_8^{2+} zu S_4^{2+} erfolgt wohl auf dem Wege über S_4^+). Das Gleichgewicht $2S_8^{2+} \leftrightarrows S_6^{2+} + 2S_5^+$ liegt in SO_2-Lösungen des S_8^{2+}-Kations praktisch vollständig auf der rechten Seite, während sich das in Lösung rechts liegende Gleichgewicht $S_8^{2+}(solv.) + S_4^{2+}(solv.) \leftrightarrows 2S_6^{2+}(solv.)$ im Zuge des Auskristallisierens von Salzen mit den betreffenden solvatisierten Kationen nach links verschiebt. Nach ab-initio Berechnungen bilden die betreffenden Kationen S_n-Ringe mit halbsesselförmigem (S_5^+; C_s-Symmetrie), sesselförmigem (S_6^+, S_6^{2+}; D_{3d}-Symmetrie) bzw. gewelltem Bau (S_7^+; C_2-Symmetrie). Das fast planare Dikation S_6^{2+} (10π Aromat; SS-Abstand ca. 2.03 Å) ist wohl für die *intensive blaue* Farbe der S_8^{2+}-Lösungen verantwortlich ($\pi^* \rightarrow \pi^*$-Übergang; $\lambda_{max} = 585$ nm).

Gasphase. Durch Elektronenstoß lässt sich gasförmiger Schwefel im Massenspektrometer in *Radikalkationen* S_n^+ ($n = 2$–8) überführen. S_2^+ weist einen kurzen, für eine 2.5fache Bindung sprechenden SS-Abstand auf (1.825 Å; vgl. homologes O_2^+), S_3^+ bildet eine gewinkelte Kette (SS-Abstand 1.911 Å; SSS-Winkel 101.4°), die Kationen S_4^+ bis S_8^+ sind ringförmig gebaut. Dikationen S_n^{2+} zerfallen in der Gasphase als Folge der Abstoßung der zwei positiven Ladungen in einfach-geladene Radikalkationen („Coulomb-Explosion").

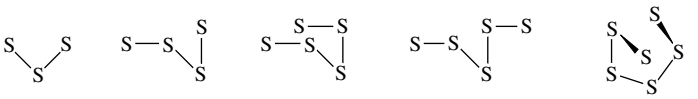
Schwefel-Anionen. Sulfide

Analog Sauerstoff bildet auch Schwefel ein *farbloses Anion* $\mathbf{S^{2-}}$ (**Monosulfid(2−)** oder kurz **Sulfid**). Es liegt in den aus den Elementen in flüssigem Ammoniak leicht erhältlichen Alkalimetallsulfiden M_2S bzw. schwereren Erdalkalimetallsulfiden MS vor (vgl. S. 559; andere Metallsulfide weisen mehr oder minder große MS-Kovalenzanteile auf). Darüber hinaus existieren eine Reihe *hell-* bis *dunkelgelber Dianionen* $\mathbf{S_n^{2-}}$ (**Polysulfide(2−)** mit $n = 2, 3, 4, 5, 6$ usw.), die sich von Sulfid durch Anlagerung weiterer Schwefelatome an freie Sulfidelektronenpaare ableiten:



Sulfid(2–) **Disulfid(2–)** **Trisulfid(2–)** **Tetrasulfid(2–)** **Pentasulfid(2–)**

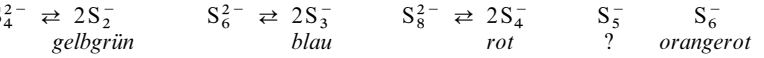
Feste Phase. Die Polysulfide (z. B. Na_2S_2, BaS_3, Na_2S_4, Cs_2S_5, Cs_2S_6, $(PPh_4)_2S_7$) bilden ab S_3^{2-} gewinkelte Ketten, die näherungsweise Molekülausschnitte aus den ungeladenen ring- und kettenförmigen Schwefelmodifikationen darstellen:



$\mathbf{S_3^{2-}}$ (C_{2v}) $\mathbf{S_4^{2-}}$ (C_2) $\mathbf{S_5^{2-}}$ (C_S) $\mathbf{S_5^{2-}}$ (C_2) $\mathbf{S_6^{2-}}$ (C_2)

Die SS-Abstände entsprechen Einfachbindungen (Bereich 2.01–2.15 Å) die SSS-Winkel betragen wie in den ungeladenen Schwefelmodifikationen 105–115°, die Diederwinkel ca. 76° in BaS_4, 110° (Mittelwert) in Cs_2S_6). Die Polysulfide entstehen beim Zusammenschmelzen von Alkalimetallen bzw. Alkalimetallsulfiden mit Schwefel unter Luftausschluss bei erhöhter Temperatur oder beim Vereinigen von Schwefel mit heißen wässerigen S^{2-}-haltigen Lösungen (zum Mechanismus der Polysulfidbildung aus Sulfid und Schwefel vgl. S. 560). Die exotherme Bildung von Na_2S_n aus Natrium und Schwefel wird in der **Natrium-Schwefel-Batterie** zur *Erzeugung von Strom* genutzt (vgl. S. 1276).

Lösungsphase. Vereinigt man Alkalimetallpolysulfide mit polaren Medien wie Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder mit Alkalimetallhalogenid-Schmelzen, so entstehen farbige Lösungen. Die Farbe geht auf die Anwesenheit von **Polysulfiden(1−)** zurück, nämlich auf das *gelbgrüne Disulfid*(*1−*) $\mathbf{S_2^-}$ (entspricht O_2^- beim Sauerstoff), das *blaue Trisulfid*(*1−*) $\mathbf{S_3^-}$ (entspricht dem Ozonid O_3^- beim Sauerstoff) sowie das *rote Tetrasulfid*(*1−*) $\mathbf{S_4^-}$ (Stabilität $S_3^- > S_2^- > S_4^-$). Das *orangerote Hexasulfid*(*1−*) $\mathbf{S_6^-}$ entsteht in Form des Salzes $Ph_4P^+S_6^-$ durch Oxidation von H_2S mit $Ph_4P^+H(N_3)_2^-$ (aus $Ph_4P^+N_3^-$, Me_3SiN_3, H_2S) an der Salzoberfläche, das *Pentasulfid*(*1−*) $\mathbf{S_5^-}$ ist noch unbekannt:



$S_4^{2-} \rightleftarrows 2S_2^-$ *gelbgrün* $S_6^{2-} \rightleftarrows 2S_3^-$ *blau* $S_8^{2-} \rightleftarrows 2S_4^-$ *rot* S_5^- ? S_6^- *orangerot*

Die Schwefel-Monoanionen sind für die Farbe einiger schwefelhaltiger Mineralien verantwortlich. So verdankt etwa „*Ultramarin-Blau*" („*Lapis lazuli*", s. dort) seine blaue Farbe den in Hohlräumen eines Alumosilicats eingelagerten S_3^--Ionen (analog enthalten „*Ultramarin-Grün*" bzw. -„*Rot*" S_2^-- bzw. S_4^--Ionen).

Mit dem Übergang des Schwefelmoleküls S_2 in das Mono- und Dianion S_2^- und S_2^{2-} vergrößert sich der Abstand von 1.892 über 2.00 bis 2.13 Å (vgl. hierzu das bei O_2^+, O_2, O_2^- und O_2^{2-} auf S. 509 Besprochene; statt eines S_2^+-Salzes konnten bisher nur S_4^{2+}-Salze isoliert werden). Der Übergang $S_3 \rightarrow S_3^- \rightarrow S_3^{2-}$ ist mit einer SS-Abstandsverlängerung bzw. SSS-Winkelverkleinerung von ca. 1.9 über 2.0 auf 2.1 Å bzw. 118 über 115 auf 108° verbunden. S_4^- bildet wohl wie S_4^{2-} eine Kette, S_6^- einen sesselförmigen Ring, worin zwei gewinkelte S_3-Einheiten (SS-Abstände 2.06 Å) über vergleichsweise lange S—S-Bindungen (2.633 Å) miteinander verknüpft sind.

2.1.7 Schwefel in Verbindungen

In seinen Verbindungen mit elektropositiven Partnern hat Schwefel im Allgemeinen die **Oxidationsstufe** -2 und liegt als ionischer bzw. kovalent gebundener Bestandteil vor (z. B. $Ba^{2+}S^{2-}$, H_2S). Es lassen sich jedoch auch andere negative Oxidationsstufen $-2/n$ verwirklichen (z. B. Na_2S_n, H_2S_n; $n > 1$). Bezüglich elektronegativen Partnern (F, Cl, Br, O, N, C) vermag Schwefel als kovalent gebundener Verbindungsbestandteil in den Oxidationsstufen 0 bis $+1$ (z. B. S_nF_2, S_nCl_2, S_nO; $n > 1$), $+2$ (SF_2, SCl_2, $S_2O_3^{2-}$), $+3$ (z. B. $S_2O_4^{2-}$), $+4$ (z. B. SF_4, SO_2), $+5$ (z. B. S_2F_{10}, $S_2O_6^{2-}$) und $+6$ (z. B. SF_6, SO_3) aufzutreten. Nur Partner besonders geringer Lewis-Basizität (Anionen der Supersäuren) stabilisieren Schwefel in kationischer Form (s. weiter unten). **Koordinationszahlen:** *Eins* (z. B. CS_2), *zwei* (z. B. gewinkeltes S in H_2S; lineares S in M_2S mit $M = Cr(CO)_2(C_5H_5)$), *drei* (z. B. pyramidales S in $SOCl_2$, SO_3^{2-}; planares S in SO_3), *vier* (z. B. tetraedrisches S in SO_2Cl_2, SO_4^{2-}; wippenförmiges S in SF_4, pyramidales S in $S_2Co_4(CO)_{10}$), *fünf* (z. B. quadratisch-pyramidales S in SF_5^-; SOF_4), *sechs* (z. B. oktaedrisches S in SF_6, PbS; trigonal-prismatisches S in FeS), *sieben* (z. B. einfach-überkappt-trigonal-prismatisches S in Ti_2S), *acht* (z. B. kubisches S in Na_2S).

Vergleich von Schwefel mit Sauerstoff. Die Chemie des Schwefels und seiner Verbindungen unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der seines leichteren Homologen Sauerstoff. Es seien nur vier Punkte herausgegriffen (Näheres S. 311). Das schwerere Homologe weist eine geringere Tendenz zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen auf. So entspricht der Molekülformel O_2 des Sauerstoffs etwa eine Molekülformel S_8 des Schwefels, und Kohlendisulfid S=C=S ist zum Unterschied von Kohlendioxid O=C=O bezüglich Polymerisation thermodynamisch (dagegen nicht kinetisch) instabil. Beim Schwefel besteht – anders als beim Sauerstoff – die Möglichkeit, *mehr als drei Partner kovalent* zu binden und große Koordinationszahlen auszubilden (SF_6 gegenüber OF_2).

Der Schwefel weist zum Unterschied vom Sauerstoff eine ausgesprochene Tendenz zur **Bildung von Elementketten** auf. So bildet Sauerstoff in der Regel nur Verbindungen mit Element-Zweierketten (H—O—O—H und Derivate) und in Ausnahmefällen instabile Verbindungen mit Dreier- und Viererketten (z. B. H—O—O—O—H, F—O—O—O—O—F). Demgegenüber tritt die ausgesprochene Fähigkeit des Schwefels zur Kettenbildung außer in seinen allotropen Elementmodifikationen S_n (s. unten) bei einer Reihe von Verbindungen in Erscheinung wie z. B. den Polysulfanen R_2S_n (R = H, organischer Rest; S. 561), den Polysulfiden S_n^{2-} (s. unten), den Halogen- und Cyanopolysulfanen S_nX_2 (X = F, Cl, Br, I, CN; S. 667), den Aminopolysulfanen $S_n(NR_2)_2$ (S. 606), den niederen Schwefeloxiden S_nO und S_nO_2 (S. 573), den Polysulfanmono- und -disulfonsäuren bzw. -disulfonaten HS_nSO_3M und $S_n(SO_3M)_2$ (M = H, Alkalimetall; S. 598) sowie den Polysulfan-diphosphonsäuren $S_n(PO_3H)_2$ (S. 567). Die Schwefel-Schwefel-Bindungen sind dabei außergewöhnlich flexibel: die SS-Kernabstände variieren zwischen 1.8 und 3.0 Å (z. B. SS-Abstand in SSF_2 1.860 Å, $S_2O_3^{2-}$ 1.95 Å, H_2S_2 2.055 Å, $S_2O_6^{2-}$ 2.15 Å, $S_2O_4^{2-}$ 2.39 Å, S_8^{2+} (s. unten) 2.823 Å), der SSS-Valenzwinkel zwischen 90 und 180° (z. B. S_4^{2+} 90°, S_8 108°, Thiothiophthen 180 °C), der SSSS Diederwinkel zwischen 0 und 180° (vgl. Schwefelmodifikationen) und die SS-Bindungsenergie zwischen < 50 und 430 kJ/mol (= Dissoziationsenergie von S_2).

2.2 Wasserstoffverbindungen des Schwefels[35,42,43]

2.2.1 Schwefelwasserstoff (Sulfan) H_2S

Vorkommen. Schwefelwasserstoff kommt in größeren Mengen im Erdöl und insbesondere im Erdgas vor. Auch entströmt er in vulkanischen Gegenden vielfach der Erde. Weiter stellt er den wichtigsten Bestandteil der „*Schwefelquellen*" (z. B. in Aachen und Bad Wiessee) dar. Schließlich bildet er sich bei der Fäulnis schwefelhaltiger organischer Stoffe (Eiweiß); so rührt z. B. der üble Geruch fauler Eier größtenteils vom Schwefelwasserstoff her.

---

[42] **Literatur.** T. K. Wiewiorowski: „*Das System Schwefel/Schwefelwasserstoff/Polyschwefelwasserstoff*", Endeavour **29** (1970) 9–11; Ullmann (5. Aufl.): „*Hydrogen sulfide*", **A 13** (1989) 467–485; „*Sulfides, Polysulfides, and Sulfanes*", **A25** (1994); P. C. Page (Hrsg.): „*Organosulfur Chemistry I/II*", Topics Curr. Chem. **204** (1999) 1–182/**205** (1999) 1–196; R. Steudel: „*The Chemistry of Organic Polysulfanes R—S_n—R (n > 2)*", Chem. Rev. **102** (2002) 3905–3946.

[43] **Physiologisches.** Der Geruch ist noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 wahrzunehmen: Die Geruchsempfindlichkeit sinkt mit der Zeit. Die Giftigkeit von H_2S (MAK = 15 mg/m^3 ≙ 10 ppm) entspricht der von HCN. Einatmen kleinerer Mengen Schwefelwasserstoffs führt zu Schwindel, Atemnot, nervösen Erregungszuständen, Lähmung des Atemzentrums im Gehirn (H_2S bildet wie HCN ein Addukt mit dem Blutfarbstoff; Gegenmaßnahmen: künstliche Beatmung, Analeptica). Längeres Einatmen von Luft, die um 0.035 % H_2S enthält, wirkt bereits lebensgefährlich, Luft mit H_2S im Prozentbereich führt in Sekunden zum Tod.

Darstellung. Wie das Wasser kann auch der Schwefelwasserstoff aus den Elementen synthetisiert werden (S. 285)

$$H_2 + \tfrac{1}{8}S_8 \rightarrow H_2S + 20.6\,kJ\,. \qquad (1)$$

Man verfährt in der *Technik* dabei am besten so, dass man ein Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff durch ein auf 350 °C erhitztes Glasrohr bei Gegenwart von Katalysatoren (z. B. MoS_2, Co/Mo-Oxid auf γ-Al_2O_3) leitet. Die Energieentwicklung ist bei diesem Verfahren, wonach H_2S größtenteils dargestellt wird, wesentlich kleiner als bei der homologen Wasserbildung (vgl. Knallgasreaktion).

Bequemer erhält man den Schwefelwasserstoff im *Laboratorium* dadurch, dass man ihn aus seinen Salzen (*Sulfiden*) im Kipp'schen Apparat mit Salzsäure in Freiheit setzt:

$$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\,.$$

Als Sulfid dient gewöhnlich Eisensulfid, das technisch durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel gewonnen wird. Da es meist noch etwas metallisches Eisen enthält, ist dem so bereiteten Gas etwas Wasserstoff beigemengt, was aber bei den meisten Verwendungen nicht stört. Zur Darstellung reinen Schwefelwasserstoffs verwendet man zweckmäßig Calcium-, Barium- oder Aluminiumsulfid.

Technisch fällt H_2S in riesigen Mengen bei der *Erdölentschwefelung* (S. 542) sowie bei der Förderung gewisser „saurer" Erdgase an; darüber hinaus kann Schwefelwasserstoff aus Heizgas, Kokereigas und anderen, aus Kohle hergestellten Gasen (Wassergas, Synthesegas) gewonnen werden, welche mehrere Zehntel Volumenprozente Schwefelwasserstoff enthalten. Die Abtrennung erfolgt zweckmäßig durch Lösungen schwacher Basen B, welche den Schwefelwasserstoff in der Kälte absorbieren und ihn beim Erhitzen (Umkehrung der Absorptionsreaktion) unter Regenerierung des Absorptionsmittels B wieder abgeben:

$$B + H_2S \underset{\text{Abgabe}}{\overset{\text{Absorption}}{\rightleftharpoons}} BH^+ + HS^-\,.$$

So arbeitet z. B. das „*Girbotol-Verfahren*" mit Alkanolaminen und das „*Alkazid-Verfahren*" mit Lösungen aminosaurer Salze. Verwendet wird so gewonnener Schwefelwasserstoff hauptsächlich zur Synthese von *elementarem Schwefel* (Claus-Prozess, s. dort), darüber hinaus zur Erzeugung von *anorganischen Sulfiden* (s. u.) und *organischen Schwefelverbindungen* (z. B. Thiophene, Thiole).

Physikalische Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein *farbloses*, „nach faulen Eiern" riechendes, stark giftiges Gas[43], das sich leicht zu einer *farblosen* Flüssigkeit kondensieren lässt, welche bei -60.33 °C siedet und bei -85.60 °C erstarrt ($d = 1.12$ g/cm³ beim Smp., 0.993 g/cm³ beim Sdp.; kritische Daten: T = 100.4 °C, $p = 85.09$ bar; $d = 0.349$ g/cm³). 1 Liter Wasser löst bei 0 °C 4.65 und bei 20 °C 2.61 Liter H_2S; die bei Raumtemperatur und normalem Druck entstehende Lösung (~ 0.1 m) heißt „*Schwefelwasserstoffwasser*". Flüssiger Schwefelwasserstoff H_2S ist wie flüssiges Wasser H_2O ein Lösungsmittel für zahlreiche Stoffe. Struktur. Im gasförmigen H_2S (gewinkelt, C_{2v}-Symmetrie) beträgt der SH-Abstand 1.336 Å, der HSH-Winkel 92.3° (vgl. S. 553).

Chemische Eigenschaften. Thermolyse. Bei hoher Temperatur zerfällt Schwefelwasserstoff in Umkehrung seiner Bildung aus den Elementen (1) wieder weitgehend (bei 1000 °C/1 bar zu etwa $\frac{1}{4}$, bei 1500 °C zu etwa $\frac{2}{3}$, bei 1700 °C zu etwa $\frac{3}{4}$) in Schwefel und Wasserstoff.

Redox-Verhalten. An der Luft entzündet, verbrennt er je nach der Luftzufuhr mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxid oder zu Wasser und Schwefel:

$$H_2S + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + SO_2 \qquad H_2S + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{8}S_8\,.$$

Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft und am Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in dieser Weise unter Schwefelabscheidung. Will man sich daher Schwe-

felwasserstoff unzersetzt erhalten, so muss man es in völlig gefüllten und gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahren.

Schwefelwasserstoff ist sowohl im gasförmigen wie im gelösten Zustande ein mittelstarkes Reduktionsmittel ($\varepsilon_0 + 0.144$ in saurer, -0.476 V in basischer Lösung):

$$H_2S \rightarrow \tfrac{1}{8}S_8 + 2H \qquad \text{bzw.} \qquad S^{2-} \rightarrow \tfrac{1}{8}S_8 + 2\ominus .$$

So reagiert er außer mit Sauerstoff (s. u.) auch lebhaft mit Fluor, Chlor und Brom, weniger energisch mit Iod (Bildung von Halogenwasserstoffen), setzt sich leicht mit Kaliumpermanganatlösung, besonders energisch mit rauchender Salpetersäure und mit Bleidioxid um und reduziert verschiedene Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, z. B. Schwefeldioxid (bei Gegenwart von Wasser; vgl. S. 542) oder konzentrierte Schwefelsäure (s. dort), sodass man Schwefelwasserstoff nicht mit konzentrierter Schwefelsäure trocknen kann.

Säure-Base-Verhalten. Der Schwefelwasserstoff hat in wässeriger Lösung den Charakter einer sehr schwachen zweibasigen Säure:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-} .$$

Die erste Dissoziationskonstante $K_1 = c_{H^+} \cdot c_{HS^-}/c_{H_2S}$ hat den Wert 1.02×10^{-7}, die zweite $K_2 = c_{H^+} \cdot c_{S^{2-}}/c_{HS^-}$ den Wert 1.3×10^{-13} (25 °C). Die Gesamtdissoziation wird demnach durch die Konstante $K = c_{H^+}^2 \cdot c_{S^{2-}}/c_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 = 1.3 \times 10^{-20}$ wiedergegeben. Aus den Konstanten geht hervor, dass der Schwefelwasserstoff in 0.1 molarer Lösung zu etwa $\frac{1}{10}$% in $H^+ + HS^-$ dissoziiert ist, während der Dissoziationsgrad der Spaltung nach $H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$ wegen des pH-Wertes 4 einer 0.1 molaren H_2S-Lösung (s. oben) in der Größenordnung von nur 10^{-10}% liegt (entsprechend einer Konzentration von rund 10^{-13} mol $S^{2-} \approx 10^{11}$ S^{2-}-Ionen je Liter).

Die *Brönsted-Basizität* von H_2S ist überaus klein; nur in stark saurer, nicht-wässeriger Lösung bilden sich Salze mit dem *farblosen* Sulfonium-Ion H_3S^+ (pyramidaler Bau, C_{3v}-Symmetrie; z. B. $H_2S + HF/SbF_5 \rightarrow H_3S^+SbF_6^-$). Stärker ausgeprägt ist die *Lewis-Basizität*; doch kennt man von Schwefelwasserstoff wegen seiner leicht erfolgenden *Oxidation* zu Schwefel und Deprotonierung zu SH^- bzw. S^{2-} – anders als vom homologen Wasser – nur wenige **Komplexe**[44]. Beispiele sind $[AlBr_3(SH_2)]$, $[W(CO)_5(SH_2)]$, $Ru(NH_3)_5(SH_2)]^{2+}$. Letzterer Komplex (*blaßgelb*) wandelt sich in Abwesenheit von Reduktionsmitteln unter H_2-Entzug in *orangefarbenes* $[Ru(NH_3)_5(SH)]^{2+}$ um (weitere Beispiele für SH^--Komplexe: $[Cr(OH_2)_5(SH)]^{2+}$, *trans*-$[Pt(PR_3)_2(SH)_2]$; zur Bildung von S^{2-}-Komplexen aus M^{n+} und H_2S s. unten bei Anwendung von H_2S in der Analyse sowie Anm.[40]).

Salze. Als zweibasige Säure bildet der Schwefelwasserstoff zwei Reihen von Salzen: *Hydrogensulfide* (*saure Sulfide*) der Formel M^IHS und *Sulfide* (*normale Sulfide*) der Zusammensetzung M^I_2S. Die Hydrogensulfide sind in Wasser alle sehr leicht löslich. Von den normalen Sulfiden lösen sich die Alkalisulfide gleichfalls leicht in Wasser; dabei erleiden sie als Salze einer schwachen Säure (s. oben) starke (in 1-molarer Lösung 24%ige) Hydrolyse gemäß

$$S^{2-} + HOH \rightleftarrows HS^- + OH^- . \qquad (2)$$

Der gleichen hydrolytischen Spaltung unterliegen die Erdalkalisulfide, Aluminiumsulfid (Al_2S_3) und Chromsulfid (Cr_2S_3). Die meisten anderen Metallsulfide (praktisch alle Metalle bilden Sulfide) sind in Wasser so wenig löslich (vgl. weiter unten), dass die hydrolytische Zersetzung ausbleibt, weil infolge der geringen Sulfidionen-Konzentration das Hydrolysegleichgewicht (2) ganz nach links verschoben ist.

Das wasserfreie **Natriumsulfid Na_2S** (Antifluorit-Struktur; Smp. 1180 °C) wird technisch durch *Reduktion* von *Natriumsulfat* mit *Kohle* bei 700–1000 °C dargestellt:

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO \quad \text{bzw.} \quad Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2 .$$

[44] **Literatur.** A. Müller, E. Diemann; „*Thioethers*"; J. A. Cras, J. Willemse: „*Dithiocarbamates and Related Ligands*", U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance: „*Dithiolenes and Related Species*"; S. E. Livingstone: „*Other Sulfur-Containing Ligands*"; jeweils in Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 551–558; 579–593; 595–631; 633–659; J. R. Dilworth, J. Hu: „*Complexes of Sterically Hindered Thiolete Ligands*", Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 411–459; I. Dance, K. Fisher: „*Metal-Chalcogenide Cluster Chemistry*", Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 637–803. Vgl. hierzu auch Anm. 40.

(analog wird BaS aus $BaSO_4$ als Ausgangsstoff für die Darstellung von Ba-Verbindungen erzeugt.) Untergeordnet stellt man Na_2S auch durch *Reduktion* von *Natriumpolysulfiden* mit *Natriumamalgam* (z. B. $Na_2S_4 + 6\,NaHg_x \rightarrow 4\,Na_2S + 6x\,Hg$) oder durch *Neutralisation* von *Schwefelwasserstoff* dar, indem man Natronlauge mit H_2S sättigt und das so gewonnene **Natriumhydrogensulfid NaHS** mit einer äquivalenten Menge Natronlauge vermischt:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O, \qquad NaHS + NaOH \rightleftarrows Na_2S + H_2O\,.$$

Na_2S ist in Wasser mit stark *alkalischer Reaktion* (2) löslich und kristallisiert aus der Lösung mit 5 oder 9 mol Kristallwasser. Die Hydrate $Na_2S \cdot 5H_2O$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, $K_2S \cdot 5H_2O$ können nur unter teilweiser Zersetzung entwässert werden. Im Laboratorium erhält man wasserfreies Na_2S und K_2S am besten durch Vereinigung von Schwefel mit der äquivalenten Menge Alkalimetall (gelöst in fl. NH_3). Die Ausbeute ist dabei quantitativ, da das Metallsulfid M_2S aus dem fl. NH_3 ausfällt. Na_2S und NaHS finden Verwendung als *Enthaarungsmittel* in der Lederindustrie, beim *Färben* in der Textilindustrie und zur *Erzflotation*, Erzeugung von *Schwefelverbindungen* sowie *Fällung von Schwermetallionen* in der chemischen Industrie.

Das **Kaliumsulfid K_2S** kann ähnlich wie Na_2S durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und Vermischen der so gewonnenen Kaliumhydrogensulfidlösung mit einer äquivalenten Menge Kalilauge gewonnen werden. Es ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert aus der Lösung mit 5 mol Kristallwasser. An der Luft geht es wie das Natriumsulfid leicht in *Thiosulfat* über:

$$2K_2S + 2O_2 + H_2O \rightarrow K_2S_2O_3 + 2KOH\,.$$

Das „Kaliumsulfid" des Handels wird durch Zusammenschmelzen von Pottasche und Schwefel gewonnen. Es enthält Kaliumpolysulfide, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat und heißt wegen seiner leberbraunen Farbe auch „*Schwefelleber*".

Beim Sättigen einer verdünnten wässerigen *Ammoniak*lösung mit *Schwefelwasserstoff* entsteht **Ammoniumhydrogensulfid NH_4HS**:

$$NH_3 + H_2S \rightarrow NH_4^+ + SH^-\,.$$

Da Ammoniak eine sehr schwache Base ist, liegt in einer H_2S-Lösung auch nach Zugabe einer zur $(NH_4)_2S$-Bildung ausreichenden NH_3-Menge ($NH_3 : H_2S = 2 : 1$) nur eine geringe Gleichgewichtskonzentration an Sulfid-Ionen S^{2-} vor. Die im Laboratorium für analytische Zwecke (s. unten) viel benutzte, aus 2 mol Ammoniak und 1 mol Schwefelwasserstoff gewonnene „Ammoniumsulfid"-Lösung („*farbloses Schwefelammon*") enthält also ganz überwiegend ein äquimolekulares Gemisch von NH_4HS und NH_3. Beim Stehen an der Luft färbt sich die farblose Lösung infolge Bildung von Ammoniumpolysulfiden bald *gelb* („*gelbes Schwefelammon*"):

$$S^{2-} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow \tfrac{1}{8}S_8 + H_2O; \quad S^{2-} + \tfrac{n}{8}S_8 \rightarrow S_{n+1}^{2-}\,.$$

Rascher erhält man diese Lösung durch unmittelbares Auflösen von Schwefel in farblosem Schwefelammon. Festes **Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$** lässt sich durch Vermischen von 2 mol Ammoniak und 1 mol Schwefelwasserstoff bei $-18\,^\circ C$ unter Ausschluss von Wasser als weiße Kristallmasse erhalten: $2NH_3 + H_2S \rightarrow (NH_4)_2S$. Es zerfällt bereits bei Zimmertemperatur in Ammoniak und Ammoniumhydrogensulfid, welches seinerseits leicht in Ammoniak und Schwefelwasserstoff dissoziiert (Dissoziationsdruck bei $20\,^\circ C$ 360 mbar):

$$(NH_4)_2S \xrightarrow{-NH_3} NH_4HS \xrightarrow{-NH_3} H_2S\,.$$

Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse. Man benutzt die Schwerlöslichkeit der Metallsulfide in der analytischen Chemie dazu, um Metalle aus wässeriger Lösung gruppenweise zu fällen. Denn je nach der Größe des Löslichkeitsproduktes (s. dort) eines Sulfids fällt letzteres bereits in saurer Lösung oder erst in basischer (ammoniakalischer) Lösung aus.

Aus der Dissoziationskonstante $K = \dfrac{c_{H^+}^2 \times c_{S^{2-}}}{c_{H_2S}} \approx 10^{-20}$ des Schwefelwasserstoffs (s. oben) geht hervor, dass die S^{2-}-Konzentration einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung ($c_{H_2S} \sim 0.1$) in Gegenwart einer 1-molaren starken Säure ($c_{H^+} = 1$) rund 10^{-21} (entsprechend 1 S^{2-}-Ion je ml) beträgt. Daher lassen sich aus einer sauren Lösung vom pH-Wert 0 nur solche Metallsulfide quantitativ ausfällen, deren Löslichlichkeitsprodukt so klein ist, dass es trotz dieser minimalen S^{2-}-Konzentration noch erheblich überschritten wird. Das ist der Fall bei Arsensulfid As_2S_3 (*gelb*), Antimonsulfid Sb_2S_3 (*orangerot*), Zinnsulfid SnS (*braun*), Quecksilbersulfid HgS (*schwarz*), Bleisulfid PbS (*schwarz*), Bismutsulfid Bi_2S_3 (*braunschwarz*), Kupfersulfid CuS (*schwarz*) und Cadmiumsulfid CdS (*gelb*) („**Schwefelwas-**

serstoffgruppe“). So besitzt z. B. das Bleisulfid das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{2+}} \times c_{S^{2-}} \approx 10^{-28}$; es fällt daher beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung aus, sobald die Konzentration der Blei-Ionen den Wert $c_{Pb^{2+}} = 10^{-28} : 10^{-21} = 10^{-7}$ – d. h. $^1/_{10\,000\,000}$ mol Blei-Ionen je Liter – überschreitet.

Sind die Löslichkeitsprodukte relativ groß, so fallen die betreffenden Sulfide erst in basischer (ammoniakalischer) Lösung quantitativ aus, in welcher die S^{2-}-Konzentration größer ist. Das ist z. B. der Fall bei Nickelsulfid NiS (*schwarz*), Cobaltsulfid CoS (*schwarz*), Eisensulfid FeS (*schwarz*), Mangansulfid MnS (*fleischfarben*) und Zinksulfid ZnS (*weiß*) (**„Schwefelammongruppe“**). So weist z. B. das Eisensulfid FeS das Löslichkeitsprodukt $c_{Fe^{2+}} \times c_{S^{2-}} \approx 10^{-19}$ auf. Es könnte daher in saurer Lösung erst bei einer – experimentell nicht erreichbaren – Eisenionen-Konzentration von $c_{Fe^{2+}} = 10^{-19} : 10^{-21} = 10^2$, also von 100 mol Eisen-Ionen je Liter, ausfallen. Setzt man aber die Wasserstoffionen-Konzentration durch Zugabe von Ammoniak ($H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$) herab, benutzt man also Ammoniumsulfid statt Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel, so erfolgt z. B. bei einer Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-8} (schwach alkalische Lösung) die Ausfällung des Eisensulfids schon bei einer Eisenionen-Konzentration von $10^{-19} : 10^{-5} = 10^{-14}$, weil dann $c_{S^{2-}} = 10^{-21} : (10^{-8})^2 = 10^{-5}$ ist.

Die Löslichkeitsprodukte der Erdalkali- und Alkalimetallsulfide sind so groß, dass sie selbst in ammoniakalischer Lösung nicht mehr erreicht werden. Hier muss man andere Fällungsmittel zur Ausfällung verwenden („*Erdalkaligruppe*“; „*Alkaligruppe*“).

2.2.2 Höhere Schwefelwasserstoffe (Polysulfane) H_2S_n

Darstellung. Säuert man Lösungen von Alkalimetallpolysulfiden an, so erhält man nicht die zugrunde liegenden Polyschwefelwasserstoffe H_2S_n („*Polysulfane*“), sondern nur deren Zerfallsprodukte Schwefelwasserstoff und Schwefel (s. auch unten):

$$Na_2S_n + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2S + \tfrac{n-1}{8}\,S_8\,.$$

Lässt man aber umgekehrt die Lösung des Polysulfids unter Kühlung zu überschüssiger konzentrierter Salzsäure fließen oder zersetzt man die festen Polysulfide mit wasserfreier Ameisensäure, vermeidet man also örtliche alkalische Reaktion (infolge Hydrolyse von Na_2S_n), so scheidet sich ein gelbes „*Rohöl*“ H_2S_n (nachgewiesen H_2S_4, H_2S_5 ... bis H_2S_{35}) ab, das durch Hochvakuumdestillation unter milden Bedingungen (bzw. durch selektive Extraktion) teilweise in seine Bestandteile zerlegt werden kann, während bei Crackdestillation (Zersetzungsdestillation) die schwefelärmeren Glieder H_2S_2 und H_2S_3 entstehen. Einen weiteren Zugang zu Polysulfanen bietet die Umsetzung von Dichlorpolysulfanen mit der doppelt-stöchiometrischen Menge Mono- bzw. Polysulfanen ($n + 2m = 6$ bis 18):

$$S_nCl_2 + 2\,H_2S_m \rightarrow 2\,HCl + H_2S_{n+2m}\,.$$

Physikalische Eigenschaften. In reinem Zustande wurden so bis jetzt u. a. gewonnen: der *Dischwefelwasserstoff* H_2S_2, eine fast farblose, bewegliche, Augen und Schleimhäute stark reizende, bei 70.7 °C siedende und bei − 89.6 °C erstarrende Flüssigkeit von der Dichte 1.376 g/cm³ ($\Delta H_f = -18.1$ kJ/mol), der *Trischwefelwasserstoff* H_2S_3, eine hellgelbe, bei tiefer Temperatur farblose, kampferähnlich riechende, bei − 53 °C schmelzende und sich vor Erreichen des Siedepunktes (~ 90 °C) zersetzende Flüssigkeit der Dichte 1.491 g/cm³ ($\Delta H_f = -14.9$ kJ/mol), der *Tetraschwefelwasserstoff* H_2S_4, eine kräftig hellgelbe, stechend riechende, glasig erstarrende (Smp. ~ − 85 °C), in Benzol unbeschränkt lösliche Flüssgkeit von der Konsistenz des Olivenöls und der Dichte 1.588 g/cm³ ($\Delta H_f = -12.5$ kJ/mol), der *Pentaschwefelwasserstoff* H_2S_5, ein gelbes, sich schon bei 40 °C zersetzendes Öl der Dichte 1.660 g/cm³ ($\Delta H_f = -10.4$ kJ/mol) und der *Hexaschwefelwasserstoff* H_2S_6, ein kräftig gelbes, viskoses, etwas stechend riechendes und wie H_2S_5 glasig erstarrendes Öl der Dichte 1.699 g/cm³ ($\Delta H_f = -8.33$ kJ/mol). Alle Polysulfane lösen sich leicht in CS_2. Strukturen. Die Polysulfane H_2S_n enthalten gewinkelte Schwefelketten (vgl. μ-Schwefel, S. 552). H_2S_2 ist wie H_2O_2 *gauche*-konformiert (Abstände SS/SH 2.056/1.342 Å, Winkel SSH/HSSH 97.88/90.34°).

Chemische Eigenschaften. Alle Polysulfane sind bezüglich eines Zerfalls in Monosulfan und Schwefel thermodynamisch instabil (vgl. ΔH_f-Werte, oben):

$$H_2S_n \rightleftarrows H_2S + \frac{n-1}{8}\,S_8\,. \qquad (3)$$

Bei den zugehörigen Anionen ist umgekehrt die Bildung der Polysulfide aus Sulfid und Schwefel thermodynamisch begünstigt, sodass das Gleichgewicht (3) demnach in alkalischer Lösung (Vorliegen von HS_n^-, HS^- bzw. S_n^{2-}, S^{2-}) links, in saurer Lösung rechts liegt. Wegen des nur schwachen exothermen Charakters der Reaktion (3) lässt sich letztere aber durch Energiezufuhr umkehren und infolgedessen H_2S beim Auflösen in *flüssigem* Schwefel zu Polysulfanen „aufschwefeln“. Der Zerfall (3) ist jedoch

gehemmt; infolgedessen lassen sich die Polysulfane als metastabile Verbindungen isolieren. Basen wirken als Zersetzungskatalysatoren, weshalb alle Polysulfane durch Alkalilaugen heftig zersetzt werden. Die Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Alkali ist dabei so groß, dass sie nur in Polyethylenflaschen oder in Glasgefäßen gewonnen und aufbewahrt werden können, deren Innenwände zuvor durch Behandlung mit Säure auch von Spuren Alkalihydroxid befreit worden sind.

Mechanistisch erfolgt die Bildung von Polysulfiden und der Zerfall von Polysulfanen in wässerigem Milieu analog dem auf S. 548 diskutierten Schwefelkettenauf- und -abbau im Zuge nucleophiler Substitutionen des Typs: $HS^- + S_8 \rightleftarrows HS_9^-$; $HS_9^- + S_8 \rightleftarrows HS_{17}^-$; $HS_9^- + HS_9^-$ $(H_2S_9) \rightleftarrows HS_n^- + HS_m^-$ (H_2S_m) $(n + m = 18)$; $HS_n^- + S_8 \rightleftarrows HS_{8+n}^-$ usw. (analog den Monoanionen wirken die zugehörigen Dianionen). Auf dem Wege von links nach rechts bilden sich die Polysulfide, während auf dem umgekehrten Wege Polysulfane – nach Überführung katalytischer Mengen in Hydrogenpolysulfide – zerfallen (nach vollständiger Deprotonierung werden die Polysulfane thermodynamisch stabil, s. oben).

Auch Basen wie *Sulfit* SO_3^{2-} oder *Cyanid* CN^- zersetzen Polysulfane: $(n-1)SO_3^{2-} + H_2S_n \rightarrow (n-1)$ $S_2O_3^{2-} + H_2S$; $(n-1)CN^- + H_2S_n \rightarrow (n-1)SCN^- + H_2S$. Erstere Reaktion lässt sich zur quantitativen Bestimmung von H_2S_n nutzen (gravimetrische Bestimmung von gefälltem CdS, iodometrische Bestimmung von Thiosulfat). Der Kettenabbau erfolgt durch nucleophilen Angriff von SO_3^{2-} bzw. CN^- am Polysulfanschwefel im Sinne des auf S. 548 Besprochenen.

Polysulfane verhalten sich wie Monosulfan als *Reduktionsmittel* (formal: $H_2S_n \rightarrow {}^n/_8S_8 + 2H$), zudem als *Oxidationsmittel* (*Sulfurierungsmittel*; vgl. z. B. Reaktion von SO_3^{2-} bzw. CN^- mit H_2S_n). Abgesehen von ihrem Verhalten als *Säuren* (s. oben) wirken Polysulfane in stark saurer, nicht wässeriger Lösung auch als *Basen*. So bilden sich in HF/MF_5 (M = As, Sb) die *farblosen* Salze $H_3S_2^+MF_6^-$ mit dem *Monomercaptosulfonium*-Ion $H_2S{-}SH^+$ (H—S—H/H—S—S/S—S—H-Winkel ca. 96/100/92°). Man kennt auch das pyramidal gebaute *Trimercaptosulfonium*-Ion $S(SH)_3^+$ und das davon abgeleitete Derivat $S(SCl)_3^+$ (Bildung aus $H_3S^+MF_6^-$ in HF/MF_5 mit überschüssigem H_2S bzw. mit MeSCl). Oberhalb ca. −45 °C zerfallen die Salze $H_3S_2^+MF_6^-$ unter Schwefelausscheidung in $H_3S^+MF_6^-$ (vgl. das analoge Verhalten von $H_3O_2^+$-Salzen, S. 538). Bezüglich der *Kondensation* von Sulfanen H_2S_n mit Chlorsulfanen S_mCl_2 siehe bei letzteren.

Salze. Zur *Bildung* der hydrolyseempfindlichen Alkali- und Erdalkalimetallpolysulfiden (Smp. von $Na_2S_2/K_2S_3/BaS_3/Na_2S_4/K_2S_4/Na_2S_5/K_2S_5/K_2S_6$ = 484/292/554/294/255/211/196 °C) sowie zur *Struktur* der Polysulfid-Ionen S_n^{2-} in derartigen Salzen vgl. S. 552, zur *Hydrolyse* der Polysulfide s. oben. Die *Reduktionswirkung* der Polysulfide S_n^{2-} ist etwas kleiner als die des Sulfid-Ions S^{2-} in Wasser (ε_0 für S^{2-} −0.48, für S_2^{2-} −0.43, für S_3^{2-} −0.39, für S_4^{2-} −0.36, für S_5^{2-} −0.34 V; vgl. Natrium-Schwefel-Batterie, S. 1276).

Komplexe. Polysulfid-Anionen S_n^{2-} können als *Chelatbildner* auftreten. Erwähnt sei hier etwa der schon seit 1903 bekannte Komplex $(NH_4)_2PtS_{15}$, dessen Anion PtS_{15}^{2-} – wie 64 Jahre später festgelegt werden konnte – gemäß $Pt^{IV}(S_5)_3^{2-}$ aus drei PtS_5-Sechsringen (Sesselkonformation) mit gemeinsamem, oktaedrisch von sechs S-Atomen umgebenem Pt-Atom aufgebaut ist und der durch Cyanid bei 60 °C zu $Pt^{II}(S_5)_2^{2-}$ reduziert werden kann. In entsprechender Weise enthalten Cp_2MoS_2 (Cp = C_5H_5), $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ *dreigliederige* MS_2-Ringe, Cp'_2TiS_3 (Cp′ = C_5Me_5) einen nicht ebenen *viergliederigen* MS_3-Ring, Cp_2MS_4 (M = Mo, W), $[M(S_4)_2]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Zn, Hg), $[Sn(S_4)_3]^{2-}$ nicht ebene *fünfgliederige* MS_4-Ringe, Cp_2MS_5 (M = Ti, V) $[Rh(S_5)_3]^{3-}$ sesselkonformierte *sechsgliederige* MS_5-Ringe, $[M(S_6)_2]^{2-}$ (M = Zn, Cd, Hg) *siebengliederige* MS_6-Ringe, $(Me_3P)_2MS_7$ (M = Ru, Os) *achtgliederige* MS_7-Ringe und $[MS_9]^-$ (M = Ag, Au) *zehngliederige* MS_9-Ringe (Chelatbildner: S_n^{2-} mit $n = 2–7, 9$; vgl. Fig. 150 auf S. 537).

2.3 Halogenverbindungen des Schwefels[35,45]

2.3.1 Überblick

Wie aus Tab. 62 hervorgeht, bildet Schwefel **Halogenide** der Formeln $\mathbf{SX_n}$ ($n = 2, 4, 6$). Außerdem kennt man noch Verbindungen $\mathbf{S_2X_n}$ ($n = 2$, 4, 10) mit einer *Dischwefelgruppe* sowie Verbindungen $\mathbf{S_nX_2}$ ($n > 2$) und $\mathbf{S_3F_m}$ ($m = 4, 6$) mit *längeren Schwefelketten*. Die Darstellung

[45] **Literatur.** J. W. George: „*Halides and Oxyhalides of the Elements of Groups Vb and VIb*", Progr. Inorg. Chem. **2** (1960) 33–107; B. Krebs, F.-P. Ahlers: „*Developments in Chalcogen–Halide Chemistry*", Adv. Inorg. Chem. **35** (1990) 235–317; F. Seel: „*Lower Sulfur Fluorides*", Adv. Inorg. Radiochem. **16** (1974) 297–333; D. Naumann: „*Fluor und Fluorverbindungen*", Steinkopff, Darmstadt 1980, S. 50–60; W. C. Smith: „*Chemie des Schwefeltetrafluorids*", Angew. Chemie **74** (1962) 742–751; Int. Ed. **1** (1962) 467; Ullmann (5. Aufl.): „*Sulfur Halides*", **A25** (1994); K. Seppelt: „*Fluorstabilisierte Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindung*", Angew. Chem. **103** (1991) 399–413; Int. Ed. **30** (1991) 361.

der Schwefelhalogenide (Strukturen s. unten) erfolgt durch *Halogenierung* von S_8 ($\rightarrow S_2X_2$ bis SX_6), *Dehalogenierung* von S_2Cl_2 ($\rightarrow S_nCl_2$) sowie *Halogenidierung* von S_nCl_2 ($\rightarrow S_nX_2$), S_8 ($\rightarrow S_nF_2$) bzw. SCl_4 ($\rightarrow S_nF_4$). Von *technischer* Bedeutung sind S_2Cl_2, SCl_2, SF_4 und SF_6. Stabilität. Die Affinität des Schwefels zu den Halogenen sowie die Bildungstendenz höherer Oxidationsstufen nimmt mit steigender Masse des Halogens ab. Demgemäß sind selbst „hohe" Fluoride exotherme und „niedrige" Iodide endotherme Verbindungen (Tab. 62); auch sinkt der maximale Halogengehalt der bei Raumtemperatur isolierbaren Halogenide in Richtung der Iodide: SF_6, SCl_2, S_2Br_2, SI_0 (bei tiefen Temperaturen sind zusätzlich SCl_4, SBr_2, S_2I_2, aber nicht SCl_6, SBr_4, SI_2 isolierbar). Die Halogenide S_2X_2 haben hinsichtlich benachbarter Oxidationsstufen eine etwas erhöhte Stabilität (Tab. 62), weshalb sich die Halogenide S_nX_2 in S_8 sowie S_2X_2, die Halogenide SX_2 in S_2X_2 und X_2 (bzw. SF_4) umwandeln. Die Schwefelhalogenide vermögen sowohl als *Reduktionsmittel* (niedrige Halogenide) und *Oxidationsmittel* (höhere Halogenide) als auch als *Säuren* (Halogenidakzeptoren) und *Basen* (Halogeniddonatoren) zu wirken.

Tab. 62 Schwefelhalogenide (ΔH_f in kJ/mol).

a)	Verbindungstypus		Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
$\leqslant +1$	–	**S_nX_2** ($n > 2$) **Polyschwefeldihalogenide** (Dihalogenpolysulfane)	**S_nF_2** *Hellgelbe* Öle (bisher nur S_3F_2/S_4F_2-Gemische)	**S_nCl_2** *Gelbe* bis *orangerote* Öle (isoliert bis $n = 8$)	**S_nBr_2** *Tiefrote* Öle (isoliert bis $n = 8$)	**S_nI_2** Nur in Lösung; zersetzlich ΔH pos.
$+1$		**S_2X_2 Dischwefeldihalogenide** (Dihalogendisulfane)	**FSSF** $\xrightarrow[(Kat.)]{> -50\,^\circ C}$ **SSF_2** *Farbl.* Gas *Farbl.* Gas Smp. $-133\,^\circ C$ $-164.6\,^\circ C$ Sdp. $+15\,^\circ C$ $-10.6\,^\circ C$ $\Delta H_f \approx -370$ kJ -385 kJ	**ClSSCl**[b] *Gelbe* Fl. Smp. $-76.5\,^\circ C$ Sdp. $+137.1\,^\circ C$ $\Delta H_f = -58.2$ kJ	**BrSSBr**[b] *Tiefrote* Fl. Smp. $-46\,^\circ C$ Sdp. $+57\,^\circ C$ (0.22 Torr)	**ISSI** *Dunkelbraune* Substanz Zers. $> -31\,^\circ C$
$+2$	**SX_2 Schwefeldihalogenide** (Dihalogensulfane)	**S_2X_4 Dischwefeltetrahalogenide**	**SF_2**[c] $\overset{\times 2}{\rightleftharpoons}$ **$FSSF_3$**[d] *Farbl.* Gas *Farblose* Fl. sehr Smp. $-98\,^\circ C$ zersetzlich Sdp. $+39\,^\circ C$ $\Delta H_f = -298$ kJ -663 kJ	**SCl_2** *Rote* Fl. Smp. $-122\,^\circ C$ Sdp. $+59.6\,^\circ C$ $\Delta H_f = -49.4$ kJ	**SBr_2**[c] Instabil (intermediär aus $SCl_2 + 2\,HBr$) ΔH um 0	–
$+3$	–	**S_2X_6 Dischwefelhexahalogenide**	– [f]	–	–	–
$+4$	**SX_4 Schwefeltetrahalogenide** (Tetrahalogensulfurane)	**S_2X_8 Dischwefeloctahalogenide**	**SF_4** – [g] *Farbloses* Gas Smp. $-121.0\,^\circ C$ Sdp. $-40.4\,^\circ C$ ΔH_f ca. -762 kJ	**SCl_4** [h] *Farblose* Subst. Zers. $> -30\,^\circ C$	**SBr_3^+** Gegenionen: AsF_6^-, SbF_6^-	–
$+5$	–	**S_2X_{10} Dischwefeldecahalogenide**	**F_5SSF_5** *Farblose* Fl. Smp. $-52.7\,^\circ C$ Sdp. $26.7\,^\circ C$	–	–	–
$+6$	**SX_6 Schwefelhexahalogenide** (Hexahalogenpersulfurane)	–	**SF_6** *Farbloses* Gas Smp. $-50.8\,^\circ C$ (u. Druck) Sblp. $-63.8\,^\circ C$ $\Delta H_f = -1220$ kJ	**SF_5Cl** *Farbloses* Gas Smp. $-64\,^\circ C$ Sdp. $-19.1\,^\circ C$ $\Delta H_f = -1049$ kJ	**SF_5Br** *Farbloses* Gas Smp. $-79\,^\circ C$ Sdp. $+3.1\,^\circ C$	–

a) Oxidationsstufen. – **b)** Es existieren auch **ClSSF** (*farblose* Flüssigkeit; Smp. $-96\,^\circ C$, Sdp. $96\,^\circ C$) und **ClSSBr**. – **c)** Es existieren auch **Thiohypofluorige Säure HSF** (fest bei $-60\,^\circ C$, instabil bei Raumtemperatur; erzeugbar bei $-60\,^\circ C$ gemäß: $H_2S + XeF^+ + SbF_6^- \rightarrow H_2SF^+SbF_6^- + Xe \rightarrow HSF + HF + SbF_5 + Xe$) und **Thiohypobromige Säure HSBr** (erzeugbar in $HCCl_3$ gemäß: $Br_2 + H_2S \rightarrow HBr + HSBr$; isoliert als Salz $NH_4^+SBr^-$). – **d)** Es existieren auch ein **Trischwefelhexafluorid S_3F_6** (s. dort) und ein **Trischwefeltetrafluorid S_3F_4** = $FSSSF_3$ (Smp. $-62\,^\circ C$; Sdp. $94\,^\circ C$, extrap.). – **e)** Es existiert **$ClSSF_3$**. – **f)** In Form von $FSSF_5$ oder F_3SSF_3 denkbar. – **g)** In Form von F_3SSF_5 denkbar. – **h)** Es existieren auch **SCl_3F**, **SCl_2F_2** und **$SClF_3$**.

Schwefel bildet darüber hinaus **Halogenidoxide** der Formel $\mathbf{SOX_2}$ („*Thionylhalogenide*“, isoliert mit X = F, Cl, Br, I) sowie $\mathbf{SO_2X_2}$ („*Sulfurylhalogenide*“, X = F, Cl, Br). Sie werden als Derivate der Schwefligen und Schwefelsäure $SO(OH)_2$ und $SO_2(OH)_2$ (Ersatz von OH durch X) bei diesen Säuren (S. 582 und 591) zusammen mit anderen Sauerstoff/Halogen-Verbindungen des Schwefels (z. B. SOF_4) besprochen. Bezüglich der Verbindungen $\mathbf{SO_3X_2}$ (Konstitution X—O—SO_2X', isoliert mit X′ = F und X = F, Cl, Br, I) vgl. S. 458.

2.3.2 Schwefelfluoride[45]

Dischwefeldifluorid $\mathbf{S_2F_2}$ (Tab. 62) kommt in zwei verschiedenen, isomeren, gasförmigen Formen vor: als ein dem Thionylfluorid OSF_2 entsprechendes, thermodynamisch beständiges **Thiothionylfluorid $\mathbf{SSF_2}$** (a) (C_S-Symmetrie) und als ein dem Disauerstoffdifluorid FOOF entsprechendes, thermodynamisch in Bezug auf SSF_2 (b) (C_2-Symmetrie) unbeständiges **Difluordisulfan FSSF**:



Der SS-Abstand (vgl. Tab. 63) spricht in beiden Fällen für das Vorliegen einer Doppelbindung (z. B. SS-Abstand in S_2: 1.887 Å, ber. für die SS-Einfachbindung: 2.08 Å). Die hohe SS-Bindungsverstärkung in FSSF lässt sich u. a. durch Wechselbeziehungen im Sinne von $[F^-\ddot{S}{=}\ddot{S}F^+ \leftrightarrow F\ddot{S}{-}\ddot{S}F \leftrightarrow F\ddot{S}{=}\ddot{S}^+F^-]$ erklären. Der SF-Abstand (Tab. 63) entspricht in beiden Fällen einer Einfachbindung (ber. für Einfachbindung: 1.68 Å).

„*Thiothionylfluorid*“ SSF_2 entsteht durch Umsetzung von verdünnt gasförmigem S_2Cl_2 mit KF bei 140–145 °C bzw. HgF_2 bei 20 °C und reagiert entsprechend seiner Konstitution mit HF gemäß $SSF_2 + 2\,HF \rightarrow H_2S + SF_4$, bei der Oxidation mit NO_2 gemäß $SSF_2 + 3\,O \rightarrow SO_2 + OSF_2$. „*Difluordisulfan*“ FSSF lässt sich durch Eintragen von AgF in geschmolzenen Schwefel bei 125 °C, sofortiges Abschrecken des entstehenden Gasgemisches in flüssiger Luft und Fraktionierung im Hochvakuum oder durch Überleiten von verdünnt gasförmigem S_2Cl_2 über AgF bei Raumtemperatur gewinnen. Es reagiert zum Unterschied von SSF_2 mit NO_2 unter Bildung von Nitrosyl-fluorosulfat $NO^+SO_3F^-$. Beide Verbindungen werden von Natronlauge zu F^- und $S_2O_3^{2-}$ zersetzt (mit Wasser Bildung von S_8, HF, $H_2S_nO_6$).

Im gefrorenen Zustande ist FSSF in Glasgefäßen tagelang haltbar; bei −60 bis −50 °C bildet sich in Anwesenheit von NaF gemäß $FSSF + F^- \rightleftarrows FSSF_2^- \rightleftarrows F^- + SSF_2$ ein Isomerengemisch ungefähr gleich großer Mengen von FSSF und SSF_2, welches sich oberhalb −50 °C unter reversibler Einstellung eines temperaturabhängigen Gleichgewichts zunehmend in SSF_2 verwandelt (oberhalb 0 °C nur SSF_2). In Ni-, Au- und Pt-Gefäßen ist reines, HF-freies FSSF auch bei Raumtemperatur lange Zeit beständig; bei Anwesenheit von SSF_2 erfolgt jedoch beschleunigte Umwandlung in das thermodynamisch stabilere SSF_2, ebenso bei Erwärmung. SSF_2 ist seinerseits bezüglich SF_4 thermodynamisch instabil; die Disproportionierung $2\,SSF_2 \rightarrow \frac{3}{8}S_8 + SF_4$ erfolgt jedoch aus kinetischen Gründen selbst bei 250 °C nicht, in Anwesenheit von Katalysatoren wie BF_3 jedoch rasch.

Im Falle des erwähnten Gemischs $FSSF/SSF_2$ könnte es sich um **Tetraschwefeltetrafluorid $\mathbf{FSSSSF_3}$** handeln, gebildet durch β-Addition von FSSF an SSF_2. Für die Möglichkeit einer derartigen Addition spricht die Verbindung **Trischwefeltetrafluorid $\mathbf{FSSSF_3}$**, die sich durch Cokondensation von SF_2 und SSF_2 bei tiefen Temperaturen bildet (bei höheren Temperaturen Zerfall nach 1. Reaktionsordnung gemäß: $3\,S_3F_4 \rightarrow SF_4 + 4\,SSF_2$; $\tau_{1/2} = 4.5$ h bei Raumtemperatur).

Durch die Einwirkung von gasförmigem Schwefel auf AgF lassen sich höhere Homologe von FSSF – nämlich **Difluortrisulfan $\mathbf{S_3F_2}$** und **Difluortetrasulfan $\mathbf{S_4F_2}$** – im Gemisch als hellgelbes, schwerflüchtiges Öl gewinnen, das sich thermisch leicht zersetzt (→ Schwefel, SSF_2, FSSF).

Tab. 63 Strukturparameter von Di- und Monoschwefeldihalogeniden.

$\mathbf{S_2X_2}$	r_{SS}[Å]	r_{SX}[Å]	∢ SSX	∢ XSSX
S_2F_2(g)[a)]	1.888	1.635	108.3°	87.9°
S_2Cl_2(g)	1.931	2.057	108.2°	84.8°
S_2Br_2(g)	1.98	2.24	105°	83.5°

$\mathbf{SX_2}$	r_{SX}[Å]	∢ XSX
SF_2 (g)	1.59	98.2°
SCl_2(f)	2.00	103°

a) FSSF. Für SSF_2 wurde gefunden: $r_{SS} = 1.860$ Å, $r_{SF} = 1.598$ Å, ∢ SSF = 107.5°, ∢ FSF = 92.5°.

Schwefeldifluorid SF_2 (Tab. 62, 63) existiert entsprechend seiner Formel als *Monomeres* („*Monoschwefeldifluorid*"), darüber hinaus als *Dimeres* $(SF_2)_2 = S_2F_4$ („Dischwefeltetrafluorid") und *Trimeres* $(SF_2)_3 = S_3F_6$ („Trischwefelhexafluorid"). „*Schwefeldifluorid*" SF_2 („*Difluorsulfan*") entsteht durch Halogenaustausch beim Überleiten von SCl_2-Dampf bei Drücken < 25 mbar über KF (170 °C), HgF_2 (150 °C) bzw. AgF (Raumtemperatur) neben anderen Schwefelhalogeniden (S_2F_2, SF_4, S_2ClF, S_2ClF_3), von denen es abgetrennt werden muss. Eine weitere gute Darstellungsmöglichkeit besteht in der Fluorierung von COS mit F_2. Gasförmiges SF_2 (gewinkelt, C_{2v}-Symmetrie) ist nur in verdünntem Zustand und nur in Abwesenheit von Zersetzungskatalysatoren (z. B. HF, BF_3, PF_5, Metallfluoride) kurzzeitig beständig (Zerfallshalbwertszeit in Edelstahlgefäßen bei einem Druck von 13 mbar etwa 4 Stdn.). Die summarisch nach Gleichung (4) erfolgende Zersetzung verläuft dabei über das Di- und Trimere von SF_2 auf folgendem Wege:

$$2\,SF_2 \rightleftharpoons S_2F_4 + 67\ kJ \quad (1)$$

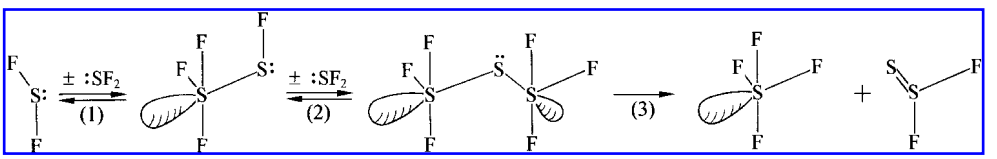
$$S_2F_4 + SF_2 \rightleftharpoons S_3F_6 \quad (2)$$

$$S_3F_6 \rightarrow SSF_2 + SF_4 \quad (3)$$

$$3\,SF_2 \rightarrow SSF_2 + SF_4 + 253\ kJ\,. \quad (4)$$

„*Dischwefeltetrafluorid*" S_2F_4 bildet sich in einer temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtsreaktion (1) durch SF_2-Dimerisierung (ber. Gleichgewichtszusammensetzung bei 25 °C und einem Gesamtdruck von 13 mbar: 35 Mol-% SF_2, 65 Mol-% S_2F_4). Die Gleichgewichtseinstellung wird allerdings durch die vergleichbar rasch erfolgenden, zu den SF_2-Zersetzungsprodukten SSF_2 und SF_4 führenden Umsetzungen (2) und (3) gestört. Das sich von SF_4 (s. unten) strukturell durch Austausch eines äquatorialen Fluoratoms durch eine SF-Gruppe ableitende $S_2F_4 = F_3S{-}SF$ (C_1-Symmetrie; Tab. 62) entsteht außer nach (1) auch bei der schonenden Fluorierung von Schwefel mit F_2 neben SSF_2, SF_4 und SF_6 und verbleibt nach Abdestillieren letzterer Schwefelfluoride bei -78 °C in reiner Form als farblose Flüssigkeit. S_2F_4 zersetzt sich auf dem Wege über das Spaltprodukt SF_2 nach $3\,S_2F_4 \rightarrow 2\,SSF_2 + 2\,SF_4$.

Die Dimerisierung von Schwefeldifluorid (1) stellt eine α-Additionsreaktion von SF_2 an SF_2, die Spaltung von S_2F_4 in zwei Moleküle SF_2 eine α-Eliminierung dar, wobei beide Reaktionen als Orbitalsymmetrie-erlaubte Vorgänge (S. 402) konzertiert (synchron) verlaufen können (in den Formeln blieb das stereochemisch wenig wirksame s-Elektronenpaar unberücksichtigt, vgl. S. 365):



In analoger Weise wie SF_2 vermag sich auch ClSF (Zwischenprodukt der Fluoridierung von SCl_2) an SF_2 unter α-Addition zu lagern (→ $ClSSF_3$).

„*Trischwefelhexafluorid*" S_3F_6 (mögliche Konstitution $F_3S{-}S{-}SF_3$) bildet sich im Zuge der Zersetzung von SF_2 (4) nur als Reaktionszwischenstufe, da die bei tiefen Temperaturen durch Cokondensation von SF_2 und S_2F_4 auf dem Wege (2) im Zuge einer α-Addition erhältlichen Verbindung leicht auf dem Wege (3) unter β-Eliminierung zerfällt. Letztere Reaktion ist nicht reversibel, d. h. eine β-Addition von SF_4 an SSF_2 erfolgt – anders als die β-Addition von SF_2 an SSF_2 (s. oben) – nicht.

Schwefeltetrafluorid SF_4 (Tab. 62) Darstellung. SF_4, ein farbloses, erstickend riechendes, sehr toxisches Gas, wird im *Laboratorium* zweckmäßig durch Umsetzung von Schwefeldichlorid mit Chlor und Natriumfluorid in Acetonitril bei 70–80 °C ($SCl_2 + Cl_2 + 4\,NaF \rightarrow SF_4 + 4\,NaCl$; in Cl_2- Abwesenheit: $3\,SCl_2 + 4\,NaF \rightarrow S_2Cl_2 + SF_4 + 4\,NaCl$) und in der *Technik* durch Fluorierung von Schwefel oder geeigneten niederwertigen Schwefelverbindungen (z. B. S_nCl_2) gewonnen. Eigenschaften. Die in Stahlflaschen erhältliche Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich ($SF_4 + 2\,H_2O \rightarrow SO_2 + 4\,HF$). Sie wirkt als schwache Lewis-Säure und bildet z. B. 1 : 1-Addukte mit organischen Basen wie Triethylamin oder Pyridin und mit Alkalifluoriden MF (Bildung von Komplexen $M[SF_5]$ mit dem $\mathbf{SF_5^-}$-Ion). Darüber hinaus wirkt SF_4 als F^--Donor gegenüber starken Lewis-Säuren wie PF_5, AsF_5, SbF_5, BF_3 (Bildung von $[SF_3]^+[EF_{n+1}]^-$ mit dem $\mathbf{SF_3^+}$-Ion). Schließlich lässt sich SF_4 zu S(VI)-Derivaten oxidieren (z. B. $+ F_2 \rightarrow SF_6$; $+ ClF \rightarrow SF_5Cl$; $+ O_2$ in Anwesenheit von $NO_2 \rightarrow OSF_4$).

Strukturen. Die 4 Fluoratome des „wippenförmigen" Tetrafluorids SF_4 besetzen im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) zwei axiale und zwei äquatoriale Plätze des pseudo-trigonal-bipyramidalen Schwefels (C_{2v}-Symmetrie; vgl. Tab. 46 auf S. 358). Die SF-Abstände betragen im *gasförmigen* SF_4 1.643 (axial) bzw. 1.542 Å (äquatorial), die FSF-Winkel 173.1° (axial) bzw. 101.6° (äquatorial). In *flüssigem* Schwefeltetrafluorid liegen über Fluorbrücken assoziierte SF_4-Moleküle vor. Bei gewöhnlichen Temperaturen unterliegen die Fluoratome des SF_4 schnellen intramolekularen Austauschprozessen (vgl. Pseudorotation, S. 782). Die mit ClF_5 bzw. $:PF_3$ isoelektronischen Ionen SF_5^- bzw. $:SF_3^+$ sind quadratisch-pyramidal mit S in der Basisfläche bzw. pyramidal mit S an der Pyramidenspitze gebaut. $:SF_3^+$ stellt formal ein Lewis-Säure-Base-Addukt von F^+ an $\ddot{S}F_2$ dar (homologes OF_3^+ ließ sich bisher nicht erzeugen). Das Addukt SF_4^{2+} von $2F^+$ an $\ddot{S}F_2$ existiert bisher nur als Derivat in Form von R_4S^{2+} mit R_2 = 2,2′-Biphenylen.

SF_4 hat in neuerer Zeit als Fluoridierungsmittel Verwendung erlangt, z. B. zur Fluoridierung der Ketogruppe: $>C{=}O + SF_4 \rightarrow >CF_2 + O{=}SF_2$, oder zur Fluoridierung anorganischer Oxide, Sulfide oder Carbonyle (z. B. $I_2O_5 + 5SF_4 \rightarrow 2IF_5 + 5SOF_2$).

Schwefelhexafluorid SF_6 (Tab. 62) das wie die isoelektronischen Ionen PF_6^- und AlF_6^{3-} oktaedrisch gebaut ist (O_h-Symmetrie; SF-Abstand = 1.561 Å), bildet sich unter starker Wärmeentwicklung durch unmittelbare Vereinigung der Elemente: $\frac{1}{8}S_8 + 3F_2 \rightarrow SF_6 + 1220$ kJ. Zur Abtrennung von gleichzeitig gebildeten anderen Schwefelfluoriden wird das Reaktionsgas im Zuge der Darstellung in der *Technik* zunächst auf 400 °C erhitzt ($S_2F_{10} \rightarrow SF_4 + SF_6$) und dann mit Laugen gewaschen ($SF_4 + 6OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + 4F^- + 3H_2O$). Es erfolgt schließlich eine Druckdestillation. Eigenschaften. SF_6 ist ein farbloses und geruchloses, nicht entzündbares ungiftiges und wasserunlösliches Gas hoher Dichte (5.1 mal dichter als Luft), das auffallenderweise chemisch fast so *indifferent* wie Stickstoff ist. So kann es z. B. mit Wasserstoff erhitzt werden, ohne dass Fluorwasserstoff entsteht. Schmelzende Alkalihydroxide, heißer Chlorwasserstoff, überhitzter Wasserdampf von 500 °C und selbst Sauerstoff in einer elektrischen Entladung zersetzen es nicht. Natrium kann in SF_6-Gas geschmolzen werden, ohne dass seine Oberfläche infolge NaF-Bildung blind wird; erst beim Siedepunkt (881.3 °C) wird es von SF_6 angegriffen. SF_6 ist hierbei kinetisch, nicht thermodynamisch stabil und sollte etwa mit Wasser unter beträchtlicher Energieabgabe zu H_2SO_4 und HF hydrolysieren. *Angegriffen* wird SF_6 jedoch von Natrium in fl. NH_3 ($\rightarrow Na_2S$, NaF) sowie von Schwefelwasserstoff ($\rightarrow S_8 + HF$). Bezüglich der *Photolyse* von SF_6 s. unten. Verwendung. SF_6 wird aufgrund seines inerten Verhaltens und seiner hervorragenden thermischen wie elektrischen Isolatoreigenschaften als Löschmittel, als Dielktrikum in Hochspannungsanlagen, als Lichtbogenlöschmittel in elektrischen Geräten, Transformatoren, Schaltanlagen usw. (hier genügen N_2/SF_6-Gemische), als Schutzgas über Metallschmelzen, zur Wärmedämmung und Geräuschdämpfung usw. genutzt. Da SF_6 einen zig-tausendfach stärkeren „*Treibhauseffekt*" aufweist als CO_2 (S. 523), finden Umweltbedenken hinsichtlich des Langzeitgebrauches von SF_6 zunehmend Beachtung (es wurden steigende SF_6-Konzentrationen in der Atmosphäre nachgewiesen).

„*Schwefelhexachlorid*" SCl_6 und „*-hexabromid*" SBr_6 gibt es nicht, wohl aber **Schwefelchloridpentafluorid SF_5Cl** (Tab. 62) und **Schwefelbromidpentafluorid SF_5Br** (Tab. 62). Die Halogenide (C_{4v}-Symmetrie) entstehen bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen SF_4 und ClF bei 375 °C im Druckgefäß bzw. BrF bei 100 °C. Beide Reaktionen werden durch CsF katalysiert (Umsetzung bereits bei Raumtemperatur bzw. 90 °C). Als Zwischenstufe tritt dabei wohl die Verbindung $CsSF_5$ auf ($CsF + SF_4 \rightarrow CsSF_5$), die mit ClF (man verwendet auch Cl_2) bzw. BrF gemäß $CsSF_5 + XF \rightarrow SF_5X + CsF$ weiterreagiert. Die Verbindungen SF_5X (X = Cl, Br) sind wesentlich reaktiver als SF_6 und werden von Alkalien (SF_5Br bereits durch Wasser) schnell *hydrolysiert*: $SF_5X + 8OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 5F^- + X^- + 4H_2O$, weil der die Hydrolyse einleitende nucleophile Angriff von OH^- gemäß $SF_5X + OH^- \rightarrow SF_5^- + XOH$ an X = Cl, Br um vieles rascher als an X = F erfolgt. Beim *Erwärmen* auf 400 °C (X = Cl) bzw. auf 150 °C (X = Br) oder beim Bestrahlen mit UV-Licht zerfallen diese Schwefelhalogenide über SF_5-Radikale gemäß $2SF_5X \rightarrow SF_4 + SF_6 + X_2$. Mit *Sauerstoff* reagieren sie wie auch SF_6 bei *Bestrahlung* zu $F_5S{-}O{-}SF_5$ (Smp./Sdp. − 118/31 °C), $F_5S{-}O{-}O{-}SF_5$ (Smp./Sdp. − 95/49 °C; Reaktion mit SF_4 zu $F_5S{-}O{-}SF_4{-}O{-}SF_5$) und $F_5S{-}O{-}O{-}O{-}SF_5$ (bei niedrigen Temperaturen metastabil) auf folgenden Wegen: $SF_5X + h\nu \rightarrow SF_5^\bullet + X^\bullet$ (X = F, Cl, Br); $2SF_5^\bullet + O_2 \leftrightarrows F_5SOO^\bullet + SF_5^\bullet \rightarrow \mathbf{F_5SOOSF_5} \leftrightarrows 2F_5SO^\bullet$; $F_5SO^\bullet + O_2$ bzw. $SF_5^\bullet$ bzw. $F_5SOO^\bullet \leftrightarrows F_5SOOO^\bullet$, $\mathbf{F_5SOSF_5}$ bzw. $\mathbf{F_5SOOOSF_5}$. Die Radikale $\mathbf{SF_5^\bullet}$ (C_{4v}-Symmetrie), $\mathbf{F_5SO^\bullet}$ (C_{2v}-Symmetrie), $\mathbf{F_5SOO^\bullet}$ (C_s-Symmetrie) und $\mathbf{F_5SOOO^\bullet}$ ($\approx C_s$-Symmetrie) ließen sich

zusammen mit viel Argongas in Ab- und Anwesenheit von O_2-Gas in einer Tieftemperaturmatrix isolieren (d_{SF} ca. 1.59 Å; d_{SO} ca. 1.60 Å bzw. 1.80 Å in F_5SOO; d_{OO} 1.28 (F_5SOO) sowie 2.36 und 1.19 (F_5SOOO; ∢FSF/FSO um 90°; ∢SOO in F_5SOO/F_3SOOO 114.5/120.4°; ∢OOO 107.4°). Ein weiteres *Sauerstoffderivat* von SF_6, **F_5S—OF** (Smp./Sdp. −86.0/−35.1°), entsteht durch Fluorierung von F_4SO bzw. F_2SO. Man kennt auch die Säuren **F_5SOH** und **F_3SOOH** sowie die *Stickstoffderivate* **F_5SNR_2** (anders als SF_6 lässt sich F_5SNMe_2 mit AsF_5 in fl. SO_2 in das Kation $F_4SNMe_2^+$ mit trigonal-bipyramidalem Schwefel und NMe_2 in äquatorialer Stellung überführen), $N(SF_5)_3$, F_5SNO_2 (aus $SClF_5 + NO_2$).

Dischwefeldecafluorid S_2F_{10} (Tab. 62). Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Fluor auf Schwefel entsteht ein Fluorid S_2F_{10}, dessen Darstellung am besten durch die photochemische Reaktion von SF_5Cl (s. oben) mit H_2 gemäß $2SF_5Cl + H_2 \rightarrow S_2F_{10} + 2HCl$ erfolgt. S_2F_{10}, ein *sehr giftiges* Gas (MAK-Wert = 0.25 mg/m³ ≙ 0.025 ppm), ist im Sinne von F_5S—SF_5 aus zwei quadratisch-pyramidalen SF_5-Gruppen mit Schwefel in der Basisfläche aufgebaut; die über eine lange S—S-Bindung (2.21 Å; ber. für Einfachbindung 2.08 Å) miteinander verknüpften Pyramiden sind gegeneinander um 45° verdreht (D_{4d}-Symmetrie). S_2F_{10} (hydrolysestabil) ist reaktionsfähiger als SF_6. Entsprechend der langen SS-Bindung zerfällt es leicht in zwei SF_5-Radikale und reagiert deshalb mit Cl_2, Br_2 bzw. N_2F_4 zu SF_5Cl, SF_5Br bzw. SF_5—NF_2. Bei 150 °C zerfällt es in $SF_4 + SF_6$.

2.3.3 Schwefelchloride, -bromide, -iodide[45]

Polyschwefeldihalogenide S_nX_2 („*Dihalogenpolysulfane*"; Tab. 62) leiten sich von den Polysulfanen H_2S_n (s. dort) durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Halogenatome ab und besitzen die Struktur gewinkelter Ketten (höchstwahrscheinlich spiralig gewunden wie in μ-Schwefel; vgl. hierzu S. 544 und 552). Man erhält die **Polyschwefeldichloride S_nCl_2**, wenn man S_2Cl_2 bei hoher Temperatur (400 bis 900 °C) mit H_2 im Abschreckrohr behandelt. Dichlorpolysulfane *bestimmter Kettenlänge* lassen sich durch Kondensation von Polysulfanen mit Dichlorpolysulfanen im Molverhältnis **1** : > **2** gemäß dem Schema

$$ClS_y\!:\!\ddot{\underset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}} + \ddot{H}\!:\!S_x\!:\!\ddot{H} + \ddot{\underset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}}\!:\!S_yCl \rightarrow S_{x+2y}Cl_2 + 2HCl$$

gewinnen ($x = 1$–4; $y = 1, 2$; $x + 2y = n = 3 - 8$).

Die Dichlorpolysulfane S_nCl_2 (einzeln isoliert bis $n = 8$) stellen gelbe bis orangerote, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeiten von beißendem, aufdringlichem Geruch dar, welche zum Zerfall in Schwefel und S_2Cl_2 neigen und von Wasser zu HCl, Schwefel und einem Gemisch verschiedener Schwefelsauerstoffsäuren hydrolysiert werden (Bildungsenthalpien bzw. Dichten von $S_3Cl_2/S_4Cl_2/S_5Cl_2/S_6Cl_2/S_7Cl_2/S_8Cl_2 = -51.9/-42.7/-36.8/-29.3/-22.2/-14.7$ kJ/mol bzw. 1.744/1.777/1.802/1.822/1.84/1.85 g/cm³). Durch Kondensation von S_nCl_2 mit Polysulfanen im Molverhältnis **1** : **1** lassen sich in sehr verdünnter etherischer Lösung gezielt allotrope Schwefelmodifikationen darstellen (S. 550). Die Kondensation mit Polysulfanen im Molverhältnis > **2** : **1** führt zu höheren Polysulfanen. Als weitere Kondensationsreaktionen seien etwa genannt: die zu *Bis(amino)polysulfanen* $S_n(NR_2)_2$ führende Umsetzung von S_nCl_2 mit R_2NH, die zum *Schwefelimid* S_7NH führende Umsetzung von S_7Cl_2 mit NH_3 (vgl. Schwefelnitride), die zu *Nonathionsäure* ($H_2S_9O_6 = HO_3S$—S_7 — SO_3H führende Umsetzung von HS—SO_3H mit S_5Cl_2 (vgl. Schwefelsauerstoffsäuren) sowie die zu *Polysulfandiphosphonsäuren* H_2O_3P—S_n—PO_3H_2 führende Umsetzung von Monothiophosphorsäure H_3PO_3S mit S_nCl_2 ($n = 5$–10). Erwähnt sei schließlich auch die Umsetzung von Polyschwefeldichloriden mit Quecksilberdithiocyanat $Hg(SCN)_2$ in $HCCl_3$ bzw. CS_2, die zu farblos bis grüngelben *Polyschwefeldicyaniden* $S_n(CN)_2$ führt: $S_nCl_2 + Hg(SCN)_2 \rightarrow S_{n+2}(CN)_2 + HgCl_2$.

Bei der Behandlung definierter Polyschwefeldichloride mit HBr bei Raumtemperatur entstehen die **Polyschwefeldibromide S_nBr_2** (isoliert bis $n = 8$) als zersetzliche (→ Schwefel + S_2Br_2), dunkel- bis himbeerrote, ölige Flüssigkeiten, bei der Umsetzung von S_nCl_2 mit KI die sehr instabilen (→ Schwefel + I_2), bisher nur in Lösung erhaltenen **Polyschwefeldiiodide S_nI_2** (Tab. 62).

Schwefelhalogenide S_2X_2 und SX_2 (Tab. 62, 63). **Dischwefeldichlorid S_2Cl_2** („*Dichlordisulfan*", „*Chlorschwefel*"; *gauche*-Struktur analog FSSF mit C_2-Symmetrie) entsteht als orangegelbe, an feuchter Luft rauchende, toxische Flüssigkeit von widerlichem, stechendem und zu Tränen reizendem Geruch, wenn man trockenes Chlor in geschmolzenen Schwefel bei ca. 240 °C leitet; (MAK-Wert von S_2Cl_2 = 6 mg/m³ ≙ 1 ppm). Durch Blitzlichtphotolyse lässt sich ClSSCl in einer Tieftemperaturmatrix zu $SSCl_2$ isomerisieren (analog SSF_2 gebaut; ΔH_f ca. 10 kJ/mol). Die weitere Einwirkung von Chlor verwandelt S_2Cl_2 bei Raumtemperatur langsam (in Tagen), in Anwesenheit von katalytischen Mengen $FeCl_3$ oder I_2 rasch in **Schwefeldichlorid SCl_2** („*Di-*

chlorsulfan"; gewinkelte Struktur analog SF_2 mit C_{2v}-Symmetrie), eine rote, ebenfalls an Luft rauchende, toxische und nach Chlor riechende Flüssigkeit (Weltjahresproduktion von SCl_2/S_2Cl_2 in der Technik: zig Kilotonnenmaßstab)

$$\tfrac{1}{4}S_8 + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + 58.2\,kJ\,; \qquad S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2SCl_2 + 40.6\,kJ\,.$$

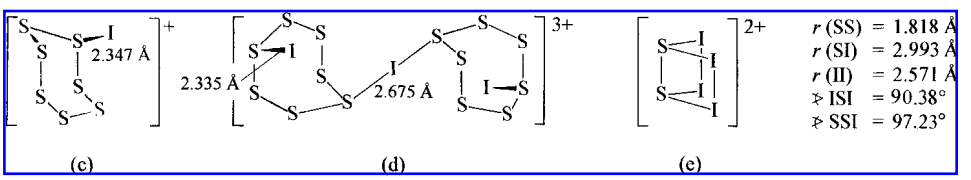
Unter normalen Bedingungen enthält SCl_2 immer etwas Chlor, das sich zusammen mit S_2Cl_2 im Gleichgewicht mit SCl_2 befindet. Durch Entfernung von Cl_2 (z. B. durch Abziehen bei vermindertem Druck) lässt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite verschieben und somit SCl_2 in S_2Cl_2 überführen. Spuren von PCl_5 hemmen die Gleichgewichtseinstellung, sodass SCl_2 in Anwesenheit von 0.1 % PCl_5 bei Atmosphärendruck destillierbar wird. In der Gasphase ist SCl_2 in Abwesenheit von Licht selbst bei 80 °C hinsichtlich S_2Cl_2 und Cl_2 metastabil.

Die reversible Chlorierung von S_2Cl_2 erfolgt wahrscheinlich auf dem Wege einer α-Addition von Cl_2 an S_2Cl_2 mit sich anschließender α-Eliminierung von SCl_2 aus dem gebildeten Zwischenprodukt: ClS—SCl + Cl_2 ⇄ Cl_3S—SCl ⇄ $2SCl_2$ (vgl. S. 404). In analoger Weise entsteht wohl S_2Cl_2 aus Schwefel und Chlor durch eine Folge von α-Additionen und α-Eliminierungen des Typus —S—S—S—S— + Cl_2 ⇄ —S—SCl_2—S—S ⇄ —S—SCl + ClS—S— (Schwefel-Schwefel-Bindungen werden von Chlor bereits bei Raumtemperatur angegriffen; demgemäß lässt sich S_2Cl_2 durch Reaktion von Chlor mit Schwefel, gelöst in S_2Cl_2, bereits bei Raumtemperatur gewinnen). SCl_2 bzw. S_2Cl_2 werden von Sulfanen zu Polyschwefeldichloriden *reduziert* (s. oben), von Sauerstoff oder Fluor zu $SOCl_2$ bzw. SO_2Cl_2 oder SF_4 bzw. SF_6 *oxidiert*. Der Schwefel beider Chloride verhält sich hinsichtlich Nucleophilen als *saures Zentrum*. So werden die Verbindungen in *Natronlauge* unter Bildung von Chlorid und Thiosulfat zersetzt ($2SCl_2(2S_2Cl_2) + 6OH^- \rightarrow 4Cl^- + S_2O_3^{2-} + 3H_2O(+\,^2/_8S_8)$; mit *Wasser* Bildung von S_8, HCl, $H_2S_nO_6$; vgl. S. 592), von *Ammoniak* in Schwefelnitride (S. 602) übergeführt. Als *basisches Zentrum* wirkt der Schwefel von SCl_2 in Komplexen wie *trans*-$PdCl_2(SCl_2)_2$ (*gelb*) oder *trans*-$PtCl_4(SCl_2)_2$ (*rot*).

Dischwefeldichlorid vermag große Mengen Schwefel zu lösen, wobei in geringem Ausmaß Polyschwefeldichloride S_nCl_2 entstehen, und findet daher beim Vulkanisieren des Kautschuks Verwendung. Darüber hinaus wird S_2Cl_2 wie auch SCl_2 zur Herstellung von anorganischen Schwefelverbindungen (z. B. $SOCl_2$, SF_4) sowie für Sulfidierungs- und Chlorierungsreaktionen genutzt. Schwefeldichlorid addiert sich leicht an organischen Doppelbindungen und bildet etwa mit $CH_2{=}CH_2$ das früher als Kampfstoff genutzte Senfgas $S(CH_2CH_2Cl)_2$.

Analog S_2Cl_2 bildet sich **Dischwefeldibromid S_2Br_2** (Tab. 62, 63) aus Brom und Schwefel als granatrote, ölige, Glas nicht benetzende Flüssigkeit. Auch bei der Umsetzung von S_2Cl_2 sowie SCl_2 mit HBr entsteht S_2Br_2. Letztere Reaktion verläuft über **Schwefeldibromid SBr_2** (Tab. 62) als instabiles Zwischenprodukt, das sich gemäß $2SBr_2 \rightleftarrows S_2Br_2 + Br_2$ rasch in Brom und Dischwefeldibromid zersetzt. **Dischwefeldiiodid S_2I_2** (Tab. 62) lässt sich durch Umsetzung von S_2Cl_2 mit HI in CCl_4 bei Raumtemperatur oder besser durch Umsetzen von HI mit S_2Cl_2 in Freon bei −78 °C als oberhalb −30 °C langsam in Schwefel (insbesondere S_6, S_7, S_8; vgl. S. 550) und Iod zerfallender Festkörper gewinnen. Ein **Schwefeldiiodid SI_2** konnte bisher nur in einer Tieftemperaturmatrix bei 6 K nachgewiesen werden; beständig sind jedoch Derivate RSI mit sperrigen Gruppen R wie Ph_3C.

Während sich Iod mit Schwefel nicht umsetzt, bilden beide Partner in SbF_5-, SbF_5/AsF_3- bzw. AsF_5/SO_2-Lösungen die Verbindungen $[S_7I]^+[SbF_6^-]$, $[S_{14}I_3]^{3+}[SbF_6^-]_3 \cdot 2AsF_3$ bzw. $[S_2I_4]^{2+}\,[AsF_6^-]_2$, welche die **Schwefel-Iod-Kationen S_7I^+** (c) (es existiert auch **S_7Br^+**, vgl. S. 549), **$S_{14}I_3^{3+}$** (d) bzw. **$S_2I_4^{2+}$** (e) enthalten. Letzteres Ion (SbF_6^--Salz; C_{2v}-Symmetrie) stellt formal ein Addukt von Triplett-S_2 (r_{ss} = 1.887 Å) mit zwei Radikalkationen I_2^+ (d_{I-I} = 2.56 Å) dar, wobei offensichtlich unter Betätigung der mit je einem Elektron besetzten π*-Orbitale von I_2^+ sowie von S_2 (π_x^* und π_y^*) Zweielektronen-Vierzentrenbindungen geknüpft werden (vgl. I_4^{2+}, S. 360, 445).



Schwefeltetrahalogenide (Tab. 62). Das sich beim Einwirken von flüssigem Chlor auf Schwefeldichlorid bei −78 °C nach $SCl_2 + Cl_2 \rightleftarrows SCl_4$ bildende **Schwefeltetrachlorid SCl_4** ist nur bei tiefen Temperaturen beständig und zerfällt beim Erwärmen wieder in Schwefeldichlorid und Chlor. Die Verbindung liegt im Festzustand wohl in ionogener Form als $SCl_3^+Cl^-$ vor (pyramidales **SCl_3^+**-Ion, isoelektronisch mit PCl_3). Die hydrolyseempfindliche Verbindung ($SCl_4 + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 4HCl$) bildet mit Lewis-Säuren MX_n-Salze mit dem pyramidalen SCl_3^+-Ion (z. B. $SCl_4 + AlCl_3 \rightarrow [SCl_3]^+[AlCl_4]^-$). Das Ion $S(SCl)_3^+$ (S. 562)

Tab. 64 Schwefeloxide[97].

Oxidationsstufe	Monoschwefeloxide SO_m Formel	Name	Di- und Polyschwefeloxide S_nO_m Formel	Name
$< +1$	–	–	**S_nO**[a] **S_nO_2**[a]	**Polyschwefelmonoxide** **Polyschwefeldioxide**
$+1$	–	–	**S_2O**	**Dischwefelmonoxid** Dischwefel(I)-oxid
$+2$	**SO**	**Schwefelmonoxid** Schwefel(II)-oxid	**S_2O_2**	**Dischwefeldioxid** Dischwefel(II)-oxid
$+4$	**SO_2**	**Schwefeldioxid** Schwefel(IV)-oxid	–	–
$+6$	**SO_3**	**Schwefeltrioxid** Schwefel(VI)-oxid	**S_3O_9**	**Trischwefelnonaoxid** Trimeres Schwefel(VI)-oxid $(SO_3)_3$
$+6$[b]	**SO_4**	**Schwefeltetraoxid** Peroxoschwefel(VI)-oxid	**$(SO_{3-4})_n$**	**Polyschwefelperoxide** Peroxopolyschwefel(VI)-oxide

a) Man kennt bisher: S_3O, S_5O, S_6O, S_7O, S_8O, S_9O, $S_{10}O$, S_7O_2 sowie $(S_nO)_x$ (n und x variabel). – **b)** Die Verbindungen enthalten Peroxogruppen —O—O— mit der Oxidationsstufe -1 (statt wie sonst -2) des Sauerstoffs.

stellt ein Derivat von SCl_3^+ dar. Ein **Schwefeltetrabromid SBr_4** und **-iodid SI_4** existieren nicht. Zugänglich sind aber Salze mit dem pyramidalen **SBr_3^+**-Ion, die etwa bei der Einwirkung von Brom auf Schwefel in MF_5/SO_2-Lösung ($M = As, Sb$) entstehen: $\frac{1}{4}S_8 + 3Br_2 + 3MF_5 \rightarrow 2SBr_3^+ 2MF_6^- + MF_3$ (in analoger Weise bilden sich Salze $SCl_3^+ MF_6^-$), während im Falle der $I_2/S_8/MF_5$-Reaktion *keine Salze* mit dem **SI_3^+**-Ion entstehen (Derivate Me_2SI^+ sind isolierbar), sondern nur die Kationen (c), (d) und (e) erhalten werden; die Reaktion $2SI_3^+ \rightarrow S_2I_4^{2+} + I_2$ ist also exotherm). Darüber hinaus existiert ein aus S_8, Br_2 und AsF_5 in flüssigem SO_2 gewinnbares Kation **$S_3Br_3^+$**, das im Sinne von $SBr_2(S_2Br)^+$ ein Derivat von SBr_3^+ darstellt (Ersatz eines Br-Atoms durch die SSBr-Gruppe; vgl. $S(SCl_3)_3^+$, oben).

2.4 Oxide des Schwefels[35,46]

2.4.1 Überblick

Schwefel bildet *niedermolekulare* **Oxide** der Zusammensetzung **SO_m** ($m = 1, 2, 3, 4$), **S_nO** ($n = 2, 5–10$) und **S_nO_2** ($n = 2, 7$) sowie *hochmolekulare* Oxide der Formel **$(S_nO)_x$** und **$(SO_{3-4})_x$**, wie aus Tab. 64 hervorgeht, in der die Oxide nach steigender Oxidationsstufe des Schwefels angeordnet sind. Unter ihnen sind **Schwefeldioxid SO_2** (Gewinnung durch Verbrennen von Schwefel, Rösten von Sulfiden) und **Schwefeltrioxid SO_3** (gewinnbar durch katalytische Oxidation von SO_2 mit O_2) seit langem bekannt und technisch sehr wichtig (z. B. als Edukte zur Erzeugung von Schwefeliger und Schwefelsäure). Nachfolgend sei zunächst auf diese beiden Oxide eingegangen, dann auf „*niedere Schwefeloxide*“ mit Schwefel in Oxidationsstufen < 4.

[46] **Literatur.** P.W. Schenk, R. Steudel: „*Oxides of Sulphur*“ in G. Nickless (Hrsg.): „*Inorganic Sulphur Chemistry*“, Elsevier, Amsterdam 1968; R. Steudel: „*Homocyclic Sulfur Oxides*“, Comments Inorg. Chem. **1** (1982) 313–327; „*The Lower Oxides of Sulphur and Related Organic Sulfoxides*“, Phosphorus and Sulphur **23** (1985) 33–64; Ullmann (5. Aufl.): „*Sulfur dioxide*“; „*Sulfuric Acid and Sulfur trioxide*“, **A25** (1994); R. Mews, E. Lork, P-G. Wabon, B. Görtler: „*Coordination Chemistry in and of sulfur dioxide*“, Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 277–320; E. Clennan: „*Persulfoxide: Key Intermediate in Reaction of Singulet Oxygen with Sulfides*“, Acc. Chem. Res. **34** (2001) 875–884; Ch. Brandt, R. von Eldik: „*Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms*“, Chem. Rev. **95** (1995) 119–190.

Monomeres **Schwefeltetraoxid SO_4** unbekannter Konstitution bildet sich bei der Reaktion von SO_3 mit atomarem Sauerstoff (z. B. photolytisch aus O_3) bei 15–78 K in inerter Matrix (Konstitution wahrscheinlich $SO_2(O_2)$ mit pyramidalem S). Die in allen Farben schimmernden, oberhalb 15 °C in SO_3 und O_2 zerfallenden, O—O-Gruppen-haltigen **Polymerengemische $(SO_{3-4})_x$** entstehen als Produkte der Einwirkung einer stillen elektrischen Entladung auf SO_2/O_2- bzw. SO_3/O_2-Gemische. Ihre Hydrolyse führt zu H_2SO_4, H_2SO_5, H_2O_2 und O_2. Das früher als $\mathbf{S_2O_3}$ angesprochene, z. B. aus S_8 und SO_3 zugängliche „Schwefeloxid" ist tatsächlich ein Gemisch aus „Schwefel"-Sulfaten (u. a. $S_8^{2+}\,2HS_3O_{10}^-$, $S_4^{2+}S_4O_{13}^{2-}$; vgl. S. 555; bzgl. kurzlebiger S_2O_3-Gasmoleküle vgl. S. 576). $\mathbf{S_2O_4}$ existiert nicht. Auch $\mathbf{S_2O_5}$ ist bis jetzt unbekannt; ein Oxid dieses Typs lässt sich aber bei den höheren Homologen des Schwefels, dem Selen (s. dort) und Tellur (s. dort), gewinnen. Bezüglich der **Schwefelhalogenidoxide** vgl. S. 582, 591.

2.4.2 Schwefeldioxid SO_2[46,47]

Darstellung. *Technisch* wird Schwefeldioxid in großen Mengen durch *Verbrennen von Schwefel* bzw. *Schwefelwasserstoff* sowie durch *Erhitzen schwefelhaltiger Erze* wie z. B. Kupfer-, Zink-, Bleisulfid CuS, ZnS, PbS oder Pyrit FeS_2 im Luft- oder Sauerstoffstrom dargestellt (bzgl. weiterer technischer Verfahren vgl. bei Schwefelsäure):

$$\tfrac{1}{8}S_8 + O_2 \rightarrow SO_2 + 297.03\,\text{kJ}, \quad 2FeS_2 + 5\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2 + 1655\,\text{kJ}.$$

Die Wärmeentwicklung ist beim „*Röstprozess*" (s. dort) so groß, dass einmal brennende Sulfide von selbst weiterbrennen. Auch durch *Reduktion von Schwefeltrioxid* mit *Schwefel* in An- oder Abwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure bildet sich SO_2: $2SO_3 + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow 3SO_2$ (zur Erzeugung sehr reinen Schwefeldioxids).

Bei der Verbrennung von Kohle und Heizöl, die stets geringe Mengen (bis einige Prozente) Schwefel in Form von Verbindungen enthalten, entsteht giftiges SO_2, das so – unerwünschterweise (S. 522) – in großen Mengen in die Luft gelangt, wobei in Städten Konzentrationen von 0.1 ppm erreicht werden können. Die *Entfernung* von SO_2 aus Verbrennungsgasen der Feuerungsanlagen **(„Rauchgas-Entschwefelung")** kann (i) durch SO_2-*Absorption* in Wasser, Ammoniak, organischen Aminen, Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden sowie von Salzen schwacher Säuren (z. B. $CaCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na-citrat), (ii) durch SO_2-*Umwandlung* in Schwefelsäure an Aktivkohle, (iii) durch SO_2-*Druckkondensation* (5 bar) bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks erfolgen. In der Regel leitet man dem nach oben strömenden Rauchgas eine Suspension fein gemahlenen *Kalkes* entgegen und oxidiert das gebildete Calciumsulfit ($CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$) an gleicher oder anderer Stelle mit Luft bei pH-Werten von 4.8–5.3 zu Gips ($CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4$), der – suspendiert in Wasser – abfließt und nach seiner Aufbereitung in der Bauindustrie verwendet wird. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Rauchgas-Reinigung vgl. S. 711.

Im *Laboratorium* gewinnt man Schwefeldioxid als Anhydrid der Schwefligen Säure H_2SO_3 am bequemsten durch Entwässern der letzteren:

$$\text{„}H_2SO_3\text{"} \rightarrow H_2O + SO_2,$$

indem man in käufliche, 40- bis 50 %ige konzentrierte Natriumhydrogensulfitlösung ($NaHSO_3$) konzentrierte Schwefelsäure ($NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3 + NaHSO_4$) als wasserentziehendes Mittel eintropfen lässt.

Statt von Schwefliger Säure kann man auch von Schwefelsäure ausgehen, indem man konzentrierte Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kupfer zur Schwefligen Säure reduziert:

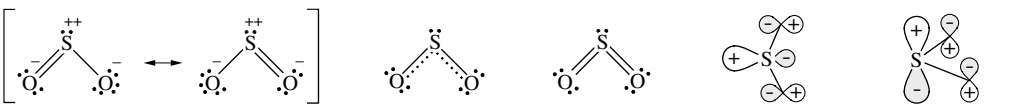
$$H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuO + SO_2 + H_2O\,.$$

Physikalische Eigenschaften. Schwefeldioxid ist ein *farbloses*, *stechend riechendes*, giftiges,[47] nicht brennbares und die Verbrennung nicht unterhaltendes, korrodierendes Gas. Es lässt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei −10.02 °C siedet und bei −75.48 °C zu weißen Kristallen erstarrt

[47] **Physiologisches.** SO_2 wirkt stark toxisch (MAK-Wert 5 mg/m³ ≙ 2 ppm) und führt selbst in kleinen Konzentrationen (0.04 Vol.-% in Luft, 0.3 Vol.-% in Wasser) zu Vergiftungserscheinungen wie Atemorganentzündung, Atemnot, Hornhauttrübung, Magenverätzung. Größere Mengen wirken tödlich (vgl. desinfizierende Wirkung). Noch anfälliger bezüglich SO_2 sind die Pflanzen (vgl. auch sauren Regen, S. 522).

($d = 1.46$ g/cm^3 beim Smp.; kritische Temperatur: 157.2 °C, kritischer Druck: 78.7 bar). Die Verdampfungsenthalpie ist sehr hoch und beträgt beim Siedepunkt 25.0 kJ/mol = 389 kJ/kg SO_2; daher tritt beim Verdunsten von flüssigem Schwefeldioxid eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein, wovon man früher in Kältemaschinen Gebrauch gemacht hat. In *Wasser* ist Schwefeldioxid leicht löslich: 1 Volumen Wasser löst bei 0 °C rund 80, bei 20 °C rund 40 Volumina SO_2. Es bildet bei 0 °C ein Clathrat $SO_2 \cdot 5.75\,H_2O$, das sich bei 7 °C zersetzt. *Flüssiges Schwefeldioxid* ist ein ausgezeichnetes *Lösungsmittel* für viele anorganische und organische Stoffe und kann daher für solche Umsetzungen angewandt werden, die im wässerigen System wegen Hydrolysezersetzung nicht durchführbar sind. Viele anorganische Salze leiten in SO_2-Lösung den elektrischen Strom ähnlich gut wie in Wasser, sind also wie in diesem elektrolytisch dissoziiert.

Struktur. Das SO_2-Molekül (isoelektronisch mit ClO_2^-) ist wie das O_3-, S_2O- und S_3-Molekül im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) *gewinkelt* gebaut (a) (C_{2v}-Symmetrie). Der OSO-Winkel entspricht mit 119.5° einem sp^2-*hybridisierten* S-Atom (zum Vergleich: O_3 116.8°, S_2O 118.0°), der SO-Abstand mit 1.432 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å) sowie die hohe Dissoziationsenergie mit 552 kJ/mol einer *Doppelbindung*. Der gewinkelte Bau von SO_2 folgt sowohl aus einer VB-Betrachtung (vgl. Mesomerieformel (a); in kurzer Schreibweise (a')) als auch aus einer MO-Studie (18 Valenzelektronen, vgl. S. 357). Der kurze SO-Abstand geht auf *kovalente* und *elektrovalente* (*ionische*) Bindungsanteile zurück (Ordnung 1.5 der Kovalenz; deutliche – im Falle von O_3 nicht relevante – Elektrovalenz aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds zwischen O und S: $\Delta EN = 3.50 - 2.44 = 1.06$). Vielfach bringt man die Bindungssituation in SO_2 durch die Valenzstrichformel (a'') zum Ausdruck, wobei man sich aber dessen bewusst sein muss, dass die Doppelbindungsstriche neben Kovalenzen (Hauptanteil) auch Elektrovalenzen symbolisieren (S. 153). In entsprechender Weise formuliert man SO_2-Derivate, z. B. $R_2S{=}O$ (S. 582), $RN{=}S{=}O/RN{=}S{=}NR$ (s. u.; R = anorganischer, organischer Rest), wobei allerdings für *Thionylverbindungen* R_2SO, in welchen das S-Atom *vier ($\sigma + n$)-Bindungen betätigt*, sinnvollerweise keine SO-Doppel-, sondern SO-Einfachbindungsstriche verwendet werden: $R_2\ddot{S}{-}O$. Die für die *Reaktivität* des SO_2-Moleküls maßgebenden *Grenzorbitale* (S. 402) sind das σ_π^*-MO (b) und π^*-MO (c) (vgl. hierzu auch S. 357).



(a) SO_2 (a') SO_2 (a'') SO_2 (b) HOMO, σ_π^* (c) LUMO, π^*

Chemische Eigenschaften. Redox-Verhalten. Das Schwefeldioxid ist durch seine *reduzierende Wirkung* ausgezeichnet, die auf seinem Bestreben beruht, sich zur Oxidationsstufe der Schwefelsäure zu oxidieren. Zwar ist die zu SO_3 führende Reaktion mit Sauerstoff gehemmt und erfolgt nur in Anwesenheit von Katalysatoren (S. 583) oder mit atomarem Sauerstoff. Leitet man jedoch einen Schwefeldioxidstrom über feinverteiltes, braunes Bleidioxid PbO_2, so verwandelt sich dieses unter Aufglühen in weißes Bleisulfat $PbSO_4$:

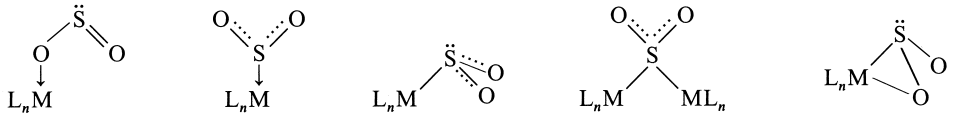
$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3 + 99.0\,\text{kJ}; \quad PbO_2 + SO_2 \rightarrow PbSO_4\,.$$

Mit F_2 und Cl_2 reagiert SO_2 zu den entsprechenden Sulfurylhalogeniden SO_2X_2 (S. 583). Viele organische Farbstoffe werden reduktiv entfärbt, worauf die Bleichwirkung des Schwefeldioxids beruht. Auch der wässerigen Lösung des Schwefeldioxids kommt diese reduzierende Wirkung zu (Näheres S. 581).

Die *oxidierende Wirkung* des Schwefeldioxids (Übergang von SO_2 in S(0) oder S(-II) unter Abgabe von O-Atomen) zeigt sich nur beim Erhitzen mit besonders kräftigen Reduktionsmitteln (Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium), da die Sauerstoffatome des SO_2-Moleküls, wie die hohe Bildungsenthalpie (297 kJ/mol) zeigt, sehr fest gebunden sind. Dementsprechend unterhält auch Schwefeldioxid die Verbrennung nicht. Man kann daher z. B. Brände im Innern von Schornsteinen dadurch löschen, dass man unten Schwefel abbrennt; der Schwefel bindet dann allen Sauerstoff, sodass der Ruß nicht weiterbrennen kann. Leichter lässt sich SO_2 gemäß $2SO_2 + 2\ominus \rightarrow S_2O_4^{2-}$ zu Dithionit $S_2O_4^{2-}$ (S. 594) reduzieren (Übergang in S(III) ohne Abgabe von O-Atomen). Demgemäß vermag SO_2 in Medien wie $HCO(NMe_2)$, $PO(NMe_2)_3$ viele Metalle, z. B. solche der ersten Übergangsreihe, unter Bildung von Dithioniten (z. B. $M^{II}S_2O_4$) aufzulösen. Interessanterweise werden die bereffenden Moleküle von SO_2 in Me_2SO unter gleichzeitiger Oxidation von SO_2 oxidierend aufgelöst ($Me_2SO \rightarrow Me_2S + O$; Bildung von Disulfaten der Kationen $Ti(OSMe_2)_4^{4+}$, $V(OSMe_2)_6^{3+}$, $M(OSMe_2)_6^{3+}$ mit M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Zur Reaktion von SO_2 mit H_2S vgl. S. 594.

Säure-Base-Verhalten. Die wässerige Lösung von SO_2 reagiert sauer und verhält sich auch sonst wie eine *Brönsted-Säure-Lösung* (Näheres S. 579). Demgegenüber wirkt Schwefeldioxid allenfalls hinsichtlich Supersäuren als *Brönsted-Base* (z. B. $H_2F^+SbF_6^- + SO_2(-25\,^\circ C) \rightarrow FS(OH)_2^+SbF_6^-$), wogegen es sowohl gute *Lewis-saure* wie -*basische Eigenschaften* besitzt.

In den mit L_nM (L = geeigneter Ligand, M = Metall) gebildeten **Schwefeldioxid-Komplexen**[48] ist SO_2 mit harten Metallzentren über *Sauerstoff* (d), mit weichen über *Schwefel* gebunden, wobei der Schwefel *einfach* (e, f), *verbrückend* (g) oder – zusammen mit Sauerstoff – *side on* (h) gebunden vorliegt (L = Ph_3P; Cp = C_5H_5)[49]:



(d) z.B. **$SO_2{\cdot}SbF_5$** (e) z.B. **L_3NiSO_2** (f) z.B. **L_3PtSO_2** (g) z.B. **$[Cp(CO)_2Fe]_2SO_2$** (h) z.B. **$L_2(NO)RhSO_2$**

In den Komplexen L_nMSO_2 mit einer koordinativen MS-Bindung kann der Schwefel sowohl *planar* (e) wie *pyramidal* (f) konformiert sein. In ersterem Falle wirkt Schwefeldioxid formal als Lewis-Base (Betätigung des HOMO, vgl. (b)), in letzterem Falle als Lewis-Säure (Betätigung des LUMO, vgl. (c)). Die SO_2-Komplexe mit *pyramidalem Schwefel* (f) lassen sich häufig mit molekularem Sauerstoff zu Sulfatokomplexen $L_nM(SO_4^{2-})$ oxidieren (freies Schwefelelektronenpaar!). Auch neigen sie zur reversiblen SO_2-Abgabe. Sie entstehen auch mit Nichtmetall-Basen D wie Fluorid, Hydroxid, Oxid, Sulfit, organischen Aminen (Bildung von $D{\rightarrow}SO_2$). Die stärkere SO_2-Koordination in Komplexen mit *planarem Schwefel* (e) beruht auf einer Rückkoordination freier Metallelektronen in das elektronenleere π*-Orbital von SO_2 (vgl. c). Komplexe des Typs (e) stellen somit im Sinne von $L_nM{=}SO_2$ formal Derivate des Schwefeltrioxids dar (Komplexe mit *verbrücktem Schwefel* (g) sind als Derivate von Cl_2SO_2 aufzufassen). In analoger Weise erfolgt eine Stabilisierung von Komplexen des Typs (f) dadurch, dass SO_2 zusätzlich über Sauerstoff an L_nM gebunden ist (*side-on-Komplexe* (h)). Ein Beispiel eines isolierbaren SO_2-Komplexes mit *koordiniertem Sauerstoff* (d) ist $SO_2 \cdot SbF_5$ (Smp. 66 °C). In der Regel führt die Komplexierung gemäß (d) zu solvolytischen Folgereaktionen, z. B. $NbCl_5$, WCl_6, $UCl_5 + nSO_2 \rightarrow NbOCl_3$, $WOCl_4$, $UO_2Cl_2 + nSOCl_2$.

Nachweis. Der Nachweis kleiner Mengen SO_2 in der Atmosphäre erfolgt u. a. durch Absorption der Luft in H_2O_2 ($SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$; Titration von H_2SO_4), durch Umsatz der Luft mit Na_2HgCl_4 ($2SO_2 + HgCl_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow Hg(SO_3)_2^{2-} + 4HCl$; Kolorimetrie von $Hg(SO_3)_2^{2-}$), durch Einbringung der Luft in eine reduzierende Flamme ($2SO_2 + 4H_2 \rightarrow S_2 + 4H_2O$; Messung der Lichtemission von angeregtem S_2), durch Analyse der SO_2-Fluoreszenz bei 241 nm.

Derivate. Ersetzt man in Schwefeldioxid ein *Sauerstoffatom* O durch die gleichfalls zweiwertige *Imidgruppe* NH, so gelangt man zum **„Thionylimid" O═S═NH**, das man bei der Umsetzung von *Thionylchlorid* $SOCl_2$ mit 3 mol *Ammoniak* in der Gasphase erhält: $OSCl_2 + 3NH_3 \rightarrow OSNH + 2NH_4Cl$. Thionylimid O═S═NH (das auch in einer *isomeren Form* als „*Thiazylhydroxid*" HO—S≡N vorkommt) stellt bei Zimmertemperatur ein farbloses, bei Drücken unterhalb 20 mbar beständiges Gas dar, das zu einer farblosen, bei − 85 °C gefrierenden, sich nach kurzer Zeit zu festem dunkelbraunem „*Polythionylimid*" [—NH—SO—NH—SO—NH—SO—] polymerisierenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. (Bezüglich tetramerem $(OSNH)_4$ vgl. S. 606). Man kennt auch organische und anorganische Derivate des Thionylimids wie O═S═NR, O═S═NCl, O═S═NK, wobei die **Alkalimetall-thionylimide M^INSO** zur Einführung der NSO-Gruppe in Elementhalogenide dienen können, z. B. Bildung von $Y(NSO)_2$ mit Y = S, Se, Te (vgl. S. 611). Ein **Schwefeldiimid HN═S═NH** ist nur in Form von Derivaten RN═S═NR (R z. B. organischer Rest, Silylgruppe, Kalium) bekannt.

---

[48] **Literatur.** W. A. Schenk: „*Schwefeloxide als Liganden in Koordinationsverbindungen*", Angew. Chem. **99** (1987) 101–112, Int. Ed. **26** (1987) 98; S. E. Livingstone: „*Sulfur containing Ligands*", Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 634–659; K. K. Pandey: „*Coordination Chemistry of Thionitrosyl (NS), Thiazate (NSO^-), Disulfidothionitrate (S_3N^-), Sulfur Monoxide (SO), and Disulfur Monoxide (S_2O) Ligands*", Progr. Inorg. Chem. **40** (1992) 445–502.

[49] Weitere Beispiele für **SO_2-Komplexe**: **(e)** η^1-Schwefel (planar): $[MnCp(CO)_2(SO_2)]$, $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$, $[CoL_2(NO)(SO_2)]$; **(f)** η^1-Schwefel (pyramidal): $[RhCl(CO)L_2(SO_2)]$, $[IrCl(CO)L_2(SO_2)]$; **(g)** η^1-Schwefel (verbrückend): $[(IrH(CO)_2L)_2SO_2]$, $[(IrL_2(CO)L)_2SO_2]$; beide M-Atome können auch wie in $[Fe_2(CO)_8(SO_2)]$, $[Fe_2Cp_2(CO)_3(SO_2)]$, $[Pd_2Cl_2(dppm)_2(SO_2)]$, $[Pt_3L_3(SO_2)_3]$ durch eine Metallbindung verknüpft sein; **(h)** η^2-Schwefel-Sauerstoff (side-on): $[Mo(CO)_3(phen)_3(SO_2)]$, $[RuCl(NO)L(SO_2)]$. In den Komplexen (f) und (h) kann Sauerstoff seinerseits ein weiteres Fragment L_nM binden.

Verwendung. Schwefeldioxid (mehrere hundertmillionen Jahrestonnen), das verflüssigt in Stahlflaschen oder Kesselwagen in den Handel kommt, dient u.a. zum Raffinieren von Erdöl. Die fäulnis- und gärungsverhindernde Wirkung von SO_2 benutzt man zum *Desinfizieren* von Wein- und Bierfässern („*Ausschwefeln*"), Früchten und Säften („*Schwefeln*") und zur Vertilgung von Ungeziefer („*Ausräuchern*") usw., die reduzierende Wirkung zum *Bleichen* von Stroh, Seide, Wolle und anderen Stoffen, welche die Chlorbleiche nicht vertragen. Hauptverwendung findet SO_2 zur *Schwefelsäuredarstellung* (s. dort). Darüber hinaus wird es zur Erzeugung schwefelhaltiger *Chemikalien* (Sulfite, Thiosulfate, Dithionite, Hydroxyalkansulfinate, Alkansulfinate) sowie zur Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen genutzt; auch findet es als Kühl- und nichtwässeriges Lösungsmittel Verwendung.

2.4.3 Schwefeltrioxid SO_3[46]

Darstellung. Schwefeltrioxid kann nicht durch direktes Verbrennen von Schwefel an der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre gewonnen werden ($\frac{1}{8}S_8 + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3(g) + 396.0$ kJ), da die bei der Verbrennung des Schwefels zu Schwefeldioxid freiwerdende bedeutende Wärmemenge (1) die Bildung des bei höheren Temperaturen endotherm in Schwefeldioxid und Sauerstoff zerfallenden Schwefeltrioxids verhindert:

$$\tfrac{1}{8}S_8 + O_2 \rightarrow SO_2 + 297.0\,\text{kJ}, \quad (1)$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3(g) + 99.0\,\text{kJ}. \quad (2)$$

Die Vereinigung von Schwefeldioxid und Sauerstoff nach (2) gelingt nur bei nicht allzuhohen Temperaturen (400–600 °C). Wegen der in diesem Temperaturgebiet zu geringen Umsetzungsgeschwindigkeit müssen zur Reaktionsbeschleunigung Katalysatoren (z.B. Vanadiumoxide, Stickstoffoxide, Eisenoxide, Platinschwamm) angewandt werden. Das Verfahren wird *technisch* mit V_2O_5-Katalysatoren in großem Maßstabe bei der Schwefelsäurefabrikation durchgeführt (S. 583). Aus der hierbei zunächst gebildeten rauchenden Schwefelsäure („Oleum") wird SO_3 durch Destillation und Verflüssigung der Dämpfe gewonnen.

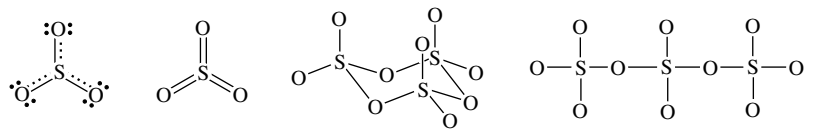
Im *Laboratorium* gewinnt man Schwefeltrioxid als Anhydrid der Schwefelsäure durch Entwässern von Schwefelsäure (Erwärmen von konzentrierter Schwefelsäure mit Phosphorpentaoxid als wasserentziehendem Mittel $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_3$), durch Destillation von rauchender Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Hydrogensulfaten (z.B. Natriumhydrogensulfat $NaHSO_4$), Disulfaten (z.B. Natriumdisulfat $Na_2S_2O_7$) oder Sulfaten (z.B. Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$):

$$2\,MHSO_4 \xrightarrow{-H_2O} M_2S_2O_7 \rightarrow SO_3 + M_2SO_4 \rightarrow 2SO_3 + M_2O.$$

Physikalische Eigenschaften. Schwefeltrioxid kommt in drei Modifikationen, einer „*eisartigen*" und zwei „*asbestartigen*" Formen, vor. Kühlt man Schwefeltrioxiddampf auf -80 °C oder noch tiefer ab, so kondensiert er sich zu einer eisartig durchscheinenden, bei 16.86 °C schmelzenden und bei 44.45 °C siedenden Masse (γ-SO_3; $d = 1.903$ g/cm³ bei 25 °C), welche im festen Zustande hauptsächlich aus $(SO_3)_3$-Molekülen, im flüssigen Zustande aus $(SO_3)_3$- und SO_3-Molekülen und im Dampfzustande hauptsächlich aus SO_3-Molekülen besteht ($126\,\text{kJ} + (SO_3)_3 \rightleftarrows 3SO_3$). Bewahrt man das Schwefeltrioxid längere Zeit unterhalb Raumtemperatur auf, so wandelt es sich – verursacht durch geringste Wasserspuren – in die beständigeren asbestartigen Formen (β-SO_3, α-SO_3) um, weiße seidenglänzende, verfilzte Nadeln der Molekulargröße $(SO_3)_n$ und $(SO_3)_p$ ($p > n > 3$), die bei der Destillation wieder in die niedriger schmelzende eisartige γ-Modifikation übergehen. Das feste Schwefeltrioxid des Handels ist ein Gemisch von α- und β-SO_3. Es schmilzt bei 32–40 °C (β-SO_3; Smp. 32.5 °C, α-SO_3: Smp. 62.2 °C; in beiden Fällen unter Depolymerisation zu $(SO_3)_3$ und SO_3). Dem flüssigen Schwefeltrioxid des Handels (γ-SO_3) sind zum Schutz vor Polymerisation Stabilisatoren (z.B. Borsäure, Thionylchlorid) zugefügt. Die Bildungsenthalpien betragen -396 (gasf. SO_3), -437.9 (flüssiges SO_3), -447.4 (γ-SO_3), -449.6 (β-SO_3), -462.4 kJ/mol (α-SO_3).

Struktur. Das monomere Gasmolekül SO_3 ist im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) *trigonal-planar* gebaut (a) (D_{3h}-Symmetrie; OSO-Winkel 120°). Der SO-Abstand entspricht mit 1.43 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å) sowie die SO-Dissoziationsenergie mit ca. 350 kJ/mol einer *Doppelbindung*. Der Bau des SO_3-Moleküls folgt sowohl aus einer VB-Betrachtung (vgl. Mesomerieformel auf S. 153 mit sp^2-hybridisiertem S-Atom, in kurzer Schreibweise (a)), als auch aus einer MO-Studie (24 Valenzelektronen, vgl. S. 357). Der kurze SO-Abstand geht wie bei SO_2 (S. 571) auf *kovalente* und *elektrovalente* Bindungsanteile zurück (Ordnung 1.33 der Kovalenz; deutliche Elektrovalenz aufgrund des Elektrone-

gativitätsunterschieds zwischen O und S: $\Delta EN = 1.06$). Wie im Falle von SO_2 bringt man die Bindungssituation in SO_3 vielfach durch die Valenzstrichformel (a') zum Ausdruck (vgl. hierzu das bei SO_2 Besprochene). Analog formuliert man SO_3-Derivate, z. B. $R_2S(=O)_2$ (S. 590) sowie $RN{=}S(=O)_2$/$(RN{=})_2S{=}O$/$(RN{=})_3S$ (s. u.; R = anorganischer, organischer Rest), wobei allerdings für *Sulfurylverbindungen* R_2SO_2, in welchen das S-Atom vier σ-Bindungen betätigt, sinnvollerweise – wie in (b) und (c) praktiziert – keine SO-Doppel-, sondern SO-Einfachbindungsstriche verwendet werden. Im trimeren $(SO_3)_3$-Molekül liegt ein gewellter Sechsring der Formel (b), im polymeren β-SO_3 eine gewinkelte Kette des Typus (c) vor, beide mit (verzerrt-) tetraedrischer Anordnung der 4 Sauerstoffatome um das Schwefelatom (in α-SO_3 liegen anders als in β-SO_3 auch Quervernetzungen vor).



(a) **SO_3** (a') **SO_3** (b) **$(SO_3)_3$** (c) **$(SO_3)_x$**

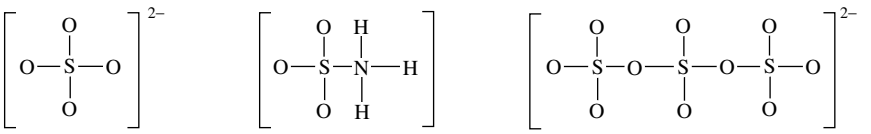
Der SO-Abstand innerhalb des Rings von $(SO_3)_3$ (b) beträgt 1.626 Å, der SO-Abstand außerhalb des Rings 1.430 Å. Für die Kette $(SO_3)_x$ (c) gilt Analoges für den SO-Abstand innerhalb und außerhalb der Kette. Die Ketten (c) sind durch H und OH abgesättigt. Somit sind α- und β-SO_3 eigentlich keine wahren Modifikationen von Schwefeltrioxid, sondern Polyschwefelsäuren der allgemeinen Formel $H(OSO_2)_xOH$.

Chemische Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Festes Schwefeltrioxid vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung und heftigem Zischen mit Wasser zu Schwefelsäure (vgl. S. 586):

$$\beta\text{-}SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4(fl) + 75.9\ kJ\,. \qquad (3)$$

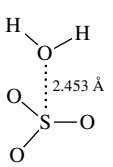
An feuchter Luft raucht es stark, da es ziemlich flüchtig ist und daher mit der Feuchtigkeit der Luft Schwefelsäure bildet, die sich sofort zu kleinen Tröpfchen kondensiert.

Als starke *Lewis-Säure* bildet SO_3 nicht nur mit Wasser (vgl. (3) und unten), sondern auch anderen *Lewis-Basen* wie Oxid (z. B. als BaO), Ammoniak, Pyridin, Tetrahydrofuran, Fluorid (z. B. als KF), Sulfat (z. B. als Na_2SO_4), Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff Addukte des Typus SO_4^{2-} (d), $SO_3 \cdot NH_3$ (e), $SO_3 \cdot py$, $SO_3 \cdot THF$, SO_3F^- (s. u.), $S_2O_7^{2-}$ (s. u.), $S_3O_{10}^{2-}$ (f), $SO_3 \cdot HCl$?, HSO_3Cl (S. 590), $SO_3 \cdot H_2S$ (S. 596). Auch vermag SO_3 als starke *Ansolvosäure* aus Salzen von Elementsauerstoffsäuren die zugrundeliegende *Ansolvosäure* wie SeO_3 im Falle von K_2SeO_4, Cl_2O_7 im Falle von $KClO_4$, CO_2 im Falle von K_2SO_4 durch Aufnahme von Oxid ($SO_3 + O^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$) in Freiheit zu setzen.

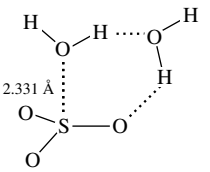


(d) $SO_3{\cdot}O^{2-} = \mathbf{SO_4^{2-}}$ (e) **$SO_3{\cdot}NH_3$** (f) $2SO_3{\cdot}SO_4^{2-} = \mathbf{S_3O_{10}^{2-}}$

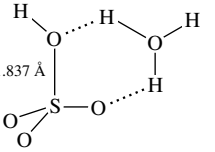
Im Addukt (g) von Wasser mit Schwefeltrioxid ist – laut Schwingungsspektrum einer Tieftemperaturmatrix bzw. Rotationsspektrum eines Dampfes von $SO_3 \cdot H_2O$ – ein H_2O-Molekül mit normaler Geometrie (S. 529) über eine *lange* S—O-Bindung (2.453 Å) an ein *leicht pyramidalisiertes* SO_3-Molekül (Winkelsumme an S 334°) gebunden. Hierbei sind die H-Atome des H_2O-Moleküls überraschenderweise von den O-Atomen des SO_3-Moleküls abgewandt, was eine Übertragung eines Protons unter Bildung von Schwefelsäure H_2SO_4 erschwert. Tatsächlich kann letztere gar nicht erfolgen, da E_a für diesen Prozess (ca. 114 kJ/mol) größer ist als ΔH_f für die Adduktbildung (ca. -33 kJ/mol), womit eine Energiezufuhr zur Adduktspaltung in SO_3 und H_2O führen muss. Erst nach Anlagerung eines weiteren H_2O-Moleküls an $SO_3 \cdot H_2O$ (g) unter Bildung von $SO_3 \cdot (H_2O)_2$ (h) ist eine energiegünstige Verschiebung zweier Protonen unter Bildung von hydratisierter Schwefelsäure $H_2SO_4 \cdot H_2O = H_3O^+HSO_4^-$ auf dem Wege über den Zwischenzustand (i) möglich (ΔH für die Bildung von (i) aus SO_3 und $(H_2O)_2$ (vgl. S. 529) beträgt ca. -110 kJ/mol, E_a für die Umlagerung von (i) in $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ca. 96 kJ/mol). Tatsächlich reagieren H_2O- mit SO_3-Molekülen in der Gasphase bei Raumtemperatur und darunter (Bedingungen in der Atmosphäre, S. 522) auf dem Wege einer H_2O-Dimerisierung mit sich anschließender Addition von $(H_2O)_2$ an SO_3 zu Schwefelsäure, deren Bildung aus SO_3 somit unerwartet komplex verläuft.



(g) $SO_3 \cdot H_2O$



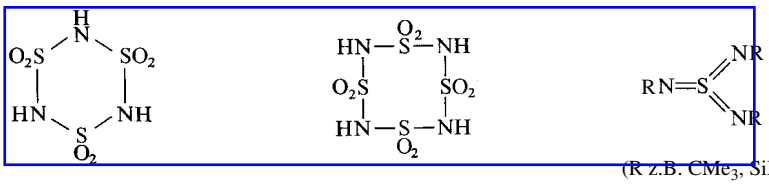
(h) $SO_3 \cdot (H_2O)_2$



(i) Übergangszustand $HSO_4^- \cdot H_3O^+$ für (h) → $H_2SO_4 \cdot H_2O$

Redox-Verhalten. SO_3 ist ein starkes Oxidationsmittel und führt z. B. S_8 in SO_2, SCl_2 in $SOCl_2$ und SO_2Cl_2, PCl_3 in $POCl_3$, P_4 in P_4O_{10}, HI in I_2, H_2S in S_8 über (vgl. auch Kationen der Halogene und Chalkogene). Die Reduktion mit Metalloxiden (insbesondere Fe_3O_4) wird in der Technik zur Entfernung von SO_3 aus Rauchgasen genutzt (vgl. S. 711).

Derivate. Ersetzt man in Schwefeltrioxid ein Sauerstoffatom O durch die gleichfalls zweiwertige Imidgruppe NH, so gelangt man zum **Sulfurylimid (Sulfimid) O_2SNH**, das bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Sulfurylchlorid bzw. Schwefeltrioxid ($O_2SCl_2 + 3NH_3 \rightarrow O_2SNH + 2NH_4Cl$; $SO_3 + NH_3 \rightarrow SO_2NH + H_2O$) neben **Sulfurylamid (Sulfamid) $O_2S(NH_2)_2$** in trimerer (k) sowie tetramerer (l) Form entsteht (vgl. trimeres SO_3). Die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome zeigen sauren Charakter (z. B. $pK_{1/2/3}$ für $(O_2SNH)_3 = 1.7/2.1/4.4$). So bildet das (trimere bzw. tetramere) Sulfurylimid Salze wie $(SO_2NNa)_n$ und $(SO_2NAg)_n$ ($n = 3, 4$; aus $(SO_2NAg)_3$ lässt sich über $(SO_2NSiMe_3)_3$ reines, farbloses $(SO_2NH)_3$ gewinnen). Bei Gegenwart von Schwefelsäure polymerisiert sich das cyclische Sulfurylimid zu kettenförmiger *Sulfurylimidsulfonsäure* $HO_3S{-}(SO_2NH)_x{-}OH$. *Thionyldiimid* $OS(NH)_2$ und Schwefeltriimid $S(NH)_3$ sind nur in Form von Derivaten wie (m) bekannt (z. B. entsteht *farbloses* $S(NtBu)_3$ (tBu = CMe_3) auf dem Wege über $S(NtBu)_3^{2-}$, das aus $S(NtBu)_2$ und $NtBu^{2-}$ (eingesetzt als Li_2NtBu) gewonnen wird und durch Oxidation mit I_2 oder Br_2 über das *blaue* Radikalanion $S(NtBu)_3^-$ in das Schwefeltriimid überführbar ist; bzgl. der Bindungsverhältnisse vgl. SO_3).



(k) $(O_2SNH)_3$ (l) $(O_2SNH)_4$ (m) $S(NR)_3$ (R z.B. CMe_3, $SiMe_3$)

Verwendung. SO_3 dient zur Herstellung von *Schwefelsäure* und anderen *Schwefelverbindungen* (Chlorsulfonsäure, Thionylchlorid, Aminosulfonsäure, Dimethylsulfat usw.) und zur *Sulfonierung* organischer Substanzen (insbesondere in der Waschmittelindustrie).

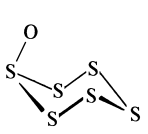
2.4.4 Niedere Schwefeloxide[46]

Polyschwefelmonoxide S_nO und -dioxide S_nO_2. *Gelbes* **S_5O** liegt in einer bei $-50\,^\circ$C haltbaren, durch Einleiten von S_2O/SO erhaltenen Lösung vor (S_2O/SO entsteht beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoff bei 15 mbar). Bei der Einwirkung von Trifluorperoxoessigsäure CF_3CO_3H auf Schwefel S_n ($n = 6$–10) in Kohlendisulfid bzw. Methylenchlorid bei niedrigen Temperaturen (-10 bis $-40\,^\circ$C) entstehen gemäß

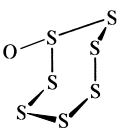
$$S_n + CF_3CO(OOH) \rightarrow S_nO + CF_3CO(OH)$$

kristalline *Oligoschwefelmonoxide* S_nO in kleinen Ausbeuten: *orangefarbenes* **α-S_6O**: Smp. 39 °C (Zers.); *dunkelorangefarbenes* **β-S_6O**: Smp. 34 °C (Zers.); *orangefarbenes* **S_7O**: Smp. 55 °C (Zers.); *orangegelbes* **S_8O**: Smp. 78 °C (Zers.); *dunkelgelbes* **S_9O**: (Zers. 33–34 °C); *orangefarbenes* **$S_{10}O$**: Zers. 51 °C). S_7O lässt sich durch weitere Einwirkung von CF_3CO_3H in *Heptaschwefeldioxid* **S_7O_2** umwandeln (*dunkelorangefarbene* Kristalle: Zers. 60–62 °C; auch aus S_8 und $CF_3CO(OOH)$ erhältlich). Bei der Umsetzung von S_6 mit $CF_3CO(OOH)$ entsteht – wohl über **S_6O_2** – letztendlich S_{10} und SO_2. Erwähnt sei hier noch der *Wackenroder Schwefel* $(S_nO)_x$ (*goldgelb*), der als Polyschwefelpolyoxid ($n > 2$) zu klassifizieren ist (vgl. S. 598).

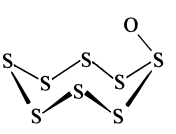
Die erwähnten Schwefeloxide S_nO und S_nO_2 leiten sich strukturell von den entsprechenden Schwefelringen S_n durch Hinzufügen eines oder zweier exocyclischer Sauerstoffatome ab und haben im Falle von S_6O, S_7O, S_8O und S_7O_2 die Strukturen (n)–(r):



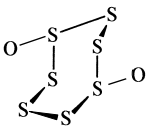
(n) **S_6O**



(o) S_7O



(p) **S_8O**



(r) **S_7O_2**

Die bei tiefen Temperaturen haltbaren, lichtempfindlichen Oxide S_nO zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam (im Falle von S_5O rasch) auf dem Wege über S_mO ($m > n$) und SO_2 letztendlich unter Bildung von polymerem sowie cyclischem Schwefel und SO_2. Durch Iodwasserstoff werden die Schwefeloxide zu Schwefel reduziert (z. B. $S_8O + 2HI \rightarrow S_8 + I_2 + H_2O$), was sich zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen nutzen lässt. Mit $SbCl_5$ liefern S_8O und S_6O in CS_2 bei $-50\,^\circ C$ die Addukte $S_8O \cdot SbCl_5$ und $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$ (beide Addukte orangefarben mit $SbCl_5$-Koordination am Sauerstoff; bei Raumtemperatur zerfällt $S_8O \cdot SbCl_5$ rasch in S_8, $SbCl_3$ und $SOCl_2$).

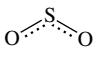
Dischwefelmonoxid S_2O und Trischwefelmonoxid S_3O. 96–100 % reines, gasförmiges S_2O wird (neben 4–0 % SO_2) beim Überleiten von Thionylchloriddampf (Druck: 0.1–0.5 mbar) über trockenes gepulvertes Silbersulfid bei 160 °C erhalten:

$$Ag_2S + SOCl_2 \rightarrow 2AgCl + S_2O\,.$$

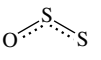
Bei der partiellen Verbrennung von Schwefel in reinem, strömendem O_2 (5–15 mbar) entsteht S_2O neben SO_2 in maximal 32 %iger, bei der Umsetzung von Schwefel mit CuO bei 250–400 °C im Vakuum in maximal 40 %iger Ausbeute. S_3O ließ sich durch Neutralisations-Reionisations-Technik im Massenspektrometer als kurzlebige Spezies ($\tau_{1/2} \gg 1\,\mu s$) nachweisen (Bildung: $O_3^+ + COS \rightarrow SO^+ + O_2 + CO$; $SO^+ + 2COS \rightarrow S_3O^+ + 2CO$; $S_3O^+ + Xe \rightarrow S_3O + Xe^+$). – Strukturen. Das S_2O-Molekül (s) ist wie O_3 (S. 506), SO_2 (S. 571) und S_3 (S. 551) *gewinkelt*, das S_3O-Molekül (t) wie S_4 (S. 551), S_2O_2 (s. u.) und wohl auch O_4 (S. 514) *kettenförmig* mit endständigem Sauerstoff gebaut (*cis*- oder *trans*-Form):



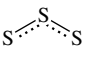
O_3



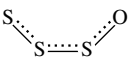
SO_2



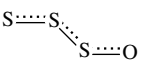
(s) **S_2O**



S_3



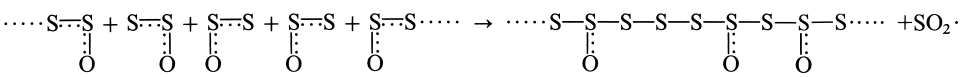
***cis*-S_3O**



(t) ***trans*-S_3O**

Der SS-Abstand in S_2O (s) entspricht einer Doppelbindung (gef. 1.884, ber. 1.88 Å), ebenso der SO-Abstand (gef. 1.465, ber. 1.50 Å). Der SSO-Winkel beträgt 118.0°.

Das farblose Dischwefeloxid S_2O ist nur in der Gasphase bei Drücken < 1 mbar einige Tage haltbar und polymerisiert bei höheren Drücken bzw. beim Abschrecken an kalten Flächen bzw. beim Einleiten in ein Lösungsmittel bzw. bei höheren Temperaturen rasch unter Herausspalten von SO_2 zu gelben bis orangefarbenen **Polyschwefeloxiden $(S_nO)_x$** ($n = 2$ bis sehr groß):

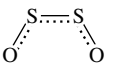


die ihrerseits oberhalb 150 °C weiter in SO_2 und Schwefel zerfallen. Mit Wasser reagiert S_2O unter Bildung von Schwefel, Schwefelwasserstoff und SO_2. Mit Laugen entsteht Sulfit, Sulfid und Thiosulfat. Mit Halogenen wird nach $S_2O + 2Cl_2 \rightarrow SOCl_2 + SCl_2$ Thionylchlorid und Schwefeldichlorid gebildet.[50]

Schwefelmonoxid SO, Dischwefeldioxid S_2O_2 und Dischwefeltrioxid S_2O_3. Die Oxide SO und S_2O_2 entstehen neben S_2O, wenn man strömendes Schwefeldioxid bei niedrigen Drücken (0.1–0.2 mbar) der Mikrowellenentladung aussetzt (Molverhältnis der gebildeten Oxide $SO : S_2O_2 : S_2O$ ca. 5 : 1 : 1). Darüber hinaus bildet sich gasförmiges SO neben anderen Schwefeloxiden durch Verbrennen von Schwefel in reinem Sauerstoff bei vermindertem Druck ($\frac{1}{8}S_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO + 64\,kJ$), gelöstes SO bei der Thermolyse einiger cyclischer organischer Sulfoxide. Das farblose Oxid SO, das in der Atmosphäre

[50] Von den instabilen Schwefeloxiden sind **Komplexe**[49] bekannt. Schwefelmonoxid kann hierbei mit *einer, zwei* oder *drei* Einheiten L_nM verknüpft sein: Bildung von L_nMSO (formal SO_2-Derivat mit gewinkeltem Schwefel, z. B. in $(R_3P)_2ClMSO$ mit M = Rh, Ir), von $(L_nM)_2SO$ (formal Cl_2SO-Derivat mit pyramidalem Schwefel wie in $[Ph_2PCH_2PPh_2)(CO)Rh]_2SO$ oder auch SO_3-Derivat mit planarem Schwefel wie in $[Cp(CO)_2Mn]_2SO$), von $(L_nM)_3SO$ (formal Cl_2SO_2-Derivat mit tetraedrischem Schwefel, z. B. in $Fe_3(CO)_9S(SO)$). Beispiele für Komplexe des Dischwefelmonoxids und -dioxids sind die durch Oxidation von $(dppe)_2IrS_2$ (side-on gebundes S_2) mit Periodat erhältlichen sauerstoffreicheren Produkte $(dppe)_2IrS_2O$ und $(dppe)_2IrS_2O_2$ (es sind jeweils die beiden S-Atome mit Ir verknüpft; dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$).

des Jupitermondes Io vorkommt, ist in der Gasphase bei Drücken von 0.01 mbar nur weniger als 1 s haltbar (Nachweis gemäß $PhN_3 + SO \rightarrow PhNSO + N_2$) und disproportioniert nach $2SO \rightarrow SO_2 + S$ wahrscheinlich auf dem Wege: $2SO \rightarrow S_2O_2$; $S_2O_2 + SO \rightarrow S_2O + SO_2$; $2S_2O \rightarrow SO_2 + S_3$ (gasförmiges S_2O_2 ist bei 0.1 mbar mehrere Stunden haltbar). Das im Massenspektrometer durch Elektronenbeschuss aus SO erzeugbare Kation SO^+ reagiert mit SO_2 zum Kation $S_2O_3^+$, das sich zu S_2O_3 neutralisieren lässt ($\tau_{½} \gg 1\,\mu s$: $S_2O_3 \rightarrow SO + SO_2 + 70\,kJ$; E_a ca. 25 kJ/mol). Strukturen. Das Molekül SO ist wie O_2 und S_2 paramagnetisch (Triplett-Grundzustand) und weist eine für eine Doppelbindung sprechende Dissoziationsenergie und Bindungslänge auf (zur elektronischen Struktur vgl. S. 354). Das Molekül S_2O_2 bildet eine gewinkelte planare Kette OSSO (C_{2v}-Symmetrie); die Abstände sprechen für das Vorliegen von SO-Doppelbindungen sowie SS-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter. S_2O_3 (Triplett-Zustand) ist gewinkelt-kettenförmig gebaut: O—S—O—S—O.

O_2	SO	S_2	
$d_{OO} = 1.207$ $DE_{OO} = 499$	$d_{SO} = 1.481$ $DE_{SO} = 552$	$d_{SS} = 1.887$ Å $DE_{SS} = 429$ kJ/mol	$d_{SO} = 1.458$ $d_{SS} = 2.025$ Å $\sphericalangle$ OSS = 112.7°

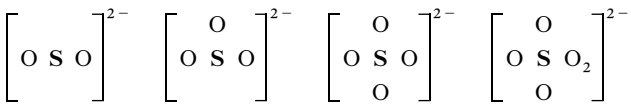
2.5 Sauerstoffsäuren des Schwefels[35, 51]

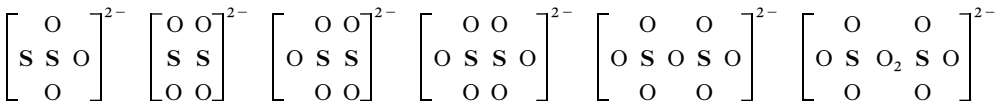
2.5.1 Überblick

Systematik. Schwefel bildet drei Sauerstoffsäuren der allgemeinen Formel $\mathbf{H_2SO_n}$ ($n = 3$, 4 und 5), sechs Sauerstoffsäuren der Zusammensetzung $\mathbf{H_2S_2O_n}$ ($n = 3$, 4, 5, 6, 7 und 8) und mehrere Säuren der Stöchiometrie $\mathbf{H_2S_nO_3}$, $\mathbf{H_2S_nO_6}$ sowie $\mathbf{H_2S_nO_{3n+1}}$ mit drei und mehr Schwefelatomen pro Molekül (H_2SO_n und $H_2S_2O_n$ mit $n = 1, 2$ treten nur als Reaktionszwischenprodukte auf, existieren aber in Form organischer Derivate). Ihre Namen und die Namen ihrer Salze gehen aus Tab. 65 hervor, in der die einzelnen Schwefelsäuren nach steigender Oxidationsstufe des Schwefels geordnet sind. Mit Ausnahme der einbasigen Peroxoschwefelsäure sind sie alle zweibasig. Ihre Stärke wächst innerhalb der Mono- bzw. Dischwefelsäuren mit zunehmendem n; bei gleicher Oxidationsstufe von S wirken Dischwefelsäuren saurer als Monoschwefelsäuren.

Als zweibasige Säuren bilden Schwefelsäuren $H_2S_mO_n$ Salze des Typs $M^IHS_mO_n$ und $M^I_2S_mO_n$ (bei Ausschluss von Wasser ist auch das zweite Wasserstoffatom von H_2SO_5 z. B. bei der Einwirkung von Na oder NaH durch Metall ersetzbar). Die den Salzen zugrundeliegenden Sulfat-Anionen $S_mO_n^{2-}$ vermögen ihrerseits als Liganden in Komplexen zu fungieren (vgl. S. 589, 596).

Strukturen. Die Konstitution der Säuren H_2SO_n ($n = 2$–5) und $H_2S_2O_n$ ($n = 3$–8) bzw. ihrer Salze kann durch die folgenden Komplexformeln wiedergegeben werden (vgl. hierzu das auf S. 152 Besprochene und bezüglich der Strukturen der Säuren bei diesen):





[51] **Literatur.** ULLMANN: „*Sulfamic acid and derivatives*", „*Sulfinic acids*", „*Sulfites, Thiosulfates, Dithionites*", „*Sulfones and Sulfoxides*", „*Sulfonic acids*", „*Sulfuric acid and Sulfur trioxide*", **A25** (1994); „*Fluorosulfuric Acid*", **A11** (1988) 431–434; „*Chlorosulfuric Acid*" **A7** (1986) 17–21; A. W. Jache: „*Fluorosulfuric Acid, its Salts and Derivatives*", Adv. Inorg. Radiochem. **16** (1974) 177–200; E. Buncel: „*Chlorosulfates*", Chem. Rev. **70** (1970) 323–337; J. K. Brask, T. Chivers: „*Imido-Analoga einfacher Oxoanionen: ein neuer Abschnitt in der Chemie der Clusterverbindungen*", Angew. Chem. **113** (2001) 4082–4098; Int. Ed. **40** (2001) 3960.

Tab. 65 Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Oxid.-stufe	Säuren des Typus H_2SO_n			Säuren des Typus $H_2S_2O_n$		
	Formel	Name	Salze	Formel	Name	Salze
+2	**H_2SO_2**	**Sulfoxylsäure**[a] Schwefel(II)-säure	**Sulfoxylate**[a] Sulfate(II)	**$H_2S_2O_3$**[b]	**Thioschwefelsäure** Dischwefel(II)-säure	**Thiosulfate** Disulfate(II)
+3				**$H_2S_2O_4$**	**Dithionige Säure** Dischwefel(III)-säure	**Dithionite** Disulfate(III)
+4	**H_2SO_3**	**Schweflige Säure** Schwefel(IV)-säure	**Sulfite** Sulfate(IV)	**$H_2S_2O_5$**	**Dischweflige Säure** Dischwefel(IV)-säure	**Disulfite** Disulfate(IV)
+5				**$H_2S_2O_6$**[b]	**Dithionsäure** Dischwefel(V)-säure	**Dithionate** Disulfate(V)
+6	**H_2SO_4**	**Schwefelsäure** Schwefel(VI)-säure	**Sulfate** Sulfate(VI)	**$H_2S_2O_7$**[c]	**Dischwefelsäure** Dischwefel(VI)-säure	**Disulfate** Disulfate(VI)
+6[d]	**H_2SO_5**	**Peroxoschwefel-(VI)-säure**	**Peroxo-sulfate(VI)**	**$H_2S_2O_8$**	**Peroxodischwefel(VI)-säure**	**Peroxodisul-fate(VI)**

a) H_2SO_2 könnte auch als *Hyposchweflige Säure* (Salze: *Hyposulfite*) bezeichnet werden. – **b)** Man kennt darüber hinaus schwefelreiche Säuren (**Polysulfanmonosulfonsäuren und -disulfonsäuren**) der Zusammensetzung $H_2S_nO_3$ und $H_2S_nO_6$ (vgl. S. 598). – **c)** Man kennt darüber hinaus höhere Schwefelsäuren (**Polyschwefelsäuren**) wie *Trischwefelsäure* $H_2S_3O_{10}$, *Tetraschwefelsäure* $H_2S_4O_{13}$. – **d)** Die Verbindungen enthalten Peroxogruppen —O—O— mit der Oxidationsstufe −1 (statt sonst −2) des Sauerstoffs.

Ersichtlicherweise enthalten unter den Dischwefelsäuren $H_2S_2O_n$ bis auf die beiden höchsten Glieder ($n = 7, 8$) alle S—S-Bindungen. (Bezüglich der Struktur der Schwefelsäuren mit gewinkeltem, pyramidalem bzw. tetraedrischem Schwefelatom vgl. bei den betreffenden Säuren.)

Mehr als vier O-Atome vermag das S^{2-}-Ion nicht anzulagern (S. 152), da es nur vier freie Elektronenpaare besitzt. Beim Übergang vom Sulfat SO_4^{2-} zum Peroxosulfat SO_5^{2-} wird daher der Sauerstoff nicht an den Schwefel, sondern an den Sauerstoff des Sulfat-Ions angelagert: $[O_3S—O—O]^{2-}$. Die so entstehende O—O-Gruppierung wird „*Peroxo-Gruppe*" genannt. Man muss demnach zwischen O—O-freien Per-Verbindungen (z. B. Perchlorat ClO_4^-) und O—O-haltigen Peroxo-Verbindungen (z. B. Peroxosulfat SO_5^{2-}) unterscheiden. In entsprechender Weise vermag das S_2^{2-}-Ion nicht mehr als sechs O-Atome anzulagern. Beim Übergang von $S_2O_6^{2-}$ zu $S_2O_7^{2-}$ und $S_2O_8^{2-}$ wird daher in die S—S-Bindung eine Oxo- bzw. Peroxo-Gruppe eingelagert.

Von einzelnen der oben wiedergegebenen Schwefelsäuren leiten sich weitere Säuren dadurch ab, dass ein Sauerstoffatom des Moleküls durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Auf diese Weise kommt man z. B. vom Sulfat SO_4^{2-} zum Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ (s. oben) und vom Disulfat $S_2O_7^{2-}$ zum Trithionat $[O_3SSSO_3]^{2-}$. Die beiden letzteren Säuren $H_2S_2O_3$ und $H_2S_3O_6$ vermögen noch weiteren Schwefel an- bzw. einzulagern, wobei die *Polysulfan-monosulfonsäuren* $H_2S_nO_3$ (S. 598) sowie die *Polysulfan-disulfonsäuren* (*Polythionsäuren*) (S. 598) entstehen.

Darstellung. Nur fünf der genannten Sauerstoffsäuren, nämlich Schwefelsäure, Dischwefelsäure, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure und Thioschwefelsäure sowie die Polythionsäuren sind in freiem Zustande isolierbar; die übrigen kennt man nur in wässriger Lösung oder in Form von Salzen. Besonders wichtig sind die *Schweflige Säure* sowie die *Schwefelsäure*, die aus ihren Anhydriden SO_2 sowie SO_3 dargestellt werden:

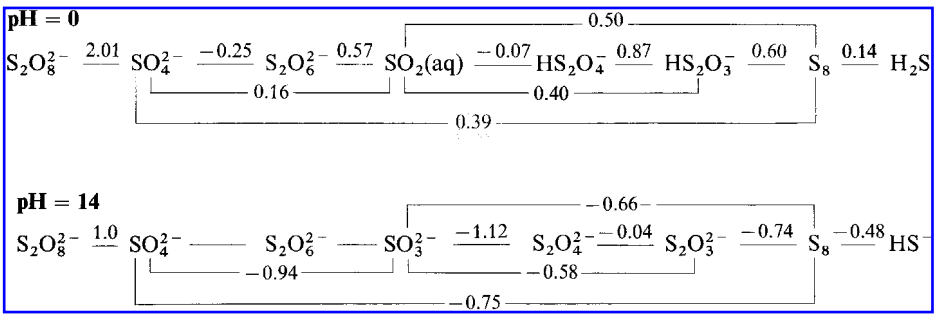
$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3; \qquad SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4.$$

Von diesen Säuren ausgehend, ist die nächstniedere Oxidationsstufe (*Thionige Säure* sowie *Thionsäure*) durch Reduktion, die nächsthöhere Oxidationsstufe (*Thionsäure* sowie *Peroxodischwefelsäure* bzw. hieraus durch Hydrolyse die *Peroxomonoschwefelsäure*) durch Oxidation und die Disäuren gleicher Oxidationsstufe (*Dischweflige Säure* sowie *Dischwefelsäure*) durch Kondensation (Wasserentzug) gewinnbar.

Reduktion:	Kondensation:	Oxidation:
$2\,SO_2 + 2\ominus \rightarrow S_2O_4^{2-}$	$2\,HSO_3^- \rightarrow S_2O_5^{2-} + H_2O$	$2\,SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2\ominus$
$2\,SO_3 + 2\ominus \rightarrow S_2O_6^{2-}$	$2\,HSO_4^- \rightarrow S_2O_7^{2-} + H_2O$	$2\,SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2\ominus$

Die *Sulfoxylsäure* H_2SO_2 lässt sich nicht analog den Monoschwefelsäuren H_2SO_3 und H_2SO_4 aus dem Oxid gleicher Oxidationsstufe (SO) und Wasser darstellen. Entsprechend wirkt S_2O – wie SO und zum Unterschied von SO_2 und SO_3 – nicht das Anhydrid der *Thioschwefligen Säure* $H_2S_2O_2$ (zur Darstellung von $H_2S_2O_2$ vgl. S. 593).

Nachfolgend sind **Potentialdiagramme** einiger Oxidationsstufen des Schwefels für pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI), denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der Schwefelsauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen – wie erwartet – in saurer Lösung, die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer ist (stärkstes Oxidationsmittel: Peroxodisulfat, gefolgt von Dithionit; stärkstes Reduktionsmittel: Dithionit gefolgt von Sulfit):



Wie aus dem Diagramm zudem folgt, lässt sich Schwefel ähnlich wie die Halogene (S. 464) nur in alkalischer, nicht dagegen in saurer Lösung in Schwefel(−II) und Schwefel(+II) bzw. Schwefel(+IV) bzw. Schwefel(+VI) disproportionieren (S. 229). Tatsächlich entsteht beim Kochen von Schwefel in Alkalilauge Thiosulfat und Polysulfid: $2\,S_8 + 4\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O + 2\,S_7H^-$ (→ Polysulfidgemisch). Die Disproportionierung von Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ (Oxidationsstufe +II) in die Oxidationsstufen +IV und 0 erfolgt umgekehrt nur in saurem, nicht dagegen in alkalischem Medium (in letzterem Falle Komproportionierung von S_8 und SO_3^{2-}; vgl. S. 548). Dithionit, Sulfit und wohl auch Dithionat vermögen sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung zu disproportionieren, während Sulfat unter jeder Bedingung disproportionierungsstabil ist.

2.5.2 Schweflige Säure H_2SO_3 und Dischweflige Säure $H_2S_2O_5$[51]

Löst man Schwefeldioxid in Wasser auf, so erhält man eine ausgesprochen sauer reagierende, den elektrischen Strom leitende Lösung:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3.$$

Die sauren Eigenschaften sind dabei auf gebildete Schweflige Säure H_2SO_3 zurückzuführen. Allerdings liegt das Gleichgewicht im Gegensatz zum analogen SO_3/H_2O-Gleichgewicht (s. u.) ganz auf der linken Seite, sodass fast alles gelöste Schwefeldioxid als unverändertes SO_2 bzw. hydratisiertes SO_2 vorliegt ($SO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$; $K \ll 10^{-9}$) und nur geringe Mengen in Form der (infolge der Verdünnung weitgehend dissoziierten) Säure H_2SO_3 vorhanden sind. Beim Erwärmen (Einengen) der Lösung entweicht das im Gleichgewicht befindliche Schwefeldioxid, worauf sich das gestörte Gleichgewicht immer wieder neu einstellt. Beim Abkühlen kristallisiert das Gashydrat (s. dort) „$SO_2 \cdot 5\frac{3}{4}H_2O$“ aus. Daher gelingt es nicht, aus der wässerigen Lösung die wasserfreie Säure H_2SO_3 zu isolieren.

Saure Eigenschaften. Als zweibasige Säure dissoziiert die Schweflige Säure in 2 Stufen: $H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_3^{2-}$. Die Dissoziationskonstanten betragen bei 18 °C:

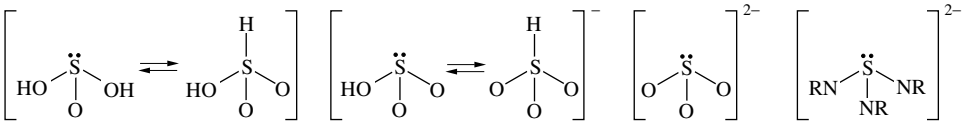
$$K_1 = \frac{c_{H^+} \times c_{HSO_3^{2-}}}{c_{,,H_2SO_3"}} = 1.54 \times 10^{-2} \qquad K_2 = \frac{c_{H^+} \times c_{SO_3^{2-}}}{c_{HSO_3^{2-}}} = 1.02 \times 10^{-7}.$$

Als undissoziierter Anteil ($c_{,,H_2SO_3"}$) wird dabei die Gesamtkonzentration an Schwefeldioxid (Anhydrid) und undissoziierter Schwefliger Säure ($c_{SO_2} + c_{H_2SO_3}$) verstanden; die eigentliche Schweflige Säure H_2SO_3 ist also wesentlich stärker, als aus dem Zahlenwert für K_1 hervorgeht (vgl. die analogen Verhältnisse bei der Kohlensäure H_2CO_3).

Die **Salze** der Schwefligen Säure besitzen die Zusammensetzung $M^I_2SO_3$ (*Sulfite; sekundäre Sulfite*) bzw. M^IHSO_3 (*Hydrogensulfite; Bisulfite; saure Sulfite; primäre Sulfite*). Man gewinnt sie durch Einleiten von Schwefeldioxid in wässerige Lösungen oder Suspensionen von Hydroxiden (z. B. $2KOH + SO_2 \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$) oder Carbonaten (z. B. $Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2$). Die Hydrogensulfite sind in Wasser alle leicht, die Sulfite mit Ausnahme der Alkalisulfite (einschließlich des Ammoniumsulfits) schwer löslich. Beim Erhitzen disproportionieren die trockenen Sulfite zu Sulfiden und Sulfaten: $4SO_3^{2-} \rightarrow S^{2-} + 3SO_4^{2-}$.

Bei der Isolierung aus wässriger Lösung gehen die Hydrogensulfite meist in *Disulfite* (*Pyrosulfite*) über: $2HSO_3^- \rightarrow H_2O + S_2O_5^{2-}$, die sich auch gemäß $SO_3^{2-} + SO_2 \rightarrow S_2O_5^{2-}$ darstellen lassen (Anlagerung der Lewis-Säure SO_2 an die Lewis-Base SO_3^{2-}). Hydrogensulfite sind nur mit großen Kationen wie Rb^+, Cs^+, NR_4^+ isolierbar. Wegen der zwischen ihnen bestehenden Gleichgewichte verhalten sich die Sulfite, Hydrogensulfite und Disulfite in wässriger Lösung sehr ähnlich. Die Dischweflige Säure existiert ebensowenig wie die Schweflige Säure in wasserfreiem Zustand.

Strukturen. Die Sulfit-Ionen SO_3^{2-} (isoelektronisch: ClO_3^-, PO_3^-; s. dort) sind im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313), des VB-Modells (sp^3-Hybridisierung (S. 364)) sowie MO-Modells (26 Elektronen, S. 357) *pyramidal* gebaut (e) (C_{3v}-Symmetrie; S an der Pyramidenspitze; OSO-Winkel 107.4°). Der für eine *kovalente* Bindung vergleichsweise kurze SO-Abstand von 1.53 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å) geht auf zusätzliche *elektrovalente* Bindungsanteile zurück (vgl. S. 153). Die – in freier undissoziierter Form nicht existierende – Säure H_2SO_3 lässt sich durch zwei *tautomere Formen* beschreiben, in welchen die H-Atome entweder nur an Sauerstoff (a) oder an Sauerstoff und Schwefel (b) gebunden sind. Erstere Form wird als *Schweflige Säure* (*pyramidaler* Bau), letztere Form als *Sulfonsäure* (*tetraedrischer* Bau) bezeichnet. Sie lassen sich als *Schwefligsäureester* $SO(OR)_2$ sowie als *Sulfonsäuren* $RSO_2(OH)$ bzw. *Sulfonsäure-ester* $RSO_2(OR)$ getrennt erhalten (R = meist organischer Rest). In analoger Weise kann das H-Atom in HSO_3^- mit dem Sauerstoff (*Hydrogensulfit*-Form (c); *pyramidal*) oder mit dem Schwefel (*Sulfonat*-Form (d); *tetraedrisch*) verknüpft werden. Tatsächlich liegt in wässrigen HSO_3^--Lösungen ein Gleichgewicht von (c) und (d) vor, während etwa den Anionen in festem $RbHSO_3$ und $CsHSO_3$ ausschließlich die Konstitution (d) zukommt.



Schweflige Säure (a) **Sulfonsäure** (b) **Hydrogensulfit** (c) **Sulfonat** (d) **Sulfit** (e) **Triimidosulfit** (f)

Das SO_3^{2-}-Ion (e) leitet sich durch Anlagerung von drei *Sauerstoffatomen*, welche nur ein Elektronensextett besitzen, an drei der vier Elektronenpaare des Sulfids ab (vgl. S. 152). Auch eine Anlagerung von drei *Iminogruppen* NR anstelle der isoelektronischen O-Atome an das S^{2-}-Ion unter Bildung von SO_3^{2-}-isoelektronischen pyramidalem **Triimidosulfit $S(NR)_3^{2-}$** (f) ist möglich. Ein derartiges Anion entsteht etwa durch Reaktion einer Toluollösung des Schwefelbis(imins) $S(NtBu)_2$ (S. 572; $tBu = CMe_3$) mit $NtBu^{2-}$ (eingesetzt als Li_2NtBu) in Form von *farblosem*, durch I_2 oder Br_2 über das *blaue* Radikalanion $S(NtBu)_3^-$ in *farbloses* $S(NtBu)_3$ umwandelbares $Li_2S(NtBu)_3$ (im dimeren Molekül sind die Ecken eines hexagonalen Prismas durch zwei S-Atome und zwei Li-Kationen in raumdigonalen Positionen sowie durch vier N-Atome besetzt, wobei jedes N-Atom als Nachbarn ein S- und zwei Li-Kationen hat). Es lässt sich in SO_3^{2-} auch ein O-Atom gegen ein *Schwefelatom* ersetzen (Bildung von Thiosulfit SSO_2^{2-}, S. 592). Eine Substitution mehrerer O- gegen S-Atome ist nicht möglich, weswegen etwa das Salz Na_2S_4 kein Trithiosulfit SS_3^{2-}, sondern ein Oligosulfid $^-S—S—S—S^-$ darstellt.

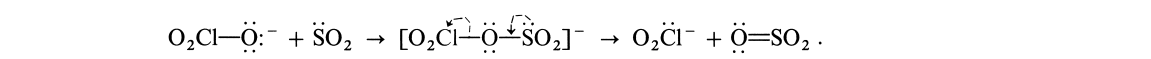
Die *Disulfit-Ionen* $S_2O_5^{2-} = [O_2S—SO_3]^{2-}$ enthalten eine ungewöhnlich lange SS-Bindung von 2.205 Å (ber. für Einfachbindung 2.08 Å) und vergleichsweise kurze SO-Bindungen (SO-Abstände der SO_2-/SO_3-Gruppen 1.50/1.45 Å; zur Konformation von SO_5^{2-} mit C_s-Symmetrie vgl. Fig. 154 auf S. 595). Entsprechend der schwachen SS-Bindung spaltet sich z. B. $Na_2S_2O_5$ bereits bei 400 °C in Na_2SO_3 und SO_2.

Reduzierende Eigenschaften. Die wichtigste Eigenschaft der Schwefligen Säure und ihrer Salze ist ihre *reduzierende Wirkung*. Sie beruht auf dem Bestreben der Schwefligen Säure, in die höhere Oxidationsstufe der *Schwefelsäure* überzugehen; schematisch:

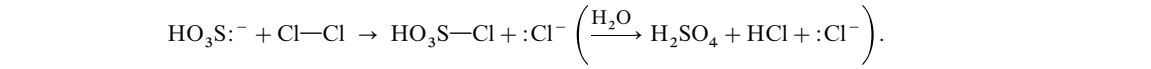
$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 \quad \text{bzw.} \quad SO_3^{2-} \rightarrow SO_3 + 2\ominus$$

und ist in alkalischer Lösung ($SO_3^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_2O + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = -0.936$ V) stärker als in saurer ($SO_2 + 2H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.158$ V). So wandeln sich z. B. die Sulfite und die Schweflige Säure in wässriger Lösung schon beim Stehen an der Luft langsam in Sulfate bzw. Schwefelsäure um. Wässrige Lösungen von Halogenen werden von Schwefliger Säure zu Halogenwasserstoffen reduziert ($Hal_2 + 2\ominus \rightarrow 2Hal^-$), sodass man z. B. H_2SO_3 mit Iod iodometrisch bestimmen kann; aus Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen fällt beim Einleiten von SO_2 zuerst weißes unlösliches Quecksilber(I)-chlorid ($Hg^{2+} + \ominus \rightarrow \frac{1}{2}Hg_2^{2+}$), dann metalllisches Quecksilber ($\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + \ominus \rightarrow Hg$) aus; Gold(III)-chlorid wird in Gold ($Au^{3+} + 3\ominus \rightarrow Au$), Eisen(III) in Eisen(II) übergeführt ($Fe^{3+} + \ominus \rightarrow Fe^{2+}$), Kaliumpermanganat wird zu Mangan(II)-Salz ($MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$), Dichromat zu Chrom(III)-Salz ($Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\ominus \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$), Iodat zu Iodid reduziert ($IO_3^- + 6H^+ + 6\ominus \rightarrow I^- + 3H_2O$) usw. Die Oxidation der Schwefligen Säure lässt sich bei Verwendung geeigneter Oxidationsmittel (z. B. Mn(IV), Fe(III)) bei der Stufe der *Dithionsäure* $H_2S_2O_6$ unterbrechen ($2SO_2 + 2H_2O \rightarrow S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = 0.57$ V).

Mechanistisch erfolgen die Reduktionsreaktionen der Schwefligen Säure vielfach in der Weise, dass sich *Schwefeldioxid* SO_2 an den zu reduzierenden Stoff (Lewis-Base) als Lewis-Säure anlagert, um diesen dann unter Elektronenzufuhr in eine niedrigere Oxidationsstufe überzuführen. So läuft etwa die Reduktion von Chlorat ClO_3^- zu Chlorit ClO_2^- auf folgendem Wege ab:



In analoger Weise wird anschließend gebildetes Chlorit über Hypochlorit zu Chlorid reduziert bzw. werden andere Elementsauerstoffsäure-Anionen in niedrigere Oxidationsstufen übergeführt. Darüber hinaus verlaufen Reduktionsreaktionen der Schwefligen Säure in vielen Fällen auch so, dass *Sulfit* SO_3^{2-} bzw. *Hydrogensulfit* SO_3H^- als Lewis-Base den zu reduzierenden Stoff (Lewis-Säure), z. B. Chlor, nucleophil angreift, um ihn – wie auf S. 447 besprochen – unter Elektronenzufuhr in eine niedrigere Oxidationsstufe überzuführen:



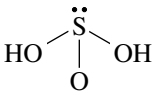
Bezüglich des Mechanismus der Umsetzung von Schwefliger Säure mit H_2O_2 vgl. S. 537.

Oxidierende Eigenschaften. Umgekehrt kann Schweflige Säure gegenüber starken Reduktionsmitteln auch als *Oxidationsmittel* wirken, indem sie z. B. in *Schwefel* ($SO_2 + 4H^+ + 4\ominus \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + 2H_2O$; $\varepsilon_0 = +0.500$ V), in *Schwefelwasserstoff* ($SO_2 + 6H^+ + 6\ominus \rightarrow H_2S + 2H_2O$; $\varepsilon_0 = +0.38$ V), in *Thioschwefelsäure* ($2SO_2 + 2H^+ + 4\ominus \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$; $\varepsilon_0 = +0.40$ V) oder in *Dithionige Säure* ($2SO_2 + H^+ + 2\ominus \rightarrow HS_2O_4^-$; $\varepsilon_0 = -0.07$ V) übergeht (vgl. Potentialdiagramm, S. 579). So wird sie etwa durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) und durch Zinn(II)-chlorid zu Schwefelwasserstoff, durch Eisen(II) zu Schwefel, durch Formiat oder Schwefel zu Thioschwefelsäure, durch Zink und durch Natrium zu Dithioniger Säure und durch Schwefelwasserstoff u. a. zu Polythionsäuren (Näheres vgl. S. 598) reduziert.

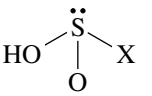
Verwendung. In der Technik nutzt man wässrige Lösungen von **Natrium-** und **Calciumhydrogensulfit** $NaHSO_3$ und $Ca(HSO_3)_2$ (aus SO_2 und NaOH, Na_2CO_3, $CaCO_3$ in Wasser) bei der *Zellstoffgewinnung* aus Holz („*Sulfitcellulose*"), da sie aus dem Holz die inkrustierenden Ligninstoffe herauslösen, sodass Cellulose zurückbleibt. **Natriumsulfit** und **-disulfit** Na_2SO_3 bzw. $Na_2S_2O_5$ dienen als *Reduktionsmittel*, zur Herstellung von Natriumthiosulfat, als Oxidationsschutz für *Entwicklerlösungen* in der Fototechnik, als *Antichlor* in der Papier-, Textil- und Lederindustrie, zur *Konservierung* von Lebensmitteln, zur *Ab-*

wasser- und *Kanalwasservorbehandlung*. Festes, wasserfreies Na_2SO_3 entsteht als Suspension durch Begasung einer NaOH-haltigen, 60–80 °C heißen, gesättigten $NaHSO_3$-Lösung mit SO_2 (unterhalb 33.4 °C kristalliert $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ aus), festes $Na_2S_2O_5$ durch weitere Begasung der Na_2SO_3-Suspension mit SO_2.

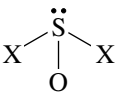
Derivate. Ersetzt man in der Schwefeligen Säure (a) Hydroxylgruppen durch *einwertige* Reste X, so kommt man zu *Sulfinsäuren* (b) bzw. *Thionylverbindungen* (c) (X = anorganische oder organische Gruppen; bzgl. des Ersetzens von O in SO_3^{2-} durch S bzw. NR vgl. S. 580, bzgl. der Namen Anhang VIII):



Schweflige Säure
(a)



Sulfinsäuren
(b)



Thionylverbindungen
(c)

Die **Thionylverbindungen**, welche als Charakteristikum die *Thionyl*gruppe **>SO** enthalten, stellen eine vielseitige Substanzklasse dar, zu der naturgemäß auch die Schwefelige Säure (X/X = OH/OH) sowie die Sulfinsäure und deren Ester (X/X = OH oder OR/ anorg. oder org. Rest) zählen, darüber hinaus Verbindungen wie die *Sulfoxide* R_2SO (R = organischer Rest, z. B. Methyl), die *Oligoschwefeloxide* (S. 598), die *Schwefeloxiddihalogenide* (s. u.), die *Sulfinsäureamide* $SO(OH)(NR_2)$, die *Thionyldiamide* $SO(NR_2)_2$.

Die Thionylverbindungen sind *pyramidal* gebaut mit Schwefel an der Pyramidenspitze (c). Sie leiten sich formal von Sulfanen SX_2 durch Anlagerung eines O-Atoms an ein freies Elektronenpaar des Schwefels ab und haben vergleichsweise kurze SO-Bindungen von < 1.50 Å (ber. für Einfach/Doppelbindungen 1.70/1.50 Å), verursacht durch das Zusammenwirken *kovalenter* und *elektrovalenter* Bindungsanteile (vgl. das bei SO_2 Besprochene, S. 571).

Nachfolgend sei auf **Thionylhalogenide SOX_2** (exakter *Thionyldihalogenide* X = Halogen in (c) isoelektronisch mit PX_3) näher eingegangen (*Halogensulfinsäuren* (b) sind unbekannt), für die einige Kenndaten in Tab. 66 zusammengefasst sind. Sie lassen sich z. B. durch *Halogenidierung* von SO_2 (etwa gemäß: $SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$) oder durch *Halogenaustausch* in $SOCl_2$ gewinnen (etwa gemäß: $3SOCl_2 + 2SbF_3 \rightarrow 3SOF_2 + 2SbCl_3$ oder $SOCl_2 + 2HBr \rightarrow SOBr_2 + 2HCl$). Die technische Darstellung von *Thionylchlorid* $SOCl_2$ (Weltjahresproduktion: hundert Kilotonnenmaßstab) erfolgt durch Gasphasenreaktion von SO_2 bzw. SO_3 mit Chlor in Anwesenheit von SCl_2 oder S_2Cl_2 ($S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$) am Aktivkohlekontakt:

$$SO_2 + SCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2SOCl_2, \quad SO_3 + 2SCl_2 + Cl_2 \rightarrow 3SOCl_2$$

(Reinigung durch Destillation bei niedrigen Temperaturen; oberhalb 76 °C zerfällt $SOCl_2$ nach: $4SOCl_2 \rightarrow 2SO_2 + S_2Cl_2 + 3Cl_2$). – Eigenschaften. Die Thionylhalogenide stellen sowohl schwache Lewis-*Basen* (freie Elektronenpaare am Sauerstoff) als auch schwache Lewis-*Säuren* dar (energiearmes LUMO am Schwefel). Demgemäß bildet SOF_2 mit F^- (eingesetzt als $NMe_4^+F^-$) das Addukt SOF_3^- (pseudotrigonal-bipyramidal; zwei F-Atome axial, 1 F- und ein O-Atom äquatorial). Durch Wasser werden die Thionylhalogenide in SO_2 und HX gespalten $SOX_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HX$, weshalb man Thionylchlorid in der anorganischen Chemie zur Darstellung wasserfreier Metallhalogenide aus hydratisierten Halogeniden und in der organischen Chemie zur Wasserabspaltung bei Synthesen verwenden kann. Außerdem dient $SOCl_2$ in der organischen Chemie zur Einführung der *Thionylgruppe* SO in Kohlenstoffverbindungen (Bildung von Sulfoxiden R_2SO). Des Weiteren findet $SOCl_2$ bei der Synthese von Zwischenprodukten

Tab. 66 Einige Eigenschaften und Strukturparameter der Thionylhalogenide.[a)]

Verbindungen		Smp. [°C]	Sdp. [°C]	d_{SO} [Å]	d_{SX} [Å]	∢ OSX	∢ XSX
SOF_2	*farbloses* Gas	−129.5	−43.8	1.420	1.583	106.2°	92.8°
$SOCl_2$	*farblose* Flüssigkeit	− 99.5	+75.7	1.444	2.076	107.3°	96.2°
$SOBr_2$	*rotgelbe* Flüssigkeit	− 49.5	+138	1.45	2.27	108°	96°
SOI_2	*dunkelbrauner* Feststoff	Zers. > −30 °C[b)]		–	–	–	–

a) Es existieren auch SOClF, SOBrF und SOBrCl (nur Lösung). – **b)** Nicht in Reinsubstanz isoliert.

vieler *organischer Stoffe* (Pflanzenschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Pharmazeutika, Farbstoffe), zur *Chloridierung* von Metalloxiden und in *galvanischen Elementen* Anwendung.

2.5.3 Schwefelsäure H_2SO_4 und Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$[51, 52, 53]

Darstellung

Zur *technischen Darstellung* der Schwefelsäure dient heute praktisch ausschließlich das **„Kontaktverfahren"**, während das früher führende **„Bleikammerverfahren"** nur noch vereinzelt angewandt wird[52]. Beide Verfahren gehen vom Schwefeldioxid aus, das durch Verbrennen von Schwefel (1) , Metallsulfiden, Schwefelwasserstoff sowie Thermolyse von Sulfaten oder Schwefelsäure erhalten wird (s. unten), und oxidieren dieses bei Gegenwart von Katalysatoren mit Luft zu Schwefeltrioxid, dem Anhydrid der Schwefelsäure:

$$\tfrac{1}{8}S_8\,(f) + O_2 \;\rightarrow\; SO_2 \qquad + 297.03\ \text{kJ}, \tag{1}$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \;\rightleftarrows\; SO_3\,(g) \;+\; 98.98\ \text{kJ}. \tag{2}$$

Beim Kontaktverfahren (heterogene Katalyse) dienen dabei feste Vanadiumverbindungen, beim Bleikammerverfahren (homogene Katalyse) dienten gasförmige Stickstoffoxide als Sauerstoffüberträger. Gebildetes Schwefeltrioxid wird dann in *Schwefelsäure* H_2SO_4 verwandelt (vgl. hierzu S. 586):

$$SO_3\,(g) + H_2O \;\rightarrow\; H_2SO_4 + 176.6\ \text{kJ}, \tag{3}$$

die sich mit SO_3 ihrerseits in *Dischwefelsäure* $H_2S_2O_7$ ($H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7$) oder ein Gemisch überführen lässt, das neben Dischwefelsäure noch höherkondensierte Schwefelsäuren (*Trischwefelsäure* $H_2S_3O_{10}$, *Tetraschwefelsäure* $H_2S_4O_{13}$ usw.) enthält. Der größte Teil der im Zuge der H_2SO_4-Bildung aus S_8 erzeugten Wärme (pro Tonne H_2SO_4 5.4×10^6 kJ) wird zur Erzeugung von Hochdruckdampf genutzt (wichtiger kostenmindernder Faktor). Die Bildung von H_2SO_4 *in der Natur* erfolgt auf anderem Wege (s. unten).

Kontaktverfahren[52]**.** Bei der Vereinigung von Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Schwefeltrioxid – vgl. (2) – wird Wärme frei. Daher verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der linken Seite, d.h. Schwefeltrioxid zerfällt beim Erhitzen in Schwefeldioxid und Sauerstoff. So sind z.B. bei 400 °C 2 %, bei 600 °C 24 % des Schwefeltrioxids zersetzt (vgl. Fig. 153a). Will man daher Schwefeldioxid möglichst quantitativ zu Schwefeltrioxid oxidieren, so muss man bei möglichst tiefer Temperatur arbeiten. Zweckmäßig wäre nach Lage des Gleichgewichts eine Reaktionstemperatur von < 400 °C. Hier ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Selbst bei 400 bis 600 °C verläuft die Reaktion noch viel zu langsam. Glücklicherweise gibt es aber feste Katalysatoren („*Kontakte*"), die in diesem Temperaturbereich die obige Reaktion (2) beschleunigen. So erfolgt

---

[52] **Geschichtliches.** Bereits im Jahre 1450 beschrieb Basilius Valentinus die Erzeugung von H_2SO_4 durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter. Die Darstellung der Schwefelsäure („*Vitriolöl*") erfolgte dann ab dem 16. Jahrhundert zunächst durch kostspielige *thermische Zersetzung* von wasserhaltigen Sulfaten („*Vitrolen*"; großtechnisch ab 1793 in USA aus $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ für die Sodaherstellung), dann – billiger – durch *Verbrennen von Schwefel mit Salpeter* erst in Glasgefäßen, später (ab 1746) in Bleikammern (eingeführt durch J. Roebuch, England) zunächst ohne, schließlich unter Luftzufuhr (N. Clement und C.B. Désormes, 1793; Verfahrensbesserung in der Folgezeit durch Einsatz von Gay-Lussac- und Glovertürmen zur Wiedergewinnung und Austreibung der nitrosen Gase). Die heute – noch billiger arbeitende – Oxidation von SO_2 mit Luft zunächst am Pt-Kontakt (P. Phillips, 1831), dann am V_2O_5-Kontakt erlangte erst durch die grundlegenden Arbeiten von C. Winkler (1873) und später von R. Knietsch praktische Bedeutung. Es hat heute das Bleikammerverfahren verdrängt und H_2SO_4 zur billigsten, in großer Menge beziehbaren Säure gemacht. Die **Namen** Vitriolöl, Vitriole, Vitriolluft (aus MnO_2 und H_2SO_4) leiten sich ab von vitrium (lat.) = Glas, da Vitriole (z.B. grünes $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) entfernte Ähnlichkeit mit Glas haben.

[53] **Physiologisches.** Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure zerstören organisches Gewebe (MAK-Wert 1 mg/m³) und verursachen auf der Haut schmerzende, schwer heilende Wunden, im Magen Verätzungen (Gegenmaßnahme: Einnahme von Milch, Fett, MgO/H_2O-Brei).

z. B. die Umsetzung bei Gegenwart von Platin schon bei 400 °C, bei Gegenwart von Eisenoxid bei 600 °C mit ausreichender Geschwindigkeit. Heute benutzt man als Katalysator nur *Vanadiumpentaoxid* V_2O_5, vermischt mit *Kaliumpyrosulfat* $K_2S_2O_7$ als Aktivator auf porösem SiO_2 (Kieselgur, Diatomeen-Erde) als Träger. Die ab ca. 420 °C wirksame (und oberhalb 620 °C sich inaktivierende) Katalysatormasse liegt unter den Reaktionsbedingungen als Vanadiumsulfat-haltige Schmelze vor, wobei die Wertigkeitsänderung $V(V) \rightleftharpoons V(IV)$ entscheidend für die Sauerstoff-übertragende, formal durch die Gleichungen (4) und (5) zum Ausdruck kommende Wirkung ist:

$$V_2O_5 + SO_2 \rightarrow V_2O_4 + SO_3 \quad (4)$$

$$V_2O_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow V_2O_5 \quad (5)$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3. \quad (6)$$

Die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen (4) und (5) sind dabei in summa größer als die Geschwindigkeit der direkt verlaufenden Reaktion (6).

Im Einzelnen kann man bei der *technischen Durchführung* des Kontaktverfahrens vier Stufen unterscheiden: 1. Darstellung eines Gemischs von Schwefeldioxid und Luft; 2. Reinigung des Gasgemischs; 3. Umsetzung des Gasgemischs am Kontakt; 4. Vereinigung des gebildeten Schwefeltrioxids mit Wasser zu Schwefelsäure.

1. Das SO_2/Luft-Gemisch wird (i) in der Hauptsache durch „*Verbrennung von Schwefel*" erzeugt: $\tfrac{1}{8}S_8 + O_2 \rightarrow SO_2$. Hierzu setzt man flüssigen, auf 140–150 °C erhitzten und in Druckzerstäubern, Zweistoffbrennern oder Rotationszerstäubern fein verteilten „Schwefel" in Brennkammern mit trockener Luft um (flüssiger Schwefel hat bei 150 °C ein Viskositätsminimum). Daneben sind in Gebrauch: (ii) „*Abrösten von Sulfiden*", d. h. Erhitzen von Sulfiden wie „Pyrit" FeS_2, „Kupferkies" $CuFeS_2$, „Bleiglanz" PbS oder „Zinkblende" ZnS unter Luftzutritt auf 700–900 °C in Etagen-Drehrohr- oder Wirbelschichtöfen[54], z. B. $2FeS_2 + 5\,\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$ (vgl. S. 570; Verhältnis der SO_2-Produktion durch Verbrennen von Schwefel bzw. Rösten von Sulfiden in der Welt ca. 2 : 1). – (iii) „*Verbrennung von Schwefelwasserstoff*" insbesondere aus dem Kokereiprozess: $H_2S + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$ (vgl. S. 558). – (iv) „*Spalten von Sulfaten*" wie „Gips" $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ aus der H_3PO_4-Gewinnung bzw. Rauchgasentschwefelung (S. 570) oder wie „Eisenvitriol" $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ aus der TiO_2-Herstellung (s. jeweils dort): $CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$ bzw. $2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$. Hierzu wird $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nach Überführen in Anhydrit $CaSO_4$ in Anwesenheit von Koks und tonigen Zuschlägen auf 700–1200 °C (Müller-Kühne-Verfahren, S. 1251), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nach Überführen in $FeSO_4 \cdot H_2O$ in 200 °C heißen Wirbelschichttrocknern[54] bei hohen Temperaturen in Etagen-, Drehrohr- oder Wirbelschichtöfen[54] zersetzt. – (v) „*Spalten von Abfallschwefelsäure*" aus Prozessen der Metall-, Petro- und organischen Chemie: $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O$. Hierzu wird die durch organische Stoffe verunreinigte Schwefelsäure nach ihrer Konzentrierung (mindestens 60 Massen-% H_2SO_4) in reduzierender Rauchatmosphäre im Drehrohrofen (Bildung von Koks) oder in oxidierender Sauerstoffatmosphäre im gemauerten Ofen (Bildung von CO_2) bei ca. 1000 °C zersetzt. Zur energieaufwendigen, kostspieligen Konzentrierung von Abfallschwefelsäuren durch Venturi-Aufstärker, Tauchbrenner, Umlaufverdampfer, Plinke-Destillationskolonnen, Drum-Konzentratoren, Bayer-Bertrams-Fallfilmverdampfer und ihre Rückführung (nach Reinigung oder Spaltung) in die jeweiligen Produktionsprozesse zwingen in steigendem Maße *ökologische Überlegungen*.

2. Eine Reinigung des SO_2/Luft-Gemischs ist im Falle der durch Schwefelverbrennung erhaltenen Gase nicht notwendig. In den übrigen Fällen können die Röstgase nicht direkt über den Kontakt geleitet werden, da sie *Verunreinigungen* enthalten, welche teils *mechanisch* („*Flugstaub*", der die Kontaktmasse bedeckt), teils *chemisch* („*Kontaktgifte*" wie Arsenverbindungen, welche den Kontakt vergiften) die Wirksamkeit des Katalysators herabsetzen oder lähmen. Sie müssen daher vor der Umsetzung noch einer

[54] In **Wirbelschichtverfahren**, die heute vielfach bevorzugt werden, wird ein auf durchlöcherten, horizontal angeordneten Böden („*Wirbelbett*", „*Schwebebett*", „*Fließbett*") liegendes feinkörniges Stückgut durch einen von unten kommenden Gasstrom in der Schwebe gehalten. Derartige „*Wirbelschichten*" können wie Flüssigkeiten durch Öffnungen und Rohre strömen, auf Unterlagen fließen oder – bei höheren Teilchengeschwindigkeiten – als Flugstaub aus Behältern austreten. Letzterer Flugstaub kann über einen nachgeschalteten „*Zyklon*"[55] wieder in den Reaktor zurückgeführt werden („*zirkulierende Wirbelschicht*"). Die große Oberfläche des „*Wirbelgutes*" gewährleistet einen innigen Kontakt reagierender gasförmiger mit festen Phasen (z. B. Abrösten von FeS_2), ermöglicht die Umsetzung von Gasen an feinkörnigen Katalysatoren (z. B. katalytische SO_2-Verbrennung) und erleichtert das Trocknen von feinkörnigem Material (z. B. Entwässern von $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vor seiner Spaltung in Fe_2O_3 und SO_2).

sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Zur Befreiung von Flugstaub bedient man sich meist der *elektrischen Gasreinigung* (**„Elektrofiltration“**), indem man das im Zyklon[55] von grobem Staub befreite Gas durch ein starkes elektrisches Feld (50000 bis 80000 Volt) leitet, wobei sich die Staubteilchen durch Aufnahme der von der negativen Kathode („*Sprühelektrode*“) ausgesandten Elektronen negativ aufladen und an der positiv geladenen Anode („*Niederschlagselektrode*“) niederschlagen, die zum Abschütteln des Staubes mechanisch geklopft wird. Das *Arsen* wird bei dieser Entstaubung nur dann vollständig entfernt, wenn die Röstgase – die die elektrische Entstaubungsanlage mit 300–400 °C verlassen – auf 60–80 °C gekühlt und einer nochmaligen Gasreinigung unterworfen werden.

3. Umsetzung des SO_2/Luft-Gemisches zu SO_3. Das gereinigte Schwefeldioxid-Luft-Gasgemisch tritt nun in den *Kontaktkessel* ein, wo sich unter Wärmeentwicklung die *Umsetzung von Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Schwefeltrioxid* – vgl. (2) – abspielt. Zur Verschiebung des Gleichgewichts (2) arbeitet man hierbei mit einem zwei- bis dreifachen *Überschuß* an Luftsauerstoff (1 bis 1.5 statt 0.5 mol O_2 je mol SO_2, d.h. Luft : SO_2 = 5 : 1 bis 8 : 1) und – da die Umsetzung unter Volumenminderung abläuft – gegebenenfalls bei erhöhtem Druck (5 bar im Falle des Ugine-Kuhlmann-Verfahrens). Besonders wichtig ist aber die Aufrechterhaltung einer sowohl hinsichtlich der Schwefeltrioxid-Ausbeute als auch hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit *günstigen Temperatur*. Es muss also bei der Umsetzung freiwerdende Wärme dauernd abgeführt werden, da sonst die *Temperatur* des Kontaktes *steigt* und die *Schwefeltrioxid-Ausbeute* damit *sinkt* (vgl. Fig. 153a). Als Reaktoren benutzt man „*Hordenkontaktöfen*“ (Fig. 153b), in denen die Katalysatormasse auf Rosten („*Horden*“) schichtweise übereinander angeordnet ist. Bei neueren Anlagen haben die Öfen meist vier Kontaktschichten und drei dazwischen geschaltete Kühlzonen, in denen die Reaktionsgase teils durch Wärmeaustauscher, teils durch Zumischung kalter Luft gekühlt werden. Mit derartigen Anlagen sind Ausbeuten um 98 % erzielbar.

Vorteilhafterweise werden die Reaktionsgase nach dem Durchgang durch die ersten drei Horden erst nach dem Auswaschen des gebildeten SO_3 mit konz. H_2SO_4 (s. unten) durch die vierte Katalysatorschicht gegeben („*Doppelkontaktverfahren*“). Diese Variante gewährleistet einen SO_2-Umsatz von mehr als 99.5 % und trägt damit zugleich zur Reinhaltung der Luft bei.

Besonders effektvoll wird neuerdings SO_2 und O_2 in einem „*Wirbelschichtreaktor*“[54] an einer Katalysator-Wirbelschicht umgesetzt (Abführung der Wärme mit Rohrkühlern im Reaktor).

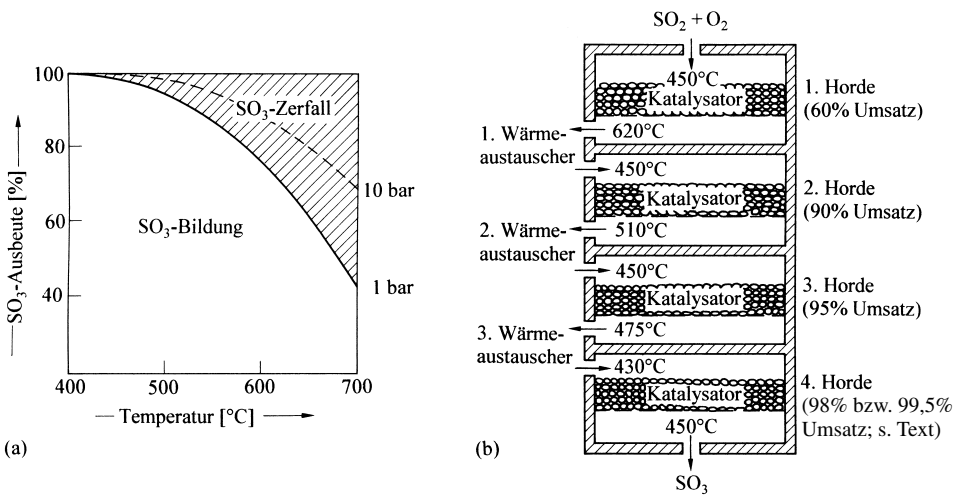


Fig. 153 **(a)** Temperaturabhängigkeit der SO_3-Ausbeute bei 1 und 10 bar (Startgemisch: 10 Vol.-% SO_2, 10-Vol.-% O_2, 80 Vol.-% N_2). **(b)** Kontaktkessel (13 m Höhe, 10 m Durchmesser, 80 t Katalysator) zur Gewinnung von SO_3 aus SO_2.

[55] **Zyklone** werden zur Entstaubung eingesetzt und bilden eine wichtige Komponente der zirkulierenden Wirbelschichtanlagen[54]. Zur Staubabscheidung lässt man den Flugstaubstrom tangential in ein zylindrisches Gefäß mit konisch zulaufendem Boden strömen, wobei die Flugteilchen durch die Zentrifugalkraft in der induzierten Wirbelströmung an die Zylinderwand geschleudert werden und dort durch die Schwerkraft zu Boden sinken, wo sie ausgetragen werden können. Der kreisende, von der Hauptstaubmenge befreite Gaswirbel kann den Zylinder durch ein bis zum Boden reichendes Austrittsrohr verlassen.

4. Umsatz des SO_3-Gases mit Wasser. Die Endgase des Kontaktverfahrens werden zur Erniedrigung des SO_2-Gehalts mit Ammoniak ($\rightarrow NH_4SO_4H$) bzw. Na_2SO_3-Lösungen ($\rightarrow NaHSO_3$) gewaschen („Wellmann-Lord-Verfahren"); auch eine oxidative Adsorption von SO_2 an Aktivkohle („Sulfacid-Verfahren") bzw. eine SO_2-Oxidation mit H_2O_2 oder H_2SO_5 („Peracidox-Verfahren") ist möglich. Die Endgase des Doppelkontakt-Verfahrens müssen nicht gereinigt werden. Die *Vereinigung des katalytisch gebildeten Schwefeltrioxids mit Wasser zu Schwefelsäure* ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$) kann nicht einfach so erfolgen, dass man das den Kontaktkessel verlassende Gasgemisch *durch Wasser leitet*, weil SO_3 von H_2O nur langsam aufgenommen wird, sodass ein großer Teil des Schwefeltrioxids unumgesetzt entweicht. Dagegen nimmt *konzentrierte* (98%ige) *Schwefelsäure* das Schwefeltrioxid vollständig und momentan unter Bildung von *Dischwefelsäure* (*Pyroschwefelsäure*) $H_2S_2O_7$ auf (s. oben). Man verfährt daher so, dass man das Schwefeltrioxid in Füllkörperkolonnen durch 98%ige *Schwefelsäure* absorbiert (7) und durch Zufließenlassen von *Wasser* (Hydrolyse der gebildeten Dischwefelsäure und höheren Polyschwefelsäuren) die Schwefelsäurekonzentration *konstant hält* (8). Insgesamt ergibt sich damit die gewünschte Schwefelsäurebildung (3).

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7 \quad (7)$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (8)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4. \quad (3)$$

In den Handel gelangt die **„Kontaktsäure"** als „*konzentrierte Schwefelsäure*" (98%ige Schwefelsäure) oder als „*rauchende Schwefelsäure*" („*Oleum*"; „*Vitriolöl*"), d. h. eine Schwefelsäure mit einem Überschuss an Schwefeltrioxid (7). Aus der rauchenden Schwefelsäure erhält man durch Destillation reines SO_3.

Bleikammerverfahren[52]. Statt durch Vanadiumoxide bei 500 °C in der Gasphase (*Kontaktverfahren*) wurde die Oxidation von SO_2 mit Luft zu SO_3 früher durch *Stickstoffoxide* bei 80 °C in Schwefelsäure katalysiert (*Bleikammerverfahren*). Die sauerstoffübertragende Wirkung von NO_x kann dabei *schematisch* wie folgt wiedergegeben werden: $N_2O_3 + SO_2 \rightarrow 2NO + SO_3$; $2NO + {}^1/_2O_2 \rightarrow N_2O_3$. *Tatsächlich* verläuft die Katalyse in H_2SO_4 über NO^+-Kationen: $N_2O_3 + 2H^+ \leftrightarrows 2NO^+ + H_2O$; $NO^+ + SO_2 + H_2O \rightarrow ON{-}SO_3^- + 2H^+$; $NO^+ + ON{-}SO_3^- \rightarrow SO_3 + 2NO$; $2NO + {}^1/_2O_2 \rightarrow N_2O_3$ (unerwünschterweise kann es hierbei auch zur Ablagerung von „*blauer* (*violetter*) *Säure*" $N_2O_2^+HSO_4^-$ sowie von „*Bleikammerkristallen*" $NO^+HSO_4^-$ kommen). Als *Nachteil* des Verfahrens erwies sich insbesondere die erzielbare Säurekonzentration von maximal 78%, sodass H_2SO_4 nachträglich unter Energieaufwand konzentriert werden musste.

SO_3-Bildung in der Erdatmosphäre (vgl. S. 522). Die Oxidation von SO_2 der Atmosphäre anthropogenen Ursprungs zu SO_3 erfolgt zur einen Hälfte durch *OH-Radikale* (bzgl. ihrer Bildung vgl. S. 521) in Anwesenheit eines *Stoßpartners*: $HO + SO_2 + M \rightarrow HOSO_2 + M^*$ (geschwindigkeitsbestimmend); $HOSO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2$ (gebildetes SO_3 verwandelt sich mit H_2O-Molekülen – wie besprochen (S. 574) – in Schwefelsäure, die Bestandteil des sauren Regens ist). Zur anderen Hälfte wird atmosphärisches SO_2, gelöst in Wassertropfen der Wolken, durch Oxidationsmittel wie O_3, H_2O_2, $CH_3CO(OOH)$ zu H_2SO_4 oxidiert.

Physikalische Eigenschaften

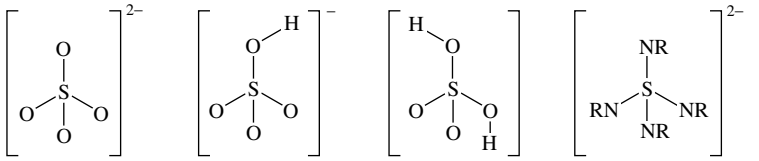
Wasserfreie **Schwefelsäure H_2SO_4** (100%ige H_2SO_4) ist eine ölig dicke (durch H-Brücken vernetzte), ätzend wirkende[53], *farblose* Flüssigkeit (Smp. 10.37 °C, Sdp. 279.6 °C, Dichte 1.8269 g/cm). Beim Erwärmen über den Siedepunkt hinaus gibt reine H_2SO_4 einen SO_3-haltigen H_2SO_4-Dampf ab, bis schließlich bei einem konstanten Siedepunkt von 338 °C eine 98.33%ige Schwefelsäure als *azeotropes*, auch durch Destillation *verdünnter* Schwefelsäure erreichbares, Gemisch übergeht (100%ige H_2SO_4 lässt sich nur durch Auflösen der berechneten SO_3-Menge in konzentrierter H_2SO_4 gewinnen). Erhitzt man den Dampf von H_2SO_4 über 338 °C hinaus, so erfolgt Spaltung in Wasserdampf und Schwefeltrioxid: 176.6 kJ + $H_2SO_4 \leftrightarrows SO_3$ (g) + H_2O (g) („*Abrauchen*" von Schwefelsäure). Bei 450 °C ist die Dissoziation praktisch vollständig. Bei tiefen Temperaturen hat umgekehrt SO_3 ein außerordentliches Bestreben, sich mit Wasser unter Bildung von H_2SO_4 und deren Hydraten zu vereinigen (s. unten). Wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten (100 bei 25 °C) löst wasserfreie Schwefelsäure viele Elektrolyte.

Die *wasserfreie* **Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$**, die aus rauchender H_2SO_4 bestimmten SO_3-Gehalts (18–62%) beim Abkühlen auskristallisiert, bildet eine durchsichtige, kristalline Masse (Smp. 36 °C. „*Tetraschwefelsäure*" $H_2S_4O_{13}$ schmilzt bei 4 °C).

Strukturen

Die mittlere Länge der SO-Bindung im tetraedrisch gebauten (sp^3-Hybridisierung), durch die (räumliche) Valenzstrichformel (a) wiedergegebenen, *Sulfat-Ion* SO_4^{2-} liegt mit einem Wert von 1.51 Å zwischen der einer Einfach- und Doppelbindung (ber. 1.50/1.70 Å; Analoges gilt für die isoelektronischen Ionen SiO_4^{4-},

PO_4^{3-}, ClO_4^-; s. dort). Der für eine *kovalente* SO-Bindung zu kurze SO-Abstand geht auf zusätzliche *elekrovalente* Bindungsanteile zurück (vgl. S. 153); der noch kürzere SO-Abstand in SO_2 (S. 571) bzw. SO_3 (S. 573) von rund 1.43 Å wird durch darüber hinaus existierende SO-π-Bindungen verursacht. Das *Hydrogensulfat-Ion* HSO_4^- (b) weist in Salzen S—OH-/S—O-Abstände von 1.56/1.47 Å, die *Schwefelsäure* H_2SO_4 (c) in der *Gasphase* (C_2-Symmetrie) von 1.574/1.422 Å auf. In letzterem Falle betragen die Winkel O—S—O/O—S—OH/HO—S—OH/S—O—H 123.3/142.2/101.1/108.5°, wobei die H-Atome eine *anti*-Stellung zueinander einnehmen. Im *kristallisierten* Zustand kommt der Schwefelsäure eine gewellte *Schichtstruktur* zu, bei welcher jedes SO_4-Tetraeder über H-Brücken mit 4 anderen SO_4-Tetraedern verknüpft ist (jedes H_2SO_4-Molekül liefert und empfängt jeweils 2 H-Brückenatome; vgl. hierzu die Bindungsverhältnisse in H_2O, S. 529).



(a) $\mathbf{SO_4^{2-}}$ (b) $\mathbf{HSO_4^-}$ (c) $\mathbf{H_2SO_4}$ (d) $\mathbf{S(NR)_4^{2-}}$

Das SO_4^{2-}-Ion (a) leitet sich formal vom S^{2-}-Ion durch Anlagerung von vier *Sauerstoffatomen*, denen nur ein Elektronensextett zukommt, an die vier Elektronenpaare des Sulfids ab (vgl. S. 152). Auch eine Anlagerung von vier *Iminogruppen* NR anstelle der isoelektronischen O-Atome an das S^{2-}-Ion unter Bildung von SO_4^{2-}-isoelektronischem, tetraedrischem **Tetraimidosulfat $\mathbf{S(NR)_4^{2-}}$** (d) ist möglich. Es leitet sich von der hypothetischen „*Tetraimidoschwefelsäure*" $S(NH)_2(NH_2)_2$ ab, welche gemäß folgender Gleichung analog Schwefelsäure deprotonierbar, aber auch protonierbar sein sollte:

$$S(NH)_4^{2-} \overset{\mp H^+}{\leftrightarrows} S(NH)_3(NH_2)^- \overset{\mp H^+}{\leftrightarrows} \mathbf{S(NH)_2(NH_2)_2} \overset{\mp H^+}{\leftrightarrows} S(NH)(NH_2)_3^+ \overset{\mp H^+}{\leftrightarrows} S(NH_2)_4^{2+}$$

Ein Derivat des *Dianions* $S(NH)_4^{2-}$, nämlich das zu SO_4^{2-} isoelektronische *Tetraimidosulfat* $S(NtBu)_4^{2-}$ (tBu = CMe_3), entsteht durch Reaktion des in Tetrahydrofuran gelösten Schwefeltriimids $S(NtBu)_3$ (S. 575) mit $NtBu^{2-}$ (eingesetzt als Li_2NtBu) in Form des Salzes $Li_2S(NtBu)_4 \cdot 4THF$, welches im Kristall als *diskretes Molekül* mit tetraedrischer SN_4-Baueinheit vorliegt (zwei gegenüberliegende SN_4-Kanten sind durch die beiden $Li(THF)_2^+$-Kationen verbrückt). Die SN-Abstände betragen im Mittel 1.60 Å und sind somit um ca. 0.1 Å länger als die SO-Abstände im SO_4^{2-}-Ion (Analoges gilt für die SO/SN-Abstände in $SO_2/S(NtBu)_2$ (1.43/1.53 Å), $SO_3/S(NtBu)_3$ (1.42/1.52 Å), $SO_3^{2-}/S(NtBu)_3^{2-}$ (1.51/1.65 Å)). Ein Derivat des **Tetraaminosulfonium-Dikations $\mathbf{S(NR_2)_4^{2+}}$** (tetraedrische SN_4-Baueinheit, isoelektronisch mit $P(NH_2)_2^+$), nämlich $[S(NPMe_3)_4]Cl_2 \cdot 4CH_3CN$, erhält man aus S_2Cl_2 und $Me_3SiNPMe_3$ in Acetonitril bei gleichzeitiger Bildung von Schwefel und Me_3SiCl.

Es lässt sich in SO_4^{2-} auch ein O-Atom gegen ein *Schwefelatom* ersetzen (Bildung von Thiosulfat SSO_3^{2-}; S. 596). Eine Substitution mehrerer O- gegen S-Atome ist nicht möglich, weswegen das Salz Na_2S_5 kein Tetrathiosulfat SS_4^{2-}, sondern ein Oligosulfid $^-S—S—S—S—S^-$ darstellt.

In dem durch thermische Dehydratisierung von Hydrogensulfaten zugänglichen *Disulfat-Ion* $S_2O_7^{2-}$ ($2HSO_4^- \rightarrow S_2O_7^{2-} + H_2O$) sind im Sinne von $^-O_3S—O—SO_3^-$ zwei SO_4-Tetraeder über ein gemeinsames Sauerstoffatom verknüpft (SO-Abstände: 1.645 Å (Brücke) und 1.44 Å; SOS-Winkel: um 124°). In den *Polysulfat-Ionen* $S_nO_{3n+1}^{2-}$ ($n = 3–5$) liegen O—S—O ···· S—O-Zick-Zack-Ketten mit alternierend kürzeren und längeren SO-Bindungen vor (jeder Schwefel ist noch mit zwei endständigen O-Atomen verknüpft).

Chemische Eigenschaften

Saure Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist eine *starke*, *zweibasige Säure*. Ihre elektrolytische Dissoziation erfolgt in Wasser deutlich in zwei Stufen:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}.$$

Das erste Wasserstoff-Ion ist in Lösungen mittlerer Konzentration, z. B. einer 1-molaren Lösung, zu praktisch 100 % abgespalten. Die Dissoziation in *zweiter* Stufe beträgt demgegenüber in einer solchen Lösung nur 1.3 %, wie aus dem Zahlenwert der zweiten Dissoziationskonstante $K_2 = c_{H^+} \times c_{SO_4^{2-}}/c_{HSO_4^-} = 1.3 \times 10^{-2}$ für c_{H^+} und $c_{HSO_4^-}$ gleich 1 hervorgeht. Die *Protonenaktivität* a_{H^+} der Schwefelsäure steigt mit der Säurekonzentration an, sodass reine

Schwefelsäure ein *hochacides Medium* ist (H_0-Wert -11.9; vgl. S. 250), in welchem die meisten darin aufgelösten Stoffe (z. B. Elementwasserstoffe wie H_2S, PH_3, Elementsauerstoffsäuren wie H_5IO_6, HNO_3, H_3PO_4, aber auch Carbonyle, Nitrile usw.) als *Basen*, d. h. *Protonen-aufnehmend* wirken (z. B. $H_3PO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows P(OH)_4^+ + HSO_4^-$; $Me_2CO + H_2SO_4 \rightleftarrows Me_2COH^+ + HSO_4^-$; vgl. hierzu S. 252). Noch saurer als reine H_2SO_4 ist reine $H_2S_2O_7$ (H_0-Wert -14.8).

Die hohe Protonenabgabetendenz der Schwefelsäure bedingt auch ihre außerordentlich große **Affinität zum Wasser**. Mischt man Schwefelsäure mit Wasser, so bilden sich unter bedeutender *Wärmeentwicklung* (95.33 kJ pro Mol H_2SO_4 bei Vermischen mit sehr viel Wasser bei 20 °C) folgende *Hydrate der Schwefelsäure*: $H_2SO_4 \cdot H_2O = [H_3O]^+[HSO_4]^-$ (Smp. 8.59 °C), $H_2SO_4 \cdot 2H_2O = [H_3O]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. -39.47 °C), $H_2SO_4 \cdot 3H_2O = [H_3O]^+[H_5O_2]^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. -36.39 °C), $H_2SO_4 \cdot 4H_2O = [H_5O_2]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. -28.27 °C), $H_2SO_4 \cdot 6H_2O = [H_7O_3]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. -54 °C), $H_2SO_4 \cdot 8H_2O = [H_9O_4]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. -62 °C) (vgl. hierzu S. 283). Das Vermischen muss wegen der beträchtlichen Wärmeentwicklung stets mit *Vorsicht* in der Weise geschehen, dass man die *Säure* in dünnem Strahl und unter Umrühren *in das Wasser einträgt*; gießt man umgekehrt das Wasser in die Schwefelsäure, so kann die intensive Wärmeentwicklung zum Herausspritzen der aggressiven Flüssigkeit und zum Springen des Glasgefäßes führen.

Man nutzt die starke **wasserentziehende Wirkung** der konzentrierten Schwefelsäure im Laboratorium z. B. zum *Trocknen* von chemischen Substanzen in *Exsiccatoren* oder *Waschflaschen* sowie zur *Entfernung von Wasser* aus chemischen Gleichgewichten. Beispielsweise geht Salpetersäure HNO_3 beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure unter Wasserabspaltung quantitativ in das Nitryl-Kation über: $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$. Das Bestreben von reiner H_2SO_4 zum Wasserentzug ist so groß, dass sich die Säure in geringem Ausmaße sogar selbst entwässert:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HS_2O_7^- \qquad K = 5.1 \times 10^{-5}. \tag{9}$$

Auf viele *organische Stoffe* (Zucker, Papier, Leinwand, Kleiderstoffe) wirkt konzentrierte Schwefelsäure *verkohlend* und *zerfressend* ein, indem sie die Elemente des Wassers daraus abspaltet ($C_mH_{2n}O_n \rightarrow mC + nH_2O$) und zugleich oxidativ (s. unten) zerstörend wirkt. Daher sieht rohe konzentrierte Schwefelsäure wegen hineingeratener Teilchen des Verpackungsmaterials gewöhnlich mehr oder weniger braun aus. Eine konzentrierte Zuckerlösung bläht sich bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung voluminöser Kohle auf. Filtrierpapier lässt sich in einem Gemisch von 30 %igem H_2O_2 und Oleum „auflösen".

Als zweibasige Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von **Salzen**: *Hydrogensulfate* (*Bisulfate; saure Sulfate; primäre Sulfate*) M^IHSO_4 und *Sulfate* (*normale Sulfate; neutrale Sulfate; sekundäre Sulfate*) $M_2^ISO_4$. Sulfate sind die beständigsten Sauerstoff-Schwefel-Salze und stellen die wichtigsten mineralischen Verbindungen vieler Metalle dar. Ihre Darstellung kann durch Säure-Base-Reaktionen (Neutralisation von Metalloxiden und -hydroxiden mit H_2SO_4, Verdrängung flüchtiger Säuren in Salzen mit H_2SO_4), Redox-Reaktionen (Auflösen von Metallen in H_2SO_4, Oxidation von Metallsulfiden und -sulfiten) und doppelte Umsetzungen (Umwandlung löslicher in unlösliche Metallsulfate) erfolgen. Die *normalen Sulfate* sind in Wasser meist leicht löslich. Praktisch *unlöslich* sind *Barium-*, *Strontium-* und *Bleisulfat*; *Calciumsulfat* ist *etwas löslich*. Die Alkali- und Erdalkalisulfate sind thermisch sehr beständig. Die Sulfate dreiwertiger Metalle zerfallen leichter; so kann man durch Erhitzen von Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ oder Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ Schwefeltrioxid darstellen, z. B.: $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$ (vgl. S. 573). Die Hydrogensulfate kennt man vor allem von den *Alkalimetallen*. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und gehen beim Erhitzen auf 150–200 °C unter H_2O-Abspaltung zunächst in *Disulfate* (*Pyrosulfate*) und bei höherem Erhitzen unter SO_3-Abspaltung dann in *normale Sulfate* über:

$$2NaHSO_4 \xrightarrow{-H_2O} Na_2S_2O_7 \xrightarrow{-SO_3} Na_2SO_4.$$

Die Salze der Dischwefelsäure (*Disulfate* $S_2O_7^{2-}$) entstehen – in Umkehrung ihrer thermischen Zersetzung – durch Einwirkung von SO_3 auf Sulfate, wobei auch *Tri-*, *Tetra-* und *Pentasulfate* gebildet werden können:

$$SO_4^{2-} \underset{}{\overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons}} S_2O_7^{2-} \overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons} S_3O_{10}^{2-} \overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons} S_4O_{13}^{2-} \overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons} S_5O_{16}^{2-}.$$

In Wasser werden alle Polysulfate und Polyschwefelsäuren (deren Acidität mit steigender Kettenlänge wächst) rasch zu SO_4^{2-} bzw. H_2SO_4 *hydrolysiert*. Auch beim *Erhitzen* gehen die Polysulfate und Polyschwefelsäuren in SO_4^{2-} bzw. H_2SO_4 über.

Basische Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist eine *extrem schwache Base*:

$$SO_2(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows SO(OH)_3^+ + H^+ \not\rightleftarrows S(OH)_4^{2+}.$$

Dementsprechend wirken nur extrem starke *Supersäuren* (S. 250) wie HF, $H_2S_2O_7$, HSO_3F, $H[B(HSO_4)_4]$, $H_2[Sn(HSO_4)_6]$ und $H_2[Pb(HSO_4)_6]$ in reiner H_2SO_4 als *Säuren*, also *Protonen-abgebend* (z. B. $H_2SO_4 + H_2S_2O_7 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$; $K = 1.4 \times 10^{-2}$). Und auch sie vermögen Schwefelsäure nur einmal, also nicht unter Bildung von $S(OH)_4^{2+}$ (isoelektronisch mit den zugänglichen Spezies $P(OH)_4^+$, $Si(OH)_4$, $B(OH)_4^-$ zu protonieren. In der magischen Säure HF/SbF_5 lässt sich der Schwefelsäuresilylester $(Me_3SiO)_2SO_2$ in das kristalline, isolierbare Salz $H_3SO_4^+SbF_6^-$ umwandeln (SO-Abstände im $(HO)_3SO^+$ mit verzerrt tetraedrischer SO_4-Baueinheit 1.413 (3×)/ca. 1.55 Å). Auch 100%ige Schwefelsäure ist wegen ihrer hohen Acidität (s. oben) etwas nach

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^- \qquad K = 2.7 \times 10^{-4} \tag{10}$$

dissoziiert; sie leitet deshalb den elektrischen Strom und weist eine hohe Protonenbeweglichkeit auf. „Reine" Schwefelsäure besteht also nicht ausschließlich aus H_2SO_4, sondern sie enthält noch zusätzlich – vgl. (9), (10) – Kationen, Anionen und Neutralmoleküle in kleiner Konzentration (insgesamt ca. 0.1 mol-%; insbesondere $H_3SO_4^+$, H_3O^+, HSO_4^-, $HS_2O_7^-$, $H_2S_2O_7$ im Molverhältnis von ca. 3:2:4:1:1). Gemäß der Autoprotolyse (10) wirken in **Schwefelsäure als Reaktionsmedium** Stoffe die $H_3SO_4^+$-Ionen („*Sulfatacidium-Ionen*") bilden, als *Säuren*, Stoffe die HSO_4^--Ionen („*Hydrogensulfat-Ionen*") erzeugen, als *Basen*.

Basischer als Schwefelsäure ist naturgemäß das Hydrogensulfat- und insbesondere das Sulfat-Ion. Von letzterem sind demgemäß **Komplexe** bekannt, in welchen das tetraedrische SO_4^{2-}-Ion wie das ClO_4^--Ion als *einzähniger* (η^1), *zweizähnig-chelatbildender* (η^2) und *verbrückender* (μ) Ligand wirkt, z. B. $[Co(NH_3)_5(\eta^1\text{-}SO_4)]^+$, $[Co\ en_2(\eta^2\text{-}SO_4)]^+$, $[(en_2Co)_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}SO_4)]$ mit en = $H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2$.

Oxidierende Eigenschaften. Als Säure entwickelt die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf alle in der *Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs* stehenden Metalle *Wasserstoff* ($M \rightarrow M^{2+} + 2\ominus$; $2\ominus + 2H^+ \rightarrow H_2$):

$$M^{II} + H_2SO_4 \rightarrow M^{II}SO_4 + H_2.$$

Hiervon macht man im Laboratorium zur Darstellung von Wasserstoff Gebrauch. Die Schwefelsäure muss dabei verdünnt sein, da *konzentrierte* Schwefelsäure wegen ihres *Oxidationsvermögens* (s. unten) von dem naszierenden Wasserstoff teilweise zu Schwefelwasserstoff reduziert wird ($H_2SO_4 + 8H \rightarrow H_2S + 4H_2O$), sodass der entwickelte Wasserstoff Schwefelwasserstoff enthält. Auch darf das Metall nicht wie im Falle des Bleis ein unlösliches Sulfat bilden, welches als schützende Deckschicht den weiteren Angriff der Säure verhindert (vgl. S. 233).

Die in der Spannungsreihe *unterhalb des Wasserstoffs* stehenden, weniger stark reduzierend wirkenden *Metalle* (z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber) lösen sich nicht in verdünnter, wohl aber beim Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure, da diese stärkere Oxidationswirkung besitzt als erstere und das Bestreben hat, in Schweflige Säure überzugehen. Die Auflösung der erwähnten Metalle erfolgt infolgedessen nicht unter *Wasserstoff*-, sondern unter *Schwefeldioxid*-Entwicklung, dem Reduktionsprodukt der Schwefelsäure ($M \rightarrow M^{2+} + 2\ominus$; $H_2SO_4 + 2H^+ + 2\ominus \rightarrow SO_2 + 2H_2O$):

$$M^{II} + 2H_2SO_4 \rightarrow M^{II}SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Platin und Gold, die nur sehr geringe reduzierende Wirkung aufweisen, werden selbst von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Andererseits werden *Nichtmetalle* wie Kohlenstoff oder Schwefel von heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxid-Entwicklung oxidativ gelöst. HI und H_2S werden in I_2 bzw. S_8 übergeführt.

In verdünnter wässeriger Lösung ist die auf dem Übergang in Schweflige Säure beruhende Oxidationswirkung nicht sehr stark (Oxidationspotential ε_0 des Vorgangs $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\ominus$

$\rightleftarrows SO_2 + 2H_2O$: + 0.158 V, vgl. S. 579) und zudem gehemmt. Mit zunehmender *Konzentrierung* der Schwefelsäure wächst aber das Oxidationsvermögen (Verschiebung des Potentials nach positiveren Werten infolge Abnahme der Wasserkonzentration) sowie auch die Oxidationsgeschwindigkeit.

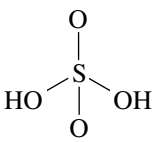
Reduzierende Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist ein sehr schwaches Reduktionsmittel. Ihre Oxidation führt gemäß $2SO_4^{2-} \rightleftarrows S_2O_8^{2-} + 2\ominus$ ($\varepsilon_0 = 2.01$ V) unter Übergang eines Oxo-Sauerstoffs (Oxidationsstufe -2) in einen Peroxo-Sauerstoff (Oxidationsstufe -1) zur Peroxodischwefelsäure (Näheres S. 600).

Verwendung

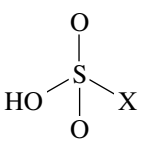
Nach der Chlorproduktion stellt die Herstellung von Schwefelsäure (mehrere hundertmillionen Jahrestonnen) ein Indikator für den Leistungsstand der chemischen Industrie eines Landes dar. Die H_2SO_4-Hauptmenge wird zur Darstellung von *Kunstdünger* – Superphosphat (S. 800), Ammoniumsulfat (S. 671) – verbraucht. Weiter dient sie zur Darstellung der meisten anderen *Mineralsäuren* (z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Chromsäure) sowie in der anorganischen Industrie u. a. zur *Gewinnung von Sulfaten* (z. B. Aluminiumsulfat), zur *Herstellung von Titandioxid*, zur *Uran-* und *Kupferaufbereitung*, in der organischen Industrie zur Einführung von „*Sulfonsäuregruppen*" SO_3H an Stelle von Wasserstoff („*Sulfonierung*") und im Gemisch mit Salpetersäure als „*Nitriersäure*" (vgl. S. 736) zum Ersatz von Wasserstoffatomen durch Nitrogruppen NO_2 („*Nitrierung*") in Cellulose, Glycerin, Benzol u. a. (Darstellung von Schießbaumwolle, Celluloid, Nitroglycerin, Pikrinsäure, Nitrotoluol, Nitrofarbstoffen usw.). Auch als *Akkumulatorensäure* werden beträchtliche Mengen Schwefelsäure verbraucht. Im chemischen Laboratorium schließlich ist sie eines der besonders häufig gebrauchten Reagentien.

Derivate[51]

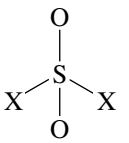
Ersetzt man in der Schwefelsäure (a) eine oder beide Hydroxylgruppen durch *einwertige* Reste X, so kommt man zu *Sulfonsäuren* (b) bzw. *Sulfurylverbindungen* (c) (X = anorganische, organische Gruppen; bzgl. des Ersatzes von O in SO_4^{2-} durch S bzw. NR vgl. S. 587, bzgl. der Namen Anhang VIII):



Schwefelsäure
(a)



Sulfonsäuren
(b)



Sufurylverbindungen
(c)

Die **Sulfurylverbindungen**, welche als Charakteristikum die *Sulfuryl*gruppe $\gtrdot$**SO_2** enthalten, stellen wie die Thionylverbindungen $\gtrdot SO$ (S. 582) eine vielseitige Substanzklasse dar, zu der naturgemäß auch die Schwefelsäure (X/X = OH/OH) sowie die Sulfonsäure und die Ester (X/X = OH oder OR/anorg. bzw. org. Rest) zählen, darüber hinaus Verbindungen wie die *Sulfone* R_2SO_2 (R = organischer Rest), die *Schwefeldioxiddihalogenide* (s. u.), die *Sulfansulfonsäure* $HSSO_2OH$ (*Thioschwefelsäure* $H_2S_2O_3$, S. 595) die *Sulfonsäureamide* $SO_2(OH)(NR_2)$ (S. 740), die *Sulfuryldiamide* $SO_2(NR_2)_2$.

Die Sulfurylverbindungen sind (verzerrt) *tetraedrisch* gebaut mit Schwefel in der Tetraedermitte (c). Sie leiten sich formal vom Sulfan SX_2 durch Anlagerung zweier O-Atome an die freien Elektronenpaare des Schwefels ab und haben vergleichsweise kurze SO-Bindungen von < 1.50 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å), verursacht durch das Zusammenwirken *kovalenter* und *elektrovalenter* Bindungsanteile (vgl. das bei SO_3 Besprochene, S. 153).

Nachfolgend sei auf *Halogensulfonsäuren* HSO_3X und *Sulfurylhalogenide* (exakter: *Sulfuryldihalogenide*; X = Halogen in (c) isoelektronisch mit SiX_4) näher eingegangen, für die einige Kenndaten in Tab. 67 zusammengefasst sind. Es schließt sich ein kurzer Überblick über *Imidoelemente* an.

Tab. 67 Eigenschaften und Strukturparameter von Halogensulfonsäuren und Sulfurylhalogeniden.[a)]

Verbindungen		Smp./Sdp. [°C]	Dichte [g/cm³]	$d_{SO/SX}$ [Å]	∢ OSX/OSX/XSX
HSO_3F	*farbl.* Flüssigkeit	−88.98/162.7	1.726	$\overline{1.45}$/1.540[b)]	$\overline{113.7}/\overline{104.5}$/–[b)]
HSO_3Cl	*farbl.* Flüssigkeit	−80/152	1.776	149.0/2.062[b)]	113.2/104.9/–[b)]
HSO_3Br	*farbl.* Flüssigkeit	8[c)]/–	?	?	?
SO_2F_2	*farbl.* Flüssigkeit	135.7/−55.2		1.405/1.530	124/92.8/97
SO_2Cl_2	*farbl.* Flüssigkeit	−54.1/69.3	1.66	1.43/1.99	123/107.6/111

a) Es existieren auch SO_2ClF und SO_2BrF, darüber hinaus SOF_4 und SF_5OH. – **b)** Überstrichene Zahlen: Mittelwerte; SO_3F^- (gef.): Abstände SO/SF = 1.434/1.540 Å, ∢ OSO/OSF = 114.8/103.4°; SO_3Cl^- (ber.): Abstände SO/SX = 1.461/1.242 Å; ∢ OSO/OCl = 116.1/101.5°. – **c)** Unter Zersetzung in Br_2, SO_2 und H_2SO_4.

Chloroschwefelsäure (Chlorsulfonsäure), HSO_3Cl, wird *technisch* durch unmittelbare Vereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und flüssigem Schwefeltrioxid hergestellt. Eine andere, technisch nicht durchgeführte Darstellungsmethode ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf konzentrierte Schwefelsäure:

$$SO_3 + HCl \rightarrow HSO_3Cl, \qquad H_2SO_4 + PCl_5 \rightarrow HSO_3Cl + POCl_3 + HCl.$$

Die Verbindung stellt eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch dar (vgl. Tab. 67), reagiert mit Wasser unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure:

$$HSO_3Cl + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl.$$

Verwendung. Chlorsulfonsäure (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) ist ein sehr starkes Sulfonierungsmittel und gestattet in der organischen Chemie die Einführung der Sulfonsäuregruppe —SO_3H ($RH + ClSO_3H \rightarrow RSO_3H + HCl$) auch in solchen Fällen, in denen rauchende Schwefelsäure versagt. Darüber hinaus dient sie in der organischen Chemie als wasserentziehendes Kondensationsmittel. Die Salze der Chlorsulfonsäure („*Chlorosulfate*") sind nicht so stabil wie die der Fluorsulfonsäure.

Fluoroschwefelsäure (Fluorsulfonsäure), HSO_3F kann analog der Chlorsulfonsäure aus SO_3 und HF gewonnen werden (in der Technik führt man die Reaktion in Fluorsulfonsäure durch). Die *farblose* Flüssigkeit (Tab. 67) dient als Fluoridierungsmittel und hochacides Lösungsmittel (H_0-Wert −15.1; vgl. S. 250; zum Vergleich HSO_3Cl: −13.8). Als eine der stärksten Säuren bildet sie sehr viele stabile Salze („*Fluorosulfate*"), die sich durch Einwirkung von SO_3 auf Fluoride gewinnen lassen: $CsF + SO_3 \rightarrow Cs(SO_3F)$, $CaF_2 + 2SO_3 \rightarrow Ca(SO_3F)_2$ (verzerrt tetraedrisches SO_3F^--Ion; Tab. 67) und die in ihren Löslichkeiten den isoelektronischen Perchloraten und Fluoroboraten (s. dort) ähneln. Mit Wasser reagiert HSO_3F heftig zu $H_3O^+SO_3F^-$, das dann wie die Fluorosulfate langsamer Hydrolyse unterliegt. Im Gemisch mit SbF_5 wird es als besonders starkes Protonierungsmittel verwendet (vgl. Supersäuren, S. 250), mit dem man sogar Methan CH_4 protonieren kann.

Verwendung findet Fluorsulfonsäure als Fluoridierungsmittel, Sulfonierungsmittel, Katalysator für Alkylierungen und Polymerisationen sowie zum Polieren von Bleikristallglas.

HSO_3F-Derivate. Ersetzt man in FSO_2OH den Wasserstoff durch Halogen, so kommt man zu Sauerstoff/Halogen-Verbindungen des Schwefels der Summenformel SO_3X_2 (**Halogenfluorosulfate**, FSO_2OX; isoliert mit X = F, Cl, Br, I; vgl. S. 458). Ersetzt man andererseits in FSO_2OH die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch vier einfach gebundene Fluoratome, so gelangt man zu **Pentafluoroorthoschwefelsäure**, F_5SOH. Diese Säure lässt sich bei −78 °C nach $F_4SO + ClF \rightarrow F_5SOCl$ ($+ HCl \rightarrow F_5SOH + Cl_2$) aus Schwefeltetrafluoridoxid (s. unten) gewinnen. Sie zersetzt sich oberhalb −65 °C in F_4SO und HF (s. unten). Stabiler sind die durch Ersatz des Wasserstoffs durch andere Reste erhältlichen Derivate wie z. B. F_5SOF, F_5SOOF, F_5SOSF_5 oder F_5SOOSF_5 sowie F_5SOSO_2F (vgl. hierzu S. 566).

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 wird in der *Technik* durch direkte Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxid am gekühlten Aktivkohle-Katalysator oder durch Umsetzung von Dischwefeldichlorid und Chlor sowie Sauerstoff an Aktivkohle gewonnen (zum Mechanismus vgl. S. 402); auch durch Erhitzen von Chloroschwefelsäure („*Dismutierung*"[56] zur reinen OH- und Cl-Verbindung) kann es erhalten werden:

[56] dismutare (lat.) = vertauschen (hier: Vertauschen von OH- und Cl-Liganden). Bei der Dismutierung bleiben zum Unterschied von der Disproportionierung (S. 229) die Oxidationsstufen der davon betroffenen Elemente unverändert.

$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$; $S_2Cl_2 + Cl_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_2Cl_2$; $2HSO_3Cl \rightarrow H_2SO_4 + SO_2Cl_2$.

Die *farblose*, erstickend riechende, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit ist ein gutes Lösungsmittel und zerfällt oberhalb 300 °C in SO_2 und Cl_2. Mit wenig Wasser liefert Sulfurylchlorid Chloroschwefelsäure, mit viel Wasser Schwefelsäure:

$$Cl{-}SO_2{-}Cl \xrightarrow[-HCl]{+HOH} HO{-}SO_2{-}Cl \xrightarrow[-HCl]{+HOH} HO{-}SO_2{-}OH.$$

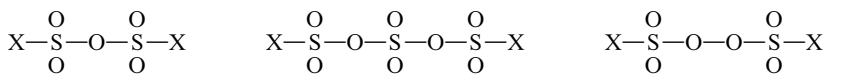
(mit Ammoniak reagiert es in analoger Weise zu Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$ (S. 575)). Verwendung. SO_2Cl_2 dient in der organischen Chemie als wasserentziehendes Mittel bei Synthesen, vielfach auch als sulfonierendes, chlorsulfonierendes und chlorierendes Mittel.

Sulfurylfluorid, SO_2F_2 das analog dem Sulfurylchlorid durch unmittelbare Vereinigung von Schwefeldioxid und Fluor oder durch Erhitzen von Fluoroschwefelsäure bzw. deren Salzen (z. B. gemäß $Ba(SO_3F)_2 \rightarrow BaSO_4 + SO_2F_2$) erhalten werden kann, ist ein *farb-* und *geruchloses* Gas (Tab. 67), das im Gegensatz zum Sulfurylchlorid ähnlich reaktionsträge wie Schwefelhexafluorid (s. dort) ist. Es kann mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150 °C erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Durch Laugen wird es nur sehr langsam angegriffen. Natrium lässt sich in ihm schmelzen, ohne seinen Metallglanz zu verlieren. Anders als SF_6 wirkt es für Lebewesen *giftig* und wird etwa zur Bekämpfung von Holzwürmern (z. B. in Kirchenfiguren, -sitzbänken) genutzt.

Ersetzt man in SO_2F_2 ein Sauerstoffatom durch zwei Fluoratome, so gelangt man zum **Schwefeltetrafluoridoxid SOF_4** („*Thionyltetrafluorid*“; *farbloses* Gas; Smp. −99.6 °C; Sdp. −48.5 °C). Es bildet sich durch Fluorierung von Thionylfluorid SOF_2 oberhalb 80 °C und lässt sich in Gegenwart von CsF weiter zu *Schwefelpentafluoridhypofluorit* $SF_5(OF)$ fluorieren ($F_2S{=}O + 2F_2 \rightarrow F_4S{=}O + F_2 \rightarrow F_5S{-}OF$) bzw. zu *Schwefeltrifluoridhypofluorit* SF_3OF isomerisieren. Es wirkt gegenüber Lewis-sauren Fluoriden wie AsF_5 oder SbF_5 als Fluorid-Donator ($SOF_4 + AsF_5 \rightarrow SOF_3^+\,AsF_6^-$; Bildung des verzerrt tetraedrisch gebauten Kations SOF_3^+ (isoelektronisch mit SF_4)). SOF_4 hat eine trigonal-bipyramidale Gestalt (C_{2v}-Symmetrie; äquatorial gebundenes O; Abstände $SO/SF_{äq}/SF_{ax} = 1.413/1.583/1.550$ Å; Winkel $OSF_{ax}/OSF_{äq}/F_{ax}SF_{ax}/F_{äq}SF_{äq} = 90.7/125(178.5/110°)$.

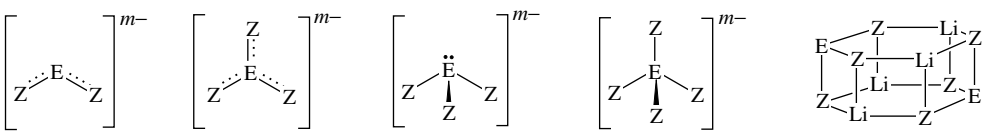
Der Sauerstoff im „*Tetrafluorsulfuranoxid*“ F_4SO (Sulfuran = SH_4) lässt sich wie der in Phosphanoxiden R_3PO durch eine Iminogruppe NR (S. 575) sowie eine Methylengruppe CH_2 ersetzen. Im thermostabilen **Tetrafluorsulfuranmethylen F_4SCH_2** (gewinnbar nach: $F_5SCH_2Br + RLi \rightarrow F_4SCH_2 + RBr + LiF$) ist die – in ihrer Rotation behinderte – Methylengruppe planar strukturiert (sp^2-hybridisiert; ≯ HCH 120.9°), wobei die Wasserstoffe in Richtung der axialen F-Atome des verzerrt-trigonal-bipyramidalen Schwefels weisen (C_{2v}-Symmetrie; ≯ $F_{ax}SF_{ax} = 170.4°$, ≯ $F_{äq}SF_{äq} = 96.4°$, SC-Abstand 1.55 Å).

Sonstige Halogenderivate. Wie von der Schwefelsäure H_2SO_4 leiten sich auch von der Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$, der Trischwefelsäure $H_3S_3O_{10}$ und der Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$ Halogenderivate („*Disulfurylhalogenide*“ bzw. „*Trisulfurylhalogenide*“ bzw. „*Peroxodisulfurylhalogenide*“) ab:



Erwähnt seien hier das *Disulfuryldifluorid* $O(SO_2F)_2$ (farblose Flüssigkeit, Sdp. 51 °C), das *Peroxodisulfuryldifluorid* $O_2(SO_2F)_2$ (farblose Flüssigkeit, Smp. −55.4 °C, Sdp. +67.1 °C) sowie das *Disulfuryldichlorid* $O(SO_2Cl)_2$ (farblose Flüssigkeit, Sdp. +153 °C). Die Verbindung $O_2(SO_2F)_2 = (SO_3F)_2$, die ein wichtiges Oxidationsmittel darstellt und bei der Umsetzung von F_2 mit SO_3 neben SO_3F_2 oder ausschließlich gebildet wird, eignet sich z. B. zur Gewinnung von Verbindungen mit *positivem* Halogen bzw. Chalkogen (vgl. S. 443, 554, 622).

Imidoelementate[51]**.** Ein Ersatz von O-Atomen gegen isoelektronische NR-Gruppen ist nicht nur – wie erwähnt (S. 580, 587) – im Falle von SO_3^{2-} und SO_4^{2-}, sondern auch im Falle anderer Anionen EO_n^{m-} („*Elementate*“) von Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n (S. 247) möglich, wie folgende Beispiele von „*Imidoelementaten*“ EZ_n^{m-} lehren (Z = NR):



EZ_2^- (E = N − Bi)

EZ_3^{2-} (C, Si)
EZ_3^- (P, Tc, Re)

EZ_3^{2-} (As, Sb)
EZ_3^{2-} (S − Te)

SiZ_4^{4-}, EZ_4^{2-} (P, Sb, Nb)
EZ_4^{2-} (Cr − W, Mn) **ReZ_4^-**

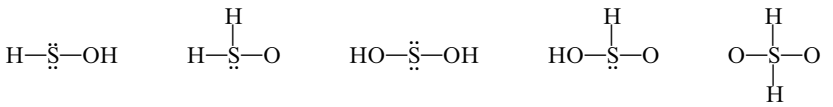
$LiEZ_3$
(E = S − Te, W*t*Bu)

Die *gewinkelt, planar, pyramidal* und *tetraedrisch gebauten* Imidoelementate EZ_n^{m-} liegen (i) als *solvensgetrennte Ionenpaare* vor, falls die Anionen voluminöse Gruppen R tragen und die Gegenionen donorstabilisiert sind (z. B. $Li(THF)_4^+P(NMes^*)_3^-$, $(Ph_3P)_2N^+Re(NDip)_3^-$ mit Mes* = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$; Dip = 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$), bilden (ii) mit den donorstabilisierten Gegenionen *isolierte Ionenpaare* (z. B. $Li_2S(NtBu)_4 \cdot 4THF$; vgl. S. 587) oder sind (iii) mit den Gegenionen (bisher fast ausschließlich Li^+) zu *Clustern* verknüpft (z. B. $Li_2E(NtBu)_3$ mit E = S, Se, Te, WN*t*Bu; vgl. Formelschema). Ähnlich wie in EO_n^{m-} lassen sich O-Atome auch in Oxiden E_mO_n durch NR-Gruppen substituieren (z. B. $SO_2/SO_3 \rightarrow S(NR)_2/S(NR)_3$ (S. 572, 575); $P_4O_6 \rightarrow P_4(NR)_6$ (S. 817); $(RAlO)_p \rightarrow (RAlNR)_p$ (S. 1171)).

2.5.4 Niedere Schwefelsäuren H_2SO, H_2SO_2, H_2S_2O, $H_2S_2O_2$

Die *Schwefel(0)-, Schwefel(II)-, Dischwefel(0)-* und *Dischwefel(I)-säuren* H_2SO, H_2SO_2, H_2S_2O, $H_2S_2O_2$ sind weder in Substanz noch in wässriger Lösung isolierbar. Man nimmt an, dass H_2SO_2 und $H_2S_2O_2$ bei der Hydrolyse von Säurederivaten wie S_nCl_2, $S_n(CN)_2$, $S_n(OR)_2$, $S_n(NR_2)_2$ ($n = 1, 2$) als *kurzlebige Zwischenprodukte* entstehen.

Die hypothetische **Schwefel(0)-säure H_2SO** könnte die Konstitution einer *Sulfensäure* (a) oder die eines *Sulfanoxids* (*Sulfoxids*) (b) haben. Von beiden Tautomeren sind organische Derivate (RSOH, R_2SO) bekannt. Für die **Schwefel(II)-säure H_2SO_2** sind drei tautomere Formen, *Hyposchweflige Säure* (*Sulfoxylsäure*) (c), *Sulfinsäure* (d) sowie *Sulfandioxid* (*Sulfon*) (e) denkbar:



Sulfensäure (a) **Sulfanoxid** (b) **Hyposchweflige Säure** (c) **Sulfinsäure** (d) **Sulfandioxid** (e)

Abkömmlinge von (c) sind die durch Alkoholyse von SX_2 (X = Cl, NR_2) gemäß $SX_2 + 2HOR \rightarrow S(OR)_2 + 2HX$ gewinnbaren *Ester* $S(OR)_2$, bei deren Hydrolyse intermediär nach $S(OR)_2 + 2HOH \rightarrow S(OH)_2 + 2HOR$ die freie Säure entsteht. Die Säure $S(OH)_2$ (exakter: wässrige $S(OR)_2$-Lösung) besitzt wie die mit ihr vergleichbare Hypochlorige Säure Cl(OH) *oxidierende* Eigenschaften und führt Iodwasserstoff in Iod, Schwefelwasserstoff in Schwefel, Stickstoffwasserstoffsäure in Stickstoff und Eisen(II) in Eisen(III) über. Charakteristisch ist die Umsetzung mit Sulfit zu Trithionat $S_3O_6^{2-}$ bzw. mit Thiosulfat zu Pentathionat $S_5O_6^{2-}$:

$$S(OH)_2 + 2SO_3^{2-} \rightarrow S(SO_3)_2^{2-} + 2OH^-; \quad S(OH)_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S(S_2O_3)_2^{2-} + 2OH^-.$$

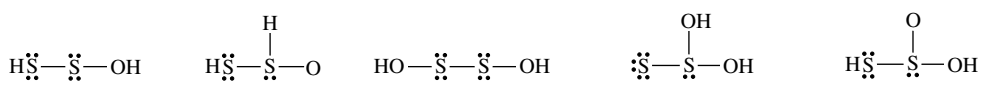
In *alkalischer* Lösung geht die Sulfoxylsäure, die auch durch kathodische Reduktion von wässrigem SO_2 entstehen soll ($SO_2 \rightarrow SO_2^- \rightarrow SO_2^{2-}$ bzw. auch $S_2O_4^{2-}$), u. a. in Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ über:

$$2S(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O.$$

Form (d) der Schwefel(II)-säure liegt den organischen „*Sulfinsäuren*" RS(O)OH zugrunde. Ein Beispiel ist der „*Rongalit*" $HOCH_2$—S(O)ONa (Natrium-hydroxymethansulfinat), der bei der Spaltung von Natriumdithionit $Na_2S_2O_4$ mit Formaldehyd CH_2=O entsteht (vgl. S. 595). Von der Schwefel(II)-säure-Form (e) leiten sich die organischen „*Sulfone*" R_2SO_2 ab.

Die hypothetischen **Dischwefel(0)-säuren H_2S_2O**, die sich formal von den Schwefel(II)-säuren H_2SO_2 (s. oben) durch Ersatz eines O-Atoms einer Hydroxylgruppe gegen ein S-Atom ableiten, hätten – falls sie gewonnen werden könnten – die Konstitutionen (f) und (g) (die denkbaren Tautomeren von (g), S—SH—OH bzw. S—SH_2—O mit endständigem S-Atom sind energiereicher). Es leiten sich von der *Thiosulfinsäure* (g) viele organische Derivate R—SO—SR (gewinnbar durch Oxidation von RS—SR mit H_2O_2) ab. Man kennt darüber hinaus Salze $NHR_3^+[R—SO—S]^-$ („*Thiosulfinate*". Schwefelderivate der Thiosulfinsäure stellen etwa die niedrigen Schwefeloxide S_nO dar (S. 598).

In Analogie zum Dischwefeldifluorid S_2F_2, das als Difluordisulfan FSSF und als isomeres Thio-thionylfluorid SSF_2 existiert (vgl. S. 564), könnte auch die **Dischwefel(I)-säure $H_2S_2O_2$** in zwei Formen als *Dihydroxydisulfan* HOSSOH (*Hypodithionige Säure*) (h) sowie als *Thiothionylhydroxid* $SS(OH)_2$ (i) bzw. dessen Protonentautomeres (*Thioschweflige Säure*) (k) auftreten.



Thiosulfoxylsäure (f) **Thiosulfinsäure** (g) **Hypodithionige Säure** (h) **Thiothionylhydroxid** (i) **Thioschweflige Säure** (k)

Die Form (k) bildet sich möglicherweise in verschwindender Gleichgewichtskonzentration nach: $H_2S + SO_2 \xleftrightarrow{\rightarrow} H_2S_2O_2$ als erstes Zwischenprodukt der letztlich zu einem Gemisch von Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ („*Wackenrodersche Flüssigkeit*“, S. 598) führenden Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid in Wasser. Sie liegt auch in *Komplexen* wie $(Ph_3P)(X)CpRu(SMe{-}SO_2)$ ($X = PPh_3$ oder CO) vor, die sich durch SO_2-Addition an $(Ph_3P)(X)CpRuSMe$ bilden und eine sehr lange SS-Bindung (ca. 2.48 Å) aufweisen.

Von der Säureform (h) leiten sich organische Derivate RO—S—S—OR ab, die durch Alkoholyse von S_2X_2 (X = Cl, NR_2) gemäß $S_2X_2 + 2HOR \rightarrow S_2(OR)_2 + 2HX$ gewonnen werden und bei deren Hydrolyse intermediär nach $S_2(OR)_2 + 2H_2O \rightarrow S_2(OH)_2 + 2HOR$ die Verbindung (h) entstehen soll. Die Säure $S_2(OH)_2$ (exakter: wässrige $S_2(OR)_2$-Lösung) wirkt als mildes *Oxidationsmittel* und führt wie $S(OH)_2$ (s. oben) Iodwasserstoff in Iod, Schwefelwasserstoff in Schwefel und Eisen(II) in Eisen(III) über. Mit Sulfit bzw. Thiosulfat reagiert sie unter Bildung von Tetrathionat $S_4O_6^{2-}$ bzw. Hexathionat $S_6O_6^{2-}$:

$$S_2(OH)_2 + 2SO_3^{2-} \rightarrow S_2(SO_3)_2^{2-} + 2OH^-; \quad S_2(OH)_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2(S_2O_3)_2^{2-} + 2OH^-.$$

In *saurer* Lösung zerfällt sie – wohl auf dem Wege über das in (k) übergehende Isomere (i) (s. oben) – in Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid: $S_2(OH)_2 \rightleftharpoons H_2S + SO_2$. Beide Produkte lassen sich in Gegenwart von Silber-Ionen in Form von $Ag_2SO_3 \cdot Ag_2S$ aus der wässrigen Lösung fällen und reagieren in Abwesenheit von Ag^+ zu einem Gemisch von Polythionsäuren (s. oben). Die *alkalische* Hydrolyse von $S_2(OR)_2$ führt zu Sulfit und Sulfid sowie darüber hinaus zu Schwefel und Thiosulfat.

2.5.5 Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ und Dithionsäure $H_2S_2O_6$

Die *Dithionige Säure* $H_2S_2O_4$ (*Dischwefel(III)-säure*) steht in ihrer Oxidationsstufe um eine Einheit unterhalb, die *Dithionsäure* (*Dischwefel(V)-säure*) $H_2S_2O_6$ um eine Einheit oberhalb der Schwefligen Säure H_2SO_3 (*Schwefel(IV)-säure*). Dementsprechend gewinnt man erstere durch Reduktion, letztere durch Oxidation der Schwefligen Säure; schematisch:

$$\overset{+4}{2SO_2} + 2\ominus \xrightarrow{\text{Reduktion}} \overset{+3}{S_2O_4^{2-}}; \qquad \overset{+4}{2SO_3^{2-}} \xrightarrow{\text{Oxidation}} \overset{+5}{S_2O_6^{2-}} + 2\ominus.$$

Als Reduktionsmittel dienen zweckmäßig Zink ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ominus$; s. unten), Natrium ($Na \rightarrow Na^+ + \ominus$; s. unten), Formiat ($HCO_2^- \rightarrow H^+ + CO_2 + 2\ominus$; s. unten) oder der elektrische Strom (kathodische Reduktion einer Hydrogensulfitlösung), als Oxidationsmittel vierwertiges Mangan ($Mn^{4+} + 2\ominus \rightarrow Mn^{2+}$; Einwirkung von Schwefeldioxid auf in Wasser aufgeschlämmtes Mangandioxid-Hydrat), dreiwertiges Eisen ($Fe^{3+} + \ominus \rightarrow Fe^{2+}$; Einwirkung von Schwefeldioxid auf Eisen(III)-oxid-Hydrat) oder der elektrische Strom (anodische Oxidation einer Sulfitlösung).

Die **Dithionige Säure $H_2S_2O_4$** (*Dischwefel(III)-säure*) und ihre Salze (*Dithionite*) sind durch ihr starkes Reduktionsvermögen charakterisiert, da sie in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung wieder in die Schweflige Säure überzugehen suchen: $S_2O_4^{2-} \rightarrow 2SO_2 + 2\ominus$. So fällen Dithionite z. B. aus Quecksilber(II)-chlorid-, Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen unter Übergang in Sulfite die Metalle aus ($M^{2+} + 2\ominus \rightarrow M$); Iodlösung wird entfärbt ($I_2 + 2\ominus \rightarrow 2I^-$). Das Reduktionspotential hat in alkalischer Lösung ($S_2O_4^{2-} + 4OH^- \rightleftarrows 2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2\ominus$) den Wert $\varepsilon_0 = -1.12$ V, in saurer (schwächer reduzierender) Lösung ($HS_2O_4^- + 2H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_3 + H^+ + 2\ominus$) den Wert -0.07 V (vgl. S. 579). Die Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ ($pK_1 = 0.35$; $pK_2 = 2.45$) ist nicht isolierbar, da sich Dithionite beim Ansäuern gemäß

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$$

zersetzen. Selbst wässrige $S_2O_4^{2-}$-Lösungen zerfallen langsam in der beschriebenen Weise (möglicher Zerfallsweg: $S_2O_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_4 \rightarrow H_2SO_2 + SO_2$; $2H_2SO_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2H^+ + H_2O$).

Verwendung. **Natriumdithionit** $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Weltjahresproduktion: mehrere hundert Kilotonnen) wird wegen seiner reduzierenden Wirkung als *Färbe-* und *Druckereihilfsmittel* in der Industrie, als *Bleich-*

mittel in der Textil- und Papierindustrie, als *Absorptionsmittel für Sauerstoff* in der analytischen Chemie sowie zur Herstellung von **Rongalit** = **Natriumhydroxymethansulfinat** ($Na_2S_2O_4 + 2CH_2{=}O + H_2O \rightarrow$ **NaO_2SCH_2OH** $+ NaO_3S{-}CH_2OH$; für den Direkt- und Ätzdruck) genutzt. Man *gewinnt* es in der Technik insbesondere durch Reduktion von SO_2 mit einer wässrigen Aufschlämmung von *Zinkstaub* bei 40 °C ($2SO_2 + Zn \rightarrow ZnS_2O_4$; Umwandlung in $Na_2S_2O_4$) bzw. einer methanolischen Lösung von Natriumformiat oder wässerigen Lösung von Natriumboranat im alkalischen Milieu:

$$2SO_2 + HCOONa + NaOH \rightarrow Na_2S_2O_4 + CO_2 + H_2O;$$
$$8SO_2 + NaBH_4 + 8NaOH \rightarrow 4Na_2S_2O_4 + NaBO_2 + 6H_2O.$$

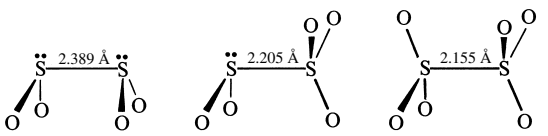
Geringe Bedeutung hat die Reaktion von $NaHSO_3$ mit Natrium (eingesetzt als Amalgam) in Wasser.

Struktur. Die $S_2O_4^{2-}$-Ionen enthalten gemäß $[O_2S{-}SO_2]^{2-}$ eine S—S-Bindung, die mit einem Kernabstand von 2.389 Å *wesentlich länger* als eine Einfachbindung (ber. 2.08 Å) ist. Sie stellt nach der SS-Bindung im oben erwähnten Komplex $(Ph_3P)(CO)CpRu(SMe{-}SO_2)$ (r_{ss} = 2.48 Å) die längste, bisher bekannt gewordene „tragende" SS-Bindung dar. Der große SS-Bindungsabstand erklärt die leichte Spaltbarkeit der SS-Bindung und die hohe Reaktivität der Dithionite. In wässriger Lösung stellt sich sogar ein Gleichgewicht: $S_2O_4^{2-} \rightarrow 2SO_2^-$ ($K = 0.63 \times 10^{-9}$) ein. Das Radikalion SO_2^- (isoelektronisch mit ClO_2 und PO_2^{2-}) ist für viele Reduktionsreaktionen des Dithionits ($SO_2^- \rightarrow SO_2 + \ominus$) verantwortlich. Die SO-Abstände (1.500 Å) entsprechen im $S_2O_4^{2-}$ formal Doppelbindungen (ber. 1.50 Å). Interessanterweise stehen im Dithionit-Ion die an verschiedenen Schwefelatomen gebundenen Sauerstoffatome auf Deckung (Fig. 154).

Die **Dithionsäure $H_2S_2O_6$** (*Dischwefel(V)-säure*), eine starke Säure, und ihre Salze (*Dithionate*) zeigen keine große Neigung, in Umkehrung der Darstellungsgleichung (s. oben) unter Bildung von Schwefliger Säure oder Sulfiten oxidierend zu wirken. Dagegen disproportionieren sie leicht in Schwefel- und Schweflige Säure bzw. – beim Erhitzen – in Sulfate und Schwefeldioxid, schematisch:

$$H_2S_2O_6 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + „H_2SO_3"; \quad S_2O_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_2.$$

Konzentriert man z. B. eine wässrige Lösung von Dithionsäure, so zerfällt sie leicht nach $H_2S_2O_6 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2$. Die Disproportionierung von $S_2O_6^{2-}$ (Aktivierungsenergie ca. 125 kJ/mol) wird durch Protonen beschleunigt und erfolgt analog der $S_2O_4^{2-}$-Disproportionierung). Die – verglichen mit $S_2O_4^{2-}$ – höhere Stabilität von $S_2O_6^{2-}$ in saurer Lösung ($H_2S_2O_6$ lässt sich bis zu 3.7 mol/l konzentrieren) beruht auf der – verglichen mit $H_2S_2O_4$ – höheren Acidität der Säure (geringe Bildungstendenz von $HS_2O_6^-$ bzw. $H_2S_2O_6$ aus $S_2O_6^{2-}$ und Protonen).



$S_2O_5^{2-}$ (C_{2v}) **$S_2O_5^{2-}$** (C_s) **$S_2O_6^{2-}$** (D_{3d})

Fig. 154 Konformation von Dithionit, Disulfit und Dithionat (in Klammern Symmetrie).

Struktur. Wie die Dithionite $S_2O_4^{2-}$ enthalten auch die Dithionate $S_2O_6^{2-}$ gemäß $[O_3S{-}SO_3]^{2-}$ eine verhältnismäßig lange (2.155 Å) S—S-Einfachbindung (tetraedrische Anordnung der vier Liganden um jedes S-Atom, gestaffelte Anordnung, vgl. Fig. 154). Der kurze SO-Abstand von 1.45 Å entspricht einer SO-Doppelbindung (ber. 1.50 Å).

2.5.6 Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$

Darstellung, Eigenschaften. Man erhält die Salze der Thioschwefelsäure, die **Thiosulfate $S_2O_3^{2-}$**, durch *Kochen von Sulfitlösungen* mit feingepulvertem *Schwefel* (zum Mechanismus vgl. S. 548), durch *Oxidation von Oligosulfiden* mit *Luftsauerstoff* oder durch *Oxidation von Schwefelsauerstoff* mit *Sulfit*:

$$SO_3^{2-} + \tfrac{1}{8}S_8 \rightarrow S_2O_3^{2-}, \quad S_2^{2-} + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-},$$
$$2H_2S + 4SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O.$$

In der *Technik* stellt man etwa **Natriumthiosulfat** $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ durch Reaktion von Schwefel mit einer wässerigen Na_2SO_3-Suspension oder $NaHSO_3$-Lösung in Rührgefäßen bei 50–100 °C dar, wobei das Salz nach Abtrennung überschüssigen Schwefels in farblos-durchsichtigen, bei 48.5 °C im Kristallwasser schmelzenden monoklinen Prismen auskristallisiert. In analoger Weise entsteht **Ammoniumthiosulfat** $(NH_4)_2S_2O_3$ durch Umsetzung von Schwefel mit $(NH_4)_2SO_3$ in wässrigem Ammoniak bei 80–110 °C (bei 20 °C kristallisiert das wasserfreie Salz aus).

Die den Salzen zugrunde liegende **Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$** ist nur bei *tiefen Temperaturen* gemäß

$$HO—SO_2—Cl + H_2S \rightarrow HO—SO_2—SH + HCl$$

aus *Chlorsulfonsäure* und *Sulfan* als *farblose*, ölige, H_2SO_4-ähnliche Flüssigkeit erhältlich. Das in *etherischer Lösung* bei −78 °C gemäß $Na_2S_2O_3 + HCl \rightarrow H_2S_2O_3 + 2NaCl$ (kleine Mengen H_2O als Katalysator) sowie gemäß $SO_3 + H_2S \leftrightarrows H_2S_2O_3$ gewinnbare Etherat $H_2S_2O_3 \cdot 2Et_2O$ der Säure ist als Salz $[Et_2OH^+]_2S_2O_3^{2-}$ des Thiosulfats zu formulieren. Es zerfällt schon unterhalb 0 °C in Umkehrung letzterer Bildungsgleichung in SO_3 und H_2S (die mit $H_2S_2O_3$ verwandte Schwefelsäure H_2SO_4 zerfällt erst oberhalb 300 °C in H_2O und SO_3, s. dort). *Ohne Lösungsmittel* bildet SO_3 und H_2S bei tiefen Temperaturen ein *farbloses*, kristallines **Schwefeltrioxid-Sulfan-Addukt $H_2S—SO_3$**, das ein *Isomeres der Thioschwefelsäure* darstellt und sich beim Erwärmen in seine Komponenten H_2S und SO_3 zersetzt (vgl. das auf S. 574 besprochene Wasseraddukt $H_2O—SO_3$ und seine Umlagerung in H_2SO_4).

Schließlich lässt sich **Hydrogenthiosulfat $HS_2O_3^-$** in Form seines Ammoniumsalzes $(NH_4)HS_2O_3$ durch *Protonierung* von *Ammoniumthiosulfat* $(NH_4)_2S_2O_3$ mit konzentrierter Schwefelsäure in Methanol bei −80 °C gewinnen:

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)HS_2O_3 + (NH_4)HSO_4.$$

Das als *farbloses Pulver* anfallende Salz zersetzt sich ab ca. −20 °C unter Schwefelbildung (s. unten). *Wässrige Lösungen* von $HS_2O_3^-$, die durch *starkes Ansäuern* von $S_2O_3^{2-}$-Lösungen erzeugt werden können, sind demgegenüber bei 0 °C mehrere Stunden haltbar.

Strukturen. Wie im Sulfat-Ion SO_4^{2-} sind auch im Thiosulfat-Ion $S_2O_3^{2-}$ die vier Liganden um das zentrale S-Atom nahezu *tetraedrisch* angeordnet ($\approx C_{3v}$-Symmetrie; SSO-/OSO-Winkel ≈ 109.5°). Die Abstände SO/SS betragen allerdings 1.468/2.013 Å. Somit ist die SO-Bindung wesentlich, die SS-Bindung nur unwesentlich kürzer als eine Einfachbindung (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å (SO), 2.08/1.88 Å (SS)), was auf hohe (geringe) *elektrovalente* Bindungsanteile in erstem (zweitem) Falle weist. Im verzerrt-tetraedrisch gebauten Hydrogenthiosulfat-Ion $HS_2O_3^-$ ist der Wasserstoff im Sinne von $HS—SO_3^-$ am Schwefel gebunden (die tautomere Form $SSO_2(OH)^-$ ist um 20 kJ/mol energiereicher). In $HS_2O_3^-$ betragen – nach Berechnungen – die Abstände SO/SS 1.469/2.226 Å, die Winkel OSO/SSO im Mittel 115.1/103.0°. In verzerrt-tetraedrisch gebauter Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ ist im Sinne von $HS—SO_2—OH$ ein Wasserstoff am Schwefel, und – in *anti*-Stellung hierzu (vgl. H_2SO_4, S. 587) – ein Wasserstoff am Sauerstoff gebunden (die tautomere Form $SSO(OH)_2$ ist um 41 kJ/mol energiereicher). In $H_2S_2O_3$ betragen die berechneten Abstände S—OH/S—O/S—SH 1.624/1.439/2.101 Å und die Winkel HS—S—OH/HS—S—O1/HS—S—O2/HO—S—O1/HO—S—O2/O—S—O 102.9/105.3/110.1/104.4/108.2/124.0°.

Säure-Base-Verhalten. Die Thioschwefelsäure, die in *wässeriger* Lösung *nicht*, in *wasserfreiem* (*lösungsmittelfreiem*) Zustande nur bei *tiefen Temperaturen* haltbar ist (s. oben), wirkt als *starke, zweibasige* Säure:

$$H_2S_2O_3 \leftrightarrows HS_2O_3^- + H^+ \leftrightarrows S_2O_3^{2-} + 2H^+,$$

deren pK_S-Werte ($pK_1 = +0.6$; $pK_2 = +1.74$) allerdings einander ähnlicher sind als die der verwandten Schwefelsäure ($pK_1 = -3.0$; $pK_2 = +1.96$; ΔpK_S ca. 1 für $H_2S_2O_3$, ca. 5 für H_2SO_4). Thioschwefelsäure ist also in Wasser weniger sauer als H_2SO_4, Hydrogenthiosulfat etwas saurer als HSO_4^-. Anders als für Protonen (Brönsted-Basizität) zeigt das $S_2O_3^{2-}$-Ion eine deutliche Affinität für Metallzentren geeigneter Komplexpartner (Lewis-Basizität). In **Komplexen** wirkt $S_2O_3^{2-}$ u. a. als *einzähniger* (η^1–S) sowie *zweizähnig*-chelatbildender (η^2–S,

O) Ligand, z. B. $[Pd\,en(\eta^1\text{–}S_2O_3)_2]^{2-}$, $[Ni(SC(NH_2)_2)_4(\eta^2\text{–}S_2O_3)]$. Darüber hinaus kann der Thioschwefel wie in $[Cu(S_2O_3)]_x$ auch *Brücken (μ) ausbilden*.

Redox-Verhalten. In Abhängigkeit vom pH-Wert einer wässrigen Lösung von Thioschwefelsäure *disproportioniert* die Schwefel(III)-säure $H_2S_2O_3$ rasch bis langsam in S(−II)/S(+IV)- bzw. S(0)/S(IV)-Verbindungen, schematisch:

$$H_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2S + H_2SO_4; \quad H_2S_2O_3 \rightarrow {}^1/_8S_8 + \text{„}H_2SO_3\text{“}.$$

In *Substanz* bzw. *etherischer Lösung zerfällt* die Säure – wie besprochen – schon unterhalb 0 °C in die Verbindungen Schwefelwasserstoff (Sulfan) und Schwefeltrioxid, welche ihrerseits weiter unter Komproportionierung in Schwefel und Schwefeldioxid übergehen können (vgl. S. 548). In *wässriger Lösung* ist die starke Säure $H_2S_2O_3$ praktisch vollständig in hydratisierte Protonen und Hydrogenthiosulfat dissoziiert, wobei $HS_2O_3^-$ im vorliegenden *sehr sauren* Medium – wie erwähnt – nur sehr langsam in Schwefel und Schwefeldioxid übergeht (Bildung von Schwefel in kolloider Form). Die *Geschwindigkeit* letzterer Reaktion nimmt mit wachsendem pH-Wert der Lösung zunächst *zu*, dann wieder *ab* und ist in *mäßig sauren* Medium, in welchem $HS_2O_3^-$ und $S_2O_3^{2-}$ nebeneinander vorliegen, *sehr groß*, im *neutralen bis basischen* Medium, in welchem ausschließlich Thiosulfat existiert, *extrem klein*.

Die Geschwindigkeitsverhältnisse der Disproportionierung, deren *Mechanismus* bereits auf S. 548 besprochen wurde, erklären sich damit, dass das $HS_2O_3^-$-Ion vom Nucleophil $HS_2O_3^-$ deutlich langsamer als vom Nucleophil $S_2O_3^{2-}$ unter *Schwefelkettenaufbau* angegriffen wird (erster Reaktionsschritt: $HS\text{—}SO_3^- + SSO_3^{2-} \leftrightarrows HS\text{—}SSO_3^{2-} + SO_3^{2-}$). Die hohe Nucleophilie von $S_2O_3^{2-}$ kommt auch in vielen anderen Redoxreaktionen des Ions (z. B. mit I_2 (s. u.) oder mit H_2O_2 (S. 536)) zum Ausdruck. Das $S_2O_3^{2-}$-Ion zersetzt sich in neutraler wässriger Lösung erst oberhalb 270 °C (im Autoklaven), wobei allerdings kein Schwefelkettenaufbau, sondern eine Disproportionierung gemäß $S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2S + SO_4^{2-}$ erfolgt. Der nucleophile Angriff von H_2O am zentralen S-Atom von $S_2O_3^{2-}$ unter Substitution von S^{2-} wickelt sich also deutlich langsamer ab als der am zentralen S-Atom von HSO_3Cl unter Substitution von Cl^-.

Verwendung. *Natriumthiosulfat* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Weltjahresproduktion: hundert Kilotonnenmaßstab), das wichtigste Thiosulfat (s. o.), findet mannigfache Verwendung. In der Photographie (s. dort) dient es als komplexbildendes **„Fixiersalz“** zum Herauslösen des beim Belichten und Entwickeln unverändert gebliebenen Silberhalogenids aus photographischen Papieren und Filmen ($AgX + S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)]^- + X^-$; $AgX + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + X^-$). Allerdings wird es hierzu heute fast ausschließlich durch *Ammoniumthiosulfat* ersetzt, da $(NH_4)_2S_2O_3$ den Vorteil kürzerer Fixier- und Wässerungszeiten, höherer Ergiebigkeit des Fixierbades und leichterer Möglichkeiten zur Wiedergewinnung des Silbers verbrauchter Bäder bietet. In der *Textilbleicherei* und *Papierfabrikation* benutzt man $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ als reduzierendes **„Antichlor“** zur Entfernung des Chlors aus chlorgebleichten Geweben, da es Chlor in Chloride überführt ($Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2Cl^-$), wobei es selbst in Sulfat übergeht ($S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.29$ V). Mit dem weniger stark oxidierenden Iod ($I_2 + 2\ominus \rightarrow 2I^-$) setzt sich das Thiosulfat (mittlere Oxidationsstufe +2) nur bis zur Oxidationsstufe +2.5 der Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$ um ($2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.08$ V). Da hierbei die bei Gegenwart von Stärke blaue (S. 442) – Iodlösung entfärbt wird

$$\underset{farblos}{2SSO_3^{2-}} + \underset{blau}{I_2} \rightarrow \underset{farblos}{{}^-O_3S\text{—}S\text{—}S\text{—}SO_3^-} + \underset{farblos}{2I^-},$$

kann man leicht den Punkt („*Äquivalenzpunkt*“) erkennen, an dem gerade die zur Iodmenge äquivalente Menge Thiosulfat zugesetzt ist. Man benutzt daher die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Oxidationsmitteln (**„Iodometrie“**), indem man durch Einwirkung dieser Oxidationsmittel auf eine Kaliumiodid-Lösung eine dem Oxidationswert der Oxidationsmittel äquivalente Iodmenge in Freiheit setzt ($2I^- \rightarrow I_2 + 2\ominus$) und diese mit einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung titriert (vgl. Titrationen). Auch Reduktionsmittel können iodometrisch bestimmt werden, indem man diese auf einen bekannten Überschuss einer eingestellten Kaliumtriiodid-Lösung einwirken lässt ($KI_3 \rightleftharpoons KI + I_2$; $I_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2I^-$) und das hierbei nicht umgesetzte Iod mit Thiosulfat bis zur Entfärbung „*zurücktitriert*“ oder indem man die Reduktionsmittel direkt mit der eingestellten Kaliumtriiodid-Lösung bis zur bleibenden Iodfärbung titriert.

In der Reaktion mit Iod kommt die hohe Nucleophilie des Thiosulfats (bzw. Hydrogenthiosulfats) zum Ausdruck: $^{-}O_3SS{:}^{-} + I{-}I \rightarrow {}^{-}O_3SS{-}I + I^{-}$; $^{-}O_3SS{-}I + {}^{-}{:}SSO_3^{-} \rightarrow {}^{-}O_3SS{-}SSO_3^{-} + I^{-}$. Ähnlich wie Iod reagiert $S_2O_3^{2-}$ mit vielen anderen, nucleophil angreifbaren Molekülen (z. B. H_2O_2, S. 537).

2.5.7 Polysulfanmonosulfonsäuren $H_2S_nO_3$ und Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren) $H_2S_nO_6$

Unter dem Namen *Polysulfanmonosulfonsäuren* und *Polysulfandisulfonsäuren* (*Polythionsäuren*) fasst man Schwefelsauerstoffsäuren zusammen, in welchen ein oder beide Wasserstoffe in Sulfanen H_2S_m durch den Sulfonsäurerest SO_3H ersetzt sind:

$HO_3S{-}S\cdots\cdots S_p{-}SH$ — **Polysulfanmonosulfonsäuren** $H_2S_nO_3$ ($n = 2$–7)

$HO_3S{-}S\cdots\cdots S_p{-}SO_3H$ — **Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren)** $H_2S_nO_6$ ($n = 3$–14).

Die einfachste Polysulfanmono- bzw. -disulfonsäure ist die *Thioschwefelsäure* $HO_3S{-}SH$ und die *Trithionsäure* $HO_3S{-}S{-}SO_3H$ (die Schweflige Säure HO_3SH und die Dithionsäure $HO_3S{-}SO_3H$ gehören nicht zu den Sulfansulfonsäuren, da sie sich nicht von einem Sulfan ableiten). Die höheren Glieder beider Reihen (*Di-, Tri-, Tetrasulfanmonosulfonsäure* usw.; *Tetra-, Penta-, Hexathionsäure* usw.) leiten sich ihrerseits von der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure durch Einlagerung weiterer Schwefelatome ab (Verlängerung der Schwefelkette).

Die **Polysulfanmonosulfonsäuren $H_2S_nO_3$** bilden sich analog der Thioschwefelsäure $HO_3S{-}SH$ bei *tiefen Temperaturen* gemäß $HO_3SCl + H_2S_m \rightarrow HO_3S{-}S_mH + HCl$ oder in Ether bei $-78\,^{\circ}C$ gemäß $SO_3 + H_2S_m \rightarrow HO_3S{-}S_mH$ als bei Raumtemperatur instabile Verbindungen. Wasser und insbesondere wässeriges Alkali zersetzen die Säuren rasch zu Thiosulfat, Schwefeldioxid (Sulfit) und Schwefel. (Mechanistisch erfolgt der Zerfall wohl analog dem auf S. 548 diskutierten Schwefelkettenaufbau im Zuge nucleophiler Substitutionen des Typs: $^{-}O_3SS_m^{-} + {}^{-}S_mSO_3^{-} \rightleftarrows {}^{-}O_3SS_{2m-1}^{-} + {}^{-}O_3SS^{-}$; $^{-}O_3SS_{2m-1}^{-} \rightleftarrows {}^{-}O_3SS_{2m-9}^{-} + S_8$.) Sulfit führt die Säuren unter Abbau der Schwefelketten in Thiosulfat über (S. 548):

$$S_nO_3^{2-} + (n-2)SO_3^{2-} \rightarrow (n-1)S_2O_3^{2-}.$$

In entsprechender Weise erfolgt der Schwefelkettenabbau mit anderen Nucleophilen (z. B.: $S_nO_3^{2-} + (n-2)CN^{-} \rightarrow S_2O_3^{2-} + (n-2)SCN^{-}$; vgl. S. 599).

Die **Polythionsäuren $H_2S_nO_6$** sind nur bei tiefen Temperaturen beständig, wobei die Zersetzlichkeit mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Sie entstehen in Substanz (farblose, ölige Flüssigkeiten) oder in wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Ether) durch *Einlagerung* (1) von Schwefeltrioxid in die S—H-Bindungen von Polysulfanen H_2S_m bzw. von Polysulfan-monosulfonsäuren $HO_3S{-}S_mH$ (s. oben) oder durch *Kondensation* (2, 3) von Polysulfan-monosulfonsäuren $HO_3S{-}S_mH$ mit Chlorsulfonsäure $ClSO_3H$ bzw. mit Chlorsulfanen S_yCl_2 oder durch *Oxidation* (4) von Polysulfan-monosulfonsäuren $HO_3S{-}S_mH$ mit Iod I_2 gemäß:

$$H{-}S_m{-}H \xrightarrow{+SO_3} HO_3S{-}S_m{-}H \xrightarrow{+SO_3} HO_3S{-}S_m{-}SO_3H, \quad (1)$$

$$HO_3S{-}S_m{-}H + Cl{-}SO_3H \xrightarrow[-HCl]{} HO_3S{-}S_m{-}SO_3H, \quad (2)$$

$$HO_3S{-}S_m{-}H + Cl{-}S_y{-}Cl + H{-}S_m{-}SO_3H \xrightarrow[-2HCl]{} HO_3S{-}S_m{-}S_y{-}S_m{-}SO_3H, \quad (3)$$

$$HO_3S{-}S_m{-}H + I{-}I + H{-}S_m{-}SO_3H \xrightarrow[-2HI]{} HO_3S{-}S_m{-}S_m{-}SO_3H. \quad (4)$$

Eine wässerige Lösung eines Gemischs von Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ ($n = 3$–6) neben anderen Schwefelsauerstoffsäuren entsteht, wenn man in eine wässerige Schwefeldioxidlösung *langsam* Schwefelwasserstoff einleitet (**„Wackenrodersche Flüssigkeit“**). Bei raschem Einleiten von H_2S bildet sich darüber hinaus goldgelber **„Wackenroder Schwefel“**, der ein Polysulfanoxid $H{-}(S_nO)_x{-}SH$ darstellt ($n > 2$). Die sehr komplexe, mechanistisch ungeklärte Bildungsreaktion verläuft möglicherweise über Thioschweflige Säure $H_2S_2O_2$, die sich aus H_2S und SO_2 bildet: $H_2S + SO_2 \rightleftarrows HSSO_2H$ (vgl. S. 593). $H_2S_2O_2$ könnte dann unter Disproportionierung u. a. in Thioschwefelsäure übergehen, die ihrerseits u. a. zu Sulfanen und Polythionsäuren disproportioniert. Dass letzterer Reaktion Realität zukommt, lässt sich leicht zeigen: lässt man eine angesäuerte Thiosulfatlösung längere Zeit stehen, wobei man durch Arbeiten

im geschlossenen System ein Entweichen von Schwefeldioxid verhütet, welches im Zuge der Reaktionsfolge

$$HSSO_3^- \underset{\mp SO_3^{2-}}{\overset{\pm S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons}} HSSSO_3^- \underset{\mp SO_3^{2-}}{\overset{\pm S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons}} HSSSSO_3^- \underset{\mp 5SO_3^{2-}}{\overset{\pm 5S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons\rightleftharpoons\rightleftharpoons\rightleftharpoons\rightleftharpoons}} HS_8SO_3^- \underset{\mp SO_3^{2-}}{\overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons}} S_8 \qquad (1)$$

nach $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows SO_2 + H_2O$ entsteht (vgl. S. 548), so beobachtet man die Bildung von Polythionsäuren durch Kondensation der im Gleichgewicht mit Thiosulfat und Schwefel stehenden Polysulfanmonosulfonate $HS_nSO_3^-$:

$$^-O_3S{-}S_x{:}\dot{H} + \dot{H}S_y{\div}S_z{-}SO_3^- \rightarrow {}^-O_3S{-}S_x{-}S_z{-}SO_3^- + H_2S_y\,. \qquad (2)$$

Polythionate. Darstellung. Die *Salze* der Polythionsäuren sind ganz allgemein durch Umsetzung von Schwefel-Verbindungen des Typs SX_2 oder S_2X_2 (X = Cl, OR, NR_2) mit Sulfit SO_3^{2-} oder Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ gewinnbar:

$$O_3SS_m^{2-} + X{-}S_y{-}X + S_mSO_3^{2-} \xrightarrow[-2X^-]{\text{nucleophile Subst.}} {}^-O_3SS_m{-}S_y{-}S_mSO_3^-$$

($m = 0, 1$; $y = 1, 2$; $2m + y = 1, 2, 3, 4$). *Trithionat* $S_3O_6^{2-}$ entsteht auch bei der Oxidation von $Na_2S_2O_3$ mit Wasserstoffperoxid: $2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 \rightarrow Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O$. Bezüglich der Bildung von *Tetrathionat* $S_4O_6^{2-}$ aus Thiosulfat und Iod vgl. S. 597. Das Kaliumsalz des *Pentathionats* $S_5O_6^{2-}$ erhält man aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit nach Zusatz von Kaliumacetat, das des *Hexathionats* $S_6O_6^{2-}$ über die Reaktion von KNO_2 mit $K_2S_2O_3$ in Salzsäure. Unter den – in reiner Form isolierbaren – Salzen zeichnen sich die Alkalimetall-polythionate durch Beständigkeit aus.

Strukturen. In den Polythionaten $S_nO_6^{2-} = [O_3S{-}S_{n-2}{-}SO_3]^{2-}$ liegen Schwefel-Zickzackketten (vgl. S. 552) mit einem mittleren SS-Abstand von 2.04 Å (Einfachbindungen wie im Falle des elementaren Schwefels) vor, die an den beiden Enden je eine SO_3-Gruppe mit einem mittleren SS-Abstand von 2.12 Å tragen (SO-Abstände = 1.43 Å). Die SSS-Bindungswinkel betragen im Mittel 104°, die SSSS-Diederwinkel in $S_4O_6^{2-}$ ca. 90°, in $S_5O_6^{2-}$ ca. 108° und in $S_6O_6^{2-}$ ca. 90 und 108°. Es sind auch Polythionate dargestellt worden, in denen ein Teil des Sulfanschwefels durch Se oder Te ersetzt ist, z. B. $[O_3S{-}S{-}Se{-}S{-}SO_3]^{2-}$ und $[O_3S{-}S{-}Te{-}S{-}SO_3]^{2-}$.

Sulfurierende Wirkung. Die Polythionate $S_nO_6^{2-}$ wirken ähnlich wie andere Verbindungen mit Schwefelketten (S_8, H_2S_n, S_nX_2; S. 548, 561, 567) als *Sulfurierungsmittel* (schematisch: $S_nO_6^{2-} \rightarrow SO_2 + SO_4^{2-} + (n-2)S$) und führen etwa Sulfit in Thiosulfat (schematisch: $S + SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$), Sulfid in Polysulfid ($xS + HS^- \rightarrow HS_{x+1}^-$), Arsenit in Thioarsenat ($S + AsO_3^{3-} \rightarrow SAsO_3^{3-}$) oder Cyanid in Thiocyanat über ($S + CN^- \rightarrow SCN^-$).

Der *Mechanismus* dieser Schwefelübertragungen sei anhand der Umsetzung der Polythionate mit Sulfit in Wasser näher erläutert. Sie führt zunächst unter *assoziativer nucleophiler Substitution* von Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ durch die SO_3^{2-}-Gruppe zu einem um 1 Schwefelatom ärmeren Polythionat, also beispielsweise ausgehend von Pentathionat $S_5O_6^{2-}$ zu Tetrathionat $S_4O_6^{2-}$:

$$O_3S{:}^{2-} + {}^-O_3SS\overset{\downarrow}{S}{-}SSO_3^- \rightleftarrows {}^-O_3SSS{-}SO_3^- + {:}SSO_3^{2-} \qquad (3)$$

(nucleophiler Angriff von SO_3^{2-} an der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle; vergleiche hierzu die Reaktion von SO_3^{2-} mit S_8, S. 548). In einer Folgereaktion, die analog (3) abläuft, wird anschließend das gebildete Tetrathionat durch Sulfit in Trithionat $S_3O_6^{2-}$ und Thiosulfat überführt ($O_3S^{2-} + {}^-O_3SS{-}SSO_3^- \rightleftarrows {}^-O_3SS{-}SO_3^- + SSO_3^{2-}$). Insgesamt wandelt sich somit $S_5O_6^{2-}$ in Anwesenheit von Sulfit auf dem beschriebenen zweistufigen Weg in Trithionat und Thiosulfat um. Entsprechend werden Polythionate ganz allgemein von Sulfit zu Trithionat und Thiosulfat *abgebaut*: $S_nO_6^{2-} + (n-3)SO_3^{2-} \rightleftarrows S_3O_6^{2-} + (n-3)S_2O_3^{2-}$. Man nutzt diesen *Schwefelkettenabbau* („*Sulfitabbau*") zum analytischen Nachweis von Polythionaten.

Das *Gleichgewicht* der Umsetzung von Sulfit mit Polythionaten $S_nO_6^{2-}$ zu nächstniederen Polythionaten $S_{n-1}O_6^{2-}$ und Thiosulfat (z. B. (3)) liegt auf der Thiosulfatseite. Es lässt sich jedoch durch Entfernen von Sulfit (z. B. mit Formaldehyd: $HSO_3^- + O{=}CH_2 \rightarrow HO{-}CH_2{-}SO_3^-$) auf die entgegengesetzte Seite verschieben, was einem *Schwefelkettenaufbau* entspricht (vgl. z. B. Rückreaktion (3)).

Die Sulfurierung anderer chemischer Stoffe mit Polythionaten erfolgt ebenfalls nach dem Prinzip (3). So führt etwa die Einwirkung von *Cyanid* auf das Polythionat $S_5O_6^{2-}$ in Wasser gemäß $CN^- + {}^-O_3SSS{-}SSO_3^- \rightarrow {}^-O_3SSSCN + SSO_3^{2-}$ zu Cyandisulfan-sulfonat, welches seinerseits durch Cyanid in Cyansulfan-sulfonat $^-O_3SSCN$ und Thiocyanat umgewandelt wird: $CN^- + {}^-O_3SS{-}SCN \rightarrow {}^-O_3SSCN + SCN^-$. Das Ion $^-O_3SSCN$ hydrolysiert schließlich nach $^-O_3S{-}SCN + OH^- \rightarrow {}^-O_3SOH + SCN^-$ zu Sulfat und Thiocyanat, sodass der „*Cyanidabbau*" von $S_5O_6^{2-}$ also insgesamt nach der Summengleichung $S_5O_6^{2-} + 2CN^- + 2OH^- \rightarrow 2SCN^- + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$ abläuft.

Hydrolyse. Das beim Sulfitabbau gebildete Trithionat $S_3O_6^{2-}$ setzt sich schließlich mit Wasser weiter zu Sulfat und Thiosulfat um:

$$^{-}O_3S{-}SSO_3^{-} + H_2O \rightarrow {}^{-}O_3S{-}OH + HSSO_3^{-}. \quad (4)$$

Allerdings erfolgt diese Hydrolyse von Trithionat viel langsamer als dessen Bildung durch Sulfitabbau der Polythionate ($\tau_{1/2}$ (50 °C) bei pH = 14/12 bis 2/−0.5 gleich 1/60/1 h). Ganz allgemein hydrolysieren Verbindungen des Typs $^{-}O_3S{-}X$ (X z. B. F, Cl, Br, CN, SCN, $S_2O_3^{-}$, S^{-}) gemäß: $^{-}O_3S{-}X + H_2O \rightarrow {}^{-}O_3S{-}OH + HX$ (vgl. Gl. (4)). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei wesentlich von der Art der Abgangsgruppe X^{-} ab und ist beispielsweise im Falle von $X^{-} = Cl^{-}$ sehr groß, im Falle von $X^{-} = S^{2-}$ sehr klein.

Thermolyse. In *wässeriger Lösung* zersetzen sich die Polythionate allmählich, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit für die einzelnen Polythionate in unterschiedlicher Weise vom pH-Wert abhängt ($\tau_{1/2}$ (50 °C) für $S_4O_6^{2-}$ und $S_5O_6^{2-}$ bei pH = 12/9 − 5/2 − 0 gleich 1/60/5000 h, für $S_6O_6^{2-}$ bei pH = 8 − 7/4/2/0 gleich 5/10/60/500 h). Hierbei zerfällt *Trithionat* hauptsächlich in Thiosulfat und Sulfat ($S_3O_6^{2-} + 2OH^{-} \rightarrow S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$; s. o.), *Tetrathionat* in Trithionat und Pentathionat ($2S_4O_6^{2-} \rightarrow S_3O_6^{2-} + S_5O_6^{2-}$) und *Pentathionat* sowie höhere Polythionate unter Schwefelbildung in das nächstniedere Polythionat ($S_nO_6^{2-} \rightarrow S_{n-1}O_6^{2-} + \frac{1}{8}S_8$). Auf dem Wege

$$S_nO_6^{2-} \xrightarrow[-S]{} S_{n-1}O_6^{2-} \xrightarrow[-S]{} S_{n-2}O_6^{2-} \xrightarrow[-xS]{} S_3O_6^{2-} \xrightarrow[+2OH^{-};\ -H_2O]{} S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-}$$

verwandeln sich Polythionate infolgedessen letztlich in Schwefel, Thiosulfat und Sulfat. Da die Polythionsäuren ihrerseits aus Thiosulfat und Schwefel entstehen können (vgl. Gleichungen (1) und (2)), disproportioniert $S_2O_3^{2-}$ auf dem diskutierten Wege – gemäß der thermodynamischen Forderung, vgl. S. 579 – letztendlich in Sulfid und Sulfat.

Der *Zerfall der Polythionate* (jeweils nach einer *Induktionsperiode*) wird offensichtlich durch *Sulfit*, das sich zunächst in Spuren bilden muss, ausgelöst. Und zwar führt SO_3^{2-} das betreffende Polythionat in das nächstniedere Polythionat über: $S_nO_6^{2-} + SO_3^{2-} \rightleftarrows S_{n-1}O_6^{2-} + S_2O_3^{2-}$ (vgl. z. B. (3)), wobei das gebildete Thiosulfat unter Rückbildung des *Katalysators* SO_3^{2-} Schwefel ausscheidet: ($S_2O_3^{2-} \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + SO_3^{2-}$ (vgl. (1)). Insgesamt läuft also folgende Reaktion ab: $S_nO_6^{2-} \rightarrow S_{n-1}O_6^{2-} + \frac{1}{8}S_8$. Im Falle der Tetrathionatzersetzung setzt sich das im ersten Reaktionsschritt gebildete Thiosulfat ($S_4O_6^{2-} + SO_3^{2-} \rightleftarrows S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-}$) zudem mit $S_4O_6^{2-}$ unter Schwefelkettenaufbau um: $S_4O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightleftarrows S_5O_6^{2-} + SO_3^{2-}$ (Umkehrung von (3)). Damit ergibt sich für den $S_4O_6^{2-}$-Zerfall folgende Summengleichung $2S_4O_6^{2-} \rightleftarrows S_3O_6^{2-} + S_5O_6^{2-}$. Bezüglich des Zerfalls von $S_3O_6^{2-}$ vgl. Gl. (4) und das Kleingedruckte, oben.

2.5.8 Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 und Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$

Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$. Darstellung. In analoger Weise, wie man durch Oxidation von Sulfiten zu *Dithionaten* gelangt (S. 594), kommt man durch Oxidation von Sulfaten (oder Hydrogensulfaten) zu *Peroxodisulfaten*:

$$2SO_4^{2-} \rightleftarrows S_2O_8^{2-} + 2\ominus.$$

Die Oxidation ist aber weit schwieriger als dort, da die Peroxodisulfate ein sehr großes Bestreben haben, unter Rückbildung von Sulfat – also in Umkehrung der Bildungsgleichung – oxidierend zu wirken (vgl. Potentialdiagramme S. 579). Man kann daher zur Oxidation nur die stärksten Oxidationsmittel, nämlich Fluor ($F_2 + 2\ominus \rightarrow 2F^{-}$) oder eine Anode entsprechend positiven Potentials verwenden.

Die *technische Darstellung* der *Peroxodischwefelsäure* („*Marshall'sche Säure*") und ihrer Salze (*Peroxodisulfate*) erfolgt so, dass man wässerige Schwefelsäure (ca. 560 g pro Liter) oder eine Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ (ca. 210 g pro Liter), Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 in Schwefelsäure (ca. 260 g pro Liter) mit hoher Stromdichte unter Verwendung von Platinanoden (hohe Überspannung des Sauerstoffs) elektrolysiert (Wasserstoffentwicklung an der Kathode). Besonders leicht sind dabei Kalium- und Ammonium-peroxodisulfate zu gewinnen, da sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht auskristallisieren (das Natriumsalz wird aus dem Ammoniumsalz und NaOH gewonnen). Hohe Konzentration und hohe Stromdichte ($\sim 1\ A/dm^2$) sind deshalb erforderlich, weil bei verdünnten Lösungen und kleinen Stromdichten infolge der geringen Konzentration entladener Sulfat-Ionen letztere nicht miteinander ($2SO_4^{-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$), sondern mit dem Wasser unter Bildung von Sauerstoff ($2SO_4^{-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^{-} + \frac{1}{2}O_2$)

reagieren. Auf diesem letzteren Vorgang beruht ja die verstärkte anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse schwefelsauren statt neutralen Wassers.

Eigenschaften. *Peroxodischwefelsäure* $H_2S_2O_8 = HO_3S—O—O—SO_3H$, die in Form *farbloser*, hygroskopischer, bei 65°C unter schwacher Zersetzung schmelzender Kristalle erhältlich ist, und *farblose Peroxodisulfate* $S_2O_8^{2-} = {}^-O_3S—O—O—SO_3^-$ (Abstände $OO/SO_{endo}/SO_{exo} = 1.31/1.50$ Å/ca. 1.45 Å) sind starke Oxidationsmittel. Das Oxidationspotential hat in basischer Lösung ($S_2O_8^{2-} + 2\ominus \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$) den Wert $\varepsilon_0 = +1.0$ V, in saurer Lösung ($S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows 2HSO_4^-$) den Wert $\varepsilon_0 = +2.01$ V. So werden z. B. Eisen(II)-salze zu Eisen(III)-salzen ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \ominus$), Mangan(II)-salze zu Braunstein ($Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2\ominus$) bzw. – bei Gegenwart von Silber-Ionen als Katalysator – zu Permanganat ($Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus$), Chrom(III)-salze – bei Gegenwart von Silber-Ionen – zu Dichromat ($2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\ominus$), Silbersalze zu „Silberperoxid" ($2Ag^+ + 2H_2O \rightarrow Ag_2O_2 + 4H^+ + 2\ominus$) oxidiert. Fast alle Peroxodisulfate sind in Wasser löslich; die Lösungen sind verhältnismäßig beständig. Dagegen unterliegt die freie Peroxodischwefelsäure in wässeriger Lösung rascher Hydrolyse:

$$HO_3S—OO—SO_3H + H_2O \rightleftarrows HO_3S—OOH + HO—SO_3H$$

Verwendet werden die Peroxodisulfate (Weltjahresproduktion ca. hundert Kilotonnen) als Starter radikalischer Polymerisationen, für Ätzungen gedruckter Schaltungen, für Bleichprozesse.

Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5. Die bei der Hydrolyse von $H_2S_2O_8$ neben Schwefelsäure entstehende *Peroxomonoschwefelsäure* (*Peroxoschwefelsäure*; „*Caro'sche Säure*") lässt sich in langsamer Reaktion weiter zu Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (s. dort) hydrolysieren:

$$HO_3S—OOH + H_2O \rightleftarrows HO_3S—OH + HOOH$$

Die Reaktion ist umkehrbar, sodass man durch Einwirkung von 100%igem Wasserstoffperoxid auf kalte, konzentrierte Schwefelsäure Peroxoschwefelsäure erhalten kann. Nimmt man statt H_2SO_4 die Säure HSO_3Cl, so kann man bei Einwirkung von H_2O_2 die Peroxomonoschwefelsärue $H_2SO_5^-$ in *farblosen*, bei 45°C schmelzenden, hygroskopischen, bei weiterer HSO_3Cl-Einwirkung in $H_2S_2O_8$ übergehenden Kristallen erhalten (Abstände $OO/S—O_2H/S—OH/S—O$ 1.464/1.602/1.524/ca. 1.425 Å, Winkel $HO_2—S—OH/O—S—O/H—O—O—S$ 104.0/121.4/104°):

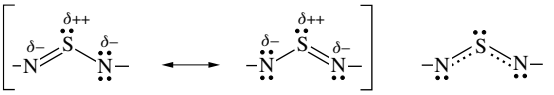
$$HOOH \xrightarrow[-HCl]{+HSO_3Cl} HO_3S—O—OH \xrightarrow[-HCl]{+HSO_3Cl} HO_3S—O—O—SO_3H$$

Zum Unterschied von der auf Kaliumiodidlösung nur langsam ansprechenden Peroxodischwefelsäure scheidet die Peroxomonoschwefelsäure, die weniger stabil als erstere ist, aus Kaliumiodidlösungen augenblicklich Iod aus. Salze $M^I_2SO_5$ der Peroxomonoschwefelsäure („*Peroxosulfate*") sind nicht bekannt, dagegen Salze M^IHSO_5 („*Hydrogenperoxosulfate*"; z. B. $KHSO_5 \cdot H_2O$ mit dem Anion $SO_3(OOH)^-$ Abstände $O—O/S—O_2H/S—O$ 1.463/1.634/1.445 Å; Winkel $HO_2—S—O/O—S—O/H—O—O—S$ 103.9/114.4/87°). Das im Handel erhältliche Tripelsalz $(KHSO_5)_2 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ („*Oxone*") wird als wirksames Oxidationsmittel genutzt.

2.6 Stickstoffverbindungen des Schwefels

Die Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen ist durch eine unerwartete Vielfalt faszinierender Verbindungen gekennzeichnet. Einige dieser Substanzen werden nachfolgend besprochen, und zwar zunächst die *Schwefelnitride* (einschließlich der Schwefelimide), dann die *Schwefelnitrid-Kationen* sowie *-Anionen* und schließlich die *Schwefelnitrid-halogenide* und *-oxide*. Bezüglich einer Reihe von Schwefelstickstoffverbindungen, die sich von den Stickstoffwasserstoffen durch Austausch eines oder mehrerer Wasserstoffatome gegen den *einwertigen Sulfonsäurerest* SO_3H bzw. die *zweiwertige Sulfurylgruppe* SO_2 oder *Thionylgruppe* SO bzw. von Schwefelsauerstoffverbindungen durch Substitution der O-Atome gegen isoelektronische NR-Gruppen ableiten; vgl. S. 740 sowie bei SO_2, SO_3, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}.

Die Schwefelnitride enthalten vielfach die mit SO_2 isoelektronische Gruppierung —NSN—, die im Sinne des VESPR-Modells (S. 313), des VB-Modells (sp^2-Hybridisierung des Schwefels; Mesomerieformel (a); Kurzschreibweise (b); S. 364) und des MO-Modells (18 Valenzelektronen (S. 357), Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindung (S. 360)) gewinkelt ist. Die SN-Bindungen sind mit 1.5–1.6 A kürzer als Einfachbindungen (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.74/1.54 Å), was auf heterovalente Bindungen neben kovalenten π- und σ-Bindungen zurückgeht.



(a) (b)

2.6.1 Schwefelnitride[35,57]

Schwefel bildet gemäß Tab. 68 **Nitride** der Zusammensetzung $\mathbf{S_nN_n}$ ($n = 1, 2, 3, 4, x$), $\mathbf{S_nN_2}$ (n bisher $= 1, 2, 4, 11, 15, 16, 17, 19$) sowie $\mathbf{S_{n+4}N_{2n+4}}$ ($n = 0, 1, 2$?). Unter ihnen existieren SN, S_3N_3 und SN_2 nur in der Gasphase bei niedrigen Drücken (SN neigt im Gegensatz zu NO zur Polymerisation; SN_2 ist bei Normalbedingungen – anders als N_2O – hinsichtlich des Zerfalls in die Elemente labil). Bezüglich der Strukturen der Schwefelnitride, unter denen das Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 besonders wichtig ist, vgl. Fig. 155 und bei den Einzelverbindungen.

Tab. 68 Schwefelnitride[a].

Nitride S_nN_n		**Nitride S_mN_n**	
Formel	Name	Formel	Name
SN[b]	**Monoschwefel-mononitrid** Monostickstoff-monosulfid	**SN_2**[b]	**Monoschwefel-dinitrid** Distickstoff-monosulfid
S_2N_2	**Dischwefel-dinitrid** Distickstoff-disulfid	**S_4N_2**	**Tetraschwefel-dinitrid** Distickstoff-tetrasulfid
S_4N_4	**Tetraschwefel-tetranitrid** Tetrastickstoff-tetrasulfid	**S_5N_6**	**Pentaschwefel-hexanitrid** Hexastickstoff-pentasulfid
S_xN_x	**Polyschwefel-polynitrid** Polystickstoff-polysulfid	**S_nN_2** $n = 11, 15, 16, 17, 19$	**Oligoschwefel-dinitride** Distickstoff-polysulfide

a) Ein nach $Me_3SiNSNSiMe_3 + 2\,FSN \rightarrow S_3N_4 + 2\,Me_3SiF$ in Pentan gewinnbares, hellgelbes, explosives Schwefelnitrid wurde noch nicht näher charakterisiert (mögliche Formel: $\mathbf{S_6N_8}$). Instabiles $\mathbf{S_3N_3}$ entsteht bei der Thermolyse von S_4N_4 bei 200 °C neben S_2N_2 und anderen Produkten. Denkbares $\mathbf{S_3N_2}$ wurde bisher nur als Monokation isoliert. – **b)** Unter Normalbedingungen instabil.

[57] **Literatur.** H. G. Heal: „*The Nitrides, Nitride Halides, Imides and Amides of Sulfur*" in G. Nickless (Hrsg.): „Inorganic Sulfur Chemistry", Elsevier, Amsterdam 1968, S. 459–508; H. G. Heal: „*The Sulfur Nitrides*", Adv. Inorg. Radiochem. **15** (1972) 375–412; M. Schmidt, W. Siebert: „*Compounds Containing Sulphur and Nitrogen*", Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973) 898–916; H. W. Roesky: „*Cyclic Sulfur-Nitrogen Compounds*", Adv. Inorg. Radiochem. **22** (1979) 239–301; H. W. Roesky: „*Strukturen und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen*", Angew. Chem. **91** (1979) 112–118; Int. Ed. **18** (1979) 91; M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols: „*Polysulfur Nitride – A Metallic Superconducting Polymer*", Chem. Rev. **79** (1979) 1–15; R. Gleiter: „*Struktur- und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen – Molekülorbitalbetrachtungen*", Angew. Chem. **93** (1981) 442–450; Int. Ed. **20** (1981) 444; T. Chivers: „*Sulphur-Nitrogen Herterocycles*" in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): „The Chemistry of Inorganic Homo- und Heterocycles", Academic Press, London 1987, S. 793–870; T. Chivers: „*Synthetic Methods and Structur-Reactivity Relationships in Electron Rich Sulfur-Nitrogen Rings and Cages*", Chem. Rev. **85** (1985) 341–365; J. L. Morris, Ch. W. Rees: „*Organic Poly(sulfur-nitrogen) Chemistry*", Chem. Soc. Rev. **15** (1986) 1–15; J. M. Rawson, J. J. Longridge: „*Sulfur-Nitrogen Chains: rational and irrational behaviour*", Chem. Soc. Rev. **26** (1997) 53–62; R. Mews, P. F. Watson, E. Lork: „*Three-coordinate Sulphur(IV)-nitrogen species: an attempt to breath some new life in an old topic*", Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 233–274. Vgl. Anm.[58].

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen S_mN_n werden – in Übereinstimmung mit ihrem chemischen Verhalten – üblicherweise als *Schwefelnitride* bezeichnet. Das Lehrbuch schließt sich diesem Brauche an. Gemäß den im Anh. VIII besprochenen Nomenklaturregeln sind sie jedoch als *Stickstoffsulfide* zu benennen und durch Formeln N_nS_m zu beschreiben.

Tetraschwefeltetranitrid („Schwefelstickstoff") S_4N_4

Darstellung. S_4N_4 entsteht bei der Umsetzung von *Schwefel* mit *flüssigem Ammoniak* in Gegenwart von $AgNO_3$ (vgl. die zu NO führende Umsetzung von NH_3 mit O_2; S. 730):

$$16\,NH_3 + 5\,S_8 \;\rightleftarrows\; 4\,S_4N_4 + 24\,H_2S$$

Die zugesetzten Ionen Ag^+ dienen hierbei zur Verschiebung des auf der linken Seite liegenden Gleichgewichts nach rechts durch Abfangen des gebildeten H_2S als Ag_2S (Näheres S. 612). Besser gewinnt man S_4N_4 jedoch gemäß (1) und (2) durch Umsetzung von *Dischwefeldichlorid* mit *Ammoniak* bei 20–50 °C in Cl_2-gesättigtem CCl_4 bzw. CH_2Cl_2 oder mit *Ammoniumchlorid* bei 150–160 °C ohne Lösungsmittel, noch besser gemäß (3) durch Reaktion des *Diaminosulfans* $(R_2N)_2S$ (R = $SiMe_3$) mit SCl_2/SO_2Cl_2 (= SCl_4/SO_2):

$$2\,S_2Cl_2 + 4\,Cl_2 + 4\,NH_3 \;\rightarrow\; S_4N_4 + 12\,HCl\,, \tag{1}$$

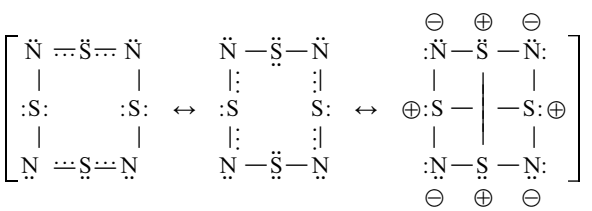
$$6\,S_2Cl_2 + 4\,NH_4Cl \;\rightarrow\; S_4N_4 + 16\,HCl + S_8\,, \tag{2}$$

$$2\,\text{„}SCl_4\text{"} + 2[(Me_3Si)_2N]_2S \;\rightarrow\; S_4N_4 + 8\,Me_3SiCl\,. \tag{3}$$

Die Umsetzungen (1) und (2) verlaufen in mehreren Stufen. So bildet sich im Zuge der Reaktion (1) zunächst monomeres Thiazylchlorid ClSN (formal: $S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_4$; $SCl_4 + NH_3 \rightarrow ClSN + 3\,HCl$), das unter den Reaktionsbedingungen weiter in S_4N_4 übergeführt wird (Zwischenprodukte u. a. $S_3N_2Cl_2$, S_4N_3Cl; s. dort). Im Zuge der Reaktion (2) entsteht $S_3N_2Cl_2$, das zweckmäßigerweise durch Absublimation isoliert, dann zu $S_3N_3Cl_3$ chloriert und schließlich mit Ph_3Sb in Acetonitril zu S_4N_4 umgewandelt wird ($4S_2Cl_2 + 2NH_4Cl \rightarrow S_3N_2Cl_2 + 8HCl + \frac{5}{8}S_8$; $3S_3N_2Cl_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2S_3N_3Cl_3 + 3SCl_2$; $4S_3N_3Cl_3 + 6Ph_3Sb \rightarrow 3S_4N_4 + 6Ph_3SbCl_2$).

Physikalische Eigenschaften. Schwefelstickstoff (ΔH_f = 460 kJ/mol; SN-Bindungsenergie = 301 kJ/mol) bildet *orangegelbe* Kristalle vom Smp. 178.2 °C, die unterhalb 130 °C bei 0.1 mbar sublimieren. Bei −190 °C ist S_4N_4 *farblos*, bei 100 °C *orangerot* und bei noch höheren Temperaturen *rot*. In Wasser löst sich S_4N_4 nicht, in Alkalien nur unter Zersetzung (s. u.) und in Säuren unter Protonierung (s. u.)

Struktur. Das *ringförmig* gebaute Molekül S_4N_4 hat die in Fig. 155 wiedergegebene Struktur (D_{4d}- Symmetrie), die von der des S_8-Moleküls (Kronenform) erheblich abweicht. Und zwar sind die S- und N-Atome von S_4N_4 so angeordnet, dass die vier elektropositiven *Schwefelatome* die Ecken eines *Tetraeders* bilden, während die vier elektronegativen *Stickstoffatome* die Ecken eines *Quadrats* besetzen, welches das Tetraeder halbiert. Alle SN-Abstände sind gleich groß und betragen für *gasförmiges* S_4N_4 1.623 Å, womit sie *zwischen* einer *einfachen* (ber. 1.74 Å) und einer *doppelten SN-Bindung* (ber. 1.54 Å) liegen (Winkel NSN/SNS/SSN = 105.3°/114.2°/88.4°). Eine Besonderheit der S_4N_4-Struktur ist der geringe Abstand der in Fig. 155 durch punktierte Linien miteinander verbundenen Schwefelatome, der mit 2.666 Å zwischen dem einer SS-Einfachbindung (2.08 Å in S_8) und dem der Summe der van-der-Waals-Radien liegt (ber. 3.6 Å; zum Vergleich SS-Abstand im Dithionit $S_2O_4^{2-}$: 2.39 Å). Man muss daher annehmen, dass *zwischen* diesen *Schwefelatomen* eine *schwache Bindung* besteht. Der Bindungszustand in S_4N_4 (verkürzte SN-Bindungen, schwache SS-Bindung) lässt sich somit durch folgende Mesomerieformel veranschaulichen (vgl. hierzu Formeln (a) und (b), oben):



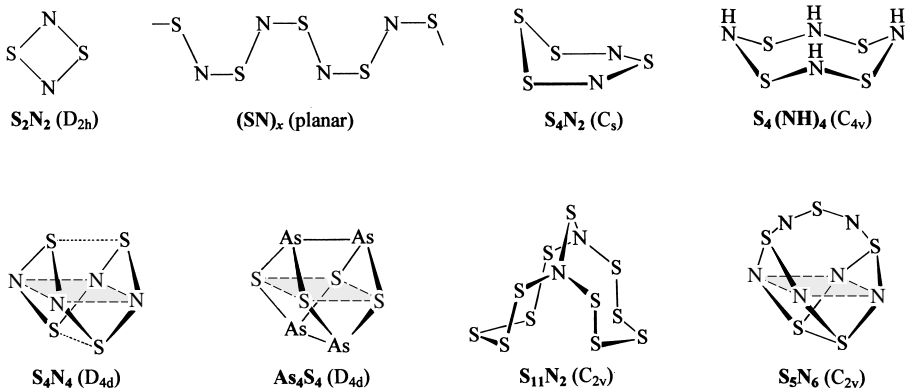


Fig. 155 Strukturen einiger Schwefelnitride sowie von As_4S_4 und $S_4(NH)_4$ (in Klammern Molekülsymmetrien).

Im homologen Realgar As_4S_4 (Fig. 155), das eine S_4N_4-analoge Struktur mit den vier elektronegativen S-Atomen an den Quadratecken und den vier elektropositiven As-Atomen an den Tetraederecken besitzt, sind die As-Atome im Sinne der ausgezogenen Bindungen durch normale Einfachbindungen miteinander verknüpft.

Chemische Eigenschaften. Die Reaktionen des Tetraschwefeltetranitrids verlaufen zum Teil unter *Erhalt*, zum Teil unter *Veränderung* oder *Aufspaltung des achtgliederigen Ringsystems*.

Thermolyse. Die Bildungsenthalpie des Schwefelnitrids S_4N_4 ($\Delta H_f = +460$ kJ/mol) ist noch positiver als die des Stickoxids NO ($\Delta H_f = +90.3$ kJ/mol, d.h. für 4 NO: + 361.2 kJ/mol). Tatsächlich zerfällt das metastabile *feste Schwefelnitrid* beim Erhitzen auf 130 °C oder durch Stoß *explosionsartig* in seine Elemente

$$S_4N_4 \rightarrow {}^1/_2 S_8 + 2N_2 + 460\,\text{kJ}.$$

Gasförmiges Schwefelnitrid geht bei 200 °C hauptsächlich in S_2N_2 über. Weitere Pyrolyseprodukte sind bei 200 °C S_3N_3 (nicht isolierbar) sowie S_4N_2 (s.u.), oberhalb 300 °C S_2, N_2 und SN (s.u.).

Reaktionen mit Basen. Im S_4N_4-Molekül stellt der *Stickstoff* (Oxidationsstufe: −3) den *elektronegativeren*, der *Schwefel* (Oxidationsstufe: +3) den *elektropositiveren* Bestandteil dar. Entsprechend dieser Polarität wird Schwefelstickstoff als Lewis-Säure („Elektronenpaarlücken" am Schwefel) bei der Hydrolyse in stark alkalischem Milieu (im Neutralen ist S_4N_4 metastabil) unter Bildung von Ammoniak, Thiosulfat und Sulfit gespalten:

$$\overset{+3}{S_4}N_4 + 6OH^- + 3H_2O \rightarrow 4NH_3 + \overset{+2}{S_2}O_3^{2-} + 2\overset{+4}{S}O_3^{2-}.$$

Möglicherweise bildet sich als Vorstufe von Thiosulfat die Schwefel(II)-säure $S(OH)_2$ oder ein Derivat von ihr. Hierfür spricht die Bildung von Trithionat $S_3O_6^{2-}$ neben NH_3 und SO_3^{2-} bei der Hydrolyse von S_4N_4 in schwach alkalischem Milieu ($HO—S—OH + 2SO_3^{2-} \rightarrow {}^-O_3S—S—SO_3^- + 2OH^-$). Basen spalten den S_4N_4-Ring gegebenenfalls nicht vollständig in S- und N-haltige Bruchstücke. So wird S_4N_4 etwa von RMgBr (R = Aryl) untergeordnet in RS—NSN—SR übergeführt; auch reagiert $Me_3Si—NMe_2$ quantitativ gemäß: $2Me_3Si—NMe_2 + S_4N_4 \rightarrow 2Me_3Si—NSN—S—NMe_2$.

Reaktionen mit Säuren. Mit der Säure HBF_4 bildet S_4N_4 das Salz $S_4N_4H^+BF_4^-$ (Protonierung eines N-Atoms des Schwefelnitrids). In analoger Weise gibt S_4N_4 als Lewis-Base mit Lewis-Säuren wie BF_3, $AlCl_3$, AsF_5, $SbCl_5$, SO_3, $TaCl_5$, $FeCl_3$ rote bis braunrote, brennbare aber nicht explosive *1 : 1-Addukte*, in welchen die Lewis-Säure an das freie „Elektronenpaar" eines Stickstoffatoms angelagert ist. Im Zuge dieser *Komplexbildung* wandelt sich das S_4N_4-

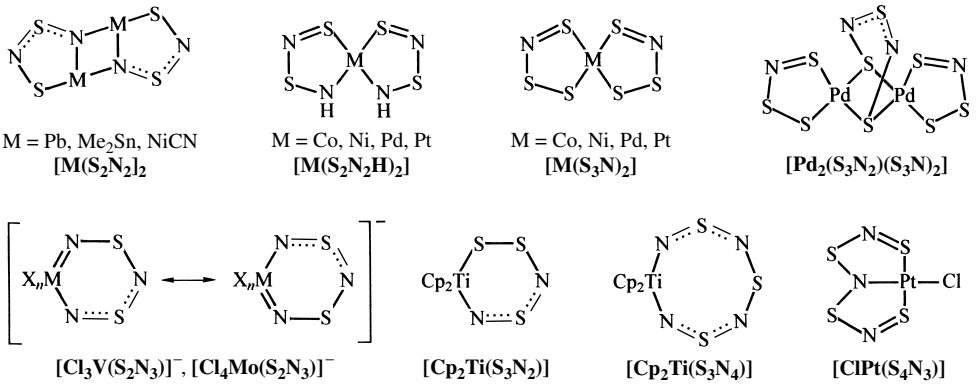


Fig. 156 Strukturen einiger Metallkomplexe mit Schwefelnitrid-Chelatliganden (Cp = C_5H_5; es existieren auch Komplexe mit den Ionen $S_2N_3^- = NSNSN^-$ bzw. $SN_2Y^{2-} = NSNY^{2-}$ (protoniert $HNSNY^-$ mit Y = Se, Te).

Gerüst in das des As_4S_4 um (Fig. 155) N anstelle von As, aber keine NN-Bindungen). Im *2 : 1-Addukt* $(S_4N_4)_2SnCl_4$ sowie *1 : 2-Addukt* $S_4N_4 \cdot 2\,CuCl$ behält das Schwefelnitrid seine Konformation bei (in letzterem Falle wirkt S_4N_4 als verbrückender Ligand zwischen —Cu—Cl—Cu—Cl—-Zick-Zack-Ketten). Das *1 : 4-Addukt* $S_4N_4 \cdot 4\,AlCl_3$ stellt ein Addukt $S_2N_2 \cdot 2\,AlCl_3$ dar. Überschüssiges $AlCl_3$ depolymerisiert somit S_4N_4 zu S_2N_2 (s. o.).

In anderen Fällen reagieren Metallsalze wie $Pb(NO_3)_2$ in flüssigem Ammoniak oder $CoCl_2$, $NiCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$ in Methanol mit S_4N_4 unter *Ringspaltung* und Bildung von **Metallkomplexen**[57, 58] $[M(S_2N_2)]_2$ (planar; im Falle M = CpCo: monomer), $[M(S_2N_2H)_2]$ (planar; *cis*-Konfiguration der H-Atome), $[M(S_3N)_2]$ (planar), $[M(S_2N_2H)(S_3N)]$ (planar) und $[Pd_2(S_3N_2)(S_3N)_2]$ (mehrcyclisch), welche die Ionen $S_2N_2^{2-}$, $S_2N_2H^-$, S_3N^- bzw. $S_3N_2^{2-}$ als *zweizähnige Schwefelnitrid-Chelatliganden* enthalten (vgl. Fig. 156 und S. 610, 1320). In analoger Weise führt die Einwirkung von VCl_4, $MoCl_5$, WCl_6 auf S_4N_4 in Anwesenheit von Chlorid zu $S_2N_3^{3-}$-Komplexen vom Typ $[Cl_nM(S_2N_3)]^-$ (planarer, sechsgliederiger, mesomeriestabilisierter MS_2N_3-Ring mit einheitlichen SN-Abständen von ca. 1.58 Å); auch setzt sich $Cp_2Ti(CO)_2$ mit S_4N_4 zu Komplexen mit den Liganden $S_3N_2^{2-}$ sowie $S_3N_4^{2-}$ um (Fig. 156; der S_3N_2-Ligand im erwähnten mehrcyclischen Pd- und im Ti-Komplex haben gemäß Fig. 156 unterschiedliche Konstitution). Ein Beispiel für einen Komplex, in welchem ein Schwefelnitrid-Ligand nicht zwei-, sondern *dreizähnig* wirkt, ist $ClPt(S_4N_3)$ (gewinnbar aus S_4N_4 und *cis*-$(PhCN)_2PtCl_2$; Fig. 156). Bezüglich der Thionitrosyl-Komplexe $L_nM(NS)$ siehe S. 606.

Reaktionen mit Reduktionsmitteln. Durch *elektrochemische Reduktion* erhält man aus S_4N_4 das *Radikalanion* $S_4N_4^-$, welches sich oberhalb $-20\,^\circ C$ in das Anion $S_3N_3^-$ umwandelt und sich unterhalb $-20\,^\circ C$ weiter zu $S_4N_4^{2-}$ und darüber hinaus zu SN_2^{2-} und S^{2-} reduzieren lässt (s. u.). Bei der *Hydrierung* mit *nascierendem Wasserstoff* (z. B. $SnCl_2$ in siedendem Ethanol/Benzol: $SnCl_2 + 2\,ROH \rightarrow SnCl_2(OR)_2 + 2\,H_{nasc.}$) oder *der Reduktion mit Dithionit* geht Schwefelnitrid in eine Wasserstoffverbindung über, welche die in Fig. 155 wiedergegebene Struktur eines N-hydrierten Schwefelstickstoffs besitzt: $S_4N_4 + 4\,H_{nasc.} \rightarrow S_4N_4H_4$. Die *Reduktion mit Iodwasserstoff* führt darüber hinaus unter Ringspaltung zu Ammoniak und Schwefelwasserstoff ($S_4N_4 + 20\,HI \rightarrow 4NH_3 + 4H_2S + 10\,I_2$), die mit *Schwefelwasserstoff* zu Ammoniak und Schwefel (Umkehrung der Bildung, s. o.).

[58] **Literatur.** T. Chivers, F. Edelmann: „*Transition-Metall Complexes of Inorganic Sulphur-Nitrogen Ligands*", Polyhedron **5** (1986) 1661–1699; P. F. Kelly, J. D. Woollins: „*The Preparation and Structure of Complexes Containing Simple Sulphur-Nitrogen Ligands*", Polyhedron **5** (1986) 607–632; H. W. Roesky, K. K. Pandey: „*Transition-Metal Thionitrosyl and Related Complexes*", Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 337–356; B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth: „*Thionitrosyl Complexes*", Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 118–122; K. K. Pandey: „*Coordination Chemistry of Thionitrosyl (NS), Thiazate (NSO^-), Disulfidothionitrate (S_3N^-), Sulfur Monoxide (SO), and Disulfur Monoxide (S_2O) Ligands*", Progr. Inorg. Chem. **40** (1992) 445–502.

Die *Struktur* des ***cyclo*-Tetraschwefeltetraimids $S_4(NH)_4$** (Smp. 145 °C) leitet sich vom gewellten S_8-Ring durch Austausch jedes zweiten S-Atoms gegen eine NH-Gruppe ab, wobei sowohl die NH-Gruppen wie die S-Atome an den Ecken eines Quadrats lokalisiert sind. Damit unterscheidet sich der $S_4(NH)_4$ vom S_4N_4-Ring (Fig. 155), bei dem nur die N-, aber nicht die S-Atome ein Quadrat bilden. Alle SN-Abstände sind im $S_4(NH)_4$-Molekül gleich groß und betragen 1.67 Å, was einer Einfachbindung entspricht (ber 1.74 Å für Einfach-, 1.54 Å für Doppelbindung). Die vier H-Atome sind alle nach einer Seite hin orientiert. Sowohl der NSN-Winkel (110°) als auch der SNS-Winkel (129°) ist größer als der SSS-Winkel in S_8 (108°), womit also der $S_4(NH)_4$-Ring insgesamt ebener als der S_8-Ring ist.

Bei der alkalischen *Hydrolyse* geht $S_4(NH)_4$ in Anwesenheit von SO_2 in NH_3 und $S_3O_6^{2-}$ (Hauptprodukt) über. *Chlor* dehydriert $S_4(NH)_4$ zu S_4N_4, *Sauerstoff* oxidiert das Imid (möglicherweise zum *Thionylimid* $(SONH)_4$; vgl. hierzu S. 572 und $(SO_2NH)_4$ auf S. 573). Als schwache Säure bildet $S_4(NH)_4$ *Salze* wie $S_4(NNa)_4$, $S_4(NAg)_4$, als Base *Komplexe* wie $[Ag(S_4N_4H_4)_2]^+$ (Sandwich-Struktur, alle acht S-Atome an Ag^+ geknüpft).

Außer dem Tetraschwefeltetraimid $S_4(NH)_4$ sind auch S_8-Ringe mit geringerer Substitution von S-Atomen durch NH-Gruppen bekannt. Derartige **Schwefelimide** erhält man bei der Reaktion von NH_3 mit SCl_2 oder S_2Cl_2 in heißem Dimethylformamid (man gießt das zunächst gebildete, S_4N^--haltige Reaktionsgemisch in kalte Salzsäure) bzw. nach anderen Methoden. Hierbei bilden sich in keinem Falle Isomere mit benachbarten NH-Gruppen, sondern nur blassgelbes *Heptaschwefelimid* $S_7(NH)$ (Smp. 113.5 °C), drei isomere *farblose Hexaschwefeldiimide* $S_6(NH)_2$ (Smp. 130 °C (1,3), 133 °C (1,4), 155 °C (1,5)), zwei isomere *farblose Pentaschwefeltriimide* $S_5(NH)_3$ (Smp. 128 °C (1, 3, 5), 133 °C (1, 3, 6)) und ein *Tetraschwefeltetraimid* (s. oben). Die Konformation aller Schwefelimide gleicht der von S_8 (Kronenform), wobei die N-Atome trigonal-planar mit zwei S-Atomen und einem H-Atom umgeben sind. Das eingehender untersuchte **Heptaschwefelimid $S_7(NH)$** lässt sich besonders bequem aus S_8 und NaN_3 in $(Me_2N)_3PO$ als Lösungsmittel gewinnen: $7/8S_8 + NaN_3 \rightarrow N_2 + S_7(NNa)$ (Protolyse zu S_7NH). Es zersetzt sich thermisch wie $S_6(NH)_2$ in S_4N_4, lässt sich zu $S_7(NH)(O)$ oxidieren und zu S_4N^- (blau) elektrochemisch reduzieren ($S_7NH + 2\ominus \rightarrow S_4N^- + S_3^- + {}^1/_2 H_2$). Es wirkt wie die anderen Schwefelimide als schwache Säure. Demgemäß bilden sich mit NaR oder $Hg(ac)_2$ die Salze S_7NNa und $S_7N{-}Hg{-}NS_7$, mit BX_3 (X = Cl, Br), CH_3COCl und Me_3SiNMe_2 die Verbindungen S_7NBX_2, S_7NCOCH_3 und S_7NSiMe_3, mit S_mCl_2 Oligoschwefeldinitride $S_7N{-}S_m{-}NS_7$ (s. dort), mit $SOCl_2$ die Verbindung $S_7N{-}SO{-}NS_7$.

Man kennt auch Schwefelimide, die sich von S_6, S_9, S_{10}, S_{12} durch NH-Ersatz einiger S-Atome ableiten (z. B. $S_4(NH)_2$ (s. u.), S_8NH, S_9NH, $S_{11}NH$), wobei die S—NH—S-Gruppen *planar* sind (nicht in $S_6(NH)_2$ wegen einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den σ^*-Orbitalen der benachbarten SS-Bindungen).

Reaktionen mit Oxidationsmitteln. Die *elektrochemische Oxidation* führt S_4N_4 unter Ringerhalt über $S_4N_4^+$ in $S_4N_4^{2+}$, unter Ringvergrößerung in $S_5N_5^+$ und unter Ringverkleinerung in $S_3N_2^+$ über (s. u.). Diese und andere Schwefelnitrid-Kationen bilden sich auch bei der Einwirkung von *Lewis-Säuren mit Oxidationswirkung* (z. B. AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$, S_8^{2+}, Te_6^{4+}, SN^+) auf S_4N_4. Von *Fluor* F_2 bzw. *Fluorierungsmitteln* (z. B. AgF_2, HgF_2) wird S_4N_4 in $S_nN_nF_n$ ($n = 1, 3, 4$), von *Chlor* in $S_3N_3Cl_3$ und von *Brom* sowie Iod in $(SNBr_{<1})_x$, S_4N_3Br bzw. $(SNI_{<1})_x$ übergeführt.

Weitere Schwefelnitride[57]

Schwefelmononitrid SN ($\Delta H_f = +281$ kJ/mol) bildet sich z. B. bei der elektrischen Entladung eines Schwefel-Stickstoff-Gasgemischs oder im Zuge der thermischen Zersetzung von gasförmigem S_4N_4 (s. o.) als reaktives, rasch in Schwefel, Stickstoff und höhere Schwefelnitride zerfallendes Teilchen. Der SN-Abstand beträgt 1.497 Å (ber. für Einfachbindung: 1.74 Å, für Doppelbindung: 1.54 Å), die SN-Dissoziationsenergie 463 kJ/mol.

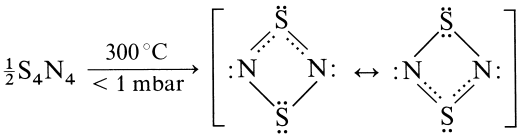
SN ist wie NO ein Molekül mit „ungerader" Elektronenzahl („*odd-Molekül*"):

$$[\dot{\ddot{S}}{=}\ddot{N} \leftrightarrow \ddot{S}{=}\dot{N}],$$

welches durch *Abgabe* bzw. *Aufnahme* eines Elektrons in ein Teilchen mit „gerader" Elektronenzahl übergeführt wird (Bildung von $:S{\equiv}N:^+$, $\ddot{S}{=}\ddot{N}^-$; vgl. hierzu weiter unten). NS vermag analog NO als Ligand in **Komplexen**[58] aufzutreten und lässt sich in komplexgebundener Form „isolieren". Zur Gewinnung von „*Thionitrosyl-Komplexen*" setzt man vielfach das dem Nitrosyl-Kation NO^+ entsprechende Thionitrosyl-Kation („*Thiazyl-Kation*") NS^+ in Form von Salzen wie $NS^+PF_6^-$ (s. u.) oder von potentiellen NS^+-Quellen wie $N_3S_3Cl_3$ (s. u.) mit geeigneten Metallkomplexen um (man kann auch Thiazyl-

fluorid-Komplexe $L_nM(NSF)$ *defluorieren* oder Nitrid-Komplexe $L_nM(N)$ *sulfurieren*). In den strukturell geklärten NS-Komplexen (z. B. $[CpCr(CO)_2(NS)]$, $[RuCl_4(H_2O)(NS)]^-$, $[OsCl_3(PPh_3)_2(NS)]$) liegen lineare M—N≡S-Gruppierungen mit kurzen NS-Abständen um 1.55 Å (Bindungsordnung 2.0 bis 2.5) vor.

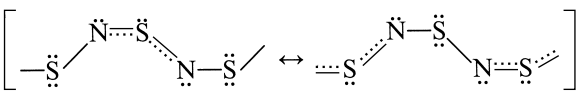
Dischwefeldinitrid S_2N_2 entsteht beim Überleiten von gasförmigem Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 über erhitzte Silberwolle bei 300 °C im Vakuum (Ag bindet den durch S_4N_4-Zersetzung nebenbei entstehenden und mit S_2N_2 zu S_4N_2 reagierenden Schwefel; statt S_4N_4 kann auch weniger explosives S_4N_3Cl verwendet werden):



Struktur. Das mit S_4^{2+} (S. 555) isovalenzelektronische *ringförmig-planare*, nahezu *quadratische* Molekül (D_{2h}-Symmetrie) lässt sich durch die wiedergegebene Mesomerieformel näherungsweise beschreiben (vgl. Formeln (a) und (b) auf S. 602 sowie unten). Die SN-Abstände betragen 1.651 und 1.657 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.74/1.54 Å), die NSN-/SNS-Winkel 89.9/90.4°). Der quadratische Bau des S_2N_2-Moleküls (etwa gleichlange NN- und SS-Abstände von ca. 2.3 Å; van-der-Waals-Abstände 3.2 und 3.6 Å) geht auf elektrostatische Abstoßung der negativ-polarisierten N- und positiv-polarisierten S-Atome zurück (∓ 0.2 Ladungen auf jedem Atom). Das Molekül S_2N_2 ist nach Berechnungen trotz seiner 6π-Elektronen (4π-Elektronen von der Gruppe —NSN—, 2π-Elektronen vom verbleibenden S-Atom) kein Aromat[59], sondern besitzt einen *Singulett-Diradikal-Charakter* (vier π-Elektronen + zwei nicht bindende π-Radikalelektronen entgegengesetzten Spins).

Eigenschaften. S_2N_2 bildet *farblose*, wasserunlösliche, etherlösliche, leicht sublimierbare Kristalle (Dampfdruck: 0.01 mbar bei Raumtemperatur), die mit Lewis-Säuren wie BCl_3, $AlCl_3$ oder $SbCl_5$ Lewis-Säure-Base-Addukte bilden (z. B. $S_2N_2 \cdot BCl_3$, $S_2N_2 \cdot 2AlCl_3$, $S_2N_2 \cdot SbCl_5$, $S_2N_2 \cdot 2SbCl_5$; die Bindung zur Säure erfolgt über Stickstoff). S_2N_2 ist nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit haltbar und zersetzt sich bei 30 °C (gegebenfalls explosionsartig) in die Elemente (ΔH_f ca. 230 kJ/mol). Spuren von Wasser, Alkali oder Kaliumcyanid katalysieren die Dimerisierung von S_2N_2 zu S_4N_4. In Abwesenheit derartiger Katalysatoren polymerisiert S_2N_2 bei Raumtemperatur langsam zu Polyschwefelpolynitrid.

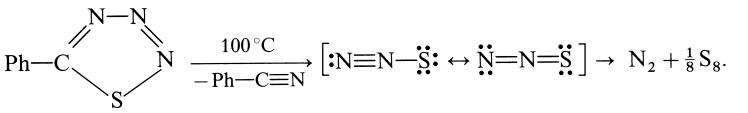
Polyschwefelpolynitrid $(SN)_x$ ist eine *bronzefarbene*, diamagnetische, bei 130 °C schmelzende und bei 240 °C explosionsartig zerfallende Kettenverbindung:



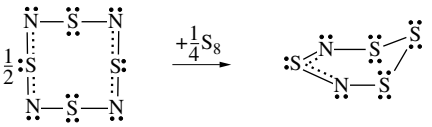
(vgl. Fig. 155; SN-Abstände im nahezu planarem $(SN)_x$ im Mittel 1.6 Å, Winkel NSN/SNS = 106.2°/120°). Die – auch als *Polythiazyl* bezeichnete – Verbindung, die besonders gefahrlos gemäß $3(CH_3)_3SiN_3 + (NSCl)_3 \rightarrow 3/x\ (SN)_x + 3(CH_3)_3SiCl + 9/2\,N_2$ zugänglich ist, weist entlang der Ketten metallische Leitfähigkeit auf und verwandelt sich unterhalb 0.33 K in einen Supraleiter. Die Leitfähigkeit von $(SN)_x$ lässt sich durch teilweise Bromierung (→ schwarzblaues $(SNBr_{0.4})_x$) noch erhöhen.

Monoschwefeldinitrid SN_2 (isovalenzelektronisch mit N_2O) entsteht als kurzlebige, in Stickstoff und Schwefel zerfallende Reaktionszwischenstufe beim Erwärmen von Phenylthiatriazol auf 100 °C (Matrixisolierung bei 20 K):

[59] Aromatische Ringsysteme weisen $(4n + 2)\pi$-Elektronen ($n = 0, 1, 2, 3 \ldots$) also 2, 6, 10, 14π-Elektronen auf.

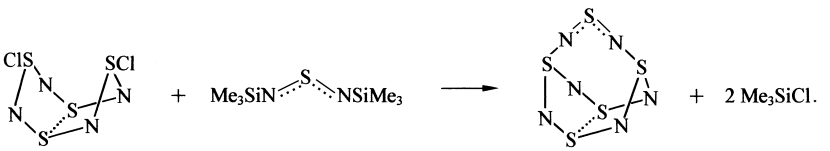


Tetraschwefeldinitrid S_4N_2 hat gemäß Fig. 155 eine ganz andere Struktur als das Sauerstoffhomologe N_2O_4 und besitzt auch nicht analog jenem die Neigung zum Zerfall in Moleküle S_2N. Es bildet einen nicht planaren, sechsgliederigen Ring, wobei die Atomfolge S—N···S···N—S in einer Ebene liegt und durch ein oberhalb dieser Ebene liegendes Schwefelatom verbrückt ist. Die Abstände SS/SN/NS(N) betragen 2.055/1.661/1.561 Å, die Winkel SSS/SSN/SNS/NSN 103.2/103.9/127.3/121.1°. Die Verbindung bildet tiefdunkelrote Kristalle, die bei 25 °C schmelzen. Sie entsteht bei der Einwirkung von Schwefel auf S_4N_4 in siedendem Toluol sowie aus S_4N_4 ohne Schwefel in siedendem Xylol:



Darüber hinaus bildet sie sich aus S_4N_3Cl (s. u.) mit ZnS (aktiviert mit Zn oder Ag_2Se) bei 180 °C, durch thermische Zersetzung von $Hg(NS_7)_2$ bei Raumtemperatur bzw. durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf S_2Cl_2. Das Nitrid S_4N_2 wandelt sich bereits bei −10 °C langsam (in Wochen) in Polyschwefelpolynitrid $(SN)_x$ (s. oben) und Schwefel um und explodiert wie S_4N_4 oberhalb 100 °C. Die *Hydrierung* führt zu **Tetraschwefeldiimid** $S_4(NH)_2$, das sich von *cyclo*-Hexaschwefel S_6 durch NH-Ersatz zweier durch ein S-Atom voneinander getrennter Schwefelatome ableitet, die *elektrochemische Reduktion* gemäß $3S_4N_2 + 14\ominus \rightarrow 2S_3N_3^- + 6S^{2-}$ (Reaktionszwischenprodukt wohl $S_4N_2^-$) zum Anion $S_3N_3^-$.

Pentaschwefelhexanitrid S_5N_6 bildet sich bei der Einwirkung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid $Me_3SiN{=}S{=}NSiMe_3$ auf $S_4N_4Cl_2$ (s. dort) in guter Ausbeute:



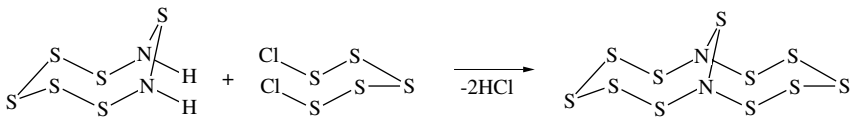
Auch bei der Behandlung von Tetrabutylammonium-tetraschwefelpentanitrid $Bu_4N^+S_4N_5^-$ mit Brom in Methylenchlorid bildet es sich in 75%iger Ausbeute. Das explosive Nitrid ist in *orangefarbenen* Kristallen (Sblp. 45 °C/10^{-2} mbar) erhältlich, die unter Schutzgas bei Raumtemperatur stabil sind, sich jedoch an Luft augenblicklich schwarz färben und ab 130 °C thermisch zerfallen. Mit $Pd_2Cl_6^{2-}$ bildet S_5N_6 u. a. den Komplex $PdCl_2(S_2N_3)^-$ mit dem Liganden $S_2N_3^-$ (planarer PdS_2N_3-Ring).

Die Struktur von S_5N_6 leitet sich von der des Tetraschwefeltetranitrids S_4N_4 durch Einbau einer Schwefeldiimidgruppe —NSN— in eine SS-Bindung ab (Fig. 155). Es resultiert ein korbartiger Molekülbau mit S_4N_4 als eigentlichem Korb und NSN als zugehörigem Henkel. Die SN-Abstände betragen innerhalb des S_4N_4-Molekülteils durchschnittlich 1.61 Å, innerhalb des NSN-Molekülteils 1.526 Å und an der Verknüpfungsstelle zwischen S_4N_4 und NSN 1.706 Å. Der SS-Abstand im S_4N_4-Molekülteil ist mit 2.425 Å kürzer als jener im S_4N_4-Molekül selbst (2.58 Å). Der Einbau von Schwefeldiimidgruppen in beide SS-Bindungen von S_4N_4 würde zu einem Schwefelnitrid der Formel $\mathbf{S_6N_8}$ führen (vgl. Tab. 68).

Oligoschwefeldinitride S_nN_2 (n = 11, 15, 16, 17, 19): Durch Umsetzung von Heptaschwefelimid $S_7(NH)$ (s. oben) mit S_mCl_2 (m = 1, 2, 3, 5) entstehen nach

$$2S_7(NH) + S_mCl_2 \rightarrow S_nN_2 + 2HCl$$

gelbe Oligoschwefeldinitride S_nN_2, nämlich **Pentadecaschwefeldinitrid $S_{15}N_2$** (Smp. 137 °C), **Hexadecaschwefeldinitrid $S_{16}N_2$** (Smp. 122 °C), **Heptadecaschwefeldinitrid $S_{17}N_2$** (Smp. 97 °C) und **Nonadecaschwefeldinitrid $S_{19}N_2$**, bei denen gemäß der Struktur $S_7N{-}S_m{-}NS_7$ zwei S_7N-Reste über ein, zwei, drei bzw. fünf Schwefelatome miteinander verknüpft sind. Erwähnenswert ist weiter das aus 1,3-$S_6(NH)_2$ und S_5Cl_2 entstehende *bernsteinfarbene* **Undecaschwefeldinitrid $S_{11}N_2$** (Smp. 150 °C; bezüglich der Struktur des Nitrids mit „planaren" N-Atomen vgl. Fig. 155):



2.6.2 Schwefelnitrid-Ionen[57]

Schwefelnitrid-Kationen

Überblick. Man kennt Schwefelstickstoff-**Monokationen** der Zusammensetzung $\mathbf{S_nN_n^+}$ ($n = 1, 3, 4, 5$), $\mathbf{S_{n+1}N_n^+}$ ($n = 1, 2, 3$) und $\mathbf{S_{n-1}N_n^+}$ ($n = 3, 5$) sowie Schwefelstickstoff-**Dikationen** der Stöchiometrie $\mathbf{S_3N_2^{2+}}$, $\mathbf{S_4N_4^{2+}}$ und $\mathbf{S_6N_4^{2+}}$ (vgl. hierzu Fig. 157). Das SN^+-Kation („*Thionitrosyl*-" bzw. „*Thiazyl-Kation*" $:S{\equiv}N:^+$; SN-Abstand 1.495 Å) entspricht dem Nitrosyl-Kation NO^+ (S. 709), das lineare S_2N^+-Kation („*Dithionitryl-Kation*" $S{=}N{=}S^+$; $D_{\infty h}$-Symmetrie, SN-Abstand 1.464 Å) dem Nitryl-Kation NO_2^+ (S. 714). Die verbleibenden Ionen stellen – mit Ausnahme von $S_4N_4^+$, $S_4N_5^+$ und $S_6N_4^{2+}$ – planar gebaute Monocyclen dar (vgl. Fig. 157; die Struktur des Ions $S_3N_3^+$ ist noch unbekannt). Die SN-Abstände betragen in den Monocyclen im Mittel 1.56 Å (ber. für die Einfachbindung 1.74 Å, für die Doppelbindung 1.54 Å). Die SNS-Winkel (120–150°) sind stets größer als die NSN-Winkel (ca. 110–120°). Das Radikalkation $S_4N_4^+$ bildet einen gewellten Monocyclus (D_{4d}-Symmetrie; S an den Ecken eines Quadrats, N abwechselnd ober- und unterhalb), das Kation $S_4N_5^+$ einen nichtebenen Bicyclus (Fig. 157; keine SS-Bindung). Im Dikation $S_6N_4^{2+}$, einem nicht ebenen Tricyclus (Fig. 157), sind zwei $S_3N_2^+$-Fünfringe über zwei lange S—S-Bindungen (um 3.0 Å; ber. für Einfachbindung 2.08 Å, van-der-Waals-Abstand 3.7 Å) miteinander verknüpft. Die Kationen $S_2N_3^+$ (6π-Elektronen), $S_3N_2^{2+}$ (6π-Elektronen), $S_4N_3^+$ (10π-Elektronen), $S_4N_4^{2+}$ (10π-Elektronen) und $S_5N_5^+$ (14π-Elektronen) stellen Pseudoaromaten dar[59].

Einzelverbindungen. Salze mit dem **Thionitrosyl-Kation** $\mathbf{SN^+}$ („*Thiazyl-Salze*", „*Thiazenium-Salze*" SN^+X^-; X^- z. B. AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, $CF_3SO_3^-$) entstehen bei der Einwirkung von Thiazylfluorid NSF (s. u.) bzw. von Thiazylchlorid NSCl (aus $N_3S_3Cl_3$, s. u.) auf starke Lewis-Säuren wie AsF_5, SbF_5 bzw. $AlCl_3$ oder von $N_3S_3Cl_3$ auf Silbersalze wie $AgAsF_6$ sowie CF_3SO_3Ag, Salze mit dem **Dithionitryl-Kation** $\mathbf{S_2N^+}$ („*Dithiazenium-Salze*" $S_2N^+X^-$) bei der Reaktion von Schwefel mit S_4N_4/AsF_5 in flüssigem SO_2 oder mit SN^+X^- in Methylenchlorid:

$$NSF + AsF_5 \rightarrow SN^+[AsF_6]^-;$$
$$^1/_2S_8 + S_4N_4 + 6\,AsF_5 \rightarrow 4\,S_2N^+[AsF_6]^- + 2\,AsF_3.$$

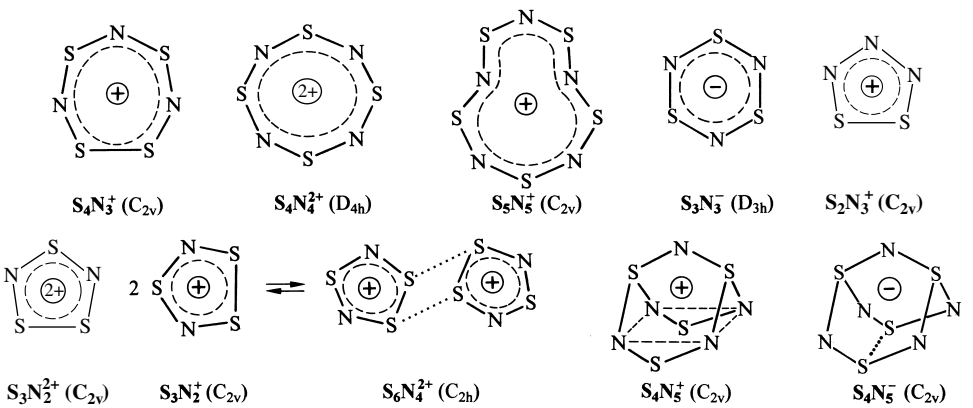


Fig. 157 Strukturen einiger Schwefelnitrid-Kationen und -Anionen (in Klammern Molekülsymmetrie).

SN^+ reagiert u.a. mit S_4N_4 unter *Einschiebung* (Bildung von $S_5N_5^+$) und mit geeigneten Metallverbindungen L_nM unter *Komplexbildung* ($L_nM{-}N{\equiv}S^+$), S_2N^+ mit Ethylen unter *Cycloaddition* (Bildung von $S_2N(C_2H_4)_2^+$ mit Norbornan-Struktur; vgl. S. 769)).

Das cyclische **Trithiadiazenium-Radikalkation $S_3N_2^+$** („*Thiodithiazyl-Kation*") bildet sich beim Auflösen von S_4N_4 in konzentrierter Schwefelsäure oder in Antimonpentafluorid als ESR-spektroskopisch nachweisbares Reaktionszwischenprodukt. Seine Darstellung erfolgt zweckmäßig durch Oxidation von S_4N_4 mit $[Te_6^{4+}][AsF_6^-]_4$ in flüssigem Schwefeldioxid. Das hierbei gebildete Salz $S_3N_2^+[AsF_6^-]$ lässt sich nach Abdampfen von SO_2 in Form *dunkelrotbrauner*, in Methylenchlorid löslicher Kristalle isolieren (möglicher Bildungsweg für $S_3N_2^+$: $S_4N_4 \rightarrow S_4N_4^+ \rightarrow S_3N_2^+ + {}^{\prime\prime}SN_2{}^{\prime\prime} (\rightarrow {}^1/_8 S_8 + N_2)$). Das Kation $S_3N_2^+$, das unter den bekannten Schwefelnitrid-Kationen neben $S_4N_4^+$ ein stabiles Teilchen mit ungerader Elektronenzahl darstellt, liegt in Lösung als diskretes Ion vor. Im Festzustand sind in der Regel zwei $S_3N_2^+$-Einheiten über lange Schwefel-Schwefel-Bindungen (π^*-π^*-Bindungen, S. 360) miteinander zum **Hexathiatetrazenium-Dikation $S_6N_4^{2+}$** verknüpft (Fig. 157). Letzteres Ion bildet sich z. B. durch Oxidation von S_4N_4 mit $S_8^{2+}[AsF_6^-]_2$ und liegt auch im Salz $S_6N_4^{2+}[S_2O_6Cl^-]_2$ vor, das durch Behandlung des Chlorids S_3N_2Cl mit Chlorsulfonsäure gewonnen werden kann:

$$2\,S_3N_2Cl + 4\,HSO_3Cl \rightarrow S_6N_4^{2+}[S_2O_6Cl^-]_2 + 4\,HCl.$$

Weitere bekanntgewordene $S_6N_4^+$-Salze enthalten die Anionen $SO_3CF_3^-$, AsF_6^-, $FeCl_4^-$, $S_3N_3O_4^-$, $S_2O_2F^-$, SO_2F^-. Das cyclische **Trithiadiazenium-Dikation $S_3N_2^{2+}$** („*Thiodithiazyl-Dikation*") entsteht andererseits in reversibler Reaktion durch [2 + 3]-Cycloaddition des Thionitrosyl- und Dithionitryl-Kations: $SN^+ + S_2N^+ \rightleftarrows S_3N_2^{2+}$ in flüssigem SO_2 und lässt sich als *gelbes* $S_3N_2^{2+}[AsF_6^-]_2$ isolieren (langsames Abdampfen von SO_2 bei 0–5 °C). Beim Auflösen des Salzes in fl. SO_2 dissoziiert $S_3N_2^{2+}$ (planar analog $C_5H_5^-$; 6π-Elektronensystem) wieder in SN^+ und S_2N^+.

Das Chlorid $S_4N_3^+Cl^-$ mit dem cyclischen **Tetrathiatriazenium-Kation $S_4N_3^+$** („*Thiotrithiazyl-Kation*") entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man S_2Cl_2 auf S_4N_4 in CCl_4-Lösung bei Siedetemperatur einwirken lässt. Auch die Reaktion von $S_3N_2Cl_2$ auf S_2Cl_2 führt zu $S_4N_3^+Cl^-$. Das Chlorid der Verbindung lässt sich gegen Br^-, I^-, Br_3^-, I_3^-, SCN^-, NO_3^- usw. austauschen. Auch die Base $S_4N_3(OH)$ ist bekannt. Thermisch zersetzt sich $S_4N_3^+X^-$ ($X^- = Cl^-$, Br^-) gemäß $2\,S_4N_3X \rightarrow S_4N_4 + 2\,NSX + {}^1/_4 S_8$. Das Tetrachloroferrat(III) des cyclischen **Tetrathiatetrazenium-Monokations $S_4N_4^+$** („*Tetrathiazyl-Monokation*") gewinnt man durch Reaktion von $(NSCl)_3$ mit $FeCl_3$ in CH_2Cl_2, das Hexachloroantimonat des cyclischen **Tetrathiatetrazenium-Dikations $S_4N_4^{2+}$** („*Tetrathiazyl-Dikation*") durch Reaktion von $(NSCl)_3$ bzw. von S_4N_4 mit $SbCl_5$ (z. B. $S_4N_4 + 3\,SbCl_5 \rightarrow S_4N_4^{2+} + 2\,SbCl_6^- + SbCl_3$; entsprechend reagiert AsF_5, SbF_5) oder gemäß $S_4N_4 + FO_2SOOSO_2F \rightarrow S_4N_4^{2+} + 2\,SO_3F^-$. Salze des cyclischen **Pentathiapentazenium-Kations $S_5N_5^+$** („*Pentathiazyl-Kation*") bilden sich durch Umsetzung von S_4N_4 mit SN^+-haltigen Salzen ($S_4N_4 + SN^+ \rightarrow S_5N_5^+$). Darüber hinaus entsteht das Chlorid $S_5N_5^+Cl^-$ bei der Umsetzung von S_4N_4 mit $(NSCl)_3$ ($S_4N_4 + \frac{1}{3}(NSCl)_3 + AlCl_3 \rightarrow S_5N_5^+AlCl_4^-$) sowie durch thermische Zersetzung von $N_4S_4Cl_2$. Das Chlorid lässt sich gegen Bromid und Iodid austauschen. Das *orangegelbe* Chlorid des bicyclischen **Tetrathiapentazenium-Kations $S_4N_5^+$** (Smp. 108 °C, Zers.) entsteht bei der Einwirkung von $Me_3SiNSNSiMe_3$ auf $(NSCl)_3$ in CCl_4 bei Raumtemperatur in guter Ausbeute. Es lässt sich in das Fluorid, Hexachloroantimonat sowie Hexafluoroarsenat umwandeln. Das **Trithiatriazenium-Kation $S_3N_3^+$** (wohl planar) entsteht möglicherweise bei der Umsetzung von S_3N_3Cl mit $SbCl_5$ ($S_3N_3Cl + SbCl_5 \rightarrow S_3N_3^+SbCl_6^-$?), das **Dithiatriazenium-Kation $S_2N_3^+$** bei der Umsetzung von $(NSCl)_3$ mit $HgCl_2$ ($2\,S_3N_3Cl_3 + HgCl_2 \rightarrow [S_2N_3^+]_2HgCl_4^{2-} + 2\,SCl_2$).

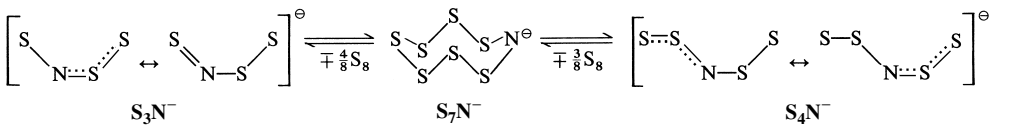
Schwefelnitrid-Anionen

Überblick. Außer den erwähnten Schwefelstickstoff-Kationen kennt man auch Schwefelstickstoff-**Monoanionen S_nN^-** ($n = 2$ (?), 3, 4, 7), **$S_nN_n^-$** ($n = 3$, 4), **$S_4N_5^-$** sowie die **Dianionen SN_2^{2-}**, **$S_4N_4^{2-}$**. Darüber hinaus existieren Deprotonierungsprodukte von $S_6(NH)_2$, $S_5(NH)_3$, $S_4(NH)_4$, $S_4(NH)_2$, $S_3(NH)_3$. Für *komplexgebundene* Schwefelnitrid-Anionen vgl. S. 605.

Von den Ionen $S_nN^- = NS_n^-$ ist das dem Nitroxyl NO^- entsprechende Anion **SN^-** („*Thionitroxyl*" $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}^-$) unbekannt. Das bisher nicht isolierte Anion **S_2N^-** („*Dithionitrit*" $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:^-$) entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Nitrit NO_2^-, das isolierbare Anion **S_3N^-** dem Nitrat NO_3^-; letzteres weist aber nicht dessen Struktur, sondern die des isomeren instabilen Peroxonitrits $NO(O_2)^-$ auf und ist somit als „*Trithioperoxonitrit*" $NS(S_2)^-$ zu klassifizieren. In analoger Weise stellt das Anion **S_4N^-** kein Thio-Derivat des Peroxonitrats $NO_2(O_2)^-$ dar, sondern leitet sich von $S_3N^- = NS(S_2)^-$ durch Angliederung eines Schwefelatoms an den Schwefel der NS-Gruppe ab: $S_4N^- = N(S_2)_2^-$. Das Anion **S_7N^-** stellt das Deprotonierungsprodukt des Heptaschwefelimids S_7NH (s. o.) dar. Folglich weist

NS_7^- (isovalenzelektronisch mit S_8) – anders als die *acyclisch* gebauten Anionen S_2N^-, S_3N^- und S_4N^- (isovalenzelektronisch mit S_3, S_4, S_5) – eine *cyclische* Struktur auf (cyclischer Bau sollte auch den bisher unbekannten Anionen S_5N^- und S_6N^- zukommen). Das Anion $\mathbf{SN_2^{2-}}$ leitet sich vom gewinkelten Schwefeldiimid HN═S═NH ab (s. dort). Bezüglich der Strukturen der Anionen $\mathbf{S_3N_3^-}$ und $\mathbf{S_4N_5^-}$ vgl. Fig. 157. Die Strukturen der bisher nicht isolierten Anionen $S_4N_4^-$ und $S_4N_4^{2-}$ sind unbekannt.

Einzelverbindungen. Sowohl das *tieforangefarbene, luftstabile* **Trischwefelnitrid-Monoanion $\mathbf{S_3N^-}$** (U-förmig; wahrscheinlich C_s-Symmetrie) als auch das *dunkelblaue, luftstabile* **Tetraschwefelnitrid-Monoanion $\mathbf{S_4N^-}$** (S-förmig, C_S-Symmetrie; SS/SN-Abstände 1.94/1.52 Å und 1.88/1.67 Å; SSN/SNS-Winkel 110/124°; ber. für SS/SN-Einfach- und Doppelbindung: 2.08/1.88 und 1.74/1.54 Å) bilden sich neben $S_3N_3^-$ (s. u.) beim Zerfall des *gelben*, durch Deprotonierung von S_7NH bei −78 °C zugänglichen **Heptaschwefelnitrid-Monoanions $\mathbf{S_7N^-}$** (C_S-Symmetrie, Kronenform) in einer Gleichgewichtsreaktion (s. u. und Formel (a) sowie (b) auf S. 602):



$\mathbf{S_3N^-}$ $\mathbf{S_7N^-}$ $\mathbf{S_4N^-}$

Isolierbare Salze des S_4N^--Anions stellt man besser durch Einwirkung von *Aziden* $R_4N^+N_3^-$ (R_4N^+ z. B. $Ph_3PNPPh_3^+$) auf S_4N_4 in *siedendem Acetonitril* dar. Hierbei entsteht intermediär $S_4N_5^-$, das in der Wärme 2 mol Stickstoff eliminiert (s. u.). Die *Desulfurierung* von S_4N^- mit Ph_3P liefert gemäß $R_4N^+S_4N^- + Ph_3P \rightarrow R_4N^+S_3N^- + Ph_3PS$ Salze des S_3N^--Ions (offensichtlich ist eine weitere Desulfurierung zum *gelben* **Dischwefelnitrid-Monoanion $\mathbf{S_2N^-}$** möglich), die in Lösung bereits bei tiefen Temperaturen, im Festzustand ab ca. 80 °C u. a. in Salze des S_4N^--Ions übergehen. Mit geeigneten Metallsalzen bildet S_3N^- die weiter oben erwähnten Komplexe $M(S_3N)_2$ mit M = Co, Ni, Pd, Pt sowie Kupfer-, Silber- und Goldkomplexe wie $[Cu(S_3N)_2]^-$ (vgl. S. 605).

Bei der Einwirkung der *Azide* $R_4N^+N_3^-$ bzw. $Cs^+N_3^-$ (große Kationen) auf S_4N_4 in Ethanol oder Acetonitril entsteht bei *Raumtemperatur* auf dem Wege über $S_4N_5^-$ (s. u.) das *gelbe, luftempfindliche* **Trischwefeltrinitrid-Monoanion $\mathbf{S_3N_3^-}$**. Es bildet sich auch als Produkt der elektrochemischen Reduktion von S_4N_4 bei Raumtemperatur auf dem Wege über $S_4N_4^-$ (nicht isoliert) und als Folgeprodukt der Deprotonierung von $S_4(NH)_4$ mit Kaliumhydrid. $S_3N_3^-$ (10 π-Elektronen) ist als Pseudoaromat[59] planar gebaut (D_{3h}-Symmetrie; SN-Abstände ca. 1.60 Å, Winkel NSN 117°, Winkel SNS 123°; vgl. Fig. 157). Unter den chemischen Reaktionen von $S_3N_3^-$ seien genannt: *Thermolyse* unter Bildung von S_4N^- ($4S_3N_3^- \rightarrow 2S_4N^- + S_4^{2-} + 5N_2$; Primärreaktion möglicherweise: $S_3N_3^- \rightarrow S_2N^- + „SN_2“$); elektrochemische *Reduktion* zum instabilen, bisher nicht isolierten Anion $S_3N_3^{3-}$ ($\rightarrow S_2N^- + SN_2^{2-}$); *Oxidation* mit Luftsauerstoff zu $S_3N_3O^-$, $S_3N_3O_2^-$ sowie $S_4N_5O^-$, mit Halogenen oder Strom zu S_4N_4. Das *gelbe, explosive* **Tetraschwefelpentanitrid-Monoanion $\mathbf{S_4N_5^-}$** entsteht bei der Einwirkung von *Aziden* $Li^+N_3^-$, $Na^+N_3^-$ (kleine Kationen) auf S_4N_4 ($4S_4N_4 + 3NaN_3 \rightarrow 3NaS_4N_5 + {}^1/_2S_8 + 5N_2$). Es weist eine $S_4N_5^+$-analoge Struktur auf (zum Unterschied vom Kation liegt aber eine schwache SS-Bindung vor; Fig. 157) und es zersetzt sich *thermisch* in siedendem Acetonitril auf dem Wege über $S_3N_3^-$ in S_4N^- ($S_4N_5^- \rightarrow S_3N_3^- + „SN_2“ \rightarrow S_4N^- + 2N_2$). Die elektrochemische *Reduktion* führt – wohl über $S_4N_5^{3-}$ – zu SN_2^{2-} und $S_3N_3^-$, die *Oxidation* mit Chlor in CH_2Cl_2 zu S_4N_5Cl, die mit Brom oder Strom zu S_5N_6, die Reaktion mit *Thionylchlorid* zu S_3N_2O und $S_3N_2O_2$. Das oben erwähnte, aus $S_3N_3^-$ und Sauerstoff erhältliche Anion $S_4N_5O^-$ leitet sich von $S_4N_5^-$ durch Ersatz eines mit den N-Atomen verknüpften S-Atoms durch eine SO-Gruppe ab.

Das in Kohlenwasserstoffen, Ethern und Ammoniak unlösliche, bei 180 °C thermostabile *blassgelbe* Kaliumsalz des **Schwefeldinitrid-Dianions $\mathbf{SN_2^{2-}}$** (C_{2v}-Symmetrie; gewinkelte Struktur $N\cdots S\cdots N^{2-}$) lässt sich in über 90 %iger Ausbeute durch Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid mit Kalium-*tert*-butylat in Monoglyme gewinnen: $Me_3SiNSNSiMe_3 + 2t\text{BuOK} \rightarrow KNSNK + 2t\text{BuOSiMe}_3$ (in analoger Weise entsteht das **Thionylimid-Anion $\mathbf{N\cdots S\cdots O^-}$** aus Me_3SiNSO und ^{t}BuOK). Das Anion SN_2^{2-} stellt darüber hinaus das Endprodukt der über $S_4N_4^-$ (nicht isoliert) und $S_4N_4^{2-}$ (nicht isoliert) verlaufenden vollständigen elektrochemischen Reduktion von S_4N_4 bei Temperaturen unterhalb −20 °C dar. K_2SN_2 reagiert mit Me_3ECl (E = Si, Ge, Sn) zu Schwefeldiimiden $Me_3ENSNEMe_3$, mit R_2AsCl, $RAsCl_2$ und $AsBr_3$ zu den Schwefeldiimiden $R_2AsNSNAsR_2$, $RAs(NSN)_2AsR$ und $As_4(NSN)_5$.

Schwefelnitrid-Anionen bilden sich neben Hydrogenpolysulfiden S_nH^- auch durch **Reaktion von Schwefel mit flüssigem Ammoniak** im Zuge folgender Gleichgewichtsreaktionen (in 1 kg NH_3 lösen sich 650 g S_8 auf chemischem Wege; vgl. hierzu Schwefelkohlenstoff, in welchem sich Schwefel „physikalisch“ löst):

$$S_8 + 2NH_3 \underset{}{\overset{\mp NH_4^+SH^-}{\rightleftharpoons}} NH_4^+S_7N^- \overset{\mp \frac{3}{8}S_8}{\rightleftharpoons} NH_4^+S_4N^- \overset{\mp \frac{1}{8}S_8}{\rightleftharpoons} NH_4^+S_3N^-, \quad (1)$$

$$NH_4^+S_4N^- + 5NH_3 + \tfrac{1}{4}S_8 \rightleftarrows NH_4^+S_3N_3^- + 3NH_4^+SH^-, \quad (2)$$

$$NH_4^+SH^- + \tfrac{m}{8}S_8 \rightleftarrows NH_4^+S_{m+1}H^-. \quad (3)$$

Zunächst bildet der Schwefel eine elektrisch leitende, stark farbige Lösung der Ionen S_7N^- (enthält ca. 36% des zugesetzten Schwefels), S_4N^- (ca. 4%), S_3N^- (ca. 6%), $S_3N_3^-$ (< 1%) und S_nH^- (ca. 54%). Kondensiert man von solchen Lösungen Ammoniak ab, so bildet sich elementarer Schwefel unter Umkehrung der Reaktionen (1) und (3) wieder zurück. Fällt man andererseits gebildetes Hydrogensulfid SH^- durch Zusatz von $AgNO_3$ als Ag_2S aus, so verschiebt der hierdurch nach (3) (Rückreaktion) freigesetzte Schwefel die Gleichgewichte (1) und (2) in Richtung des Ions $S_3N_3^-$, das letztendlich praktisch ausschließlich in der Lösung vorliegt ($\frac{7}{8}S_8 + 12NH_3 + 8Ag^+ \rightarrow 9NH_4^+ + S_3N_3^- + 4Ag_2S$). Arbeitet man hierbei in offenen Gefäßen an der Luft, so verwandelt der Luftsauerstoff das gebildete Ion $S_3N_3^-$ oxidativ auf dem Wege über S_3N_3 zugleich in S_4N_4.

2.6.3 Schwefelnitridhalogenide und -oxide[35, 57, 60]

Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Von den Schwefelnitriden (s. o.) leiten sich Verbindungen mit **schwefelgebundenem Halogen** folgender Summenformeln ab: $\mathbf{NSX_3}$, $\mathbf{(NSX)_n}$ ($n = 1, 3, 4$), $\mathbf{N_4S_4X_2}$, $\mathbf{N_2S_3X_2}$ und (möglicherweise) $\mathbf{N_3S_3X}$. Hierbei erniedrigt sich die Affinität des Schwefels zu den Halogenen wie im Falle von SX_n (vgl. S. 563) mit abnehmender Elektronegativität des Halogens, sodass man zwar viele *Fluoride* und *Chloride*, aber nur ein *Bromid* ($N_2S_3Br_2$) und *kein Iodid* kennt.

Von den Schwefelnitridhalogeniden NSX_3 und NSX leiten sich **halogenreichere Verbindungen** ab, u. a. $\mathbf{XNSF_4}$ (X = F, Cl), $\mathbf{X_2NSF_5}$ (X = F, Cl), $\mathbf{XNSF_2}$ (X = F, Cl, Br). Darüber hinaus sind einige **Verbindungen mit ionisch gebundenem Halogen** bekannt: $\mathbf{S_3N_2Cl^+Cl^-}$, $\mathbf{S_4N_3^+X^-}$ (X = Cl, Br, I, Br_3, I_3), $\mathbf{S_5N_5^+X^-}$ (X = Cl, Br, I), $\mathbf{S_4N_5^+X^-}$ (X = F, Cl). Sie wurden bereits im Zusammenhang mit den Schwefelnitrid-Kationen (s. dort) behandelt.

Thiazylhalogenide NSX_3 und NSX. Darstellung. Bei der *Fluorierung* von S_4N_4 mit HgF_2 oder AgF_2 in siedendem CCl_4 erhält man u. a. **Thiazyltrifluorid NSF_3** und **Thiazylfluorid NSF** (*farblose*, stechend riechende Gase; Smp./Sdp. $-72.6/-27.1\,^\circ C$ und $-89/+0.4\,^\circ C$):

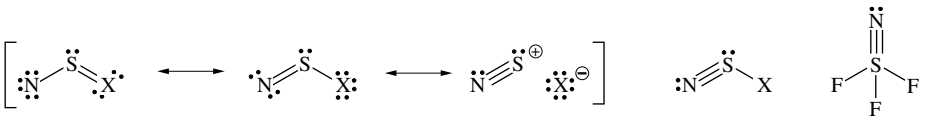
$$\tfrac{1}{4}S_4N_4 \xrightarrow[-\frac{1}{2}Hg_2F_2]{+HgF_2} NSF \xrightarrow[-Hg_2F_2]{+2HgF_2} NSF_3.$$

Das Trifluorid entsteht auch durch *Fluorierung* von NSF mit F_2 oder AgF_2, das Monofluorid durch *Fluorierung* von S_4N_4 mit IF_5, SF_4, SeF_6, CoF_3, durch *Ammonolyse* von SF_4 ($SF_4 + 4NH_3 \rightarrow NSF + 3NH_4F$), durch *Sulfurierung* von NF_3 ($NF_3 + \frac{3}{8}S_8 \rightarrow NSF + SSF_2$) und durch *Thermolyse* von $Hg(NSF_2)_2$ ($\rightarrow HgF_2 + 2NSF$). **Thiazylchlorid NSCl** (*gelbgrünes* Gas) bildet sich in reversibler Reaktion gemäß $(NSCl)_3 \rightleftarrows 3NSCl$ mit steigender Temperatur in wachsendem Ausmaß sowohl in der Gas- wie Lösungsphase (bei 50 °C liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite). *Thiazyltrichlorid* $NSCl_3$, *Thiazylbromid* NSBr und *-iodid* NSI sind unbekannt, *Thiazylhydroxid* NSOH und *Thiazylamid* $NSNH_2$ treten als reaktive Zwischenstufen auf.

Strukturen. Die *Thiazylhalogenide* NSX (X = F, Cl) sind wie das isovalenzelektronische Schwefeldioxid SO_2 im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) *gewinkelt* (C_s-Symmetrie; Winkel NSF = 116.5°), die *Thiazyltrihalogenide* NSX_3 (X nur F) wie das isovalenzelektronische Sulfurylfluorid SO_2F_2 *tetraedrisch* gebaut (C_{3v}-Symmetrie; Winkel FSF/NSF = 94.3/122°). Damit unterscheiden sich die *Thiazylhalogenide* NSX und NSF_3 (der zentrale Schwefel jeweils elektropositivstes Atom) strukturell wesentlich von den element-

[60] **Literatur.** O. Glemser, R. Mews: „*Sulfur-Nitrogen-Fluorine Compounds*", Adv. Inorg. Radiochem. **14** (1972) 333–390; R. Mews: „*Nitrogen-Sulfur-Fluorine Ions*", Adv. Inorg. Radiochem. **19** (1976) 185–237; O. Glemser, R. Mews: „*Die Chemie des Thiazylfluorids (NSF) und Thiazyltrifluorids (NSF_3): Ein Vierteljahrhundert Schwefel-Stickstoff-Fluor-Chemie*", Angew. Chem. **92** (1980) 904–921, Int. Ed. **19** (1980) 883.

homologen *Nitrosylhalogeniden* ONX und ONF_3 (s. dort), bei denen das Halogen nicht am Chalkogenatom, sondern am Stickstoffatom gebunden ist, der als elektropositivstes Atom erwartungsgemäß das Zentraltom bildet. Die NS-Abstände in NSF und NSF_3 (1.446 und 1.416 Å; ber. für Doppel-/Dreifachbindung 1.54/1.44 Å) sowie die hohen Dissoziationsenergien (ca. 300 und 400 kJ/mol) entsprechen *Dreifachbindungen* (SF-Abstände 1.646 und 1.522 Å). Der gewinkelte Bau von NSX folgt sowohl aus einer VB-Betrachtung (vgl. nachstehende Mesomerieformel; sp^2-Hybridisierung) als auch aus einer MO-Studie (18 Valenzelektronen; vgl. S. 357). Der kurze NS-Abstand in NSX spricht dafür, dass der Grenzformel (a) der Mesomere [a ↔ b ↔ c] geringes, der Grenzformel (c) – schon wegen der hohen Stabilität des Kations SN^+ – großes Gewicht zukommt (im Falle von SO_2 sind die (a) und (b) entsprechenden Grenzformeln gleichgewichtig (vgl. S. 571) und (c) spielt keine Rolle). Naturgemäß bedingen nicht nur *Kovalenzen*, sondern – in geringerem Ausmaße – auch *Elektrovalenzen* den kurzen SN-Abstand (der Elektronegativitätsunterschied zwischen S und N (0.65) ist deutlich kleiner als zwischen S und O (1.06)). Vielfach bringt man die Bindungssituation in NSX durch die Valenzstrichformel (d) zum Ausdruck.



(a) (b) **XSN** (c) (d) **XSN** (e) **F_3SN**

Der Übergang von NSF → NSF_3 entspricht dem Übergang SF_4 → SF_6, wobei jeweils ein Elektron zweier F-Atome mit einem freien Elektronenpaar des S-Atoms unter Ausbildung einer Dreizentren-Vierelektronen-Bindung in Wechselwirkung tritt (vgl. S. 366). Der hierbei resultierende Bindungszustand lässt sich durch die Formulierung F···S···F oder die Mesomerieformel [F—S^+F^- ↔ F^-S—F^-] zum Ausdruck bringen, was zu folgender VB-Beschreibung des Thiazyltrifluorids führt: [$NSF_2^+F^-$ ↔ N≡$SF^{2+}2F^-$] (der Elektronegativitätsunterschied zwischen N und S ist wegen des „elektronenziehenden" Effekts dreier F-Atome in NSF_3 größer als in NSF, was eine Erhöhung der Elektrovalenz bedingt). Üblicherweise bringt man die Bindungssituation in NSF_3 durch die Valenzstrichformel (e) zum Ausdruck.

Reaktivität. NSF_3, NSF und NSCl leiten sich von den Schwefelhalogeniden SF_6, SF_4 und SCl_4 durch Austausch je dreier Halogenatome gegen ein Stickstoffatom ab. Dementsprechend zeigt **Thiazyltrifluorid** NSF_3 etwas von der Reaktionsträgheit des Schwefelhexafluorids. So wird es von *Natrium* bis 200 °C nicht angegriffen und von *Wasser* nur langsam hydrolysiert ($NSF_3 + 5OH^- \rightarrow NH_3 + SO_4^{2-} + 3F^- + H_2O$; Reaktionszwischenstufen: HN=SOF_2, H_2N—SO_2F, H_2N—SO_2OH). Rascher reagiert es mit *Fluorwasserstoff* ($NSF_3 + 2HF \rightarrow H_2NSF_5$). *Chlorfluorid* addiert sich an die NS-Bindung bereits bei −78 °C unter Bildung der Schwefelnitridhalogenide **$(ClNSF_4)_2$** und **Cl_2NSF_5**:

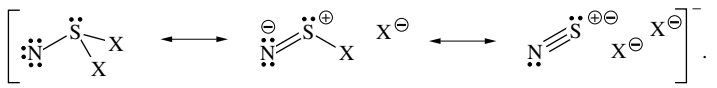
$$N{\equiv}SF_3 \xrightarrow{+ClF} ClN{=}SF_4 \xrightarrow{+ClF} Cl_2N{-}SF_5$$

(**F_2NSF_5** kann z. B. gemäß $S_2F_{10} + N_2F_4 \rightarrow 2F_2NSF_5$ bei 150 °C, **$(F_5SN)_2SF_2$** gemäß $2F_5SNSF_2 \rightarrow F_5SNSF_2NSF_5 + SF_2$ gewonnen werden).

Viel reaktiver als NSF_3 ist **Thiazylfluorid** NSF. Es greift Glasgefäße bereits bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von SOF_2, SO_2, SiF_4, S_4N_4 sowie N_2 an und wird daher mit Vorteil in Teflongefäßen aufbewahrt. *Fluoridakzeptoren* wie SbF_5 führen es in das Kation NS^+, *Fluoriddonatoren* wie Cs^+F^- in das pyramidal gebaute, mit Fluorsulfinat SO_2F^- isoelektronische Anion NSF_2^- (s. unten) über. Die Gruppierung NSF_2 liegt auch der *Quecksilberverbindung* $Hg(NSF_2)_2$ (HgNS gewinkelt; NHgN linear) sowie den *Schwefelnitrid*-Halogeniden **$XNSF_2$** zugrunde (X = F, Cl, Br, I; XNS gewinkelt; gewinnbar nach $2Cs^+NSF_2^-$ bzw. $Hg(NSF_2)_2 + 2X_2 \rightarrow 2XNSF_2 + 2CsX$ bzw. HgX_2; überführbar in **$(XN)_2S$** nach: $XNSF_2 + XN(SiR_3)_2 \rightarrow XNSNX + 2R_3SiF$). Mit $LiN(SiMe_3)_2$ setzt sich NSF zu Me_3SiNSN-$SiMe_3$ und mit $LiNtBu(SiMe_3)$ ($tBu = CMe_3$) zu tBuNSN—S—NStBu um. Gegen *Polymerisation* ist Thiazylfluorid instabil und trimerisiert sich in flüssiger Phase zu $(NSF)_3$, während es in der Gasphase bei Drücken oberhalb 1 bar bei Raumtemperatur sehr langsam in das Tetramere $(NSF)_4$ übergeht, welches sich seinerseits bei 300 °C in das Trimere umwandeln kann (bei niedrigen Drücken entsteht aus gasförmigem NSF u. a. $S_3N_2F_2$, s. unten).

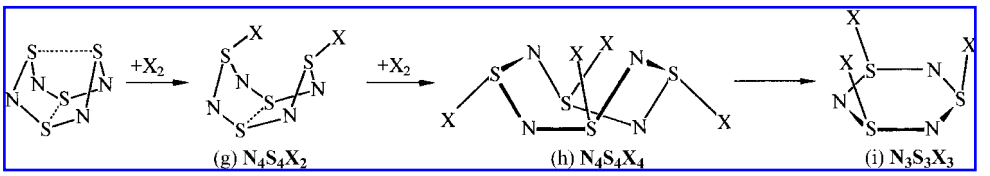
Das oberhalb 120 °C in S_2Cl_2 und N_2 zerfallende **Thiazylchlorid** NSCl oligomerisiert ausschließlich zum Trimeren $(NSCl)_3$. Es ist hinsichtlich der Trimerisation *kinetisch instabiler* als NSF und – anders als NSF – bei Raumtemperatur nicht metastabil (nicht isolierbar). Es bildet sich jedoch bereits bei gelindem Erwärmen, d. h. bei geringer Energiezufuhr aus $(NSCl)_3$ in einer Gleichgewichtsreaktion (s. o.). NSCl verwandelt sich mit *Chloriddonatoren* wie $Me_4N^+Cl^-$ oder $Ph_4P^+Cl^-$ (Lsm. CH_2Cl_2) in das, durch die Mesomerieformel (f) beschreibbare, *pyramidal* gebaute **Thiazyldihalogenid-Anion NSX_2^-** (X = Cl bzw.

auch F; s. o.). $NSCl_2^-$ weist eine kurze NS-Bindung (1.436 Å) sowie lange SCl-Bindungen (2.423 Å) auf ($\sphericalangle$ ClSCl/NSCl = 93.3/112.8°).



(f) $[X_2SN]^-$

Thiazylhalogenide $(NSX)_3$, $(NSX)_4$ und $N_4S_4X_2$. Darstellung. Mit *Fluor* und *Chlor* (X_2) vereinigt sich das Schwefelnitrid S_4N_4 unter halogenierender Spaltung der SS-Bindungen auf dem Wege über **Tetrathiazyldihalogenide** (*Tetraschwefeltetranitriddihalogenide*) **$N_4S_4X_2$** (g) in die **Tetrathiazyltetrahalogenide** (*Tetraschwefeltetranitridtetrahalogenide*) $N_4S_4X_4$ (h), wobei sich das Chlorid **$(NSCl)_4$** rasch gemäß $3(NSCl)_4 \rightarrow 4(NSCl)_3$ ($\tau_{1/2} = 1$ h in CS_2 bei 25 °C) in ein **Trithiazyltrihalogenid** (*Trischwefeltrinitridtrihalogenid*) $N_3S_3X_3$ (i) verwandelt, sodass also das Fluorid **$(NSF)_4$** (*farblose* Kristalle vom Smp. 153 °C, Zers.) und das Chlorid **$(NSCl)_3$** (*gelbe* Kristalle vom Smp. 162.5 °C) isoliert werden. Da das Fluorid **$(NSF)_3$** (*farblose* Kristalle vom Smp. 74.2 °C und Sdp. 92.5 °C) erst bei hohen Temperaturen aus $(NSF)_4$ gewonnen werden kann, erzeugt man es mit Vorteil durch Reaktion von $(NSCl)_3$ mit AgF_2 in CCl_4 bei Raumtemperatur: $2(NSCl)_3 + 3AgF_2 \rightarrow 2(NSF)_3 + 3AgCl + 1.5Cl_2$.

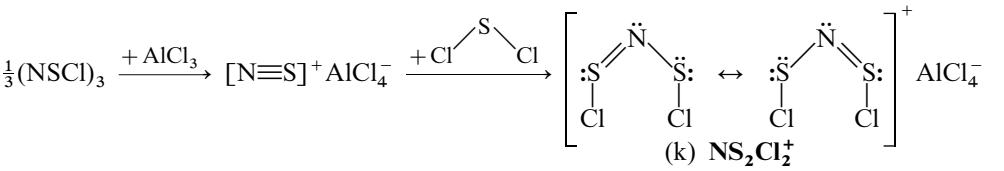


(g) $N_4S_4X_2$ (h) $N_4S_4X_4$ (i) $N_3S_3X_3$

Die Thiazylhalogenide $(NSF)_3$, $(NSF)_4$ und $(NSCl)_3$ entstehen auch bei der Polymerisation von NSF und NSCl (s. oben), $(NSCl)_3$ zudem bei der Chlorierung von $S_3N_2Cl^+Cl^-$ mit Cl_2 oder SO_2Cl_2 ($3S_3N_2Cl_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2S_3N_3Cl_3 + 3SCl_2$). Zur Gewinnung von $N_4S_4X_2$ halogeniert man S_4N_4 unter sehr milden Bedingungen (mit N_2 verdünntes F_2 in $CFCl_3$; Cl_2 bei -60 °C in CS_2). *Bromide* und *Iodide* des Typs $N_4S_4X_2$, $(NSX)_4$ und $(NSX)_3$ existieren nicht. *Gasförmiges* Brom führt festes S_4N_4 bei Raumtemperatur in polymeres, den elektrischen Strom leitendes $(NSBr_n)_x$ über ($n = 1.5$ bis 0.25; es liegt wohl oxidiertes Polythiazyl mit Br^-- und Br_3^--Gegenionen vor), während *flüssiges* Brom bei 70 °C $S_4N_3^+Br_3^-$ liefert. In analoger Weise erhält man elektrisch leitendes $(NSI_n)_x$ durch Behandlung von S_4N_4 mit Iod.

Strukturen. Die *trimeren Schwefelnitridmonohalogenide* $(NSF)_3$ und $(NSCl)_3$ sind in ihrer Struktur den trimeren Phosphornitriddihalogeniden $(NPX_2)_3$ (S. 814) vergleichbar. Demgemäß weist $(NSX)_3$ (i) einheitliche, verkürzte SN-Bindungsabstände (ca. 1.60 Å) im nur *leicht gewellten Ring* (Sesselkonformation, C_{3v}-Symmetrie) auf. Dagegen weist das *tetramere Schwefelnitridmonofluorid* $(NSF)_4$ (h) im Unterschied zu der entsprechenden Phosphorverbindung $(NPF_2)_4$ (einheitlicher PN-Abstand) unterschiedliche SN-Abstände im *stark gewellten Ring* auf (Bootkonformation; C_2-Symmetrie; Abstände $N{-}SF_{endo}/N{-}SF_{exo}$ = 1.665/1.544 Å; Winkel SNS/NSN/FSN/FSN = 123.3/111.7/106.2/91.6°). Die drei Fluor- bzw. Chloratome im $(NSX)_3$-Ring haben *axiale* Stellung und liegen alle auf einer Seite der Ringebene (i). Von den vier Fluoratomen des $(NSF)_4$-Rings sind zwei *äquatorial* (*exo*), zwei *axial* (*endo*) angeordnet. Da die F-Atome von $(NSF)_4$ am Schwefel sitzen, ist es kein unmittelbares Derivat von $(SNH)_4$, bei dem die H-Atome an Stickstoff gebunden sind. In den *teilweise halogenierten Tetraschwefeltetranitriden* $N_4S_4F_2$ und $N_4S_4Cl_2$ nehmen die Halogenatome eine *endo*- und *exo*-Stellung im *bicyclischen Ring*, der analog S_4N_4 konformiert ist, ein (g). Der SS-Abstand der halogenierten Schwefelatome ist hier mit ca. 4.00 Å größer als der SS-van-der-Waals-Abstand, der SS-Abstand der beiden anderen Schwefelatome mit 2.48 Å (Chlorverbindung) kleiner als in S_4N_4 (2.58 Å).

Reaktivität. Eine charakteristische Reaktion der Thiazylhalogenide $(NSX)_n$ stellt die – weiter oben bereits besprochene – *Depolymerisation* dar (Bildung von NSX). *Halogenidakzeptoren* wie AsF_5, SbF_5, $AlCl_3$, führen $(NSX)_n$ in die Kationen $N_4S_4F_3^+$, $N_3S_3F_2^+$ und $N_3S_3Cl_2^+$ über, wobei $N_4S_4F_3^+$ unter NSF-Abgabe rasch in $N_3S_3F_2^+$ übergeht und $N_3S_3X_2^+$ mit überschüssigem Akzeptor letztendlich zu Salzen des Thiazyl-Kations SN^+ abreagiert (vgl. S. 606). Demgemäß wirken Gemische von $(NSCl)_3$ und $AlCl_3$ als Quellen für das SN^+-Kation, mit welchem z. B. das Nitrid S_4N_4 in das Kation $S_5N_5^+$ umgewandelt werden kann (s. dort) oder das Schwefelchlorid SCl_2 in das *Dischwefelnitriddichlorid*-Kation $NS_2Cl_2^+$ (k) (C_{2v}-Symmetrie, Winkel ClSN/SNS = 111/149°; Abstände ClS/SN = 1.99/1.54 Å):



(k) $\mathbf{NS_2Cl_2^+}$

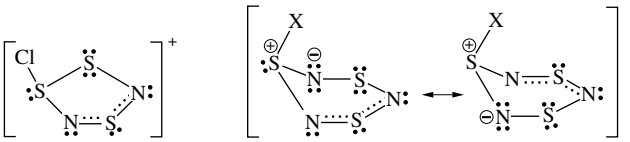
Das Halogen in $S_4N_4X_2$ und $(NSX)_n$ lässt sich *nucleophil substituieren*. So wird etwa $S_4N_4Cl_2$ mit NaF in $S_4N_4F_2$, mit Me_3SiNR_2 in $S_4N_4(NR_2)_2$ und mit $Me_3SiN{=}S{=}NSiMe_3$ in S_5N_6 (s. dort) übergeführt. $SiCl_4$ verwandelt das Fluorid $(SNF)_4$ auf dem Wege über $(SNCl)_4$ in $(SNCl)_3$, AgF_2 das Chlorid $(NSCl)_3$ in $(NSF)_3$. Mit wässerigem Alkali erfolgt *Hydrolyse* der Thiazylhalogenide, mit Schwefeltrioxid *Oxidation* von $(NSCl)_3$ bei 150 °C und einem Druck von 20 bar:

$$\tfrac{1}{n}(NSF)_n + 2\,OH^- + H_2O \;\rightarrow\; NH_4F + SO_3^{2-}; \quad (NSCl)_3 + 3\,SO_3 \;\rightarrow\; (NSClO)_3 + 3\,SO_2\,.$$

Thiazylhalogenide $\mathbf{S_3N_2X_2}$, $\mathbf{S_3N_3X}$. Als wichtiges Zwischenprodukt der Darstellung von S_4N_4, $S_4N_3^+Cl^-$ und $(NSCl)_3$ entsteht das **Thiadithiazyldichlorid $\mathbf{S_3N_2Cl_2}$** aus NH_4Cl bzw. $CO(NH_2)_2$ in siedendem S_2Cl_2:

$$4\,S_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl \;\rightarrow\; S_3N_2Cl_2 + 8\,HCl + \tfrac{5}{8}S_8.$$

Es ist im Sinne von $S_3N_2Cl^+Cl^-$ salzartig gebaut. Das Kation $S_3N_2Cl^+$ (l) leitet sich vom Kation $S_3N_2^{2+}$ (Fig. 157) dadurch ab, dass ein Schwefelatom der SS-Gruppe mit einem Cl-Atom verknüpft ist. Der S_3N_2-Ring ist leicht gewellt mit alternierend langen und kurzen SN-Abständen (1.58/1.62/1.54/1.62 Å; SS-Abstand 2.14 Å; Winkel ClSS/ClSN = 100°/107°). Das elektrovalentgebundene Chlor der Verbindung lässt sich gegen andere Anionen wie $SbCl_6^-$, SO_3F^-, SO_3Cl^-, das kovalent gebundene Chlor zusammen mit Cl^- durch Sauerstoff und Iminogruppen ersetzen (Bildung von S_3N_2Y mit Y = O, NR; s. unten). Die Thermolyse führt bei 90 °C unter Ringerhalt zu S_3N_2Cl (Struktur möglicherweise $S_6N_4^{2+}2Cl^-$, vgl. Fig. 157), die Reaktion mit PhMgBr unter Ringspaltung zu PhS—N⋯S⋯N—SPh. Man kennt auch ein **Bromid $\mathbf{S_3N_2Br_2}$** (Struktur wohl analog $S_3N_2Cl_2$) und ein **Fluorid $\mathbf{S_3N_2F_2}$** (gewinnbar aus NSF, s. dort; Struktur wahrscheinlich FS—N⋯S⋯N—SF), darüber hinaus *Kationen* $Se_2S_2N_2Cl^+$, $Se_2SN_2Cl^+$, $TeS_2N_2Cl^+$ und $TeSeSN_2Cl^+$, in welchem Schwefel des Kations (l) teilweise durch Se und/oder Te ersetzt ist.



(l) $\mathbf{S_3N_2Cl^+}$ (m) $\mathbf{S_3N_3X}$

Die Existenz von **Trithiazylmonohalogeniden $\mathbf{S_3N_3X}$** ist noch unsicher. Es sind jedoch Derivate mit X = O⁻ (s. u.) bzw. $Ph_3E{=}N$ (gewinnbar aus S_4N_4 und Ph_3P bzw. Ph_3As) bekannt, denen die im Formelbild (m) wiedergegebene Struktur zukommt.

Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

Schwefel bildet **Schwefelnitridoxide** der Zusammensetzung $\mathbf{S_3N_2O_n}$ (n = 1, 2, 5), $\mathbf{S_4N_4O_n}$ (n = 2, 4), $\mathbf{S_7N_6O_8}$ und $\mathbf{S_{15}N_2O}$. Ihnen kommen die in Fig. 158 wiedergegebenen *Ketten-* bzw. *Ringstrukturen* mit jeweils *schwefelgebundenem Sauerstoff* zu; bezüglich $S_{15}N_2O = (S_7N)_2SO$ vgl. S. 606). Darüber hinaus kennt man Schwefelnitridoxid-**Anionen** u. a. der Stöchiometrie NSO^- (vgl. S. 611), $S_3N_3O_n^-$ (n = 1, 2, 4; vgl. $S_3N_3^-$) und $S_4N_5O^-$ (vgl. $S_4N_5^-$) sowie **Schwefelnitridhalogenidoxide** wie die Sulfonsäurehalogenide $(SNXO)_3$ (Strukturen: Fig. 158).

Thiodithiazyloxid (*Trischwefeldinitridoxid*) $\mathbf{S_3N_2O}$ (*rote* Flüssigkeit, Sdp. 50 °C bei 0.01 bar) bildet sich aus $S_3N_2Cl_2$ (s. o.) durch Chlorid/Oxid-Austausch mit Ameisensäure ($S_3N_2Cl_2 + HCOOH \rightarrow S_3N_2O + 2\,HCl + CO$; man kennt auch $Se(NSO)_2$ und $Te(NSO)_2$. **Thiodithiazyldioxid** (*Trischwefeldinitriddioxid*) $\mathbf{S_3N_2O_2}$ (*gelber* Festkörper) durch Spaltung des S_4N_4-Rings mit Thionylchlorid $SOCl_2$ neben anderen Verbindungen. Sowohl ringförmig gebautes S_3N_2O (Fig. 158) wie kettenförmig gebautes $S_3N_2O_2$ (Fig. 158; Abstände OS/SN/NS(N) = 1.37/1.58/1.69 Å; Winkel OSN/SNS/NSN = 115/120/95°) unterscheiden sich hinsichtlich der Strukturen auffallend von den elementhomologen Stickstoffoxiden N_2O_4 (s. dort) und N_2O_5 (s. dort) sowie Schwefelnitriden S_4N_2 (s. dort) und wohl auch S_5N_2 (bisher unbekannt). Das unter Bildung von SO_2 und S_4N_4 hydrolysierende $S_3N_2O_2$ lässt sich mit Schwefeltrioxid

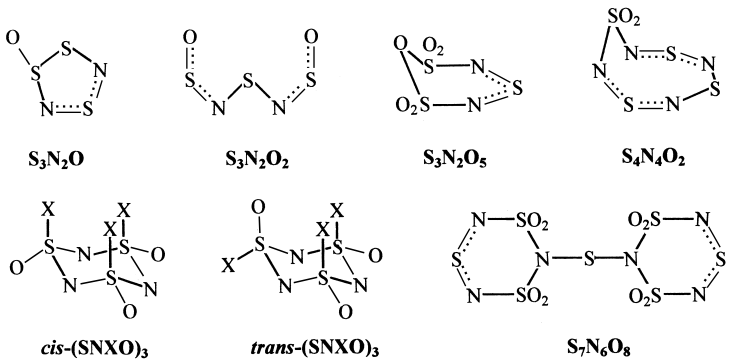


Fig. 158 Strukturen einiger Schwefelnitridoxide und -halogenidoxide.

glatt zu **Thiodithiazylpentaoxid** (*Trischwefeldinitridpentaoxid*) $\mathbf{S_3N_2O_5}$ oxidieren ($S_3N_2O_2 + 3\,SO_3 \rightarrow S_3N_2O_5 + 3\,SO_2$). Das *farblose*, auch direkt aus S_4N_4 und SO_3 erhältliche cyclische Pentaoxid (Fig. 158) stellt formal ein substituiertes Diamid der Dischwefelsäure dar (Abstände S═N 1.57 Å). Isoelektronisch mit $S_3N_2O_5$ ist das aus $S_4N_4O_2$ und SO_3 in flüssigem SO_2 zugängliche Anion $S_3N_3O_4^-$ (Struktur analog $S_3N_2O_5$ mit N^- anstelle des Ringsauerstoffs), von dem sich das Schwefelnitridoxid $\mathbf{S_7N_6O_8}$ (Fig. 158) ableitet. **Tetrathiazyldioxid** (*Tetraschwefeltetranitriddioxid*) $\mathbf{S_4N_4O_2}$ (*orangegelbe* Nadeln vom Smp. 168 °C, Zers.) entsteht durch Behandeln von $S_3N_2Cl_2$ mit Sulfurylamid $SO(NH_2)_2$ in siedendem CCl_4. Es stellt wie $\mathbf{S_4N_4O_4}$ formal ein Oxidationsprodukt von S_4N_4 (Ersatz eines oder zweier gegenüberliegender S-Atome in S_4N_4 durch SO_2-Gruppen) dar. Der Übergang $S_4N_4 \rightarrow S_4N_4O_2$ ist gemäß Fig. 158 mit einem Aufspalten des S_4N_4-Rings verbunden; charakteristisches Strukturmerkmal von $S_4N_4O_2$ ist eine planare Einheit ···S···N—S—N···S··· ohne SS-Kontakt.

Farbloses, festes **Trithiazyltrichloridtrioxid (NSClO)$_3$** („*Sulfanursäurechlorid*") bildet sich in einer bei 145 °C schmelzenden *cis*-Form und einer bei 46 °C schmelzenden *trans*-Form aus Thionylchlorid trimerem Thiazylchlorid (NSCl) und Schwefeltrioxid (s. oben), aus NaN_3 in Acetonitril bei −35 °C ($3\,SOCl_2 + 3\,NaN_3 \rightarrow (NSClO)_3 + 3\,NaCl + 3\,N_2$) sowie aus Amidosulfonsäure und PCl_5 bei 150 °C ($3\,H_2NSO_3H + 6\,PCl_5 \rightarrow (NSClO)_3 + 9\,HCl + 6\,POCl_3$) und lässt sich mit KF in CCl_4 in *farbloses*, flüssiges **Trithiazyltrifluoridtrioxid (NSFO)$_3$** („*Sulfanursäurefluorid*"), das in einer bei 17.4 °C schmelzenden *cis*-Form und einer bei −12.5 °C schmelzenden *trans*-Form existiert, umwandeln. Den Sulfanursäurehalogeniden liegt ein sechsgliedriger SN-Ring (Sesselkonformation) mit einheitlichen SN-Abständen (ca. 1.57 Å) zugrunde, in welchem entweder alle Halogenatome axial oder ein Halogenatom äquatorial, zwei Halogenatome axial gebunden sind (vgl. Fig. 158). Durch wässeriges Alkali lässt sich $(NSClO)_3$ *hydrolysieren* (Bildung des seinerseits hydrolysierbaren Anions $(NSO_2)_3^{3-}$).

3 Das Selen, Tellur und Polonium[61]

Nachfolgend werden zunächst *Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften* und Verwendung von *Selen*, *Tellur* und *Polonium*, dann *allotrope* und schließlich *ionogene Formen* dieser Elemente besprochen. Bezüglich der *Geschichte* und der *Physiologie* von Selen, Tellur und Polonium vgl. Anm.[62,63].

3.1 Die Elemente Selen, Tellur, Polonium[61,62,63]

3.1.1 Vorkommen

Selen ist 10^4-mal seltener als Schwefel, *Tellur* 5-mal seltener als Selen (so häufig wie Au, Pt), *Polonium* extrem selten (rund 10 000-mal seltener als Radium). In der Natur kommen **Selenide**, seltener **Telluride** als *Begleiter* in Erzen des Kupfers, Silbers, Golds, Bleis und Eisens (in Pyrit FeS_2, Kupferkies $CuFeS_2$), Zinks (in Zinkblende ZnS) vor. **Polonium** findet sich als kurzlebiges *radioaktives Zerfallsprodukt* der Uranreihe (s. dort) in Pechblende (enthält 0.03 g Po pro 1 000 t). Man kennt auch einige Selenid- und Telluriderze (z. B. Clausthalit PbSe, Kawazulith $BiSeTe_2$, Calaverit $AuTe_2$, Tellurobismutit Bi_2Te_3, Tetradymit Bi_2Te_3S). Auch kommt Tellur in **elementarem** Zustand vor. Die **Oxide** SeO_2 und TeO_2 sammeln sich bei der elektrolytischen Kupferraffination (s. dort) im „*Anoden-Schlamm*" an und fanden sich beim – heute veralteten – Bleikammerverfahren im „*Bleikammerschlamm*". Auch reichert sich SeO_2 im „*Flugstaub*" beim Abrösten sulfidischer Erze an (SeO_2 ist anders als TeO_2 leicht verflüchtigbar).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches Selen* $_{34}$**Se** besteht aus den 6 Isotopen ^{74}Se (0.89 %), ^{76}Se (9.36 %), ^{77}Se (7.63 %; für *NMR-Untersuchungen*), ^{78}Se (23.78 %), ^{80}Se (49.61 %), ^{82}Se (8.73 %, β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 1.0 \times 10^{19}$ Jahre), *natürliches Tellur* $_{52}$**Te** aus den 8 Isotopen ^{120}Te (0.096 %), ^{122}Te (2.603 %), ^{123}Te (0.908 %; α-Strahler, $\tau_{1/2} = 1.24 \times 10^{13}$ Jahre), ^{124}Te (4.816 %), ^{125}Te (7.139 %; für *NMR-Untersuchungen*), ^{126}Te (18.95 % für *NMR-Untersuchungen*), ^{128}Te (31.69 %; β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 1.5 \times 10^{21}$ Jahre), ^{130}Te (33.80 %; β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 2.5 \times 10^{21}$ Jahre). Wichtige *künstliche* Isotope sind: ^{75}Se (K-Einfang, $\tau_{1/2} = 120$ Tage; für *Tracer-Experimente* und in der *Medizin*), ^{125}Te ($\tau_{1/2} = 58$ Tage; für *Tracer-Experimente* und *Mößbauer-Spektroskopie*), ^{127}Te (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 9.4$ Stunden; für *Tracer-Experimente*). Von *Polonium* $_{84}$**Po** kennt man bis jetzt 27 Isotope mit Massenzahlen von 192 bis 218 (je zwei Kernisomere der Massenzahlen 193, 195, 197, 199, 201, 203, 207, 211, drei Kernisomere der Massenzahl 212). Das längstlebige Isotop

---

[61] **Literatur**: K. W. Bagnall: „*The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium*", Elsevier, Amsterdam, 1966; „*Selenium, Tellurium and Polonium*", Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973) 935–1008; „*The Chemistry of Polonium*", Radiochim. Acta **32** (1983) 153–161; R. A. Zingaro, W. C. Cooper (Hrsg.): „*Selenium*", Van Nostrand, Reinhold, New York 1974; W. C. Cooper (Hrsg.): „*Tellurium*", Van Nostrand, Reinhold, New York 1971; F. J. Berry: „*Sulfur, Selenium, Tellur and Polonium*", Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 299–309; R. Steudel, E.-M. Strauss: „*Homocyclic Selenium Molecules and Related Cations*", Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 136–166; „*Selenium Homocycles and Sulphur-Selenium Heterocycles*" in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): „*The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*" Acad. Press, London 1987, S. 769–792; GMELIN: „*Selenium*", „*Tellurium*", „*Polonium*", System Nr. **10**, **11**, **12**; ULLMANN: „*Selenium and Selenium Compounds*", „*Tellurium and Tellurium Compounds*", **A23** (1993) 525–536, **A26** (1994). Vgl. Anm. 63, 67, 69, 70, 72, 73.

[62] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II) **Selen** wurde 1818 von J. J. Berzelius im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik, **Tellur** 1782 von F. J. Müller von Reichenstein in goldhaltigen Erzen *entdeckt*. Marie Curie isolierte im Jahre 1898 im Rahmen ihrer Doktorarbeit aus Uranpechblende **Polonium**, wobei sie den Fortgang der Abtrennung des nur in sehr geringer Menge anwesenden Elements anhand des neu entdeckten Phänomens der Radioaktivität verfolgte (Nobelpreise 1903 und 1911). Tellur erhielt seinen **Namen** nach der Erde (von tellus (lat.) = Erde), das eigenschaftsähnliche Selen nach dem Mond (von selene (griech.) = Mond). M. Curie nannte das von ihr entdeckte Element zu Ehren ihres Vaterlandes Polen Polonium.

[63] **Physiologisches. Selen** und seine Verbindungen wirken stark *toxisch* (MAK-Wert = 0.1 mg/m^3, bezogen auf Se; zum Vergleich HCN: 10 mg/m^3) und führen beim Menschen bei längerer Aufnahme von mehr als 0.5 mg Se pro Tag zu *Se-Vergiftungserscheinungen* (Entzündungen der Atmungs- und Verdauungsorgane sowie Schleim- und Außenhäute als Folge der Verdrängung von Schwefel in Proteinen durch Selen; Se-Ausscheidung als SeO_4^{2-} im Harn, als $SeMe_2$ im Schweiß (fauliger Geruch)). Andererseits treten beim Menschen *Se-Mangelerscheinungen* auf (Herzmuskelschwäche oder Keshan-Krankheit, Rheumatismus, grauer Star, Minderung der Cd- und Hg-Engiftung sowie Carzinogen-Schutzfunktionen), falls er weniger als 0.05 mg Se pro Tag aufnimmt (der Mensch enthält 10–15 mg Se, hauptsächlich gespeichert als Selenocystein $HSe{-}CH_2CH(NH_2)COOH$ in Glutathion-Peroxidase, Leber, Milz, Niere, Herz, Netzhautstäbchen). Auch Tiere zeigen typische Se-Vergiftungserscheinungen (Wachstumshemmung, Haar-, Federausfall, Horn-, Huferweichung) und Se-Mangelerscheinungen (Anfälligkeit gegen spezifische Krankheiten; man setzt dem Mischfutter und Weidendüngemittel Na-selenit und -selenat zu). **Tellur** ist weniger toxisch als Selen (MAK-Wert = 0.1 mg/m^3, bezogen auf Te), da Te-Verbindungen im Körper leicht zu elementarem Te reduziert werden, und Te die Darmwand nicht passieren kann. Größere Mengen Te rufen Magen-Darm-Störungen hervor (Te-Ausscheidung als $TeMe_2$: Knoblauchgeruch).

der Massenzahl 209 ist schwerer darstellbar als das für Versuche meist verwendete Isotop der Massenzahl 210.

3.1.2 Darstellung

Selen und **Tellur** werden *technisch* fast ausschließlich aus den bei der elektrolytischen Kupferraffination (s. dort) anfallenden Anodenschlamm gewonnen, in dem die Elemente als M_2Se und M_2Te (M = Cu, Ag, Au) enthalten sind. Man erhält hieraus nach der Oxidation des Schlamms bei hohen Temperaturen (500 °C) durch *Salpeter* $NaNO_3$ bzw. *Luftsauerstoff* O_2 in Anwesenheit von Soda Na_2CO_3 Natriumselenit bzw. -tellurit, z. B.:

$$Ag_2Se(Ag_2Te) + O_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SeO_3(Na_2TeO_3) + 2Ag + CO_2\,.$$

Es wird dann zunächst das Tellur abgetrennt, indem man die alkalisch reagierende Produktlösung mit H_2SO_4 *neutralisiert*, wodurch Tellurdioxid TeO_2 ausfällt, das nach Lösen in Lauge *elektrolytisch* bzw. nach Lösen in starken Säuren (H_2SO_4, HCl) *chemisch* durch SO_2 zu Tellur *reduziert* wird, während die gelöst verbliebene (oder nach Lösen von SeO_2 aus Röstgasen und Flugstäuben in Wasser erhaltene) wässerige Lösung von Seleniger Säure H_2SeO_3 direkt durch Einleiten von SO_2 reduziert wird:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4; \quad TeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow Te + 2H_2SO_4\,.$$

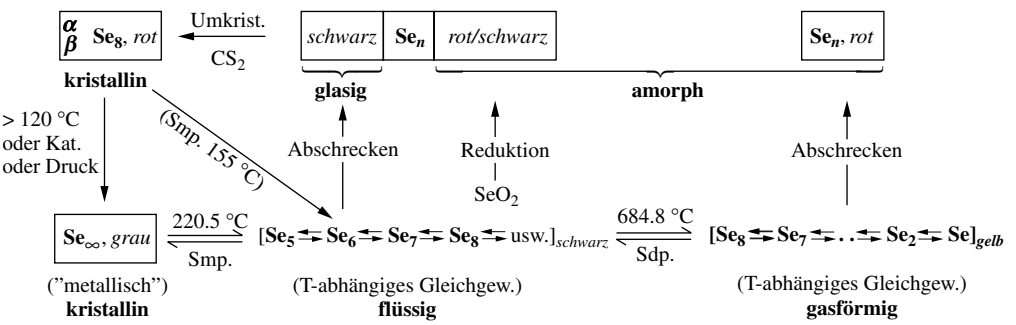
Selen fällt hierbei in der Kälte als amorpher *roter*, in der Hitze als *schwarzer* Niederschlag aus, Tellur wird in Form eines *braunen* Pulvers gewonnen. Die Elemente werden durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Das **Polonium** reichert sich nach der Aufarbeitung der Pechblende zusammen mit Bismut an, von dem es durch *fraktionierende Fällung* von PoS und Bi_2O_3 (das Sulfid ist unlöslicher als das Oxid) getrennt werden kann. Heutzutage wird Po durch Bestrahlung von $^{209}_{83}Bi$ mit Neutronen, Protonen oder Deuteronen im Kernreaktor (s. dort) in Gramm-Mengen erzeugt (s. Gleichungen) und vom bestrahlten, schwerer flüchtigen Bismut (Sdp. 1580 °C) durch Destillation abgetrennt.

$$^{209}_{83}Bi(p, 2n)\,\mathbf{^{208}_{84}Po} \xrightarrow[2.90\,a]{\alpha} {}^{204}_{82}Pb; \quad {}^{209}_{83}Bi(p, n)\,\mathbf{^{209}_{84}Po} \xrightarrow[102\,a]{\alpha} {}^{205}_{82}Pb; \quad {}^{209}_{83}Bi(n, \gamma)\,\mathbf{^{210}_{84}Po} \xrightarrow[138.38\,d]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb\,.$$

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Selen (vgl. Tafel III). Wie Schwefel kommt auch das Selen in mehreren *kristallinen* (*roten*, *grauen*, *schwarzen*), *polymorphen* und *allotropen* Modifikationen sowie in *amorphen* und *glasigen* Formen vor (vgl. Schema). Wegen der *kleinen Umwandlungsgeschwindigkeiten* sind die instabilen Modifikationen neben dem – im gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt von Se_{grau} (220.5 °C) unter Atmosphärendruck – allein *stabilen grauen Selen* bei Normalbedingungen *metastabil*.



Festes Selen (vgl. Tab. 69, S. 621). Aus den CS_2-Lösungen des amorphen roten, durch Reaktion von H_2SeO_3 mit SO_2 (s. o.) oder des glasigen schwarzen, durch Abschrecken von Se-Schmelzen (s. u.) gebildeten Selens *kristallisieren* beim langsamen bzw. sehr langsamen Eindunsten *monoklines* α- und *β*- bzw. nur α-*Selen* aus. Beide, als **„rotes Selen“** bezeichnete Formen bestehen ebenso wie das nach $C_5H_{10}NSeSeSeNC_5H_{10} + 2CS_2 \rightarrow 3/8\,Se_8 + (C_5H_{10}NCS_2)_2Se$ ($C_5H_{10}N$ = Piperidyl) gebildete *rote monokline γ-Selen* aus gewellten Se_8-Ringen (*Kronenform*; vgl. S_8) und *leiten* den elektrischen Strom *nicht* („*nichtmetallisches*“ Selen). Die thermodynamische Stabilität der – nicht ineinander umwandelbaren – roten, CS_2-*löslichen* Formen wächst in der Reihe γ-Se < *β*-Se < α-Se. Durch *Druckeinwirkung* oder in Anwesenheit von *Kata-*

lysatoren (geringe Mengen Alkalimetalle, Amine) oder beim Erhitzen auf über 120 °C wandeln sich die monoklinen Modifikationen mehr oder weniger rasch in *Kristalle* des thermodynamisch stabilen, CS_2-*unlöslichen*, *hexagonalen Selens* (**„graues Selen“**) um: $Se_{rot} \rightarrow Se_{grau} + 3\,kJ$ (E_a ca. 115 kJ/mol Se-Atome). Es enthält lange, spiralig um parallele Achsen des Kristallgitters angeordnete Se_∞-Ketten mit kovalent zweibindigem Selen. Die chiralen Spiralen haben innerhalb eines Kristalls alle den gleichen Drehsinn und weisen 3 Se-Atome pro Windung der Helix auf; jeweils 4 Spiralen umgeben eine Se_∞-Kette (vgl. S_∞ und Te_∞). Gut ausgebildete *graue Selenkristalle leiten* als Halbmetall (vgl. S. 1421) den *elektrischen Strom* nur *sehr schlecht*. Kristalle, die in ihrem Inneren gestört sind, insbesondere solche, die noch Spuren von Halogenid enthalten, leiten den Strom wesentlich besser; auch beim Bestrahlen mit Licht erhöht sich die Leitfähigkeit von grauem, glasigem und amorphem Selen drastisch.

Flüssiges Selen. Bei raschem Erwärmen schmilzt rotes, kristallisiertes Selen bei ca. 155 °C, bevor es sich in das bei diesen Temperaturen noch feste und seinerseits bei 220.5 °C schmelzende graue Selen umwandelt. Die *Schmelzwärme* des roten Selens beträgt 3.24, die des grauen Selens 6.20 kJ/mol Se-Atome. Die in dicker Schicht schwarze und in sehr dünner Schicht rotbraune Schmelze enthält Selen in Form von Ringen und langen Ketten unterschiedlicher Gliederzahl. Bei weiterer Erwärmung wird sie – anders als eine Schwefelschmelze (s. dort) – stetig dünnflüssiger (Verkleinerung der Ring- und Kettengliederzahl). Langsames Abkühlen führt zu grauem, rasches Abkühlen zu glasigem Selen (s. o.).

Gasförmiges Selen. Der Dampf über flüssigem Selen enthält bei nicht allzu hohen Temperaturen Se_n-Moleküle mit $n = 2$–10. Bei 175 °C besteht er im wesentlichen aus Se_5 (ca. 30 %), Se_6 (ca. 57 %), Se_7 (ca. 11 %) und Se_8 (ca. 2 %), beim Siedepunkt (684.8 °C) zusätzlich aus Se_3 und Se_2 (Abnahme des Gehalts an Se_5, Se_6, Se_7). Oberhalb 700 °C wird Selendampf zunehmend *diatomar* (gelb?, paramagnetisch), oberhalb 2000 °C zunehmend *monoatomar*. Die Verdampfungswärme des flüssigen Selens beträgt unter Normalbedingungen 90 kJ/mol Se-Atome. Langsame Kondensation des Dampfes führt zu grauem, rasche Kondensation zu rotamorphem Selen (s. o.).

Tellur (vgl. Tafel III). Festes Tellur fällt aus stark sauren Lösungen von H_2TeO_3 nach Reduktion mit SO_2 in Form eines *braunen* Pulvers aus (**„amorphes Tellur“**). Nach dem Schmelzen ist es *silberweiß* und *metallglänzend* (**„kristallines Tellur“**; **„graues Tellur“**; Smp./Sdp. 449.5/1390 °C; vgl. Tab. 69 auf S. 621). Dem *gelben* Schwefel und *roten* Selen entsprechende Formen des festen Tellurs konnten bisher noch nicht in Substanz isoliert werden (vgl. Tab. 69). Graues Tellur ist nur von geringer Härte, lässt sich leicht pulvern und ist unlöslich in allen Medien, mit denen es nicht reagiert. Den elektrischen Strom leitet das Halbmetall (S. 1421) nur schlecht, aber besser als Selen (*elektrische Leitfähigkeit* für Se/Te/Po = 0.1/1/$0.2 \times 10^5\,\Omega$cm, Bandlücken (S. 1422) = 178/32/0 kJ/mol). Die *Leitfähigkeit* von Te wächst etwas beim Belichten, aber weit weniger als beim Selen. Hexagonales („*metallisches*“) Tellur baut sich wie hexagonales („metallisches“) Selen aus gewinkelten, spiralig um parallele Achsen des Kristallgitters angeordneten Ketten mit kovalent zweibindigem Tellur auf (vgl. Tab. 69, S. 621). Das graue Tellur verwandelt sich oberhalb 40 kbar in eine **Hochdruckmodifikation** unbekannter Struktur, oberhalb 70 kbar in eine mit β-Po *isostrukturelle* Form (Koordinatenzahl 6 der Te- bzw. Po-Atome; vgl. Schwefel). Die in der *roten* Schmelze neben polymeren Kettenmolekülen zu vermutenden *Ringmoleküle* brechen thermisch so leicht und häufig auf, dass beim Abkühlen gleich die *Kettenmoleküle* des Te_∞ entstehen. Der *goldgelbe* Dampf (diamagnetisch) hat eine der Formel Te_2 entsprechende Dampfdichte. Oberhalb 2000 °C erfolgt beträchtlicher Zerfall in Te-Atome.

Polonium (vgl. Tafel III). Silbrig metallisch-glänzendes Polonium (Smp. 254 °C, Sdp. 962 °C; Dichte = 9.20 g/cm^3; *farbloser*, diamagnetischer Po_2-haltiger Dampf) kristallisiert bei Raumtemperatur kubisch (α-Po, stabil bis ca. 36 °C), bei höherer Temperatur rhomboedrisch (β-Po). Die kubische Form bildet ein einfaches Würfelgitter, bei dem nur die Würfelecken mit Atomen besetzt sind, eine Struktur, die sonst außerordentlich selten auftritt (bisher nur noch bei Hochdruckformen von Phosphor (s. dort) und Antimon (s. dort) bekannt). Sie leitet sich von der des Selens und Tellurs dadurch ab, dass die Abstände der Atome in den Ketten und zu den Nachbaratomen der je vier benachbarten Ketten gleich groß sind (3.359 Å) und dass der Bindungswinkel 90° beträgt (bei Selen 2.374 und 3.426 Å, Bindungswinkel 103°; bei Tellur 2.835 und 3.495 Å, Bindungswinkel 103°). Dementsprechend ist im Gitter des metallischen Poloniums jedes Po-Atom regulär-oktaedrisch von 6 anderen Po-Atomen umgeben, während bei den metallischen Formen von Selen und Tellur stark verzerrt-oktaedrische Koordination vorliegt (s. o.). Bzgl. β-Po vgl. Tab. 69.

3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Selen und **Tellur** sind in ihren chemischen Eigenschaften dem *Schwefel sehr ähnlich* und verbinden sich wie dieser sowohl mit elektronegativen Elementen (Verbrennung mit blauer Flamme) als auch elektropositiven Metallen (z. B. Bildung von Alkalimetallseleniden, -telluriden). Allerdings wird Se schwerer

zur *sechswertigen* Stufe oxidiert als S und Te (z. B. geht Se beim Erwärmen mit konz. HNO_3 in Selenige Säure über, während S und Te hierbei Schwefel- und Tellursäure ergeben; vgl. Potentialdiagramme auf S. 639). Selen und Tellur bilden wie Schwefel **Komplexe**[64] mit den als Lewis-Säure-Base wirkenden Se_2- bzw. Te_2-Teilchen (z. B. $Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}Se_2)$, $[Fe_2(CO)_6(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}Se_2)$, $Ni(ppp)(\eta^2\text{-}Te_2)$ mit ppp = $Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$) oder anderen Se- und Te-Modifikationen (z. B. Cp_2TeSe_5, $W(CO)_4(\eta^3\text{-}cyclo\text{-}Te_3)^{2+}$, $[Cr(CO)_5]_4(\mu\text{-}cyclo\text{-}Te_4)$).

Polonium *ähnelt* in seinen chemischen Eigenschaften seinem leichteren Homologen *Tellur* sowie seinem linken Periodennachbarn *Bismut*. In Säuren wie HCl, HNO_3, H_2SO_4 löst sich Po unter Bildung des *rosaroten* Po^{2+}-Kations ($Po + 2H^+ \rightarrow Po^{2+} + H_2$), was auf einen – verglichen mit den leichteren Homologen – *erhöhten Metallcharakter* weist (Sauerstoff, Schwefel, Selen reagieren nicht mit Salzsäure, Tellur nur in Anwesenheit von Sauerstoff). Aus Polonium(II)-Lösungen kann mit H_2S *schwarzes* PoS ausgefällt werden (Löslichkeitsprodukt ca. 5×10^{-29}). Wässerige Po^{2+}-Lösungen verwandeln sich langsam in *gelbe Polonium(IV)*-haltige Lösungen, da Po^{2+} von den radiochemisch im Zuge des α-Zerfalls von Po aus H_2O gebildeten Produkten oxidiert wird. *Polonium(VI)*-haltige Lösungen bilden sich weniger leicht als Tellur(VI)-haltige. Von elektropositiven Metallen wird Po wie seine leichteren Homologen in *Polonium(-II)-Verbindungen* (Alkali-, Erdalkalimetallpolonide) übergeführt.

Verwendung. Selen (Jahresweltproduktion: Kilotonnenmaßstab) dient zur Herstellung von *Gleichrichtern*[65], *Photoelementen*[66] und *Photorezeptoren*[67], in der Metallindustrie als *Legierungsbestandteil* (≈ 0.25 %) von Automatenstählen und Kupferlegierungen (um sie maschinell besser bearbeitbar zu machen), in der chemischen Industrie als licht- und hitzebeständiger *roter Pigmentfarbstoff* und in der Glas- und Keramikindustrie als *Entfärbungsmittel* (bis 150 g Se/t Glas) und *Färbungsmittel* (zartrosa Töne: 1–2 kg/t Glas; rubinrote Töne bei Cd(S, Se)-Zusatz). Selenhaltige pharmazeutische Präparate werden gegen Hauterkrankungen eingesetzt. Wichtige Chemikalien: Fe/Se, Cd(S, Se), SeO_2, Na_2SeO_3, Na_2SeO_4, $SeOCl_2$, $(Et_2NCS_2)_4Se$ (zur Verarbeitung von natürlichem und künstlichem Kautschuk). – **Tellur** (Weltjahresproduktion einige hundert Tonnen) dient u. a. als *Legierungsbestandteil* (< 1 % Te) von Automatenstählen und Kupferlegierungen (um sie maschinell besser bearbeitbar zu machen) sowie von Bleilegierungen und des Zinns (um deren mechanische Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit zu verbessern). *Ferrotellur* (50–80 % Te) wird als Stabilisator in der Eisengießerei verwendet. Wichtige Te-Che-

---

[64] **Literatur.** J. W. Kolis: „*Coordination Chemistry of Polychalkogen Anions and Transition Metal Carbonyls*", Coord. Chem. Rev. **105** (1990) 195–219; F. J. Berry: „*Selenium and Tellurium Ligands*", Comprehensive Coord. Chem **2** (1987) 661–674; C. L. Roof, J. W. Kolis: „*New Developments in the Coordination Chemistry of Inorganic Selenide and Telluride Ligands*", Chem. Rev. **93** (1993) 1037–1080.

[65] **Selen-Gleichrichter** bestehen aus einer vernickelten Eisenplatte, auf der eine dünne Schicht halogenhaltigen Selens (0.05 bis 0.1 mm Dicke) aufgebracht ist. Auf diese Selenschicht wird dann als Gegen- oder Deckelektrode eine Schicht aus einer cadmiumhaltigen Legierung aufgetragen. Die Grenzfläche Selen-Cadmium („*Sperrschicht*") hat die Eigenschaft, einen hohen zusätzlichen Widerstand zu besitzen, wenn die cadmiumhaltige Elektrode *Anode* ist. Der Stromdurchgang ist dann gesperrt. Bei *umgekehrter* Polung (Cadmiumelektrode = *Kathode*) verschwindet der zusätzliche Widerstand fast völlig, sodass der Gleichrichter unter diesen Bedingungen den Stromdurchgang gestattet. Jede Gleichrichterscheibe kann in der Sperr-Richtung Spannungen bis zu 35 V aushalten. In einen *Wechselstromkreis* geschaltet, erlaubt der Gleichrichter den Stromdurchgang nur in *einer* Richtung, macht also aus Wechselstrom pulsierenden *Gleichstrom*.

[66] **Selen-Photozellen.** Dampft man auf die Selen-Eisen-Schicht einen *sehr dünnen* Cadmiumbelag auf, sodass derselbe *lichtdurchlässig* ist, so beobachtet man, dass sich bei *Bestrahlung* (photoelektrische Lockerung der Elektronen im Kristallgitter des Selens) die *Cadmium*elektrode *positiv* und die *Eisen*elektrode *negativ* auflädt. Eine solche Anordnung wirkt wie ein stromlieferndes galvanisches Element und wird *Selen-Photoelement* genannt. Es lässt sich zur Konstruktion von Geräten wie photographischen Belichtungsmessern benutzen, die unabhängig von äußeren Stromquellen betätigt werden sollen.

[67] **Xerox-Kopierer.** Das auf C. F. Carlson (1942) zurückgehende, heute weltweit genutzte Verfahren der „*Xerographie*" („*Elektrophotographie*", „*elektrostatisches Kopieren*"; von xerox (griech.) = trocknen und graphein (griech.) = schreiben) bedient sich folgender Arbeitsschritte: (i) *Elektrostatische Aufladung* (positiv) eines dünnen, auf einem geerdeten Aluminiumträger im Vakuum aufgedampften Films aus amorphem Selen („*Photorezeptor*", ca. 50 μm) durch eine Koronarentladung (Elektrodenspannung 5000–10 000 V). (ii) Herstellung eines spiegelverkehrten *latenten elektrostatischen Abbilds* der zu kopierenden Vorlage durch deren Projektion auf den Selenfilm mit weißem oder grünem Licht (an den beleuchteten Stellen verschwindet die positive Ladung durch Elektronenzufluss, an den nicht beleuchteten Stellen (Schrift u. ä.) wegen des hohen Se-Dunkelwiderstands nicht). (iii) *Entwicklung* (*Sichtbarmachung*) *des latenten Bildes* durch Aufbringen eines elektrostatisch aufgeladenen Pulvergemischs aus schwarzen Rußpartikeln (10 μm) oder anderen – auch farbigen – „*Tonern*" auf dem Trägermaterial (z. B. Eisenfeile, Glasperlen). (iv) *Umkopieren* des seitenverkehrten Rußabbildes auf dem amorphen Selen durch „Absaugen" mit einem elektrostatisch aufgeladenen, zuvor über die Selenschicht geschobenen Papiers. (v) *Druckfixierung* durch „*Einschmelzen*" des Rußabbildes auf dem Kopierpapier (Infrarotbeleuchtung). Nach mechanischer oder elektrostatischer Entfernung verbliebenen Toners auf der Se-Schicht und Löschen des latenten Bildes durch gleichmäßige Bestrahlung des Selens ist der Photorezeptor für den nächsten Arbeitscyclus bereit. Statt amorphen Selens verwendet man in der Elektrophotographie auch Zinkoxid in Verbindung mit spektralen Sensibilisatoren als photoleitende Schicht.

mikalien: Fe/Te, TeO_2, Na_2TeO_4, $(Et_2NCS_2)_4Te$ (s. Selen). – **Polonium** dient als α-Strahler (z. B. in der Strahlenchemie, Radiobiologie, Aktivierungsanalyse, für elektrostatische Hochspannungsgeräte, Sonden zur Grenzflächenpotentialmessung), als *Wärmequelle* (z. B. in Satelliten, in Thermobatterien) und als *Neutronenquelle* in Verbindung mit Beryllium-Targets. Für Batterien und in Neutronenquellen nutzt man die recht stabilen *Seltenerdpolonide*.

3.1.5 Selen-, Tellur-, Polonium-Allotrope[61]

Darstellung, Strukturen. In Tab. 69 sind einige physikalische und strukturelle Kenndaten der *allotropen Modifikationen* des Selens, Tellurs und Poloniums zusammen mit vergleichbaren Sauerstoff- und Schwefelmodifikationen wiedergegeben. ***Cyclo*-Hexaselen Se_6** (Sesselform) lässt sich aus Extrakten von rotamorphem Se mit CS_2, ***cyclo*-Heptaselen Se_7** (Sesselform) aus solchen von glasigem Se mit CS_2 auskristallisieren und durch Kristallauslese von ebenfalls extrahiertem ***cyclo*-Octaselen Se_8** (Kronenform) abtrennen. Darüber hinaus entsteht Se_6 neben Se_8 durch Reaktion von Se_2Cl_2 in CS_2 mit einer wässrigen KI-Lösung und Se_7 durch Reaktion von Cp_2TeSe_5 mit Se_2Cl_2 (vgl. S_6-, S_7-, S_8-Gewinnung und Strukturen). Eingebettet als Gäste enthalten des Weiteren $[(NH_4)_2MoS_{11.7}Se_{1.3}]_2[Se_{12}]$ und $[Cs_3Te_6][Te_8]$ ***cyclo*-Dodecaselen Se_{12}** (D_{2d}-Symmetrie wie S_{12}) sowie ***cyclo*-Octatellur Te_8** (Kronenform). In ihren stabilsten allotropen Modifikationen bilden Se und Te *eindimensional* unendliche Spiralketten (s.oben): ***catena*-Polyselen $^1_\infty$[Se]** und **-Polytellur $^1_\infty$[Te]**. *Zweidimensional* unendliche Tellurschichten **$^2_\infty$[Te]** liegen dem Intercalat $[Te_4 \cdot I_2]_\infty$ zugrunde, das durch langsames Auskristallisieren der hydrothermal in wässeriger 67%iger HI-Lösung aus Te/GeTe bei 170°C entstehenden Produkte gewinnbar ist (abwechselnd Schichten aus zweidimensional über Flächen verknüpften Te_8-Würfeln und aus nebeneinander gepackten I_2-Molekülen, vgl. S. 441). Bezüglich der Hochdruckform **$^3_\infty$[Te]** (β-Po-Struktur) und den Normaldruckformen α- und β-**$^3_\infty$[Po]** mit d*reidimensional* unendlichen Raumstrukturen vgl. weiter oben und Tab. 69. Die Atomabstände (Tab. 69) entsprechen in den betreffenden Modifikationen *Einfachbindungen*, in den in der Gasphase

Tab. 69 Einige Eigenschaften und Strukturparameter allotroper Modifikationen Y_n des Selens, Tellurs und Poloniums (zum Vergleich O_2, S_8, S_∞; Y = O, S, Se, Te, Po).

Y_n	Farbe	Kristallsystem (Y_n-Symmetrie)		Smp. [°C][a] (Stabilität[b])	Dichte [g/cm³]	d_{YY}[c] [Å]	∢ YYY[c] [°]	∢ YYYY [°]
O_2	*farblos*[d]		($D_{\infty h}$)	218.8 (∞)	–	1.207	–	–
S_2	*violett*[d]		($D_{\infty h}$)	–	2.06	1.887	–	–
α-S_8	*hellgelb*	orthorhomb.	(D_{4d})	120 (∞)	2.01	2.07	1.08	98.5
S_∞	*gelb*	monoklin		ca. 120 (∞)	–	2.166	106	85
Se_2	*gelb*?[d]	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	ca. 120 (d)	4.71	2.356	101.1	76.2
Se_6	*dunkelrot*	rhomboedrisch	(D_{3d})	– (d)	4.6	2.35[e]	104[e]	[e]
Se_7	*dunkelrot*	orthorhomb.	(C_s)	ca. 155 (∞)	4.400[f]	2.336	105.7	101.3
α-Se_8	*dunkelrot*	monoklin	(D_{4d})	–	–	2.33[g]	104[g]	≈ 90
Se_{12}	[g]	[g]	(D_{3d})	220.5 (∞)				
Se_∞ ($^1_\infty$Se)	*grauschwarz*	hexagonal		–	4.802	2.374	103.1	100.7
Te_2	*goldgelb*[d]	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	–	–	2.557	–	–
Te_8	[h]	[h]	($D_{\infty h}$)	–	–	2.80	100.0	106.8
Te_∞ ($^1_\infty$Te)	*grauschwarz*	hexagonal		419.5 (∞)	6.25	2.835	103.2	ca. 100
($^2_\infty$Te)	*schwarz-metall.*	[i]		–	–	[i]	90	[i,k]
($^3_\infty$Te)	[k]	rhomboedrisch		[k]	[k]	3.00[k]	[k]	[k]
Po_2	*farblos*[d]	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	–	–	?	–	–
α-Po_∞[l]	*silberig*	kubisch		254 (∞)	9.20	3.359	90	[l]

a) Bei zersetzlichen Formen durch rasches Aufheizen bestimmt; Smp. von Y_∞ = Depolymerisationstemp.; Sdp. der aus Y_n bestehenden Schmelzen: 444.6°C (Y = S), 684.4°C (Se), 449.5°C (Te), 254°C (Po). – **b)** Zeitdauer, während der die Modifikation bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar ist (d = Tage, ∝ = sehr lange). – **c)** Mittelwerte. – **d)** Gasphase. – **e)** Wegen schlechter Kristallqualität bisher keine experimentell bestimmten Strukturparameter; nach Rechnung ist **Se_7** wie **S_7** strukturiert (s. dort): Sesselform mit einer näherungsweise planaren SeSe-SeSe-Einheit und langer zentraler Se-Se-Bindung (2.49 Å). – **f)** 4.352 (β-Se_8), 4.33 g/cm³ (γ-Se_8). – **g)** Se_{12} nicht isoliert, aber als Gast in $[(NH_4)_2MoS_{11.7}Se_{1.3}]_2[Se_{12}]$ nachgewiesen: Abstände SeSe näherungsweise gleich, Winkel SeSeSe abwechselnd 105.1 und 102.9°C. – **h)** Se_8 nicht isoliert, aber Gast in $[Cs_3Te_6][Te_8]_2$. – **i)** Als Intercalat $[Te_4 \cdot I_2]_\infty$; kubisch-primitive Tellur-Doppelschicht mit Te-Te-Abständen 2.713 (1×) und 3.323 Å (4×), Winkel TeTeTeTe = 0, 90, 180°. – **k)** Hochdruckmodifikation, existiert oberhalb 70 kbar; isostrukturell mit β-Po. – **l)** β-Po, rhomboedrisch, existiert oberhalb 36°C; entspricht α-Po, gestaucht in Richtung einer Raumdiagonalen der Po_8-Würfel (führt zu 6 näheren und 8 ferneren Atomnachbarn).

bei hohen Temperaturen existierenden, teils para-, teils diamagnetischen **Dichalkogenen** Y_2 *Doppelbindungen* (gef. für $O_2/S_2/Se_2/Te_2$ 1.21/1.89/2.15/2.59 Å; den kurzen Abständen entsprechen hohe Dissoziationsenergien von 498 (O_2), 425 (S_2), 323 (Se_2), 260 (Te_2) 186 kJ/mol (Po_2)). In der Reihe S_8, Se_8, Te_8 nehmen gemäß Tab. 69 die *Bindungswinkel* YYY ab, *die Diederwinkel* zu, was einer Abflachung der Kronenform entspricht.

Eigenschaften. Beständigkeit. *Zur Bildung der gasförmigen Moleküle* Se_n aus Se_∞ werden 21.2. (Se_8), 21.9 (Se_7), 23.1 (Se_6), 29.7 (Se_5), 69.3 (Se_2) kJ/mol Se-Atome benötigt, sodass also Se_8 unter den metastabilen Se-Modifikationen thermodynamisch am instabilsten ist (vgl. Schwefelmodifikationen, unter denen S_8 am stabilsten ist). In CS_2-*Lösung* liegen Se_8, Se_7 und Se_6 bei Raumtemperatur nebeneinander im *Gleichgewicht* vor (Hauptkomponente Se_8), wobei die Gleichgewichtseinstellung vergleichsweise rasch (in Stunden) erfolgt (bzgl. der *Umwandlungsmechanismen* vgl. Schwefel, S. 554). Die Dichte der Modifikationen nimmt erwartungsgemäß mit wachsender Ordnungszahl des Chalkogens zu und beträgt für Schwefel/Selen/Tellur/Polonium rund 2.0/4.5/6.3/9.2 g/cm³. Der Schmelzpunkt von Modifikationen eines bestimmten Chalkogens wächst mit der Anzahl und der Ordnungszahl der Chalkogenatome (z. B. $S_6/S_8/S_{12} = 100/120/148\,^\circ C$; $Se_6/Se_8 = 120/155\,^\circ C$). Allerdings kann er mit abnehmender Molekülsymmetrie so stark sinken, dass eine Molekülvergrößerung mit einer Smp.-Abnahme verbunden ist (z. B. $S_6/S_7 = 100/39\,^\circ C$; S_5 sollte hiernach flüssig sein). Die Schmelzpunkte der polymeren Chalkogene durchlaufen ein Maximum bei Te_∞ (Tab. 69). Tatsächlich hängen sie als „*Depolymerisationspunkte*" für die Spaltung von Y_∞ in kleinere Moleküle Y_n von der mittleren Atomzahl *n* (nimmt möglicherweise in Richtung S → Po ab) und der Ordnungszahl von Y (nimmt in Richtung S → Po zu) zusammen.

3.1.6 Selen-, Tellur-, Polonium-Ionen. Chalkogenide[68]

Chalkogen-Kationen

Darstellung. In Anwesenheit geeigneter Anionen ließen sich bisher folgende Kationen des *Sauerstoffs* (Oxidationsstufe + 0.5; vgl. S. 507), *Schwefels* (Oxidationsstufen ca. + 0.1 bis + 0.5; vgl. S. 554), *Selens* (Oxidationsstufen ca. + 0.1 bis + 0.5; s. u.), *Tellurs* (Oxidationsstufen + 0.2 bis + 0.66; s. u.) und *Poloniums* (Oxidationsstufe + 2; noch wenig eingehend untersucht; S. 643) gewinnen (vgl. hierzu Halogen-Kationen, S. 443):

$$O_2^+;\quad S_4^{2+}\ S_8^{2+}\ S_{19}^{2+};\quad Se_4^{2+}\ Se_8^{2+}\ Se_{10}^{2+}\ Se_{17}^{2+};$$
$$Te_4^{2+}\ Te_6^{2+}\ Te_6^{4+}\ Te_7^{2+}\ Te_8^{2+}\ Te_8^{4+}\ Te_{10}^{2+};\quad Po^{2+}.$$

Nachfolgend sei auf die Se- und Te-Kationen näher eingegangen. Ihre Darstellung kann durch *Oxidation* der Chalkogene sowohl in *Lösung* als auch in der *Fest-/Gasphase* im Zuge von „*Transportreaktionen*" (vgl. S. 1409) erfolgen. So bilden sich in *flüssigem Schwefeldioxid* SO_2 in Anwesenheit von AsF_5 oder SbF_5 das **Deca-**, **Octa-** sowie **Tetraselen-Dikation** bzw. das **Hexatellur-Tetrakation** sowie **Tetratellur-Dikation:**

$$\tfrac{10}{8}Se_8 \xrightarrow[-AsF_3]{+3AsF_5} Se_{10}^{2+}[AsF_6^-]_2; \qquad \text{rotbraun}$$

$$Se_8 \xrightarrow[-SbF_3]{+5SbF_5} Se_8^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2; \qquad \text{grün}$$

$$\tfrac{1}{2}Se_8 \xrightarrow[-AsF_3]{+3AsF_5} Se_4^{2+}[AsF_6^-]_2; \qquad \text{gelb}$$

$$4\,Te \xrightarrow[-AsF_3]{+3AsF_5} Te_4^{2+}[AsF_6^-]_2; \qquad \text{rot}$$

$$6\,Te \xrightarrow[-2AsF_3]{+6AsF_5} Te_6^{4+}[AsF_6]_4. \qquad \text{orangegelb}$$

Auch andere Oxidationsmittel wie z. B. Peroxodisulfuryldifluorid $S_2O_6F_2$ in *Fluoroschwefelsäure* HSO_3F oder *Schwefeltrioxid* SO_3 in *Schwefelsäure* H_2SO_4 führen Se oder Te in Kationen über ($S_2O_6F_2$ oder SO_3 wirken auch ohne Lösungsmittel). Darüber hinaus entstehen die Kationen durch Komproportionierung

[68] **Literatur**. M. A. Ansari, J. A. Ibers: „*Soluble Selenides and Tellurides*", Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 223–266; J. Beck: „*Rings, cages, chains – the rich structural chemistry of the polycations of the chalcogens*", Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 55–70; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom: „*Recent advances in the understanding of the syntheses, structures, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of Groups 16 and 17*", Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 397–481; W. S. Sheldrick, M. Wachhold: „*Solventothermal Synthesis of Solid-State Chalcogenidometalates*", Angew. Chem. **109** (1997) 214–234; Int. Ed. **36** (1997) 206; M. G. Kanatzidis: „*Von cyclo-Te_8 zu Te_x^{n-}-Schichten: Sind nicht klassische Polytelluride klassischer als wir dachten?*" Angew. Chem. **107** (1995) 2281–2283; Int. Ed. **34** (1995) 2109; D. M. Smith, J. A. Ibers: „*Syntheses and solid state structural chemistry of polytellurid anions*", Coord. Chem. Rev. **200** (2000) 187–206; P. Böttcher: „*Tellurreiche Telluride*", Angew. Chem. **100** (1988) 781–794; Int. Ed. **27** (1988) 759.

oder Disproportionierung von Se, Te in $AlCl_3$-haltigen SO_2-Lösungen (z. B. Se/$SeCl_4$ oder Se_2Cl_2 → u. a. Se_8^{2+} $[AlCl_4^-]_2$). Die Tendenz des Selens und Tellurs zur Kationenbildung ist insgesamt größer als die des elektronegativeren Schwefels, die Acidität der Se- und Te-Kationen kleiner als die der S-Kationen. Demzufolge bilden sich bereits in *konzentrierter Schwefelsäure* bei leicht erhöhten Temperaturen stabile Se_8^{2+}- und Te_4^{2+}-Lösungen:

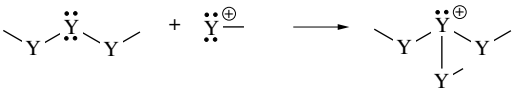
$$Se_8(4Te) + 3H_2SO_4 \rightarrow Se_8^{2+}(Te_4^{2+}) + 2HSO_4^- + SO_2 + 2H_2O.$$

(S_8 wird von H_2SO_4 nicht oxidiert; auch sind S-Kationen in H_2SO_4 und selbst in HSO_3F nicht stabil). Man nützt die Reaktion von Se und Te mit konz. H_2SO_4 zum qualitativen Nachweis der Chalkogene (Bildung einer *grünen* bzw. *roten* Lösung).

Das **Heptaselen-**, **Hexatellur-**, **Heptatellur-**, **Octatellur-**, sowie **Decatellur-Dikation** bzw. das **Octatellur-Tetrakation** gewinnt man *ohne Lösungsmittel* durch Reaktion von Selen bzw. Tellur u. a. mit Oxidationsmitteln wie $VOCl_3$, $NbOX_3$, WCl_6, WBr_5, WOX_4 (X = Cl, Br) in Ampullen bei 100–300 °C, wobei sich Salze der betreffenden Kationen an kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes als Kristalle abscheiden, z. B.:

$$17Se \xrightarrow{(WCl_6)} Se_{17}^{2+}[WCl_6^-]_2; \qquad 8Te \xrightarrow{(VOCl_3)} Te_8^{4+}[VOCl_4^{2-}]_2; \qquad 8Te \xrightarrow{(WOCl_4)} Te_8^{2+}[WOCl_4^-]_2.$$

Strukturen. Im $\mathbf{Se_{17}^{2+}}$-Kation (Gegenionen $NbCl_6^-$, $TaBr_6^-$, WCl_6^-) sind zwei gewellte Se_7-Ringe in Sesselkonformation über eine gewinkelte Se_3-Kette miteinander verbunden: Se_7-Se-Se-Se-Se_7^{2+}. Die beiden dreibindigen Se-Atome (Verknüpfungsstellen von Se-Ring und -Kette) tragen die positiven Ladungen und bilden zusammen mit den Selennachbarn eine Pyramide:



Das Kation $\mathbf{Se_{10}^{2+}}$ (Gegenionen AsF_6^-, SbF_6^-, SO_3F^-, $AlCl_4^-$) hat eine Käfigstruktur (Fig. 159a). Sein Bau lässt sich einerseits ausgehend von einem Se_6-Ring in Bootkonformation mit einem Se_4-Henkel, andererseits ausgehend von einem Se_8-Ring in Se_8^{2+}-Konformation mit einer Se_2-Brücke beschreiben (es existiert auch $Te_2Se_8^{2+}$, in welchem die beiden dreibindigen Se- durch Te-Atome ersetzt sind). Das Kation $\mathbf{Se_8^{2+}}$ (Gegenionen AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$, $AlCl_4^-$; Se_8-Ring mit schwacher transanularer Bindung von 2.84 Å; Fig. 159b) und das Kation $\mathbf{Se_4^{2+}}$ (Gegenionen u. a. AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$, AlX_4^-, SO_3F^-, $HS_2O_7^-$; planar-quadratischer 6π-Aromat; SeSe-Abstand mit 2.283 Å im Doppelbindungsbereich; vgl. Fig. 159e) sind analog den Kationen S_8^{2+} und S_4^{2+} strukturiert).

Anders als Se_{10}^{2+} ist $\mathbf{Te_{10}^{2+}}$ (in $Te_4^{2+}Te_{10}^{2+}[Bi_2Cl_8^{2-}]_2$) wie auch Te_7^{2+} (Gegenionen $NbOCl_4^-/Cl^-$, $NbOBr_4^-/Br^-$, $WOCl_4^-/Cl^-$, $WOBr_4^-/Br^-$) *polymer*. Und zwar liegen *planare* Te_{10}^{2+}- bzw. Te_7^{2+}-Einheiten aus drei bzw. zwei über gemeinsame Ecken verknüpften Te_4-Ringen vor (Fig. 159f,g), die zu gefalteten Bändern verknüpft sind (die Kationen enthalten – formal gesehen – quadratisch-planare Anionen $>:Te:<^{2-}$ und pyramidale Kationen $-:Te<^{+}$). In einer zweiten aufgefundenen polymeren Te_7^{2+}-Struktur (Gegenion

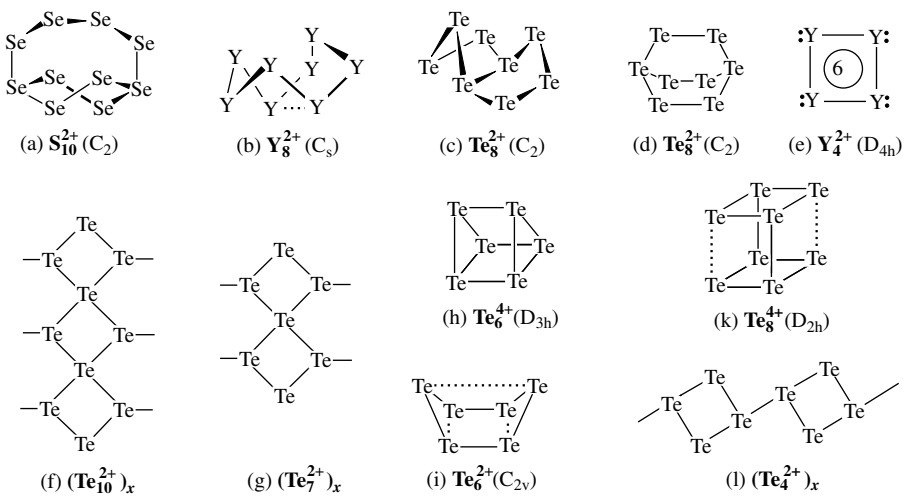


Fig. 159 Strukturen einiger Se- und Te-Kationen (Y = S, Se, Te).

AsF_6^-) sind sesselförmige Se_6-Ringe über Te-Atome miteinander zu einer Kette verknüpft: —Te—Te_6—Te—Te_6— (vgl. Se_{17}^{2+}). Das Kation $\mathbf{Te_8^{2+}}$ ist teils (Gegenion $ReCl_6^{2-}$) wie S_8^{2+} und Se_8^{2+} strukturiert (vgl. Fig. 159b; kondensierte Se_5-Ringe in Sesselform; transannulare Bindungen in S_8^{2+}/Se_8^{2+}/Te_8^{2+} 2.85/2.84/3.15 Å), teils liegen Te_8^{2+}-Kationen mit kondensierten twistartigen Te_5-Ringen oder gewellten Te_6-Ringen vor (z. B. in $Te_8^{2+}[WCl_6^-]_2$ oder $Te_6^{2+}Te_8^{2+}[WCl_6^-\cdot{}_4)_x$; vgl. Fig. 159c oder d). Im Kation $\mathbf{Te_6^{4+}}$ (Gegenion AsF_6^-) nehmen die Te-Atome die Ecken eines trigonalen Prismas ein (Fig. 159h; Abstände innerhalb/zwischen den Te_3-Ringen ca. 2.67/3.10 Å). Die Struktur lässt sich im Sinne des MO-Modells ausgehend vom ringförmigen Te_3^{2+}-Kation (vier π-Eletronen) ableiten, das ein bindendes, mit einem Elektronenpaar besetztes π-MO und zwei energieentartete, mit jeweils einem Elektron gleichen Spins besetzte π^*-MOs aufweist. Zwei derartige Ringe sind über π^*-Wechselbeziehungen (S. 360) zu einem Assoziat verknüpft. Die Zweielektronenreduktion von Te_6^{4+} führt zum Kation $\mathbf{Te_6^{2+}}$ (Gegenionen $AlCl_4^{-+}$, $NbOCl_4^-$, $WOCl_4^-$), in welchem drei der ursprünglichen neun TeTe-Bindungen auf 3.29/3.67 Å verlängert vorliegen (vgl. Fig. 159i); es existieren auch Kationen $Te_nY_{6-n}^{2+}$ mit Y = S, Se und n = 2.0 bis 3.5). Analog S_4^{2+} und Se_4^{2+} bildet das Kation $\mathbf{Te_4^{2+}}$ (Gegenionen AsF_6^-, SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$, $AlCl_4^-$ usw.) einen planar-quadratischen 6π-Aromaten (TeTe-Abstand mit 2.688 Å im Doppelbindungsbereich; es existieren auch Kationen $Te_nSe_{4-n}^{2+}$ mit n = 1 bis 4; Fig. 159e). In anderen Salzen liegt das Tetratellur-Dikation als *Dimeres* $\mathbf{Te_8^{4+}}$ (Gegenion $VOCl_4^{2-}$) vor, das einen Kubus mit zwei verlängerten Seiten bildet (Fig. 159k). *Polymeres* $\mathbf{[Te_4^{2+}]_n}$ findet sich in $Te_4^{2+}Te_{10}^{2+}[Bi_2Cl_8^{2-}]_2$, wobei Te_4-Ringe miteinander über TeTe-Bindungen zu Ketten verknüpft sind (Fig. 159l). In polymerem $\mathbf{[Te_6^{2+}]_x}$ (Gegenion $HfCl_6^{2-}$) sind Te_5-Ringe über Te-Atome miteinander zu einer Kette verknüpft: —Te—Te_5—Te—Te_5—, während in polymeren $\mathbf{[Te_8^{2+}]_x}$ (Gegenionen $U_2Br_{10}^{2-}$, $Bi_4Cl_{14}^{2-}$) Te_6-Ringe über —Te—Te-Gruppen zur Kette verbunden sind: —Te—Te—Te_6—Te—Te—Te_6—.

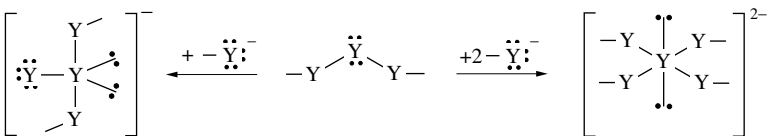
Chalkogen-Anionen. Chalkogenide[68]

Darstellung. In Anwesenheit geeigneter Kationen (Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphonium-Kationen usw.) ließen sich bisher folgende Anionen des *Sauerstoffs* (S. 508), *Schwefels* (S. 556), *Selens* (s. unten), *Tellurs* (s. unten; es fehlen noch Te_9^{2-}, Te_{10}^{2-}, Te_{11}^{2-}) und *Poloniums* (noch wenig eingehend untersucht, S. 625) gewinnen (vgl. Halogen-Anionen, S. 446).

O^{2-}, O_2^{2-}, O_2^-, O_3^-; S_n^{2-} (n = 1 bis groß), S_n^- (n = 2, 3, 4, 6);
Se_n^{2-} (n = 1–11), Se_n^- (n = 2, 3); Te_n^{2-} (n = 1–13), Te_n^- (n = 2, 6), Te_6^{3-}; Po^{2-}

Nachfolgend sei auf Selenide M_2Se_n und Telluride M_2Te_n (M z. B. Alkalimetall oder ½ Erdalkalimetall) näher eingegangen. Ihre Darstellung erfolgt u. a. aus den Metallen und Chalkogeniden *ohne Lösungsmittel* (Zusammenschmelzen) oder *in Solvenzien* (MeOH, NH_3 usw.), wobei in letzterem Fall gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur unter Druck gearbeitet wird („*solvothermische Synthese*"). Die Bildungstendenz von Oligoseleniden Se_n^{2-} aus Se^{2-} und Se_8 in *Wasser* ist geringer als die von Oligosufiden S_n^{2-} aus S^{2-} und S_8. Die Synthese von Se_n^{2-} – nicht aber von Te_n^{2-} – gelingt jedoch in *alkalischer* Lösung. Durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Selen oder Tellur in *flüssigem Ammoniak* oder von Selen auf Na_2Se in *Ethanol*, das $R_4N^+Cl^-$ enthält, entstehen *rote* bis *schwarzgrüne* Oligoselenide Se_n^{2-} (n = 2–7) bzw. *rote* bis *schwarzviolette* Oligotelluride Te_n^{2-} (n = 2–5). Verbindungsbeispiele sind etwa die Selenide $M_2^ISe_n$ (M^I = Alkalimetall), $[M^{II}(Krone)]Se_n$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba), $(R_4N)_2Se_n$, $(R_4P)_2Se_n$ (z. B. $(Ph_4P)_2Se_{11}$/$(Ph_3PNPPh_3)_2Se_{10}$) sowie entsprechende Telluride (hier auch Cs_2Te_{13}, Cs_3Te_{22}, Cs_4Te_{28}, s. u.). Die Selenide und Telluride sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Strukturen. Farbloses „*Monoselenid*" $\mathbf{Se^{2-}}$ liegt in M_2^ISe (M^I = Li, Na, K: „Li_2O-Struktur") und $M^{II}Se$ vor (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba: „NaCl-Struktur"; M^{II} = Be, Zn, Ca, Hg: „ZnS-Struktur"). Die Anionen $\mathbf{Se_2^{2-}}$ bis $\mathbf{Se_7^{2-}}$ sind kettenförmig-gewinkelt entsprechend grauem Selen gebaut. Offensichtlich existieren auch – mit S_2^-, S_3^-, S_4^- vergleichbare – Radikalanionen des Selens (z. B. rotes Se_2^- in Sodalith-Käfigen). Oligoselenide mit mehr als 7 Se-Atomen stabilisieren sich entsprechend einer gewissen – bei Schwefel nicht gegebenen und bei Tellur ausgeprägten – Tendenz zur Erhöhung der Koordinatenzahl des Chalkogens im Sinne nachfolgender Gleichung unter Bildung von „T-förmigen" bzw. „quadratisch-planaren" Se-Atomen („nicht-klassische Chalkogenide mit „hypervalenten" Chalkogenatomen):



Dem Dianion $\mathbf{Se_9^{2-}}$ des Selenids $[Sr(Krone)]_2Se_9$ liegt etwa ein Se_6-Ring mit einer Se_3-Seitenkette zugrunde (Fig. 160). Die Ionen $\mathbf{Se_{10}^{2-}}$ und $\mathbf{Se_{11}^{2-}}$ der Selenide $(Ph_3PNPPh_3)_2Se_{10}$ und $(Ph_4P)_2Se_{11}$ weisen andererseits

die in Fig. 160 veranschaulichten Strukturen mit zwei sesselkonformierten, über ein gemeinsames Atompaar bzw. Atom kondensierten Se_6-Ringe auf. Schließlich kommt dem Anion $\mathbf{Se_8^{2-}}$ des Selenids Cs_2Se_8 die doppelte Molekülformel $\mathbf{Se_{16}^{4-}}$ zu; es leitet sich vom bicyclischen Se_{11}^{2-}-Ion durch Ersatz eines Se_5^{2-}-Ringteils gegen zwei Se_5^{2-}-Ketten ab (Fig. 160).

„*Monotellurid*" $\mathbf{Te^{2-}}$ und „*Monopolonid*" $\mathbf{Po^{2-}}$ liegen in M_2^ITe, $M^{II}Te$ sowie M_2^IPo und $M^{II}Po$ vor (Kationen und Strukturen wie im Falle M_2^ISe, $M^{II}Se$, oben). Der Bau der *Di-*, *Tri-* und *Tetratelluride* $\mathbf{Te_2^{2-}}$, $\mathbf{Te_3^{2-}}$ und $\mathbf{Te_4^{2-}}$ entspricht Ausschnitten aus der Helix des grauen Tellurs (vgl. S_n^{2-}-Struktur, S. 556). Offensichtlich existieren auch mit S_n^- vergleichbare Radikalkationen Te_n^- (z. B. *blaues* Te_2^-: in Sodalith-Käfigen; Te_6^-: s.unten). Das *Pentatellurid* $\mathbf{Te_5^{2-}}$ liegt in $(Ph_3PNPPh_3)_2Te_5$ als monomere Kette vor und bildet in Rb_2Te_5 sowie Cs_2Te_5 gemäß Fig. 160 unterschiedlich konformierte Bänder aus sesselförmigen Te_6-Ringen (gemeinsame Te-Atome in 1- und 4-Stellung) mit quadratisch-planaren und gewinkelten Te-Atomen bzw. – anders gesehen – Bänder aus oxidativ miteinander verknüpften planar-quadratischen $TeTe_4^{6-}$-Baugruppen. Das planare, formal aus einer Addition von $2Te^{2-}$ an Te_3^{2-} hervorgehende $TeTe_4^{6-} = Te_5^{6-}$-Ion findet sich auch in Ga_2Te_5, K_2SnTe_5 und Rb_2SnTe_5 (Fig. 160). Unter den *Hexatelluriden* erinnert das ringförmige Radikalanion $\mathbf{Te_6^-}$ in $RbTe_6$ an das ebenfalls ringförmige Hexasulfid S_6^- (S. 556). Es ist gemäß Fig. 160 mit anderen Te_6^--Ionen über schwächere Bindungen zu einer gefalteten $[Te_6^-]_x$-Schicht verknüpft. Das $\mathbf{Te_6^{2-}}$-Ion ist in $Cs_4Te_{28} = [Cs_2Te_6]_2[Te_4]_2[Te_8]$ monomer (schwache Bindungen zu quadratisch-planaren Te_4; Te_8 fungiert als freier Gast) und in Li_2Te_6 polymer (Fig. 160). In letzterem Falle sind gewinkelte Te_5-Einheiten über Te-Atome verknüpft, die ihrerseits digonal vom Te-Atom der Te_5-Gruppen koordiniert werden (formal Addition von zwei Te_5^{2-} mit je einem Ende an Te). Das Hexatellurid $\mathbf{Te_6^{3-}}$ in $Cs_3Te_{22} = Cs_3Te_6[Te_8]_2$ ist ebenfalls polymer und bildet im Sinne der Fig. 160 eine planare $[Te_6^{3-}]_x$-Schicht (in letzterem Salz sind die Te_8-Ringe zwischen die $[Te_6^{3-}]_x$-Schichten eingelagert). Die

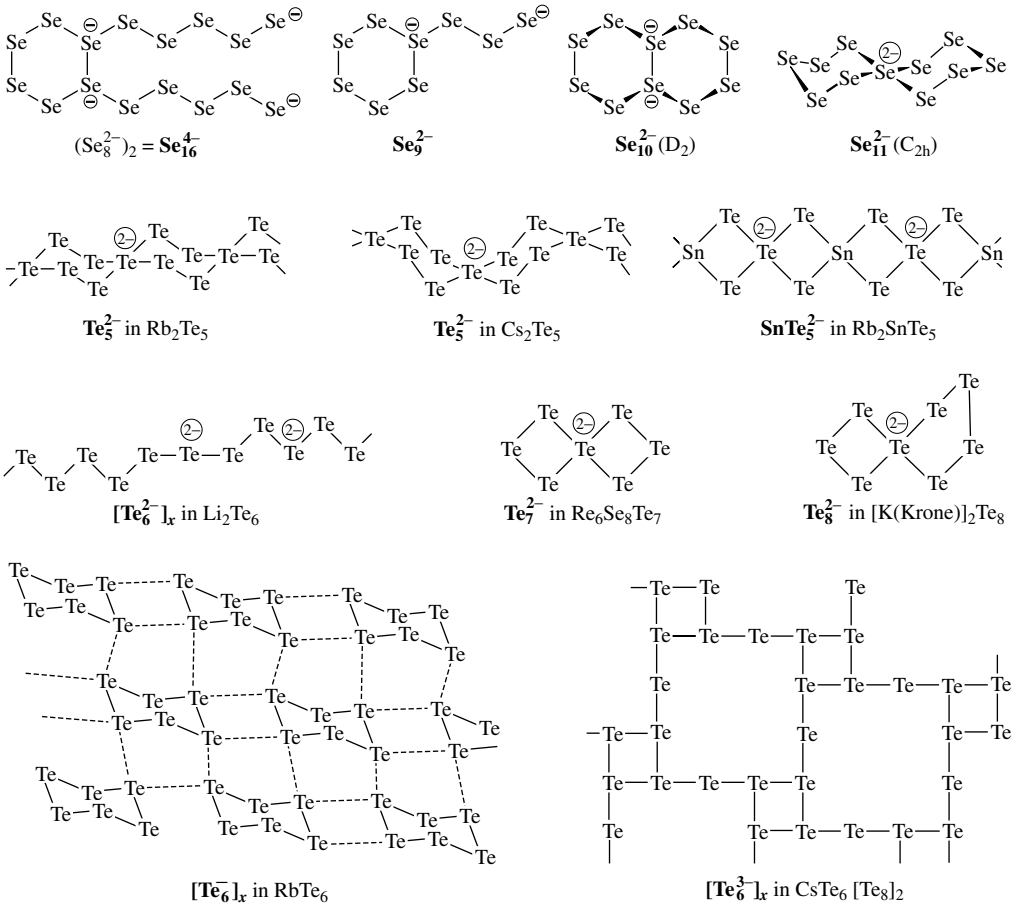


Fig. 160 Strukturen von Seleniden und Telluriden.

Hepta- und *Octatelluride* $\mathbf{Te_7^{2-}}$ (planar in $[Re_6Te_8]Te_7$) und $\mathbf{Te_8^{2-}}$ (ein Te oberhalb planarem Te_7) sind bicyclisch gebaut, wobei zwei Te_4-Ringe bzw. ein Te_4- und ein Te_5-Ring gemäß Fig. 160 jeweils ein gemeinsames, planar-koordiniertes Te-Atom haben (formal Addition von zwei Te_3^{2-} bzw. Te_3^{2-} und Te_4^{2-} mit beiden Enden an Te^{2+}; vgl. Se_{11}^{2-}; man kennt auch $Te(S_5)_2^{2-}$, $Te(S_7)_2^{2-}$, $Te(S_5)(S_7)^{2-}$). Die *Dodeca-* und *Tridecatelluride* $\mathbf{Te_{12}^{2-}}$ in Cs_2Te_{12} und $\mathbf{Te_{13}^{2-}}$ in Cs_2Te_{13} sind monomer.

3.1.7 Selen, Tellur, Polonium in Verbindungen

Die Chalkogene Y = Se, Te, Po treten gegenüber elektropositiven Partnern im Wesentlichen in der Oxidationsstufe -2 (z. B. H_2Y, Na_2Y), gegenüber elektronegativen Partnern hauptsächlich in den Oxidationsstufen $+2$ (z. B. $YHal_2$), $+4$ (z. B. $YHal_4$, H_2YO_3) bzw. $+6$ auf (z. B. YF_6, YO_3). Die sechswertige Stufe von Se und Po bildet sich dabei weniger leicht als jene von S und Te (vgl. die Halogen- und Sauerstoffverbindungen der Chalkogene). Man kennt auch Verbindungen mit negativ bzw. positiv einwertigem sowie gebrochenwertigem Se bzw. Te (z. B. Se_n^{2-}, Te_n^{2-}, Se_2Cl_2, Te_2Cl, Te_3Cl_2, Se_8^{2+}, Te_4^{2+}). – Koordinationszahlen. *Eins* (O═C═**Se**, O═C═**Te**, Mo**Se**$_4^{2-}$), *zwei* (gewinkelt in $\mathbf{Se}_8$, $\mathbf{Te}_\infty$, $H_2\mathbf{Y}$; linear in $Cp(CO_2)Cr\mathbf{Se}Cr(CO)_2Cp$), *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{Se}O_3(g)$, $\mathbf{Te}O_3(g)$; pyramidal in $\mathbf{Se}OCl_2$, $\mathbf{Te}O_3^{2-}$), *vier* (tetraedisch in $\mathbf{Se}O_2Cl_2$, $\mathbf{Se}O_4^{2-}$; wippenförmig in $R_2\mathbf{Se}X_2$, $\mathbf{Te}O_2$), *fünf* (quadratisch-pyramidal in $\mathbf{Se}OCl_2 \cdot 2py$, $\mathbf{Te}F_5^-$; trigonal-bipyrmidal in $\mathbf{Y}O_5^{4-}$), *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{Y}F_6$, $\mathbf{Y}Br_6^{2-}$, **Po**, Ca**Po**; trigonal-prismatisch mit NiAs-Strukturen in V**Se**, Cr**Se**, Sc**Te**, Mn**Te**, Mg**Po**; pentagonal-pyramidal in Me-$\mathbf{Te}I(S_2CNEt_2)_2$), *sieben* (pentagonal-bipyramidal in $Ph\mathbf{Te}(S_2CNEt_2)_2$, $S_2P(OEt)_2$), *acht* (antikubisch in $\mathbf{Te}F_8^{2-}$, kubisch in $Na_2\mathbf{Po}$, $\mathbf{Po}O_2$). Bindungen. Die Tendenz zur Ausbildung von *Doppelbindungen* nimmt mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens ab (O═C═O stabil, S═C═S metastabil, Se═C═Se instabil, Te═C═Te selbst bei tiefen Temperaturen instabil; SO_2 monomer, SeO_2/TeO_2 eindimensional/dreidimensional polymer). Die Tendenz zur Bildung von *YY-Ketten* mit normalvalentem Y sinkt in Richtung S, Se, Te ($Se_2O_5^{2-}$ hat zum Unterschied von $S_2O_5^{2-}$ die Konstitution $O_2Y—O—YO_2^{2-}$ anstatt $O_2Y—YO_3^{2-}$), die Bildung von Y_n-Clustern mit hypervalentem Y wächst in gleicher Richtung (vgl. Chalkogenide Y_n^{2-}).

3.2 Wasserstoffverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums[61,69]

Die Zahl zugänglicher *Chalkogenwasserstoffe* nimmt gemäß folgender Zusammenstellung in Richtung der Schwefelwasserstoffe, ausgehend sowohl von den Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs als auch Poloniums, zu:

H_2O, H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4; H_2S_n ($n = 1$ bis über 30);
H_2Se, H_2Se_2; H_2Te, H_2Te_2; H_2Po.

Hierin kommt die hohe Tendenz des Schwefels zur Bildung von Elementketten zum Ausdruck. Nachfolgend sei auf die „*Selane*", „*Tellane*", „*Polane*" näher eingegangen.

Darstellung. Monoselan, -tellan, -polan. Anders als die exothermen Verbindungen H_2O ($\Delta H_f = -286$ kJ/mol) und H_2S ($\Delta H_f = -21$ kJ/mol), stellen H_2Se, H_2Te und H_2Po zunehmend endotherme Verbindungen dar:

$$73.0\,kJ + Se + H_2 \leftrightarrows H_2Se; \qquad 99.6\,kJ + Te + H_2 \leftrightarrows H_2Te; \qquad > 100\,kJ + Po + H_2 \leftrightarrows H_2Po.$$

Eine Darstellung *aus den Elementen* kann demgemäß nur bei hohen Temperaturen erfolgen (H_2Se: $> 350\,^\circ C$ mit maximaler Ausbeute von 64% bei $520\,^\circ C$; $H_2Te > 600\,^\circ C$ mit minimaler Ausbeute; H_2Po nicht auf diese Weise gewinnbar). Bei Raumtemperatur entstehen die betreffenden Verbindungen, wenn man atomaren Wasserstoff verwendet. So lässt sich Te durch kathodische Reduktion gewinnen; auch führt die Reduktion von Po mit $H_{nasc.}$ (Mg in Salzsäure) zu H_2Po (bisher genutzte Methode zur H_2Po-Darstellung in Spuren). Im Übrigen lassen sich H_2Se und H_2Te durch *Protolyse* von Seleniden und Telluriden M_nY_m wie Fe_2Se_3, Al_2Se_3, FeSe, MgSe, Al_2Te_3, MgTe herstellen, z. B.:

$$Al_2Se_3 + 6HCl \rightarrow 3H_2Se + 2AlCl_3; \quad Al_2Te_2 + 6HCl \rightarrow 3H_2Te + 2AlCl_3.$$

[69] **Physiologisches.** H_2Se ist noch giftiger als H_2S und greift die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs heftigste an („*Selenschnupfen*"). Entsprechendes gilt für H_2Te und – in besonderem Maße, wegen seiner Radioaktivität – für H_2Po.

Diselan, -tellan. H_2Se_2 entsteht offensichtlich bei der Reduktion von H_2SeO_3 mit nascierendem Wasserstoff (Al in Salzsäure) als zersetzliche Verbindung. H_2Te_2 lässt sich im Massenspektrometer durch Neutralisation von $H_2Te_2^+$ (aus iBu$_2$Te$_2$ durch Elektronenstoß) mit $C_6H_5NMe_2$ als kurzlebiges Teilchen gewinnen. Noch höhere Selane und Tellane sind unbekannt, jedoch ist ein Selenotrisulfan HS—Se—SH zugänglich.

Physikalische Eigenschaften. Monoselan und -tellan sind unangenehm riechende (H_2Se riecht nach Knoblauch), giftige[69], leicht zu verdichtende (Sdp./Smp. = −41.3/−65.73 °C (H_2Se), −2.3/−51 °C (H_2Te); Dichten beim Sdp. 2.12 und 2.65 g/cm^3) *farblose Gase*, Monopolan ist eine *farblose Flüssigkeit* (Sdp./Smp. = −35.3/36.1 °C). Die Abstände HSe/HTe betragen 1.46/1.69 Å, die Winkel HSeH/HTeH 91.0/89.5°.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Als *endotherme* Verbindungen sind H_2Se, H_2Te, H_2Po *unbeständiger* als H_2S. Wegen der geringen *Zerfallsgeschwindigkeit* zersetzt sich H_2Se bei Raumtemperatur im Dunkeln aber nur sehr langsam, während H_2Te und H_2Po unter diesen Bedingungen instabil sind (H_2Se, H_2Te, H_2Po müssen unter Lichtausschluss, H_2Te und H_2Po zudem bei niedrigen Temperaturen gewonnen werden; H_2Te zerfällt langsam ab ca. 0 °C).

Säure-Base-Verhalten. Die Stärke der gemäß

$$H_2Y \leftrightarrows H^+ + HY^-, \qquad HY^- \leftrightarrows H^+ + Y^{2-}$$

als *Säuren* wirkenden Chalkogenwasserstoffe wächst in Richtung H_2O bis H_2Po. Die erste Dissoziationskonstante beträgt für H_2Se 1.88×10^{-4} und für H_2Te 8.9×10^{-3} und liegt damit in der Größenordnung der Dissoziationskonstanten von HNO_2 (4.5×10^{-4}), HF (7.2×10^{-4}) sowie H_3PO_4 (8.1×10^{-3}). Die Dissoziationskonstanten in der zweiten Stufe liegen für H_2Se/H_2Te in der Größenordnung von $10^{-11}/2 \times 10^{-11}$. Als zweibasige Säuren bilden Selan, Tellan und Polan *Hydrogenchalkogenide* der Formel M^IHY (bisher einige Se-Verbindungen, eine Te-Verbindung $(Ph_4P)HTe$, keine Po-Verbindung isoliert) sowie normale Selenide, Telluride, Polonide M^I_2Y. Die betreffenden Alkali- und Erdalkalichalkogenide sind *farblos*, die Schwermetallchalkogenide wie die entsprechenden Sulfide (S. 560) mehr oder weniger stark *farbig*, in Wasser – teils auch in Säuren – *unlöslich* und durch Einwirkung der Chalkogenwasserstoffe auf die Schwermetall-Salzlösungen darstellbar. Die Stärke der gemäß $H_2Y + H^+ \leftrightarrows H_3Y^+$ als *Basen* wirkenden Chalkogenwasserstoffe sinkt in Richtung H_2O bis H_2Po. H_2Se lässt sich in HF/SbF_5 bei −78 °C noch unter Bildung von *farblosem* $H_3Se^+SbF_6^-$ protonieren (H_3Se^+: pyramidaler Bau; C_{3v}-Symmetrie), das Salz zersetzt sich aber bei −60 °C in H_2, Se, HF und SbF_5. H_2Te zerfällt in HF/SbF_5 selbst bei tiefen Temperaturen in H_2 und Te. Die höheren Chalkogenwasserstoffe H_2Y_n (Y = Se, Te), die in Substanz sehr instabil (H_2Y_2) bzw. unzugänglich sind ($H_2Y_{>2}$), existieren in Form von Oligochalkogeniden Y_n^{2-} (vgl. S. 624).

Redox-Verhalten. Entsprechend der geringeren Beständigkeiten sind H_2Se und insbesondere H_2Te (Entsprechendes gilt für H_2Po) *stärkere Reduktionsmittel* als H_2S. Aus wässriger H_2Se-Lösung fällt demgemäß unter Lufteinwirkung bald rotes Selen, aus wässriger H_2Te-Lösung augenblicklich *graues* Tellur aus ($H_2Y + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + Y$; H_2Se, H_2Te, H_2Po müssen unter Luftausschluss gewonnen werden).

3.3 Halogenverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums[45, 61, 70]

3.3.1 Überblick

Von Selen, Tellur, Polonium (E) sind Halogenide der Formeln $\mathbf{E_nX_2}$ (n = 2, 3, 4; nicht Po) und $\mathbf{EX_n}$ (n = 2, 4, 6) bekannt (vgl. Tab. 70). Die **Strukturen** der Selenhalogenide entsprechen dem Bau analog zusammengesetzter Schwefelhalogenide (s. dort und unten), während die Tellurhalogenide als Folge der Clusterbildungstendenz von Te zum Teil (Te_nX_2) deutlich andere Struktur aufweisen (s. unten) und die Poloniumhalogenide (Strukturen im Detail unbekannt; dichteste Br^--Packung in $PoBr_4$) als Folge des metallischen Charakters von Po wohl bis auf PoF_6 Salzstrukturen besitzen. Die **Darstellung** der Halogenide (vgl. S. 494) erfolgt durch *Halogenierung der Chalkogene* ($\rightarrow E_2X_2$, EX_2, EX_4, EF_6), *Dehalogenierung der Chalkogentetrahalogenide* ($\rightarrow E_2X_2$, E_nX_2) sowie *Halogenidierung von Chalkogendioxiden* insbesondere mit Halogenwasserstoffen ($EO_2 + 4HX \rightarrow EX_4 + 2H_2O$). **Stabilität**. Die Bildungstendenz der Selen-, Tellur- und Poloniumhalogenide nimmt wie die der Schwefelhalogenide in Richtung *Fluoride* > *Chloride* > *Bromide* > *Iodide* ab (vgl. z. B. ΔH_f von TeX_4 in Tab. 70). Unter den *Hexahalogeniden* sind die

[70] **Literatur.** R. Kniep, A. Rabenau: „*Subhalides of Tellurium*"; Topics Curr. Chem. **111** (1983) 145–192; B. Cohen, R.D. Peacock: „*Fluorine Compounds of Selenium and Tellurium*", Adv. Fluorine Chem. **6** (1970) 343–383; A. Engelbrecht, F. Sladky: „*Selenium and Tellurium Fluorides*", Adv. Inorg. Radiochem. **24** (1981) 185–223; B. Krebs, F.-P. Ahlers: „*Developments in Chalkogen-Halide Chemistry*", Adv. Inorg. Chem. **35** (1990) 235–317.

Selenverbindungen (und wohl auch Poloniumverbindungen) thermodynamisch instabiler als die Schwefel- und Tellurverbindungen (vgl. ΔH_f von EF_6 in Tab. 70; kein SeF_5Br im Unterschied zu SF_5Br und TeF_5Br). Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass sich die höchsten Oxidationsstufen von Elementen der 4. und 6. Periode weniger leicht als solche von Elementen der 3. und 5. Periode bilden (vgl. hierzu S. 311, 465). Die Bildungstendenz der *Chalkogentetrahalogenide* wächst in der Reihe

Tab. 70 Selen-, Tellur-, Poloniumhalogenide E_mX_n (Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C] bzw. *Sblp*. [°C]/ΔH_f [kJ/mol]; Z = Zersetzung).

a)	E_nX_m	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
< +1	E_nX_2	–	**Se_nCl_2** ($n > 2$) In organischen Medien	**Se_nBr_2** ($n > 2$)[b] In organischen Medien	**Se_nI_2**[c]
		–	**Te_2Cl** **Te_3Cl_2** *D'grau* *Schwarz* metastab. Smp. 239 °C	**Te_2Br** *Dunkelglänzend* 5°/225 °C, Z	**Te_2I** *Dunkelglänzend* $Te_n \cdot \frac{n}{4} I_2$ (s. Text)
+1	E_2X_2	**Se_2F_2** Instabil in Tieftemp.-Matrix	**Se_2Cl_2**[d] *Braungelbe* Flüssigk. −85°/127 °C/−84 kJ	**Se_2Br_2**[d] *Dunkelrote* Flüssigk. 5°/225 °C, Z	**Se_2I_2**[c] Instabil; Zwischenprodukt: $Se_2Cl_2 + 2I^-$
		–	**Te_2Cl_2** *Braungelbe* Flüssigk.	**Te_2Br_2** (wohl zugänglich)	**α-TeI** ← **β-TeI** *Dunkel* *Dunkel* Smp. 185° metastab.
+2	EX_2	**SeF_2** Instabil in Tieftemp.-Matrix	**$SeCl_2$** *Rotes* Öl, Z, −30 kJ in Gas, Lösg. zugänglich	**$SeBr_2$** *Rotbraunes*, fest, Z in Gas, Lösg. zugänglich	**SeI_2**[e] Instabil; Zwischenprodukt: $SeCl_2 + 2I^-$
		–	**$TeCl_2$** Nur Gasphase[e] $\Delta H_f(g) - 69$ kJ	**$TeBr_2$** Nur Gasphase[e] $\Delta H_f(g) + 15$ kJ	**TeI_2** Nur Gasphase $\Delta H_f(g) + 82$ kJ
		–	**$PoCl_2$**[f] *Dunkelrote* Krist. 355°/130 °C	**$PoBr_2$**[f] *Purpurfarb*. Krist. Smp. 270 °C	**PoI_2**[f] *Dunkelrote* Krist. (verunreinigt)
+4	EX_4	**SeF_4** *Farblose* Flüssigk. −9.5°/101.6°/−850 kJ	**$SeCl_4$**[g] *Farblose* Kristalle 306°/196 °C/−184 kJ	**$SeBr_4$**[h] *Orangefarb*. Krist. Smp. 123 °C	**SeI_3^+, SeI_6^{2-}** Gegenionen z. B. $Sb_2F_{11}^-$, pyH^+
		TeF_4 *Farblose* Kristalle 130°/374°/−1036 kJ	**$TeCl_4$**[i] *Blassgelbe* Krist. 223°/394°/−315 kJ[k]	**$TeBr_4$**[i] *Gelbe* Kristalle 388°/414°/−188 kJ[k]	**TeI_4** ($\alpha - \varepsilon$)[i] *Schwarze* Kristalle 280°/283°/−69 kJ[k]
		PoF_4[f] *Farblose* Krist.	**$PoCl_4$**[f] *Hellgelbe* Krist. extrapol. 300°/390 °C	**$PoBr_4$**[f] *Rote* Kristalle 330°/360°/200 mbar	**PoI_4**[f] *Schwarze* Kristalle Smp. 200 °C
+6	EX_6	**SeF_6**[k] *Farbloses* Gas −46.6°/−*34.8*°/−1030 kJ	**SeF_5Cl** *Farbloses* Gas −19°/4.5 °C	–	–
		TeF_6[l] *Farbloses* Gas −37.6°/−*38*°/−1319 kJ	**TeF_5Cl** *Farbloses* Gas −28°/13.5 °C	**TeF_5Br** (verunreinigt)	–
		PoF_6[f] *Farbl.* Krist., flüchtig	–	–	–

a) Oxidationsstufe. – **b)** α-Form; metastabile β-Form: Smp. −46 °C. – **c)** Es existieren Kationen $Se_2I_4^{2+}$, $Se_6I_2^{2+}$, Se_6I^+ mit den Oxidationsstufen +3, +2/3, +1/3 des Selens. In CS_2-Lösung sollen Se_3I_2, Se_2I_2, SeI_2 existieren. – **d)** *Gemischte Dihalogenide*: BrSeSeCl, ClSeSCl, BrSeSCl, ClSeSBr, BrSeSBr aus Se_2Cl_2/Se_2Br_2, Se_2X_2/S_2X_2. – **e)** $TeCl_2$ und $TeBr_2$ sollen in kondensierter Phase durch Halogenierung von geschmolzenem Te mit CCl_2F_2 und $CBrF_3$ entstehen, jedoch wurde die weitere Natur der gebildeten Produkte nie durch Strukturstudien geklärt. – **f)** *Darstellung*: Halogenierung (PoX_2, PoX_4, PoF_6), Dehalogenierung (PoX_2 aus $PoCl_4/SO_2$, $PoBr_4/H_2S$, PoI_4/Wärme; PoF_4 aus PoF_6/Wärme), Halogenidierung (PoX_4 aus PoO_2/HX). *Eigenschaften*: PoX_4 zerfällt in der Wärme in PoX_2 und X_2; Bildung der Halogenokomplexe PoX_3^- und PoX_6^{2-}. – **g)** α-Form; β-Form: *Farblose*, unterhalb 180 °C metastabile Kristalle, Smp. im geschlossenem System. – **h)** α-Form; β-Form: *Orangerote*, unterhalb 50 °C metastabile Kristalle. – **i)** *Gemischte Tetrahalogenide*: $TeBr_2Cl_2$ (*gelbe* Festsubstanz; Smp. 292 °C, Sdp. 415 °C); $TeBr_2I_2$ (*granatrote* Kristalle, Smp. 325 °C, Sdp. 420 °C, Zers.). – **k)** Für $Te(f) + Cl_2(g)/Br_2(fl)/I_2(f) \rightarrow TeX_4(g)$ beträgt ΔH_f −208/−59/+62 kJ/mol; Smp. und Sdp. im geschlossenem System. – **l)** Smp. bei 2 atm.

$SX_4 < SeX_4 < TeX_4$ ($< PoX_4$) (vgl. ΔH_f für EF_4, ECl_4 in Tab. 62 und 70). Dies dokumentiert sich u. a. darin, dass für Schwefel nur ein Tetrafluorid und Tetrachlorid existiert, während Selen zudem ein Tetrabromid und Tellur sowie Polonium sogar ein Tetraiodid bilden. Auch sinkt die Tendenz zur Spaltung der Tetrahalogenide gemäß $EX_4 \leftrightarrows EX_2 + X_2$ in *Dihalogenide* in Richtung $SX_4 > SeX_4 > TeX_4 > PoX_4$ und $EI_4 > EBr_4 > ECl_4 > EF_4$ (dass TeF_4 thermolabiler als $TeCl_4$ ist, beruht auf der bei $TeCl_4$ nicht gegebenen Möglichkeit zur exothermen Disproportionierung nach $3\,TeX_4 \rightarrow Te + 2\,TeX_6$; die entsprechenden Disproportionierungen von SeF_4 und wohl auch PoF_4 sind endotherm). Alle *Seleniodide* sind endotherme Verbindungen, die sich wegen ihrer hohen kinetischen Zersetzlichkeit – anders als die zwar endothermen aber weniger labilen Schwefeliodide – bisher selbst bei tiefen Temperaturen nicht isolieren ließen (es existieren jedoch kationische und anionische Iodide, Tab. 70).

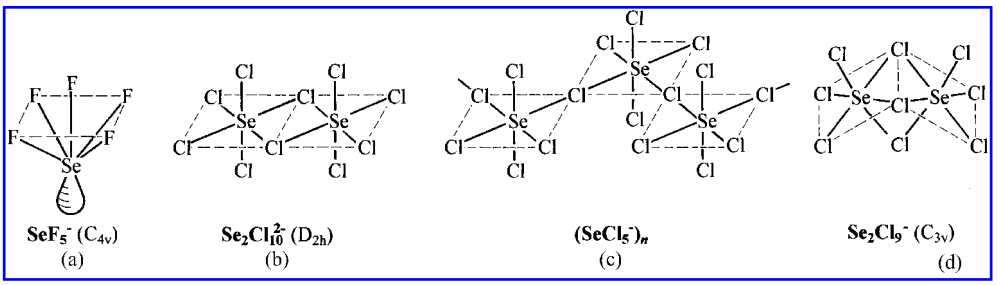
Säure-Base-Verhalten. Die Chalkogenhalogenide wirken sowohl als *Halogenidakzeptoren* (z. B. Bildung von $E_2X_4^{2-}$, EX_3^-, EX_4^{2-}, EX_5^-, EX_6^{2-}), als auch als *Halogeniddonatoren* (u. a. Bildung von EX_3^+).

Nachfolgend sei auf die **Halogenide** des Selens und Tellurs näher eingegangen. Beide Elemente (wohl auch Polonium) bilden zudem **Halogenidoxide** der Formel $SeOX_{2/4}$ („*Seleninyldi-*“ und „*-tetrahalogenide*“, SeO_2X_2 („*Selenonyldihalogenide*“), $TeOX_2$ und $TeOX_4$, die als Derivate der Chalkogenigen und Chalkogensäuren bei letzteren abgehandelt werden.

3.3.2 Selenhalogenide

Hexahalogenide (Tab. 70). Die Darstellung von **Selenhexafluorid SeF_6** erfolgt aus den Elementen (O_h-Symmetrie, oktaedrischer Bau, SeF-Abstand 1.688 Å). Es ist reaktiver als SF_6, setzt sich aber wie das Schwefelhexafluorid unter Normalbedingungen nicht mit Wasser um. **Selenchloridpentafluorid SeF_5Cl** wird durch Chlorierung von $CsSeF_5$ (aus CsF und SeF_4, s. u.) mit $ClOSO_2F$ erhalten. Ein Se_2F_{10} existiert nicht.

Tetrahalogenide. Die Darstellung von **Selentetrafluorid SeF_4, -tetrachlorid $SeCl_4$** und **-tetrabromid $SeBr_4$** erfolgt *aus den Elementen* sowie durch *Halogenidierung* von SeO_2 mit SF_4, BrF_3 bzw. HX. Ein Selentetraiodid **SeI_4** ist nicht erhältlich, aber SeI_3^+, SeI_6^{2-} (man kennt pyramidale Kationen $:YX_3^+$ (Y = S, Se, Te und X = F, Cl, Br, I) mit Ausnahme von SI_3^+). Strukturen. Der Bau von $:SeF_4$ entspricht dem von $:SF_4$ (wippenförmig, C_{2v}-Symmetrie). Die nicht-starren (fluktuierenden) Moleküle assoziieren mit steigender Konzentration zunehmend über schwache intermolekulare Fluorobrücken, wobei im kristallinen Zustand die Koordination von Selen zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird (vgl. kristallines TeF_4). Der Bau von $:SeCl_4$ und $:SeBr_4$ entspricht andererseits der tetrameren Struktur von $:TeX_4$ (S. 632; Verknüpfung von pyramidalen SeX_3^+-Einheiten über X^--Brücken zu einer Kubanstruktur $[SeX_3^+X^-]_4 = Se_4X_{16}$). Reaktivität. Die Selentetrahalogenide treten ähnlich wie die Tellurtetrahalogenide als *Donatoren* mit Lewis-Säuren wie AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$, AlX_3 und als *Akzeptoren* mit Lewis-Basen wie Halogenid X^- zusammen. In ersteren Fällen bilden sich Komplexe mit dem Kation **$:SeX_3^+$** (X = F, Cl, Br, I; isoelektronisch mit AsX_3; C_{3v}-Symmetrie, pyramidaler Bau; $SeI_3^+MF_6^-$ gewinnt man – da SeI_4 unbekannt – aus Se, I_2, MF_5 in flüssigem SO_2), in letzteren Fällen **SeX_6^{2-}** (X = Cl, Br, I: O_h-Symmetrie, regulär oktaedrischer Bau; X = F: C_{3v}-Symmetrie, verzerrt-oktaedrisch), **SeX_5^-** (SeF_5^- (a): isoelektronisch mit BrF_5, XeF_5^+; quadratisch-pyramidaler Bau; $(SeX_5^-)_2 = Se_2X_{10}^{2-}$ (b): kantenverknüpfte SeX_6-Oktaeder mit X = Cl, Br; $(SeCl_5^-)_n$ (c): *cis*-eckenverknüpfte $SeCl_6$-Oktaeder), **$Se_3X_{13}^-$** (X = Cl, Br; vgl. bei Te) und **$Se_2Cl_9^{2-}$** (d) (flächenverknüpfte $SeCl_6$-Oktaeder; bei allen Chloro-, Bromo- und Iodokomplexen – nicht jedoch Fluorokomplexen – bleibt das freie Elektronenpaar stereochemisch unwirksam):



Lösungen von SeF_4, $SeCl_4$, $SeBr_4$ bzw. SeO_2 in Flusssäure, konzentrierter Chlor-, Brom- bzw. Iodwasserstoffsäure enthalten die Ionen SeF_5^-, $SeCl_6^{2-}$, $SeBr_6^{2-}$, SeI_6^{2-} (Isolierung durch Fällung mit geeigneten Kationen wie protoniertes Pyridin). Flüssiges SeF_4 *dissoziiert* in geringem Ausmaß nach $2\,SeF_4 \rightleftarrows SeF_3^+ + SeF_5^-$; Schmelzen von $SeCl_4$ und $SeBr_4$ (unter X_2-Druck) verhalten sich hinsichtlich der Dissoziation wie TeX_4-Schmelzen (s. dort). SeF_4 (sehr hydrolyseempfindlich) wirkt wie SF_4 als gutes

Fluorierungsmittel u. a. für P, As, Sb, Bi, Si sowie als *Fluoridierungsmittel* für Ketone, Aldehyde, Alkohole, Amide Carbonsäuren usw. und greift auch Glas langsam an. $SeCl_4$ reagiert als *Chloridierungsmittel* mit SeO_2 oder TeO_2 zu $SeOCl_2$ oder $TeCl_4$. Die Umsetzung von $SeCl_4$ oder $SeBr_4$ führt mit Wasser über $SeOX_2$ zu H_2SeO_3, mit Ammoniak zu rotem Tetraselentetranitrid Se_4N_4 (s. dort).

Stabilität. Zum Unterschied von unzersetzt verdampfbarem, bis zu hohen Temperaturen zerfallstabilem SeF_4 existieren die Tetrahalogenide $SeCl_4$ und $SeBr_4$ nur in kondensierter Phase. Ihre Überführung in die Gasphase ist mit einem vollständigen, reversiblen Zerfall in die Dihalogenide und Halogene verbunden:

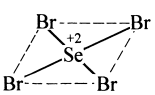
$$SeX_4 \rightleftarrows SeX_2 + X_2 .$$

Entsprechend der Abnahme der Stabilität in Richtung $SeCl_4 > SeBr_4$ lässt sich $SeBr_4$ trotz seiner höheren Masse leichter – unter Zersetzung in SeX_2/X_2 – als $SeCl_4$ verdampfen. Man kann die reversible Überführung in die Gasphase zur Reinigung von $SeCl_4$ und $SeBr_4$ nutzen, indem man ein einseitig mit SeX_4 gefülltes, evakuiertes und abgeschlossenes Glasrohr auf der SeX_4-Seite auf 150 °C (X = Cl) bzw. 80 °C (X = Br) erhitzt, wodurch SeX_2/X_2-Gas entsteht, das sich am kühleren Rohrende wieder in festes SeX_4 umwandelt. Der Zerfall von $SeBr_4$ in $SeBr_2$ und Br_2 tritt – im Unterschied zu $SeCl_4$ – auch beim Lösen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. ein.

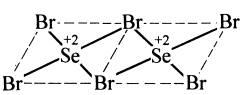
Dihalogenide (Tab. 70). Die Darstellung von **Selendifluorid SeF_2** erfolgt zusammen mit Se_2F_2 und SeF_4 (s. dort) durch Umsetzung von Se mit hochverdünntem Fluor. Die Fluoride lassen sich gemeinsam in einer Tieftemperaturmatrix isolieren (unter Normalbedingungen disproportioniert SeF_2 in Se und SeF_4, vgl. SF_2). **Selendichlorid $SeCl_2$** bildet sich durch Chlorierung von Se mit Sulfurylchlorid in Tetrahydrofuran ($Se + SO_2Cl_2 \rightarrow SeCl_2 + SO_2$) und hieraus **Selendibromid $SeBr_2$** nach Zugabe von Trimethylsilylbromid ($SeCl_2 + 2\,Me_3SiBr \rightarrow SeBr_2 + 2\,Me_3SiCl$). Nach Abkondensieren des Solvens verbleiben $SeCl_2$ bzw. $SeBr_2$ als zersetzliche *rote* Flüssigkeit bzw. *rotbraune* Festsubstanz (Zerfall nach $3\,SeX_2 \rightarrow Se_2X_2 + SeX_4$; haltbarer sind Lösungen der Dihalogenide in organischen Donorlösungsmitteln). $SeCl_2$ und $SeBr_2$ bilden sich zudem quantitativ nach $SeX_4 \leftrightarrows SeX_2 + X_2$ bzw. $SeX_4 + Se \leftrightarrows 2\,SeX_2$ bzw. $Se_2X_2 \leftrightarrows Se + SeX_2$ beim Verdampfen von SeX_4 (in An- oder Abwesenheit von Se) bzw. von Se_2X_2. Das bei erhöhten Temperaturen gewonnene SeX_2-Gas *disproportioniert* bei der Kondensation in Se_2X_2 sowie SeX_4 und *zerfällt* bei weiterer Erwärmung in Selen und Halogen ($SeCl_2$ ab ca. 400 °C, $SeBr_2$ bereits darunter):

$$3\,SeX_2(g) \xrightleftharpoons{\text{Abkühlung}} 2\,SeX_4 + Se_2X_2; \quad SeX_2(g) \xrightleftharpoons{\text{Erwärmung}} {}^1/_n Se_n + X_2 .$$

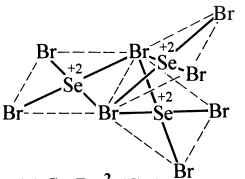
Ein **Selendiiodid SeI_2** existiert nicht. Man kennt aber *Selendipseudohalogenide* wie $Se(CN)_2$, $Se(SCN)_2$, $Se(SeCN)_2$, $Se(NCO)_2$, $SeCN^-$ (Salz von HSeCN). – Strukturen. Die Selendihalogenide weisen wie andere Chalkogendihalogenide EX_2 (Y = O, S, Se, Te) einen gewinkelten Bau auf (C_{2v}-Symmetrie), wobei sich der Bindungswinkel mit abnehmendem Radius von E und zunehmendem Radius von X vergrößert (vgl. S. 318; SeF/SeCl/SeBr-Abstand 1.71/2.157/2.32 Å; FSeF/ClSeCl/BrSeBr-Winkel ca. 98.8/99.6/100°). – Reaktivität. Die Dihalogenide lassen sich durch Addition von Donoren wie Tetrahydrofuran (s. oben) oder Halogenid stabilisieren z. B. kann $SeCl_2$ in Form von $SeCl_4^{2-}$ (gewinnbar als *hellrotes* $SeCl_2$-Addukt) und $SeBr_2$ als *orangefarbenes* $SeBr_4^{2-}$ (fällt als $(Ph_4P)_2SeBr_4$ aus $Ph_4P^+Br^-$-haltigen $SeBr_2$-Lösungen aus) isoliert werden. Die **SeX_4^{2-}**-Ionen (2 freie Elektronenpaare am Se) sind wie isovalenzelektronisches ICl_4^- oder XeF_4 quadratisch-planar (e) und addieren leicht SeX_2-Moleküle unter Bildung von **$Se_2X_6^{2-}$** (f) (isovalenzelektronisch mit I_2Cl_6; kantenverknüpfte SeX_4-Quadrate). Man kennt darüber hinaus Bromoselenate $SeBr_4^{2-} \cdot 2\,SeBr_2 = Se_3Br_8^{2-}$ (g) und $SeBr_6^{2-} \cdot SeBr_2 = Se_2Br_8^{2-}$ (h) sowie $SeBr_4^{2-} \cdot 4\,SeBr_2 = Se_5Br_{12}^{2-}$, $SeBr_6^{2-} \cdot 2\,SeBr_2 = Se_3Br_{10}^{2-}$, $Se_4Br_{14}^{2-}$ (zwei über Br^+ (lineare SeBrSe-Einheit) verknüpfte $Se_2Br_6^{2-}$-Einheiten).



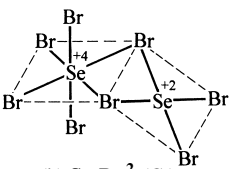
(e) **$SeBr_4^{2-}$**(D_{4h})



(f) **$Se_2Br_6^{2-}$**(D_{2h})



(g) **$Se_3Br_8^{2-}$**(C_{3h})



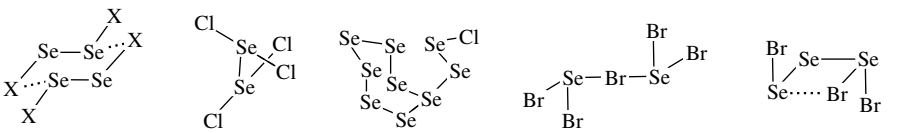
(h) **$Se_2Br_8^{2-}$**(C_s)

„Monohalogenide“ (Tab. 70). Die Darstellung von **Diselendifluorid Se_2F_2** erfolgt zusammen mit SeF_2 und SeF_4 (s. dort) durch Fluorierung von Selen und anschließender Isolierung des Gasgemischs in einer Edelgasmatrix bei tiefen Temperaturen (bei Raumtemperatur disproportioniert Se_2F_2 in SeF_4 und Se). Bei der Photolyse der Matrix wandelt sich FSeSeF teilweise in $SeSeF_2$ um (vgl. S_2F_2). **Diselendichlorid Se_2Cl_2** und **-dibromid Se_2Br_2** werden aus den Elementen oder durch Reaktion von Selen und SeX_4 bei 120 °C

synthetisiert. Sie stellen penetrant riechende, hydrolyseempfindliche *dunkelgelbe* bis *-rote*, schwere Flüssigkeiten dar, deren Dichten 2.774 (Se_2Cl_2) und 3.604 g/cm³ (Se_2Br_2) bei 25 °C betragen und die bei erhöhter Temperatur beträchtliche Mengen elementares Selen lösen, wobei in geringem Ausmaß **Polyselendihalogenide Se_nX_2** (X = Cl, Br) entstehen (flüssiges Se_2Cl_2 enthält ca. 5 % *Triselendichlorid* und Spuren *Tetraselendichlorid* neben Selendichlorid: $2\,Se_2Cl_2 \rightleftarrows SeCl_2 + Se_3Cl_2$; $3\,Se_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,SeCl_2 + Se_4Cl_2$; vgl. S_2Cl_2 auf S. 567). Die Diselendihalogenide verdampfen unter Disproportionierung (Se_2X_2 existiert wie SeX_4 (X = Cl, Br) nicht in der Dampfphase):

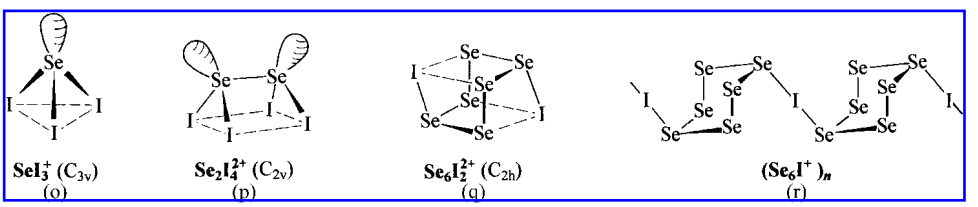
$$Se_2X_2 \rightleftarrows \frac{1}{n}\,Se_n + SeX_2\,.$$

Strukturen, Reaktivität. Die Diselendihalogenide Se_2X_2 (ClSe/SeSe-Abstände = 2.23/2.21 Å; ClSeSe/ClSeSeCl-Winkel = 104.3/87.4°; BrSe/SeSe-Abstände = 2.357/2.258 Å; BrSeSe/BrSeSeBr-Winkel = 107.2/85.0°) haben wie H_2O_2, O_2F_2, H_2S_2, S_2F_2, S_2Cl_2 und S_2Br_2 und im Unterschied zu Te_2I_2 (s. dort) eine Struktur mit gewinkelter nicht planarer (gauche-konformierter) XEEX-Kette. Der EE-Abstand ist dabei in E_2X_2 kürzer als in E_2H_2 oder E_∞: mit zunehmender Periodennummer von E und X entspricht er aber zunehmend einer Einfachbindung. Der Bindungswinkel EEX in E_2X_2 vergrößert sich, der Torsionswinkel XEEX verkleinert sich mit abnehmendem Radius von E und zunehmendem Radius von X (vgl. entsprechenden Gang bei EX_2). Die zwischenmolekularen Beziehungen nehmen beim Übergang von S_2X_2 nach Se_2X_2 (X = Cl, Br) stark zu (bzgl. Te_2I_2 s. unten); als Folge hiervon bilden Se_2X_2 auffallend dichte Flüssigkeiten; auch liegen im festen Zustand bereits lockere Moleküldimere des Typs (i) vor (Dimerisierungsenthalpie für Se_2Cl_2 ca. 17 kJ/mol). Das Chlorid Se_2Cl_2 (Entsprechendes gilt wohl für Se_2Br_2) bildet als *Halogenidakzeptor* den *blassgrünen* Chlorokomplex $\mathbf{Se_2Cl_4^{2-}}$ (Gegenion: $(Me_2N)(H_2N)CCl^+$; S_4-Symmetrie; Cl-Atome gemäß (k) an den Ecken eines längsverzerrten Tetraeders, zentriert mit Se_2). Demgegenüber sind die „Monohalogenide" *keine Halogendonatoren*. Es existieren aber die Kationen $\mathbf{Se_9Cl^+}$ (l) (aus Se und $NO^+SbCl_6^-$ in fl. SO_2; Se_7 mit Se_2Cl-Seitenkette), $\mathbf{Se_2Br_5^+}$ (m) (aus Se_4^{2+} und Br_2 in fl. SO_2; $Br_2SeBrSeBr_2$ mit pyramidalen Se-Atomen und linearer SeBrSe-Gruppe) sowie $\mathbf{Se_3Br_3^+}$ (n) (aus Se, Br_2, AsF_5 in fl. SO_2; Ersatz von Br in $SeBr_3^+$ durch SeSeBr).



(i) $\mathbf{(Se_2X_2)_2}$ (C_i) (k) $\mathbf{Se_2Cl_4^{2-}}$ (S_4) (l) $\mathbf{Se_9Cl^+}$ (m) $\mathbf{Se_2Br_5^+}$ (C_{2h}) (n) $\mathbf{Se_3Br_3^+}$ (C_2)

Iodverbindungen. Selen bildet keine neutralen Iodide. Es existieren aber folgende **Selen-Iod-Kationen**: $\mathbf{SeI_3^+}$ (o) (vgl. SeX_4, oben), $\mathbf{Se_2I_4^{2+}}$ (p) (gewinnbar als $Sb_2F_{11}^-$-Salz aus Selen und $I_2^+\,Sb_2F_{11}^-$ in flüssigem SO_2; isovalenzelektronisch mit P_2I_4, $S_2O_4^{2-}$; dachförmige Struktur wie $S_2O_4^{2-}$ mit langer SeSe-Bindung von 2.841 Å und – anders als in $S_2I_4^{2+}$ (s. dort) – nur sehr schwachen Iod-Wechselwirkungen), $\mathbf{Se_6I_2^{2+}}$ (q) und $\mathbf{(Se_6I^+)_n}$ (r) (beide gewinnbar als rubinrote AsF_6^--Salze aus Selen, Iod, AsF_5 in flüssigem SO_2; sesselkonformierte Se_6-Ringe mit Iod-Substituenten in 1- und 4-Position, welche zusätzlich schwache Bindungen zu zwei weiteren Se-Atomen des Se_6-Rings ausbilden, sodass – entfernt – eine Se_6I_2-Kubanstruktur resultiert). In SO_2-Lösung entsteht darüber hinaus das $\mathbf{Se_4I_4^{2+}}$-Kation nach $Se_4^{2+} + 2\,I_2 \rightarrow Se_4I_4^{2+}$, welches sich strukturell von $Se_2I_4^{2+}$ durch Einlagerung von zwei Se-Atomen zwischen die SeSe-Bindung ableitet und im Gleichgewicht mit SeI_3^+ und $Se_6I_2^{2+}$ liegt: $2\,Se_4I_4^{2+} \rightleftarrows 2\,SeI_3^+ + Se_6I_2^{2+}$.



$\mathbf{SeI_3^+}$ (C_{3v}) (o) $\mathbf{Se_2I_4^{2+}}$ (C_{2v}) (p) $\mathbf{Se_6I_2^{2+}}$ (C_{2h}) (q) $\mathbf{(Se_6I^+)_n}$ (r)

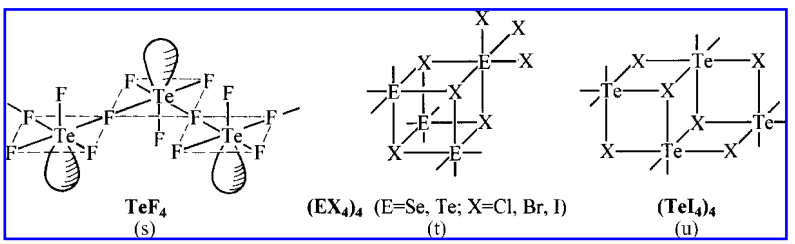
3.3.3 Tellurhalogenide

Hexahalogenide (Tab. 70). Das *aus den Elementen* sowie durch *Fluorierung von Tellurdioxid* TeO_2 mit BrF_3 synthetisierbare **Tellurhexafluorid $\mathbf{TeF_6}$** (vgl. Tab. 70; oktaedrischer Bau, TeF-Abstand 1.815 Å) ist reaktiver als SeF_6 und wird anders als die Selenverbindung von Wasser hydrolysiert (Bildung von $Te(OH)_6$

auf dem Wege über $TeF_n(OH)_{6-n}$) sowie von Alkoholen ROH oder Silylaminen R_2NSiMe_3 in Verbindungen des Typs $TeF_n(OR)_{6-n}$ bzw. $TeF_n(NR_2)_{6-n}$ übergeführt. Mit MF (M = Me_4N, Rb, Cs) bildet TeF_6 Fluorokomplexe TeF_7^- (isoelektronisch mit IF_7; pentagonal-bipyramidal; D_{5h}-Symmetrie) bzw. TeF_8^{2-} (isoelektronisch mit IF_8^-; kubisch-antiprismatisch; D_{4d}-Symmetrie). Als Derivate von TeF_6 seien die gemischten Halogenide **Tellurchloridpentafluorid TeF_5Cl** und **Tellurbromidpentafluorid TeF_5Br** (gewinnbar aus $TeCl_4$ und $TeBr_4$ mit F_2 bzw. aus TeF_4 und ClF oder BrF) genannt. Ein Te_2F_{10} existiert bislang nicht (die Verbindung $F_5TeOTeF_5$ wurde lange Zeit fälschlicherweise für Te_2F_{10} gehalten).

Tetrahalogenide (Tab. 70). Die Darstellung von **Tellurtetrafluorid TeF_4**, **-tetrachlorid $TeCl_4$**, **-tetrabromid $TeBr_4$** und **-tetraiodid TeI_4** erfolgt *aus den Elementen* sowie durch *Halogenidierung* von TeO_2 mit SF_4, SeF_4, MF bzw. HX. Reines TeF_4 entsteht darüber hinaus durch *thermische Zersetzung* der – aus TeO_2 und MF in wässeriger Flusssäure zugänglichen – Fluorokomplexe $MTeF_5$ (M = Na, K) zwischen 450–900 °C. Eigenschaften. TeF_4 ist als Fluorierungs- und Fluoridierungsmittel ähnlich wirksam wie SeF_4 und greift bei erhöhter Temperatur Metalle wie Cu, Hg, Au und Ni unter Bildung von Metallfluoriden und -telluriden sowie auch Glas unter Bildung von SiF_4 an. Es lässt sich unzersetzt verdampfen, disproportioniert aber ab ca. 190 °C langsam nach $3\,TeF_4 \rightarrow Te + 2\,TeF_6$. Auch $TeCl_4$ verdampft unzersetzt, wogegen die Verdampfung von $TeBr_4$ und TeI_4 mit einem teilweisen Zerfall von gasförmigem Tetrahalogenid gemäß $TeX_4(g) \rightleftarrows TeX_2(g) + X_2$ verbunden ist. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 500 °C) zersetzt sich auch $TeCl_4$ unter Cl_2-Abgabe zu $TeCl_2$ (vollständiger Zerfall von $TeCl_4$, $TeBr_4$, TeI_4 ab ca. 1000, 500, 400 °C).

Strukturen. Im gasförmigen Zustand entspricht der Bau von TeX_4 dem von wippenförmigem SF_4 (s. dort). Die Überführung von gasförmigem, monomerem TeX_4 in den kondensierten Zustand ist mit einer Polymerisation der Tetrahalogenide verbunden. In diesem Sinne bildet festes TeF_4 (isoelektronisch mit SbF_4^-) im Unterschied zum homologen, monomeren SF_4 im kristallinen Zustand Kettenmoleküle —F—TeF_3—F—TeF_3— (s) (SeF_4 nimmt strukturell eine Stellung zwischen SF_4 und TeF_4 ein). Andererseits entspricht die Struktur von festem $TeCl_4$ und $TeBr_4$ näherungsweise der Formulierung $TeX_3^+X^-$, wobei die TeX_3^+-Einheiten durch Halogenidbrücken zu einer Kubanstruktur der Molekülgröße $[TeX_3^+X^-]_4 = Te_4X_{16}$ verknüpft sind (TeX_3- und X-Einheiten abwechselnd in den Würfelecken, wobei sich die freien Elektronenpaare von TeX_3 in Richtung Würfelmittelpunkt erstrecken; jedes Te-Atom ist verzerrt oktaedrisch von 3 näheren exo-ständigen und 3 entfernteren brückenständigen X-Atomen umgeben (t). In analoger Weise ist auch $SeCl_4$ und $SeBr_4$ sowie ε-TeI_4, eine metastabile TeI_4-Modifikation, aufgebaut. δ-TeI_4, die thermodynamisch stabilste TeI_4-Modifikation, leitet sich wie α-, β-, γ-TeI_4 strukturell von ε-TeI_4 dadurch ab, dass eine TeI_3-Ecke des Würfels verschoben ist (u). Im Kristall sind die einzelnen Te_4X_{16}-Moleküle so gelagert, dass die Halogenatome näherungsweise eine dichteste Packung bilden, in welcher $\frac{1}{4}$ der oktaedrischen Lücken mit Tellur besetzt sind.



In geschmolzenem Zustand leiten die Tetrahalogenide TeX_4 (Analoges gilt für SeX_4) den elektrischen Strom ($TeBr_4$ und TeI_4 lassen sich nur in geschlossenen Gefäßen unzersetzt schmelzen). Ionisationsvorgänge des Typs $2\,TeF_4 \rightleftarrows TeF_3^+ + TeF_5^-$ und $Te_4X_{16} \rightleftarrows TeX_3^+ + Te_3X_{13}^- \rightleftarrows 2\,TeX_3^+ + Te_2X_{10}^{2-} \rightleftarrows 2\,TeX_3^+ + TeX_6^{2-} + TeX_4$ sind Ursache der elektrischen Leitfähigkeit. In gelöstem Zustand liegt TeX_4 (wie SeX_4) andererseits in Form von $(TeX_4)_n$-Molekülen vor ($n = 4$ oder – bei niedriger TeX_4-Konzentration – < 4), falls das Solvens wie Benzol oder Toluol unpolar ist (keine elektrische Leitfähigkeit der Lösungen), oder es bilden sich Addukte des Typs $[D_2TeX_3^+]X^-$, falls das Solvens D wie Acetonitril, Aceton oder Ethanol Donorqualitäten hat (elektrische Leitfähigkeit der Lösungen). Die formulierten Ionen lassen sich durch Einwirkung von *Halogenid-Akzeptoren* (z. B. SbF_5, AlX_3, GaX_3) oder *Halogenid-Donatoren* (M^+X^-, HX, $Ph_3C^+X^-$, $Ph_4As^+X^-$) auf die ungelösten oder gelösten Tetrahalogenide TeX_4 oder TeO_2 (Analoges gilt für SeX_4, SeO_2 oder SX_4) in Form von Salzen isolieren, z. B. $[TeF_3^+][Sb_2F_{11}^-]$, $[TeCl_3^+][AlCl_4^-]$, $M^+[TeF_5^-]$, $2\,M^+[TeCl_6^{2-}]$, $[Ph_3C^+][Te_3Cl_{13}^-]$, $[AsPh_4^+][Te_2Cl_{10}^{2-}]$ (TeX_3^+, isoelektronisch mit SbX_3, SnX_3^-: pyramidaler Bau mit Te an der Pyramidenspitze; TeF_5^-, isoelektronisch mit SbF_5^{2-}, BrF_5, XeF_5^+: quadratisch-pyramidale Anordnung der F-Atome, Te unterhalb der Pyramidenbasis,

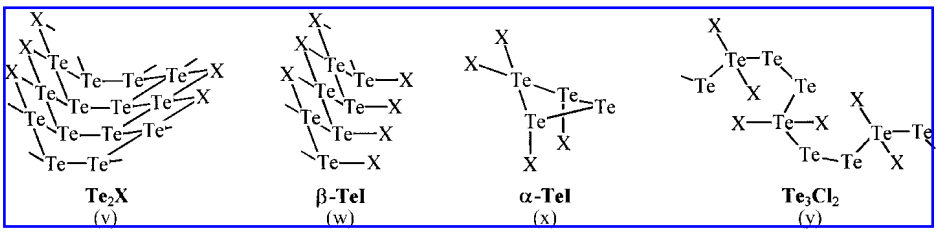
$r_{ax} = 1.85$ Å, $r_{äq} = 1.96$ Å; $\sphericalangle F_{ax}TeF_{äq} = 79°$; TeX_6^{2-} mit X = Cl, Br, I: regulär oktaedrischer Bau; $Te_3X_{13}^-$ und $Te_2X_{10}^{2-}$ mit X = Cl, Br: Struktur entsprechend Te_4X_{16} ohne eine oder zwei TeX_3^+-Ecken).

Die Chalkogentetrahalogenide EX_4 (E = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I) wirken somit sowohl als Lewis-Basen (Bildung von EX_3^+) als auch als Lewis-Säuren (Bildung u. a. von EX_5^-, EX_6^{2-}). Die Lewis-Acidität wächst – wie im Falle anderer Elementhalogenide – mit der Periodennummer des Elements, also in der Reihe $SX_4 < SeX_4 < TeX_4$. Demgemäß existiert SF_5^- nur in Anwesenheit großer Kationen wie Cs^+ oder Me_4N^+, während von SeF_5^- und TeF_5^- auch Salze mit kleinen Kationen wie Na^+ isolierbar sind, wobei allerdings die Pentafluoroselenate zum Unterschied von den stabileren -telluraten bereits bei Raumtemperatur zur Dissoziation neigen (auch die Assoziationsneigung nimmt in Richtung $SF_4 < SeF_4 < TeF_4$ zu, s. oben). Da für Elementhalogenide $:EX_4$ die „*stereochemische Wirksamkeit*" des freien Elektronenpaars mit steigender Periodennummer von E einer Elementgruppe und in der Reihe $:EF_4 \gg :ECl_4 > :EBr_4 > :EI_4$ sinkt (S. 323), lassen sich von $:SeX_4$ und $:TeX_4$ Hexafluoro-Komplexe EF_6^{2-} weniger leicht als Hexachloro-, -bromo- und -iodo-Komplexe EX_6^{2-} (X = Cl, Br, I) isolieren; letztere sind zudem regulär-oktaedrisch gebaut. Die Abnahme der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaars in den Halogeniden $(EX_4)_4$ (X = Cl, Br, I) des Selens und Tellurs in Richtung $SeX_4 > TeX_4$ und $ECl_4 > EBr_4 > EI_4$ kommt auch darin zum Ausdruck, dass für EX_4 in gleicher Richtung die Bindungsabstände der terminalen und brückenständigen Halogenatome (t) einander ähnlicher werden (Verhältnis der mittleren Abstände von EX (brückenständig) zu EX (terminal) = 1.29 ($SeCl_4$), 1.27 ($TeCl_4$), 1.26 ($SeBr_4$), 1.17 (ε-TeI_4)).

Dihalogenide (Tab. 70). Während **Tellurdifluorid TeF_2** bisher nicht dargestellt werden konnte, sind **Tellurdichlorid, -bromid** und **-iodid $TeCl_2$, $TeBr_2$** und **TeI_2** bekannt (gewinkelter Bau; TeF/TeCl/TeBr-Abstand 1.876 (ber.)/2.329/2.51 Å; FTeF/ClTeCl/BrTeBr-Winkel 93.3 (ber.)/97.0/98°; vgl. S. 318). Die Verbindungen existieren in der Gasphase (vgl. hierzu Anm.[h)] in Tab. 70) und bilden sich quantitativ nach $TeX_4 \rightleftarrows TeX_2 + X_2$ bzw. $TeX_4 + Te \rightleftarrows 2TeX_2$ bei erhöhter Temperatur (vgl. Tetrahalogenide). Auch durch rasches Abkühlen konnten die Dihalogenide bisher nicht unzersetzt – d. h. ohne Disproportionierung in Tellur oder Subhalogenide und Tetrahalogenide – in den metastabilen Zustand überführt werden. Es existieren aber isolierbare *Tellurdipseudohalogenide* wie $Te(CN)_2$, $TeCN^-$ (Salz von HTeCN), $Te(NSO)_2$ (mit $TeCN^-$ sind nun alle Ionen YCN^- mit Y = O, S, Se, Te bekannt). Auch lässt sich TeX_2 (X = Cl, Br, I) durch Adduktbildung mit Donoren D (z. B. $(H_2N)_2CS$, X^-) unter Bildung von D_2TeX_2, $D_2Te_2X_4$ oder $D_4Te_2X_2^{2+}$ disproportionierungsstabil und dadurch isolierbar machen. Halogenotellurate(II) TeX_4^{2-} (quadratisch-planarer Bau analog SeX_4^{2-}) entstehen etwa durch Reduktion von Halogenotelluraten(IV) mit Tellur oder Oxidation von Tellur mit Halogen in Anwesenheit von R^+X^- (R^+ = großvolumiges Kation wie Et_4N^+ oder Ph_4As^+) nach $TeX_6^{2-} + Te + 2X^- \rightarrow 2TeX_4^{2-}$ bzw. $Te + X_2 + 2X^- \rightarrow TeX_4^{2-}$ im Solvens Acetonitril als *hellgelbe* (X = Cl), *hellbraune* (X = Br) bzw. *braune* (X = I) Salze. Es existiert zudem ein analog $Se_4I_{14}^{2-}$ (s. dort) gebautes Ion $Te_4I_{14}^{2-}$.

Subhalogenide Te_4X_2, Te_3Cl_2, Te_2I_2 (vgl. Tab. 70) bilden sich in kristallisierter Form sowohl aus der Schmelze durch *Abkühlen* von flüssigen Te/TeX_4-Gemischen geeigneter Stöchiometrie als auch im Festzustand durch *Tempern* von festen Te/TeX_4-Gemischen geeigneter Zusammensetzung oder aus Lösungen durch hydrothermales *Auskristallisieren* aus heißen, Te/TeX_4-haltigen, konzentrierten Iodwasserstofflösungen. **Te_2Cl_2** bildet sich andererseits aus Li_2Te und $TeCl_4$ in Toluol und verbleibt nach Abdampfen des Solvens als *braungelbe* Flüssigkeit (analog ist wohl Te_2Br_2 darstellbar). Strukturen. Den bei Erwärmung in Te und TeX_4 disproportionierenden Subhalogeniden liegen „modifizierte" Tellurstrukturen mit Tellurringen, -ketten, -bändern bzw. -schichten zugrunde, die zum Teil Halogenatome tragen. Das Tellurgerüst der **Ditellurmonohalogenide Te_2X** besteht gemäß (v) aus Te_6-Ringen in Bootform, die miteinander über gemeinsame, gegenüberliegende Kanten zu langen Bändern kondensiert sind; die nicht am Kondensationsmechanismus beteiligten Te-Atome (zwei pro Ring) sind in der im Formelbild veranschaulichten Weise über Halogene verbrückt. Damit wechseln sich in Te_2X pyramidale Te-Atome (ψ-tetraedrisch; 3 Te-Nachbarn) mit quadratisch-planaren Te-Atomen (ψ-oktaedrisch; 2 Te + 2 X-Nachbarn) ab. Die Struktur des **Tellurmonoiodids TeI** (β-Modifikation) folgt aus Te_2I dadurch, dass man die Te-Bänder in Te_2I in der Mitte trennt und die gebildeten freien Te-Valenzen durch I-Atome absättigt (w). Hiernach enthält β-TeI planare Zick-Zack-konformierte Te-Ketten, in welchen sich wieder pyramidale mit quadratisch-planaren Te-Atomen abwechseln. In der thermodynamisch stabileren α-Modifikation liegen im Sinne der unten wiedergegebenen Formel (x) viergliedrige Te-Ringe vor mit gewinkelten, pyramidalen und quadratisch-planaren Te-Atomen (die Te_4I_4-Moleküle sind über Iodbrücken zu einem Raumverbund miteinander verknüpft). **Tritellurdichlorid Te_3Cl_2** enthält – anders als β-TeI und ähnlich wie elementares Tellur – spiralig um eine Achse angeordnete Te-Ketten, wobei jedes dritte Te-Atom außer mit 2 Te- zusätzlich mit 2 Cl-Atomen abgesättigt ist (ψ-trigonal-bipyramidal; verzerrt-tetraedrische Anordnung der Te-Nachbarn wie in SF_4). Man könnte Te_3Cl_2 auch als Cl—Te—Te—Te—Cl-*Polymerisat* beschreiben, gebildet durch α-Addition von Te_3Cl_2-Monomeren. In analoger Weise ist Te_2X sowie β-TeI als Polymerisat von X—Te—Te—Te—Te—X- bzw. I—Te—Te—I-Monomeren aufzufassen. Die Struktur von **Ditellurdichlorid Te_2Cl_2** ist unbekannt.

Ähnlich wie von TeI existieren auch von Te_2I zwei strukturverschiedene Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Anders als die bereits diskutierte enthält die zweite Substanz (bzgl. Gewinnung vgl. S. 621) überraschenderweise kein chemisch an Tellur gebundenes Iod. Sie ist im Sinne der Formulierung $\mathbf{Te_n \cdot \frac{n}{4} I_2}$ ein **Intercalat** (Einlagerungsverbindung) von Iod in Tellur; und zwar liegen abwechselnd Einfachschichten von Iod und Doppelschichten von Tellur übereinander, wobei erstere den Schichten in elementarem Iod (s. dort) und letztere einer eigenständigen, bisher nicht bekannten Tellurmodifikation entsprechen. In ihr sind Te_8-Quader zweidimensional-unendlich über Flächen miteinander kondensiert. Da die I_2-Schichten einen I_2-Unterschuss aufweisen können, liegt eine nicht-stöchiometrische Verbindung vor.



3.4 Interchalkogene[71]

3.4.1 Überblick

Die wichtigsten *binären* „*Interchalkogene*" sind nachfolgend zusammen mit den reinen Chalkogenen aufgeführt (thermodynamisch stabilste Kombination jeweils durch fetten Index gekennzeichnet; vgl. hierzu auch Interchalkogen-*Kationen* und -*Anionen*):

Molekül	$O_{\mathbf{2},3}$					
	$SO_{2,\mathbf{3}}$	$S_{6,7,\mathbf{8},\infty}$				
	$SeO_{\mathbf{2},3}$	Se_xS_y	$Se_{6,7,8,\infty}$			
	$TeO_{2,\mathbf{3}}$	Te_xS_y	Te_xSe_y	Te_∞		
Salz	$PoO_{1,\mathbf{2},3}$	PoS_1	Po_xSe_y	Po_xTe_y	Po_∞	*Metall*

Da die Elektronegativitäten der Chalkogene weder extrem groß noch klein sind, der *Unterschied* der Elektronegativitäten des leichtesten Elements Sauerstoff (EN = 3.50) und schwersten Elements Polonium (EN = 1.76) aber erheblich ist, finden sich unter den Interchalkogenen sowohl kovalente „*Atomverbindungen*" (Bedingung für ihre Bildung: vergleichbare, große Elementelektronegativität der Bindungspartner) und elektrovalente „*Salze*" (Bedingung für ihre Bildung: kleine und große Elementelektronegativität der Bindungspartner) als auch „*Metalle*" (Bedingung für ihre Bildung: vergleichbare, kleine Elementelektronegativität der Bindungspartner) und Halbmetalle[72]. So gelangt man innerhalb der *ersten Spalte* obiger Zusammenstellung von der reinen Kovalenz (molekulares O_2, O_3) über polare Atom- bzw. polarisierte Ionenbindung (molekulares SO_2, SO_3; kettenpolymeres SeO_2, schichtpolymeres TeO_2) zur Elektrovalenz (raumpolymeres PoO_2 mit der CaF_2-Salzstruktur) und innerhalb der *letzten Reihe* von der Ionenbindung (PoO_2, Po^{2+} ist in Wasser stabil und lässt sich mit H_2S in Form von unlöslichem PoS fällen) über die „Halbmetallbindung" (Po_xSe_y, Po_xTe_y) zur Metallbindung (Po_∞). Auch gehen entlang der Diagonalen die nichtleitenden, nichtmetallischen Elemente $O_{2,3}/S_{6,7,8}/Se_{6,7,8}$ über halbleitende, halbmetallische Formen Se_∞/Te_∞ in stromleitendes Polonium Po_∞ über.

Nachfolgend seien die *Chalkogenoxide* YO_n (Y = Se, Te, Po; *n* u. a. 1, 2, 3) sowie die *Selensulfide* Se_xS_y besprochen. Die bisher weniger eingehend untersuchten *Tellursulfide* Te_xS_y und *Tellurselenide* Te_xSe_y entsprechen in ihren Strukturen und Eigenschaften den Selen-, Tellur- und Selensulfid-Modifikationen. So lassen sich etwa Selentelluride durch Reduktion von SeO_2 und zugleich TeO_2 in Glykollösung mit Hydrazin in Form eindimensional unendlicher Se- und zugleich Te-haltiger Ketten $_\infty^1[Te_xSe_y]$ gewinnen (vgl. Darstellung von Se bzw. Te aus SeO_2 bzw. TeO_2), wobei deren Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkte) zwischen

[71] **Literatur.** R. Paetzold: „*Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen*", Fortschr. Chem. Forsch. **5** (1996) 590–630; R. Steudel, R. Laitinen: „*Cyclic Selenium Sulfides*", Topics Curr. Chem. **102** (1982) 177–197; W. A. Dutton, W. Ch. Cooper: „*The Oxides and Oxyacids of Tellurium*", Chem. Rev. **66** (1966) 657–675.

[72] Die Elektronegativität der Halogene ist vergleichsweise hoch, sodass sich unter den **Interhalogenen** *keine Metalle und Salze* vorfinden (IF und I_2 weisen molekularen Bau auf), die Elektronegativität der Pentele ist andererseits vergleichsweise gering, sodass die **Interpentele** *keine Salze* bilden (BiN hat keine Salzstruktur).

denen der reinen Selen- und Tellurmodifikationen $^1_\infty$[Y] liegen. Auch lassen sich Achtringverbindungen aus S-, Se- und/oder Te-Atomen u. a. durch Kondensation von $(Me_3Si)_2Y$ (Y = Se, Te) mit höheren Schwefel- oder Selendihalogeniden gewinnen (als besonders stabil errechneten sich TeS_7, 1,2-Te_2S_6, 1,2-$TeSeS_6$ und 1,2,8-$TeSe_2S_5$). Alle Tellursulfide gehen beim Stehen in TeS_7 über. Die Kenntnisse über *Poloniumsulfide*, *-selenide* und *-telluride* Po_xY_y sind noch spärlich. PoS und PoSe bilden wohl Salzstrukturen, während Po_xTe_y sowohl wie Te_∞ mit Po anstelle einiger Te-Atome bzw. Te anstelle einiger Po-Atome gebaut sein könnte.

3.4.2 Selen-, Tellur-, Poloniumoxide

Selen, *Tellur* und *Polonium* bilden wie *Schwefel* ein **Dioxid YO_2** und ein **Trioxid YO_3**, welche Anhydride der Chalkogenigen und *Chalkogensäuren* (s. dort) darstellen, in die sie durch *Hydratisierung* übergehen bzw. aus denen sie durch *Dehydratisierung* entstehen (vgl. Tab. 71, in welcher zum Vergleich auch die Schwefeloxide mit aufgenommen sind). Die **Monoxide YO** lassen sich im Falle Y = S, Se, Te als reaktive Zwischenprodukte nachweisen, im Falle Y = Po isolieren. Darüber hinaus existieren von Selen und Tellur wie von Schwefel **Mischoxide** des Typs **Se_2O_5** = $Se^{IV}Se^{VI}O_5$, **Se_3O_7** = $Se^{IV}Se^{VI}{}_2O_7$, **Te_2O_5** = $Te^{IV}Te^{VI}O_5$ und **Te_4O_9** = $Te^{IV}{}_3Te^{VI}O_9$. Bezüglich der **Halogenidoxide** YOX_2, YO_2X_2, YOX_4 vgl. Selen- und Tellursauerstoffsäuren.

Darstellung

Unter den *Monoxiden* entsteht PoO bei der Radiolyse von $PoSO_3$ als *brauner* Feststoff und bildet sich in hydratisierter *dunkelbrauner* Form bei Zugabe von NaOH zu frisch bereiteten Po^{2+}-Lösungen (vgl. S. 643). Bezüglich **SeO** und **TeO** vgl. Tab. 71. Die *Dioxide* **SeO_2**, **TeO_2** und **PoO_2** bilden sich *aus den Elementen* durch Verbrennen von Se und Te an der Luft bzw. im O_2-Strom (rein *blaue* Se-Flamme, *grünumsäumte blaue* Te-Flamme; für ΔH_f vgl. Tab. 71) bzw. durch Oxidation von Po mit O_2 bei 250 °C. Darüber hinaus erhält man SeO_2 und TeO_2 durch Einwirkung von konz. HNO_3 auf Se/Te bei 300/400 °C, PoO_2 durch thermischen Zerfall von Po(IV)-hydroxid, -sulfat oder -nitrat. Unter den *Trioxiden* bilden sich **SeO_3**/**TeO_3** durch *Dehydratisierung* von Selen- bzw. Tellursäuren bei 150–160 bzw. 300–360 °C (in ersterem Falle in Anwesenheit von P_2O_5; das in zweitem Falle entstehende α-TeO_3 geht im abgeschlossenen Rohr nach 12-stündigem Erhitzen in H_2SO_4 (Sauerstoffanwesenheit) in β-TeO_3 über). SeO_3 entsteht auch durch *Oxidation* von Se mit O_2 in einer Hochfrequenz-Glimmentladung oder durch *Verdrängung des Anhydrids* im Zuge der Einwirkung von SO_3 auf K_2SeO_4. **PoO_3** bildet sich offensichtlich bei der anodischen Oxidation in Anwesenheit von CrO_3 (bisher nur in Spuren erzeugt). Unter den *Mischoxiden* erhält man **Se_2O_5** durch Thermolyse von SeO_3 bei 175 °C oder durch Reaktion von SeO_2 mit geschmolzenem SeO_3 bzw. mit $H_2Se_2O_7$, **Se_3O_7** in 3–30%iger SeO_3-Nitromethanlösung bei 20–30 °C neben Nitrosyloligosele-

Tab. 71 Chalkogenoxide E_mO_n (°/°/kJ = Smp./Sdp. bzw. *Sblp.* [°C]/ΔH_f [kJ/mol]; KZ = Koordinationszahl von E (nächste Nachbarn) in festem E_mO_n; M/K/S/R = Molekül-/Ketten-/Schicht-/Raumstruktur).

a)	E_mO_n	Schwefeloxide	Selenoxide	Telluroxide	Poloniumoxide
+2	**EO**	**SO** instabil[b)]	**SeO** instabil[b)]	**TeO** instabil[b)]	**PoO** Schwarzer Feststoff
+4	**EO_2**	**SO_2** *Farbloses* Gas −75.5°/−10.0°/−297 kJ KZ = 2 (M)	**SeO_2**[c)] *Farblose* Kristalle 340°/*315*°/−225.5 kJ KZ = 3 (K)	**α-/β-TeO_2**[d)] *Farbl./Gelbe* Krist. 732.6°/124.5°/−322.8 kJ KZ = 4 (R/S)	**PoO_2** *Gelbe* Kristalle[e)] Sblp. 885° (O_2-Strom) KZ = 8 (R)
+4/+6	**$EO_{2\text{-}3}$**	vgl. S. 576	**Se_2O_5**/**Se_3O_7** *Farblose* Kristalle KZ = 3 und 4 (K/?)	**Te_2O_5**/**Te_4O_9**[c)] *Farblose* Kristalle KZ = 4 und 6 (R/S)	–
+6	**EO_3**	**SO_3** *Farblose* Kristalle 16.9°/44.5°/−396.0 kJ KZ = 4 (M, trimer)	**SeO_3**[f)] *Farblose* Kristalle 118°/*100*°/−179.5 kJ KZ = 4 (M, tetramer)	**α-/β-TeO_3**[g)] *Gelbe* Kristalle Zers./−348.3 kJ KZ = 6 (R)	**PoO_3** Nur in Spuren erzeugt

a) Oxidationsstufe. – **b)** U. a. als reaktive Zwischenprodukte in Flammen nachgewiesen; bzgl. SO vgl. S. 576. – **c)** Smp. in geschlossenem Rohr. – **d)** α-TeO_2 (*Paratellurit*) und β-TeO_2 (*Tellurit*, natürliches Mineral) bilden eine *rote* Schmelze. – **e)** Kubisch; *rote*, tetragonale Hochtemperaturmodifikation. – **f)** Sblp. bei 40 mbar. – **g)** Kubisches α-TeO_3 (VF_3- ≈ ReO_3-Struktur), rhomboedrisches β-TeO_3.

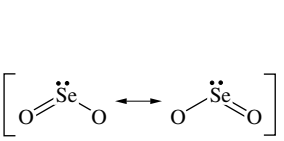
naten und Selendioxid (das zunächst entstehende Addukt $Se_3O_7 \cdot CH_3NO_2$ lässt sich in Vakuum von Nitromethan befreien), **Te_2O_5** und **Te_4O_9** durch Thermolyse von TeO_3 um 400 °C.

Eigenschaften

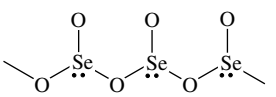
SeO_2 bildet *farblos-glänzende*, bei 315 °C unzersetzt sublimierbare und bei 340 °C im geschlossenen Rohr schmelzende (*gelbe* Schmelze), in Wasser unter Bildung von H_2SeO_3 sowie auch in Benzol, H_2SO_4, $SeOX_2$ lösliche Kristalle, **TeO_2** *farblose* (α-Form) bzw. *gelbe* (β-Form), bei 732.2 °C schmelzende (*rote* Schmelze) und bei 1245 °C siedende, in Wasser praktisch unlösliche sowie in $SeOX_2$ lösliche Kristalle, **PoO_2** *gelbe* bzw. *rote* (Hochdruckform), bei 885 °C im O_2-Strom sublimierbare und bei 500 °C bei vermindertem Druck in die Elemente zerfallende, in Wasser unlösliche Kristalle (vgl. Tab. 71). **SeO_3** stellt eine *farblos*-kristalline, bei 118 °C schmelzende und bei 100 °C/40 mbar sublimierende, sehr hygroskopische und oxidierend wirkende Substanz dar (Tab. 71), die oberhalb 165 °C auf dem Wege über Se_2O_5 in SeO_2 und O_2 zu zerfallen beginnt ($SeO_3 \rightarrow SeO_2 + 1/2\,O_2 + 46$ kJ) und in ihren Eigenschaften SO_3 näher als TeO_3 steht (z. B. Bildung von 1 : 1 Addukten mit Lewis-Basen wie Pyridin, Dioxan, Ether). *Gelbes*, in Wasser unlösliches, aber in heißen Alkalien unter Telluratbildung lösliches **TeO_3** (α-, β-Form) zersetzt sich oberhalb 400 °C unter O_2-Abspaltung auf dem Wege über Te_2O_5 in TeO_2. SeO_2 ist thermodynamisch instabiler als SO_2 oder TeO_2, SeO_3 instabiler als SO_3 oder TeO_3 (vgl. Chalkogensauerstoffsäuren). Als Folge hiervon sind SeO_2 und SeO_3 starke *Oxidationsmittel* (SeO_2 wird von NH_3, N_2H_4 oder SO_2 in Wasser leicht zu Se reduziert). Während SeO_2 im Wesentlichen als *Säure* wirkt, zeigen TeO_2 und in besonderem Maße PoO_2 *amphoteren* Charakter. Bezüglich Se_2O_5, Te_2O_5, Se_3O_7, Te_4O_9 vgl. Tab. 71. **Verwendung.** Man nutzt SeO_2 als Additiv für Schmierstoffe, Aktivator für Leuchstoffmassen, zur Herstellung von Spezialgläsern sowie Selenverbindungen und für Oxidationsreaktionen namentlich in der organischen Chemie (vgl. Organoselenverbindungen).

Strukturen

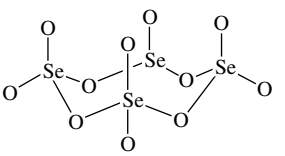
Im Gegensatz zu *monomerem*, gasförmigem SO_2 (S. 570) bildet festes **SeO_2** gewinkelte, *polymere Ketten* (b) mit pyramidalen Se-Atomen (Abstand $SeO_{endo}/SeO_{exo} = 1.78/1.73$ Å; Winkel $SeOSe/O_{endo}SeO_{endo}/O_{endo}SeO_{exo} = 125/98/90°$). Im Dampf bei hohen Temperaturen liegt SeO_2 andererseits *monomer* vor, wobei der Bindungszustand durch die Mesomerie (a) beschreibbar ist. Bei weniger hohen Temperaturen enthält das SeO_2-Gas oder die SeO_2-Schmelze auch *dimere* und *oligomere* Moleküle. Gelöst in $SeOCl_2$ liegt SeO_2 in *trimerer* Form vor. **SeO_3** ist – anders als *trimeres* SO_3 – im kristallinen Zustand *tetramer* (c). In der Gasphase stehen tetramere mit planaren *monomeren* SeO_3-Molekülen im Gleichgewicht (Struktur analog SO_3, s. dort). Neben der tetrameren SeO_3-Form existiert wie beim SO_3 noch eine *polymere*, nadelige, asbestartige Form, die aus ersterer durch Erhitzen gewinnbar ist. In **α-TeO_2** sind wippenförmige TeO_4-Einheiten (d) (Abstände $TeO_{ax}/TeO_{äq} = 2.08/1.90$ Å; Winkel $O_{ax}TeO_{ax}/O_{äq}TeO_{äq} = 168/102°$) über gemeinsame O-Atome (Winkel TeOTe = 140°) zu einer Rutil-artigen Raumstruktur verknüpft, während in **β-TeO_2** die wippenförmigen TeO_4-Einheiten über zwei gemeinsame O-Atome zu Te_2O_6-Baueinheiten (e) verbunden sind, welche ihre vier nicht in Te_2O_6-Brücken eingebundenen O-Atome mit vier anderen Te_2O_6-Einheiten unter Ausbildung einer Schichtstruktur teilen. Die *Koordinationszahl* des Tellurs (nächste Nachbarn) ist in TeO_2 mit 4 höher als die des Selens in *eindimensionalem* SeO_2 (KZ = 3) oder die des



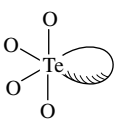
(a) **SeO_2**



(b) **$(SeO_2)_x$**

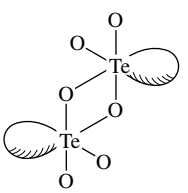


(c) **$(SeO_3)_4$**

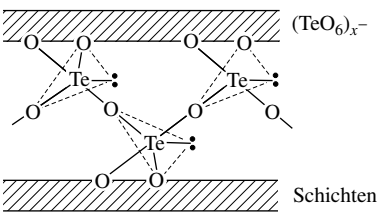


Baueinheiten in

(d) **$-(TeO_2)_x$**



(e) **$-(TeO_2)_x$**



schematisch

(f) **$(Te_2O_5)_x$**

Schwefels in „*nulldimensionalem*“ SO_2 (KZ = 2), aber niedriger als die von Polonium in „*dreidimensionalem*“ **PoO_2** („Fluorit-Struktur“; KZ = 8). Hierin kommt der zunehmende metallische Charakter der Chalkogene in Richtung S, Se, Te, Po zum Ausdruck. Auch beim Übergang von SeO_3 zu TeO_3 wächst die Koordinationszahl des Chalkogenzentrums von 4 in $(SeO_3)_4$ nach 6 in **$(TeO_3)_x$** (TeO_6-Oktaeder, welche über gemeinsame O-Atome jeweils mit sechs benachbarten TeO_6-Oktaedern nach den drei Raumrichtungen hin verknüpft sind: VF_3- ≈ ReO_3-Struktur).

In **Se_2O_5** liegen gewinkelte Ketten —$Se^{VI}(O)_2$—O—$Se^{IV}(O)$—$Se^{VI}(O)_2$—$Se^{IV}(O)$— vor, in **Te_2O_5** sind demgegenüber $Te^{VI}O_6$-Oktaeder mit jeweils vier $Te^{VI}O_6$-Oktaedern über gemeinsame O-Atome zu Schichten verbunden, zwischen denen Ketten —$Te^{IV}(O)$—O-$Te^{IV}(O)$—O—$Te^{IV}(O)$— eingelagert sind, wobei die Te^{IV}-Atome nach zusätzlicher Koordination von zwei O-Atomen abwechselnd an der oberen und unteren $(Te^{VI}O_6)_x$-Schicht wippenförmig (d) koordiniert sind. Insgesamt resultiert eine Raumstruktur (f). Die Struktur von **Se_3O_7** ist noch unbekannt (im CH_3NO_2-Addukt liegen sechsgliedrige SeOSeOSeO-Ringe vor, in welchen eine tetraedische $Se^{VI}O_4$-Einheit und zwei pyramidale $Se^{IV}O_3$-Einheiten über gemeinsame O-Atome im Sinne von —$Se^{VI}(O)_2$—O—$Se^{VI}(O)_2$—O—$Se^{IV}(O)$—O— verknüpft sind). **Te_4O_9** weist eine Schichtstruktur auf, welche aus $Te^{VI}O_6$- und $Te^{IV}O_4$-Baueinheiten mit gemeinsamen O-Atomen besteht.

3.4.3 Selensulfide[70]

Gemische von Selensulfiden. Leitet man in wässerige *Selenige Säure* H_2SeO_3 bei 20 °C *Schwefelwasserstoff* H_2S, so bildet sich nach

$$SeO_2 + 2H_2S \rightarrow SeS_2 + 2H_2O$$

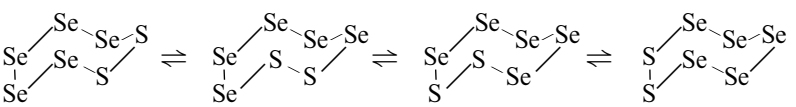
ein *orangegelber*, H_2O-unlöslicher und CS_2-löslicher Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung **SeS_2** („**Selendisulfid**“), der aus einem Gemisch achtgliederiger Schwefelringe besteht, in welchen mehr oder weniger S- durch Se-Atome ersetzt sind. Man *verwendet* das Produkt, das 100-mal weniger toxisch als elementares Selen ist, zur *Schuppenentfernung* in Haarwaschmitteln, als *Reduktionsmittel* in der Feuerwerkstechnik, als *Inhibitor* in der Polymerchemie, als *Färbemittel* in der Glasindustrie und zur Herstellung von *photoelektrischen* Zellen.

Gemische cyclisch gebauter Selensulfide unterschiedlicher Ringgröße und unterschiedlicher Anzahl von S- und Se-Atomen in den einzelnen Ringen bilden sich auch in schwach endothermer Reaktion beim Schmelzen von Mischungen aus Schwefel und Selen (in flüssigem Zustand ist Schwefel mit Selen in jedem Verhältnis mischbar):

$$1.3\,kJ + —S—S— + —Se—Se— \rightleftarrows 2\ —Se—S— \quad (1)$$

Die durch Abkühlen der Schmelzen erhältlichen Selensulfide enthalten hauptsächlich achtgliederige Ringe (es sind 28 verschiedene Se_nS_{8-n}-Molekülarten denkbar). Ihre Farbe ist bei geringem Selengehalt *gelb* (α-S_8-Struktur bis 18 Gew.-% Se), bei mittleren Selengehalten *orangegelb* (γ-S_8-Struktur bei 20–49 Gew.-% Se; α-Se_8-Struktur bei 50–68 Gew.-% Se) und bei hohem Selengehalt *rubinrot*. Mit steigendem Se-Gehalt sinkt der Schmelzpunkt der Gemische zunächst von 119.5 °C (S_8) bis 105 °C (40 mol % Se) ab, um dann wieder anzusteigen. Die Polymerisationstemperatur für den Übergang cyclische in polymere kettenförmige Selensulfide (bei reinem Schwefel 159 °C) erniedrigt sich in gleicher Richtung und beträgt bei 75 mol-% Se 94 °C. Ganz allgemein lassen sich in Verbindungen, die S-Ketten enthalten, S-Atome durch Se-Atome ersetzen. So leiten sich von Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ Selenosulfat $SeSO_3^{2-}$ und Thioselenat $SSeO_3^{2-}$, von den Polythionaten $S_nO_6^{2-}$ Selenopolythionate $Se_xS_yO_6^{2-}$ ($x = 1, 2$; $y = 2, 4$) ab. Es existiert auch ein Tellurapentathionat $TeS_4O_6^{2-}$.

Reine Selensulfide. Ähnlich wie im Falle von Schwefel und Selen (s. dort) lassen sich durch Reaktion von Sulfanen H_2S_x (Selan H_2Se) bzw. des Pentasulfids Cp_2TiS_5 (Pentaselenids Cp_2TiSe_5) mit Diselenchlorid Se_2Cl_2 (Schwefelchloriden S_nCl_2) gezielt Schwefelsulfide bestimmter Zusammensetzung gewinnen (u. a. *sechsgliederige Ringe*: SeS_5; 1,4-Se_2S_4; 1,2-Se_4S_2; Se_5S; *siebengliederige Ringe*: 1,2-Se_2S_5; 1,2,5-Se_3S_4; 1,2-Se_5S_2; Se_6S; *achtgliederige Ringe*: SeS_7; 1,2,3-Se_3S_5; 1,2,5,6-Se_4S_4; 1,2-Se_6S_2; Se_7S; *zwölfgliederige Ringe*: 1,2-/1,7-Se_2S_{10}). Die Strukturen der isolierten Selensulfide entsprechen dem Bau von S_n- bzw. Se_n-Ringen gleicher Gliederzahl (Sessel-, Sessel-, Kronen- und „dreistöckige“ Form im Falle der sechs-, sieben-, acht- und zwölfgliederigen Ringe, vgl. S. 552). Im Falle der weniger symmetrischen siebengliederigen Ringe (Entsprechendes gilt auch für zwölfgliederige Ringe) existieren Konformationsisomere, die sich rasch ineinander umwandeln, z. B. 1,2-Se_5S_2:



Aus CS_2 kristallisieren hierbei Gemische, welche die erste und dritte Form in wechselnden Anteilen enthalten. Die einzelnen Selensulfide sind in kristalliner Form mehr oder weniger metastabil. Beim sukzessiven Erwärmen wandeln sie sich spätestens beim Schmelzpunkt in Selensulfidgemische um und polymerisieren in unterschiedlichem Ausmaß. In CS_2-Lösung erfolgt der Übergang in andere Selensulfide bereits bei Raumtemperatur mehr oder weniger rasch. Z. B. geht unter den siebengliederigen Ringen 1,2-Se_2S_5 bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h in den sechsgliederigen Ring SeS_5 sowie den achtgliederigen Ring 1,2,3-Se_3S_5 über (Übertragung eines Se-Atoms möglicherweise über einen hypervalenten Zwischenzustand, vgl. S. 554). Etwas rascher zersetzt sich Se_5S_2 in Se_4S_2 und Se_6S_2. Der sechsgliederige Ring Se_5S verwandelt sich andererseits in die Sulfide Se_7S, Se_6S und Se_5S_3 und – nach längeren Reaktionszeiten – auch in Se_8 und Se_6S_2. Entsprechend der Gl. (1) tendieren Selensulfide dazu, sich in schwefel- und selenreiche Verbindungen umzulagern. Schwefel-Sauerstoff-Ringe mit *endo*-ständigem Sauerstoff verwandeln sich andererseits unter Energieabgabe gemäß Gl. (2) in solche mit *exo*-ständigem Sauerstoff:

$$—\ddot{S}—\ddot{O}— \rightarrow \gtrdot\ddot{S}—\ddot{O}\!: + \text{Energie}. \qquad (2)$$

3.5 Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs, Poloniums[61, 73]

3.5.1 Überblick

Systematik. Tab. 72 gibt die Formeln bisher bekannter Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs und Poloniums wieder (bezüglich Schwefelsauerstoffsäuren vgl. Tab. 65 auf S. 578). Hiernach existieren unter den betreffenden Säuren nur eine Chalkogen(II)-Säure („*Poloniumdihydroxid*“ H_2PoO_2 = **$Po(OH)_2$**; vgl. „*Sulfoxylsäure*“ $H_2SO_2 = S(OH)_2$ und „*Dihydrogentrioxid*“ $H_2O_3 = O(OH)_2$), alle Chalkogen(IV)-säuren („*Selenige*“, „*Tellurige*“, „*Polonige Säure*“ **H_2SeO_3**, **H_2TeO_3**, **H_2PoO_3**) und alle Chalkogen(VI)-Säuren („*Selensäure*“ **H_2SeO_4**, „*Tellursäure*“ **H_2TeO_4** (polymer), „*Orthotellursäure*“ **H_6TeO_6** und „*Poloniumsäure*“ **$PoO_3 \cdot aq$** (genaue Formel unbekannt)). Darüber hinaus sind *Peroxochalkogen-Sauerstoffsäuren* (z. B. H_2SeO_5: Peroxoselensäure) sowie *Oligochalkogen-Sauerstoffsäuren* (z. B. $H_2Se_2O_7$: Diselensäure; $H_2Se_3O_{10}$: Triselensäure) bekannt, die sich von den in Tab. 72 wiedergegebenen Säuren durch *Ersatz* eines O-Atoms gegen die *Peroxogruppe* O_2 oder durch *intramolekulare Wasserabspaltung* („Kondensation“) ableiten. In *Substanz isolierbar* sind unter den Säuren der Tab. 72 H_2SeO_3, H_2SeO_4, $(H_2TeO_4)_x$, H_6TeO_6.

Strukturen. In den *Salzen* der Chalkogen-Sauerstoffsäuren ist das Chalkogenit-Ion: YO_3^{2-} im Sinne des VSEPR-Modells (S. 313) *gewinkelt* ($\measuredangle$ OYO um 100°), das Chalkogenat-Ion YO_4^{3-} *tetraedisch*, das Mesochalkogenat-Ion YO_5^{4-} (Y bisher Se, Te) *trigonal-bipyramidal* bzw. *quadratisch-pyramidal*, das Orthochalkogenat-Ion YO_6^{6-} (Y bisher Se, Te) *oktaedrisch* gebaut (die Ionen TeO_5^{4-} liegen auch als Dimere, die Ionen TeO_4^{2-} als Polymere vor, jeweils mit oktaedrischer Koordination von Te; s. unten). Das *Proton* ist in den *Säuren* mit dem Sauerstoff verknüpft (gewinkelte HOY-Gruppe; vgl. Schwefel-Sauerstoffsäuren, die zum Teil schwefelgebundene Protonen aufweisen). Formeln wie $YO(OH)_2$, $YO_2(OH)_2$ oder $Te(OH)_6$ geben somit die Molekülkonstitution besser als die in Tab. 72 aufgeführten Formeln wieder.

Tab. 72 Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs und Poloniums (H_2SeO_2 und H_2TeO_2 sind noch unbekannt, die Po(VI)-Spezies $PoO_3 \cdot aq/PoO_4^{2-} \cdot aq$ wurden bisher nicht charakterisiert).

Oxidationsstufe	**Säuren** (Y = Se, Te, Po) Formel	Name	**Metallsalze** Formel	Name
+2	**H_2YO_2**	**Hypochalkogenige Säuren** Chalkogen(II)-säuren	**M_2YO_2**	**Hypochalkogenite** Hypochalkogenate(II)
+4	**H_2YO_3**	**Chalkogenige Säuren** Chalkogen(IV)-säuren	**M_2YO_3**	**Chalkogenite** Chalkogenate(IV)
+6	**H_2YO_4**	**Chalkogensäuren** Chalkogen(VI)-säuren	**M_2YO_4**	**Chalkogenate** Chalkogenate(VI)
	H_6TeO_6	**Orthotellursäure**	**$M_nH_{6-n}TeO_6$**	**Orthotellurate**

[73] **Literatur.** W. A. Dutton, W. Ch. Cooper: „*The Oxides and Oxyacids of Tellurium*“, Chem. Rev. **66** (1966) 657–675; M. A. Ansari, J. U. McCounachie, J. A. Ibers: „*Tellurometalates*“ Acc. Chem. Res. **26** (1993) 574–578; W. Levason: „*The coordination chemistry of periodate and tellurate ligands*“, Coord. Chem. Rev. **161** (1997) 33–80.

Darstellung. Während sich SeO_2 und SeO_3 leicht unter Bildung von H_2SeO_3 und H_2SeO_4 in *Wasser* lösen ($SeO_{2(3)} + H_2O \leftrightarrow H_2SeO_{3(4)}$), bilden die unlöslichen Anhydride TeO_2, TeO_3, PoO_2 und PoO_3(?) mit Wasser höchstens in sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration Chalkogenige und Chalkogensäuren, sodass man letztere Verbindung durch Versetzen von Chalkogenaten(IV,VI) mit *Säuren* ($YO_{3/4}^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2YO_{3/4}$) oder Chalkogensalzen mit *Basen* ($Po^{2+} + 2OH^- \rightarrow Po(OH)_2$; $Po^{4+} + 4OH^- \rightarrow H_2PoO_3 + H_2O$) gewinnt. Auch durch *Oxidation* von Chalkogenen oder Chalkogenigen Säuren stellt man die betreffenden Säuren her (s. unten).

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Die *Säurestärke* der – verglichen mit den Halogensauerstoffsäuren (S. 463) insgesamt etwas schwächeren – Chalkogen-Sauerstoffsäuren wächst mit abnehmender Ordnungszahl und zunehmender Oxidationsstufe des Chalkogens (H_2SO_4 saurer als H_2SeO_4; H_2SeO_4 saurer als H_2SeO_3; H_6TeO_6 deutlich schwächer sauer als die Säure „H_2TeO_4“, falls sie existierte). Die *Basenstärke* erhöht sich in umgekehrter Richtung (H_2TeO_3 ist *amphoter*, $Po(OH)_2$ bereits ausgesprochen *basisch*). – Das Redox-Verhalten der Chalkogensauerstoffsäuren geht aus folgenden **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen des Sauerstoffs, Schwefels, Selens, Tellurs und Poloniums bei pH = 0 und 14 hervor (vgl. Anh. VI). Erwartungsgemäß ist die *Oxidationsstufe* der Chalkogen-Sauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen ähnlich wie die der Halogen-Sauerstoffsäuren und ihrer Anionen in *saurer Lösung größer* (stärkstes Oxidationsmittel unter den aufgeführten Spezies – abgesehen von O_3 – $PoO_3 \cdot aq$, gefolgt von H_2SeO_4, H_6TeO_6, H_2SO_4), die *Reduktionskraft* in *alkalischer Lösung* (stärkstes Reduktionsmittel SO_3^{2-}). Das Diagramm lehrt darüber hinaus, dass eine *Disproportionierung* der Oxidationsstufe 0 bzw. + 4 ausschließlich bei S_8 im Alkalischem sowie bei SO_2 und SO_3^{2-} im Sauren und Alkalischen möglich ist. In den übrigen Fällen erfolgt umgekehrt *Komproportionierung*. Auch lässt sich aus dem Diagramm ersehen, dass SO_2 Selenige Säure bzw. Tellurdioxid zu Selen bzw. Tellur reduzieren kann.

pH = 0		O_3	2.075	O_2	1.229	H_2O	**pH = 14**		O_3	1.246	O_2	0.0401	HO^-
$\overset{+6}{SO_4^{2-}}$	0.158	$\overset{+4}{SO_2}$	0.500	$\overset{\pm 0}{S_8}$	0.144	$\overset{-2}{H_2S}$	$\overset{+6}{SO_4^{2-}}$	−0.936	$\overset{+4}{SO_3^{2-}}$	−0.659	$\overset{\pm 0}{S_8}$	−0.476	$\overset{-2}{HS^-}$
SeO_4^{2-}	1.15	H_2SeO_3	0.74	Se	−0.40	H_2Se	SeO_4^{2-}	0.03	SeO_3^{2-}	−0.366	Se	−0.92	Se^{2-}
H_6TeO_6	0.93	TeO_2	0.57	Te	−0.69	H_2Te	$H_4TeO_6^{2-}$	0.07	TeO_3^{2-}	−0.42	Te	−1.143	Te^{2-}
$PoO_3 \cdot aq$	1.524	PoO_2	0.724	Po	< −1.0	H_2Po	$PoO_4^{2-} \cdot aq$	1.474	PoO_3^{2-}	0.748	Po	< −1.4	Po^{2-}

Die Redoxpotentiale der Systeme $YO_4^{2-}/{:}YO_3^{2-}$ werden in Richtung Sulfat(VI/IV), Selenat(VI/IV), Tellurat(VI/IV), Polonat(VI,IV) *positiver*, *weniger positiv* und *wieder positiver*. Wie im Falle der entsprechenden Systeme $XO_4^-/{:}XO_3^-$ (X = Cl, Br, I, At) bereits eingehender besprochen wurde (S. 465), bringen die Potentiale die *Willigkeit des* s-*Elektronenpaares zur Betätigung einer chemischen Bindung* zum Ausdruck, die durch Vergrößerung des mittleren Elektron-/Kern-Abstands zunimmt (${:}SeO_3^{2-} \rightarrow {:}TeO_3^{2-}$) und mit wachsender Kernladung (${:}SO_3^{2-} \rightarrow {:}SeO_3^{2-}$) sowie zusätzlich wachsendem relativistischem Effekt (vgl. S. 340; ${:}TeO_3^{2-} \rightarrow {:}PoO_3^{2-}$) abnimmt. Den Sachverhalt, dass Verbindungen von p-Block-Elementen der 4. Periode in ihren höchsten Oxidationsstufen thermodynamisch weniger stabil sind als solche der 3. und 5. Periode haben wir bereits bei den Chalkogenhexafluoriden und -trioxiden kennengelernt (ΔH_f für $SF_6/SeF_6/TeF_6 = -1220/-1030/-1319$ kJ/mol, für $SO_3/SeO_3/TeO_3 = -396/-180/-348$ kJ/mol).

3.5.2 Sauerstoffsäuren des Selens

Selen(IV)-Säuren. Darstellung, Charakterisierung. Während sich SO_2 in *Wasser* nur „physikalisch“ löst (in sehr geringer Menge entsteht $H_3O^+HSO_3^-$, vgl. S. 579), reagiert SeO_2 mit H_2O „chemisch“ unter Bildung von **Seleniger Säure H_2SeO_3**:

$$SeO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2SeO_3.$$

Sie kann durch Eindunsten der Lösung im Vakuum oder durch Kristallisation aus wässeriger Lösung in Form zerfließender, an trockener Luft unter Wasserabspaltung (Umkehrung der Bildung) verwitternder Prismen gewonnen werden (über H verbrückte pyramidale $SeO(OH)_2$-Moleküle; SeOH-/SeO-Abstände 1.74/1.64 Å). In analoger Weise entsteht aus SeO_2 und *Wasserstoffperoxid* **Peroxoselenige Säure H_2SeO_4** = SeO(OH)(OOH) (stabil bis −10 °C). Wässrige Lösungen von H_2SeO_3 erhält man auch bei der Oxidation von gepulvertem Selen mit verdünnter HNO_3:

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

Säure-Base-Verhalten. H_2SeO_3 ist eine *schwächere Säure* als „H_2SO_3“. Als *zweibasige* Säure ($pK_1 = 2.62$; $pK_2 = 8.32$) bildet sie „*Hydrogenselenite*“ (saure Selenite) M^IHSeO_3 und „*Selenite*“ (neutrale Selenite)

Tab. 73 Einige Eigenschaften und Strukturparameter von Halogenderivaten der Selenigen und Selensäure (X = Halogen, ϱ = Dichte, Z = Zersetzung).

Verbindungen		Smp./Sdp. [°C]	ϱ [g/cm³]	Abstände [Å] SeX/SeO	Winkel [°] XSeX/OSeX
$SeOF_2$	*Farblose* Flüssigk.	15/125	2.80	1.73/1.58	92/105[a]
$SeOCl_2$	*Farblose* Flüssigk.	10.9/177.2	2.445	2.20/1.61	97/106
$SeOBr_2$	*Orangefarbene* Krist.	41.6/50 Z	3.38		
SeO_2F_2	*Farbloses* Gas	−99.5/−8.4		1.685/1.575	94.1/126.2[b]
$(SeOF_4)_2$	*Farblose* Flüssigk.	−12/65		[c]	

a) Im Kristall sind die pyramidalen $SeOF_2$-Moleküle über schwache O- und F-Brücken zu Schichten verknüpft und weisen dort verzerrt-oktaedrischen Bau auf. – **b)** Winkel OSeO. – **c)** $SeF_{ax}/SeF_{äq}/SeO$ = 1.70/1.67/1.78 Å; SeOSe = 97.5.

$M^I_2SeO_3$ (pyramidaler Bau des SeO_3^{2-}-Ions mit C_{3v}-Symmetrie; SeO-Abstand 1.69 Å, OSeO-Winkel 101°). Die Wirkung von H_2SeO_3 als *Base* ($SeO(OH)_2 + H^+ \rightarrow Se(OH)_3^+$ ist *wenig ausgeprägt* (z. B. Bildung eines basischen Sulfats). Die Hydrogenselenite sind leicht in „*Diselenite*" $M^I_2Se_2O_5$ überführbar und befinden sich mit diesen im Gleichgewicht. Entsprechendes gilt für **Diselenige Säure $H_2Se_2O_5$** in geschmolzener Seleniger Säure:

$$2\,HSeO_3^- \leftrightarrows Se_2O_5^{2-} + H_2O; \qquad 2\,H_2SeO_3 \leftrightarrows H_2Se_2O_5 + H_2O.$$

Im Gegensatz zu den homologen Disulfiten $S_2O_5^{2-} = [O_2S{-}SO_3]^{2-}$ (s. dort) enthalten Diselenite keine Element-Element-, sondern Element-Sauerstoff-Element-Gruppen $[O_2Se{-}O{-}SeO_2]^{2-}$ (C_{2v}-Symmtrie; gewinkelte SeOSe-Gruppen: SeO_{exo}-/SeO_{endo}-Abstände 1.64/1.83; SeOSe-Winkel 120°).

Redox-Verhalten. Die *reduzierende Wirkung* der Selenigen Säure ist weit *geringer* als die der *Schwefeligen Säure*, was schon daraus hervorgeht, dass sie von SO_2 zu elementarem Selen reduziert wird (vgl. Darstellung von Se). Umgekehrt besitzt H_2SeO_3 – namentlich im sauren Milieu – recht gute *oxidierende Wirkung* (vgl. Potentialdiagramme, oben) und verwandelt etwa HI in I_2, H_2S in S_8; N_2H_4 in N_2, wobei die Säure selbst in rotes Selen übergeht. Von der oxidierenden Wirkung des Selenits macht man in der organischen Chemie Gebrauch (vgl. Organoselenverbindungen).

Unter den **Halogenderivaten** der Selenigen Säure $SeO(OH)_2$, nämlich pyramidal gebautem **$SeOF_2$**, **$SeOCl_2$** bzw. **$SeOBr_2$** (C_s-Symmetrie; vgl. Tab. 73), ist das „*Seleninylchlorid*" $SeOCl_2$ ($\Delta H_f = -183.0$ kJ/mol) bemerkenswert. Es ist – wie die anderen Oxiddihalogenide – aus SeX_4 und SeO_2 bei 200 °C in CCl_4 im abgeschlossenen Rohr gewinnbar ($SeCl_4 + SeO_2 \rightarrow 2SeOCl_2$), zerfällt ab 600 °C zunehmend nach $2SeOCl_2(g) \rightarrow SeO_2(g) + 2\,Cl_2 + \frac{1}{8}Se_8$ und zeigt in flüssiger Phase aufgrund seiner geringfügigen Dissoziation gemäß $2SeOCl_2 \leftrightarrows SeOCl^+ + SeOCl_3^-$ elektrische Leitfähigkeit ($2.5 \times 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 25 °C). Mit Chlorid entsteht der Halogenokomplex $SeOCl_3^-$, der in dimerer Form als $[Cl_2OSe(\mu\text{-}Cl)_2SeOCl_2]^{2-}$ ausfällt. $SeOCl_2$ setzt sich fast mit allen Elementen und zudem vielen Elementverbindungen um und wirkt – wie viele andere Chloridoxide (z. B. $COCl_2$, MeCOCl, PhCOCl, NOCl, $POCl_3$, $PhPOCl_2$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2) als gutes Lösungsmittel.

Selen(VI)-Säuren. Darstellung, Charakterisierung. Die Oxidation der Selenigen zu **Selensäure H_2SeO_4** gelingt auf chemischem Wege mit *starken Oxidationsmitteln* wie Chlor, Chlorsäure, Kaliumpermanganat, Ozon, Wasserstoffperoxid in saurem Milieu oder auf elektrochemischem Wege durch *anodische Oxidation*. Die Säure bildet *farblose*, bei 62 °C schmelzende, hygroskopische Kristalle (Dichte 2.961 g/cm³; über H zu Schichten verbrückte, tetraedische $SeO_2(OH)_2$-Moleküle; SeO-Abstände 1.61 Å, OSeO-Winkel 110°). Selensäure, die sich auch beim Auflösen von SeO_3 in Wasser bildet, zerfällt oberhalb 260 °C unter Wasserabspaltung in SeO_2 und O_2, lässt sich aber bei 202 °C im Hochvakuum destillieren und bei 150 °C in Anwesenheit von P_2O_5 entwässern:

$$SeO_3 + H_2O \underset{}{\overset{150\,^\circ C,\ P_2O_5}{\longleftrightarrow}} H_2SeO_4 \xrightarrow{260\,^\circ C} SeO_2 + 1/2\,O_2 + H_2O.$$

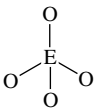
Die 95%ige Lösung (Azeotrop) ist eine der konzentrierten Schwefelsäure äußerlich gleichende, ölige Flüssigkeit, welche bereitwillig SeO_3 in reversibler Reaktion unter Bildung von **Di-** und **Triselensäure H_2SeO_7** („*Pyroselensäure*"; Smp. 19 °C) und **$H_2Se_3O_{10}$** (Smp. 25 °C) aufnimmt und mit *Wasserstoffperoxid* – zumindest teilweise – in **Peroxoselensäure H_2SeO_5** = $SeO_2(OH)(OOH)$ übergeht (quantitativ gewinnbar aus $SeO_2(OH)Cl$ (s. u.) und H_2O_2; Zersetzung oberhalb −10 °C unter O_2-Abgabe und Bildung von H_2SeO_3; eine „*Peroxodiselensäure*" $H_2Se_2O_8$ $(HO)O_2Se{-}O{-}O{-}SeO_2(OH)$ ist unbekannt).

Redox-Verhalten. Die *Oxidationswirkung* von H_2SeO_4 übertrifft die von H_2SO_4 deutlich (vgl. Potentialdiagramme, oben). So entwickelt z. B. ein Gemisch von konzentrierter Salz- und Selensäure reaktionsfähiges Chlor:

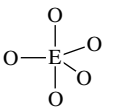
$$H_2SeO_4 + 2HCl \rightleftarrows H_2SeO_3 + H_2O + 2Cl,$$

sodass man damit – ähnlich wie mit Königswasser (s. dort) – Gold und Platin auflösen kann. Auch bilden sich mit Schwefel, Selen, Tellur, Polonium unter Oxidation der Chalkogene farbige Lösungen (H_2SO_4 verwandelt Chalkogene nur in Anwesenheit von SO_3 in farbige Chalkogen-Kationen, vgl. S. 622).

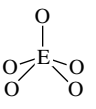
Säure-Base-Verhalten. Die wässerige H_2SeO_4-Lösung stellt eine *starke Säure* dar ($pK_2 = 1.74$), fast so stark wie Schwefelsäure. Wie letztere vereinigt sich demgemäß auch H_2SeO_4 begierig mit Wasser (Bildung von *Hydraten* wie $H_2SeO_4 \cdot H_2O = H_3O^+HSeO_4^-$ (Smp. 26 °C) oder $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O = H_9O_4^+HSeO_4^-$ (Smp. 52 °C) und wirkt verkohlend auf organische Substanzen ein. Als *zweibasige* Säure bildet H_2SeO_4 „*Hydrogenselenate*" $\mathbf{HSeO_4^-}$ und „*Selenate*" SeO_4^{2-} (tetraedischer Bau mit T_d-Symmetrie (a); SeO-Abstand 1.65 Å), die hinsichtlich Löslichkeit und Kristallstrukturen den (isomorphen) Sulfaten entsprechen, aber – anders als letztere – beim Erhitzen ziemlich leicht Sauerstoff abspalten. Eine „*Mesoselensäure*" H_4SeO_5 und „*Orthoselensäure*" H_6SeO_6 bilden sich nicht (H_2SeO_4 entwickelt keine Lewis-, sondern nur Brönsted-Acidität hinsichtlich H_2O; vgl. hierzu H_2TeO_4). Es lassen sich jedoch „*Mesoselenate*" SeO_5^{4-} (b, c) und „*Orthoselenate*" SeO_6^{6-} in Form von Li_4SeO_5, Na_4SeO_5 und $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$ durch Festkörperreaktionen von Li_2O bzw. Na_2O mit Na_2SeO_4 unter Argon in abgeschlossenen Gefäßen bei 500 °C gewinnen. In Li_4SeO_5 (SeO-Abstände 1.71 und 1.80 Å) sind wie in α-Bornitrid BN (s. dort) hexagonale (bienenwabenförmige) Schichten aus Li, Se und O im Verhältnis 4 : 1 : 5 in der Weise auf Deckung übereinander gestapelt, dass Se sowie Li von 5 O und O von 4 Se und 1 Li *trigonal-bipyramidal* koordiniert ist, wogegen in Na_4SeO_5 bzw. $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$ diskrete *quadratisch-pyramidale* SeO_5- bzw. oktaedrische SeO_6- und tetraedische SeO_4-Baueinheiten vorliegen (SeO-Abstände in $SeO_5^{4-}/SeO_6^{6-}/SeO_4^{2-}$ = 1.73–1.81/ca. 1.83/ca. 1.65 Å; die quadratisch-pyramidale SeO_4-Einheiten sind im Kristall über schwache Se···O-Bindungen zu $(SeO_5)_4$-Gruppen mit $(SeO)_4$-Achtring und oktaedrischer Se-Koordination verknüpft).



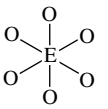
(a) $\mathbf{SeO_4^{2-}}$ in Na_2SeO_4
$\mathbf{TeO_4^{2-}}$ in $Rb_6Te_2O_9$



(b) $\mathbf{SeO_5^{4-}}$ in Li_4SeO_5
$\mathbf{TeO_5^{4-}}$ in $Rb_2Te_2O_9$



(c) $\mathbf{SeO_5^{4-}}$ in Na_2SeO_5
$\mathbf{TeO_5^{4-}}$ (unbekannt)



(d) $\mathbf{SeO_6^{6-}}$ in $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$
$\mathbf{TeO_6^{6-}}$ in Na_6TeO_6

Unter den **Halogenderivaten** der Selensäure ist das dem Sulfuryldifluorid entsprechende *farblose*, gasförmige „*Selenonyldifluorid*" („*Selendifluoriddioxid*") $\mathbf{SeO_2F_2}$ (vgl. Tab. 73; C_{2v}-Symmetrie; tetraedischer Bau) durch Fluoridierung von SeO_3 mit SeF_4 oder durch Umsetzung von $BaSeO_4$ mit HSO_3F bei 50 °C gewinnbar (Halogenidoxide SeO_2X_2 mit X = Cl, Br, I sind unbekannt). Das SOF_4-homologe „*Selenonyltetrafluorid*" („*Selentetrafluoridoxid*") $SeOF_4$, entsteht in monomerer Form bei der Vakuumpyrolyse von $NaOSeF_5$ als bei − 196 °C *farbloser* Festkörper. Es dimerisiert – anders als SOF_4 – oberhalb − 100 °C zu *farblos*-flüssigem $\mathbf{(SeOF_4)_2}$ (vgl. Tab. 73; über eine gemeinsame Sauerstoffkante verbrückte F_4SeO_2-Oktaeder; Abstände $Se{-}F_{ax}/Se{-}F_{äq}/Se{=}O$ = 1.70/1.67/1.78 Å; Winkel SeOSe = 97.5°). Den Halogenoschwefelsäuren HSO_3X entsprechen die „*Halogenoselensäuren*" $HSeO_3X$ ($\mathbf{HSeO_3F}$: *farblose*, viskose, stark oxidierend wirkende Flüssigkeit; $\mathbf{HSeO_3Cl}$: *farblose*, bis − 10 °C beständige Kristalle; $HSeO_3Br$ und $HSeO_3I$ sind unbekannt). Des Weiteren entsprechen der Pentafluoroorthoschwefelsäure $HOSF_5$ die „*Pentafluoroorthoselensäure*" $\mathbf{HOSeF_5}$ (Smp./Sdp. 38/47 °C; vgl. hierzu $HOTeF_5$), den Schwefelverbindungen F_5SOF, F_5SOSF_5 und F_5SOOSF_5 die Selenverbindungen $\mathbf{F_5SeOF}$ (*farbloses* Gas; Smp./Sdp. − 54/ − 29 °C; gewinnbar aus SeO_2/F_2 bei 80 °C), $\mathbf{F_5SeOSeF_5}$ (*farblose* Flüssigkeit; Smp./Sdp. − 85/53 °C; gewinnbar durch Thermolyse von $Xe(OSeF_5)_2$; SeOSe-Winkel = 142.4°) und $\mathbf{F_5SeOOSeF_5}$ (*farblose* Flüssigkeit, Smp./Sdp. − 62.8/76.3 °C; gewinnbar aus SeO_2/F_2 bei 120 °C).

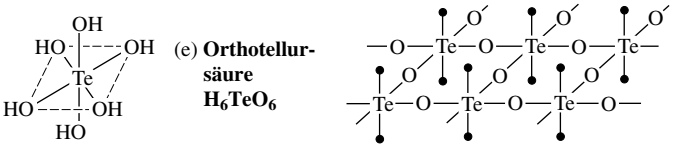
Man kennt auch **Amido-** und **Imidoderivate** der Selensäure. Z. B. entsteht das Ammoniumsalz der „*Amidoselensäure*" $SeO_2(OH)(NH_2)$ durch Einwirkung von NH_3 auf $SeO_3 \cdot py$ bei − 70 °C, die „*Diamidoselensäure*" $SeO_2(NH_2)_2$ durch Ammonolyse von Dimethylselenat $SeO_2(OMe)_2$ bei tiefen Temperaturen. Letztere Verbindung lagert sich oberhalb − 60 °C in das Ammoniumsalz der trimeren „*Imidoselensäure*" $SeO_2(NH)$ um: $3SeO_2(NH_2)_2 \rightarrow [NH_4^+]_3[SeO_2N^-]_3$.

Andere Se-haltige Säuren. In Schwefelsäuren mit Schwefelketten lässt sich Schwefel teilweise durch Selen ersetzen, wobei man etwa von Thiosulfaten SSO_3^{2-} zu Selenosulfaten $SeSO_3^{2-}$ oder Thioselenaten $SSeO_3^{2-}$ bzw. von Polythionaten $S_nO_6^{2-}$ zu Selenopolythionaten wie $[O_3SSSeSSO_3]^{2-}$ gelangt (man kennt auch $[O_3SSTeSSO_3]^{2-}$).

3.5.3 Sauerstoffsäuren des Tellurs

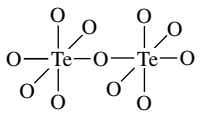
Tellur(IV)-Säuren. Durch Hydrolyse von $TeCl_4$ oder durch Ansäuern von TeO_3^{2-}-Lösungen (gewinnbar durch Auflösen von TeO_2 in Alkalien) bildet sich **Tellurige Säure H_2TeO_3** (Struktur noch unbekannt) als *farbloser*, unter H_2O-Abgabe leicht in TeO_2 übergehender Feststoff. H_2TeO_3 ist *schwach amphoter* (Löslichkeitsminimum bei pH = 4) und reagiert dementsprechend sowohl mit *Basen* (Bildung von „*Hydrogentelluriten*" und „*Telluriten*": $H_2TeO_3^- \leftrightarrows HTeO_3^- + H^+ \leftrightarrows TeO_3^{2-} + 2H^+$; $pK_1 = 2.48$; $pK_2 = 7.70$) als auch mit starken *Säuren* (Bildung von „*Tellur(IV)-Salzen*" $TeO(OH)^+X^-$ mit X^- z. B. NO_3^-, ClO_4^-: $H_2TeO_2 \leftrightarrows TeO(OH)^+ + OH^-$; $pK = 2.7$). Neben Telluriten $M^I_2TeO_3$ existieren auch Polytellurite, z. B. $K_2Te_2O_5$, $K_2Te_4O_9$, $K_2Te_6O_{13}$. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang $[Te^+]_2[UO_2^{2+}][Te_2O_6^{4-}]$ mit dem *Bis*(*tellurit*)-*Anion*, in welchem über eine gemeinsame Sauerstoffkante verbrückte, wippenförmige TeO_4-Baueinheiten vorliegen: $[O_2Te(\mu\text{-}O)_2TeO_2]^{4-}$ (die Brückenatome nehmen hinsichtlich des einen Te-Atoms eine axiale, hinsichtlich des anderen Te-Atoms eine äquatoriale Position ein). Tellurige Säure (im Sauren/Alkalischen in Form von TeO_2/TeO_3^{2-}) wirkt im Sinne der Potentialdiagramme auf S. 639 sowohl *reduzierend* (vgl. Darst. von Tellursäure, unten) als auch *oxidierend* (vgl. Darst. von Tellur, S. 618). Unter den **Halogenderivaten** bildet $Te_6O_{11}Cl_2 = TeOCl_2 \cdot 5TeO_2$ *farblose*, sublimierbare Kristalle (es existiert auch $Te_6O_{11}Br_2$). $TeOCl_2$ und $TeOI_2$ sind bisher nur in der Gasphase nachgewiesen worden; festes $TeOBr_2$ ist noch unzureichend charakterisiert.

Tellur(VI)-Säuren. Darstellung, Charakterisierung. Durch starke Oxidationsmittel wie Chlorsäure, Natriumperoxid, Kaliumpermanganat, Chromtrioxid werden Tellur und Tellurige Säure (Aufschlämmung von TeO_2 in Wasser) zur Stufe der **Orthotellursäure H_6TeO_6** = $Te(OH)_6$ oxidiert, die aus wässriger Lösung in Form *farbloser*, bei 136 °C in geschlossenem Rohr schmelzender Kristalle erhalten wird (unterhalb 10 °C als $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$). Die vorliegende Säure mit oktaedrischem Bau (e) stellt also nicht analog $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ein Säuredihydrat $H_5O_2^+HYO_4^-$ dar, sondern eine Hexahydroxoverbindung, die mit $In(OH)_6^{3-}$, $Sn(OH)_6^{2-}$, $Sb(OH)_6^-$ und $I(OH)_6^+$ isoelektronisch ist. H_6TeO_6 spaltet oberhalb 120 °C (im offenen oder geschlossenen Gefäß) Wasser ab und verwandelt sich in verschiedene *farblose*, hygroskopische Kondensate der Orthotellursäure („Oligoorthotellursäuren", „*Polymetatellursäure*", „*Allotellursäure*"; Strukturen unbekannt; Spezies enthalten wohl auch $Te(OH)_6$). Eine wässrige Lösung von $Te(OH)_6$ geht bei 280 °C und einem Druck von 60 bar im Zuge einer „*hydrothermalen Synthese*" in *farblose*, wasser- und säureunlösliche, in Alkalien lösliche **Polytellursäure $(H_2TeO_4)_x$** (Dichte 4.7 g/cm^3[33]) über, die sich oberhalb 250 °C zu TeO_3 zersetzt (TeO_3 zerfällt oberhalb 400 °C auf dem Wege über Te_2O_5 in TeO_2; vgl. S. 635). In $(H_2TeO_4)_x$ liegen im Sinne von Formelbild (f) – miteinander über H-Brücken verknüpfte – Schichten von $TeO_4(OH)_2$-Oktaedern mit *eckenverknüpften* O-Atomen vor (verzerrte SnF_4-Struktur; Oktaeder in (f) gegeneinander geneigt):

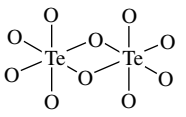


Redox-, Säure-Base-Verhalten. H_6TeO_6 wirkt wesentlich *stärker oxidierend* als H_2SO_4 (vgl. Potentialdiagramme, S. 639) und wird durch SO_2 zu Tellur, durch heiße Salzsäure zu TeO_2 reduziert. Sie ist eine *sehr schwache*, *sechsbasige* Säure ($pK_1 = 7.70$, $pK_2 = 10.95$). – Salze. Von der nicht-existierenden Tellursäure H_2TeO_4, nicht-existierenden Mesotellursäure H_4TeO_5 und existierenden Orthotellursäure H_6TeO_6 leiten sich isolierbare „Tellurate" TeO_4^{2-} (tetraedischer Bau, vgl. (a) auf S. 641; z. B. $Rb_6(TeO_4)(TeO_5)$, offensichtlich auch $M^I_2TeO_4$ mit M^I = K, Rb, Cs), „*Mesotellurate*" TeO_5^{4-} (trigonal-bipyramidaler Bau (b); z. B. $Rb_6(TeO_4)(TeO_5)$) und „*Orthotellurate*" TeO_6^{6-} ab (oktaedrischer Bau (d); z. B. Na_6TeO_6, $K_4Na_2TeO_6$, Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6; darüber hinaus zahlreiche saure Orthotellurate $M^I_nH_{6-n}TeO_6$). Die Tellurat- und Mesotellurat-Ionen tendieren – insbesondere in Abwesenheit sehr großer Gegenkationen wie K^+, Rb^+, Cs^+ – zur Zusammenlagerung unter Ausbildung von oktaedrisch mit Sauerstoff koordinierten Te-Zentren (vgl. hierzu Periodate, S. 476). So existieren „*Ditellurate*" $Te_2O_{10}^{8-}$ (h) und $Te_2O_9^{6-}$ (i) mit Inseln aus zwei kanten- und flächenverknüpften TeO_6-Oktaedern ($Te_2O_{11}^{10-}$-Ionen (g) mit Eckenverknüpfung sind noch unbekannt) sowie „*Polytellurate*" $(TeO_5^{4-})_x$ (k) und $(TeO_4^{2-})_x$ (l, m) mit *Ketten* aus ecken- und kantenverknüpften TeO_6-Oktaedern. Ein Beispiel für ein Polytellurat mit *Schichten* aus eckenverknüpften TeO_6-Oktaedern bietet die Polyorthotellursäure $(H_2TeO_4)_x$ (f). Erwähnenswert ist des Weiteren $K_2H_4TeO_7$, ein Salz der nicht-existierenden Peroxoorthotellursäure $Te(OH)_5(OOH)$ mit dem „Peroxoorthotellurat" $TeO_5(O_2)^{6-}$.

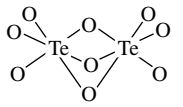
Unter den **Halogenderivaten** der Orthotellursäure $Te(OH)_6$ ist die „*Pentafluoro-orthotellursäure*" $HOTeF_5$ erwähnenswert (*farbloser* Festkörper, Smp./Sdp. 39.1/59.7 °C), die durch Reaktion von



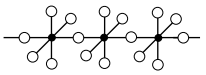
(g) $\mathbf{Te_2O_{11}^{10-}}$ (unbekannt)



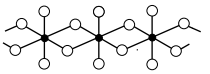
(h) $\mathbf{Te_2O_{10}^{8-}}$ in $Li_8Te_2O_{10}$



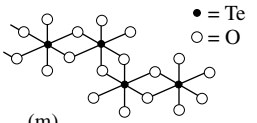
(i) $\mathbf{Te_2O_9^{6-}}$ in $Ba_3Te_2O_9$



(k) $\mathbf{[TeO_2(OH)_3^-]_\infty}$ in $KTeO_2(OH)_3$



(l) $\mathbf{[TeO_3(OH)^-]_\infty}$ in $KTeO_3(OH)$



(m) $\mathbf{[TeO_4^{2-}]_\infty}$ in Na_2TeO_4

BaH_4TeO_6 mit HSO_3F gebildet wird. Von der *starken Säure* mit dem *besonders elektronegativen* $OTeF_5$-Rest leiten sich wie von $HOSeF_5$ (s. oben) Salze (**„Teflate“**) M^IOTeF_5 ab (M^I z. B. Cs, NMe_4), mit denen z. B. gemäß $nMOTeF_5 + EX_n \rightarrow E(OTeF_5)_n + nMX$ Halogenid in Elementhalogeniden gegen den Teflatrest ersetzbar ist (z. B. Bildung von $B(OTeF_5)_3$, $Fe(OTeF_5)_3$, $Nb(OTeF_5)_6^-$; anstelle von $MOTeF_5$ wird auch $B(OTeF_5)_3$ zur „Teflatierung“ genutzt, z. B. Bildung von $TeF_n(OTeF_5)_{6-n}$ mit $n = 0$, 1, 2, 3 und von $Xe(OTeF_5)_n$ mit $n = 2$, 4, 6). Als weitere Derivate seien genannt: $\mathbf{F_5TeOF}$ (*farbloses* Gas, Smp./Sdp. -80/0.6 °C; gewinnbar aus $B(OTeF_5)_3$ und F_2 bei 115 °C), $\mathbf{F_5TeOTeF_5}$ (*farblose* Flüssigkeit, Smp./Sdp. -36.6/59.8 °C; TeOTe-Winkel 145.5°; gewinnbar aus TeO_2 und F_2 bei 60 °C), $\mathbf{F_5TeOOTeF_5}$ (*farblose* Flüssigkeit), $\mathbf{(TeOF_4)_2}$ (*farblose* Kristalle, Smp./Sdp. 28/77.5 °C; Struktur analog $(SeOF_4)_2$, Winkel TeOTe = 99.5°; gewinnbar durch Thermolyse von $B(OTeF_5)_3$ bei 600 °C im strömenden System; reagiert mit Fluorid zum pentagonal-bipyramidalen $TeOF_6^{2-}$-Ion mit axialem O-Atom).

3.5.4 Sauerstoffsäure des Poloniums

Hydratisiertes **„Poloniumdihydroxid“ $\mathbf{Po(OH)_2}$** bildet sich als *dunkelbrauner* Niederschlag beim Versetzen wässeriger Po^{2+}-Lösungen (gewinnbar durch Auflösen von Polonium in Säure). Es wirkt als *Base* ($Po(OH)_2 \leftrightarrows Po^{2+} + 2OH^-$; Bildung des *rosaroten* Po^{2+}-Ions) und möglicherweise auch als schwache Säure ($Po(OH)_2 + OH^- \leftrightarrows Po(OH)_3^-$?). *Hydratisiertes* Poloniumdioxid $PoO_2 \cdot aq$ (**„Polonige Säure“ $\mathbf{H_2PoO_3}$**) fällt beim Versetzen einer wässerigen Po(IV)-Lösung (s. unten) mit wässeriger NH_3- oder verdünnter NaOH-Lösung als *blassgelber*, voluminöser Niederschlag aus. Die Säure reagiert als *amphoterer Stoff* sowohl mit *Basen* ($H_2PoO_3 + 2OH^- \leftrightarrows PoO_3^{2-} + 2H_2O$; $K = 8.2 \times 10^{-5}$; z. B. Bildung von K_2PoO_3) als auch mit *Säuren* ($H_2PoO_3 + 4H^+ \leftrightarrows Po^{4+} + 3H_2O$; z. B. Bildung von $Po(SO_4)_2$, $Po(NO_3)_4$, $Po(CrO_4)_2$). H_2PoO_3 wird – anders als H_2TeO_3 – weder von Peroxodisulfat noch von Hypochlorit zur sechswertigen Stufe oxidiert (**„Poloniumsäure“ $\mathbf{H_2PoO_4 \cdot aq}$**). Doch bildet sich offensichtlich hydratisiertes, vergleichsweise lösliches, durch H_2O_2 zu $PoO_2 \cdot aq$ reduzierbares **„Polonat“** PoO_4^{2-} in Form von $K_2PoO_4 \cdot aq$ beim Schmelzen von PoO_2 mit $KClO_3$/KOH.

3.6 Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Selens und Tellurs[61]

Selen- und Tellurnitride. Die Umsetzung von $SeCl_4$, $SeBr_4$ oder SeO_3 mit Ammoniak (in letzterem Fall unter Druck bei 70 °C) oder – besser – die Reaktion des Diaminoselans $(R_2N)_2Se$ (R = $SiMe_3$) mit $SeCl_4$ führt zu *orangefarbenem*, in organischen Medien unlöslichem, hydrolyseempfindlichem **Tetraselentetranitrid $\mathbf{Se_4N_4}$** ($Se(NR_2)_2/SCl_2/SO_2Cl_2$ bzw. $S(NR_2)_2/SeCl_4$ führt zu $Se_2S_2N_4$):

$$2SeCl_4 + 2[(Me_3Si)_2N]_2Se \rightarrow Se_4N_4 + 8Me_3SiCl.$$

Das Nitrid ist wie S_4N_4 (S. 603) explosiv (ΔH_f (g) ca. 770 kJ/mol) und wie dieses gebaut (a). Es lässt sich nicht auf dem Wege über Se_2N_2 polymerisieren, sondern zerfällt bei 160 °C heftig in Selen und Stickstoff. Auch wird es von Hydrazin nicht analog S_4N_4 in $Se_4N_4H_4$, sondern in Selen und NH_3 übergeführt, doch hat es sich als Ausgangsprodukt zur Synthese von Selennitrid-Kationen (s. unten), Komplexen mit den Anionen Se_3N^- und $Se_2N_2^{2-}$ sowie eines *orangefarbenen* $PdCl_3^-$-Addukts an das **Diselendinitrid $\mathbf{Se_2N_2}$** (b) bewährt:

$$\tfrac{1}{2}Se_4N_4 + (Ph_4P)_2Pd_2Cl_6 \rightarrow 2Ph_4P^+ + [Se_2N_2 \cdot 2PdCl_3]^{2-}.$$

($SeSN_2 \cdot TiCl_4$ lässt sich aus $Se(NSO)_2$ und $TiCl_4$ gewinnen.)

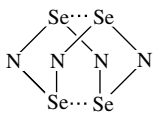
Das analog S_4N_2 strukturierte **Tetraselendinitrid Se_4N_2** (c) entsteht als weiteres Selennitrid gemäß: $2Se_2Cl_2 + 4Me_3SiN_3 \rightarrow Se_4N_2 + 5N_2 + 4Me_3SiCl$ als *schwarzes* Pulver.

Tellur bildet kein dem S_4N_4 oder Se_4N_4 entsprechende Nitrid $Te_4^{III}N_4$, sondern **Hexatelluroctanitrid $Te_6^{IV}N_8$** gemäß:

$$10\,TeCl_4 + 8\,(Me_3Si)_3N \xrightarrow{(THF)} Te_6N_8 \cdot 4\,TeCl_4 \cdot 4\,THF + 24\,Me_3SiCl\,.$$

Hierin kommt die Tendenz des Tellurs zum Ausdruck, höhere Oxidationsstufen einzunehmen. Im Sinne des Formelbildens (d) liegt dem Nitrid eine rhombendodekaedrische Te_6N_8-Baueinheit zugrunde, in welcher die Te-Atome die Ecken eines (verzerrten) Oktaeders bilden und die N-Atome als μ_3-Liganden die acht Oktaederflächen überspannen (Te und N symbolisieren in (d) Te- und N-Atome in zwei Lagen). Jedes N-Atom bildet mit drei Te-Atomnachbarn eine trigonale, jedes Te-Atom mit vier N-Atomen eine quadratische Pyramide. Vier N-Atome sind zusätzlich mit $TeCl_4$-Molekülen verknüpft (tetraedische NTe_4-, quadratisch-pyramidale $TeCl_4N$-Einheiten) und zwei *trans*-ständige Te-Atome des Te_6-Oktaeders zusätzlich von je zwei THF-Molekülen koordiniert. Beim Erhitzen unter Argon gibt die Verbindung bei 83 °C THF ab und zerfällt ab 144 °C in N_2, Te und $TeCl_4$.

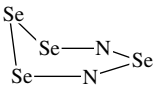
Außer dem Tellur(IV)-nitrid Te_6N_8 kennt man noch ein **Tellur(IV)-azid $Te(N_3)_4 = TeN_{12}$**, das durch Einwirkung von Me_3SiN_3 auf TeF_4 in $CFCl_3$ oder TeF_6 in CH_3CN als *leuchtend gelber*, in Me_2SO oder CH_3CN löslicher Feststoff erhältlich ist ($TeF_4 + 4\,Me_3SiN_3 \rightarrow Te(N_3)_4 + 4\,Me_3SiF$; $TeF_6 + 6\,Me_3SiN_3 \rightarrow Te(N_3)_4 + 6\,Me_3SiF + 3\,N_2$; wohl pseudo-trigonal-bipyramidale = wippenförmige Te-Koordination). Von $Te(N_3)_4$ leiten sich die Salze **$Te(N_3)_3^+SbF_6^-$** (pseudo-tetraedrische = pyramidale Te-Koordination), $M^+Te(N_3)_5^-$ (pseudo-oktaedrischer = quadratisch-pyramidale Koordination) und $(PPh_4^+)_2$**$Te(N_3)_6^{2-}$** (pseudo-pentagonal-bipyramidale = verzerrt-oktaedrische Te-Koordination) ab.



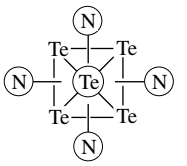
(a) **Se_4N_4** (D_{2d})
(auch $Se_2S_2N_4$)



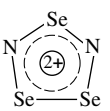
(b) **$[Se_2N_4 \cdot 2PdCl_3]^{2-}$**
(auch $SeSN_2 \cdot TiCl_4$)



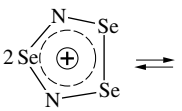
(c) **Se_4N_2** (C_s)
(auch SeS_3N_2)



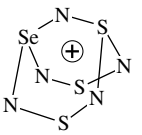
(d) **$Te_6N_8 \cdot 4TeCl_4 \cdot 4THF$**
(schematisch)



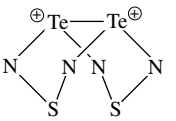
(e) **$Se_3N_2^{2+}$**



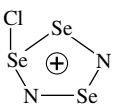
(f) **$Se_3N_2^+$** (g) **$(Se_3N_2)_2^{2+}$**



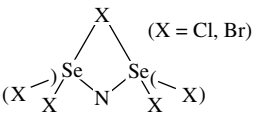
(h) **$SeS_3N_4^+$**



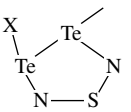
(i) **$Te_2S_2N_4^{2+}$**



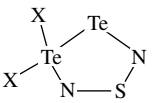
(k) **$Se_3N_2Cl^+$**



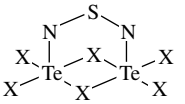
(l) **Se_2NX_3 (Se_2NCl_5)**



(m) **$Te_2SN_2X^+$**



(n) **$Te_2SN_2Cl_2$**



(o) **$Te_2SN_2X_6$**

Selen- und Tellurnitrid-Kationen. Die Selenhomologen der Kationen $S_3N_2^{2+}$ und $(S_3N_2)_2^{2+}$ (S. 609) entstehen in flüssigem SO_2 gemäß:

$$4\,Se_3N_2^{2+} + 8\,AsF_6^- + 2\,N_2 \underset{-\,4\,AsF_3}{\overset{+\,12\,AsF_5}{\longleftarrow}} 3\,\mathbf{Se_4N_4} \xrightarrow[-\,2\,AsF_3]{+\,6\,AsF_5} 2\,(Se_3N_2)_2^{2+} + 4\,AsF_6^- + 2\,N_2\,.$$

Sie sind im Sinne der Formelbilder (e) und (g) analog den Schwefelnitrid-Kationen gebaut (das zu $Se_2SN_2^{2+}$ mit AsF_5 oxidierbare $(Se_2SN_2)_2^{2+}$ entsteht aus $Se(NSO)_2/AsF_5$, das zu $SeS_2N_2^{2+}$ oxidierbare $(SeS_2N_2)_2^{2+}$ aus $[(Me_3Si)_2N]_2Se/SCl_2$). Das cyclisch-planare, thermostabile, *gelbe* Dikation **$Se_3N_2^{2+}$** (6π-Pseudoaromat) zeigt eine deutlich geringere Tendenz als $S_3N_2^{2+}$ zur Cycloreversion (SeN^+ und Se_2N^+ bilden sich höchstens in sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration). Neben dem tricyclischen, ebenfalls thermostabilen *schwar-*

zen Dikation $(Se_3N_2)_2^{2+}$ entsteht im Zuge von dessen Darstellung in Lösung auch das Radikalmonokation $\mathbf{Se_3N_2^+}$ (f) (7π-System; vgl. $S_3N_2^+$), das im Festzustand über lange Selen-Selen-Bindungen (π*-π*-Bindungen; vgl. S. 360) zu $(Se_3N_2)_2^{2+}$ verknüpft vorliegt. Das *hellgelbe* Kation $SeS_3N_5^+$ (h) entsteht durch Einwirkung von AsF_5 auf $SeSN_2 \cdot TiCl_4$ als AsF_6^--Salz (vgl. $S_4N_5^+$). Die Kationen $Se_4N_5^+$, $Te_3N_2^{2+}$ und $(Te_3N_2)_2^{2+}$ sind bisher unbekannt. Es lässt sich aber das Dikation $\mathbf{Te_2S_2N_4^{2+}}$ aus $Te_2SN_2Cl_2$ (s. u.) und AsF_5 als AsF_6^--Salz gewinnen.

Selen- und Tellurnitridhalogenide. Das *rote*, als Chlorid-Addukt des Dikations (e) formulierbare Kation $\mathbf{Se_3N_3Cl^+}$ (k) (als $GaCl_4^-$-Salz) entsteht durch Reduktion von $[Se_2NCl_2]^+GaCl_4^-$ (s. u.) mit Ph_3Sb (→ Ph_3SbCl_2) in Methylenchlorid (vgl. $S_3N_2Cl^+$, S. 615; man kennt auch $Se_2SN_2Cl^+$ und $SeS_2N_2Cl^+$, gewinnbar durch Chlorierung von $(Se_2SN_2)_2^{2+}$ und $(SeS_2N_2)_2^{2+}$). Chloridakzeptoren führen $Se_3N_2Cl^+$ in $Se_3N_2^{2+}$ (e), Chloriddonatoren in $Se_3N_2Cl_2$ über (eine längere und eine kürzere SeCl-Bindung; auch aus Se_2Cl_2 und Me_3SiN_3 zugänglich). Das kettenförmige Kation $\mathbf{Se_2NCl_2^+}$ (Cl—Se···N···Se—Cl; *cisoid*/*transoid* als $GaCl_4^-/SbCl_6^-$-Salz) gewinnt man seinerseits durch Einwirkung von Halogenidakzeptoren auf Se_2NCl_3, wobei planar gebautes $\mathbf{Se_2NCl_3}$ (l) in Form *grüner*, metallisch glänzender Kristalle bei der Reaktion von $(Me_3Si)_3N$ mit $SeCl_4$ in siedendem Methylenchlorid entsteht (analog *rotbraun* glänzendes $\mathbf{Se_2NBr_3}$ aus $(Me_3Si)_3N/SeBr_4$), während sich unterhalb 100 °C das *rosafarbene* $\mathbf{Se_2NCl_5}$ (l) (trigonal-bipyramidales Se) bildet: $2SeCl_4 + (Me_3Si)_3N \rightarrow Se_2NCl_5 + 3\,Me_3SiCl$. Das Nitridchlorid Se_2NCl_5 verwandelt sich in Anwesenheit von Chloriddonatoren wie Ph_4PCl in $Se_2NCl_6^-$ (Cl^--Addition an einem der beiden Se-Atome), in Anwesenheit von Chloridakzeptoren in $Se_2NCl_4^+$ (= Cl_2Se—N—$SeCl_2^+$; pyramidale Se-Atome, gewinkeltes N-Atom; auch aus $SeCl_3^+$ und $(Me_3Si)_3N$ zugänglich).

Das dem Kation $Se_2SN_2X^+$ (X = Cl, Br) entsprechende tellurhomologe Kation $\mathbf{Te_2SN_2X^+}$ (m) lässt sich durch Halogenidakzeptoren aus dem Nitridhalogenid $\mathbf{Te_2SN_2X_2}$ (n) gewinnen (man kennt auch $TeS_2N_2Cl^+$ und $TeSeSN_2Cl^+$). Letztere Verbindung entsteht bei der Thermolyse von $TeX_2(NCO)_2$ und lässt sich durch Halogenierung in $Te_2SN_2X_6$ (o) umwandeln (Rückbildung von $Te_2SN_2X_2$ mit Ph_3Sb möglich).

Carbide. Die nur aus Kohlenstoff und Selen bzw. Tellur – aber auch Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Schwefel – zusammengesetzten „Kohlenstoffverbindungen der Chalkogene" (z. B. CY_2, CY mit Y = Chalkogen) werden als *Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs* auf S. 903 behandelt. Eine weitere wichtige Klasse von Substanzen mit SeC- bzw. TeC-Bindungen, nämlich die *organischen Selen- und Tellurverbindungen*, wird nachfolgend besprochen.

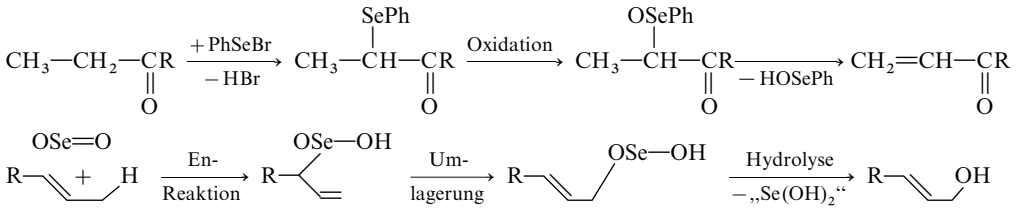
3.7 Organische Verbindungen des Selens und Tellurs[61, 63, 74]

Selenorganyle. Dominierend in der Organoselenchemie sind Verbindungen mit Selen der Oxidationsstufen < II, II und IV – jeweils mit SeC-Einfachbindungen (Se^{VI} wurde bisher nur im Falle von oktaedrisch gebautem R_4SeF_2 mit R_2 = 2,2′-Diphenyldiyl bzw. von tetraedisch gebautem R_2SeO_2 oder $RSeO_2(OH)$ realisiert). So existieren unter den Verbindungen mit *SeC-Einfachbindungen* $\mathbf{R_2Se}$ (gewinkelt), $\mathbf{R_2Se_2}$ (*gauche*-konformiert) und $\mathbf{R_2Se_{>2}}$ (gewinnbar aus RBr und Na_2Se, Na_2Se_2 usw.; vom Menschen wird Selen u. a. als Me_2Se ausgeschieden[62]). R_2Se lässt sich zu R_2SeO und R_2SeO_2 *oxidieren*, zu R_2SeX_2 *halogenieren* bzw. mit *Alkyliodiden* RI zu R_3SeI umsetzen, R_2Se_2 lässt sich zu RSeO(OH) bzw. $RSeO_2(OH)$ *oxidieren*, zu RSeH *reduzieren* (RSeH ist saurer, RSe^- nucleophiler als RSH bzw. RS^-) bzw. zu RSeX und $RSeX_3$ *halogenieren* (RSeX ist elektrophiler als RSX; das normalerweise auf der rechten Seite liegende Gleichgewicht RSe-I + I-SeR ⇆ RSe-SeR + I–I wird durch sperrige Reste R wie Supermesityl 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$ nach links verschoben). Die Verbindungen $\mathbf{R_nSeX_{4-n}}$ (n = 1, 2, 3) sind pseudo-trigonal-bipyramidal (wippenförmig) gebaut, wobei das freie Se-Elektronenpaar sowie die Organylgruppen R (z. B. Me) äquatoriale Plätze einnehmen. Sie neigen zu Dissoziation nach $R_nSeX_{4-n} \leftrightarrows R_nSeX_{3-n}^+X^-$ (X^--Akzeptoren verschieben das Gleichgewicht nach rechts). Beispiele für Verbindungen mit SeC-Doppelbindung (Polarität $C^{\delta-}$=$Se^{\delta+}$) stellen – abgesehen von Se=C=Y (Y = O, S, Se; S. 903) – die *blauen* „*Selenaketone*" („*Selenone*") R_2C=Se dar, die isolierbar werden, wenn R entweder sehr elektronegativ oder raumerfüllend ist (z. B. F_2C=Se, *t*Bu_2C=Se, Mes*HC=Se mit Mes* = 2,4,6-*t*BuC_6H_2).

---

[74] **Literatur.** P. D. Magnus: „*Organic Selenium and Tellurium Compounds*" in D. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): „*Comprehensive Organic Chemistry*", **3** (1979) 491–538; S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): „*The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*", **1** (1986), **2** (1987), Wiley, Chichester; L. Engman: „*Synthetic Applications of Organotellurium Chemistry*", Acc. Chem. Res. **18** (1985) 274–279; Houben-Weyl: „*Organotellurium Compounds*", **E11** (1990); T. Wirth: „*Organoselenium Chemistry*", Topics Curr. Chem. **208** (2000) 1–256; „*Organoselenchemie in der stereoselektiven Synthese*", Angew. Chem. **112** (2000) 3890–3900; Int. Ed. **39** (2000) 3740; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*", 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, 2002, S. 279–288; W.-W. du Mont et al.: „*Tuning selenium-iodine contacs: from secondary soft-soft interactions to covalent bonds*", J. Organomet. Chem. **623** (2001) 14–28; C. W. Nogueira, G. Zeni, J. B. T. Rocha: „*Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Phamacology*", Chem. Rev. **104** (2004) 6255–6286.

Organoselenverbindungen haben als *Reaktionszwischenprodukte* in der organischen Synthese Bedeutung, z. B. bei der Dehydrierung von Aldehyden oder Ketonen zu α-ungesättigten Carbonylverbindungen („*syn-Eliminierung*“ von RSeOH) oder der Oxidation von Alkanen zu Alkoholen („*Selendioxid-Oxidation*“):



Tellurorganyle. In der Organotellurchemie sind neben Te(< II)-, Te(II)- und Te(IV)- auch Te(VI)-Verbindungen – jeweils mit TeC-Einfachbindungen – leicht zugänglich. Beispiele bieten: $\mathbf{R_2Te_2}$ (*gauche*-konformiert; nur mit raumerfüllenden Resten R wie $(Me_3Si)_3Si$, $(Me_3C)_3Si$, 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$ isolierbar), $\mathbf{R_2Te/RTeH}$ (gewinkelt, in letzterem Falle nur mit sperrigen Substituenten isolierbar), **RTeX** (gewinkelt; z. Teil oligomer wie $(PhTeI)_4$ mit Te_4-Ring), $\mathbf{R_4Te}$ (wippenförmig; z. B. *gelbes*, flüssiges, übelriechendes, toxisches, pyrophores, thermo- und photolabiles, bei 100 °C in Me_2Te und C_2H_6 zerfallendes „Tetramethyltellur“ Me_4Te; *farbloses*, festes, geruchloses, thermostabiles „*Tetraphenyltellur*“ Ph_4Te), $\mathbf{R_nTeX_{4-n}}$ (über X-Brücken oligomer, z. B. $Ph_3Te(\mu\text{-}Cl)_2TePh_3$ mit quadratisch-pyramidal koordiniertem Te), $\mathbf{R_6Te}$ (oktaedrisch; gewinnbar auf dem Wege $R_4Te + XeF_2 \rightarrow R_4TeF_2 + Xe$; $R_4TeF_2 + LiR$ oder $ZnR_2 \rightarrow R_6Te$: *farbloses*, flüchtiges, festes, bis 140 °C thermostabiles „*Hexamethyltellur*“ Me_6Te; *farbloses*, sehr thermostabiles, festes „*Hexaphenyltellur*“ Ph_6Te; reagiert mit Cl_2 zum Chlorid Ph_5TeCl, das durch Cl^--Akzeptoren in quadratisch-pyramidal gebautes Ph_5Te^+ verwandelt wird; analog gebaut ist isoelektronisches Ph_5Sb). Bemerkenswert unter den niedrigen Tellurorganylen sind die mit I_3^- isovalenzelektronischen Ionen PhTe—TePh—$TePh^-$ und Mes_2Te—TeMes—$TeMes_2^+$. Beispiele für Verbindungen mit TeC-Doppelbindung (Polarität: $C^{\delta-}$=$Te^{\delta+}$) sind – abgesehen von Y=C=Te (Y = O, S; S. 903) – *violette* „*Telluraketone*“ („*Tellone*“) R_2C=Te wie etwa F_2C=Te (bei − 196 °C metastabil; dimerisiert bei hohen Temperaturen zu *dunkelrotem* $F_2C(\mu\text{-}Te)_2CF_2$), $Ph(Me_2N)C$=Te (Smp. 73 °C), 2,6-$C_6H_4(CMe_2\text{-})_2C$=Te (isolierbar). In der organischen Synthese sind Tellurorganyle noch ohne wesentliche Bedeutung.

4 Verbindungen der Chalkogene (Überblick)

Im Folgenden werden Verbindungen E_mY_n von Elementen E und Chalkogenen Y zusammenfassend besprochen. Bezüglich Einzelheiten der Chalkogenverbindungen mit Wasserstoff, Halogenen, Chalkogenen, Stickstoff bzw. mit anderen Elementen vgl. das in vorstehenden Unterkapiteln 1–3 bzw. in nachstehenden Kapiteln bei den betreffenden Elementen Besprochene.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Systematik

Sauerstoff bildet abgesehen von He, Ne, Ar mit *jedem Element*, die übrigen Chalkogene mit *fast allen Elementen* eine, meist aber mehrere isolierbare Halogenverbindungen der in Tab. 74 wiedergegebenen **Summenformeln**. In den betreffenden Verbindungen ist *Sauerstoff* (Elektronegativität 3.5), abgesehen von Verbindungen mit F der e*lektronegative*, das Element E der *elektropositive* Verbindungspartner. Entsprechendes gilt für *Schwefel* (EN = 2.4), *Selen* (EN = 2.4) und *Tellur* (EN = 2.0), abgesehen von Verbindungen mit F, Cl, Br, O, N (im Falle von Te zudem C, P, As; die S—C- und Se—C-Bindungen sind fast unpolar). Natürlich existieren von den einzelnen Chalkogenen nicht alle in Tab. 74 aufgeführten Formelmöglichkeiten. Darüber hinaus kommen den Stickstoff- und Halogenverbindungen der Chalkogene, die ja überwiegend keine Chalkogenide, sondern Nitride bzw. Halogenide darstellen, ferner Verbindungen, welche Element- und/oder Chalkogencluster enthalten, bzw. Verbindungen, mit Elementen in unterschiedlichen Oxidationsstufen, andere Formeln zu. Insgesamt zeigen

Tab. 74 Summenformeln bisher isolierter Verbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente E mit Chalkogenen Y.

E-Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Hauptgruppen[a)]	E_2Y	E_2Y_2	$E_2Y_{1,3}$	$E_2Y_{2,4}$	$E_2Y_{3,5}$[b)]	$E_2Y_{2,4,6}$[c)]	$E_2Y_{1,3,5,7}$[d)]	$E_2Y_{6,8}$[e)]
			←		E_mY_n[f)]		→	
Nebengruppen[a)] (+ Lanthanoide, Actinoide)	E_2Y_{1-3}	E_2Y_2	E_2Y_3 ↑↓[g)]	E_2Y_{2-4}	E_2Y_{2-5}	E_2Y_{2-6}	E_2Y_{2-7}	E_2Y_{2-8}
	←				E_mY_n[f)]			→

a) Summenformeln für $E_2Y_{2,4,6,8} = E_{1,2,3,4}$. – **b)** Stickstoffchalkogenide sind richtiger als Chalkogennitride zu klassifizieren; ihnen kommen demgemäß andere Summenformeln zu z. B. $(YN)_{1,2,4,\infty}$. Phosphortelluride sind bisher unbekannt. – **c)** Vgl. hierzu Interchalkogene, S. 634. – **d)** Halogenchalkogenide sind bis auf die Oxide richtiger als Chalkogenhalogenide zu klassifizieren; ihnen kommen demgemäß andere Summenformeln zu: $Y_{>2/2/1}$, $Y_{2/4/6}$ (vgl. Tab. 70, S. 628). – **e)** Nur Oxide bekannt. – **f)** Verbindungen, die Element- und/oder Chalkogencluster bzw. Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten. – **g)** Ln_2Y_{2-4}, An_2Y_{2-7}.

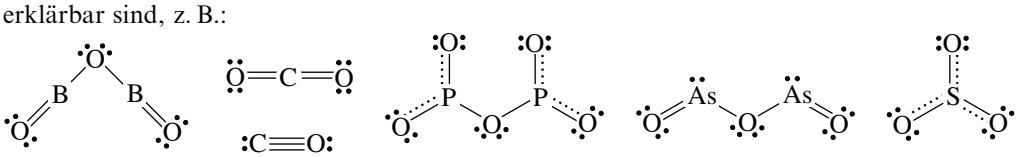
die Chalkogenverbindungen (i) wegen der *Bindigkeit zwei* der Chalkogene anstelle eins bei den Halogenen, (ii) der Möglichkeit nicht nur von E, sondern auch von Y zur Clusterbildung sowie (iii) der hohen Bereitschaft von E, in einer Verbindung doppelvalent aufzutreten, eine *größere Verbindungsvielfältigkeit* als die Halogenverbindungen (S. 492).

Der *Unterschied* der **Oxidationsstufen** der *Elemente* E in clusterfreien Chalkogeniden beträgt im Falle der Hauptgruppenelemente ± 2, im Falle der Nebengruppenelemente ± 1 (Tab. 74). Die *höchsten Oxidationstufen* der Elemente werden mit *Sauerstoff* als Bindungspartner erreicht. Er vermag – anders als Fluor – Elemente der VIII. Gruppe in die achtwertige Stufe (*Tetraoxide*) überzuführen. So kennt man ein XeO_4 (aber kein XeF_8), ein RuO_4/OsO_4 (aber kein RuF_8/OsF_8), kein PuO_4 (auch kein PuF_8, PuF_7, aber ein Pu(VII)-oxid) und ein HsO_4 („Hassium", Element 108, Eka-Osmium). Zwar sind die betreffenden Tetraoxide sogar *endothermer* als es die Octafluoride wären, doch verhalten sie sich meist *kinetisch stabiler*. Dementsprechend ist auch ClF_7 nicht isolierbar, das thermodynamisch instabilere Cl_2O_7 aber sehr wohl, wogegen das thermodynamisch stabile IF_7 gewinnbar ist, aber nicht das thermodynamisch wie kinetisch instabile I_2O_7.

Bezüglich der erreichbaren *Maximalwertigkeiten der Elemente* in Chalkogeniden gilt – in Analogie zu den Verhältnissen bei Elementhalogeniden (S. 492) – folgendes: (i) In Richtung *Oxide* > *Sulfide* > *Selenide* > *Telluride* sinkt die Tendenz zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen (z. B. PbO_2 darstellbar, PbS_2 nicht). – (ii) Innerhalb der *Element-Perioden* durchlaufen die mit Chalkogenen erreichbaren Oxidationsstufen der Elemente *Maxima* (z. B. $AsO_{2.5}$, SeO_3, $BrO_{2.5}$, KrO_0). – (iii) Innerhalb der *V.–VII. Hauptgruppe* wächst, sinkt, wächst, sinkt die Stabilität der mit Chalkogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufen der Elemente von oben nach unten aus den auf S. 465 genannten Gründen (z. B. Oxidationskraft von N_2O_5, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_5 groß, klein, groß, klein, groß). – (iv) Innerhalb der *III. bzw. IV. Hauptgruppe* sinkt die Stabilität der mit Chalkogenen erreichbaren Oxidationsstufe +3 bzw. +4 gegenüber der Oxidationsstufe +1 bzw. +2 der Elemente von oben nach unten (z. B. Al_2O_3, SiO_2 stabiler als Al_2O, SiO; Tl_2O_3, PbO_2 instabiler als Tl_2O, PbO).

4.1.2 Strukturverhältnisse

In der **Gasphase** – gegebenenfalls bei höheren Temperaturen und/oder kleineren Drücken – liegen die Chalkogenverbindungen vielfach entsprechend ihrer Summenformel *monomer* mit einfach oder mehrfach an E gebundenen Chalkogenatomen Y vor (Koordinationszahl von Y = 1 oder 2), wobei die Strukturen der betreffenden Monomeren über das VSEPR-Modell erklärbar sind, z. B.:



Der Übergang von der Gas- in die **kondensierte Phase** führt in den überwiegenden Fällen – häufiger als bei den Elementhalogeniden – zu einer Oligo- bzw. Polymerisation der Elementchalkogenide unter Ausbildung von *chemischen* (elektro- oder kovalenten) *Bindungen* (z. B. $B_2O_3 \rightarrow (B_2O_3)_x$, $P_2O_5 \rightarrow (P_2O_5)_2$, $As_2O_3 \rightarrow (As_2O_3)_x$, $SO_3 \rightarrow (SO_3)_3$; die den Oxiden B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, SO_3 entsprechenden Halogeniden BX_3, PX_5, AsX_3, SX_6 bleiben monomer). Beispiele für *Monomere* in kondensierter Phase sind etwa die Chalkogenide CO, CO_2, N_2O_5, SO_2, Cl_2O_7, XeO_3, XeO_4, RuO_4, OsO_4, Beispiele für *Oligomere* die Chalkogenide von leichteren Elementen der V.–VII. Hauptgruppe, Beispiele für *Polymere* Chalkogenide von Elementen der I.–IV. Hauptgruppe (Ausnahmen: CO, CO_2), von schwereren Elementen der V.–VII. Hauptgruppe (einige Ausnahmen) sowie von Übergangselementen (Ausnahmen RuO_4, OsO_4). Die *Mono-* und *Oligomere* sind in kondensierter Phase über *zwischenmolekulare Bindungen* miteinander verknüpft.

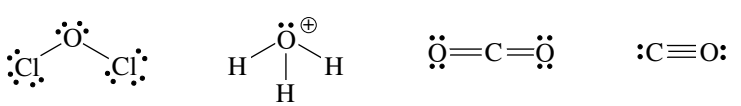
Die Strukturen der clusterfreien „*heterovalenten Chalkogenide*" von Elementen E (Metallen M) der I.–III. Hauptgruppe ohne Bor lassen sich meist über dichteste Chalkogen-Anionenpackungen ableiten, in denen die betreffenden Element-Kationen (Metall-Kationen) unter Ausbildung einer Raumstruktur so eingelagert sind, dass sie benachbarte *Oktaederlücken* (z. B. in Erdalkalimetallchalkogeniden $M^{II}Y$, in Trielchalkogeniden $M^{III}_2Y_3$) oder *Tetraederlücken* (in Alkalimetallchalkogeniden M^{I}_2Y sowie in BeY, MgTe) einnehmen. Die Koordinationszahlen der Chalkogen-Anionen ergeben sich dann aus der Verbindungszusammensetzung (8/6/4 im Falle von $M^{I}_2Y/M^{II}Y/BeY$ bzw. $M^{III}_2Y_3$). Insbesondere der Chalkogen-, aber auch der Metall-Teil der „heterovalenten" Chalkogenide kann auch als Cluster vorliegen (z. B. Alkali- und Erdalkalimetallperoxide, -ozonide, -oligosulfide/-selenide/-telluride mit den Clusteranionen O^{2-}_2, O^{-}_3, S^{2-}_n, Se^{2-}_n, Te^{2-}_n; Gallium(II)- und Indium(II)-chalkogenide mit den Clusterkationen Ga^{2+}_2 und In^{2+}_2).

Andererseits verwirklichen Bor sowie die Elemente der IV.–VIII. Hauptgruppe in den clusterfreien „*kovalenten Chalkogeniden*" Koordinationssphären, welche mit jenen der Elemente in gasförmigen Elementhalogeniden (S. 492) vergleichbar sind. Die Chalkogene verbrücken die EY_n-Polyeder (gegebenenfalls auch solche mit unterschiedlichen Oxididationsstufen) über gemeinsame Y-Ecken oder – seltener – gemeinsame Y_2-Kanten (z. B. in SiS_2, TeO_2) unter Ausbildung der Koordinationszahlen 2 (verbrückendes Y) oder 1 (endständiges Y). Sehr häufig findet sich eine *tetraedrische* (pseudotetraedrische) *Umgebung* des Elements E (z. B. SiO_2, $(P_2S_3)_2$, $(SO_3)_3$, XeO_4). Das kleine Bor betätigt mit 3 eine Koordinationszahl < 4 (z. B. trigonal-planares B in B_2Y_3), große Elementatome weisen meist Koordinationszahlen > 4 auf (z. B. oktaedrisches Blei in PbO_2, pseudo-trigonal-bipyramidales Te in TeO_2, kubisches Po in PoO_2). Sowohl der Element- als auch der Chalkogenid-Teil kann in den Chalkogenverbindungen als Elementcluster vorliegen (z. B. P_4S_3, SSe_7). Bezüglich Einzelheiten der Haupt- und Nebengruppenchalkogenide vgl. bei den betreffenden Elementen, bezüglich eines Überblicks über die Nebengruppenelementoxide S. 1762.

4.1.3 Bindungsverhältnisse

Die EY-Gruppe der (clusterfreien) Chalkogenide sind mehr oder weniger *kovalenter*, *elektrovalenter* oder *metallartiger* Natur. Im Sinne der Fig. 161 wächst hierbei der kovalente (elektrovalente) Bindungscharakter beim Ersatz eines bestimmten Elements durch rechte (linke) Periodennachbarn, der nichtmetallische (metallische) Charakter nach Substitution eines bestimmten Chalkogens gegen ein solches kleinerer (größerer) Ordnungszahl. So stellen etwa in der Reihe Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_3, SO_2 die beiden ersten Glieder elektrovalente, die beiden letzten Glieder kovalente Oxide und die beiden mittleren Glieder Oxide mit stark polaren Atombindungen (polarisierten Ionenbindungen) dar, während in der Reihe SnO, SnS, SnSe, SnTe, SnPo die erste und zweite/dritte und vierte/fünfte Verbindung ein Nichtmetall/Halbmetall/Metall ist.

Hinsichtlich der *kovalenten Chalkogenide* gilt das an anderer Stelle im Zusammenhang mit Atombindungen bereits Besprochene (vgl. S. 494). So können die *Chalkogenatome* Y zwei (gegebenenfalls auch drei) σ-Bindungen oder eine σ- und zusätzlich eine (oder gegebenenfalls zwei) π-Bindungen zu E ausbilden, z. B.:



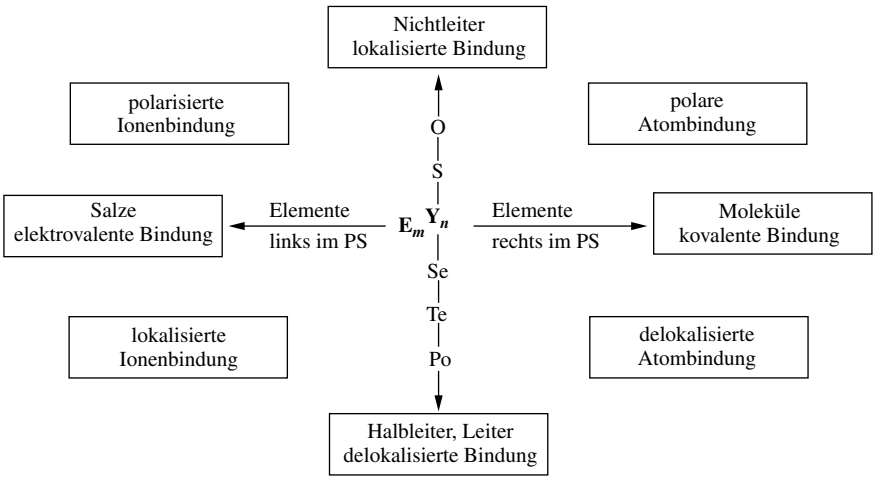
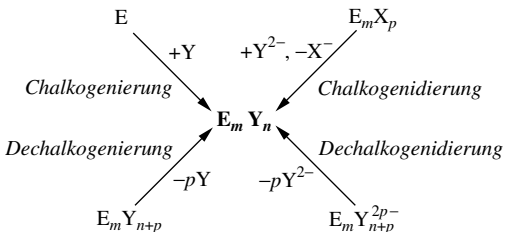


Fig. 161 Bindungsverhältnisse der Chalkogenide E_mY_n der Hauptgruppenelemente E des Periodensystem (Ordinate: 7. bis 2. Elementperiode; Abszisse: I. bis VIII. Elementhauptgruppe).

Für die E—Y—E-Winkel gilt hierbei die Regel, dass ein *wachsender Elektronegativitätsunterschied* von E und Y bei *negativ* polarisiertem Y zu *wachsenden* und bei *positiv* polarisiertem Y zu *abnehmenden Bindungswinkeln* führt (z. B. $CO^{\delta-}C/SiO^{2\delta-}Si$ ca. 110°/145°, Winkel $ClS^{\delta-}Cl/FS^{\delta+}F$ = ca. 130°/98°). Die *Hauptgruppenelemente* E können ihrerseits maximal vier σ-Bindungen bezüglich Y betätigen; bei mehr als vier kovalent gebundenen Y-Nachbarn werden von E Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen (3z4e-Bindungen), bei weniger als vier Nachbarn Doppelbindungen (gegebenfalls auch Brückenbindungen) ausgebildet (vgl. hierzu z. B. Bindungsverhältnisse von SO_2 und SO_3; S. 571 und 573).

4.2 Darstellung

Die Chalkogenverbindungen werden im Wesentlichen nach vier Methoden gewonnen:



Für weitere, zu Chalkogeniden mit E- bzw. Y-Clustern führende Synthesen vgl. Chalkogenverbindungen der betreffenden Elemente.

Zur **Chalkogenierung** geht man von den *Elementen*, aber auch von *Elementverbindungen* wie Hydriden aus und setzt sie – gegebenenfalls unter Energiezufuhr – mit *Chalkogenen* oder *chalkogenliefernden Reagenzien* wie $CF_3CO(O_2H)$, HNO_3, O_3, HgO um (z. B. Bildung von CO_n, NO_n, P_mY_n, As_mY_n, S_mY_n, Se_mY_n, TeO_n, Cl_2O_n, Br_2O_n). Die **Dechalkogenierung** kann etwa durch *Nichtmetalle*, *Metalle* oder gegebenenfalls durch *Wärmezufuhr* erfolgen (z. B. $CO_2 + C \leftrightarrows 2CO$, $SiO_2 + Si \leftrightarrows 2SiO$, $SO_3 +$ Wärme $\rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$, $2TeO_3 +$ Wärme $\rightarrow Te_2O_5 + \frac{1}{2}O_2$). Zu einer **Chalkogenidierung** führt u. a. die Einwirkung von *Chalkogenwasserstoffen* oder *Metallchalkogeniden* auf *Elementhalogenide* oder *Elementchalkogenide* (z. B. $As_2O_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3H_2O$, $SOCl_2 + Ag_2S \rightarrow SSO + 2AgCl$). **Dechalkogenidierung** beobachtet man als Folge einer *Thermolyse* von Chalkogenaten (z. B. $CaCO_3 +$ Wärme $\rightarrow CaO + CO_2$), eines *Wasserentzugs* aus Chalkogensauerstoffsäuren (z. B. $3HNO_3 \leftrightarrows N_2O_5 + H_2O$ in P_2O_5-Anwesenheit), einer Verdrängung von Elementchalkogenverbindungen aus Chalkogenaten (z. B. $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3 + P_2O_5$).

4.3 Eigenschaften und Verwendung

Bezüglich des **physikalischen Verhaltens** der Elementchalkogenide vgl. bei den einzelnen Elementen. Die **Thermolyse** von E_mY_n führt wie die von EX_n zu einer *Depolymerisation* der oligo- oder polymeren Spezies unter Erhalt der Oxidationsstufe von E (z. B. $(B_2O_3)_x \rightarrow xB_2O_3$, $P_4O_{10} \rightarrow 2P_2O_5$) oder unter Erniedrigung der betreffenden Stufe, d. h. unter *Zerfall* von E_mY_n (z. B. $(SiO_2)_x \rightarrow xSiO + {}^x/_2O_2$, $3(PbO_2)_x \rightarrow (Pb_3O_4)_x + xO_2$, $(As_2O_5)_x \rightarrow (As_2O_4)_x + {}^x/_2O_2$). Niedrigwertige, nur unter besonderen Bedingungen erzeugbare kurzlebige Elementchalkogenide stabilisieren sich in der Regel unter *Disproportionierung* (z. B. $3Al_2O \rightarrow 4Al + Al_2O_3$, $2SiO \rightarrow Si + SiO_2$, $2SO \rightarrow S + SO_2$). Chalkogenide von Elementen in vergleichsweise hohen bzw. niedrigen Oxidationsstufen wirken vielfach als **Oxidations-/Reduktionsmittel** (vgl. z. B. die Oxidation von Halogenen oder Chalkogenen mit SO_3 in H_2SO_4 zu Halogen- bzw. Chalkogenkationen, die Reduktion von Fe_2O_3 mit CO bei hohen Temperaturen zu Fe). Elementchalkogenide wirken teils als **Basen** (z. B. Na_2O), teils als **Säuren** (z. B. SO_3), teils als **Ampholyte** (z. B. Al_2O_3), und zwar *in wässeriger Lösung* nach Anlagerung von H_2O-Molekülen an die Chalkogenide (Anhydride) als Protonendonatoren und -akzeptoren (vgl. Brönsted-Säuren und -Basen, S. 240) oder in geschmolzenem Zustand als Oxidionenakzeptoren oder -donatoren (vgl. Oxosystem, S. 508).

Unter den vielen Möglichkeiten der **Verwendung** der *nichtflüchtigen* Chalkogenide seien etwa erwähnt: der Gebrauch von Al_2O_3 als *Werkstoff*, vieler Chalkogenide (z. B. TiO_2, CdS) als *Farben*, von Fe_3O_4 als *Magnet*, von vielen, mit Spuren geeigneter Elemente dotierter Oxide als *Schmucksteine* (z. B. Rubin Al_2O_3, Amethyst SiO_2), von MoS_2 als *Schmiermittel*. *Flüchtige* Chalkogenverbindungen dienen u. a. als *Lösungsmittel* (z. B. H_2O), zur *Sprudelherstellung* (CO_2), zur *Säuregewinnung* (z. B. P_2O_5, SO_3), als *Oxidationsmittel* (SO_3), als *Reduktionsmittel* (CO, SO_2), als *Bleichmittel* (ClO_2).

Kapitel XIV

Die Stickstoffgruppe („Pentele")

Zur Stickstoffgruppe (**„Pentele"**[1]; früher „*Pictogene*"[1]; 15. Gruppe bzw. V. Hauptgruppe des Periodensystems) gehören die Elemente *Stickstoff* (N), *Phosphor* (P), *Arsen* (As), *Antimon* (Sb), *Bismut* (Bi) und *Eka-Bismut* (Element 115). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen auf S. 651 (N), S. 753 (P), S. 822 (As, Sb, Bi) und S. 1977 (Eka-Bi) besprochen. Die Elemente beteiligen sich am Aufbau der Erdrinde (einschließlich Wasser- und Lufthülle) mit 0.017 (N), 0.1 (P), 1.7×10^{-4} (As), 2×10^{-5} (Sb) und 2×10^{-5} Gew.-% (Bi) entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 1000 : 5000 : 10 : 1 : 1.

1 Der Stickstoff

Nachfolgend wird zunächst der elementare Stickstoff, der unter normalen Bedingungen nur als Distickstoff N_2 existiert, besprochen. Im Anschluss hieran sollen Wasserstoff-, Halogen- und Sauerstoffverbindungen sowie Sauerstoffsäuren und Schwefelverbindungen des Stickstoffs behandelt werden.

1.1 Das Element Stickstoff[2,3,4]

1.1.1 Vorkommen

In **elementarem** Zustand kommt der Stickstoff als wesentlicher Bestandteil der *Luft* (78.09 Vol.-% bzw. 75.51 Gew.-% N_2) vor, die mehr als 99 % des insgesamt auf der Erde vorkommenden Stickstoffs enthält. Im **gebundenen** Zustand findet er sich hauptsächlich in Form von **Nitraten** (S. 733) wie Natriumnitrat $NaNO_3$ (*Chilesalpeter*; z. B. in Chile), Kaliumnitrat KNO_3 (*Salpeter*, z. B. in Indien). Weiterhin bildet er einen wichtigen Bestandteil der **Biosphäre** wie etwa den *Eiweißstoffen* des tierischen und pflanzlichen Organismus. Von den ca. 10^{15} t Stickstoff der Erdhülle entfallen 10^{14}–10^{15} t auf die *Atmosphäre* und *Erdkruste*, ca. 10^{13} t auf die *Hydrosphäre* und 10^{10} t auf die *Biosphäre*.

---

[1] Bezüglich der **Namen** vgl. Tab. 40 auf S. 302.

[2] **Literatur.** W. L. Jolly: „*The Chemistry of Nitrogen*" Benjamin, New York 1964; Ch. B. Colburn (Hrsg.): „*Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*", Elsevier, Amsterdam, Band 1 (1966), Band 2 (1973); K. Jones: „*Nitrogen*", *Comprehensive Inorg. Chem.* 2 (1973) 147–388; GMELIN: „*Nitrogen*", System-Nr. **4**; „*Ammonium*", Syst. Nr. **23**. ULLMANN (5. Aufl.): „*Nitrogen*" **A 17** (1991) 457–469. Vgl. Anm. 7, 9, 10, 13, 77, 85, 97, 132.

[3] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Der Stickstoff wurde 1772 von dem deutsch-schwedischen Apotheker Carl Scheele („*verdorbene* Luft") und – unabhängig davon – von dem englischen Privatgelehrten Henry Cavendish, von dem englischen Naturwissenschaftler Joseph Priestley sowie von dem schottischen Botaniker Daniel Rutherford entdeckt und als Bestandteil der Luft erkannt (vgl. S. 498); Rutherford wies auf die Elementnatur des Stickstoffs. A. L. Lavoisier gab ihm den **Namen** „*Azote*", von azotikos (griech.) = das Leben nicht unterhaltend. In Bezeichnungen wie „*Azane*", „*Azide*", „*Azoverbindungen*", „*Azotierung*", „*Borazol*", „*Hydrazin*" usw. findet sich dieser Wortstamm auch in der deutschen chemischen Nomenklatur. Der deutsche Name „*Stickstoff*" bezieht sich ebenfalls auf die erwähnte Eigenschaft. Der Name „*Nitrogen*" (= Salpeterbildner), von dem sich das Elementsymbol N ableitet, wurde von dem französischen Chemiker J. A. C. Chaptal im Jahre 1790 eingeführt.

[4] **Physiologisches.** Auf höhere Pflanzen, Tiere und den Menschen übt Stickstoff keine wahrnehmbare Wirkung aus (die erstickende Wirkung ist auf Sauerstoffmangel zurückzuführen). Stickstoff ist für den Menschen ein essentielles Element (Bestandteil der Proteine, Nucleinsäuren, vieler Coenzyme) und trägt zu ca. 3 % (2.0–2.5 kg) des Gewichts eines Menschen bei. Vgl. hierzu auch Kreislauf des Stickstoffs, S. 654.

Isotope (vgl. Anhang III). Der *natürlich vorkommende* Stickstoff besteht aus den Isotopen $^{14}_{7}N$ (99.634 %) und $^{15}_{7}N$ (0.366 %). Beide Isotope dienen für *NMR-Studien*, $^{15}_{7}N$ zum *Markieren* von Stickstoffverbindungen. Es existieren keine längerlebigen *künstlichen* Isotope ($\tau_{\frac{1}{2}}$ von $^{13}_{7}N = 9.97$ m).

1.1.2 Darstellung

Zur *technischen Darstellung* von Stickstoff dient ausschließlich **Luft**. Die Abtrennung des in der Luft neben Stickstoff enthaltenen Sauerstoffs kann dabei auf physikalischem oder auf chemischem Wege erfolgen. Die physikalische Zerlegung der Luft (Fraktionierung flüssiger Luft; „*Linde-Verfahren*") wurde bereits bei der Besprechung der technischen Sauerstoffgewinnung behandelt (S. 499). Die chemische Methode der Stickstoffgewinnung aus Luft, die heute keine technische Bedeutung mehr hat, bedient sich der Kohle als sauerstoffbindenden Mittels.

Verbrennt man Kohle mit überschüssiger Luft ($= 4N_2 + O_2$), so erhält man ein O_2-haltiges Gemisch von Stickstoff und Kohlendioxid ($4N_2 + O_2 + C \rightarrow 4N_2 + CO_2$), aus dem sich das Kohlendioxid durch Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung ($K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3$) oder mit Wasser unter Druck leicht auswaschen lässt. Bei begrenztem Luftzutritt (Kohlenstoffüberschuss) verbrennt die Kohle nur zu Kohlenmonoxid ($4N_2 + O_2 + 2C \rightarrow 4N_2 + 2CO$). Das so gebildete Gemisch von Stickstoff und Kohlenmonoxid heißt „*Generatorgas*" (vgl. NH_3-Gewinnung).

Im *Laboratorium* verwendet man als sauerstoffbindendes Mittel nicht Kohle, sondern Kupfer, indem man Luft über glühendes Kupfer leitet:

$$4N_2 + O_2 + 2Cu \rightarrow 4N_2 + 2CuO\,,$$

Da die Luft außer Stickstoff und Sauerstoff noch rund 1 % Edelgase enthält, erhält man aus ihr keinen reinen Stickstoff, sondern edelgashaltigen „*Luftstickstoff*". Wegen der chemischen Reaktionsträgheit der Edelgase stört dieser Gehalt aber normalerweise nicht. „*Reinen Stickstoff*" gewinnt man zweckmäßig aus Stickstoffverbindungen. Eine hierfür sehr geeignete Verbindung ist das **Ammoniak**, dessen Überführung in Stickstoff ganz allgemein durch Einwirkung eines Oxidationsmittels erfolgt: $2NH_3 + 3O \rightarrow N_2 + 3H_2O$. So bildet sich z. B. Stickstoff beim Eintropfen von konzentrierter Ammoniaklösung in einen wässerigen Chlorkalkbrei ($CaCl(OCl) \rightarrow CaCl_2 + O$). Noch häufiger wird im Laboratorium Salpetrige Säure HNO_2 als Oxidationsmittel benutzt, weil hierbei auch der Stickstoff der Säure mitgewonnen wird:

$$NH_3 + HNO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O\,.$$

Man erhitzt zu diesem Zwecke eine konzentrierte wässrige Ammoniumnitritlösung ($NH_4NO_2 \rightleftarrows NH_3 + HNO_2$) oder die Lösung eines Gemisches von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit ($NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftarrows NH_4NO_2 + NaCl$) auf etwa 70 °C. „*Spektralreiner Stickstoff*" ist bequem durch thermische Zersetzung von **Aziden** (insbesondere NaN_3) gewinnbar (S. 803).

N_2 wird als Gas in Röhren oder als Flüssigkeit in Kältebehältern versandt. In den Handel kommt Stickstoff in (früher *grün*, heute *grau* gestrichenen) Stahlflaschen („*Bomben*") unter einem Druck von 200–300 bar. Er enthält im Allgemeinen noch Sauerstoffspuren (< 20 ppm), die sich durch Leiten des Stickstoffs über auf Kieselgur niedergeschlagenes Kupfer bei 160–180 °C entfernen lassen ($2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$). Gereinigter Stickstoff enthält < 2 ppm O_2, sauerstofffreier und ultrareiner Stickstoff < 10 ppm Ar.

1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Stickstoff ist ein *farb-, geschmack-* und *geruchloses Gas*. Die Masse eines Liters reinen Stickstoffs beträgt bei 0 °C und 1 atm Druck (45° geographischer Breite) 1.25046 g, ist also geringer als die der Luft (1.2928 g/l), welche ja noch den schwereren Sauerstoff (1.42895 g/l) enthält. 1 l „*Luftstickstoff*", also edelgashaltiger Stickstoff, wiegt 1.2567 g. Wie Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich auch Stickstoff nur

schwer kondensieren (kritische Temperatur: $-146.95\,^{\circ}C$, kritischer Druck: 33.98 bar, kritische Dichte: $0.3110\,g/cm^3$). Der Siedepunkt des farblosen flüssigen Stickstoffs liegt bei $-195.82\,^{\circ}C$ (77.33 K), der Schmelzpunkt des farblosen festen Stickstoffs bei $-209.99\,^{\circ}C$ (63.16 K) (hexagonal-dichteste Kugelpackung von N_2-Molekülen (β-N_2); unterhalb $-237.54\,^{\circ}C$ existiert noch eine kubisch-dichteste Packung (α-N_2); bzgl. *polymerem Stickstoff* N_x vgl. S. 656); die Dichte des flüssigen Stickstoffs beim Siedepunkt beträgt 0.8076, die des festen Stickstoffs bei $-253\,^{\circ}C$ $1.0265\,g/cm^3$.

Der NN-Abstand in N_2 beträgt 1.0976 Å, die NN-Dissoziationsenergie 945.33 kJ/mol. Beide Werte entsprechen einer NN-Dreifachbindung. Bezüglich eines MO-Schemas für N_2 vgl. S. 354.

In Wasser ist Stickstoff nur etwa halb so gut löslich wie Sauerstoff von gleichem Druck. 1 l Wasser von $0\,^{\circ}C$ löst – unabhängig vom Gasdruck (vgl. S. 195, 501) $-23.2\,cm^3$ Stickstoff bzw. $49.1\,cm^3$ Sauerstoff. Die aus Wasser ausgetriebene Luft ist somit sauerstoffreicher ($O_2:N_2 = 1:2$) als die atmosphärische ($O_2:N_2 = 1:4$) und enthält, bezogen auf den Stickstoff, zweimal mehr Sauerstoff als die letztere. Dieser größere prozentuale Sauerstoffgehalt ist von Wichtigkeit für die Atmung der Fische im Wasser.

1.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Der Stickstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr reaktionsträges („*inertes*“) Gas. Dies kommt daher, dass die beiden Atome des Stickstoffmoleküls durch eine Dreifachbindung besonders fest aneinander gekettet sind, sodass der Stickstoff selbst die beständigste Stickstoff-„Verbindung“ ist. Zur Dissoziation des Moleküls in die wesentlich reaktionsfähigeren Atome bedarf es einer großen Energiemenge:

$$945.33\,kJ + N_2 \rightarrow 2N \quad (K_p = 10^{-160};\ \text{N-Atombildung ab } 8500\,K).$$

Die Umsetzungen des Stickstoffs stellen infolgedessen meist endotherme Prozesse dar, und die exothermen Reaktionen verlaufen häufig mehr oder minder gehemmt, d. h. erst bei *höheren Temperaturen*.

Redox-Verhalten. Stickstoff ist weder brennbar, noch unterhält er die Verbrennung. Taucht man einen brennenden Holzspan in Stickstoff ein, so erlischt er sofort. Lebewesen ersticken im Stickstoffgas, woher das Gas seinen Namen hat[3].

Bei hohen Temperaturen geht Stickstoff allerdings mit zahlreichen Metallen und Nichtmetallen Verbindungen ein (Stickstoff bildet mit allen Elementen außer den Edelgasen binäre Verbindungen, wobei vielfach mehrere Stöchiometrien realisierbar sind). Unter den Metallen vereinigen sich das Alkalimetall Lithium und alle Erdalkalimetalle relativ leicht und vollständig mit Stickstoff (Lithium sogar bei Raumtemperatur):

$$3\,Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2 + 461.55\,kJ, \qquad 6\,Li + N_2 \rightarrow 2\,Li_3N + 395\,kJ.$$

Aber auch viele andere Metalle wie Aluminium, Titan, Vanadium, Chrom verbinden sich bei Glühhitze direkt mit dem Stickstoff zu „*Nitriden*“ (s. unten; wichtig ist in diesem Zusammenhang die zu „*Nitrierstählen*“ führende Oberflächenhärtung von Eisen mit Stickstoff). Unter den Reaktionen des Stickstoffs mit Nichtmetallen seien besonders die Umsetzungen mit Wasserstoff und mit Sauerstoff hervorgehoben (bzgl. der zu Kalkstickstoff $CaCN_2$ führenden Reaktion mit Calciumcarbid vgl. S. 1247). Die Umsetzung mit H_2 führt zur *exothermen* Bildung von Ammoniak:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + 92.28\,kJ \quad (K_p = 10^{5.78})$$

und wird in größtem Maßstab technisch durchgeführt (S. 663). Die Umsetzung mit O_2 geht unter *endothermer* Bildung von Stickstoffoxid vor sich:

$$180.6\,kJ + N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO \quad (K_p = 10^{-30.32})$$

und hat eine Zeit lang erhebliche Bedeutung für die Gewinnung von Salpetersäure gehabt (S. 690), welche insgesamt aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser in exothermer Reaktion ent-

steht: $N_2 + 2.5\,O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + 30.3$ kJ. Die hohe Beständigkeit von N_2, welche die exotherme Bildung von – in Ozeanen gelöster – HNO_3 unter Verbrauch des gesamten Luftsauerstoffs verhindert, ist somit von grundlegender Bedeutung für das Leben auf der Erde.

Säure-Base-Verhalten. Verhältnismäßig reaktionsfähig ist Stickstoff außer gegen Lithium (s. oben) auch gegenüber einigen Komplexen L_nM der Übergangsmetalle M, die molekularen Stickstoff unter Bildung von **Stickstoffkomplexen** $L_nM \cdot N_2$ aufnehmen:

$$L_nM + N_2 \rightleftarrows L_nM \cdot N_2\,.$$

So reagiert etwa die Ruthenium(II)-Verbindung $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ bei Raumtemperatur unter Bildung des Komplexes $[\{(NH_3)_5Ru\}_2N_2]^{4+}$, der seinerseits Stickstoff unter Bildung von $[(NH_3)_5RuN_2]^{2+}$ aufnimmt:

$$2(NH_3)_5Ru(OH_2)^{2+} \underset{-\,2H_2O}{\overset{+\,N_2\,(1\,bar)}{\rightleftarrows}} (NH_3)_5Ru{-}N{\equiv}N{-}Ru(NH_3)_5^{4+} \overset{+\,N_2\,(Druck)}{\rightleftarrows} 2(NH_3)_5Ru{-}N{\equiv}N^{2+}.$$

Die Komplexe enthalten normalerweise entsprechend (a) oder (b) endständig („*end-on*“) mit linearer MNN- bzw. MNNM-Gruppe (NN-Abstände 1.1–1.3 Å), gelegentlich auch (c) seitlich („*side-on*“, „*edge-on*“) gebundenen Stickstoff mit einem (c), aber auch zwei oder drei L_nM-Liganden (Näheres S. 1775):

$L_nM{-}N{\equiv}N$	$L_nM{-}N{\equiv}N{-}ML_n$	$L_nM \cdots \overset{N}{\underset{N}{\vert\vert\vert}}$
(z. B. L_3CoN_2)	(z. B. $\{(NH_3)_5Ru\}_2N_2^{4+}$)	(z. B. $[\{C_5Me_5\}_2Sm]_2N_2$)
(a)	(b)	(c)

Die Bildung von Stickstoffkomplexen stellt einen wesentlichen Reaktionsteilschritt der **„Stickstoffassimilation“ („Stickstofffixierung“)** der lebenden Natur dar, worunter man die in einigen Bakterienarten und Mikroorganismen am Enzymkomplex „*Nitrogenase*“ erfolgende Umwandlung von Luftstickstoff u. a. in Eiweißstickstoff, d. h. die Reduktion von molekularen Stickstoff zu Ammoniak versteht: $N_2 + 6H^+ + 6\ominus \rightarrow 2NH_3$. Nitrogenase besteht im einzelnen aus *Molybdoferredoxin* (Molekülmasse 220000–250000; enthält zwei – wohl für die Komplexierung von N_2 verantwortliche – Fe/Mo-Cofaktoren und zwei Fe/S^{2-}-Cluster) sowie *Azoferredoxin* (Molekülmasse 55000–60000; enthält einen – für die Reduktion verantwortlichen – Fe_4S_4-Cluster). Bezüglich Einzelheiten und Literatur der N_2-Fixierung vgl. S. 1664.

Durch die Tätigkeit der Mikroorganismen, die in den Wurzelknöllchen von Schmetterlingsblütlern (z. B. Lupinen, Erbsen, Bohnen, Klee) und anderen Pflanzenarten (z. B. Erlen, Ölweiden) sowie auch im Erdboden (z. B. „*Azobacter*“) frei leben, werden in einem normalen Ackerboden jährlich rund 50 kg Luftstickstoff pro Hektar assimiliert. Durch Anbau von Leguminosen (Hülsenfrüchten) lässt sich diese Menge in klimatisch günstig gelegenen leichten Böden bis auf 200 kg/ha steigern. Im Allgemeinen vermögen die Lebewesen aber den Luftstickstoff nicht zu assimilieren. Die Pflanzen entnehmen den Stickstoff, der für sie als wichtiger Bestandteil des Eiweißes lebensnotwendig ist, dem Boden, in welchem er in Form von *Nitraten* (S. 733) und *Ammoniumsalzen* (S. 671) enthalten ist. *Tiere* und *Menschen* nehmen ihn andererseits in Form des pflanzlichen Eiweißes direkt oder indirekt (über tierisches Eiweiß) auf. Beim Abbau von Eiweiß im Tierkörper wird der größte Teil des Stickstoffs als *Harnstoff* $CO(NH_2)_2$ mit dem Harn ausgeschieden; bei der Verwesung von Tier und Pflanze bleibt er in Form von Nitraten, Ammoniumsalzen und anderen Stickstoffverbindungen zurück. So steht er den Pflanzen wieder zur Verfügung.

Der *biologische* **Kreislauf des Stickstoffs**[5] besteht, chemisch gesehen, in der wechselseitigen Umwandlung von *Ammoniumstickstoff* in *Verbindungsstickstoff* der Organismen (z. B. Eiweißstoffe) unter *Oxidationsstufenerhalt* bzw. von Ammoniumstickstoff in *Nitratstickstoff* unter *Oxidationsstufenwechsel*. Die als Nitrifikation bezeichnete *Oxidation* von NH_4^+ durch nitrifizierende Bakterien („*Nitrifikanten*“) zur *Energiegewinnung* erfolgt in Schritten von zwei Einheiten auf dem Wege über die Stufe des Hydroxylamins NH_2OH und der Hyposalpetrigen Säure $H_2N_2O_2$ zum Nitrit (z. B. durch „*Nitrosomas*“) oder bis zum Nitrat (z. B. durch „*Nitrobacter*“), summarisch: $NH_4^+ + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8\ominus$. Als Nebenprodukte entstehen bis zu 10 % N_2O und N_2. Die Tätigkeit der Nitrifikanten ist für den normalen Nitratgehalt

[5] **Literatur.** F.-C. Czygan: „*Der Stickstoff-Kreislauf in der Natur*“, Biologie in unserer Zeit **1** (1971) 101–110; M. N. Hughes: „*The Nitrogen Cycle*“, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 717–728.

der Böden, aber z. B. auch für die Bildung von *Mauersalpeter* ($Ca(NO_3)_2$ in Ställen verantwortlich. Die als Denitrifikation bezeichnete *Reduktion* von NO_3^- durch anaerobe Bakterien (z. B. „*Flavobacterium*") zur Atmung („*Nitrat-Atmung*") führt zu Nitrit NO_2^- und dann in Schritten von einer Einheit auf dem Wege über die NO-Stufe zu N_2O und N_2, summarisch: $NO_3^- + 6H^+ + 5\ominus \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$. Stickstoff wird anschließend durch Stickstoffixierung (s. o.) weiter zu NH_4^+ reduziert.

Der *Stickstoffverlust des Bodens* durch Denitrifikation und Nitrifikation (Bildung von N_2O, N_2) sowie durch Auswaschen von Nitrat (insbesondere in regenreichen Gebieten) kann in der Regel über den *Stickstoffgewinn* durch die Stickstoffixierung ausgeglichen werden. Bei intensiver Landwirtschaft werden jedoch dem Boden mehr Stickstoffverbindungen entzogen, als in verwertbarer Form wieder zurückkehren. Der deutsche Chemiker Justus von Liebig (1803–1873) wies daher darauf hin, dass es notwendig ist, den Pflanzen den erforderlichen Stickstoffbedarf in Form geeigneter Stickstoffverbindungen („*Stickstoffdünger*") zuzuführen (Näheres S. 671).

Der *Stickstoffgehalt der Atmosphäre* wird andererseits durch natürliche und industrielle Prozesse insgesamt nicht verändert, weil der Luft etwa ebensoviel Stickstoff durch Denitrifikation, Nitrifikation sowie Verbrennung wieder zugeführt wird, wie ihr durch Stickstoffassimilation („*biologische*" N_2-Fixierung), Düngemittel („*industrielle*" N_2-Fixierung) und Blitztätigkeit („*atmosphärische*" N_2-Fixierung) entzogen wird. Die der Atmosphäre jährlich entnommene und zugeführte Stickstoffmenge beträgt mit 10^8–10^9 Tonnen ein Zehnmillionstel des Luftstickstoffs (10^{15}–10^{16} t). Jedes Stickstoffmolekül der Atmosphäre wird etwa alle 20 Millionen Jahre durch ein anderes ersetzt.

Verwendung. Stickstoff (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) findet Verwendung als *inertes Schutzgas* (Spülen von Behältern und Rohrleitungen, Schutzatmosphäre für leicht oxidierbare Substanzen wie Phosphor oder Metallschmelzen (z. B. Stahlherstellung) und beim Löten, Schweißen, Glühen, Sintern, Härten, Verpacken), weiterhin zur Herstellung von *Chemikalien* wie Ammoniak, Stickstoffoxiden, Salpetersäure, Cyaniden, Amiden, Nitriden. *Flüssiger Stickstoff* dient als *Kühlmittel*, insbesondere zum Schnellgefrieren von Lebensmitteln, aber z. B. auch in der Medizin zum raschen örtlich begrenzten Gefrieren von Gewebsteilen etwa bei Augen- und Gehirnoperationen, darüber hinaus zur *Gefriervermahlung* weicher Materialien, *Schrumpfpassung* bei Montagen, *Konservierung* biologischen Materials (Blut, Samen).

1.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Stickstoff. Nitride[2, 6]

Stickstoff-Allotrope

Die thermodynamisch stabilste Form des Stickstoffs ist Distickstoff N≡N. Andere denkbare Stickstoff-Allotrope N_n ($n \neq 2$) sind als Folge der beachtlichen Energie der NN-Dreifachbindung (946 kJ/mol), welche jene von drei Einfachbindungen ($3 \times 159 = 477$ kJ/mol) oder einer NN-Einfach- sowie NN-Doppelbindung ($159 + 418 = 577$ kJ/mol) überschreitet, – laut ab-initio Berechnungen – *thermodynamisch deutlich instabiler* und stellen demgemäß „*Stoffe höherer Energiedichte*" dar.

Atomarer Stickstoff.[6] Bei Einwirkung *elektrischer Glimmentladungen* auf Stickstoff unter vermindertem Druck (1–0.1 mbar) erfolgt eine merkliche Aufspaltung der Stickstoffmoleküle unter Bildung von Stickstoffatomen, wie 1913 zuerst John William Strutt (1842–1919) beobachtet hat. Dieser *atomare Stickstoff* ist chemisch *sehr aktiv*. So bildet er mit zahlreichen Metallen (z. B. Quecksilber, Zink, Cadmium, Natrium, Magnesium) schon bei *gewöhnlicher Temperatur* Nitride (z. B. $3Mg + 2N \rightarrow Mg_3N_2 + 1407.6$ kJ), ebenso mit Nichtmetallen wie Phosphor und Schwefel.

Die Rekombination der Atome führt in Anwesenheit eines Stoßpartners (Wand bzw. N_2 bei Drücken < 4 bzw. > 4 mbar) zu N_2-Molekülen in angeregtem sowie nicht angeregtem Zustand und ist mit einem charakteristischen *gelben Nachleuchten* verbunden, das bei geeigneten Versuchsbedingungen noch 6 Stunden nach Ausschalten der elektrischen Entladung anhalten kann:

$$N(^4S) + N(^4S) \xrightarrow{\text{Stoßpartner}} N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu\ (gelb)$$

[6] **Literatur.** F. L. Riley (Hrsg.): „*Nitrogen Ceramics*", Noordhoff-Leyden 1977; Ullmann (5. Aufl.): „*Nitrides*" **A 17** (1991) 341–361; W. Schnick: „*Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden*", Angew. Chem. **105** (1993) 846–858; Int. Ed. **32** (1993) 806; M. N. Glukhorfsev, H. Jiao, P. von R. Schleyer: „*Besides N_2, what is the Most Stable Molecule Composed only of Nitrogen Atoms*", Inorg. Chem. **35** (1996) 7124–7133; J. Beck, J. Strähle: „*Das Pentazadienidion als Ligand in Metallkomplexen*", Angew. Chem. **100** (1988) 927–932; Int. Ed. **27** (1988) 661; G. G. Manella: „*Active Nitrogen*", Chem. Rev. **63** (1963) 1–20; A. N. Wright, C. A. Winkler: „*Active Nitrogen*", Academic Press, New York 1968; C. R. Brown, C. A. Winkler: „*Das chemische Verhalten von aktivem Stickstoff*", Angew. Chem. **82** (1970) 187–202, Int. Ed. **9** (1970) 181.

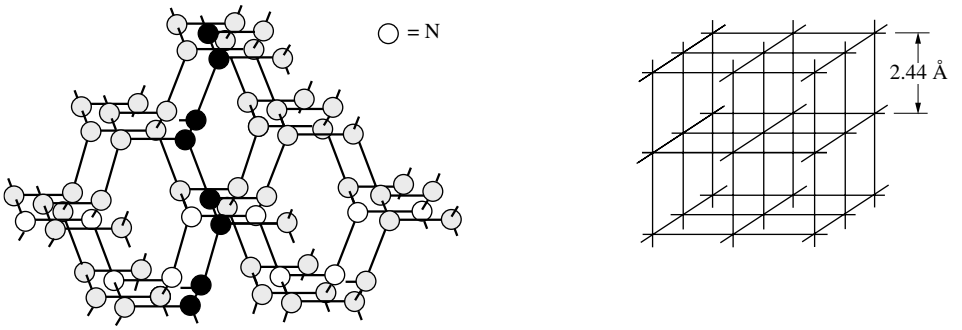
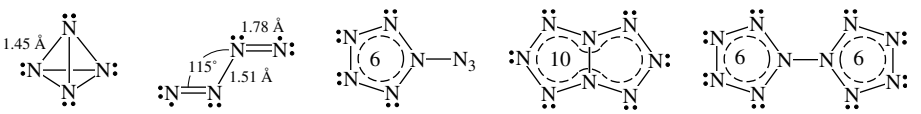


Fig. 161a *Linke Seite*. Raumstruktur der kubischen Hochdruck-/Hochtemperaturphase des Stickstoffs („*polymerer Stickstoff*“); senkrecht zur Papierebene oder waagrecht von oben nach unten bzw. links nach rechts verlaufende N_x-Spiralen sind durch graue, schwarze bzw. helle Kugeln symbolisiert (in letzteren beiden Fällen ist jeweils nur eine N-Atomkette hervorgehoben). – *Rechte Seite*. Verlauf der Spiralachsen in den drei Raumrichtungen.

(Bezüglich der in Klammern stehenden Termsymbole vgl. S. 98). Die gebildeten angeregten Moleküle N_2^*, die unter Emittierung des ersten positiven Bandenspektrums von N_2 in den Grundzustand übergehen, vermögen als hochreaktive Teilchen Fremdmoleküle unter Bindungsspaltung anzugreifen, z. B. $N_2^* + CO_2 \rightarrow N_2 + CO + O(^3P)$; $N_2^* + H_2O \rightarrow N_2 + OH + H(^2S)$. Die Konzentration von N-Atomen im N_2-Gas lässt sich durch NO-Radikale, die nach $N(^4S) + NO \rightarrow N_2 + O(^3P)$ sehr rasch mit den N-Atomen abreagieren, bestimmen (Verschwinden des gelben Nachleuchtens). Bei *NO-Unterschuss* setzen sich die gebildeten O- mit den N-Atomen zu NO unter Emittierung von *blauem* Licht um: $N(^4S) + O(^3P) \rightarrow NO^* \rightarrow NO + h\nu$ (*blau*); bei *NO-Überschuss* reagieren die O-Atome mit den NO-Radikalen zu NO_2-Radikalen unter Emittierung von *grüngelbem* Licht: $NO + O(^3P) \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$ (*grüngelb*).

Niedermolekulare Stickstoff-Allotrope weisen hinsichtlich eines Zerfalls gemäß $N_n \rightarrow {}^n/_2 N_2$ offensichtlich meist keine allzu hohen Aktivierungsbarrieren auf. So ist etwa polyedrisches *Singulett-Tetraazatetrahedran* $^1N_4$ (a), dessen Homologen P_4, As_4, Sb_4 und Bi_4 isolierte bzw. nachgewiesene Pentel-Allotrope sind (S. 744, 825), um 765 kJ/mol energiereicher als zwei N_2-Moleküle und – als Folge seiner beachtlichen Ringspannung von ca. 235 kJ/mol (zum Vergleich: P_4/As_4 ca. 55 kJ/mol) – sogar energiereicher als kettenförmiger *Triplett-Tetrastickstoff* $^3N_4$ (b), in welchen $^1N_4$ unter Abgabe von ca. 160 kJ/mol übergeht. Nach Berechnungen (P. v. R. Schleyer, 1996) sind insbesondere N_n-Moleküle, welche sich wie *Azidopentazol* N_8 (c), *Octaazapentalen* N_8 (d) oder Dipentazolyl N_{10} (e) aus Pentazoleinheiten aufbauen, die nach N_2 thermodynamisch stabilsten Stickstoff-Allotrope.



N_4 (T_d) + 383 kJ (a) | **N_4** (C_{2h}) +303 kJ (b) | **N_8** (C_s) +206 kJ (c) | **N_8** (D_{2h}) +225 kJ (d) | **N_{10}** (D_{2d}) +218 kJ/mol N_2 (e)

Durch „Neutralisations-Reionisations-Technik“ (S. 68) lässt sich **Tetrastickstoff N_4** aus Distickstoff im Massenspektrometer als kurzlebige, im Mikrosekundenbereich existierende Spezies gewinnen ($2N_2 + e^- \rightarrow N_4^+ + 2e^-$; $N_4^+ + CH_4 \rightarrow N_4 + CH_4^+$; $N_4 + O_2^+ \rightarrow N_4^+ + O_2$). Da die aus $^{14}N^{14}N$ und $^{15}N^{15}N$ gebildeten N_4-Moleküle der relativen Masse $2 \times 14 + 2 \times 15 = 58$ beim Zerfall ausschließlich $^{14}N^{14}N$ sowie $^{15}N^{15}N$, aber nicht $^{14}N^{15}N$ liefern, liegt dem gebildeten Kation N_4^+ bzw. dem Neutralmolekül N_4 ersichtlicherweise nicht die Struktur (a), sondern der Bau (b) zugrunde. Weitere Stickstoff-Allotrope sind – sieht man vom N_3-Radikal ab, das in einer Tieftemperaturmatrix nachgewiesen wurde – unbekannt (denkbar wären Umsetzungen von N_5^+ mit N_3^- bzw. N_5^- zu N_8 bzw. N_{10}).

Hochmolekulare Stickstoff-Allotrope. Eine hochmolekulare *farblose* Stickstoffmodifikation **N_x („polymerer Stickstoff“)** bildet sich aus *Distickstoff* N_2 bei *Drücken* von 110 GPa = 1100 kbar in einer laserbeheizten Diamantstempelzange bei 2000 K (Zwischenprodukte sind offensichtlich niedermolekulare Stickstoff-Allotrope u. a. des oben erwähnten Typus). In der kubischen, bisher präzedenslosen, seitens

der Homologen P_x, As_x, Sb_x, Bi_x nicht eingenommenen Kristallstruktur von N_x bilden die N-Atome einen Raumverband, wobei jedes N-Atom von drei weiteren N-Atomen im Abstand 1.346 Å kovalent koordiniert vorliegt (ber. für NN-Einfachbindung 1.40 Å; der NN-Abstand ist in N_x infolge des hohen Drucks kleiner als in Hydrazin (1.46 Å); vgl. hierzu Diamant, in welchem jedes C-Atom von vier weiteren C-Atomen im Abstand von 1.545 Å kovalent koordiniert ist). Der NNN-Bindungswinkel beträgt 108.8°. Die N_x-Struktur besteht gewissermaßen aus einer dreidimensionalen Vernetzung von $H_2N—NH_2$-strukturanalogen *gauche*-konformierten $N_2N—NN_2$- und $N_2N—NN_2$-Baueinheiten über gemeinsame N*N*- und *N*N-Gruppen. Der *N*NN*N*- bzw. N*NN*N-Diederwinkel beträgt 40.22° (vgl. hierzu S. 678). Einen Ausschnitt aus dem Raumnetzverband der N-Atome in N_x gibt Fig. 161a, linke Seite, wieder. Hiernach weist polymerer Stickstoff parallel zueinander verlaufende und miteinander über NN-Bindungen verknüpfte, schraubenförmig angeordnete, gleichsinnig gewendelte Ketten ···—N—N—N—N—··· von Stickstoffatomen auf, wobei genau 4 N-Atome auf einen Cyclus der Helix entfallen. Die Spiralensteigung ist – bei gleichem N—N-Abstand – abwechselnd größer und kleiner, sodass die Projektion der N-Atome in Helixrichtung auf die Papierebene ein mit N-Atomen eckenbesetztes Rechteck ergibt. Die Verknüpfung der Spiralen führt zu Hohlräume umschließenden (stark gewellten) N_{10}-Ringen, in welche die mit den freien Elektronenpaaren besetzten Hybridorbitale der N-Atome ragen (im Strontiumdisilicid $[SrSi_2]_x \approx [Sr^{2+}]_{x/2}[Si^-]_x$, dessen $[Si^-]_x$-Teilstruktur mit der Struktur von isoelektronischem N_x verwandt, aber etwas weniger raumerfüllend ist, besetzen die Sr^{2+}-Kationen zusätzlich die Hohlräume).

Die kubische Symmetrie des polymeren Stickstoffs bedingt Netzwerke von Stickstoffatomhelices in den drei Raumrichtungen. In Fig. 161a, linke Seite, sind die Spiralen, die senkrecht zur Papierebene oder waagrecht von oben nach unten bzw. links nach rechts verlaufen durch graue, dunkle bzw. helle Kugeln symbolisiert (in letzteren beiden Fällen ist jeweils nur eine N-Atomkette hervorgehoben). Jedes N-Atom nimmt an drei Schrauben teil. Fig. 161a, rechte Seite, gibt den Verlauf der – voneinander gleich weit entfernten – Achsen der N_x-Spiralen in den drei Raumrichtungen wieder.

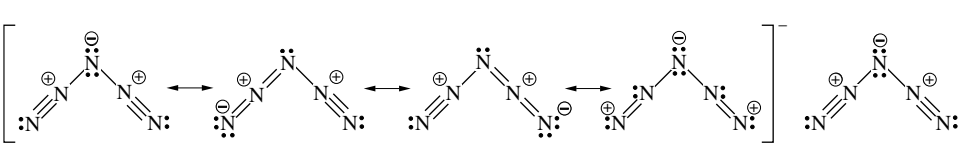
Der zu den Hartstoffen zu zählende polymere Stickstoff ist vermutlich unter Normalbedingungen *metastabil* und sollte unter großem Energiegewinn in molekularen Stickstoff N_2 übergehen. Da dieser etwa dem Fünffachen des bei Explosionen der brisantesten nichtnuklearen Sprengstoffe erreichbaren Gewinns an Energie entspricht, stellt N_x offensichtlich einen Prototyp für hochenergiedichte Materialien dar.

Stickstoff-Kationen

Im Gegensatz zum Sauerstoff, der durch starke Oxidationsmittel wie PtF_6 zum Kation O_2^+ oxidiert werden kann (S. 678), lässt sich Stickstoff *chemisch nicht* in das *Distickstoff-Kation* N_2^+ überführen. Der Grund ist in seiner ungewöhnlich hohen Ionisierungsenergie zu suchen (15.581 eV; zum Vergleich Disauerstoff: 12.071 eV). Auf *anderen Wegen*, z. B. durch *Elektronenbeschuss* von gasförmigem Stickstoff im Massenspektrometer (S. 62), bildet sich jedoch nicht nur N_2^+, sondern auch das *Mono-, Tri-,* und *Tetrastickstoff-Kation* N^+, N_3^+ und N_4^+.

Kürzlich (K. O. Christie et al., 1999) ist es nunmehr erstmals gelungen, eine kationische Stickstoffspezies, nämlich das **Pentastickstoff-Kation N_5^+** durch Reaktion von $N_2F^+MF_6^-$ (M = As, Sb; vgl. S. 703) mit HN_3 (S. 680) oder – ungefährlicher – Me_3SiN_3 in HF (fl.) bzw. SO_2 (fl.) bei −78 °C *chemisch zu erzeugen*: $N_2F^+MF_6^- + HN_3$ (Me_3SiN_3) → $N_5^+MF_6^- + HF$ (Me_3SiF). Die Verbindungen $N_5^+AsF_6^-$, $N_5^+SbF_6^-$ sowie $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ (aus $N_5^+SbF_6^-$ und SbF_5 in fl. HF bei 20 °C; Smp. ca. 30 °C) fallen in Form *farbloser* Salze an, die in HF, SO_2 sowie CHF_3 (jeweils flüssig) mäßig löslich sind, leicht hydrolysieren, eine überraschend geringe Stoßempfindlichkeit aufweisen und sich ab ca. 20 °C (M = As) bzw. 70 °C (M = Sb) *thermisch zersetzen*. Viel thermolabiler sind weitere – z. T. durch doppelte Salzumsetzung in SO_2 (fl.) – gewonnene N_5^+-Salze: $N_5^+HF_2^-(HF)_n$, $N_5^+PF_6^-$, $N_5^+BF_4^-$, $N_5^+SO_3F^-$, $(N_5^+)_2SnF_6^{2-}$, $N_5^+P(N_3)_6^-$, $N_5^+B(N_3)_4^-$. Das N_5^+-Kation ist ein starkes *Einelektronenoxidationsmittel* ($N_5^+ + e^- \rightarrow N_5 +$ ca. 900 kJ → $2.5\,N_2 +$ ca. 900 + 600 kJ), das NO, NO_2, Br_2 in NO^+, NO_2^+ sowie Br_2^+ überführt (Ionisierungsenergien IE von NO/NO_2/Br_2 = 9.26/9.75/10.52 eV), jedoch O_2 bzw. Xe nicht mehr zu O_2^+ bzw. Xe^+ oxidieren kann (IE von O_2/Xe = 12.07/12.13 eV).

Struktur: N_5^+ ist V-förmig-planar gebaut mit fast linearen N_3-Schenkeln (äußere/innere NN-Abstände in $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ = 1.105/1.229 Å; zum Vergleich NN in N≡N/—N=N—/ >N—N< = 1.098/1,17–1.25/1.43–1.75 Å; Winkel am mittleren N-Atom der N_5-Gruppe/der beiden N_3-Schenkel = 111.2/167.2°). Für die „Stabilität" des Kations ist eine ausgeglichene Verteilung der π-Elektronen sowie Formalladungen



(f) (g) **N_5^+** (h) (i) (k) **N_5^+**

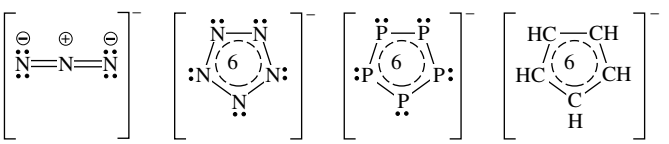
über die N_5-Kette mitverantwortlich. Diesen Sachverhalt bringt nachfolgende Mesomerieformel zum Ausdruck, in welcher die Grenzstrukturen (f)–(i) nicht nur den schwächeren/stärkeren Mehrfachbindungscharakter der inneren/äußeren NN-Bindungen, sondern auch die leichte Abwinkelung der N_3-Schenkel (vgl. X—N=O, S. 726) sowie die Ladungsverteilung in N_5^+ (abgerundet: $N^{+0.3}N^{+0.2}N^{-0.1}N^{+0.2}N^{+0.3}$) verständlich machen. Das Kation lässt sich demgemäß in guter Näherung durch die Formel (k) beschreiben.

Stickstoff-Anionen. Nitride[6]

Das *farblose*, in Wasser instabile **Nitrid-Ion N^{3-}** (*Mononitrid* (*3–*)) ist nur in Anwesenheit eines Gegenions sehr geringer Lewis-Acidität stabil. Aber selbst in Alkalimetallnitriden M_3^IN (Li_3N: Smp. 584 °C, Zers.; Na_3N: Zers. 87 °C; vgl. S. 1287) und Erdalkalimetallnitriden $M_3^{II}N_2$ (M = Be bis Ba: Be_3N_2: Smp. 2200 °C; Mg_3N_2: Zers. 271 °C; vgl. S. 1245), die formal Salze von *Ammoniak* NH_3 (S. 666) darstellen, weist die elektrovalente Metall-Stickstoff-Bindung bereits erhebliche Kovalenzanteile auf. Neben diesen **salzartigen Nitriden** gibt es noch **kovalente Nitride** wie $(BN)_x$, $(CN)_2$, Si_3N_4, P_3N_5, As_4N_4, S_4N_4, Cl_3N (vgl. Elemente der III.–VII. Hauptgruppe) und **metallartige Nitride** der allgemeinen Zusammensetzung MN, M_2N, M_3N, M_2N_3 und M_3N_2 wie VN, CrN, W_2N, Co_3N, U_2N_3, Mn_3N_2, bei denen die N-Atome – ähnlich wie die H-Atome in metallartigen Hydriden (S. 282) – Hohlräume der Atompackungen der Metalle besetzen und die in Aussehen, Härte, elektrischer Leitfähigkeit metallischen Charakter besitzen sowie als Hartstoffe Verwendung finden (vgl. hierzu Lit.[5] sowie Boride, Carbide; S. 884, 1048). Die Darstellung der – mehr oder weniger hydrolysestabilen – Nitride erfolgt durch Reaktion der *Elemente* (oder Elementhalogenide, -oxide) mit *Stickstoff* (oder Ammoniak bzw. gegebenenfalls atomarem Stickstoff) unter geeigneten Bedingungen (Druck, Temperatur usw.).

Auch die Erdalkalimetallnitride $M_2^{II}N$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) sind im Sinne der Formulierung $[M^{2+}]_2[N^{3-}][e^-]$ metallartig (S. 1287). Sie nehmen N_2 bei höheren Drücken und Temperaturen unter Bildung von Nitriden wie $Sr^{II}N_2$, $Ba^{II}N_2$ auf, welche das **Diazenid-Ion N_2^{2-}** („*Pernitrid*“ in Analogie zu Peroxid; *Dinitrid*(*2–*) enthalten und somit formal *Salze von Diimin* (*Diazen*) N_2H_2 darstellen (S. 686). Der NN-Abstand in $N{=}N^{2-}$ entspricht mit ca. 1.22 Å einer Doppelbindung (zum Vergleich: NN-Abstand in HN=NH ca. 1.20 Å). Das N_2^{2-}-Ion ist isoelektronisch mit Triplett-Sauerstoff $^3O_2$, in welchem zwei Elektronen gleichen Spins die beiden π^*-Molekülorbitale einzeln besetzen (vgl. S. 354). Tatsächlich verhält sich $M^{II}N_2$ wie ein Metall, was darauf zurückgeht, dass die π^*-Elektronen teilweise „metallisch-delokalisiert“ sind (Formulierung $[M^{2+}][N_2^-][e^-]$?). Während somit N_2 chemisch nicht in Salze mit dem N_2^+-Kation überführbar ist, lässt sich Distickstoff chemisch reduzieren unter Bildung des mit O_2^+ isoelektronischen N_2^--Anions, des mit O_2 isoelektronischen N_2^{2-}-Anions und möglicherweise des mit O_2^- isoelektronischen N_2^{3-}-Anions (vgl. Thermolyse von $Ba(N_3)_2$, unten).

Das stickstoffreichere, mit N_2O und NO_2^+ isoelektronische, *farblose* **Azid-Ion N_3^-** (*Trinitrid*(1–); entdeckt 1890 von T. Curtius), das vielen Metallaziden zugrundeliegt (NaN_3 gewinnbar bei 175 °C gemäß $NaNO_3 + 3\,NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + 3\,NaOH + NH_3$; Näheres S. 683), ist linear gebaut (l). Es verdankt seine „Stabilität“ (Metallazide können bei Druck- und/oder Temperatureinwirkung detonieren) wie das N_5^+-Kation der ausgeglichenen Verteilung seiner π-Elektronen sowie Formalladungen (N_3^- weist zwei, senkrecht zueinander angeordnete, Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindungen auf; vgl. hierzu das auf S. 360 Besprochene).



Azid (l) **Pentazolid** (m) **Pentaphospholid** (n) **Cyclopentadienid** (o)

Ein *Tetranitrid* ist bisher unbekannt (das mit CO_3^{2-} sowie NO_3^- isoelektronische *Tetranitrid(4–)-Anion* N_4^{4-} liegt dem Komplex $[(Cl_5W)_2N_4]^{2-}$ zugrunde). Als noch stickstoffreicheres Anion konnte jedoch **Pentazolid N_5^-** (*Pentanitrid(1–)*, *Pentaazacyclopentadienid*) als Produkt einer kollision-induzierten Dissoziation von *para*-Hydroxylphenylpentazol gemäß $HOC_6H_4{-}N_5 + e^- \rightarrow HOC_6H_4 + N_5^-$ massenspektrometrisch erzeugt und nachgewiesen werden. Das N_5^--Ion (m) weist nach ab-initio Berechnungen 5 gleichlange NN-Bindungen von 1.33 Å auf und stellt wie isovalenzelektronisches *Pentaphospholid* P_5^- (n) (S. 774) bzw. *Cyclopentadienid* $C_5H_5^-$ (o) (S. 888) einen 6π-Aromaten dar. Es ist hinsichtlich eines Zerfalls in Azid und Stickstoff exotherm; da der Reaktion $N_5^- \rightarrow N_3^- + N_2 + 60$ kJ aber eine hohe Aktivierungsbarriere von ca. 116 kJ/mol zukommt, sollte die Isolierung von Salzen mit dem N_5^--Ion möglich sein.

1.1.6 Stickstoff in Verbindungen

Der Stickstoff kommt in seinen Verbindungen in lückenloser Folge in den **Oxidationsstufen** −3 bis + 5 vor, wobei naturgemäß die negativen Wertigkeiten in Verbindungen mit elektropositiven Elementen (z. B. Wasserstoff) und die positiven Wertigkeiten in Verbindungen mit elektronegativen Elementen (z. B. Sauerstoff) auftreten:

$$\overset{-3}{N}H_3 \quad \overset{-2}{N}_2H_4 \quad \overset{-1}{N}_2H_2 \quad \overset{\pm 0}{N}_2 \quad \overset{+1}{N}_2O \quad \overset{+2}{N}O \quad \overset{+3}{N}_2O_3 \quad \overset{+4}{N}O_2 \quad \overset{+5}{N}_2O_5\,.$$

In Verbindungen mit *nicht allzu elektropositiven* Bindungspartnern tritt Stickstoff mit der **Koordinationzahl** *eins* (z. B. **N**≡**N**, HC≡**N**, **N**=N=O, OsO_3N^-), *zwei* (z. B. gewinkelt in H—**N**=**N**—H, Cl—**N**=O; linear in N=**N**=O, R_3Si—**N**=SiR_2), *drei* (z. B. pyramidal in $\mathbf{N}H_3$, $\mathbf{N}Cl_3$; planar in $\mathbf{N}O_3^-$, $\mathbf{N}(SiH_3)_3$; T-förmig in $[(CpMo)_3(CO)_4(\mu_3\text{-}\mathbf{N})]$) und *vier* (tetraedrisch, z. B. $\mathbf{N}H_4^+$, $\mathbf{N}F_4^+$, $\mathbf{N}OF_3$) auf. Bei *elektropositiven* Partnern betätigt er auch die Koordinationszahlen *fünf* (z. B. quadratisch-pyramidal in $[Fe_5(CO)_{14}H(\mu_5\text{-}\mathbf{N})]$; trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{N}(AuPPh_3)_5)]^{2+}$), *sechs* (z. B. oktaedrisch in M**N** mit M = Sc, Ti, V, Cr, Th, U usw.; trigonal-prismatisch in $[Co_6(CO)_{15}(\mu_6\text{-}\mathbf{N})]^-$), pentagonal-prismatisch in $\mathbf{N}B_{11}H_{12}$) und *acht* (z. B. kubisch in BeLi**N**, $AlLi_3\mathbf{N}$; hexagonal-bipyramidal in $Li_3\mathbf{N}$; kubisch-antiprismatisch in $[Rh_{12}H(\mathbf{N})_2(CO)_{23}]^{3-}$). – **Bindungen.** Die RNR-*Bindungswinkel* in Verbindungen des Typs NR_3 (R = anorganischer oder organischer Rest) liegen im Bereich 100–110°, falls der Stickstoff reine Einfachbindungen eingeht (z. B. ⩤ HNH in NH_3 106.8° , ⩤ FNF in NF_3 102.1°, ⩤ CNC in NMe_3 108.7°). Andernfalls beobachtet man RNR-Winkel nahe 120° (z. B. ⩤ SiNSi in $N(SiH_3)_3$ 119.6°). In Verbindungen R—N=Y liegen die RNY-Winkel im Bereich 110° (z. B. HN=NH) bis 180° (z. B. R_3Si—N=SiR_2). An nicht allzu elektropositive Bindungspartner ist der Stickstoff *kovalent* einfach bzw. mehrfach gebunden, wobei er nur in Ausnahmefällen *ein-* und *zweibindig* ist (z. B. instabiles N—H, bei höheren Temperaturen stabiles F—N—F), meist jedoch *dreibindig* (NH_3, HO—N=O, HC≡N) und maximal *vierbindig* (NH_4^+, NCl_4^+, O=N=O^+, R—N≡C). Die Tendenz des Stickstoffs zur Ausbildung von *π-Bindungen* ist sehr groß, die zur Bildung von *Elementketten* klein (längste bisher verwirklichte N-Kette in PhN=N—NPh—N=N—NPh—N=NPh).

1.2 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs[2,7]

1.2.1 Überblick

Systematik. Stickstoff und Wasserstoff bilden miteinander gemäß Tab. 75 neun acyclische (kettenförmige) Verbindungen: *Ammoniak* (*Azan*) NH_3, *Hydrazin* (*Diazan*) N_2H_4, *Triazan* N_3H_5 und *Tetrazan* N_4H_6 als Vertreter der gesättigten **„Azane" N_nH_{n+2}**, *Nitren* (*Azen*) NH, *Diimin* (*Diazen*) N_2H_2, *Triazen* N_3H_3 und *Tetrazen* N_4H_4 als Vertreter der einfach ungesättigten **„Azene" N_nH_n** sowie *Stickstoffwasserstoffsäure* (*Triazadien*) N_3H als Vertreter der doppelt ungesättigten **„Azadiene" N_nH_{n-2}**. Unter ihnen sind die fünf Verbindungen NH_3, N_2H_4, N_2H_2, N_3H und N_4H_4 in Substanz zugänglich (in Tab. 75 fett gedruckt), während die verbleibenden vier Stickstoffwasserstoffe N_3H_5, N_4H_6, NH, N_3H_3 zwar nicht in Substanz isoliert werden konnten, aber als reaktive Zwischenprodukte chemischer Umsetzungen eine Rolle spielen. Außer den genannten Hydriden kennt man als Salze der Säure HN_3 mit den Basen NH_3 und N_2H_4 die – ebenfalls nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehenden – salzartigen Verbindungen *Ammoniumazid* $NH_4N_3 = N_4H_4$ und *Hydraziniumazid* $N_2H_5N_3 = N_5H_5$.

Cyclische (ringförmige) Stickstoffwasserstoffe (gesättigt: N_nH_n, einfach ungesättigt: N_nH_{n-2}, doppelt ungesättigt: N_nH_{n-4}) sind bis jetzt noch nicht bekannt, während beim homologen Phosphor cyclische gesättigte Phosphorwasserstoffe P_nH_m existieren (S. 758). Von „*Pentazol*" (*cyclo-Pentazadien*) N_5H kennt man als bisher einzigem cyclischen Stickstoffwasserstoff organische Derivate N_5R; auch wurde das Deprotonierungsprodukt N_5^- massenspektrometrisch nachgewiesen (s. oben). *Cyclo-Triazen* bildet sich, komplexgebunden an Ag^+, bei der Reaktion von Ammoniak mit einem Ag^+-haltigen Zeolith. Bezüglich weiterer Derivate und Komplexe von Stickstoffwasserstoffen vgl. Anm.[7].

---

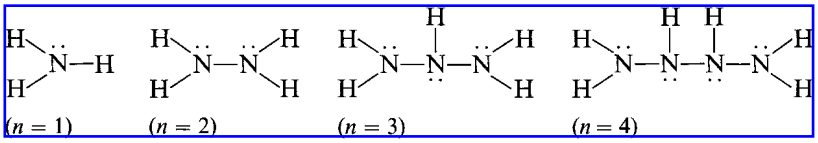
[7] **Literatur.** P.A.S. Smith: „*The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen compounds*", 2 Bände, Benjamin, New York 1965, 1966; N. Wiberg: „*Silyl, Germyl, and Stannyl Derivatives of Azenes N_nH_n*", Adv. Organometal. Chem. **23** (1984) 131–191, **24** (1985) 179–248; D.S. Moore, S.D. Robinson: „*Catenated Nitrogen Ligands: Part I/Part II: Transition Metal Derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetrazadienes, and Pentazadienes/Triazoles, Tetrazoles, Pentazoles, and Hexazines*", Adv. Inorg. Chem. **30** (1986) 1–68/**32** (1988) 171–239; M.T. Nguyen: „*Polynitrogen compounds. 1. Structure and stability of N_4 and N_5 systems*", Coord. Chem. Rev. **244** (2003) 93–113. Vgl. auch Anm.[8,17].

Tab. 75 Bisher isolierte (Fettdruck) oder nachgewiesene acyclische Stickstoffwasserstoffe.

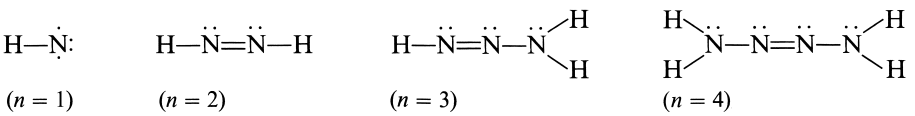
N_nH_m	**Mono-** ($n = 1$)	**Di-** ($n = 2$)	**Tri-** ($n = 3$)	**Tetra-** ($n = 4$)	**Summen-formel**
-azan	**NH_3**	**N_2H_4**	N_3H_5	N_4H_6	N_nH_{n+2}
-azen	NH	**N_2H_2**	N_3H_3	**N_4H_4**	N_nH_n
-azadien	–	–	**N_3H**	(N_4H_2)[a)]	N_nH_{n-2}

a) Für bisher unbekanntes N_4H_2 lassen sich neben zwei Kettenformeln (H—N=N—N=N—H, H_2N—N=N=N) mehrere Ringformeln diskutieren (z. B. *cyclo*-Tetrazen, Amino-*cyclo*-triazen, *Bicyclo*-tetrazan).

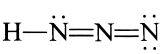
Strukturen. Den gesättigten, acyclischen Azanen N_nH_{n+2} liegt, wie den folgenden Konstitutionsformeln der ersten vier Glieder zu entnehmen ist, ein Gerüst aus n dreibindigen Stickstoffatomen zugrunde, die durch $n-1$ σ-Bindungen miteinander verknüpft sind:



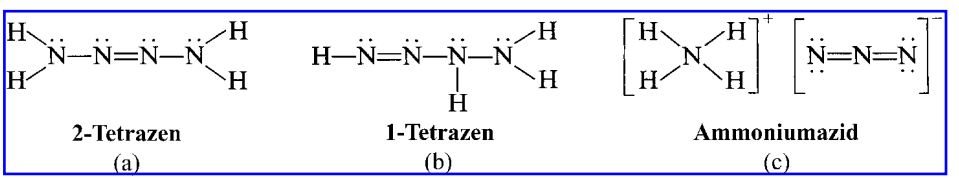
Die wasserstoffärmeren, einfach ungesättigten, acyclischen Azene N_nH_n enthalten ebenfalls ein Gerüst von n Stickstoffatomen, die hier – sieht man vom Anfangsglied NH ab, dessen ungesättigter Charakter auf das Elektronensextett zurückgeht – durch $n-1$ σ-Bindungen und 1 π-Bindung miteinander verbunden sind:



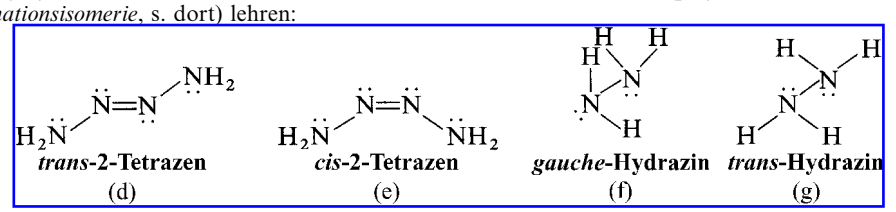
Von den noch wasserstoffärmeren, doppelt ungesättigten, acyclischen Azadienen N_nH_{n-2}, denen jeweils ein Gerüst von n Stickstoffatomen zugrunde liegt, die durch $n-1$ σ-Bindungen und 2 π-Bindungen zusammengehalten werden, ist bisher nur eine Verbindung, die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, bekannt (man kennt organische acyclische Azadiene, die sich beispielsweise vom *Pentazadien* HN=N—NH—N=NH oder vom *Octazadien* HN=N—NH—N=N—NH—N=NH ableiten).



Wie bei den Wasserstoffverbindungen des linken Nachbarn vom Stickstoff im Periodensystem, dem Kohlenstoff, sind auch bei den Stickstoffwasserstoffen viele Isomeriemöglichkeiten vorhanden. Die Isomerie kann sich dabei auf eine unterschiedliche Verkettung der Stickstoffatome mit den Wasserstoffatomen oder auch der Stickstoffatome untereinander beziehen (*Konstitutionsisomerie*; s. dort), wie am Beispiel der drei N_4H_4-Isomeren (a), (b) sowie (c) gezeigt sei (die dem Tetrazen vorangestellte Zahl bezieht sich auf die Lage der Doppelbindung):

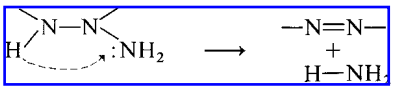


Die Isomerie kann aber auch in einer unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Atome bestehen, wie die N_4H_4-Isomeren (d) und (e) (*Konfigurationsisomerie*, s. dort) und die N_2H_4-Isomeren (f) und (g) (*Konformationsisomerie*, s. dort) lehren:



Bezüglich des letzteren – nicht bei N_2H_4, aber bei N_2F_4 beobachteten – Isomeriefalles vgl. S. 703.

Stabilität. Im Gegensatz zu den meisten Kohlenwasserstoffen C_nH_m sind die Stickstoffwasserstoffe N_nH_m, wenn man von Ammoniak NH_3 absieht, thermodynamisch in Bezug auf die Elemente instabil. Allerdings ist der Zerfall in N_2 und H_2 bei den bisher bekannten Stickstoffhydriden kinetisch gehemmt. Insbesondere die höheren Stickstoffwasserstoffe zersetzen sich statt dessen leicht gemäß



unter Eliminierung von Ammoniak. In diesem Sinne geht Triazan N_3H_5 in Diimin N_2H_2, Tetrazan N_4H_6 in Triazen N_3H_3, Triazen N_3H_3 in Stickstoff N_2 und Tetrazen N_4H_4 in Stickstoffwasserstoffsäure N_3H über (bei N_3H ist eine intramolekulare NH_3-Abspaltung unmöglich, bei N_2H_4 ist sie energetisch ungünstig, weil hierbei energiereiches Nitren NH entsteht). Die kinetisch und thermodynamisch begünstigte NH_3-Eliminierung bedingt die Instabilität vieler höherer (insbesondere der wasserstoffreicheren) Stickstoffwasserstoffe und ist mit ein Grund dafür, dass von Stickstoff – anders als von Kohlenstoff – bisher nur vergleichsweise wenige Wasserstoffverbindungen aufgefunden wurden (die NH_3-Eliminierung aus Stickstoffwasserstoffen ist mit der energiebegünstigten Bildung von π-Bindungen verknüpft (vgl. S. 933), wogegen die entsprechende CH_4-Eliminierung aus Kohlenwasserstoffen unter Energieverbrauch abläuft, was die Stabilität letzterer Verbindungen mitbedingt).

Nachfolgend soll zunächst das *Ammoniak* NH_3 als wichtigster Stickstoffwasserstoff, dann – die ebenfalls technisch gewonnenen Verbindungen – *Hydrazin* N_2H_4 sowie *Stickstoffwasserstoffsäure* N_3H und schließlich das *Triazan* N_3H_5, *Tetrazan* N_4H_6, *Triazen* N_3H_3, *Nitren* NH, Diimin N_2H_2 und *Tetrazen* N_4H_4 behandelt werden.

1.2.2 Ammoniak NH_3[2,8,9]

Darstellung

Das wichtigste Verfahren zur *technischen Darstellung* von Ammoniak ist die in den Jahren 1903–1909 von dem deutschen Physikochemiker Fritz Haber (1868–1934; Nobelpreis Chemie 1918) im Laboratoriumsmaßstab ausgearbeitete und 1913 von dem deutschen Chemiker und

[8] **Literatur.** A. Mittasch: „*Geschichte der Ammoniak-Synthese*“, Verlag Chemie Weinheim 1954; Ullmann (5. Aufl.): „*Ammonia*“, „*Ammonium Compounds*“ **A 2** (1985) 143–265; G. Ertl: „*Zum Mechanismus der Ammoniak-Synthese*“, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31** (1983) 178–182; R. Juza: „*Amide der Alkali- und Erdalkalimetalle*“, Angew. Chem. **76** (1964) 290–300; Int. Ed. **3** (1964) 471; M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: „*Metal and Metalloid Amides*“, Ellis Horwood, Chichester 1980; D. A. House: „*Ammonia and Amines*“ sowie M. H. Chisholm, I. P. Rothwell: „*Amido and Imido Metal Complexes*“, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 23–72 sowie 161–188; K. Dehnicke, J. Strähle: „*Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen*“, Angew. Chem. **104** (1992) 978–1000; Int. Ed. **31** (1992) 955; „*Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung*“, Angew. Chem. **93** (1981) 451–464; Int. Ed. **20** (1981) 413, „*N-Halogenoimido Complexes of Transition Metals*“, Chem. Rev. **93** (1993) 913–926; W. A. Nugent, B. L. Haymore: „*Transition Metal Complexes Containing Organoimino (NR) and Related Ligands*“, Coord. Chem. Rev. **31** (1980) 123–175; D. E. Wigley: „*Organoimido Complexes of Transition Metals*“, Progr. Inorg. Chem. **42** (1994) 239–482; K. Dehnicke, F. Weller, J. Strähle: „*Nitrido bridges between transition metals and main group elements illustrated by the series [M]NNa to [M]Na*“, Chem. Soc. Rev. **30** (2001) 125–135.

[9] **Geschichtliches.** Ammoniak und Ammoniumsalze (insbesondere Salmiak NH_4Cl) waren den Ägyptern und Arabern bereits im Altertum bekannt. Kunckel erwähnte 1716 erstmals die NH_3-Bildung bei Gärungsvorgängen, Hales stellte 1727 erstmals freies NH_3 durch Erhitzen von Salmiak mit Kalk dar, Scheele ermittelte 1774 erstmals die Zusammensetzung von NH_3. Die Geschichte der direkten Synthese von NH_3 aus N_2 und H_2 ist ein Musterbeispiel für die wissenschaftliche Erfassung einer Aufgabe, ihre prinzipielle Lösung mit theoretischen Ansätzen und Laboratoriumsmethoden und ihre Verwirklichung durch Schaffung einer neuen Technik. Für die chemische Wirtschaft bedeutet die Synthese den ersten großen Einbruch in das Rohstoffmonopol Natur. Die erste in Oppau (bei Ludwigshafen a. Rh.) errichtete großtechnische, mit einem Os-Katalysator arbeitende Syntheseanlage war auf eine Jahresproduktion von 11 000 t NH_3 ausgerichtet. Inzwischen setzt man billigere Fe-Katalysatoren ein, auch produzieren die Anlagen trotz kleinerer Ausmaße, geringerem Energieverbrauch und stark vermindertem Personalbedarf beachtlich mehr Ammoniak. In der Welt werden heute schätzungsweise über 120 Millionen Jahrestonnen Stickstoff zu synthetischem Ammoniak gebunden. **Name**: Das Ammoniumsalz NH_4Cl (im Altertum mit Steinsalz NaCl verwechselt, das in der Nähe eines Tempels des Jupiters Ammon vorkam) wurde im Altertum „*Sal ammoniacum*“ (Salze des Ammon) genannt, woraus dann die Worte Salmiak für das Salz NH_4Cl und *Ammoniak* (1782, T. O. Bergmann) für die zugrunde liegende Base NH_3 abgeleitet wurden.

Industriellen Carl Bosch (1874–1940; Nobelpreis Chemie 1931) erstmals in die Technik übertragene Synthese aus den Elementen (**„Haber-Bosch-Verfahren“**)[10]:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92.28\,kJ\,. \qquad (1)$$

Neben der Ammoniaksynthese aus den Elementen, nach der heute fast 100% der Welterzeugung an Ammoniak hergestellt werden, spielt die Gewinnung von **Ammoniak aus dem Gaswasser** der Gasanstalten und Kokereien nur eine untergeordnete Rolle. Man gewinnt es aus dieser farblosen Flüssigkeit durch Kochen und Behandlung mit Kalkmilch, wobei das gelöste Ammoniak entweicht und die hauptsächlich enthaltenen Ammoniumsalze NH_4HS und NH_4HCO_3 ihr NH_3 abgeben (s. unten), welches in Schwefelsäure geleitet und so als Ammoniumsulfat gebunden wird. Die Freisetzung von **Ammoniak aus Verbindungen** hat Bedeutung zur Gewinnung von $^{15}NH_3$ (Basebehandlung von $^{15}NH_4^+$, Reduktion von $^{15}NO_3^-$ oder $^{15}NO_2^-$, Hydrolyse von $Ca_3{}^{15}N_2$) und ND_3 (Hydrolyse von Mg_3N_2 mit D_2O). Bezüglich der Darstellung von Ammoniak im *Laboratorium* vgl. S. 667, bzgl. der Bildung von NH_3 im Zuge der *Erdevolution* S. 515.

Da es sich bei der **Synthese aus den Elementen** um eine exotherme ($\Delta H_f(NH_3) = -46.14$ kJ/mol) und mit Volumenverminderung verlaufende Umsetzung handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht dieser Reaktion mit fallender Temperatur und steigendem Druck nach rechts, wie auch der Fig. 162a zu entnehmen ist, welche die Ammoniakausbeute (Vol.-% NH_3 in einem Gemisch von $3H_2 + N_2$) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken wiedergibt. Eine praktisch quantitative Ammoniakausbeute würde man bei Zimmertemperatur zu erwarten haben. Bei dieser niedrigen Temperatur ist aber die Geschwindigkeit der Umsetzung unmessbar klein (Aktivierungsenergie: 230 kJ/mol), und Katalysatoren wirken auf die Reaktion der Ammoniakbildung erst ab 400 °C genügend beschleunigend ein. Daher ist man gezwungen, bei einer Temperatur von mindestens 400 °C, zweckmäßig 500 °C zu arbeiten; bei 500 °C beträgt jedoch die Ausbeute an Ammoniak bei Atmosphärendruck (vgl. Fig. 162a, Kurve „1 bar“) nur noch 0.13 Vol.-%. Um die Ausbeute technisch tragbar zu gestalten, ist es daher erforderlich, einen hohen Druck, z. B. 200 bar, anzuwenden, wodurch sich die Ausbeute (vgl. Fig. 162a, Kurve „200 bar“) auf 17.6 Vol.-% steigert. Im Folgenden sei die technische Durchführung der Ammoniaksynthese näher besprochen (vgl. hierzu auch Fig. 162b, c).

Gewinnung der Ausgangsstoffe. Als Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Stickstoff und Wasserstoff können z. B. Luft ($4N_2 + O_2$) und Wasser (H_2O) dienen. In beiden Fällen muss das gewünschte Gas von Sauerstoff befreit werden, welcher das eine Mal physikalisch beigemengt, das andere Mal chemisch gebunden ist. Die Entfernung des Sauerstoffs kann z. B. in beiden Fällen durch das billigste Reduktionsmittel der Technik, den Kohlenstoff in Form von Koks, erfolgen; und zwar setzt sich der Koks bei hoher Temperatur mit Luft bzw. Wasserdampf unter Bildung von *Generatorgas* ($= 2N_2 + CO$; vgl. S. 896) bzw. *Wassergas* ($= H_2 + CO$; vgl. S. 261) um.

Der für die Ammoniaksynthese erforderliche Stickstoff wird allerdings heute statt aus Generatorgas praktisch ausschließlich durch Tieftemperaturzerlegung der Luft (S. 500), der Wasserstoff außer aus Wassergas auch aus Kokereigas ($= H_2 + CH_4$; vgl. S. 263) sowie insbesondere dem durch Reaktion von Kohlenwasserstoffen (Erdgas, Erdöl) mit Wasser bei hohen Temperaturen gemäß

$$C_nH_{2m} + nH_2O \rightleftarrows (n+m)H_2 + nCO$$

erhältlichen *Spaltgas* ($H_2 + CO$; vgl. S. 263) gewonnen.

Das beim Steam-Reforming-Prozess aus Erdgas oder Rohbenzin („Naphtha“) in einem mit Ni-Katalysator gefüllten Spaltrohrofen („Primärreformer“) bei 700–830 °C/40 bar mit H_2O gebildete Spaltgas

[10] **Physiologisches.** Ca. 20 ppm NH_3 werden bereits wahrgenommen, ca. 100 ppm NH_3 reizen Augen und Luftwege. Eingenommen, bewirkt NH_3 Magenbluten und Kollaps (Gegenmittel: Essig-, Wein-, Zitronensäure). 1.5–2.5 g NH_3 pro m^3 Luft wirken innerhalb 1 Stunde tödlich, ebenso 3–5 ml Salmiakgeist (MAK-Wert = 35 mg/m^3).

enthält noch ca. 8 Vol.-% nicht umgesetztes Methan im Gleichgewicht mit $H_2 + CO$. Es wird durch einen mit Ni-Katalysator gefüllten Schachtofen („Sekundärreformer") bei 1000–1100 °C geleitet, wodurch sich der CH_4-Gehalt bis auf 0.5 Vol-% erniedrigt. Die Temperaturerhöhung erzielt man durch Verbrennen eines Teils des Spaltgases mit zugemischter Luft. Die Luftmenge wird in geschickter Weise so gewählt, dass das entströmende Spaltgas die für die spätere NH_3-Synthese notwendige N_2-Menge enthält. Entsprechend stimmt man die Luftmenge bei der – ohne Katalysator ablaufenden – partiellen Oxidation von schwerem Erdöl bei 1200–1500 °C/30–40 bar ab. Da Schwefel ein starkes Gift für den Ni-Katalysator darstellt, müssen bei ersterem Verfahren die Edukte entschwefelt werden (vgl. S. 542), bei letzterem nicht (der Schwefel liegt hier in Form von H_2S vor).

Das im Spaltgas beider Prozesse (sowie auch im Wassergas) enthaltene CO wird anschließend durch Kohlenoxid-Konvertierung gemäß

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

unter zusätzlicher Bildung von Wasserstoff zu CO_2 oxidiert (vgl. S. 262). Als Kontaktmasse setzt man für die *Hochtemperaturkonvertierung* (300–400 °C; CO-Verringerung auf 3 Vol.-%) Eisenoxid/Chromoxid-Gemische (schwefelempfindlich) bzw. Cobaltoxid/Molybdänoxid-Gemische (schwefelfest), für die *Tieftemperaturkonvertierung* (200–250 °C; CO-Verringerung auf 0.3 %) Kupferoxid/Zinkoxid-Gemische (schwefelempfindlich) ein. Die schwefelfreien Spaltgase des Steam-Reforming Prozesses werden dabei zunächst bei hohen (Fe/Cr-Oxide als Kat.), dann bei tiefen Temperaturen, die schwefelhaltigen Gase der partiellen Oxidation bei hohen Temperaturen (Co/Mo-Oxide als Kat.) aufgearbeitet.

Die Reinigung der Konvertierungsgase von CO_2 und – gegebenenfalls – H_2S erfolgt in der auf S. 262 geschilderten Weise durch Absorption mit Methanol (unter Druck) oder Basen (organische Amine, K_2CO_3) sowie – anschließend – durch Auswaschen mit flüssigem Stickstoff oder auch Hydrierung zu Methan ($CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$). Wasserspuren werden an Zeolithen adsorbiert. Das letztlich vorliegende Gas („*Synthesegas*") enthält ca. 74.2 % H_2, 24.7 % N_2, 0.8 % CH_4, 0.3 % Ar, 1 ppm CO (CO wirkt als Katalysatorgift!).

Synthese des Ammoniaks. Die Synthese des Ammoniaks aus dem Synthesegas ($= N_2 + 3H_2$) wird bei 500 °C und 200 bar in hohen, meterdicken Stahlrohren („*Ammoniak-Kontaktöfen*") durchgeführt. Diese enthalten entweder ein System aus Wärmeaustauschrohren, welche von mehreren Tonnen Kontaktmasse (Katalysatormasse)[11] umgeben sind („*Röhrenreaktoren*", Fig. 162 b), oder – neuerdings – mehrere übereinanderliegende, durch Wärmeaustauscher voneinander getrennte Schichten von Kontaktmasse[11], wobei jede Schicht nahezu den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllt („*Vollraumreaktoren*", *Abschnittsreaktoren*", Fig. 162 c). In den Wärmeaustauschrohren bzw. Wärmeaustauschern nimmt das eintretende Gas die Reaktionsenthalpie des austretenden, bereits umgesetzten Gases auf und gelangt dann vorgewärmt in den Kontaktraum, wo sich unter Wärmeentwicklung die Ammoniakbildung (1) vollzieht. Eine Zusatzheizung ist dementsprechend während des Betriebes nicht erforderlich. Die Berührungszeit zwischen Kontaktmasse und Gas beträgt nur $^1/_2$ Minute. Daher wird nicht die volle Gleichgewichtsausbeute (~ 18 %), sondern nur eine Ausbeute von etwa 11 % Ammoniak erreicht, diese aber – im Sinne der Wirtschaftlichkeit – sehr rasch. Man entzieht dem aus dem Ofen kommenden Gas das Ammoniak durch Kühlung (Verflüssigung des Ammoniaks) bzw. durch Absorption mit Wasser („*Ammoniakwäscher*"). Das Restgas wird nach Ersatz der umgesetzten Wasserstoff-Stickstoff-Menge durch „Frischgas" im Kreislauf wieder dem Ammoniak-Kontaktofen zugeführt.

Große Schwierigkeiten bereitete bei der Einführung des Ammoniaksyntheseverfahrens in die Technik die Frage des Ofenmaterials, da ja der Ofen bei dem hohen Druck von 200 bar und der hohen Tem-

[11] **Katalysator.** In der ursprünglichen Haberschen Versuchsanlage (1908) wurde Osmium als Katalysator verwendet, das aber bereits 1910 durch einen von A. Mittasch entwickelten billigeren „promotierten" Eisenkatalysator ersetzt wurde, der bis heute in unveränderter Form in Gebrauch ist. Er wird durch Zusammenschmelzen von Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 mit geringen Mengen Al_2O_3, K_2O, MgO und CaO (= „*Promotoren*" von promovere (lat.) = befördern) bei 1500 °C hergestellt und nach dem Erstarren auf geeignete Körnung gebrochen. Der eigentliche Katalysator, das α-Eisen, wird hieraus durch Reduktion mit Wasserstoff bei 370–420 °C und 70–300 bar gewonnen. Al_2O_3 verhindert hierbei als „struktureller" Promotor das Zusammensintern der kleinen Eisenpartikel. K_2O, das etwa 20–50 % der gebildeten Fe-Oberfläche bedeckt, wirkt demgegenüber als „elektronischer" Promotor (Erhöhung der spezifischen α-Fe-Aktivität auf rund das Doppelte). Die Rolle des CaO/MgO-Zusatzes besteht wohl in der Stabilisierung der Makrostruktur des Katalysators. Der gewonnene Katalysator kann bis ca. 530 °C ohne Schädigung erhitzt werden. Aktiver als der promotierte Fe-Katalysator ist mit Cs promotiertes Ru auf einem Kohlenstoffträger (bereits technisch genutzt), viel aktiver mit Ba promotiertes Ru auf einem MgO-Träger (Katalysator der Zukunft?).

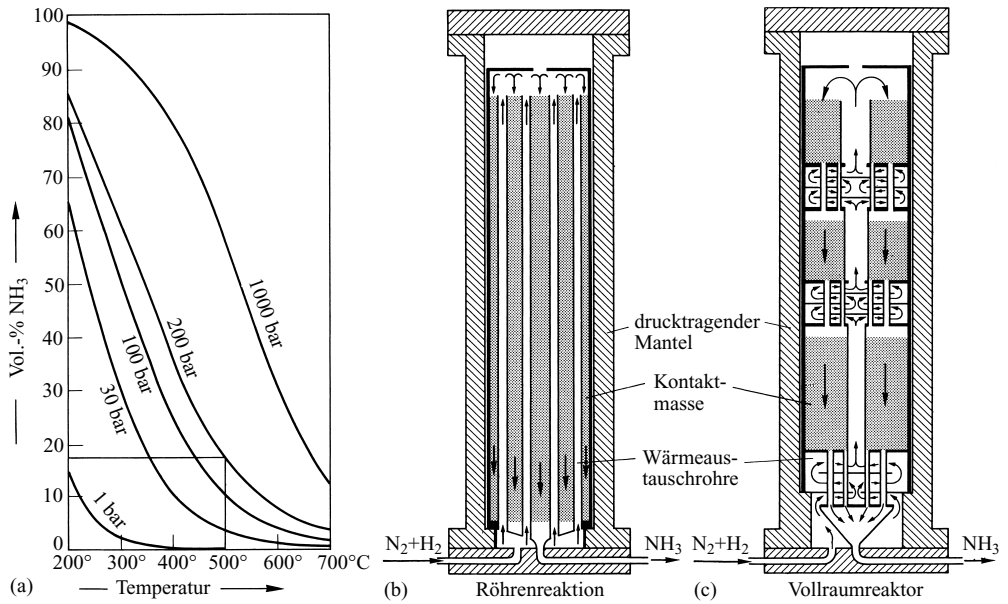


Fig. 162 Synthese von Ammoniak aus den Elementen: (a) Abhängigkeit der NH_3-Ausbeute von Druck und Temperatur; (b) und (c) Kontaktöfen (schematisch) für die NH_3-Synthese.

peratur von 500 °C gegenüber dem leicht diffundierenden und leicht brennbaren Wasserstoff dicht und widerstandsfähig sein muss. Die kleinen Stahlrohre der ersten Versuche platzten nach wenigen Stunden Betriebsdauer, da der Wasserstoff den – die Härte des Stahls bedingenden (S. 1640) – Kohlenstoff unter den Reaktionsbedingungen der Ammoniaksynthese in gasförmiges Methan verwandelte ($C + 2H_2 \rightarrow CH_4$). Die Schwierigkeit wurde von Carl Bosch dadurch behoben, dass er in das Stahlrohr ein Futterohr aus kohlenstoffarmem, weichem Eisen einzog. Dieses legte sich im Betrieb der äußeren Wand so dicht an, dass ein Reißen nicht zu befürchten war. Um dem hindurchdiffundierenden Wasserstoff die Möglichkeit zu geben, nach außen zu entweichen, wurde der äußere Stahlmantel mit dünnen Bohrungen („*Bosch-Löcher*“) versehen. Mit der Entwicklung von unter Druck hinreichend wasserstoffbeständigen ferritischen Chrom-Molybdän- oder austenitischen Chrom-Nickel-Stählen konnte auf die Doppelmantelkonstruktion verzichtet werden. Aus Kostengründen verwendet man dünnwandige Rohre dieser Stahllegierungen (Wandstärke ca. 30 mm, Durchmesser ca. 2 m, Länge ca. 30 m), um die man Bänder billigeren Stahls schraubenförmig in vielen Lagen aufwickelt.

Andere Verfahren der Ammoniaksynthese unterscheiden sich vom „*Haber-Bosch-Verfahren*“ in der Herstellung der Ausgangselemente und in der Wahl von Temperatur und Druck. So arbeitet z. B. das „*Casale-Verfahren*“ (Italien) bei 600–800 bar und 500 °C, das „*Fauser-Verfahren*“ (Italien) bei 200–300 bar und 500 °C, das „*Claude-Verfahren*“ (Frankreich) bei 900–1000 bar und 500–600 °C, das „*Mont-Cenis-Verfahren*“ (Deutschland) bei 100 bar und 400–450 °C und das „*Kellogg-Verfahren*“ (USA) bei 160–240 bar und 500 °C.

Lagerung. Einen Großteil des gebildeten Ammoniaks wandelt man mit Säuren in feste Ammoniumsalze (Düngesalze) oder nach Oxidation zu NO in Salpetersäure und Nitrate um (vgl. S. 730). Der Rest wird als wasserfreier Ammoniak in gekühlten Tanks mit Kapazitäten über 35000 t gelagert, auf Tanklastwagen oder -kähnen befördert oder durch Pipelines (z. Teil mehrere 1000 km lang) gepumpt. In den Handel kommt NH_3 flüssig in (grau gestrichenen) Stahlbomben (10 °C: 6.4 bar; 20 °C: 8.9 bar Druck) und wassergelöst in Form von 25–35 %igem „*konzentriertem Ammoniak*“.

Mechanismus der Ammoniak-Synthese.[8] Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der eisenkatalysierten NH_3-Synthese aus N_2 und H_2 stellt die exotherme dissoziative Adsorption (2a) von molekularem Stickstoff auf der Eisenoberfläche [Fe] unter Bildung eines Oberflächen-Nitrids [FeN] = $N_{ads.}$ dar (Aktivierungsenergie 60–85 kJ/mol). Diese Spezies addiert dann in raschen Folgereaktionen Wasserstoffatome $H_{ads.}$, die durch dissoziative Adsorption molekularen Wasserstoffs auf der Fe-Oberfläche gebildet

wurden (2b) und sehr beweglich auf dieser Oberfläche sind. Durch die H-Addition entsteht auf dem Wege über ein Oberflächen-Imid und -Amid letztlich ein Oberflächen-Ammoniakat, das leicht unter NH_3-Abgabe (NH_3-Desorption) zerfällt (2c):

$$\text{(a) } \tfrac{1}{2}N_2 \overset{[Fe]}{\rightleftarrows} N_{ads.}; \quad \text{(b) } \tfrac{1}{2}H_2 \overset{[Fe]}{\rightleftarrows} H_{ads.};$$

$$\text{(c) } N_{ads.} \overset{+H_{ads.}}{\rightleftarrows} (NH)_{ads.} \overset{+H_{ads.}}{\rightleftarrows} (NH_2)_{ads.} \overset{+H_{ads.}}{\rightleftarrows} (NH_3)_{ads.} \rightleftarrows NH_3. \qquad (2)$$

Die dissoziative Adsorption von N_2 (2a) verläuft auf dem Wege über einen Komplex des N_2-Moleküls mit der Fe-Oberfläche: $[Fe] + N_2 \rightarrow [FeN_2]$ (vgl. hierzu Stickstoffkomplexe, S. 654 und S. 1775). Kalium auf der Fe-Oberfläche[11] verfestigt durch Elektronenabgabe an das Eisen die Komplexbildung (Verstärkung der Metall-π-Rückbindung: $[:Fe\leftarrow N\equiv N: \leftrightarrow Fe\rightleftarrows N=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}]$). Damit verbunden ist eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die N_2-Dissoziation und infolgedessen insgesamt eine Beschleunigung der dissoziativen Stickstoffadsorption.

Physikalische Eigenschaften

Ammoniak ist ein *farbloses*, *diamagnetisches Gas* von charakteristischem, *stechendem*, zu Tränen reizendem *Geruch* (s. u.)[10]. Es ist entsprechend seiner relativen Molekülmasse ($M_r = 17$) wesentlich leichter als Luft ($M_r \approx 29$) und lässt sich, da seine kritische Temperatur sehr hoch – bei 132.4 °C – liegt (kritischer Druck 113 bar, kritische Dichte 0.236 g/cm^3), leicht zu einer farblosen, leichtbeweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit verdichten, welche bei − 33.43 °C siedet und bei − 77.76 °C zu farblosen, durchscheinenden Kristallen erstarrt. Die hohe Verdampfungsenthalpie des flüssigen Ammoniaks (1370 kJ/kg bzw. 23.35 kJ/mol beim Siedepunkt), die durch die Depolymerisation des im flüssigen Zustand über H-Brücken polymerisierten Ammoniaks bei der Verdampfung bedingt wird ist von Bedeutung für seine Verwendung in der Kälteindustrie[12] (z. B. zur Erzeugung von künstlichem Eis). In Wasser ist Ammoniak außerordentlich leicht löslich; 1 Liter Wasser löst bei 0 °C 1176 Liter, bei 20 °C 702 Liter Ammoniak, entsprechend einer 35 %igen Lösung. Die wässrige Lösung („*Salmiakgeist*“) reagiert schwach basisch (s. unten). – Struktur. Ammoniak ist *pyramidal* gebaut (N an der Pyramidenspitze; C_{3v}-Symmetrie). Der NH-Abstand beträgt 1.014 Å, der HNH-Bindungswinkel 107.3°. Bezüglich der Inversion des Ammoniakmoleküls vgl. S. 672.

Chemische Eigenschaften und Verwendung

Stabilität. Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur *beständig*, zerfällt aber beim *Erwärmen* in Gegenwart von *Katalysatoren* in Umkehrung der Synthesegleichung (1) bis zum Gleichgewichtszustand in seine *Elemente*:

$$92.28\ \text{kJ} + 2\,NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\,H_2\,.$$

Ebenso zersetzt sich Ammoniak beim *Belichten* mit ultraviolettem Licht oder in elektrischen Entladungen. Die NH-Dissoziationsenergie beträgt 435 kJ/mol.

Reduktionswirkung. An der Luft lässt sich Ammoniak zwar entzünden, brennt aber nicht weiter. In Gegenwart von *Katalysatoren* kann die *Verbrennung* von Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (300 bis 500 °C) erreicht werden; sie führt zu Stickoxiden, wovon man bei der technischen *Salpetersäuregewinnung* nach dem Ostwald-Verfahren (S. 730) Gebrauch macht:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O(g) + 906.11\ \text{kJ}\,.$$

Ohne Katalysator, also bei wesentlich höherer Temperatur, verbrennt Ammoniak in reinem Sauerstoff mit fahlgelber Flamme hauptsächlich zu Stickstoff und Wasser, den thermodynamisch beständigsten Verbrennungsprodukten:

---

[12] Heute bevorzugt man als **Kühlmittel** für Kühlschränke und Kühlanlagen Halogenkohlenwasserstoffe. Dabei ist man bestrebt, bisher eingesetzte Stoffe wie CF_3Cl („*Freon 13*“, Smp. − 181.6 °C, Sdp. − 81.2 °C), CF_2Cl_2 („*Freon* 12“, Smp. − 155 °C, Sdp. − 30 °C) und $CFCl_3$ („*Freon 11*“, Smp. − 110.7 °C, Sdp. + 23.77 °C) wegen ihrer Umweltproblematik (vgl. Ozonloch sowie S. 523) durch chlorfreie Fluorkohlenwasserstoffe wie $CH_2F{-}CF_3$ oder $CF_3{-}CHF{-}CF_3$ zu ersetzen.

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \;\rightarrow\; 2\,N_2 + 6\,H_2O\,(g) + 1267.3\,kJ.$$

Bei hohem Druck sind solche Ammoniak-Sauerstoff-Gemische explosibel.

Auch durch andere (starke) Oxidationsmittel – z. B. Wasserstoffperoxid, Hypochlorige Säure (S. 466), Salpetrige Säure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Chlor – wird Ammoniak *leicht* zu Stickstoff *oxidiert* ($2\,NH_4^+ \rightleftarrows N_2 + 8\,H^+ + 6\ominus$; Potential ε_0 in saurer Lösung gleich $+0.27$ V vgl. Potentialdiagramm, S. 718). Leitet man z. B. *Chlor* in Ammoniakgas oder eine konzentrierte Ammoniaklösung ein, so entzündet sich das Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Chlorwasserstoff (Näheres zum Reaktionsablauf vgl. S. 447, 698):

$$2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \;\rightarrow\; N_2 + 6\,HCl + 461.93\,kJ\,.$$

Der Chlorwasserstoff reagiert dabei unter Bildung von Salmiakrauch ($NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$) weiter. Ähnlich lebhaft reagiert *Brom* (S. 701), lebhafter *Fluor*, weniger lebhaft *Iod* (S. 701). *Phosphor* wird langsam in PH_3, *Schwefel* in H_2S und S_4N_4, *Kohlenstoff* bei Rotglut in HCN übergeführt.

Oxidations- und Säurewirkung. Die Wasserstoffatome des Ammoniaks können durch *Metallatome* ersetzt werden, worin eine (sehr schwache) *Oxidations-* bzw. *Säurewirkung* des Ammoniaks zum Ausdruck kommt: $NH_3 + \ominus \rightarrow NH_2^- + \frac{1}{2}H_2$; $NH_3 \rightarrow NH_2^- + H^+$. Man kommt so zu den *Amiden*, *Imiden* und *Nitriden* mit den Anionen NH_2^-, NH^{2-} und N^{3-} (isoelektronisch mit H_2O, HO^- und O^{2-}).

Unter den **Amiden** seien die der Alkali- und Erdalkalimetalle erwähnt, die sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkali- oder Erdalkalimetalle M^I oder M^{II} gewinnen lassen:

$$2\,M^I + 2\,NH_3 \;\rightarrow\; 2\,M^INH_2 + H_2; \quad M^{II} + 2\,NH_3 \;\rightarrow\; M^{II}(NH_2)_2 + H_2.$$

Beim Erhitzen gehen die Amide in **Imide**, bei noch stärkerem Erhitzen in **Nitride** über:

$$M^{II}(NH_2)_2 \;\rightarrow\; M^{II}NH + NH_3, \qquad 3\,M^{II}NH \;\rightarrow\; M^{II}_3N_2 + NH_3\,.$$

Beispielsweise verbrennt Magnesium im Ammoniakgas unter Bildung von Magnesiumnitrid Mg_3N_2. Die Alkali- und Erdalkalimetallamide, -imide und -nitride sind sehr hydrolyseempfindlich und reagieren mit Elementhalogeniden unter Bildung von Element-Stickstoff-Verbindungen (bzgl. hydrolysestabiler Nitride vgl. S. 658.)

Trägt man Alkali- oder Erdalkalimetalle in *flüssiges Ammoniak* ein, so lösen sie sich darin *ohne Wasserstoffentwicklung* mit *blauer* Farbe (S. 1295). Die blauen Lösungen sind längere Zeit stabil und stellen kräftige Reduktionsmittel dar. Mit der Zeit zersetzen sie sich – bei Anwesenheit von Katalysatoren wie $FeCl_2$ rasch – gemäß der oben angegebenen Gleichung zu Metallamid und Wasserstoff. Beim Auflösen der Metalle im flüssigen Ammoniak spielt sich u. a. eine Reaktion im Sinne von

$$Na \xrightarrow{\text{fl. } NH_3} Na(NH_3)_n^+ + e(NH_3)_m^-$$

ab, wobei die **solvatisierten Elektronen**[13] $e(NH_3)_m^-$ die *blaue* Farbe und die große elektrische Leitfähigkeit der Lösung bedingen.

Basewirkung. Die charakteristische Eigenschaft des Ammoniaks NH_3 (wie auch aller Amine NR_3) ist dessen Wirkung als Brönsted-Base. Löst man Ammoniak in Wasser auf, so zeigt die Lösung schwach basische Eigenschaften, die auf die Fähigkeit des Ammoniaks zurückgehen, in reversibler Weise Protonen unter Bildung von „*Ammonium-Ionen*“ NH_4^+ aufzunehmen:

$$NH_3 + HOH \;\rightleftarrows\; NH_4^+ + OH^-\,.$$

[13] **Literatur.** M. Anbar: „*The Reactions of Hydrated Electrons with Inorganic Compounds*“, Quart. Rev. **22** (1968) 578–598; U. Schindewolf: „*Solvatisierte Elektronen*“, Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 37–43; P. P. Edwards: „*The Electronic Properties of Metal Solutions in Liquid Ammonia and Related Systems*“, Adv. Inorg. Radiochem. **25** (1982) 135–185; M. C. R. Symons: „*Solutions of Metals; Solvated Electrons*“, Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 337–358.

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt ganz auf der *linken Seite*; daher kann man im *Laboratorium* umgekehrt durch Einwirkung von Basen (OH^-) auf Ammoniumverbindungen (NH_4^+) *Ammoniak erzeugen*. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion („*Basekonstante*" des Ammoniaks) hat bei 25 °C den Wert

$$K_B = \frac{c_{NH_4^+} \times c_{OH^-}}{c_{NH_3}} = 1.78 \times 10^{-5} \; (pK_B = 4.75) .$$

Danach ist also eine 0.1-molare wässrige Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur zu weniger als 1 % in Ionen dissoziiert, während eine gleichkonzentrierte Kaliumhydroxidlösung praktisch vollständig ionisiert ist.

Aus wässrigen NH_3-Lösungen lassen sich zwei Hydrate der Zusammensetzung $NH_3 \cdot H_2O$ (Smp. − 79.00 °C) und $2NH_3 \cdot H_2O$ (Smp. − 78.83 °C) auskristallisieren. Sie stellen aber nicht etwa die Verbindungen $(NH_4)OH$ (Ammoniumhydroxid) und $(NH_4)_2O$ (Ammoniumoxid) dar, sondern sind echte Hydrate, bei denen das Wasser über O—H···N- und O···H—N-Wasserstoffbrücken mit dem Ammoniak zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft ist. Undissoziiertes $(NH_4)OH$ gibt es nicht; es stellt eine starke Base dar und kommt nur in völlig dissoziiertem Zustande ($NH_4^+ + OH^-$) vor. Das in wässrigen Lösungen fast ausschließlich vorhandene undissoziierte Ammoniak liegt als Ammoniak-Hydrat ($NH_3 \cdot n H_2O$) vor.

Stärker ausgeprägt ist das basische Verhalten des Ammoniaks gegenüber *stärkeren Säuren* als Wasser. So reagiert z. B. Ammoniakgas heftig mit Chlorwasserstoffgas unter Bildung weißer Nebel (feuchte Luft) oder Rauchwolken (trockene Luft) von *Ammoniumchlorid* NH_4Cl:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^- .$$

Die gleiche Reaktion spielt sich in wässriger Lösung ab. Ebenso bildet Ammoniak mit Salpetersäure leicht *Ammoniumnitrat* NH_4NO_3 und mit Schwefelsäure *Ammoniumsulfat* $(NH_4)_2SO_4$. Das Gleichgewicht liegt in allen diesen Fällen ganz auf der Seite der Ammoniumverbindungen und wird beim Erwärmen nach links verschoben, sodass die Ammoniumsalze um 300 °C unter zwischenzeitlicher Dissoziation sublimieren. Einige Ammoniumsalze mit oxidierenden Anionen, wie NH_4NO_2, NH_4NO_3 oder $(NH_4)_2Cr_2O_7$ zersetzen sich dabei unter Oxidation des Ammoniumstickstoffs zu N_2O oder N_2. Das mit CH_4 bzw. BH_4^- isoelektronische, tetraedrisch gebaute NH_4^+-Kation ist eine *schwache Kation-Säure* ($NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$; pK_S-Wert bei 25 °C = 14.00−4.75 = 9.25), sodass die Ammoniumsalze schwach sauer reagieren (pH-Wert einer 1-molaren Lösung = 9.25/2 = 4.63).

Als Lewis Base bildet *Ammoniak* NH_3 und seine organischen *Derivate* NH_2R, NHR_2 sowie NR_3 auch mit anderen Lewis-Säuren als dem Wasserstoffkation H^+ Addukte, z. B. mit dem *Sauerstoffatom* O („*Aminoxide*" R_3NO), dem *Organylkation* R^+ („*Alkylammonium*"-Salze NH_3R^+, NR_4^+) oder dem *Bortrifluorid* BF_3 („*Aminate*" F_3BNH_3, F_3BNR_3). Die Ionen NR_4^+ der durch Vereinigung organischer Derivate NR_3 des Ammoniaks mit Organylhalogeniden RX erhältlichen Ammoniumsalze $NR_4^+X^-$ werden in der Chemie eingesetzt, wenn man große einwertige Kationen benötigt. Besonders wichtige und zahlreiche Lewis-Säure-Base-Addukte stellen die **Ammoniak-Komplexe**[8] mit *Metallionen* M^{n+} dar („*Ammoniakate*", „*Amminkomplexe*" $M(NH_3)_m^{n+}$), deren Studium die Grundlage der Theorie der Koordinationsverbindungen von Alfred Werner bildete (vgl. S. 1315). In analoger Weise wie sich Ammoniak NH_3 (ein freies Elektronenpaar) und seine Derivate NR_3 mit Metallionen bzw. – allgemeiner – Lewis-sauren Fragmenten L_nM (L = geeigneter Ligand) zu Amminkomplexen (Fig. 163 a) vereinigen können, vermögen die durch Deprotonierung von Ammoniak bzw. von dessen Derivaten erhältlichen, stärker Lewis-basischen Anionen $\ddot{N}H_2^-$ (Amid; zwei freie Elektronenpaare), $:\ddot{N}H^{2-}$ (Imid; drei freie Elektronenpaare) sowie $:\ddot{N}:^{3-}$ (Nitrid; vier freie Elektronenpaare) Amidokomplexe (Fig. 163 b, c), Imidokomplexe (Fig. 163 d, e, f) sowie Nitridokomplexe (Fig. 163 g, h, i, k) zu bilden. In ihnen wirken alle freien Elektronenpaare oder alle bis auf ein Elektronenpaar bezüglich einem (a, b, d, g) oder mehreren Metallzentren (c, e, f, h, i, k) koordinierend.

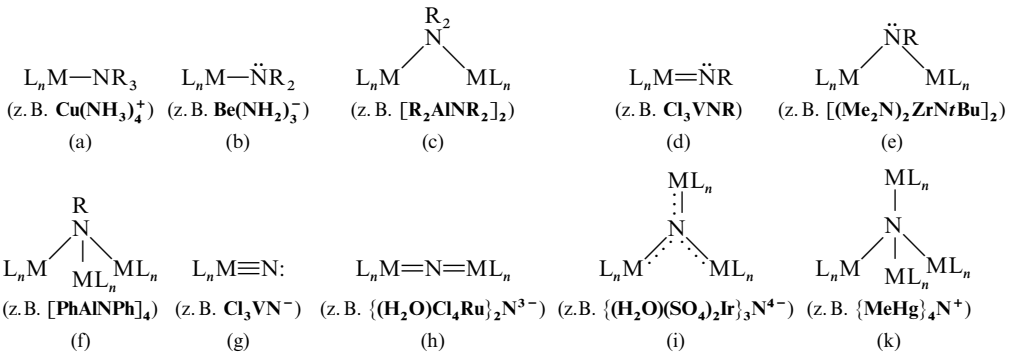


Fig. 163 Ammin-, Amido-, Imido- und Nitridokomplexe (R = H, anorganischer oder organischer Rest).

Das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Komplexe (b, d, e) kann mehr oder weniger stark in die Metall-Stickstoff-Bindungen mit einbezogen sein, was *Verkürzungen* der MN-Bindungen sowie *Aufweitungen* der Winkel am Stickstoff zur Folge hat (z. B. Übergang von „Nitrenkomplexen“ $L_nM{=}\ddot{N}{-}R$ mit gewinkeltem Stickstoff wie in $(Me_3SiS)_3VN\,t\text{Bu}$ zu „Imidokomplexen“ $L_nM{\equiv}N{-}R$ mit linearem Stickstoff wie in $(Me_2N)_3TaN\,t\text{Bu}$; Näheres S. 1319).

Flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium (vgl. S. 242). Löslichkeiten in fl. NH_3. Flüssiges Ammoniak, das in seinem physikalischen Verhalten weitgehend dem – ebenfalls hoch assoziierten – flüssigen Wasser ähnelt, ist ein *gutes Lösungsmittel* für viele Stoffe, z. B. Salze. Entsprechend der kleineren Dielektrizitätskonstante (NH_3: 16.90, H_2O: 78.30 bei 25 °C) löst NH_3 im allgemeinen organische Verbindungen besser, Salze schlechter als H_2O. Gut löslich sind in der Regel Ammoniumsalze, Nitrate, Nitrite, Cyanide, Thiocyanate; auch nimmt die Löslichkeit in Richtung Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide zu (z. B. lösen sich 390 g NH_4NO_3, 244 g $LiNO_3$, 98 g $NaNO_3$, 10 g KNO_3, 0.4 g NaF, 3 g NaCl, 138 g NaBr, 192 g NaI und 206 g NaSCN in 100 g NH_3 bei 25 °C). Die Löslichkeit von Salzen mit höhergeladenen Ionen ist in der Regel gering. Zu unlöslichen Niederschlägen führende *doppelte Umsetzungen* verlaufen wegen unterschiedlicher Lösungsverhältnisse in Ammoniak und Wasser bisweilen in entgegengesetzter Richtung. So bildet sich in NH_3 nach $Ba(NO_3)_2 + 2\,AgBr \rightarrow BaBr_2 + 2\,AgNO_3$ unlösliches $BaBr_2$, während die Reaktion in H_2O umgekehrt unter Bildung von unlöslichem AgBr abläuft. Der Grund ist unter anderem der, dass die weichere Lewis-Base NH_3 bevorzugt die weichere Lewis-Säure Ag^+, die härtere Lewis-Base H_2O bevorzugt die härtere Lewis-Säure Ba^{2+} komplexiert (Bildung von $Ag(NH_3)_2^+$, $Ba(H_2O)_n^{2+}$).

Säure-Base-Reaktionen in fl. NH_3. Im Ammoniaksystem wirkt nach dem auf S. 242 Besprochenen das *Ammonium-Ion* NH_4^+ als *Säure*, das „*Amid-Ion*“ als *Base*. Stoffe HX wie HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH sind in diesem System *Säuren*, da sie NH_4^+ erzeugen, Stoffe MR wie $LiCH_3$ oder $NaSiH_3$ *Basen*, da sie NH_2^- bilden:

$$NH_3 + HX \rightarrow NH_4^+ + X^-; \qquad NH_3 + MR \rightarrow M^+ + NH_2^- + RH\,.$$

Neutralisationen wie etwa $NH_4NO_3 + KNH_2 \rightarrow KNO_3 + 2\,NH_3$ lassen sich wie in Wasser mit Farbindikatoren bzw. konduktometrisch oder potentiometrisch verfolgen. Ammoniak weist im Vergleich zu Wasser eine *größere Neigung zur Aufnahme* und eine *geringere Neigung zur Abgabe von Protonen* auf. Demgemäß dissoziieren Säuren (z. B. Essigsäure) mit pK_S-Werten von ≈ 5, die sich in Wasser wie schwache Säuren verhalten, in flüssigem Ammoniak als *starke Säuren* praktisch vollständig: $NH_3 + HAc \rightarrow NH_4^+ + Ac^-$. Auch liegen die *Ammonolyse*-Gleichgewichte $HSO_4^- + NH_3 \rightleftarrows SO_4^{2-} + NH_4^+$ und $Ac^- + NH_3 \rightleftarrows HAc + NH_2^-$ in ersterem Falle ganz auf der *rechten*, in letzterem Falle ganz auf der *linken Seite*. Schließlich lassen sich in flüssigem Ammoniak selbst Ionen wie $C{\equiv}C^{2-}$, Ph_3Ge^-, R_2P^-, die in Wasser als sehr starke Basen vollständig hydrolysieren, handhaben und mit geeigneten Partnern zur Reaktion bringen. Der *Verdrängung* schwächerer durch stärkere Säuren in Wasser entspricht ein analoger Vorgang in Ammoniak, z. B. $Mg_2Si + 4\,NH_4^+ \rightarrow 2\,Mg^{2+} + SiH_4 + 4\,NH_3$, der *Ausfällung* schwer löslicher Hydroxide und Oxide durch Basen in Wasser einer Ausfällung von Amiden, Imiden und Nitriden aus flüssigem Ammoniak, z. B. $Ag^+ + NH_2^- \rightarrow AgNH_2$, $3\,Hg^{2+} + 6\,NH_2^- \rightarrow Hg_3N_2 + 4\,NH_3$, der Bildung von Hydroxokomplexen in Wasser eine Bildung von *Amidokomplexen* in flüssigem Ammoniak, z. B. $Zn(NH_2)_2 + 2\,NH_2^- \rightarrow [Zn(NH_2)_4]^{2-}$. Ammoniakunlösliches $Zn(NH_2)_2$ zeigt hierbei in NH_3 – wie wasserunlösliches $Zn(OH)_2$ in H_2O – *Amphoterie* und löst sich sowohl in saurer wie auch basischer Lösung (Bildung von $Zn(NH_3)_4^{2+}$ bzw. $Zn(NH_2)_4^{2-}$).

Redox-Reaktionen in fl. NH_3. Ähnlich wie für das Lösungsmittel Wasser (S. 223) oder das Lösungsmittel Fluorwasserstoff (S. 451) lässt sich auch für das Lösungsmittel Ammoniak eine *Spannungsreihe* für Redox-Reaktionen von Elementen und Elementverbindungen aufstellen, z. B. (ε_0-Werte in Volt für $c_{NH_3} = 1$ bei 25 °C; in Klammern betreffende Normalpotentiale in H_2O für $c_{H_2O} = 1$):

Li/Li^+	$-2.34/-2.70$	(-3.04)	Pb/Pb^{2+}	$+0.28/-1.4$	(-0.13)	I^-/I_2	$+1.26/+1.26$	$(+0.54)$
Na/Na^+	$-1.89/-2.02$	(-2.71)	Cu/Cu^+	$+0.36/-1.4$	$(+0.52)$	H_2O/O_2	$+1.28/-0.06$	$(+1.23)$
Zn/Zn^{2+}	$-0.54/-1.8$	(-0.76)	Cu^+/Cu^{2+}	$+0.44/0.0$	$(+0.16)$	Cl^-/ClO_3^-	$+1.47/+1.47$	$(+1.45)$
Cd/Cd^{2+}	$-0.2\ /-1.4$	(-0.40)	Hg/Hg^{2+}	$+0.67/-1.1$	$(+0.85)$	Br^-/Br_2	$+1.73/+1.73$	$(+1.07)$
H_2/H^+	**$\pm 0.00/-1.59$**	**(± 0.00)**	Ag/Ag^+	$+0.76/-1.0$	$(+0.80)$	Cl^-/Cl_2	$+1.91/+1.91$	$(+1.36)$
NH_3/N_2	$+0.04/-1.55$	$(+0.28)$	N_2/NO_3^-	$+1.17/-0.14$	$(+1.25)$	F^-/F_2	$+3.50/+3.50$	$(+3.05)$

Ersichtlicherweise stimmen die für die Lösungsmittel Ammoniak und Wasser aufgefundenen Spannungsreihen (jeweils saure Lösung) im Groben überein; aufgrund unterschiedlicher Stärke der Ionensolvatation mit Ammoniakmolekülen (weichere Lewis-Base) und Wassermolekülen (weniger weiche Lewis-Base) ändern sich die Normalpotentiale in beiden Reihen aber unterschiedlich stark, was gelegentlich zu Umstellungen der Redoxsysteme führt (z. B. Cu/Cu^+ und Cu^+/Cu^{2+}; Hg/Hg^{2+} und Ag/Ag^+; Cl^-/ClO_3^- und Br^-/Br_2). Die *oberhalb* H_2/H^+ stehenden Systeme reagieren im Medium NH_3 bzw. H_2O – falls keine Hemmungen auftreten – unter *Wasserstoffentwicklung* und *Redoxsystemoxidation*, die *unterhalb* NH_3/N_2 (in NH_3) bzw. H_2O/O_2 (in H_2O) angeordneten Systeme müssen sich – ungehemmt – unter *Stickstoff-* bzw. *Sauerstoffentwicklung* und *Redoxsystemreduktion* umsetzen. Die im *dazwischenliegenden Bereich* (NH_3: 0.00 bis + 0.04 V; H_2O: 0.00 bis + 1.23 V) liegenden Systeme sind hinsichtlich des Reaktionsmediums redoxstabil. Da hier für Ammoniak nur ein Bereich von 0.04 V zur Verfügung steht, sollte – anders als in Wasser mit einem Bereich von 1.23 V – die Durchführung von Redoxreaktionen praktisch unmöglich sein. Tatsächlich sind aber die Redoxreaktionen mit dem Lösungsmittel Ammoniak in der Regel stark gehemmt, sodass in Ammoniak sogar äußerst starke Reduktionsmittel (z. B. Alkalimetalle) und Oxidationsmittel (z. B. Nitrate, Permanganate) gehandhabt und dargestellt werden können (z. B. Synthese der stark reduzierenden Species $[M^0(CN)_4]^{4-}$ (M = Ni, Pd, Pt) und $[Co_2^0(CN)_8]^{8-}$ sowie der stark oxidierenden Species O_2^- sowie O_3^-).

Verwendung. Fast 90 % des Ammoniaks (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) dienen der *Düngemittelfabrikation* (Ammoniumsalze oder Salze der Salpetersäure, die ihrerseits aus NH_3 gewonnen werden). Außer für Ammoniumsalze und Salpetersäure (Hauptfolgeprodukte) ist Ammoniak Ausgangsprodukt für die Synthese einer Reihe anderer Stickstoffverbindungen wie z. B. Hydrazin (S. 675), Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (s. u.), Hydroxylamin (S. 719), Amidoschwefelsäure NH_2SO_3H (S. 740), Natriumcyanid NaCN (S. 912), Sprengstoffe, Fasern/Kunststoffe).

Ammoniumsalze und Düngemittel

Die *Ammoniumsalze* $NH_4^+X^-$ (X^- = Halogenid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Carbonat usw.) ähneln in ihren *Löslichkeiten* und – soweit nicht Wasserstoffbrücken wie in NH_4F wirksam sind (s. u.) – auch in ihren Strukturen den entsprechenden *Kalium-* und *Rubidiumsalzen* M^+X^-, da die drei Ionen K^+, NH_4^+ und Rb^+ vergleichbare Hydratationsenthalpien (322, 304, 301 kJ/mol) und Radien (1.52, 1.64, 1.66 Å) besitzen.

Den Ammoniumsalzen $NH_4^+X^-$ an die Seite zu stellen sind darüber hinaus die – niedriger schmelzenden – *Oxoniumsalze* $H_3O^+X^-$. So vermögen etwa die tetraedrisch gebauten Ammoniumionen NH_4^+ analog der Anlagerung von bis zu 3 Molekülen H_2O an die 3 H-Atome der trigonal pyramidalen Oxonium-Ionen H_3O^+ (vgl. S. 532) bis zu 4 Moleküle NH_3 an ihre 4 H-Atome anzulagern, wie die Existenz des – aus flüssigem Ammoniak gewinnbaren – Ammoniakats $NH_4I \cdot 4NH_3 = [N_5H_{16}]I$ (Smp. − 5.1 °C) zeigt. Allerdings sind die H_3O^+-Ionen wesentlich *stärkere Säuren* als die NH_4^+-Ionen und nur bei den *stärksten Säuren* HX (HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2SO_4, $HSbCl_6$ usw.) zu erwarten. Mit abnehmender Säurestärke nähert sich die *Oxoniumstruktur* $H_2O—H\cdots X$ mehr und mehr einer *Hydratstruktur* $H_2O\cdots H—X$. Ihr Analogon findet diese Erscheinung bei den Ammoniumsalzen im entsprechenden Übergang von der *Ammoniumsalzstruktur* $H_3N—H\cdots X$ zur *Ammoniakatstruktur* $H_3N\cdots H—X$, der sich jedoch – entsprechend der *höheren Basizität* von NH_3, verglichen mit H_2O – erst im Gebiet der *schwächeren Säure* vollzieht.

Der Sachverhalt, dass Ammonium-Ionen NH_4^+ mit den Alkalimetall-Ionen M^+ sowie mit den Oxonium-Ionen H_3O^+ vergleichbar sind, ist ein *Spezialfall* einer als **„Grimm'scher Hydridverschiebungssatz"**

(H. G. Grimm, 1925) bekannten Regel, wonach *Atome durch Aufnahme von a (= 1, 2, 3 oder 4) Wasserstoff-atomen die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome annehmen* (vgl. hierzu „*Isolobal-Prinzip*", S. 1379). So bestehen z. B. bei den Elementen Kohlenstoff bis Natrium folgende Zusammenhänge:

C	**N**	**O**	**F**	**Ne**	**Na**
	CH	NH	OH	FH	NeH
		CH_2	NH_2	OH_2	FH_2
			CH_3	NH_3	OH_3
				CH_4	NH_4

Entsprechend dieser Zusammenstellung treten beispielsweise die „*hydridisosteren*" (= isoelektronischen + isoprotonischen) Atomgruppen FH_2, OH_3 und NH_4 wie das *Natrium* in Form *positiver Ionen* auf, wie etwa die Verbindungsreihe $Na[ClO_4]$, $H_2F[ClO_4]$, $H_3O[ClO_4]$ und $NH_4[ClO_4]$ zeigt (NeH^+ existiert nur in der Gasphase in Abwesenheit eines Gegenions). Dem Edelgas *Neon* entsprechen die in sich *abgesättigten Moleküle* HF, H_2O, NH_3 und CH_4. Die Gruppen OH, NH_2 und CH_3 treten wie das *Fluoratom* als – heteropolar oder homöopolar gebundene – einwertige Liganden auf, wie z. B. die Verbindungsreihen Na[F], Na[OH], $Na[NH_2]$, $Na[CH_3]$ bzw. CH_3F, CH_3OH, CH_3NH_2, CH_3CH_3 beweisen. Dem *Sauerstoff* O=O entspricht das *Diimin* HN=NH und das *Ethylen* $CH_2{=}CH_2$, dem *Stickstoff* N≡N das Acetylen CH≡CH.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, das mit den Alkalimetallen M hydridisostere **Ammonium NH_4** in *freier Form* zu isolieren. Alle diese Versuche sind bis jetzt misslungen. Dagegen konnte das Ammoniumradikal NH_4 als „*Ammoniumamalgam*" bei der Einwirkung von Ammoniumsalzen auf Alkalimetall-Amalgame (Quecksilber-Legierungen) und bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak unter Verwendung von Quecksilberkathoden isoliert werden:

$$NH_4^+ + \text{Na-Amalgam} \xrightarrow[-\,Na^+]{} \textbf{NH}_4\textbf{-Amalgam} \xleftarrow[\text{Hg-Kathode}]{} NH_4^+ + \ominus$$

Dieses Ammoniumamalgam stellt eine weiche, schwammartige, voluminöse, schon bei Zimmertemperatur in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfallende ($NH_4 \rightarrow NH_3 + \frac{1}{2}H_2$) Masse dar.

Nachfolgend sei zunächst auf einige technisch gewonnene Ammoniumsalze (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab), anschließend auf stickstoffhaltige Düngemittel eingegangen.

Ammoniumchlorid NH_4Cl („*Salmiak*")[9] **und andere Halogenide.** Zur *technischen* Darstellung von – stark korrodierend wirkendem – NH_4Cl werden in korrosionsgeschützte (verbleite, gummierte, mit Steinzeug, Glas oder Polyvinylchlorid überzogene) Reaktionsgefäße *Ammoniakwasser* und Salzsäure eingeleitet. Aus den Reaktionslösungen gewinnt man das gemäß

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

gebildete Ammoniumchlorid in feinen, für Trockenbatterien geeigneten Kristallen durch schnelles, in groben Kristallen durch langsames Abkühlen. NH_4Cl fällt darüber hinaus als Nebenprodukt der Ammoniaksoda-Fabrikation (*Solvay-Prozess*, vgl. S. 1290) an. Eigenschaften. NH_4Cl stellt ein *farbloses*, bitter-salzig schmeckendes, in Wasser leicht lösliches Salz dar (100 g H_2O nehmen bei 20 °C 37.2 g NH_4Cl auf), welches aus wässerigen Lösungen in Form federfahnenartig angeordneter Oktaeder, aus dem Dampfzustande als faserige Masse kristallisiert. Salmiak *sublimiert* leicht und *dissoziiert* dabei – analog anderen Ammoniumsalzen – in Umkehrung seiner Bildung (s. o.) in NH_3 und HCl ($\Delta H_{\text{Diss.}} = +176.1$ kJ/mol). Bei 350 °C ist die Spaltung vollkommen. NH_4Cl besitzt bei Raumtemperatur CsCl-Struktur; oberhalb von + 184.3 °C wandelt sich diese α-Form in eine β-Form mit NaCl-Struktur um.

In analoger Weise gehen die α-Formen von **Ammoniumbromid NH_4Br** und **Ammoniumiodid NH_4I** (mit CsCl-Struktur) bei 137.8 bzw. − 17.6 °C in β-Formen mit NaCl-Struktur über. **Ammoniumfluorid NH_4F** kristallisiert zum Unterschied von den Alkalifluoriden und den übrigen Ammoniumhalogeniden mit ZnS-Struktur, in der jedes N-Atom über H-Brücken von 4 F- und jedes F-Atom über H-Brücken von 4 N-Atomen tetraedrisch umgeben ist. Die Struktur ist damit der von Eis analog (vgl. S. 529; die O-Atome des Eises sind alternierend durch N und F ersetzt, welche zusammen die gleiche Elektronenzahl aufweisen wie 2 O-Atome), weshalb auch NH_4F und H_2O kristalline Lösungen miteinander bilden (NF-Abstand in N—H···F 2.66, OO-Abstand in O—H···O 2.76 Å). Eine bei − 30 °C stattfindende Umwandlung von NH_4Cl beruht nicht auf einer Kristallstrukturänderung, sondern darauf, dass unterhalb dieser Temperatur die freie Rotation des NH_4^+-Ions im Kristall „einfriert". Auch in anderen Salzen rotieren bei entsprechenden Temperaturen Komplex-Ionen um ihren Schwerpunkt. Z. B. befinden sich im $NaNO_3$-

Kristall bei 275 °C alle NO_3^--Ionen in voller Rotation. Verwendung. NH_4Cl wird zum Löten, Verzinken, Verzinnen, in Trockenbatterien und in der Textilindustrie, aber praktisch nicht als Düngemittel genutzt.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Die *technische* Darstellung von $(NH_4)_2SO_4$ erfolgt durch Vereinigung von *Ammoniakgas* (aus NH_3-Synthese- oder Kokserzeugungsanlagen) mit halbkonzentrierter *Schwefelsäure* (aus H_2SO_4-Synthese- oder Nitrierungs-Anlagen):

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4\,.$$

Man konzentriert die wässrige Lösung (bei Verwendung von über 70 %iger H_2SO_4 reicht die Neutralisationswärme für die Wasserverdampfung aus) und lässt die zunächst erhaltenen kleinen $(NH_4)_2SO_4$-Kristalle durch längeres Verweilen in „Sättigern" zu landwirtschaftlich erwünschten groben Kristallen heranwachsen. Darüber hinaus fällt $(NH_4)_2SO_4$ bei einer Reihe von technischen Prozessen zwangsweise an, insbesondere in der *Metallurgie* (Aufarbeitung des bei der Oxidation sulfidischer Erze anfallenden Schwefeldioxids) und bei der *Rauchgasentschwefelung* (Auswaschen von SO_2 aus Kohleverbrennungsgasen mit NH_3 als Ammoniumsulfit; Oxidation des Sulfits mit Luftsauerstoff). Eigenschaften. Ammoniumsulfat kristallisiert in *farblosen*, großen rhombischen Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser (76.3 g in 100 g H_2O bei 20 °C). Beim Erhitzen auf über 235 °C geht es unter Abspaltung von Ammoniak in *Ammoniumhydrogensulfat* NH_4HSO_4 und darüber hinaus unter Wasserabspaltung in *Ammoniumdisulfat* $(NH_4)_2S_2O_7$ (Zers. ab 470 °C) über. Verwendung. $(NH_4)_2SO_4$, das auch als Nebenprodukt der Caprolactam-Synthese anfällt, dient hauptsächlich als Düngemittel (s. u.).

Ammoniumnitrat NH_4NO_3. Die *technische* Darstellung von NH_4NO_3 erfolgt analog der $(NH_4)_2SO_4$-Erzeugung durch Neutralisation von (chloridfreier) *Salpetersäure* mit *Ammoniakgas* in Umlaufreaktoren (Cl^- katalysiert die NH_4NO_3-Zersetzung). Bei Verwendung von über 50 %iger HNO_3 reicht die abgegebene Reaktionswärme (Erwärmung bis 180 °C) für die Wasserverdampfung aus. Die den Reaktor verlassende NH_4NO_3-Schmelze, die bis zu 5 % H_2O enthält, wird tropfenförmig verteilt („*geprillt*") und in dieser Form verfestigt. Die Erzeugung von NH_4NO_3 erfolgt auch durch Reaktion des aus Apatit und HNO_3 gewonnenen Calciumnitrats mit NH_3 und CO_2 (vgl. S. 800). Eigenschaften. NH_4NO_3 stellt ein *farbloses*, an feuchter Luft zerfließendes, in Wasser unter starker Abkühlung (26 kJ/mol) lösliches, kristallines Salz dar, welches bei 169.5 °C schmilzt und ab 170 °C exotherm in Wasser und Distickstoffoxid bzw. bei höheren Temperaturen oder in Anwesenheit von Chlorid in Wasser, Stickstoff und Sauerstoff zerfällt (s. o.). Bei Bränden größerer NH_4NO_3-Mengen haben sich in chemischen Fabriken schon mehrmals Explosionsunglücke ereignet, beim Zusammenstoß von NH_4NO_3-beladenen Transportfahrzeugen in Nordkorea (Mai 2004) gab es eine Explosionskatastrophe. Mischungen von NH_4NO_3 mit Trinitrotoluol oder anderen Explosivstoffen werden zur Herstellung von Bomben verwendet. Andere beim Erwärmen exotherm unter Redoxreaktion zerfallende Ammoniumsalze sind z. B. NH_4NO_2 (S. 667, 725) und $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (S. 1569). Verwendung. NH_4NO_3 dient hauptsächlich als Düngemittel.

Ammoniumnitrit NH_4NO_2. Bezüglich der *technischen Darstellung* des zur Synthese von Hydroxylamin benötigten Salzes vgl. S. 719.

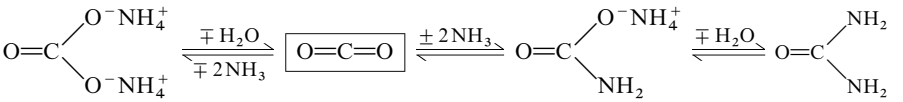
Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ und -hydrogencarbonat $(NH_4)HCO_3$. Die *technische* Darstellung von $(NH_4)_2CO_3$ bzw. $(NH_4)HCO_3$ erfolgt durch Einleiten von *Kohlendioxid* in *Ammoniakwasser* bei 35–40 °C:

$$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 \text{ bzw. } NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)HCO_3\,.$$

Die gebildeten Ammoniumsalze werden nach Auskristallisation abzentrifugiert. Eigenschaften. Beim Liegen an der Luft geht das nach NH_3 riechende, ätzend schmeckende, *farblose*, kristalline Ammoniumcarbonat unter NH_3-Abspaltung in fast geruchloses, farbloses, kristallines Ammoniumhydrogencarbonat über; bei etwa 60 °C zerfällt dieses unter weiterer NH_3-Abspaltung in Kohlendioxid und Wasser: $(NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)HCO_3 + NH_3 \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\,NH_3$. Verwendung. $(NH_4)_2CO_3$ wird in der Textilindustrie, $(NH_4)HCO_3$ im „Hirschhornsalz" z. B. als Backpulver verwendet, wobei man im letzteren Falle die Zersetzung des „Treibmittels" $(NH_4)HCO_3$ in CO_2 nutzt (das im Handel erhältliche, früher aus Horn, Hufen, Klauen, Leder usw. gewonnene „*Hirschhornsalz*" ist ein Gemisch von 1 Teil $(NH_4)_2CO_3$ und 2 Teilen $(NH_4)HCO_3$ mit kleinen Mengen Ammoniumcarbamat (vgl. Harnstoff)).

Stickstoffhaltige Düngemittel (bezüglich phosphor- und kalihaltigen Düngemitteln vgl. S. 799, 1283). Der Stickstoff ist ein unentbehrlicher Nährstoff zum Aufbau des pflanzlichen Eiweißes (S. 654). Man führt ihn dem Boden in Form von *Ammoniakderivaten* (Ammoniumsalze, Harnstoff, früher auch Kalkstickstoff) und *Nitraten* zu, und zwar als Einzeldünger (größerer Anteil) sowie als Mischdünger. Wichtige Einzeldünger sind *Ammoniumsulfat* $(NH_4)_2SO_4$ und *Ammoniumnitrat* NH_4NO_3 (zur Gewinnung siehe oben), die an den Stickstoffdüngemitteln mit einem Anteil von < 10 % bzw. 20–30 % beteiligt sind und Bestandteile u. a. folgender Mischdünger bilden: „*Leunasalpeter*" ($(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3$), „*Leunaphos*"

($(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$), „*Nitrophoska*" ($(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$). Wegen seines hohen Stickstoffgehaltes ist Ammoniumnitrat ein sehr vorteilhafter Stickstoffdünger. Infolge seiner Explosionsgefährlichkeit (s. o.) und Zerfließlichkeit kann man diesen aber nicht in reinem Zustande, sondern nur im Gemisch mit Zuschlägen lagern und verwenden, welche seine explosiven Eigenschaften beseitigen und den Dünger streufähig machen. Solche Stoffe sind: Ammoniumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumnitrat, Phosphate usw. Gemische von Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat kommen als „*Kalkammonsalpeter*" in den Handel. *Ammoniumcarbonat* $(NH_4)_2CO_3$ (s. dort) kann wegen seiner hohen Zersetzlichkeit nicht als Düngemittel genutzt werden. Statt seiner verwendet man den **Harnstoff** $CO(NH_2)_2$ (*Kohlensäurediamid*, *Carbamid*), der im Boden langsam unter Bildung des Düngemittel Ammoniumcarbonat hydrolysiert ($CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$) und dessen Anteil an den stickstoffhaltigen Düngemitteln 60–70% beträgt. Allgemeines. Harnstoff ist eine *farblose*, geruchlose, kristalline, in Wasser, Methanol und Ethanol gut, in Chloroform und Ether dagegen schlecht lösliche Substanz (Dichte = 1.335 g/cm^3), welche bei 132.7 °C unter Bildung von Biuret $NH(CONH_2)_2$ schmilzt ($2H_2N—CO—NH_2 \rightarrow NH_3 + H_2N—CO—NH—CO—NH_2$). Er wurde 1729 von H. Boerhave im menschlichen Harn *entdeckt* (Wiederentdeckung 1773 durch G.-F. Rouelle) und 1828 erstmals durch Friedrich Wöhler aus Ammoniumcyanat *synthetisiert*[14]: $NH_4^+OCN^- \rightarrow H_2N—CO—NH_2$. Darstellung. Man stellt Harnstoff im *Laboratorium* durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen $COCl_2$, Chlorameisensäureestern ClCOOR oder Kohlensäurediestern $CO(OR)_2$ dar, z. B.: $COCl_2 + 4NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. In der *Technik* gewinnt man ihn ausschließlich aus *flüssigem Ammoniak* (Überschuss) und *Kohlendioxid* bei 200 °C und 250 bar im Reaktor (die Umsetzung von wässerigem Ammoniak und Kohlendioxid führt zu Ammoniumhydrogencarbonat $(NH_4)HCO_3$ und Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$; vgl. S. 671). Hierbei bildet sich in rascher exothermer Reaktion ($\Delta H = -117$ kJ/mol) Ammoniumcarbamat $NH_4^+OCO(NH_2)^-$, dann in weniger rascher endothermer Reaktion Harnstoff ($\Delta H = +15.5$ kJ/mol; Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts durch Anwendung höherer Temperaturen; Rückdrängung der Hydrolyse des Carbamats zu Ammoniumcarbonat durch Anwendung eines NH_3-Überschusses):



Nach Austritt der gebildeten Schmelze aus dem Reaktor unter Entspannung wird das Produkt zur Zersetzung des unumgesetzten Carbamats (ca. 30%) in flüchtiges NH_3 und CO_2 erhitzt. Verwendung. Den erhaltenen Harnstoff verwendet man nach Auskristallisieren und Granulieren bzw. nach Schmelzen und Prillen (s. oben) mit Schwefel umhüllt oder als Depot-Dünger an Formaldehyd kondensiert zu *Düngezwecken* (zudem Einsatz in Form fester Mischdünger wie „*Hakaphos*" ($CO(NH_2)_2 + KNO_3 + (NH_4)_2HPO_4$), „*Calcurea*" ($CO(NH_2)_2 + Ca(NO_3)_2$) bzw. als „*Flüssigdünger* (z. B. $CO(NH_2)_2 + NH_4NO_3$). Darüber hinaus nutzt man Harnstoff zur Synthese von *Harnstoff-Formaldehyd-Harzen*, *Klebern, kosmetischen Präparaten, Melamin, Hydrazin*, Reinigen von Dieselabgas ($CO(NH_2)_2 + NO + NO_2 \rightarrow CO + 2N_2 + H_2O$) u. v. a.

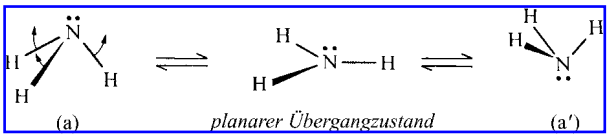
Inversion von Ammoniak und anderen Molekülen[15]

Ammoniak NH_3 und seine Derivate NR_3 (R = anorganischer oder organischer Rest) sind meistens pyramidal aufgebaut und leiten sich formal vom CH_4- bzw. CR_4-Tetraeder dadurch ab, dass ein Wasserstoffatom bzw. ein Rest R durch ein freies Elektronenpaar und das C-Atom durch Stickstoff ersetzt sind. Wie die organischen Verbindungen CR_4 mit einem „*asymmet-*

[14] Früher glaubte man, dass die organische Materie nur innerhalb der Lebewesen durch eine geheimnisvolle *Lebenskraft* (**„vis vitalis"**) erzeugt werden könne. An letzterer begann man zu zweifeln, als es Wöhler gelang, Harnstoff – ein Produkt des biochemischen Stoffwechsels – aus anorganischem Material (NH_4OCN) zu gewinnen. Harnstoff entsteht bei Mensch und Tieren als Endprodukt des Eiweißstoffwechsels bei der Ammoniakentgiftung vorwiegend in der Leber und stellt die wichtigste Stickstoffverbindung des Säugetierharns dar; und zwar werden 80–90% des mit der Nahrung aufgenommenen Eiweiß-Stickstoffs in Form von Harnstoff (beim Menschen 20–30 g pro Tag) ausgeschieden.

[15] **Literatur.** J. M. Lehn: „*Nitrogen Inversion*", Fortschr. Chem. Forsch. **15** (1970) 311–377; A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow: „*Pyramidale Inversion*", Angew. Chem. **82** (1970) 453–468; Int. Ed. **9** (1970) 400; P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi: „*Bewegliche Molekülgerüste – Pseudorotation und Turnstile Rotation pentakoordinierter Phosphorverbindungen und verwandte Vorgänge*", Angew. Chem. **83** (1971) 691–721; Int. Ed. **10** (1971) 687; G. D. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen: „*Internal Rotation and Inversion*", Acad. Press, London, 1978.

rischen", d. h. mit 4 verschiedenen Resten R verbundenen Kohlenstoffatom sollten sich dementsprechend auch Stickstoffverbindungen NR_3 mit einem asymmetrischen, d. h. mit 3 verschiedenen Resten R verknüpften Stickstoffatom (4. Rest: freies Elektronenpaar) in Spiegelbildisomere (Enantiomere, Antipoden; s. dort) auftrennen lassen. Dass dies nur ausnahmsweise gelungen ist, wird dadurch bedingt, dass das N-Atom im Ammoniak NH_3 und fast allen Derivaten NR_3 rasch durch die von den drei Wasserstoffatomen bzw. Resten R gebildete Pyramiden-Basisflächen hin- und herschwingt, z. B.:



(Wegen des Schwerpunktsatzes bewegen sich im Falle von NH_3 allerdings hauptsächlich die H-Atome; vgl. Umklappen eines Schirms.) Die Moleküle NH_3 bzw. NR_3 stellen somit keine starren, sondern fluktuierende Teilchen dar, was u. a. zur Folge hat, dass NR_3-Spiegelbildisomere wechselseitig rasch ineinander übergehen, sodass sich jeweils nur Gemische der betreffenden Enantiomeren („*Racemate*") isolieren lassen.

Man bezeichnet Vorgänge wie (a) $\rightleftharpoons$ (a′), bei welchen Eduktmoleküle (z. B. a) durch Aneinandervorbeischwingen von Atomen oder Atomgruppen in Produktmoleküle (z. B. a′) übergehen, als **„Pseudorotationen"**, weil hierbei die Endstoffe aus den Ausgangsstoffen durch Moleküldrehung hervorgegangen zu sein „scheinen", obwohl keine „wahre" Rotation erfolgte. Der Begriff wird allerdings auch dann verwendet, wenn innere Molekülschwingungsvorgänge zu unterscheidbaren Molekülkonformationen führen (z. B. Spiegelbildisomerisierung asymmetrischer Amine NR_3). Speziell im Falle pyramidaler Moleküle wie Ammoniak spricht man auch von pyramidaler Inversion oder kurz von „*Inversion*".

Fig. 164 gibt das Energieprofil der NH_3-Inversion wieder. Der Doppelminimum-Potentialkurve ist zu entnehmen, dass beim wechselseitigen Übergang der energetisch bevorzugten pyramidalen Konformationen (a) und (a′) des Ammoniaks (Energieminima bei HNH-Winkeln von 107.3°) eine Inversionsbarriere von nur 24.5 kJ/mol überwunden werden muss. Demgemäß ist die Lebensdauer von Ammoniak in einer der beiden invertomeren Formen relativ klein (vgl. Fig. 131 auf S. 375)[16].

Für Derivate des Ammoniaks sind die Barrieren teils kleiner, teils größer, z. B. (in Klammern jeweils Inversionsbarrieren in kJ/mol): NH_2R mit R = NH_2 (2.8), CN (5.6), NO_2 (11.4), CH_3 (20.1), Cl (> 42); NHR_2 mit R = CH_3 (28.1); NR_3 mit R = CH_3 (31.4). Verschwindend kleine bzw. keine Inversionsbarrieren weisen NR_3-Moleküle auf, wenn das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wie etwa im Falle von H_2N—CN in eine π-Bindungsbeziehung mit den Resten R treten kann oder wenn das zentrale N-Atom wie in $N(SiH_3)_3$ (S. 929) mit vergleichsweise *elektropositiven Resten* verknüpft ist. *Sehr hohe Barrieren* werden andererseits bei vergleichsweise *elektronegativen Resten* beobachtet (z. B. beträgt die Inversionsbarriere des Stickstofftrifluorids NF_3 etwa 250 kJ/mol). Erhöhte Inversionsbarrieren weisen auch solche NR_3-Moleküle auf, bei denen die Reste R zusammen mit N Bestandteile eines kleineren Rings und damit starren Bindungssystems sind; hier sind dementsprechend Enantiomere isolierbar.

In analoger Weise wie Ammoniak und seine Derivate invertieren auch *andere pyramidal gebaute Moleküle* ER_3 rasch, falls E ein Element der ersten Achterperiode darstellt (z. B. CR_3^-, R_3O^+). Entstammt E demgegenüber einer höheren Periode, so ist die Inversion im allgemeinen stark gehindert (ER_3 z. B. PR_3, EO_3^{n-}). Beispielsweise erhöht sich die Inversionsbarriere beim Übergang vom Ammoniak NH_3

[16] Mit der Inversionsbarriere von $\Delta G^{\neq} \approx \Delta H^{\neq} = 24.5$ kJ/mol folgt aus der Eyring-Beziehung (s. dort) eine Frequenz von $3.4 \times 10^8\ s^{-1}$ für den NH_3-Umklappvorgang. Tatsächlich beobachtet man zusätzlich eine höhere Inversionsfrequenz von $2.387013 \times 10^{10}\ s^{-1}$, da Inversionsbarrieren (Entsprechendes gilt allgemein für Aktivierungsbarrieren) nicht unbedingt auf „klassischem Wege" überschritten werden müssen, sondern auch auf „nichtklassischem, quantenmechanischem Wege" durchschritten (durchtunnelt) werden können (**„Tunnel-Effekt"**), wenn die Energiebarrieren klein und die bewegten Atome leicht sind. Aufgrund der nicht-klassischen Schwingungsfrequenz ν kommt einem NH_3-Invertomeren die kurze Lebensdauer von $1/\nu \approx 4.2 \times 10^{-11}$ s zu, aus der sich eine nicht-klassische Inversionsbarriere von 12.6 kJ/mol berechnet. Die nichtklassische Inversion des NH_3-Moleküls führt zu einer Absorptionslinie im Mikrowellenbereich bei $\lambda = 1.25$ cm, wovon man für die Steuerung der Schwingungsfrequenz bei Uhren Gebrauch gemacht hat („*Ammoniak-Uhr*").

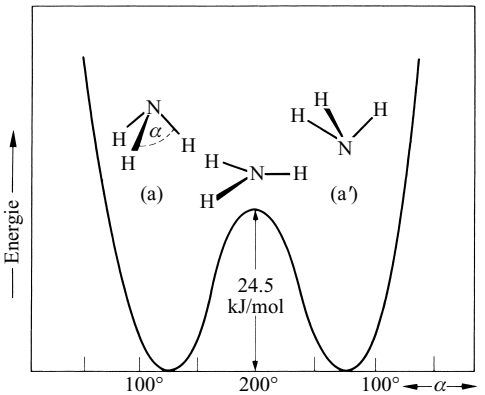
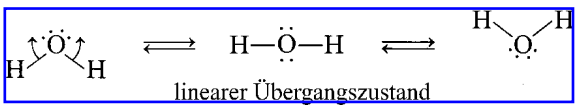


Fig. 164 Energieprofil der NH_3-Inversion.

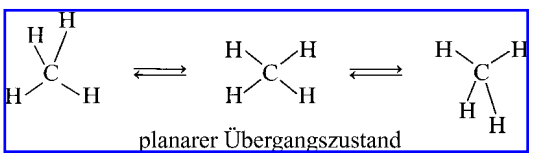
(24.5 kJ/mol) zum Phosphan PH_3 (155 kJ/mol) um ca. 130 kJ/mol. Die zu den Aminen NR_3 homologen Phosphane PR_3 mit drei verschiedenen Resten R können demzufolge in optische Antipoden getrennt werden. Ebenso existieren z. B. von den Sulfoniumverbindungen R_3S^+ (im Gegensatz zu den Oxoniumverbindungen R_3O^+) oder den Sulfoxiden R_2SO (jeweils unterschiedliche Reste R) isolierbare Spiegelbildisomere. Bei gleichem Rest R nimmt die Inversionsbarriere für R_3E in Richtung $R_3C^- < R_3N < R_3O^+ < R_3Si^- < R_3P < R_3As < R_3S^+$ zu.

Unter den *gewinkelt gebauten Molekülen* ER_2 weisen Wasser und seine Derivate R_2O höhere Pseudorotationsbarrieren auf als Ammoniak und seine Derivate NR_3. So beträgt die Aktivierungsenergie der gewinkelten Inversion des Wassers 111 kJ/mol:



Noch größere Barrieren kommen ER_2-Molekülen mit Elementen E zu, die nicht aus der ersten, sondern einer höheren Hauptperiode stammen (z. B. H_2S: 151 kJ/mol). Planare Inversionen werden auch bei gewinkelten Molekülen ER_2 mit doppelt gebundenen Resten R beobachtet, z. B. (in Klammern Inversionsbarrieren in kJ/mol): $CH_2{=}N{-}CH_3$ (ca. 110), F—N=N—F (134), O=S=O (73).

Die Pseudorotationsbarrieren *tetraedrisch gebauter Moleküle* ER_4 (z. B. CH_4, CR_4, NR_4^+, BR_4^-, EO_4^{n-}) sind im allgemeinen sehr hoch, sodass die betreffenden Verbindungen hinsichtlich der tetraedrischen Inversion als „pseudorotations-starr“ zu beschreiben sind. So soll die Halbwertszeit der Pseudorotation des Methans CH_4



nach Berechnungen ca. 9 Milliarden Jahre, d. h. rund $10^{17.5}$ s betragen (planares CH_4 ist über 800 kJ/mol energiereicher als tetraedrisches). Wäre mithin Methan gleichzeitig mit dem Universum vor etwa 14 Milliarden Jahren (ca. $10^{17.6}$ s) entstanden, so hätten sich nur weniger als die Hälfte aller damals gebildeten Methanmoleküle durch Pseudorotation verändert. Wie sich darüber hinaus aus dem Wert $\tau_{1/2} = 10^{17.5}$ s für die CH_4-Pseudorotation berechnen lässt, „pseudorotieren“ in 1 mol CH_4 pro Stunde jeweils nur rund 2×10^{-18} mol CH_4. Das sind allerdings bei der großen Zahl von 6×10^{23} Molekülen je Mol Methan immer noch etwa 1 Million Methanmoleküle.

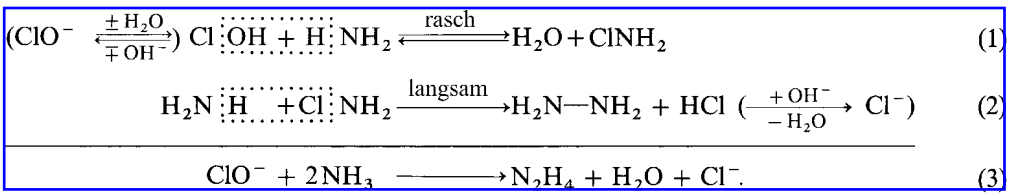
Bezüglich der Pseudorotation von *trigonal-bipyramidal* gebauten Molekülen ER_5 (z. B. PF_5) und weiteren Molekülen vgl. S. 782.

1.2.3 Hydrazin N_2H_4[17,18,19]

Darstellung

Die Darstellung von Hydrazin („*Diazan*"), einem Aminoderivat des Ammoniaks, erfolgt am bequemsten durch *Oxidation von Ammoniak*; formal: $NH_3 + NH_3 + O \rightarrow NH_2—NH_2 + H_2O$. Als Oxidationsmittel benutzt man dabei etwa *Hypochlorit* ClO^- in Ab- bzw. Anwesenheit von Aceton („*Raschig-Verfahren*" bzw. „*Bayer-Verfahren*") oder *Wasserstoffperoxid* H_2O_2 („*Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Verfahren*").

Raschig-Verfahren. Als Zwischenprodukt der in alkalischer Lösung (pH = 8–12) durchgeführten Oxidation von *Ammoniak* mit *Natriumhypochlorit* (Konzentration ca. 1 mol/l) tritt *Chloramin* NH_2Cl auf, das sich mit Ammoniak unter Bildung von *Hydrazin* umsetzt:



Beide Teilreaktionen stellen *assoziative nucleophile Substitutionsprozesse* (S_N2-Prozesse) dar, und zwar erfolgt (1) unter nucleophiler Substitution der an Chlor gebundenen Hydroxid- durch eine Aminogruppe ($H_3N: + Cl—OH \rightarrow H_3N—Cl^+ + :OH^- \rightarrow H_2N—Cl + HOH$; vgl. S. 467), (2) unter nucleophiler Substitution des am Stickstoff gebundenen Chlors durch eine Aminogruppe ($H_3N: + NH_2—Cl \rightarrow H_3N—NH_2^+ + :Cl^-$; man spricht hier auch von einer „*elektrophilen Aminierung*" eines NH_3-Protons durch eine NH_2^+-Gruppe; vgl. S. 699). Dabei entsteht Chloramin zwischenzeitlich in hoher Konzentration, weil die NH_2Cl-Bildung (1) wesentlich rascher als die NH_2Cl-Umwandlung (2) abläuft (in einmolarer Lösung betragen die Reaktionshalbwertzeiten bei Raumtemperatur und pH = 8 etwa eine zehnmillionstel Sekunde im Falle von (1) und zweieinhalb Stunden im Falle von (2).

Das nach (2) langsam entstehende Hydrazin vermag sich seinerseits mit Chloramin nach

$$N_2H_4 + 2NH_2Cl \rightarrow N_2 + 2NH_4Cl \qquad (4)$$

umzusetzen (vgl. S. 699) und stellt infolgedessen (wie NH_2Cl) nur ein Zwischenprodukt der letztlich zu Stickstoff führenden Oxidation von Ammoniak mit Hypochlorit dar: $3ClO^- + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3Cl^-$. Die Hydrazinzersetzung (4) läuft – in unerwünschter Weise – sogar ca. 18mal rascher als die Hydrazinbildung (2) ab, sodass N_2H_4 zwischenzeitlich nur in kleiner Konzentration gebildet wird. Zur *Ausbeutesteigerung* von Hydrazin beschleunigt man deshalb den Reaktionsablauf (2) durch Verwendung eines hohen *Ammoniaküberschusses*. Auch führt man die N_2H_4-Bildung zweckmäßig bei *höherer Temperatur* durch, da die Teilreaktion (2) mit steigender Temperatur stärker beschleunigt wird als die Teilreaktion (4). Schließlich setzt man, da der Zerfall von Hydrazin in Stickstoff durch *Schwermetallionen* (z. B. Cu^{2+}) *katalysiert* wird, dem Reaktionsgemisch Leim (Gelatine) oder auch *Komplexbildner* zu, welche die in den Reagenzien stets vorhandenen Schwermetallspuren *binden*.

Die technische Synthese von Hydrazin erfolgt aus den erwähnten Gründen in der Weise, dass man wässeriges, durch Vermischen von Cl_2 und NaOH im Molverhältnis 1 : 2 unter Kühlung gemäß $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$ gewonnenes Hypochlorit in Anwesenheit von Komplexbildnern zunächst bei 0 °C mit der stöchiometrischen Menge Ammoniak (15%ig) gemäß (1) zu Chloramin umsetzt. Anschließend presst man in die NH_2Cl-Lösung viel Ammoniak ein, wobei sich diese wegen der stark exothermen Auflösung des Ammoniaks in Wasser rasch bis auf ca. 130 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur

---

[17] **Literatur.** Ullmann (5. Aufl.): „*Hydrazine*", **A 13** (1989) 177–191; D. M. Stanbury: „*Oxidation of Hydrazine in Aqueous Solution*", Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 511–562; B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth: „*Diazenido Complexes*", „*Hydrazido(2−) and Hydrazido(1−) Complexes*", Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 130–151.

[18] **Geschichtliches.** Hydrazin wurde erstmals von T. Curtius 1887 als Produkt der alkalischen Zersetzung von Diazoessigester erzeugt und als Sulfat isoliert. Hieraus gewann er Hyrazin-Hydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$, das Lobry de Bruyn 1894 von Wasser befreite.

[19] **Physiologisches.** Hydrazin und seine wässerigen Lösungen sind *toxisch* und offensichtlich *schwach carcinogen* (TRK-Wert 0.13 mg/m³). In flüssiger oder Dampfform wirkt N_2H_4 stark haut- und schleimheitreizend. Bei lokaler Einwirkung ist auch eine Sensibilisierung der Haut möglich.

ist die Hydrazinbildung (2) in wenigen Sekunden abgeschlossen. Die Ausbeute der insgesamt nach $Cl_2 + 2\,NaOH + 2\,NH_3 \rightarrow N_2H_4 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$ verlaufenden Umsetzung beträgt in günstigen Fällen 70%.

Die Abtrennung des Hydrazins von der Reaktionslösung erfolgt in der Technik nach der Abkondensation von überschüssigem Ammoniak (Zurückführung in den Raschig-Prozess) durch Abdestillation von anfallendem festen Natriumchlorid, wobei 64%iges Hydrazin („*Hydrazin-Hydrat*“ $N_2H_4 \cdot H_2O$) erhalten wird, welches in den Handel kommt (wasserfreies Hydrazin ist nicht handelsüblich). – Die Abscheidung des Hydrazins aus der Reaktionslösung erfolgt im *Laboratorium* zweckmäßig als *Sulfat* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, weil dieses verhältnismäßig *schwerlöslich* ist, sehr gut kristallisiert und eine weit größere Beständigkeit besitzt als das freie Hydrazin (s. unten). Zur Entfernung der Schwefelsäure und Darstellung des *freien* Hydrazins muss dieses Sulfat mit konzentrierter Kalilauge erwärmt werden, wobei zunächst *Hydrazin-Hydrat* $N_2H_4 \cdot H_2O$ abdestilliert. Die *Entwässerung* des Hydrats gelingt durch Erhitzen über festem Natriumhydroxid, wobei ca. 98%iges Hydrazin abdestilliert, das sich durch Behandlung mit wasserfreiem, gepulvertem Bariumoxid völlig entwässern lässt.

Bayer-Verfahren. Eine andere, technisch vielfach genutzte Möglichkeit, Ammoniak zu Hydrazin zu oxidieren, besteht in der Einwirkung von NaOCl (Konzentration ca. 1.5 mol/l) bei 35 °C in Gegenwart von *Aceton* Me_2CO. Dabei entsteht gemäß $2\,NH_3 + ClO^- + 2\,Me_2C{=}O \rightarrow Me_2C{=}N{-}N{=}CMe_2 + 3\,H_2O + Cl^-$ ein „*Ketazin*“ (Kondensationsprodukt von Keton und Hydrazin), das sich unter Druck (8–12 bar) bei 180 °C mit Wasser unter Rückbildung des Ketons zu Hydrazin hydrolysieren lässt: $N_2(CMe_2)_2 + 2\,H_2O \rightarrow N_2H_4 + 2\,Me_2CO$, sodass der *Gesamtvorgang* wie im Falle der Raschig-Synthese durch die einfache Gleichung $2\,NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2H_4 + 2\,HCl$ wiederzugeben ist.

Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Prozess. Ein weiteres technisches Verfahren verwendet statt Hypochlorit *Wasserstoffperoxid* als Oxidationsmittel für Ammoniak in Gegenwart von Methylethylketon $R_2C{=}O$ als *Ketazinbildner* und Acetamid/Natriumdihydrogenphosphat als *Aktivatoren:* $2\,NH_3 + H_2O_2 + 2\,R_2CO \rightarrow R_2C{=}N{-}N{=}CR_2 + 4\,H_2O$. Das Ketazin wird wie beim Bayer-Verfahren weiter verarbeitet. Der Vorteil dieses Prozesses gegenüber dem Raschig- und Bayer-Verfahren besteht im geringen Energieverbrauch und dem Fehlen eines Zwangsanfalls von Kochsalz.

Eigenschaften und Verwendung

Physikalische Eigenschaften. Reines Hydrazin stellt bei Zimmertemperatur eine *farblose*, ölige, bei Luftabschluss beständige, an der Luft ziemlich rauchende, toxisch wirkende[19] Flüssigkeit (Dichte = 1.00 g/cm³ bei 25 °C) von eigentümlichem, schwach an Ammoniak erinnernden Geruch dar, deren Flüchtigkeit etwa der des Wassers entspricht. Der Siedepunkt liegt bei 113.5 °C, der Schmelzpunkt bei 2.0 °C. Hydrazin-Hydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$ (Sdp. 118.5 °C; Smp. − 51.7 °C; Dichte = 1.0305 g/cm³ bei 21 °C) stellt eine schwerbewegliche, an der Luft rauchende, fischartig riechende und alkalisch reagierende Flüssigkeit dar. Strukturell gleicht Hydrazin $H_2N{-}NH_2$ dem Wasserstoffperoxid HO—OH. Analog dort sind die beiden NH_2-Hälften um rund einen rechten Winkel gegeneinander verdreht (*gauche*-Form; C_2-Symmetrie). Der NN-Abstand beträgt 1.45 Å, der NH-Abstand 1.02 Å, was in beiden Fällen einer Einfachbindung entspricht; die Bindungswinkel HNN und HNH kommen Tetraederwinkeln nahe. (Bezüglich der inneren Rotation des Hydrazins vgl. S. 678). In flüssigem Hydrazin bilden die N_2H_4-Moleküle untereinander Wasserstoffbrücken aus, wie schon der hohe Wert der Troutonkonstante von 105.6 $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$ zeigt.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. *Hydrazin* lässt sich trotz seines endothermen Charakters ($\Delta H_f(g) = +95.46$, $\Delta H_f(fl) = +55.66$, $\Delta H_f(aq) = +34.33$ kJ/mol), der auf die geringe Bindungsenergie der NN-Bindung (vgl. Tab. 21 auf S. 143) zurückzuführen ist, zunächst ohne Zersetzungserscheinungen erwärmen; erst bei hohen Temperaturen tritt – gegebenenfalls explosionsartig – Zerfall unter Disproportionierung zu Stickstoff und Ammoniak ein:

$$3\,\overset{-2}{N_2}H_4 \rightarrow 4\,\overset{-3}{N}H_3 + \overset{\pm 0}{N_2} + 336.5\,kJ; \quad 3\,N_2H_4 \cdot H_2O \rightarrow 4\,NH_3 + N_2 + 3\,H_2O + 242.9\,kJ\,.$$

(An erhitzten Platin- oder Wolframdrähten entsteht infolge teilweisen katalytischen Zerfalls des Ammoniaks auch Wasserstoff.) *Hydrazinhydrat*, das hinsichtlich des Zerfalls von NH_3 und N_2 wesentlich beständiger ist (s. Gleichung), kann demgegenüber in paraffinierten, verschlossenen Flaschen jahrelang unzersetzt aufbewahrt werden, und eine wässerige Hydrazinlösung lässt sich dementsprechend gefahrlos handhaben.

Säure-Base-Verhalten. Als Base bildet Hydrazin wie das Ammoniak Salze. Man nennt diese in Analogie zu den Ammoniumsalzen *Hydraziniumsalze*. Da Hydrazin $H_2\ddot{N}—\ddot{N}H_2$ im Gegensatz zum Ammoniak $:NH_3$ zwei freie Elektronenpaare aufweist, an welche sich Protonen anlagern können, bildet es zwei Reihen von Salzen, nämlich Hydrazinium(1+) und Hydrazinium(2+)-Salze ($N_2H_5^+/N_2H_6^{2+}$ ist isoelektronisch mit CH_3NH_2/CH_3CH_3):

$$H_2N—NH_2 \xrightarrow{+HX} [H_3N—NH_2]^+X^- \xrightarrow{+HX} [H_3N—NH_3]^{2+}2X^-.$$

Von den Salzen sind nur die ersteren in wässeriger Lösung stabil, während die letzteren, die wegen des kleinen Wertes der zweiten Basekonstante K_2 (s. unten) nur von sehr starken Säuren gebildet werden, hydrolytisch zu den Monosalzen zersetzt werden: $N_2H_6^{2+} + H_2O \rightarrow N_2H_5^+ + H_3O^+$. Besonders charakteristisch ist das schon erwähnte „*Hydrazinium-sulfat*" $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 = [N_2H_6]SO_4$, das in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich ist und daher leicht umkristallisiert werden kann. Es bildet *farblose*, dicke, glänzende Tafeln. Da Hydrazin eine schwächere Base als Ammoniak ist ($K_1 = 8.5 \times 10^{-7}$, $K_2 = 8.4 \times 10^{-16}$; NH_3: 1.78×10^{-5}), sind die Hydrazinium(1+)-Salze *stärker hydrolytisch gespalten* als die Ammoniumsalze.

Als *Lewis-Base* kann sich Hydrazin wie Ammoniak auch mit anderen Lewis-Säuren als H^+ vereinigen, z. B. mit Metallionen. Dabei beteiligt sich normalerweise nur 1 N-Atom an der **Hydrazinkomplexbildung**[17]. Wie von Ammoniak existieren auch Metallkomplexe von teilweise oder vollständig deprotoniertem Hydrazin, z. B. $(R_3P)_3Hal_2Mo{=}N—NH_2$, $(R_3P)_4HalMo{=}N—NH_2$ (vgl. S. 1779).

Als Säure fungiert Hydrazin nur gegenüber sehr starken Basen wie Natriumhydrid oder Natriumamid:

$$H_2N—NH_2 + NaR \rightarrow Na^+[H_2N—NH]^- + HR \qquad (R = H, NH_2).$$

Das äußerst sauerstoffempfindliche „*Natrium-hydrazid*" NaN_2H_3 wird in wässeriger Lösung praktisch vollständig gemäß: $N_2H_3^- + H_2O \rightarrow N_2H_4 + OH^-$ hydrolytisch gespalten.

Redox-Verhalten. Sowohl das wasserfreie Hydrazin als auch seine wässerige Lösung wirken stark reduzierend. So wird z. B. das Hydrazin schon an der Luft allmählich zu Stickstoff und Wasser oxidiert und verbrennt in Sauerstoff mit beträchtlicher Wärmeentwicklung:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 622.70\,kJ,$$

was die Verwendung von Hydrazin oder seiner organischen Derivate als Raketentreibstoff (Verbrennung mit H_2O_2 oder N_2O_4) ermöglicht. Ebenso heftig reagiert Hydrazin mit den Halogenen unter Bildung von Stickstoff und Halogenwasserstoff ($N_2H_4 + 2X_2 \rightarrow N_2 + 4HX$). Auch wird es von vielen oxidierend wirkenden Metallionen oder Metallatomen in Stickstoff übergeführt (z. B. lässt sich Ag durch Reduktion geeigneter Silbersalze AgX durch N_2H_4 in Form eines Silberspiegels auf Glas niederschlagen).

In wässriger Lösung lässt sich Hydrazin durch Oxidationsmittel gemäß

	pH = 0	pH = 14
$N_2H_4 \rightleftarrows N_2 + 4H^+ + 4\ominus$	$\varepsilon_0 = -0.23$ V	$\varepsilon_0 = -1.16$ V
$2N_2H_4 \rightleftarrows N_2 + 2NH_3 + 2H^+ + 2\ominus$	$\varepsilon_0 = -1.74$ V	$\varepsilon_0 = -2.42$ V
$2N_2H_4 \rightleftarrows NH_4N_3 + 4H^+ + 4\ominus$	$\varepsilon_0 = +0.11$ V	$\varepsilon_0 = -0.92$ V

in Stickstoff, in Stickstoff + Ammoniak oder in Ammoniumazid überführen (vgl. Potentialdiagramme, S. 718). Dabei hängt der Anteil der drei Reaktionen am Gesamt-Reduktionsumsatz vom verwendeten Oxidationsmittel, von anwesenden Katalysatoren, vom pH-Wert der Lösung sowie von der Temperatur ab. So oxidieren beispielsweise die Halogene X_2, viele Metallkationen (z. B. Hg^{2+}, Ag^+; s. o.), viele Anionen von Sauerstoffsäuren (z. B. VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) sowie einige Metallkomplexionen (z. B. $Tl(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(CN)_6^{3-}$) in schwach saurem bis alkalischem Milieu Hydrazin gemäß der ersten Reaktionsgleichung zum Teil ausschließlich, zum Teil nahezu ausschließlich zu Stickstoff, während eine Reihe

von hydratisierten, als Oxidationsmittel wirkenden Metallionen (z. B. Cu^{2+}, Ce^{4+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}) Hydrazin gemäß der zweiten Reaktionsgleichung bevorzugt in Stickstoff und Ammoniak überführen. Die Bildung von Ammoniumazid erfolgt im allgemeinen nicht durch letztere und nur zum Teil durch erstere Oxidationsmittel (NH_4N_3-Bildung z. B. durch H_2O_2, HNO_2, $S_2O_8^{2-}$, ClO_3^-, BrO_3^-; keine NH_4N_3-Bildung z. B. durch Cl_2, Br_2, I_2, IO_3^-). Dabei ist ein stark saures Milieu Voraussetzung, eine höhere Reaktionstemperatur ($\sim 80\,^\circ C$) reaktionsfördernd.

Die Oxidation zu Stickstoff erfolgt mechanistisch (vgl. S. 699) in der Weise, dass Hydrazin N_2H_4 entweder direkt („*Zweielektronenoxidation*“: $N_2H_4 \rightarrow N_2H_2 + 2H^+ + 2\ominus$ z. B. mit Halogenen ($X_2 + 2\ominus \rightarrow 2X^-$) oder Thallium(III) ($Tl^{3+} + 2\ominus \rightarrow Tl^+$)) oder in zwei Stufen unter intermediärer Bildung von Hydrazylradikalen N_2H_3 („*Einelektronenoxidation*“: $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H^+ + \ominus$; $N_2H_3 \rightarrow N_2H_2 + H^+ + \ominus$ z. B. mit Hexacyanoferrat(III) ($Fe(CN)_6^{3-} + \ominus \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$)) in Diimin N_2H_2 überführt wird. Als thermolabiler Stickstoffwasserstoff disproportioniert Diimin in Stickstoff und Hydrazin ($2N_2H_2 \rightarrow N_2 + N_2H_4$; S. 689), das seinerseits oxidiert wird. Im Zuge der Oxidation zu Stickstoff + Ammoniak bilden sich zunächst Hydrazylradikale ($N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H^+ + \ominus$ (z. B. mit Eisen(III) ($Fe^{3+} + \ominus \rightarrow Fe^{2+}$) oder Cer(IV) ($Ce^{4+} + \ominus \rightarrow Ce^{3+}$)), die sich hier jedoch zu Tetrazan dimerisieren ($2N_2H_3 \rightarrow N_4H_6$), das als thermolabiler Stickstoffwasserstoff zu Stickstoff und Ammoniak disproportioniert ($N_4H_6 \rightarrow N_2 + 2NH_3$) (S. 690). Die Oxidation zu Ammoniumazid erfolgt offenbar u. a. auf dem Wege über Diimin ($N_2H_4 \rightarrow N_2H_2 + 2H^+ + 2\ominus$), welches in stark saurem Milieu zu Ammoniumazid dimerisiert ($2N_2H_2 \rightarrow NH_4N_3$) (S. 692).

Verwendung. Hydrazin (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) wird hauptsächlich zur Gewinnung von *Hydrazinderivaten* genutzt, die u. a. als Treibmittel (Blähmittel) für die Herstellung geschäumter Kunststoffmassen (z. B. Azodicarbamid, Benzolsulfonsäurehydrazid), als Polymerisations-Radikalstarter, als Herbizide und Pharmaka (z. B. Antituberkulotikum Neoteben) eingesetzt werden. Ein geringer Zusatz von Hydrazin zum Speisewasser von Dampferzeugern verhindert deren Korrosion (Reduktion von Fe_2O_3 zu hartem Fe_3O_4). Wasserfreies Hydrazin und dessen Methylderivate $MeNHNH_2$ sowie Me_2NNH_2 dienen als *Raketentreibstoffe* (Oxidationsmittel z. B. N_2O_4, O_2, H_2O_2, HNO_3, F_2).

Innere Rotation von Hydrazin und anderen Molekülen[15]

Im Hydrazinmolekül $H_2\ddot{N}—\ddot{N}H_2$, das sich strukturell vom Ethan $H_3C—CH_3$ durch Ersatz der Kohlenstoff- durch Stickstoffatome und zweier Wasserstoffatome durch freie Elektronenpaare ableitet, vermögen sich die NH_2-Gruppen um die NN-Einfachbindung zu drehen („*innere Rotation*“ des Hydrazins; zu unterscheiden von „*äußeren Rotationen*“ des Hydrazins um seine 3 Trägheitsachsen). N_2H_4 stellt also kein starres Teilchen mit wohldefinierter Anordnung seiner Atome, sondern ein nicht-starres Molekül dar (die N_2H_4-Konformation kann sich zudem durch *pyramidale Inversion* ändern, vgl. S. 672). Allerdings ist die innere Rotation des Hydrazins gehindert, da zwei energetisch bevorzugte Rotationsstellungen existieren, deren gegenseitige Überführung durch innere Molekülrotation der NH_2-Gruppen nur unter Überschreiten einer kleinen Energiebarriere möglich ist.

Dies geht besonders übersichtlich aus der Fig. 165 hervor, welche den Energieinhalt des Hydrazins in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel („*Diederwinkel*“) α der NH_2-Gruppen zusammen mit „*Newman'schen Projektionsformeln*“ des Hydrazins werden im Allgemeinen zur Veranschaulichung des räumlichen Baus von Verbindungen des Typus $A_mB—CD_n$ (also z. B. $H_2N—NH_2$) benutzt. Man erhält die Newman-Projektion eines Moleküls $A_mB—CD_n$, indem man diese in Richtung der BC-Bindung betrachtet und seine Atome und Bindungen auf eine Papierebene projiziert, wobei man das vordere der beiden hintereinanderliegenden chemischen Zentren B und C durch einen Punkt, das hintere (verdeckte) durch einen Kreis symbolisiert. Die weiter unten wiedergegebenen „*perspektivischen*“ („Sägebock“-) N_2H_4-Formeln (a) und (a′) gehen somit in die Projektionsformeln (**a**) und (**a′**) der Fig. 165 über.

Dem Energieprofil der inneren N_2H_4-Rotation (Fig. 165) ist zu entnehmen, dass die Rotation der NH_2-Gruppen um die NN-Bindung über Molekülkonformationen führt, in welchen die Wasserstoffatome (gesehen in Richtung der NN-Bindung) mal auf Deckung („*ekliptisch*“), mal auf Lücke („*gestaffelt*“, „staggered“) stehen, wobei die ekliptische *cis*[20]-Konformation (**c**) des Hydrazins viel und die gestaffelte *trans*[20]-Konformation (**b**) etwas energiereicher ist als die *gauche*[20]-Konformation (**a**) bzw.

[20] Bei einer gewinkelten Atomkette ABCD spricht man von einer „*cis*“(„*syn*“-) bzw. einer „*trans*“-(„*anti*“) bzw. einer „*gauche*“-(„*skew*“-) Anordnung der Atome oder Atomgruppen A und D wenn der Diederwinkel bei 0 oder 360° bzw. bei 180° bzw. dazwischen liegt (cis (lat.) = diesseits; syn (griech.) = zusammen; trans (lat.) = jenseits; anti (griech.) = gegenüber; gauche (franz.) und skew (engl.) = schief, krumm; die Bezeichnung syn und anti beschränkt sich im allgemeinen auf Rotamere).

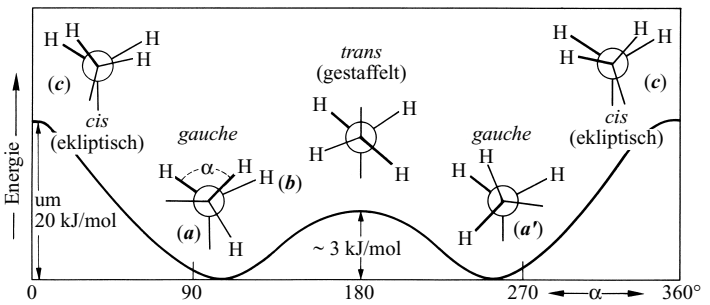
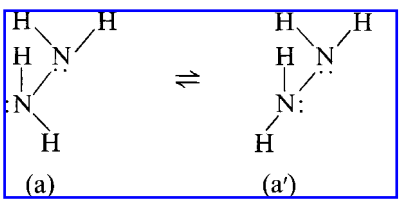


Fig. 165 Energieprofil der inneren N_2H_4-Rotation (nicht maßstabsgerecht; in den Newman'schen Projektionsformeln sind die freien Elektronenpaare des Hydrazins durch Striche symbolisiert); der HNNH-Winkel α – allgemein ABCD-Winkel – zwischen den zwei (di), durch die Atome ABC und BCD gebildeten Flächen (eder) wird als „*Dieder*-" bzw. „*Torsionswinkel*" bezeichnet).

(**a**′). Offensichtlich sind hiernach die Elektronen- und Wasserstoffkernabstoßungskräfte in *cis*- sowie *trans*-Hydrazin höher als in *gauche*-Hydrazin. Dies ist im Falle von *cis*-Hydrazin aufgrund der ekliptischen Stellung der Wasserstoffatome und freien Elektronenpaare leicht verständlich. Dass jedoch auch *trans*-Hydrazin instabiler ist als *gauche*-Hydrazin, lässt sich anschaulich mit der etwas erhöhten Abstoßung der in sp^3-Hybridorbitalen lokalisierten freien Elektronenpaare erklären; denn diese halten sich nicht nur auf der in Fig. 165 durch Striche angedeuteten Seite, sondern in gewissem Ausmaß auch auf der entgegengesetzten Seite der Stickstoffatome auf (vgl. S. 361). Somit stehen die freien Elektronenpaare in *trans*-Hydrazin anders als in *gauche*-Hydrazin teilweise auf Deckung. Zur Veranschaulichung verlängere man die Striche, welche die freien Elektronenpaare in den Formen (**a**) und (**b**) der Fig. 165 symbolisieren, über die Stickstoffatome hinaus (tatsächlich sind die Verhältnisse verwickelter; vgl. z. B. *gauche*- und *trans*- N_2F_4, S. 703).

Da das Energieprofil der inneren N_2H_4-Rotation zwei gleich tiefe Energieminima bei Diederwinkeln von ca. 100° und 260° aufweist, besteht Hydrazin im thermodynamischen Gleichgewicht aus einem äquimolekularen Gemisch von *gauche*-konformierten, zueinander spiegelbildlichen Rotameren (a) und (a′):



Die wechselseitige Umwandlung beider Isomeren erfordert dabei eine Aktivierungsenergie von nur ca. 3 kJ/mol. Demgemäß ist die Lebensdauer von (a) und (a′) bei Raumtemperatur und darunter extrem klein (vgl. Fig. 131 auf S. 375): die N_2H_4-Moleküle „schwingen" mit hoher Frequenz zwischen den Zuständen (a) und (a′) hin und her. Dass trotzdem zu jedem Zeitpunkt die überwiegende Mehrzahl der Hydrazinmoleküle in der *gauche*-Konformation vorliegt, beruht darauf, dass die Dauer des eigentlichen Isomerisierungsvorganges wesentlich kleiner ist als die im Pikosekundenbereich liegende mittlere Lebensdauer der N_2H_4-Konformeren. Demnach besteht der erwähnte Schwingungsvorgang in einem wechselseitigen (unregelmäßigen) Umklappen der Konformationen (a) und (a′) mit einer mittleren Frequenz von ca. $10^{12}\ s^{-1}$ bei Raumtemperatur (vgl. hierzu Inversion des Ammoniaks, S. 672).

In analoger Weise wie bei Hydrazin beobachtet man auch bei vielen anderen Molekülen *gehinderte innere Rotationen* von Einfachbindungen und damit die Erscheinung der Konformationsisomerie (Rotationsisomerie, Konstellationsisomerie; vgl. S. 327). Die Rotationsbarrieren liegen dabei normalerweise im Energiebereich bis ca. 20 kJ/mol. So weist etwa das Energieprofil der inneren Rotation der CH_3-Gruppen um die CC-Bindung des Ethans $H_3C—CH_3$ 3 gleich tiefe Energieminima bei gestaffelter

Konformation sowie 3 gleich hohe Energiemaxima von jeweils 12.25 kJ/mol bei ekliptischer Konformation auf. Entsprechendes gilt z. B. für $H_3C—SiH_3$ (6.97), $H_3C—GeH_3$ (5.18), $H_3C—SnH_3$ (2.72), $H_3C—NH_2$ (8.27), $H_3C—PH_2$ (8.20), $H_3C—AsH_2$ (6.19), $H_3C—OH$ (4.48), $H_3C—SH$ (5.31), $H_3C—SeH$ (4.23) (in Klammern jeweils Rotationsbarrieren in kJ/mol). Das Energieprofil der inneren Rotation der OH-Gruppen um die zentrale Bindung des Wasserstoffperoxids HO—OH gleicht dem der inneren N_2H_4-Rotation (Fig. 165). Es weist demzufolge 2 gleich tiefe Energieminima (*gauche*-Form, Diederwinkel = 111.5° bzw. 248.5°) sowie 2 unterschiedliche Energiemaxima von 4.6 kJ/mol (*trans*-Form) und 29.4 kJ/mol (*cis*-Form) auf. Die Barrieren im Falle von Disulfan HS—SH (Grundzustand: *gauche*-Form, Diederwinkel 90.6° bzw. 269.4°) betragen 28.4 und 30.1 kJ/mol. Besonders kleine Rotationsbarrieren weisen z. B. Methylbordifluorid $CH_3—BF_2$ mit 0.056 kJ/mol und Nitromethan $CH_3—NO_2$ mit 0.025 kJ/mol auf. Die Rotationsbarrieren von Molekülen $A_nB—CD_m$ können aber auch *sehr hohe Werte* annehmen (einige hundert Kilojoule), wenn die Drehung um die BC-Einfachbindung durch sperrige Liganden A und D räumlich („*sterisch*") behindert wird. Es lassen sich dann die durch Minima im Energieprofil ausgezeichneten Rotameren isolieren (letztere müssen Rotationsbarrieren von mindestens 100 kJ/mol aufweisen und sind dann nicht mehr den Konformations-, sondern Konfigurationsisomeren zuzuordnen). Entsprechendes gilt fast immer für Moleküle $A_mB{=}CD_n$, da bei ihnen eine Rotation um die BC-Doppelbindung nur unter energieaufwendiger, zeitweiliger Spaltung der π-Bindung möglich ist. Mit abnehmendem Bindungsgrad wird die innere Rotation um chemische Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter erleichtert, die Isolierung von Konfigurationsisomeren also erschwert (im Aminoboran $R_2B{=}NR_2$ sind die Rotationsbarrieren häufig > 100 kJ/mol, z. B. $H_2B{=}NH_2$: ca. 100 kJ/mol; zum Vergleich $H_3B—NH_3$: ca. 12 kJ/mol; $H_2C{=}CH_2$: > 200 kJ/mol).

1.2.4 Stickstoffwasserstoffsäure HN_3[21, 22, 23]

Darstellung

In der Stickstoffwasserstoffsäure („*Triazadien*", „*Hydrogenazid*") HN_3 sind 3 Stickstoffatome miteinander verknüpft. Zur Darstellung der Säure geht man daher zweckmäßig von Verbindungen aus, in denen bereits 2 Stickstoffatome miteinander verbunden sind. Als solche kommen in Frage: *Distickstoffoxid* N_2O und *Hydrazin* N_2H_4. In beiden Fällen muss noch ein drittes Stickstoffatom eingeführt werden. Im Falle des *Distickstoffoxids* geschieht dies in der *Technik* so, dass man das trockene N_2O bei 175 °C auf flüssiges $NaNH_2$ einwirken lässt:

$$NaNH_2 + ON_2 \leftrightarrows NaN_3 + H_2O.$$

Man erhält dabei das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure (*Natriumazid*). Die Reaktion verläuft im Sinne der obigen Reaktionsgleichung glatt von links nach rechts, da das Wasser aus dem Reaktionsgemisch durch Umsetzung mit noch unverändertem Natriumamid ($NaNH_2 + HOH \rightarrow NaOH + NH_3$) sofort entfernt wird. Da Natriumamid und Natriumnitrat unter Bildung von N_2O reagieren ($NaNO_3 + NaNH_2 \rightarrow N_2O + 2\,NaOH$), ist Natriumazid auch durch Zugabe von gepulvertem $NaNO_3$ zu einer $NaNH_2$-Schmelze bei 190 °C in hoher Ausbeute gewinnbar:

$$NaNO_3 + 3\,NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + 3\,NaOH + NH_3\,.$$

Aus dem Natriumsalz lässt sich die *freie Stickstoffwasserstoffsäure* durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und anschließendem Entwässern des Destillats mit Calciumchlorid

---

[21] **Literatur.** Ullmann (5. Aufl.): „*Hydrazoic Acid*", **A 13** (1989) 193–197; N. Wiberg, W.-Ch. Joo, K. H. Schmid: „*Über einige Azide des Berylliums, Magnesiums, Bors und Aluminiums – Zur Reaktion von Silylaziden mit Elementhalogeniden*" Z. Anorg. Allg. Chem. **394** (1972) 197–208; Z. Dori, R. F. Ziolo: „*The Chemistry of Coordinated Azides*", Chem. Rev. **73** (1973) 247–254; G. Bertrand; J.-P. Majoral, A. Baceiredo: „*Photochemical and Thermal Rearrangement of Heavier Main Group Element Azides*", Acc. Chem. Res. **19** (1986) 17–23; H. Bock, R. Dammel: „*Die Pyrolyse von Aziden in der Gasphase*", Angew. Chem. **99** (1987) 518–540; Int. Ed. **26** (1987) 504; I. C. Tornieporth-Oettnig, T. M. Klapötke: „*Kovalente anorganischen Azide*", Angew. Chem. **107** (1995) 559–568, Int. Ed. **34** (1995) 511; „*Recent Developments in the Chemistry of Covalent Azides*", Chem. Rev. **130** (1997) 443–451.

[22] **Geschichtliches.** Wässerige HN_3-Lösungen wurden erstmals von T. Curtius im Jahre 1890 durch Oxidation von wässerigem Hydrazin mit Salpetriger Säure gewonnen.

[23] **Physiologisches.** Gasförmiges HN_3 wirkt sehr giftig (MAK-Wert 0.1 mg/m^3 ≙ 0.26 ppm) und führt – eingeatmet – bereits in geringsten Konzentrationen zu Kopfschmerz. Flüssiges HN_3 reizt Haut und Schleimhäute.

als rund 90%ige Säure gewinnen. Gefahrloser wird die reine Säure durch Protonierung von NaN_3 mit geschmolzener Stearinsäure $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ bei 100–130 °C hergestellt (Auffangen von abdestillierender HN_3 in gekühlten Vorlagen).

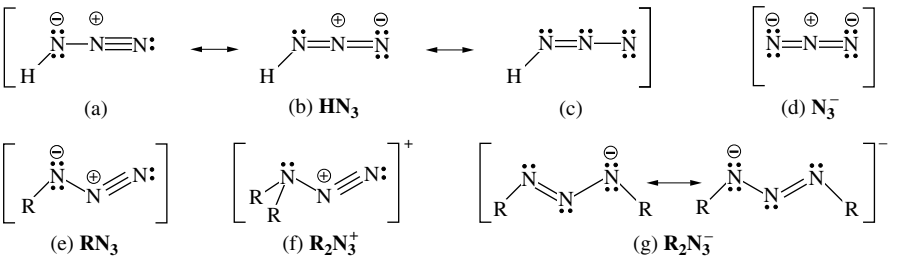
Die Umwandlung von *Hydrazin* (als Hydrat) in Stickstoffwasserstoffsäure gelingt durch Einwirkung von *Salpetriger Säure* (bzw. Salpetrigsäureester) in Ether bei 0 °C in Gegenwart von Natriummethylat (zur Salzbildung)[22].

$$HNO_2 + H_4N_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O.$$

Physikalische Eigenschaften und Struktur

Die wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure ist eine *farblose*, giftige[23] (ebenso toxisch wie HCN), leicht bewegliche, bei 35.7 °C siedende und bei −80 °C erstarrende, stark endotherme ($\Delta H_f = +264$ kJ/mol) Flüssigkeit (Dichte = 1.126 g/cm³ bei 0 °C) von durchdringendem, unerträglichem Geruch.

Struktur. Der Bindungszustand von $HN_3 = HN_\alpha N_\beta N_\gamma$ lässt sich im Sinne der Mesomerie [a ↔ b ↔ c] beschreiben (S. 136, 370), wobei den Grenzstrukturen in Richtung (a), (b), (c) abnehmendes Gewicht zukommt. Demgemäß sind die beiden NN-Bindungsabstände im HN_3-Molekül *verschieden* groß (im Falle von gasförmigem HN_3 $N_\alpha N_\beta / N_\beta N_\gamma = 1.243/1.154$ Å), während das zugehörige Azid-Ion N_3^- (s. unten) gemäß der Valenzstrichformel (d) *gleiche* NN-Abstände (1.18 Å) aufweist (ber. für NN-Einfach-/Doppel-/Dreifach-Bindung = 1.40/1.20/1.10 Å). Die N_3-Kette ist als Folge einer schwachen Beteiligung der Grenzstruktur (c) an der Mesomerie (vgl. X—N═O, S. 726) *leicht gewinkelt* (173.3°), während das N_3-Ion als 16-Elektronenspezies (S. 357) *linear* strukturiert ist ($D_{\infty h}$-Symmetrie). Die HN_α-Bindungslänge beträgt in HN_3 (gasf.) 1.015 Å, was einer Einfachbindung entspricht, der $HN_\alpha N_\beta$-Bindungswinkel 108.8°, was auf eine sp^3-Hybridisierung des H-gebundenen N-Atoms deutet und zudem ein hohes Gewicht der Grenzstruktur (a) anzeigt. Insgesamt ist HN_3 *planar*- und bezüglich seiner Außenatome H und N *transkonformiert* (C_S-Symmetrie). Das Molekül lässt sich demgemäß in guter Näherung durch die Formel (e) mit R = H beschreiben.



Chemische Eigenschaften und Verwendung

Säure-Base-Verhalten. Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 ist im Gegensatz zum *schwach basischen* Ammoniak NH_3 und Hydrazin N_2H_4 eine *schwache Säure* von der Stärke der Essigsäure:

$$HN_3 \leftrightarrows H^+ + N_3^- \quad (K_S = 1.2 \times 10^{-5};\ pK_S = 4.92).$$

Eine 0.1 molare wässerige Lösung ist demnach zu etwa 1% dissoziiert. Umgekehrt wirkt das Azid-Ion N_3^- als *Base*, sodass Alkali- oder Erdalkalimetallazide als typische *Salze* von HN_3 in wässeriger Lösung ähnlich wie Acetate teilweise hydrolysieren (vgl. S. 207): $NaN_3 + H_2O \leftrightarrows NaOH + HN_3$. Die Säurewirkung von HN_3 und Basewirkung von N_3^- kommt auch in der Bildung eines Wasserstoffbrückenaddukts $[N_3—H\cdots N_3]^-$ mit einer nahezu linearen unsymmetrischen Brücke (S. 160) zum Ausdruck (NN···NN-Diederwinkel 66°).

Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 ist als *Base* – anders als N_3^- *überaus schwach* und bildet nur mit den stärksten Säuren Salze $H_2N_3^+X^-$ (X^- u. a. AsF_6^-, SbF_6^-, BF_4^-), z. B. $HN_3 + HF/SbF_5 \rightarrow H_2N_3^+SbF_6^-$. Im Kation $H_2N_3^+$ (C_S-Symmetrie) sind beide H-Atome an das N_α-Atom geknüpft (f, R = H), wobei im Zuge der Protonierung von HN_3 die $N_\alpha N_\beta$-Bindung verlängert,

die $N_\beta N_\gamma$-Bindung verkürzt wird, entsprechend einer Erhöhung des Gewichts der Grenzstruktur (a) an der Mesomerie (Abstände $HN_\alpha/N_\alpha N_\beta/N_\beta N_\gamma = 1.008/1.295/1.101$; Winkel $HN_\alpha H/HN_\alpha N_\beta/N_\alpha N_\beta N_\gamma = 118/107/175.3^\circ$).

Die Grenzstruktur (a) der HN_3-Mesomerieformel weist auf Basizität des N_α-Atoms, die Grenzstruktur (c) auf Acidität des N_γ-Atoms. Demgemäß sollte sich die Lewis-Base H^- unter Bildung des Anions $H_2N_3^-$ (g) an HN_3 addieren. Tatsächlich setzen sich jedoch Alkalimetallhydride mit HN_3 rascher unter H_2-Entwicklung zu Alkalimetallaziden um (s. oben). Organische Azide RN_3 (R = Organyl) reagieren demgegenüber als *Lewis-Säuren* mit Organylanionen R^- als Lewis-Basen unter Bildung von „*Triazeniden*“ $R_2N_3^-$ (S. 691), deren Bindungszustand durch die Mesomerie (g) beschreibbar ist (*gleichlange* NN-Bindungen der Ordnung um 1.5 bei Vorliegen gleichartiger Reste R). Lewis-saures Verhalten zeigt HN_3 auch hinsichtlich Phosphanen: $HN_3 + PPh_3 \rightarrow \{HN{=}N{-}NPPh_3\} \rightarrow N_2 + HNPPh_3$. Die Umsetzung ist im Falle organischer Azide als „*Staudinger-Reaktion*“ bekannt (die intermediär gebildeten „Staudinger Addukte“ lassen sich in einigen Fällen isolieren).

Thermisches Verhalten. Eine der hervorstechendsten Eigenschaften der *flüssigen* Stickstoffwasserstoffsäure ist der – durch Erhitzen oder durch Schlag leicht auszulösende – *explosionsartige Zerfall* in Stickstoff und Wasserstoff, bei der große Wärmemengen frei werden:

$$2HN_3\,(fl) \rightarrow 3N_2 + H_2 + 528.4\,kJ\,.$$

Wässerige Lösungen bis zu einem Gehalt von 20% HN_3 sind demgegenüber gefahrlos zu handhaben, zersetzen sich aber bei Anwesenheit von fein verteiltem Pt als *Katalysator* gemäß $HN_3 + H_2O \rightarrow NH_2OH + N_2$ in Hydroxylamin (S. 719) und Stickstoff. Leitet man *gasförmige* Stickstoffwasserstoffsäure bei niedrigen Drücken durch ein erhitztes Rohr, so erfolgt Zersetzung nach $HN_3 \rightarrow HN + N_2$ in Nitren (S. 686) und Stickstoff.

Auch die *salzartig* aufgebauten *Alkalimetallazide* zersetzen sich, und zwar unter Bildung von Stickstoff und Alkalimetallnitrid im Falle von LiN_3 bzw. Stickstoff und Alkalimetall im Falle der übrigen Azide M^IN_3. Mit wachsender Ausdehnung des Kations, d. h. mit zunehmender „Verdünnung“ des N_3-Ions, erfolgt der Zerfall abnehmend heftig (LiN_3 explodiert bei 250 °C mit lautem Knall; CsN_3 schmilzt bei 310 °C unzersetzt):

$$3LiN_3 \rightarrow Li_3N + 4N_2; \qquad 2MN_3 \rightarrow 2M + 3N_2\;(M = Na - Cs)\,.$$

Die *Erdalkalimetallazide* $M(N_3)_2$ zerfallen in Nitride M_3N_2 und Stickstoff, wobei die Zersetzung im Falle des Bariumdiazids über Ba_3N_4 führt: $3Ba(N_3)_2$ (200 °C) $\rightarrow Ba_3N_4 + 7N_2$; Ba_3N_4 (250 °C) $\rightarrow Ba_3N_2 + N_2$ (Ba_3N_4 enthält wohl Ionen N_2^{2-}/N^{3-} oder möglicherweise N_2^{3-}, vgl. S. 1245). Die mehr kovalent aufgebauten *Schwermetallazide* wie $Pb(N_3)_2$, AgN_3, $Cd(N_3)_2$, $Hg(N_3)_2$ detonieren bei stärkerem Erhitzen, besonders aber auf Schlag, sehr heftig. Entsprechendes gilt für viele *überwiegend kovalent aufgebaute Halb-* und *Nichtmetallazide*, sodass also beim Umgang mit Aziden immer *höchste Vorsicht* geboten ist.

Redox-Verhalten (vgl. Potentialdiagramme auf S. 718). Die Stickstoffwasserstoffsäure ist sowohl ein kräftiges *Oxidationsmittel* als auch starkes *Reduktionsmittel*:

$$HN_3 + 3H^+ + 2\ominus \leftrightarrows N_2 + NH_4^+\;(\varepsilon_0 = +1.96\,V);\; 2HN_3 \rightarrow 2H^+ + 3N_2 + 2\ominus\;(\varepsilon_0 = -3.09\,V)\,.$$

Daher löst sie wie Salpetersäure eine Reihe von Metallen *oxidierend ohne Wasserstoffentwicklung* auf (z. B. $Mn \rightarrow Mn^{2+}$, $Fe \rightarrow Fe^{2+}$, $Cu \rightarrow Cu^{2+}$, $Zn \rightarrow Zn^{2+}$) und *reduziert* z. B. I_2 (in Gegenwart von etwas $S_2O_3^{2-}$ als Katalysator) und Ce(IV)-Salze unter quantitativer Bildung von Stickstoff, was man zur Analyse der betreffenden Verbindungen nutzen kann. Mit salpetriger Säure entsteht Stickstoff und Distickstoffoxid (S. 716, 728):

$$HN_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

Verwendung. Unter den Aziden nutzt man die Alkalimetallazide M^IN_3 (M^I = Na – Cs) zur *Reindarstellung von Alkalimetallen* bzw. von *spektralreinem Stickstoff*, darüber hinaus zur *Synthese von Elementaziden* (s. unten), die *Schwermetallazide*, insbesondere $Pb(N_3)_2$ (gewinnbar aus $Pb(NO_3)_2$ und NaN_3) in der Sprengstofftechnik zur Einleitung der Detonation („*Initialzündung*“) von Schieß- und Sprengstoffen.

Azide

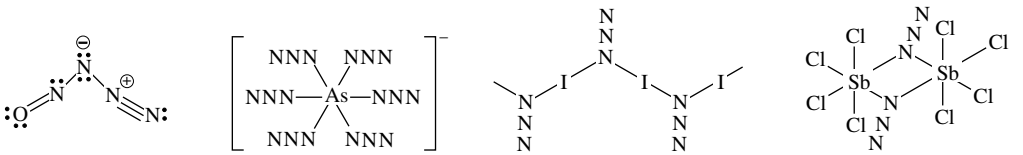
Überblick. Mit Ausnahme der Edelgase sowie des Schwefels, Selens und Stickstoffs existiert von jedem Hauptgruppenelement (und wohl von jedem Nebengruppenelement) mindestens ein binäres Azid. Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und das Azid-Ion N_3^- ähneln hierbei in vielen Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure HCl und dem Chlorid-Ion Cl^- (die Elektronegativitäten von Cl und N_3 sind etwa gleich groß). So fällt aus schwach sauren HN_3-Lösungen bei Zugabe von AgN_3 ein käsiger Niederschlag von Silberazid AgN_3 aus, der dem Silberchlorid AgCl täuschend ähnlich sieht; auch sind die Salze $Hg_2(N_3)_2$, $Pb(N_3)_2$, CuN_3 und TlN_3 wie die analogen Chloride in Wasser *unlöslich* oder *schwerlöslich*. Wie HCl bildet HN_3 *nicht flüchtige*, mehr oder weniger *elektrovalent* gebaute *Metallsalze* (z. B. $(Li-Cs)N_3$, $(Be-Ba)(N_3)_2$, TlN_3, CuN_3, AgN_3, $Pb(N_3)_2$, $Zn(N_3)_2$, $Cd(N_3)_2$) und *flüchtige*, mehr oder weniger *kovalent* gebaute Derivate mit N-gebundenem Halb- oder Nichtmetall. Unter letzteren seien genannt: die den Interhalogenen entsprechenden Halogenazide FN_3, ClN_3, BrN_3, IN_3, die den Sulfuryl-, Nitrosyl-, Phosphoryl- und Carbonylchloriden entsprechenden Azide $SO_2(N_3)_2$, $NO(N_3)$, $NO_2(N_3)$, $PO(N_3)_3$, $CO(N_3)_2$ sowie die den Elementchloriden entsprechenden Elementazide $O(N_3)_2$, $Te(N_3)_4$, $P(N_3)_3$, $P(N_3)_5$, $As(N_3)_3$, $As(N_3)_5$, $Sb(N_3)_3$, $Sb(N_3)_5$, $Si(N_3)_4$, $Ge(N_3)_4$, $B(N_3)_3$, $Al(N_3)_3$, $Ga(N_3)_3$, TlN_3 (bzgl. Einzelheiten vgl. bei den betreffenden Elementen; schwerere Chalkogenazide $Y(N_3)_2$ sowie das Stickstoffazid $N(N_3)_3$ sind – anders als Halogenazide XN_3 sowie schwerere Pentelazide $Z(N_3)_3$ – unbekannt; doch lassen sich Azidoamine $R_2N{-}N_3$ mit $R = CH_3$, SO_2F gewinnen). Wie Cl^- so kann auch N_3^- in anionischen und kationischen homoleptischen Azidokomplexen als einfach mit dem Komplexzentrum gebundener Ligand fungieren, wobei dem Zentrum folgende *Koordinationszahlen* zukommen können: *zwei* (linear in $H(N_3)_2^-$, $Ag(N_3)_2^-$, $I(N_3)_2^-$, gewinkelt in $I(N_3)_2^+$), *drei* (trigonal-planar in $C(N_3)_3^+$, T-förmig in $Te(N_3)_3^+$), *vier* (tetraedrisch in $B(N_3)_4^-$, $Ga(N_3)_4^-$, $Mn(N_3)_4^{2-}$, $Zn(N_3)_4^{2-}$, $P(N_3)_4^+$, $As(N_3)_4^+$; wippenförmig in $As(N_3)_4^-$; quadratisch-planar in $M(N_3)_4^{2-}$ mit M = Pd, Cu, Au), *fünf* (quadratisch-pyramidal in $Te(N_3)_5^-$; trigonal-bipyramidal in $Fe(N_3)_5^{2-}$), *sechs* (oktaedrisch in $P(N_3)_6^-$, $As(N_3)_6^-$ sowie $M(N_3)_6^{2-}$ mit M = Ge, Sn, Pb, Pt; verzerrt-oktaedrisch in $Te(N_3)_6^{2-}$). Darüber hinaus tritt N_3^- als Brückenligand auf z. B. in $[Mn(N_3)_3^-]_\infty$, $[Fe_2(N_3)_{10}]^{4-}$, $[Co(N_3)_8^{2-}]_\infty$, $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$, $[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$ oder $[Cd(N_3)_3^-]_\infty$ (Näheres weiter unten).

Man zählt daher das Azid-Ion zu den **Pseudohalogenid-Ionen** (s. unten), obwohl es nicht wie andere Pseudohalogenide ein zugehöriges Pseudohalogen $(N_3)_2$ bildet (z. B. führt die Elektrolyse wässeriger Lösungen von Alkalimetallaziden nicht zu H_2 und N_6, sondern zu H_2 und energiearmem Distickstoff: $N_6 \rightarrow 3\,N_2 + 790\,kJ$). Doch sind eine Reihe von Verbindungen der Azidgruppe mit Halogenen (vgl. Halogenazide, oben) sowie anderen Pseudohalogeniden (s. unten, zugänglich).

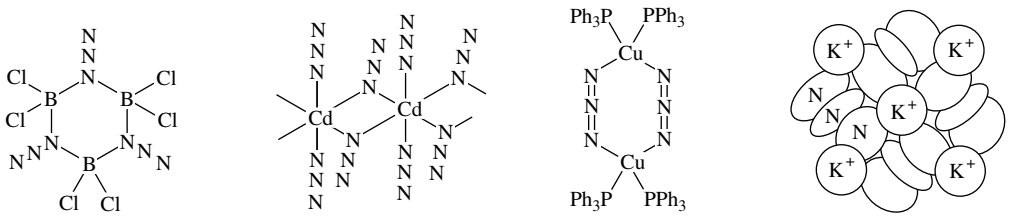
Darstellung. Azide lassen sich in Ether durch Umsetzung von *Stickstoffwasserstoffsäure* mit Metallhydriden oder Organylmetallverbindungen gewinnen ($(MH_n + nHN_3 \rightarrow M(N_3)_n + nH_2$; $MR_n + nHN_3 \rightarrow M(N_3)_n + nRH$) oder durch Reaktion von *Alkalimetalloxiden* mit Elementhalogeniden ($MCl_n + nNaN_3 \rightarrow M(N_3)_n + nNaCl$; auf diesem Wege sind auch teilhalogenierte Elementazide zugänglich). Darüber hinaus bilden sich Azide aus *Halogenaziden* sowie – besonders einfach und gefahrlos – *Trimethylsilylazid* (gewinnbar aus Me_3SiCl und NaN_3 in Ether) und Elementhalogeniden (z. B. $SnCl_4 + 2ClN_3 \rightarrow SnCl_2(N_3)_2 + 2Cl_2$ (vgl. S. 704), $SnCl_4 + 2Me_3SiN_3 \rightarrow SnCl_2(N_3)_2 + 2Me_3SiCl$).

Strukturen. Analog der $HN_\alpha N_\beta N_\gamma$-Gruppierung der Stickstoffwasserstoffsäure sind die $EN_\alpha N_\beta N_\gamma$-Gruppen neutraler oder geladener Elementazide $X_mE(N_3)_n$ (X = anorganischer, organischer Rest; $m \geq 0$; vgl. oben), in welchen N_3 die *Koordinationszahl eins* aufweist, im Sinne der Formel (e) *trans*-konformiert mit $EN_\alpha N_\beta$- und $N_\alpha N_\beta N_\gamma$-Bindungswinkeln von ca. $113 \pm 5°$ und $172 \pm 3°$. Als Beispiele für *Monoazide* seien die Halogenazide (e; R = F, Cl, Br, I) und das mit $NNNNN^+$, $OCNCO^+$, NCNNN, $NCNCN^-$ sowie $ONNNO^-$ (bisher unbekannt) isoelektronisches Nitrosylazid (h) genannt, als Beispiele für Spezies mit mehreren Azidgruppen das Komplexion $As(N_3)_6^-$ (i; analog $P(N_3)_6^-$, $Ge(N_3)_6^{2-}$, $Sn(N_3)_6^{2-}$, $Pb(N_3)_6^{2-}$, $Pt(N_3)_6^{2-}$). Azidgruppen können aber auch im Sinne der Formel (f) die *Koordinationszahl zwei* betätigen und verbrückend wirken, was zu mehrkernigen Komplexen führt. Als Beispiele seien genannt das in kondensierter Phase *polymere* IN_3 (k; $IN_\alpha I$ gewinkelt, $N_\alpha IN_\alpha$ linear, N_β schwach gewinkelt), das *dimere* Cl_4SbN_3 (l; SbNSbN-Ring planar, N_α pyramidal, N_β schwach gewinkelt, Sb verzerrt-oktaedrisch; analogen dimeren Bau zeigen $(Et_2O)BeCl(N_3)$, $Fe(N_3)_5^{2-}$, $Pd(N_3)_3^-$, $Cu(N_3)_3^-$), das *trimere* Cl_2BN_3 (m; BNBNBN-Ring twistförmig, N_α planar, N_β schwach gewinkelt, B verzerrt tetraedrisch; analogen trimeren Bau weisen F_2BN_3, Br_2BN_3, Me_2AlN_3, Cl_2AlN_3 (?) auf), das *polymere* $Cd(N_3)_4^{2-}$ (n; vgl. dimeres Cl_4SbN_3; analogen polymeren Bau hat offensichtlich $Cl_2Sn(N_3)_2$). Allerdings wirkt N_3 nicht nur α,α- sondern auch α,γ-verbrückend wie in *dimerem* $(Ph_3P)_2CuN_3$ (o; gleiche NN-Abstände, N_3 linear, Cu verzerrt-tetraedrisch). Die *Koordinationszahl drei* weist N_3 in *tetramerem* $(CH_3)_3PtN_3$ auf, in welchem Pt und N abwechselnd an den Ecken eines Würfels lokalisiert sind, sodass also N_3 α,α,α-verbrückt vorliegt. Eine α,α,γ-Verbrückung von N_3 beobachtet man im *polymeren* Anion $Cu(N_3)_3^-$, wobei $Cu(N_3)_3^-$-Einheiten wie in $[Cd(N_3)_2]_x$ (n) zu Ketten (α,α-Brücken) und diese miteinander zu Schichten verknüpft sind (α,γ-Brücken). Die *Koordinationszahl vier* haben N_3-Gruppen in AgN_3 (zusätzlich zu den vier näheren noch vier entferntere

AgN-Kontakte), die *Koordinationszahl sechs* N_3-Gruppen in NaN_3 (zusätzlich zu den sechs näheren noch zwei entferntere NaN-Kontakte), die *Koordinationszahl acht* N_3-Gruppen in KN_3, RbN_3, CsN_3. In letzteren Fällen liegt im Sinne des Formelbildes (p) eine kubisch-einfache (exakter: tetragonal-einfache) Packung von Azid-Ionen vor (durch Kalotten symbolisiert; gleiche NN-Abstände, N_3 linear) mit Alkalimetallionen in allen kubischen Lücken (vgl. CsCl-Struktur).

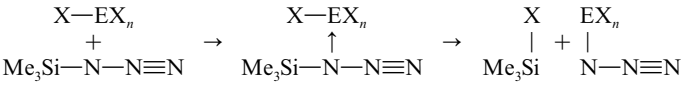


(h) $\mathbf{N_4O}$ (i) $\mathbf{[As(N_3)_6]^-}$ (k) $\mathbf{[IN_3]_x}$ (l) $\mathbf{[SbCl_4N_3]_2}$



(m) $\mathbf{[BCl_2N_3]_3}$ (n) $\mathbf{[Cd(N_3)_2]_x}$ (o) $\mathbf{[CuN_3(PPh_3)_2]_2}$ (p) $\mathbf{[KN_3]_x}$

Eigenschaften. Wie die Stickstoffwasserstoffsäure sind auch deren „Derivate“ MN_3 bzw. RN_3 mit stärker elektrovalent gebundenem Metall M bzw. mehr kovalent gebundenem Nichtmetallresten R mehr oder weniger explosiv, wobei die *thermische Zersetzlichkleit* mit wachsender Raumerfüllung von M bzw. R als Folge einer „Azidverdünnung“ deutlich sinkt (z. B. explosives H_3SiN_3, beständiges Me_3SiN_3, nicht explosives $H_2N_3^+SbF_6^-$). Auch wirken die Azide RN_3 wie HN_3 sowohl als (Lewis-) *Basen* wie *Säuren* und addieren geeignete (Lewis-)Säuren bzw. Basen am N_α- bzw. N_γ-Atom (vgl. Formeln (f) und (g) sowie Azidstrukturen, oben). Unter den Reaktionen seien insbesondere die leicht erfolgenden *Übertragungen von Azidgruppen* mit Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (Me = CH_3) erwähnt, die wie folgt als Lewis-Säure-Base-Reaktion formuliert werden können (X = elektronegativer Rest wie z. B. Halogen):



Auf diese Weise lässt sich u. a. $BeCl_2$ in $BeCl(N_3)$ und $Be(N_3)_2$, $MgBr_2$ in $MgBr(N_3)$, MgI_2 in $Mg(N_3)_2$, BX_3 (X = F, Cl, Br) in $BX_2(N_3)$, $AlCl_3$ in $AlCl_{3-n}(N_3)_n$, Me_2AlCl in $Me_2Al(N_3)$, $SnCl_4$ in $SnCl_2(N_3)_2$, $SbCl_5$ in $SbCl_4(N_3)$ und $TeCl_4$ in $TeCl_3(N_3)$ sowie $TeCl_2(N_3)_2$ umwandeln. Auffallenderweise werden Schwefel- und Selenhalogenide von Me_3SiN_3 nicht in Azide überführt, da letztere – wohl intermediär entstehenden Spezies – unter vollständiger oder teilweiser Umwandlung des Azid-Stickstoffs in molekularen Stickstoff zerfallen. So reagiert $(NSCl)_3$ (S. 614) mit Me_3SiN_3 nicht zu $(NSN_3)_3$, sondern zu $(NS)_n$ und N_2 (vgl. aber die zu $(NP(N_3)_2)_3$ führende Einwirkung von Me_3SiN_3 auf $(NPCl_2)_3$). Auch verläuft die Umsetzung von Me_3SiN_3 und Se_2Cl_2 nicht zu $Se_2(N_3)_2$, sondern zu $Se_3N_2Cl_2$ (S. 645) bzw. Se_4N_2 (S. 644).

Pseudoelemente, Paraelemente[24]

Atomgruppen (z. B. N_3; s. oben), deren Eigenschaften den Eigenschaften einer Gruppe von Elementen im Periodensystem (z. B. den Halogenen) ähneln, bezeichnet man als **„Pseudoelemente“**[25]. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie im *anionischen Zustand die gleiche Ladung* wie die betreffenden Element-

[24] **Literatur.** M. F. Lappert, H. Pyszora: „*Pseudohalides of Group IIIB and Group IVB Elements*“, Adv. Inorg. Radiochem. **9** (1966) 133–184; J. S. Thayer, R. West. „*Organometallic Pseudohalides*“, Adv. Organomet. Chem. **5** (1967) 169–224; A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Skopenko: „*Chemistry of Pseudohalides*“, Elsevier, Amsterdam 1986; H. Köhler: „Pseudochalcogenophosphate“, Pure Appl. Chem. **52** (1980) 879–890; A. Haas: „*The Element Displacement Principle: A New Guide in p-Block Element Chemistry*“, Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 167–202; „*Das Elementverschiebungsprinzip und seine Bedeutung für die Chemie der p-Block-Elemente*“, Kontakte (Darmstadt) **3** (1988) 3–11; W. Beck: „*Complex Metal Fulminates*“, Organomet. Chem., Reviews A, **7** (1971) 159–190.

[25] pseudos (griech.) = Lüge; para (griech.) = nach, neben, bei. Pseudo und para drückt in der nichtsystematischen chemischen Nomenklatur eine scheinbare Beziehung eines Stoffs zu einem andern aus.

anionen aufweisen (z. B. N_3^-, Cl^-), wobei die Ladung *weitgehend symmetrisch verteilt* sein muss (kleine Dipolmomente der Atomgruppen, z. B. null im Falle von N_3^-).

Zu den **„Pseudohalogenen"** Y zählt man etwa die Gruppen CN, N_3, OCN, CNO, SCN, SeCN (L. Birkenbach, K. Kellermann; 1925). Ihre Ähnlichkeit mit den Halogenen X drückt sich in verschiedener Weise aus: 1. Analog den Halogenwasserstoffsäuren HX existieren *Pseudohalogenwasserstoffsäuren* HY wie HCN („Blausäure"), HNCO („Isocyansäure"), HCNO („Knallsäure"), HNCS („Isothiocyansäure"), HN_3 („Stickstoffwasserstoffsäure), von denen sich Metallsalze MY_n mit den Anionen $Y^- = CN^-$ („Cyanid"), NCO^- („Cyanat"), CNO^- („Fulminat"), NCS^- („Thiocyanat"), N_3^- („Azid") und kovalente Nichtmetallverbindungen wie $Si(NCO)_4$, $P(CN)_3$ ableiten. 2. Wie die Halogenide X^- bilden auch die Pseudohalogenide Y^- *schwer lösliche Salze*: AgY, Hg_2Y_2, PbY_2. 3. Die Metallsalze MY_n bilden analog den Metallhalogeniden MX_n mit anderen Metallpseudohalogeniden *Pseudohalogeno-Komplexe*, z. B. des Typus $[M^{II}Y_4]^{2-}$ (M = Mn, Co, Ni, Pt), $[M^{IV}Y_6]^{2-}$ (M = Sn, Pb), $[M^{III}Y_6]^{3-}$ (M = Fe, Co) oder $[M^{II}Y_6]^{4-}$ (M = Fe). 4. Die Pseudohalogenid-Ionen Y^- lassen sich analog den Halogenid-Ionen X^- durch geeignete Oxidationsmittel zu flüchtigen Stoffen (*Pseudohalogenen*) Y—Y wie N≡C—C≡N (Sdp. − 21.17 °C, Smp. − 27.9 °C), N≡C—S—S—C≡N (Smp. − 2.5 °C), N≡C—Se—Se—C≡N (gelbes Pulver) entladen: $2Y^- \rightarrow Y_2 + 2\ominus$, wobei entsprechend den Interhalogenen X—X′ auch *Interpseudohalogene* Y—Y′ wie $NC(N_3)$, NC(NCS), NC(NCSe), Cl(CN), ClN_3) möglich sind. 5. Den Polyhalogeniden X_3^- entsprechen *Polypseudohalogenide* Y_3^-, Y_2X^- und YX_2^- wie $(SCN)_3^-$, $(NC)_2I^-$ und $(NC)I_2^-$, den Interhalogenen XX'_3 *Interpseudohalogene* YX_3 und XY_3 wie $(NCS)Cl_3$, $(NCS)Br_3$ bzw. $I(NCO)_3$, $I(NCS)_3$. 6. Die Pseudohalogene Y_2 reagieren mit Alkalilaugen häufig wie die Halogene X_2 unter *Disproportionierung* (z. B.: $(CN)_2 + 2OH^- \rightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$), zeigen vielfach analoge *Additionsreaktionen* (z. B. $(SCN)_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow$ SCN—C_2H_4—NCS) und setzen aus Halogenid-Ionen von weniger positivem Normalpotential das *Halogen in Freiheit* (z. B. $(SCN)_2 + 2I^- \rightarrow 2SCN^- + I_2$).

Zu den **„Pseudochalkogenen"** zählt man andererseits die Gruppen CC, NCN, CNN, CCO, $C(CN)_2$ (H. Köhler; 1970). Ihre Ähnlichkeit mit den Chalkogenen zeigt sich u. a. in der Bildung von *Wasserstoffverbindungen* wie H_2C_2 („Acetylen"), H_2NCN „Cyanamid"), H_2CNN („Diazomethan"), H_2CCO („Keten"), *Salzen* wie $M^I_2C_2$, M^I_2NCN, M^I_2CNN, M^I_2CCO, ungeladenen *Pseudochalkogenen* (z. B. NCN═NCN), *kovalenten Verbindungen* (z. B. R_2NCN, Me_2SNCN), *Pseudochalkogeno-Anionen* (z. B. $NO_2(NCN)^-$, $CS_2(NCN)^{2-}$, $PO_{4-n}(NCN)_n^{3-}$; vgl. hierzu NO_3^-, CS_3^{2-}, PO_4^{3-}).

Das Pseudoelement-Konzept schließt deutlich an den schon lange bekannten **„Cyanidverschiebungssatz"** (H. W. Madelung, F. Kern; 1922) an, wonach *Atome durch Aufnahme von a (= 1, 2, 3) Cyanogruppen die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome annehmen*):

C	**N**	**O**	**F**	**C**	**N**	**O**	**F**
	CCN	NCN	OCN		CF	NF	OF
		$C(CN)_2$	$N(CN)_2$			CF_2	NF_2
			$C(CN)_3$				CF_3

Entsprechend der Zusammenstellung (linke Seite) verhalten sich somit die Atomgruppen OCN, $N(CN)_2$, $C(CN)_3$ wie Fluor und NCN, $C(CN)_2$ wie Sauerstoff. Unter Berücksichtigung des auf S. 134 behandelten *Isosterie-Konzepts* (I. Langmuir; 1919) ist dann auch das mit OCN isoelektronische Teilchen N_3 mit Fluor und das mit NCN isoelektronische Teilchen CCO mit Sauerstoff vergleichbar.

Die Konzepte der Pseudoelemente, der Hydridverschiebung (S. 670) und Cyanidverschiebung lassen sich nach einem Vorschlag von A. Haas (1982) verallgemeinern: *Atome nehmen durch Aufnahme von a bindenden Elektronen der Bindungspartner (Atome, Atomgruppen) die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome einer Elementgruppe an*. Hiernach werden gemäß obiger Zusammenstellung (rechte Seite) *Sauerstoff, Stickstoff* bzw. *Kohlenstoff* nach Verknüpfung mit *einem, zwei* bzw. *drei Fluoratomen* (Beisteuerung jeweils eines Elektrons zur Element-Fluor-Bindung) *halogenähnlich, Stickstoff* bzw. *Kohlenstoff* nach Verknüpfung mit *einem* bzw. *zwei Fluoratomen chalkogenähnlich*, während etwa *Kohlenstoff* nach Verknüpfung mit *einem Stickstoffatom* (Beisteuerung von drei Elektronen zur Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung) wiederum *halogenanaloge* Eigenschaften aufweisen sollte. Man spricht auch von **„Paraelementen"**[25] und bezeichnet demgemäß die Gruppen OF, NF_2, CF_3, CN als *Parahalogen*, die Gruppen NF, CF_2 als *Parachalkogen*. Tatsächlich sind die Eigenschaftsanalogien der Elemente mit den Paraelementen in der Regel stärker ausgeprägt als mit den Grimm'schen Pseudoelementen; sie treten insbesondere bei vergleichbaren Elektronegativitäten der Elemente mit den Paraelementen deutlich hervor.

Noch allgemeiner als das Pseudoelement und Paraelement-Konzept, einschließlich der Hydrid-, Cyanid- und Element-Verschiebungssätze ist das **„Isolobal-Prinzip"**, das auf S. 1379 eingehender besprochen wird.

1.2.5 Nitren NH[2, 7, 26]

Die Darstellung von instabilem „*Nitren*“ („*Azen*“, „*Monoiimin*“) NH erfolgt am einfachsten durch thermische, photolytische oder entladungs-elektrische Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure:

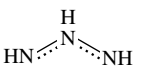
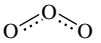
$$36\,\text{kJ} + \text{HN}{=}\text{N}{=}\text{N} \;\rightarrow\; \text{NH} + \text{N}{\equiv}\text{N}.$$

Die für den Ablauf der schwach endothermen Reaktion tatsächlich benötigte, den Wert von 36 kJ weit übersteigende Energie dient zur Überwindung der beachtlichen Reaktions-Aktivierungsenergie, die darauf zurückzuführen ist, dass formal zunächst angeregtes, energiereicheres, nur gepaarte Elektronen enthaltendes „*Singulett*“-Nitren gebildet wird, welches anschließend unter Abgabe von Energie E rasch in nicht angeregtes, energieärmeres, zwei ungepaarte Elektronen enthaltendes „*Triplett*“-Nitren (Grundzustand) übergeht (tatsächlich erfolgt die Singulett-Triplett-Umwandlung im Zuge der HN_3-Zersetzung):

$$\underset{\text{Singulett-Nitren}}{\text{H:}\ddot{\text{N}}} \;\rightleftarrows\; \underset{\text{Triplett-Nitren}}{\text{H:}\ddot{\text{N}}\cdot} + \text{Energie}\,.$$

Die Triplett-Struktur des Nitrens im Grundzustand folgt zwangslos aus dem für das zweiatomige Teilchen HF auf S. 354 (Fig. 119 b) abgeleiteten Energieniveauschema der Molekülorbitale. Da HN zwei Valenzelektronen weniger als HF besitzt, sind die obersten mit Elektronen besetzten Orbitale von HN – nämlich energieentartete π-Molekülorbitale – nicht wie in HF vollständig mit 4, sondern nur zur Hälfte mit 2 Elektronen besetzt, wobei die beiden Elektronen gemäß der Hund'schen Regel jedes π-Orbital einzeln mit gleichem Spin besetzen.

Triplett-Nitren ist zwar gegen Zerfall in atomaren Wasserstoff und Stickstoff stabil, aber gegen Zerfall in molekularen Wasserstoff und Stickstoff außerordentlich instabil ($\text{NH} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 + 331\,\text{kJ}$ gegenüber $360\,\text{kJ} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$). Nitren lässt sich deshalb nur bei tiefsten Temperaturen (< 40 K) in einer Matrix z. B. von festem Argon längere Zeit unzersetzt halten. Bei Raumtemperatur zerfällt NH in der Gasphase bereits in einigen millionstel Sekunden, z. B. unter Bildung von Stickstoff und Wasserstoff ($2\,\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2 + 662\,\text{kJ}$) und oligomerisiert zu Diimin $(\text{NH})_2$ ($2\,\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + 528\,\text{kJ}$; s. u.) oder gar zu Triimin $(\text{NH})_3$ (S. 691), womit sich die mit Sauerstoff isoelektronische NH-Gruppe analog Sauerstoff verhält (s. dort):

NH	HN=NH		O	O÷O	
Monoimin	**Diimin**	**Triimin**	**Sauerstoff**	**Disauerstoff**	**Trisauerstoff**

Unter den weiteren Reaktionen des bisher chemisch noch wenig untersuchten Nitrens seien hervorgehoben: die zu Salpetriger Säure, zu Diimin bzw. zu Ethylenimin führenden Umsetzungen von festem NH mit Sauerstoff ($\text{O}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{HNO}_2$), mit Stickstoffwasserstoffsäure ($\text{HN}_3 + \text{NH} \rightarrow \text{HN}{=}\text{NH} + \text{N}_2$) bzw. mit Ethylen ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH})$) bei tiefen Temperaturen sowie die zu – seinerseits weiterreagierendem – Ethylnitren führende Umsetzung von gasförmigem NH mit Ethylen bei Raumtemperatur ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$).

1.2.6 Diimin N_2H_2[2, 7, 27]

Darstellung. Die Muttersubstanz der organischen Azoverbindungen RN=NR, das bei Raumtemperatur instabile „*Diimin*“ HN=NH („*Diazen*“, „*Azowasserstoff*“) lässt sich durch Dehydrierung von Hydrazin bzw. durch Umwandlung von Azoverbindungen bzw. durch Hydrierung von Stickstoff gewinnen – schematisch:

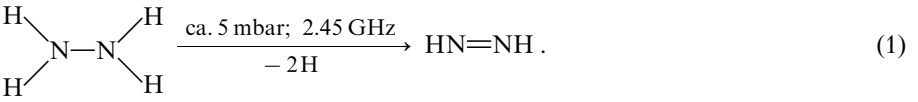
$$\text{N}_2\text{H}_4 \xrightarrow[-\,2\text{H}]{\text{Dehydrierung}} \text{N}_2\text{H}_2; \qquad \text{N}_2\text{R}_2 \xrightarrow[+\,2\text{H}^+;\;-\,2\text{R}^+]{\text{Umwandlung}} \text{N}_2\text{H}_2; \qquad \text{N}_2 \xrightarrow[+\,2\text{H}]{\text{Hydrierung}} \text{N}_2\text{H}_2\,.$$

---

[26] **Literatur.** W. Lwowski: „*Nitrenes*“, Wiley, New York 1970; L. Hoesch: „*Nitrene – Bausteine einer organischen Stickstoffchemie*“, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 54–61.

[27] **Literatur.** Ch. E. Miller: „*Hydrogenation with Diimide*“, J. Chem. Educ. **42** (1965) 254–259; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier: „*Zur Chemie des Diimins*“, Angew. Chem. **77** (1965) 368–377; Int. Ed. **4** (1965) 271; A. Furst, R. C. Berlo, S. Hooton: „*Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions)*“, Chem. Rev. **65** (1965) 51–68.

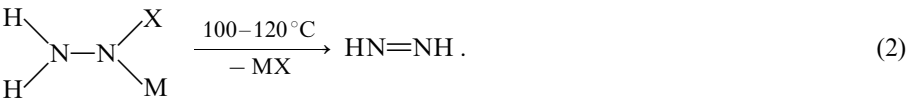
Die Dehydrierung von Hydrazin kann z. B. durch Einwirkung von Energie (Wärme, Licht, elektrische Entladung) erfolgen. Besonders bewährt hat sich die Zersetzung von gasförmigem Hydrazin in einer Mikrowellenentladung bei vermindertem Druck:



(1)

Diimin entsteht hierbei neben Ammoniak (Hauptprodukt), Stickstoff sowie einigen anderen Stickstoffwasserstoffen in Spuren (z. B. N_3H_3) und kann zusammen mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen ausgefroren werden. Die beim raschen Aufwärmen derartiger Tieftemperaturkondensate bis oberhalb ihres Schmelzpunktes (ca. − 80 °C) erhältlichen, kräftig *gelben* Lösungen von Diimin in flüssigem Ammoniak zersetzen sich rasch.

Auch auf chemischem Wege lässt sich Hydrazin zu Diimin dehydrieren. So entsteht es etwa in wässeriger oder alkoholischer Lösung als Reaktionszwischenprodukt bei der Oxidation von Hydrazin mit Oxidationsmitteln wie O_2 oder H_2O_2 in Anwesenheit von Cu^{2+} als Katalysator. Als Reaktionsendprodukt kann es in *präparativem Maßstab* durch thermische Zersetzung des Hydrazinderivats N_2H_2XM (X = Tosylrest p-$CH_3C_6H_4SO_2$, M = Alkalimetall) gewonnen werden:

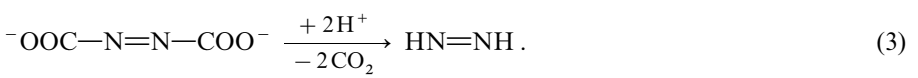


(2)

Zur Isolierung wird das nach (2) im Hochvakuum erzeugte gasförmige Diimin an Glasflächen, die auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (− 196 °C) gekühlt sind, niedergeschlagen.

Zur intermediären Bildung von N_2H_2 in Lösung kann man auch nicht-metalliertes Tosylhydrazin N_2H_3X (M = H in (2); X = Tosyl) in Anwesenheit von Basen (z. B. Triethylamin NEt_3) erhitzen. Darüber hinaus zerfallen auch andere Hydrazinderivate N_2H_3X mit negativen Resten X wie Cl, OH, NH_2 nach (2) unter N_2H_2-Bildung. Letztere Hydrazinderivate entstehen ihrerseits als Zwischenprodukte bei der elektrophilen Aminierung von NH_2X (z. B. Chloramin NH_2Cl, Hydroxylamin NH_2OH, Hydrazin NH_2NH_2) mit Ammoniakderivaten NH_2Y wie Chloramin NH_2Cl (Y = Cl) oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure NH_2OSO_3H (Y = SO_3H): $NH_2Y + NH_2X \rightarrow NH_2—NHX + HY$ (vgl. S. 691, 699, 742).

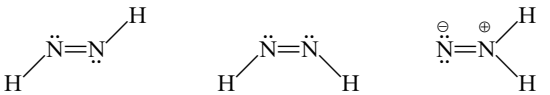
Eine bequeme Methode zur Erzeugung von Diimin in Lösung durch Umwandlung von Azoverbindungen stellt die Protolyse von Azodicarbonat $^-OOC—N=N—COO^-$ in Wasser bzw. Alkohol bei 0–25 °C bzw. in Dichlormethan bei − 78 °C dar:



(3)

Die Hydrierung von Stickstoff zu Diimin kann durch Umsetzen von N_2 mit speziellen Reduktionssystemen (z. B. $V(OH)_2/Mg(OH)_2$/KOH bzw. MoO_4^{2-}/Cystein/ATP/$NaBH_4$ bzw. $Na_2S_2O_4$/Phosphatpuffer) erfolgen. Letztere Methode hat jedoch nur geringe Bedeutung für die Gewinnung von Diimin.

Physikalische Eigenschaften. Reines festes, unterhalb − 180 °C metastabiles Diimin (gewonnen durch Tieftemperatur-Abscheidung des thermisch aus Natriumtosylhydrazid erhältlichen Gases) ist *leuchtend gelb*. Die nicht unzersetzt sublimierbare, sehr lichtempfindliche endotherme Verbindung (ΔH_f(g) = ca. + 140 kJ/mol) liegt bei tiefer Temperatur in der *trans*-Form vor (C_{2h}-Symmetrie), die thermodynamisch vor der *cis*-Form (C_{2v}-Symmetrie) etwas (nur wenige kJ/mol) und vor der *iso*-Form (C_{2v}-Symmetrie; ΔH_f(g) = ca. + 188 kJ/mol) um ca. 48 kJ/mol bevorzugt ist (von allen N_2H_2-Formen existieren isolierbare organische, von *trans*- und *cis*-Diazen auch isolierbare anorganische Derivate sowie von *iso*-Diazen Komplexe, z. B. $[MoHal_2(PR_3)_3(NNH_2]$).



***trans*-Diimin** ***cis*-Diimin** ***iso*-Diimin**

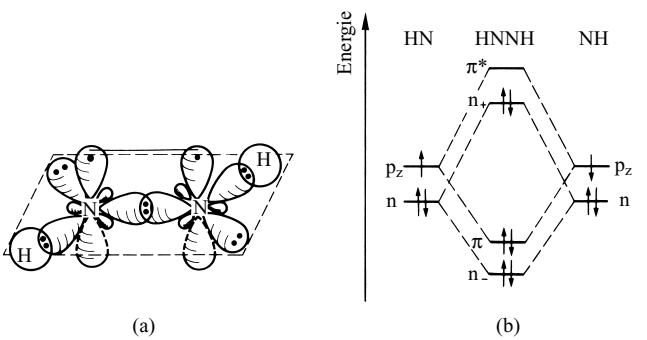
Bei Raumtemperatur setzt sich möglicherweise *cis*-Diimin mit *trans*-Diimin ins Gleichgewicht (s. unten). Das bisher nur durch Thermolyse von Cäsiumtosylhydrazid im Hochvakuum nach (2) erhältliche gasförmige *iso*-Diimin („*Amino-nitren*“ $[\ddot{N}—\ddot{N}H_2 \rightleftarrows \ddot{N}=NH_2]$ ist wesentlich instabiler als *trans*-Diimin und lässt sich selbst an stark gekühlten Glasflächen nur unter teilweiser Zersetzung als *farbloser*, unterhalb $-240\,^{\circ}C$ metastabiler Festkörper niederschlagen. *Iso*-Diimin lässt sich auch durch Photolyse von Aminoisocyanat H_2NNCO in einer Argonmatrix bei 12 K erzeugen und untersuchen.

Strukturen. Nach Berechnungen und Mikrowellen-Studien betragen die Abstände HN/NN und der Winkel HNN in gasförmigen *trans*-Diazen 1.029 Å/1.247 Å/106.3°, in matrixisolierten *iso*-Diazen 1.037 Å/1.221 Å/124.1°. Für *cis*-N_2H_2 wurde der NN-Abstand zu 1.21 Å und der HNN-Winkel zu 108° berechnet. Aus massenspektroskopischen Untersuchungen folgt die NN-Dissoziationsenergie zu 511 kJ/mol, die NH-Dissoziationsenergie zu 339 kJ/mol, was für das Vorliegen einer NN-Doppel- sowie einer NH-Einfachbindung spricht (zum Vergleich: $DE_{NN/NH}$ [kJ/mol] ≈ 251/289 (N_2H_4), 327/184 (N_2H_3), 540/− 38 (N_2H), 946/− (N_2)).

Elektronische Struktur und Farbe von Azoverbindungen. In *trans*-Diimin (Analoges gilt auch für *cis*-Diimin) sind die beiden Stickstoffatome sp^2-hybridisiert. Von den insgesamt sechs sp^2-Hybridorbitalen sind hierbei zwei mit den freien n-Elektronenpaaren der Stickstoffatome besetzt, zwei überlappen mit den ls-Orbitalen der Wasserstoffatome und zwei bilden die N—N-σ-Bindung (vgl. Fig. 166a).

Das bindende π-Molekülorbital für das π-Elektronenpaar ergibt sich dann (neben einem antibindenden unbesetzten π^*-Molekülorbital) durch Interferenz der nicht in die sp^2-Hybridisierung einbezogenen p_z-Orbitale der Stickstoffatome (vgl. Fig. 166a). Aus der trigonal-planaren Orientierung der sp^2-Hybridorbitale und der hierzu senkrechten Orientierung der für die π-Bindung verantwortlichen p-Orbitale folgt dann ähnlich wie im Falle von Ethylen (S. 368) die ebene Molekülgestalt. Die hierdurch bedingte, ungünstige „ekliptische“ Anordnung der nichtbindenden n-Elektronenpaare führt zu einer starken, mit einer energetischen Aufspaltung von ca. 5.3 eV verbundenen quantenmechanischen Wechselwirkung der mit den nichtbindenden Elektronenpaaren besetzten sp^2-Hybridorbitale von N_2H_2 (Aufspaltung in *gauche*-Hydrazin nur 0.85 eV; s. dort). In Fig. 166b ist diese Aufspaltung der n-Energieniveaus in das n_-- und n_+-Energieniveau (zusammen mit der Aufspaltung der p_z-Energieniveaus in das π- und π^*-Energieniveau) schematisch wiedergegeben. Als Folge der starken Interferenzen der beiden n-Zustände kommt das n_+-Orbital, welches das höchste besetzte Molekülorbital darstellt, dem untersten unbesetzten Orbital (π^*-Orbital) energetisch sehr nahe (Fig. 166b). Infolgedessen liegt der $n_+ \rightarrow \pi^*$-Elektronenübergang im sichtbaren Bereich ($\lambda_{max} = 386$ nm, entsprechend 25900 cm^{-1} bzw. 3.2 eV). N_2H_2 erscheint *gelb*.

Aus dem gleichen Grunde wie der Azowasserstoff N_2H_2 sind auch andere Azoverbindungen N_2R_2, für deren elektronische Struktur im Prinzip das bei N_2H_2 Besprochene gilt, *farbig*. Allerdings wird die Energie des $n_+ \rightarrow \pi^*$-Übergangs durch die an die Azogruppe gebundenen anorganischen bzw. organischen Reste R stark beeinflusst. In grober Näherung beobachtet man eine Verschiebung des $n_+ \rightarrow \pi^*$-Übergangs zu größeren Wellenlängen mit abnehmender Ligandenelektronegativität. Das Distickstoffdifluorid N_2F_2 (S. 703), die Hyposalpetrige Säure $N_2(OH)_2$ (S. 736) und ihre Ester $N_2(OR)_2$ sowie das Tetrazen $N_2(NH_2)_2$ (S. 692) und seine Abkömmlinge $N_2(NR_2)_2$ sind noch farblos. Gelbe Farbe haben die or-



(a) (b)

Fig. 166 Bindungsverhältnisse in *trans*-Diimin: (a) Veranschaulichung des σ- und π-Bindungssystems. (b) Energieniveauschema der inneren Molekülorbitale (nicht maßstabsgerecht).

ganischen Azoalkane $N_2(CR_3)_2$ sowie das Kalium-azodisulfonat $N_2(SO_3K)_2$ (s. dort). Azobenzol $N_2(C_6H_5)_2$ ist *rot*, Azodiphosphonsäureester $N_2(PO_3R_2)$ sind *violett*, Bis(silyl)- bzw. Bis(germyl)diimin $N_2(SiR_3)_2$ bzw. $N_2(GeR_3)_2$ sind *blau*.

Chemische Eigenschaften. Thermolyse und Photolyse. Festes *trans*-Diimin zersetzt sich ab etwa $-180\,^\circ C$ hauptsächlich (zu ca. 92%) unter Disproportionierung in Stickstoff und Hydrazin (die Reaktionsenthalpien beziehen sich jeweils auf Gasreaktionen):

$$2\,N_2H_2 \xrightarrow{\text{Disproportionierung}} N_2 + N_2H_4 + 172\,\text{kJ}. \tag{4}$$

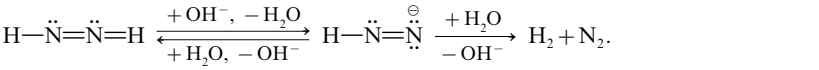
Darüber hinaus beobachtet man untergeordnet (ca. 1%) Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff:

$$N_2H_2 \xrightarrow{\text{Zerfall}} N_2 + H_2 + 140\,\text{kJ}. \tag{5}$$

Schließlich führt die Thermolyse von Diimin in ca. 3%iger Ausbeute zu Ammoniumazid ($2\,N_2H_2 \rightarrow NH_3 + HN_3 + 32$ kJ: „Dimerisierung" von Diimin) und in ca. 4%iger Ausbeute zu Stickstoff und Ammoniak ($3\,N_2H_2 \rightarrow 2\,N_2 + 2\,NH_3 + 412$ kJ: „Spaltung" von Diimin). Die Disproportionierung (4) stellt auch für gelöstes sowie gasförmiges Diimin bei Temperaturen unterhalb $120\,^\circ C$ den praktisch ausschließlich beobachteten Thermolyseweg dar. Oberhalb $120\,^\circ C$ zersetzt sich gasförmiges Diimin zunehmend unter Zerfall (5) (z. B. 23% bei $180\,^\circ C$). Zum Unterschied von festem ist gasförmiges Diimin bei Drücken unterhalb 10^{-3} Torr auch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar, da die N_2H_2-Disproportionierung (4) durch eine bimolekulare Reaktion erfolgt, welche bei niedrigen Reaktionsdrücken noch wenig wahrscheinlich ist (vgl. S. 374).

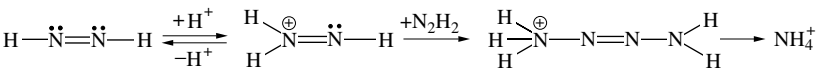
Festes *trans*-Diimin ist extrem lichtempfindlich; insbesondere Licht im Bereich des Absorptionsmaximums (350–400 nm) ist sehr wirksam und führt N_2H_2 in ein – seinerseits thermolabiles, farbloses – Photolysat über. Gasförmiges Diimin, welches photolysestabiler ist, zerfällt bei Lichteinwirkung ausschließlich gemäß (5). Entsprechendes gilt für *trans*-N_2H_2 in einer Tieftemperaturmatrix (13 K), das beim Bestrahlen – offenbar auf dem Wege über *cis*-N_2H_2 – in N_2 und H_2 zerfällt.

Säure-Base-Verhalten. Erzeugt man N_2H_2 in sehr basischer Lösung aus Tosylhydrazin N_2H_3X (X = Tosyl; vgl. Gl. (2)), so erhält man auf folgendem Wege als Reaktionsendprodukt ausschließlich Stickstoff und Wasserstoff, also Produkte des Zerfalls (5), der somit basenkatalysiert ist:



Diimin vermag hiernach als Säure zu wirken (bzgl. der Salze SrN_2 und BaN_2 mit dem N_2^{2-}-Ion vgl. S. 658, 1245).

Setzt man N_2H_2 andererseits in sehr saurer Lösung gemäß (3) in Freiheit, so steigt die Ausbeute von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, also Produkte der N_2H_2-Dimerisierung (s. oben), die folglich säurekatalysiert ist. Der einleitende Schritt dieser Dimerisierung besteht wohl in einer Basereaktion von N_2H_2:



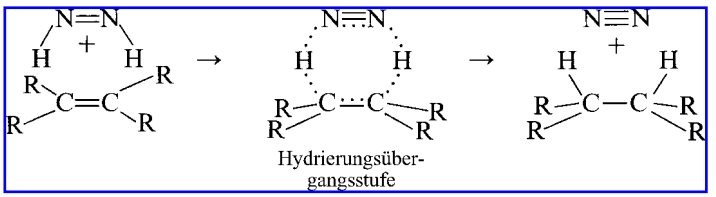
Das als Zwischenprodukt in der Reaktionsfolge formulierte Tetrazenium-Kation $N_4H_5^+$ (vgl. S. 693) entsteht als Endprodukt, falls die Reaktion bei tiefer Temperatur ($-78\,^\circ C$) durchgeführt wird. Da sich das Zersetzungsprodukt des Kations $N_4H_5^+$, die Stickstoffwasserstoffsäure, mit Diimin nach $HN_3 + N_2H_2 \rightarrow NH_3 + 2\,N_2$ umsetzt (s. unten), bilden sich bei der säurekatalysierten N_2H_2-Zersetzung neben Ammoniumazid darüber hinaus Ammoniak und Stickstoff (Produkte der N_2H_2-Spaltung (s. oben)).

Als Lewis-Base kann sich *trans*-Diimin unter Betätigung der freien N-Elektronenpaare mit Metallatomen geeigneter Komplexfragmente L_nM zu **Diimin-Komplexen** $L_nM{\leftarrow}HN{=}NH$ mit L_nM z. B. $(Ph_3P)_2(CO)BrOs$ bzw. $L_nM{\leftarrow}HN{=}NH{\rightarrow}ML_n$ mit L_nM z. B. $(Pr_3P)LFe$ (L = vierzähniger Schwefelligand $SC_6H_4SC_2H_4SC_6H_4S$). Letzterer *tiefblaue* Komplex bildet sich u. a. aus $(Pr_3P)LFe$ in Tetrahydrofuran/Methanol und Diazen, welches als Gas (durch Thermolyse von $TosN_2H_3$) in die Lösung geleitet oder in der Lösung erzeugt wird (aus $K^+{}^-O_2C{-}N{=}N{-}CO_2^-K^+$/Essigsäure). Damit ließ sich das N_2H_2-Intermediat erstmals direkt sichtbar machen.

Redox-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft von Diimin ist dessen Wirkung als Reduktionsmittel (Hydrierungsmittel). So überträgt festes Diimin seinen Wasserstoff bereits bei $-180\,^\circ C$ auf

sich selbst (vgl. (4)) und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (− 196 °C) auf molekularen Sauerstoff (Bildung von H_2O_2) sowie auf Tetrachlormethan (Bildung von $HCCl_3$ sowie H_2CCl_2 und HCl). Schwefelsäure wird von gasförmigem Diimin bei − 100 °C zu SO_2, Phosphorpentaoxid zu P_4 reduziert. Mit Siliciumdioxid reagiert N_2H_2 demgegenüber nicht, sodass verdünnt-gasförmiges Diimin bedenkenlos durch Glasröhren geleitet werden kann.

In der präparativen Chemie sind *Hydrierungen von Mehrfachbindungen* (z. B. >C=C<, —C≡C—, —N=N—, >C=N—) mit intermediär in Lösung erzeugtem Diimin von großer Bedeutung, da sie – nach bisheriger Lehrmeinung – gemäß



unter synchroner Übertragung von zwei *cis*-ständig angeordneten Wasserstoffatomen auf das Mehrfachbindungssystem erfolgen („*unkatalysierte stereospezifische Olefin-cis-Hydrierung*“). Selbst sehr schwache Einfachbindungen werden demgegenüber von Diimin in Lösung im allgemeinen nicht angegriffen. Wegen der relativ kleinen Aktivierungsenergie für die Olefinhydrierung (6) beeinflussen selbst geringfügige elektronische oder sterische Änderungen im Olefinbereich die Hydrierungsgeschwindigkeit beachtlich, sodass Hydrierungen mit Diimin in hohem Maße substratspezifisch sind. Da nach (6) die Bildung der (mehr den Produkten gleichenden) Hydrierungsübergangsstufe mit einer sterisch ungünstigen Annäherung der Olefinsubstituenten verbunden ist, wirkt sich eine Zunahme der Größe dieser Substituenten stark reaktionshemmend aus.

Thermische Hydrierungen des Typus (6) verlaufen unter Erhalt der Orbitalsymmetrie (S. 402) und sind deshalb erlaubt. Allerdings erfordert die stereospezifische *cis*-Hydrierung das Vorliegen von *cis*-Diimin, das sich aus intermediär gebildetem *trans*-Diimin erst durch vorangehende Umlagerung bilden muss, falls es nicht gleich primär im Zuge der N_2H_2-Freisetzung entsteht. Tatsächlich beobachtet man eine sehr unterschiedliche Wirksamkeit des aus unterschiedlichen Quellen erzeugten Diimins. So lassen sich Olefine bei 35 °C mit N_2H_2 aus Sulfonsäurehydraziden $N_2H_3SO_2R$ schlecht hydrieren, falls R = o-Nitrobenzol, aber gut, falls R = Triisopropylbenzol. Die Hydrierungsausbeuten mit gemäß (2) erzeugtem N_2H_2 nehmen mit sinkenden Temperaturen (120–50 °C) drastisch bis auf 0 % zugunsten der N_2H_2-Disproportionierung ab. Gemäß (3) erzeugtes N_2H_2 vermag demgegenüber selbst bei − 78 °C Alkene zu hydrieren.

Im Gegensatz zu den thermischen erfolgen die *photochemischen Hydrierungen* von Mehrfachbindungssystemen auf radikalischem Wege: Start: $N_2H_2 + h\nu$ ($\lambda = 310$ bis 405 nm) → $N_2H + H$; Kette: $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$; $C_2H_5 + N_2H_2 \rightarrow C_2H_6 + N_2H$; $N_2H \rightarrow N_2 + H$. In entsprechender Weise läuft die photochemische Eigenzersetzung von gasförmigem N_2H_2 im Zuge eines Radikalkettenprozesses ab: $H + N_2H_2 \rightarrow H_2 + N_2H$; $N_2H \rightarrow N_2 + H$. Möglicherweise erfolgt der photochemische N_2H_2-Zerfall aber teilweise auch durch intramolekulare, synchrone H_2-Eliminierung (letzterer Prozess ist nur ausgehend vom photochemisch, nicht dagegen vom thermisch angeregten N_2H_2 orbitalsymmetrieerlaubt).

1.2.7 Triazan N_3H_5, Tetrazan N_4H_6 und Triazen N_3H_3[2,7]

Von den höheren Homologen N_nH_{n+2} des Hydrazins N_2H_4, die offensichtlich alle bezüglich der Spaltungsreaktion

$$—NH—NH—NH_2 \rightarrow —N=NH + NH_3$$

sowohl thermodynamisch wie kinetisch instabil und daher schwer zugänglich sind, konnten bisher nur Triazan ($n = 3$) und Tetrazan ($n = 4$) nachgewiesen werden. Beide Verbindungen lassen sich formal durch Oxidation nach dem Schema

$$—NH_2 + H_2N— \xrightarrow[-H_2O]{+O} —NH—NH—$$

aus Hydrazin und Ammoniak bzw. aus 2 Molekülen Hydrazin synthetisieren.

Zur Darstellung des **Triazans** N_3H_5 setzt man in Analogie zur Raschig'schen Hydrazinsynthese Hydrazin mit Chloramin (= Ammoniak + Hypochlorit) in Ether um:

$$N_2H_4 + NH_2Cl \rightarrow N_3H_5 \cdot HCl\,.$$

Das gebildete „*Triazanium*"-chlorid $N_3H_5 \cdot HCl = [N_3H_6]Cl$ zersetzt sich aber augenblicklich, wobei wahrscheinlich zunächst Ammoniumchlorid NH_4Cl und – seinerseits weiter zerfallendes – Diimin N_2H_2 (vgl. S. 689) entstehen. Etwas stabiler ist Triazanium-sulfat $N_3H_5 \cdot H_2SO_4 = [N_3H_7]SO_4$, das aus Hydrazin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure NH_2OSO_3H (S. 742) analog vorstehender Summengleichung (OSO_3H anstelle von Cl) in Wasser gewonnen werden kann. Aus dem Salz konnte die zugrundeliegende Base Triazan noch nicht unzersetzt in Freiheit gesetzt werden. Man findet nur dessen Thermolyseprodukte Diimin (s. unten) und Ammoniak: $H_2N{-}NH{-}NH_2 \rightarrow HN{=}NH + NH_3$.

Das **Tetrazan** N_4H_6 entsteht auf dem Wege über „*Hydrazyl*"-Radikale N_2H_3 ($\rightarrow (N_2H_3)_2$) durch Oxidation von Hydrazin, z. B. mit Fe^{3+} oder – besonders glatt – mit OH-Radikalen in wässerigem Milieu:

$$N_2H_4 + Fe^{3+} \rightarrow N_2H_3 + Fe^{2+} + H^+, \qquad N_2H_4 + OH \rightarrow N_2H_3 + H_2O\,.$$

Die Stickstoffwasserstoffverbindung N_4H_6, die bisher noch nicht isoliert werden konnte, zerfällt bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von $^1/_{1000}$ s (alkalisches Milieu) bis $^1/_{10}$ s (stark alkalisches Milieu) gemäß

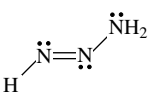
$$H_2N{-}NH{-}NH{-}NH_2 \rightarrow H_2N{-}N{=}NH + NH_3$$

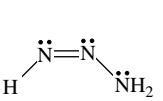
in Triazen und Ammoniak (das Tetrazanderivat $(CF_3)_2N{-}N(CF_3){-}N(CF_3){-}N(CF_3)_2$ lässt sich isolieren). Da Triazen seinerseits in Ammoniak und Stickstoff übergeht (s. unten), zersetzt sich Tetrazan mithin insgesamt nach $N_4H_6 \rightarrow 2\,NH_3 + N_2$.

Das bisher nur wenig untersuchte **Triazen** N_3H_3 entsteht als Zwischenprodukt der thermischen Tetrazanzersetzung bei tiefen Temperaturen ($N_4H_6 \rightarrow NH_3 + N_3H_3$, s. oben). Die noch nicht in Reinsubstanz isolierte Stickstoffverbindung disproportioniert gemäß: $N_3H_3 \rightarrow NH_3 + N_2$ in Ammoniak und Stickstoff. Die Zerfallshalbwertszeit beträgt bei Raumtemperatur in Wasser als Thermolysemedium etwa $^1/_{100}$ s (saures Milieu) bis 100 s (schwach alkalisches Milieu).

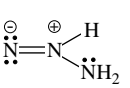
N_3H_3 liegt nach Berechnungen als „*trans-Triazen*" vor (s. unten; planares HN_3-Gerüst, schwach pyramidalisierter Aminstickstoff $—NH_2$; N=N-/N—N-Abstände 1.27/1.36 Å, NNN-Winkel 112°; ΔH_f ca. + 240 kJ/mol); es ist thermodynamisch um einige kJ/mol energieärmer ist als das *konfigurationsisomere* „*cis-Triazen*". Deutlich energiereicher sind alle *Konstitutionsisomeren* des Triazens, nämlich das mit Ozon O_3 isoelektronische *kettenförmige Triimin* $(NH)_3$ („*catena*-Triimin" oder kurz *Triimin;* planar, NN-Abstände 1.29 Å, NNN-Winkel 116.7°) um ca. 65 kJ/mol, das als Aminoderivat von *iso*-Diazen aufzufassende „*iso-Triazen*" (planares NNHN-Gerüst, sp^3-hybridisierter Aminstickstoff $—NH_2$; N=N-/N—N-Abstände 1.21/1.49 Å, NNN-Winkel 127°) um ca. 130 kJ/mol sowie das mit Cyclopropan $(CH_2)_3$ isoelektronische *ringförmige Triimin* $(NH)_3$ („*cyclo*-Triimin", „*cyclo-Triazan*", „*Triazirin*"; NN-Abstand 1.47 Å) um ca. 175 kJ/mol (von *trans*-und *cis*-Triazen sowie *cyclo*-Triazan sind isolierbare organische Derivate bekannt).

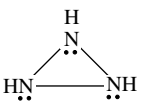
In nachfolgender Reihe sind die N_3H_3-Isomere nach steigendem Energiegehalt geordnet:


trans-Triazen


cis-Triazen


Triimin


iso-Triazen


cyclo-Triazan

Ersichtlicherweise ist sowohl für O_3 (S. 506) wie für isoelektronisches $(NH)_3$ die offenkettige Form stabiler als die cyclische (die Ringspannung von *cyclo*-Triazan beträgt ca. 125 kJ/mol). Allerdings ist die exotherme Umwandlung von *cyclo*- in *catena*-Triimin stark gehemmt (Aktivierungsbarriere ca. 160 kJ/mol), was die nachgewiesene Existenz von *cyclo*-Triazan in Ag^+-haltigen Zeolithen (S. 971) erklärt. Auch die (Symmetrie-verbotene) Isomerisierung von *iso*-Triazen in *trans*-Triazen durch 1,1-Wasserstoffverschiebung ist gehemmt (E_a ca. 175 kJ/mol), doch erfolgt hier eine 2,3-Wasserstoffverschiebung unter Bildung von N_2 und NH_3 vergleichsweise leicht (E_a ca. 45 kJ/mol).

Die Zersetzung von *trans*-Triazen erfolgt wohl über *cis*-Triazen, das aus *trans*-Triazen durch Konfigurationsisomerisierung entsteht (Inversion am Azenstickstoff) und das unter (Symmetrie-erlaubter) 1,3-Wasserstoffverschiebung in N_2 und NH_3 zerfällt (die H-Tautomerie ist durch Studien an Derivaten $RN{=}N{—}NHR \leftrightarrows RHN{—}N{=}NR$ belegt). Die vergleichsweise große Halbwertszeit des *trans*-Triazenzerfalls im alkalischen Milieu spricht dabei für eine gewisse kinetische Stabilität des Triazenid-Anions $HN{\cdots}N{\cdots}NH^-$ (vgl. S. 681), die kleine Halbwertszeit im sauren Medium für eine Labilität des Triazenium-Kations $HN{=}N{—}NH_3^+$ ($\rightarrow H^+ + N{\equiv}N + NH_3$ ohne Molekülisomerisierung).

1.2.8 Tetrazen N_4H_4[2,7]

Darstellung. Freies „*Tetrazen*“ N_4H_4 lässt sich durch Verdrängung des Stickstoffwasserstoffs aus Tetrazeniumsalzen $N_4H_5^+X^-$ mit Basen wie Ammoniak gewinnen. Die Tetrazeniumsalze erhält man hierbei durch säurekatalytisierte Dimerisierung von Diimin in kleinen Ausbeuten: $2\,N_2H_2 + H^+ \rightarrow N_4H_5^+$ (s. weiter oben). Zur Darstellung von Tetrazen in präparativer Menge protolysiert man aber vorteilhafter das Trimethylsilylderivat $N_4(SiMe_3)_4$ (Austausch von $SiMe_3$ gegen H) mittels Trifluoressigsäure $F_3C{-}COOH$ in Methylenchlorid bei $-78\,^\circ C$:

$$(Me_3Si)_2N{-}N{=}N{-}N(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-\,4\,F_3C{-}COOSiMe_3]{+\,4\,F_3C{-}COOH} H_2N{-}N{=}N{-}NH_2\,.$$

Hierbei fällt N_4H_4 als farblose Festsubstanz aus dem Reaktionsmedium aus und kann durch Umsublimieren bei $-20\,^\circ C$ gereinigt werden. $N_4(SiMe_3)_4$ entsteht dabei auf dem Wege: $2\,H_2N{-}NH_2 \rightarrow 2(Me_3Si)_2N{-}NH(SiMe_3) \rightarrow 2\,Me_3Si{-}N{=}N{-}SiMe_3 \rightarrow (Me_3Si)_2N{-}N{=}N{-}N(SiMe_3)_2$ (letztere Reaktion erfolgt in Anwesenheit von SiF_4).

Physikalische Eigenschaften. Reines Tetrazen kristallisiert monoklin in *farblosen* Nadeln, die sich bei ca. $0\,^\circ C$ – gelegentlich explosionsartig – zersetzen (s. unten). Der Stickstoffwasserstoff, der unterhalb von $-30\,^\circ C$ praktisch unbegrenzt haltbar ist, löst sich sehr gut in Methanol, schlechter in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran oder Trimethylamin, sehr schlecht in Ether oder Pentan. Seine Dichte ($1.40\ g/cm^3$) ist vergleichsweise hoch (z. B. N_2H_4: $1.00\ g/cm^3$ bei $25\,^\circ C$); sie entspricht etwa der des mit Tetrazen isomeren Ammoniumazids $NH_4^+N_3^-$ ($1.325\ g/cm^3$).

Strukturen. Für N_4H_4 sind sehr viele Isomere formulierbar, die sich wie die N_3H_3-Isomeren durch Insertion einer NH-Gruppe in eine der NH- bzw. NN-Bindungen von N_3H_3 ableiten, nämlich Isomere mit *unverzweigter Kette* (*trans*- und *cis*-$HN{=}N{-}NH{-}NH_2$, *trans*- und *cis*-$H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$, $N{=}NH{-}NH{-}NH_2$), mit *verzweigter Kette* ($N{=}N(NH_2)_2$, mit *Ringen* (*cyclo*-$N_3H_2(NH_2)$, *cyclo*-N_4H_4), mit *gespaltener Kette* ($NH_4^+N{=}N{=}N^-$). Energetisch am stabilsten ist *trans*-2-Tretrazen (man kennt organische Derivate von $HN{=}N{-}NH{-}NH_2$, $H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$ und NH_4N_3; deprotoniertes *iso*-Tetrazen $N{=}N(NH_2)_2$ liegt dem Komplex $(Cl_5W^{VI})_2N_4^{2-}$ zugrunde). Das nach obiger Methode gewonnene Tetrazen besitzt – laut Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Stoffs – die Konstitution $H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$ und ist *trans*-konfiguriert (C_i-Symmetrie) (vgl. Fig. 167a; planares N_4-Atomgerüst; N—N-/N=N-Abstände = 1.429/1.205 Å, NNN-Winkel = 108.6°). Die beiden äußeren N-Atome der Tetrazenkette sind nicht planar koordiniert. Sie bilden zusammen mit den beiden H-Atomen sowie einem mittelständigen N-Atom eine trigonale Pyramide (Aminostickstoffe an der Spitze); der HNH-Winkel beträgt 109.8°. Die beiden NH_2-Gruppen sind um 180° gegeneinander verdreht, wobei die Halbierenden der HNH-Winkel nahezu orthogonal zur N_4-Molekülebene stehen (vgl. Newman-Projektion, Fig. 154b).

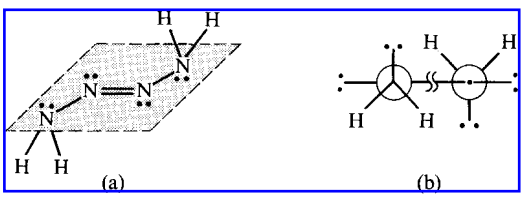
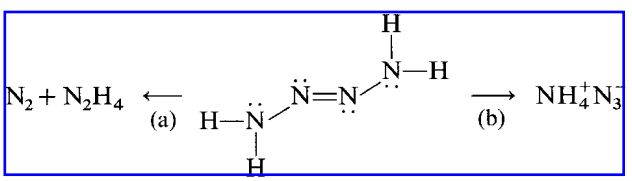


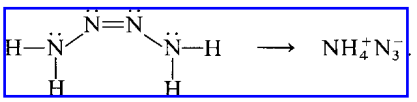
Fig. 167 Struktur von *trans*-2-Tetrazen.
(a) Perspektivische Ansicht,
(b) Newman-Projektion.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Festes *trans*-2-Tetrazen zersetzt sich bei ca. $0\,^\circ C$ schlagartig in gasförmigen Stickstoff sowie eine flüssige, aus N_2H_4 und NH_4N_3 bestehende Phase, aus der nach kurzer Zeit Ammoniumazid-Kristalle wachsen. Etwas beständiger ist gasförmiges Tetrazen bei niedrigen Drücken (aus der Gasphase scheidet sich im Laufe der Zeit Hydraziniumazid $N_2H_5N_3$ ab). Gelöstes Tetrazen zerfällt langsam bereits ab $-20\,^\circ C$. Die Zersetzung läuft insgesamt nach folgenden Summengleichungen unter Disproportionierung in die Oxidationsstufen N_2 und N_2H_4 (a) bzw. NH_3 und N_3H (b) ab:



Reines, festes Tetrazen thermolysiert hierbei zu 70% nach (a) und zu 30% nach (b) (Methanollösung: 40% (a) und 60% (b); Methylenchloridlösung: 7% (a), 93% (b)). Der Zerfall (a) ist basen-, der Zerfall (b) säurekatalysiert (Näheres s. unten).

Instabiler als *trans*- ist *cis*-2-Tetrazen, das als bisher nicht isoliertes Zwischenprodukt der Protolyse eines (cyclischen) Silylderivats bei $-78\,^{\circ}C$ in Methylenchlorid mit Trifluoressigsäure entsteht und welches bereits bei $-78\,^{\circ}C$ sehr rasch und ausschließlich in Ammoniumazid übergeht:



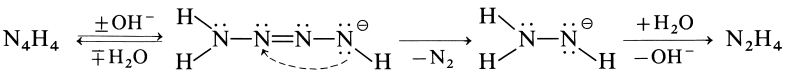
Säure-Base-Verhalten. *Trans*-2-Tetrazen ist schwächer basisch als Hydrazin (welches seinerseits schwächer basisch als Ammoniak ist, S. 666). Es bildet mit starken Säuren HX wie etwa Schwefelsäure bei tiefen Temperaturen Salze $N_4H_5^+X^-$, die oberhalb ca. $-20\,^{\circ}C$ in Ammoniumsalze und Stickstoffwasserstoffsäure zerfallen:

$$N_4H_5^+X^- \rightarrow NH_4^+X^- + HN_3$$

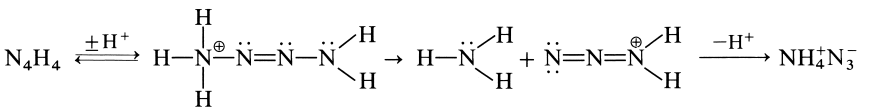
und aus welchen sich Tetrazen durch Einwirkung der Base Ammoniak wieder in Freiheit setzen lässt ($N_4H_5^+ + NH_3 \rightarrow N_4H_4 + NH_4^+$).

Gegenüber den stark basischen Lithiumorganylen LiR wirkt Tetrazen als Säure ($>N{-}H + LiR \rightarrow >N{-}Li + HR$) und setzt sich mit diesen in inerten Lösungsmitteln auf dem Wege über LiN_4H_3, $Li_2N_4H_2$, Li_3N_4H zu einem unlöslichen, leicht zersetzlichen Nitrid (Li_4N_4?) um, welches bei Behandlung mit Trimethylchlorsilan Me_3SiCl in das oben erwähnte Silylderivat $N_4(SiMe_3)_4$ übergeht.

Der auslösende Schritt des basenkatalysierten Zerfalls von *trans*-2-Tetrazen besteht wahrscheinlich ebenfalls in einer Deprotonierung von N_4H_4, wobei sich das gebildete Tetrazenid-Ion $N_4H_3^-$ dann gemäß



unter H-Umlagerung, N_2-Abspaltung und $N_2H_3^-$-Reprotonierung weiter zersetzt. In analoger Weise dürfte der säurekatalysierte N_4H_4-Zerfall durch eine Protonierung eingeleitet werden, wobei das entstandene Tetrazenium-Ion $N_4H_5^+$ dann gemäß



in Ammoniak und protonierte Stickstoffwasserstoffsäure aufspaltet.

Redox-Verhalten. *Trans*-2-Tetrazen wirkt stark reduzierend und wird mithin leicht zu Stickstoff oxidiert ($N_4H_4 \rightarrow 2N_2 + 4H^+ + 4\ominus$). Als Oxidationsmittel wirkt z. B. elementares Halogen.

1.3 Halogenverbindungen des Stickstoffs[2, 28]

1.3.1 Überblick

Der Stickstoff bildet **Halogenide** der Zusammensetzung $\mathbf{NX_3}$, $\mathbf{N_2X_4}$, $\mathbf{N_2X_2}$ und $\mathbf{N_3X}$ (Tab. 76). Sie leiten sich vom Ammoniak, vom Hydrazin, vom Diimin und von der Stickstoffwasserstoffsäure durch *vollständigen* Ersatz der Wasserstoffatome durch Halogenatome ab. Im Falle

[28] **Literatur.** X. L. Armesto, M. Cank, M. V. Garcia, J. A. Santabello: „*Aqueous Chemistry of N-halo-compounds*", Chem. Soc. Rev. **27** (1988) 453–460; C. B. Colburn: „*Fluorides of Nitrogen*", Endeavour **24** (1965) 138–142, „*Nitrogen Fluorides and their Inorganic Derivatives*", Adv. Fluorine Chem. **3** (1963) 92–116; J. K. Ruff: „*Derivatives of the Nitrogen Fluorides*", Chem. Rev. **67** (1967) 665–680; R. Schmutzler: „*Stickstoff-oxidfluoride*", Angew. Chem. **80** (1968) 466–481; Int. Ed. **7** (1968) 440; J. Jander: „*Recent Chemistry and Structure Investigation of Nitrogen Triiodide, Tribromide and Trichloride, and Related Compounds*", Adv. Inorg. Radiochem. **19** (1976) 1–63; D. Naumann: „*Fluor and Fluorverbindungen*", Steinkopff, Darmstadt (1980) 60–64; „*Reaktionen der Halogenazide*", Angew. Chemie **79** (1967) 253–259; Int. Ed. **6** (1967) 240; K. Dehnicke: „*Die Chemie des Iodazids*", Angew. Chem. **91** (1979), 527–534; Int. Ed. **18** (1979) 507; „*The Chemistry of the Halogen Azides*", Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 169–200; H. Emeléus, J. M. Shreeve, R. D. Verma: „*The Nitrogen Fluorides and some Related Compounds*", Adv. Inorg. Chem. **32** (1988) 2–53.

Tab. 76 Stickstoffhalogenide.[a)]

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
NH_2X Halogenamine	**NH_2F** (1988, Minkwitz) *Farbloses* Gas Smp. ca. $-100\,^\circ C$, Zers.	**NH_2Cl** (1923)[b)] *Farbl.* Gas/20 mbar) Smp. ca. $-70\,^\circ C$[c)] Zers. $> -110\,^\circ C$	**NH_2Br** *Rotviolette* Subst. sehr zersetzlich	**NH_2I** (1962, Jander) *Schwarze* Subst. Zers. $> -90\,^\circ C$
NHX_2 Dihalogenamine	**NHF_2** (1931, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. $-116.4\,^\circ C$ Sdp. $-23.6\,^\circ C$ $\Delta H_f = -67$ kJ/mol	**$NHCl_2$** (1929, Chapin) *Gelbes* Gas (nicht unzersetzt kondensierbar)	**$NHBr_2$** (1958, Jander) *Orange*farb. Subst. (mit NH_2Br verunreinigt)	**NHI_2(?)** (1962, Jander) *Schwarze* Subst. Zers. $> -60\,^\circ C$
NX_3 Trihalogenamine bzw. **Stickstofftrihalogenide**	**NF_3**[a)] (1928, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. $-206.8\,^\circ C$ Sdp. $-129.0\,^\circ C$ $\Delta H_f = -125$ kJ/mol	**NCl_3**[a)] (1811, Dulong) *Gelbes* Öl Smp. $-40\,^\circ C$ Sdp. $+71\,^\circ C$ $\Delta H_f = +229$ kJ/mol	**NBr_3**[a)] (1975, Jander) *Tiefrote* Krist. $> -100\,^\circ C$ Explosion	**NI_3** (1990, Klapötke)[d)] *Tiefrote* Subst. Zers. $> -78\,^\circ C$ $\Delta H_f(g) \approx +290$ kJ/mol
N_2X_4 Distickstofftetrahalogenide	**N_2F_4** (1957, Colburn) *Farbloses* Gas Smp. $-164.5\,^\circ C$ Sdp. $-73\,^\circ C$ $\Delta H_f = -7.1$ kJ/mol	**N_2Cl_4** (Reaktionszwischenprodukt)	–	–
N_2X_2 Distickstoffdihalogenide	***trans*/*cis*-N_2F_2** (1942, Haller) *Farbl.* Gas Smp. $-172/-195\,^\circ C$ Sdp. $-111.4/-105.7\,^\circ C$ ΔH_f 82.1/+69.5 kJ/mol	**N_2Cl_2** (Reaktionszwischenprodukt)	–	–
N_3X Halogenazide	**N_3F** (1942, Haller) *Grüngelbes* Gas Smp. $-154\,^\circ C$ Sdp. $-82\,^\circ C$ $\Delta H_f = +344$ kJ/mol	**N_3Cl** (1908, Raschig) *Farbloses* Gas Smp. ca. $-100\,^\circ C$ Sdp. ca. $-15\,^\circ C$ $\Delta H_f = +389$ kJ/mol	**N_3Br** (1925, Spencer) *Orangerote* Flüssigk. Smp. $-45\,^\circ C$ explosiv $\Delta H_f = +427$ kJ/mol	**N_3I** (1900, Hantzsch) *Farblose* Subst. Sblp. $\sim 20\,^\circ C$ explosiv $\Delta H_f = +434$ kJ/mol

a) Es existieren auch gemischte Halogenide wie NF_2Cl (*farbloses* Gas vom Smp. $\sim -190\,^\circ C$ und Sdp. $-67\,^\circ C$), NF_2Br (*farbloses* Gas vom Sdp. $-36\,^\circ C$), $NFCl_2$ (*farbloses* Gas vom Sdp. $-3\,^\circ C$), NBr_2I (*rotbraune* Festsubstanz, Zers. $-20\,^\circ C$). **b)** Marckwand, Wille. **c)** $\Delta H_f = 390$ kJ. Der Smp. bezieht sich auf mit NH_3 und NH_4Cl verunreinigtes, 97%iges NH_2Cl. **d)** Länger bekannt ist das Ammoniakat **$NI_3 \cdot NH_3$** (1813, Courtois; *schwarze* Krist., explosiv).

von Ammoniak existieren darüber hinaus *teilhalogenierte* Derivate **NH_2X** und **NHX_2** (Tab. 76). Halogenide NX_5 mit Stickstoff der Oxidationsstufe + 5 (vgl. Phosphorpentahalogenide, Salpetersäure) sind in Form von Ionen **NX_4^+** mit X = F, Cl bekannt (Gegenionen AsF_6^- , SbF_6^-).

Nachfolgend werden zunächst die *Halogenderivate des Ammoniaks* („*Halogenamine*“), dann die des *Hydrazins* und *Diimins* („*Halogenhydrazine*“, „*-diimine*“) und schließlich die der *Stickstoffwasserstoffsäuren* („*Halogenazide*“) behandelt. Die **Halogenidoxide** des Stickstoffs vom Typus **NOX** („*Nitrosylhalogenide*“, isoliert mit X = F, Cl, Br; Konstitution: O═N—X) sowie **NO_2X** („*Nitrylhalogenide*“, isoliert mit X = F, Cl, Br; Konstitution: O_2N—X) werden als Derivate der Salpetrigen bzw. Salpetersäure NO(OH) und NO_2(OH) (Ersatz von OH durch X) bei diesen Säuren besprochen (S. 726 und 734), die Verbindungen **NOX_3** („*Nitrosyltrihalogenide*“, isoliert mit X = F, (Cl); Konstitution O←NX_3) auf S. 697. Bezüglich der Verbindungen **NO_3X** („*Halogennitrate*“, isoliert mit X = F, Cl, Br, I), in welchen das Halogen nicht an N, sondern an O gebunden vorliegt (Konstitution: O_2N—O—X) vgl. S. 458.

1.3.2 Halogenderivate des Ammoniaks

Überblick

Die **Darstellung** der Halogenamine $NH_{3-n}X_n$ (X = F, Cl, Br, I; $n = 1, 2, 3$) erfolgt in der Regel durch *Halogenierung von Ammoniak* ($NH_3 + nX_2 \rightarrow NH_{3-n}X_n + nHX$), wobei gebildeter Halogenwasserstoff in Form von Ammoniumhalogenid gebunden wird ($NH_3 + HX \rightarrow NH_4^+X^-$). Man halogeniert auch *Aminderivate* $R_{3-n}NH_n$ und spaltet nachträglich aus gebildetem $R_{3-n}NX_n$ die Reste R (z. B. Acyl Ac, Trimethylsilyl $(CH_3)_3Si$) durch Hydrolyse ($\rightarrow NH_{3-n}X_n$) oder Halogenierung ($\rightarrow NX_3$) ab. Des weiteren nutzt man *andere Halogenierungsmittel* wie z. B. *Hypochlorige Säure* HOCl oder *Chloramin* NH_2Cl.

Strukturen. Die *gasförmigen* Halogenamine NH_2X (C_s-Symmetrie), NHX_2 (C_s) und NX_3 (C_{3v}) sind wie NH_3 (C_{3v}) *pyramidal* gebaut mit Stickstoff an der Pyramidenspitze. Wie aus Tab. 77 hervorgeht, verringert sich der NF-Abstand (polare NF-Bindung) – wohl als Folge zunehmender positiver Ladungsanteile am Stickstoff, d. h. wachsender elektrostatischer Anziehung von N und F – in Richtung NH_2X, NHX_2, NX_3, während der NCl-Abstand (unpolare NCl-Bindung) praktisch gleich bleibt. Auch sind die HNX-Winkel aus den auf S. 318 besprochen Gründen kleiner als die HNH- und XNX-Winkel in NH_3, NH_2X, NHX_2, NX_3 (vgl. die anologen Verhältnisse bei H_2O, HOF, OF_2). In *kondensierter Phase* bilden die Fluor-, Chlor- und wohl auch Bromamine Molekülgitter, die Iodamine Assoziate (nachgewiesen im Falle von NI_3, das polymer über N—I—N-Brücken vorliegt; tetraedrische N-, lineare I-Atome).

Tab. 77 Bisher bekannte Strukturdaten gasförmiger Halogenamine (pyramidal; NH-Abstand/HNH-Winkel in NH_3 = 1.014 Å/107.3°).

	d NH/NF [Å]	∢ HNH/HNF/FNF [°]	*d* NH/NCl [Å]	∢ HNH/HNCl/ClNCl [°]
NH_2X	1.023/−1.433	103.3/101.1/–	1.019/1.748	106.4/103.5/–
NHX_2	1.026/1.400	– /102.9/99.8	?	?
NX_3	– /1.371	– / – /102.4	– /1.76	– / – /107

Eigenschaften. Bzgl. einiger Kenndaten der Halogenamine vgl. Tab. 76. Die Halogenamine NH_2X und insbesondere NHX_2 sind als Folge des induktiven (elektronenziehenden) Effekts der Halogene *stärkere Säuren* und *schwächere Basen* als Ammoniak. Mit nucleophilen Reaktionspartnern Nu^- setzen sich die Halogenamine $NH_{3-n}X_n$ (X insbesondere F, aber auch Cl und möglicherweise Br) unter *assoziativer nucleophiler Substitution* von Halogenid am N-Atom um:

$$Nu\!:^- + \rangle N{-}X \xrightarrow{\textit{elektrophile Aminierung}} Nu{-}N\langle + X^-$$

Hierbei findet formal eine Übertragung einer *positiven Aminogruppe* $\rangle N^+$ auf den Reaktionspartner Nu^- statt. Man bezeichnet diese Umsetzungen daher auch als **elektrophile Aminierungen** und die Aminodonatoren wie z. B. NH_2F, NH_2Cl, NH_2OSO_3H (s. dort) als *elektrophile Aminierungsmittel*. Da Stickstoff in den Halogenaminen ein weiches Lewis-saures Substitutionszentrum darstellt, substituieren Nucleophile wachsender Härte Halogenid gemäß folgender Reihe abnehmend rasch:

$$\textit{Nucleophilie}\colon\ RS^- > R_3P > S_2O_3^{2-} > I^- > H_2NO^- > N_2H_4 > NH_2OH > NH_3 > OH^-.$$

Hinsichtlich eines Nucleophils Nu^- vermögen Halogenamine $NH_{3-n}X_n$ (X = Cl, Br, I, aber nicht F) bzw. deren Protonenaddukte auch als Donatoren *positiven Halogens* X^+ zu wirken. Derartige **Halogenierungen** verlaufen im Zuge *assoziativer nucleophiler Substitution* der Amidgruppe am Halogen:

$$Nu\!: + X{-}N\langle \xrightarrow{\textit{Halogenierung}} Nu{-}X + \!:N\langle$$

Schließlich lassen sich in wasserstoffhaltigen Halogenaminen die positivierten H-Atome durch elektrophile Reaktionspartner El^+ ersetzen, was einer **Amidierung** von El^+, d. h. einer Übertragung von $\rangle N^-$ auf El^+ entspricht:

$$El^+ + H{-}N\langle \xrightarrow{\textit{Amidierung}} El{-}N\langle + H^+$$

Verwendung finden NH_2Cl (S. 699) und NF_3 (S. 697).

Fluoramine

Monofluoramin NH_2F (Tab. 76) lässt sich durch „Verdampfen“ des Addukts $NH_2F \cdot 2HF = NH_3F^+HF_2^-$ im ziehenden („dynamischen“) Hochvakuum gewinnen und nach Durchleiten des Reaktionsgases durch aktiviertes, gepulvertes KF (Absorption von HF nach $KF + HF \rightarrow K^+HF_2^-$; vgl. S. 450) bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($-196\,^\circ C$) ausfrieren. Das Addukt $NH_3F^+HF_2^-$ ist seinerseits durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Fluorcarbaminsäureester, der durch Fluorierung von Carbaminsäureester zugänglich ist, gewinnbar:

$$RO{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow[-HF]{F_2/N_2} RO{-}CO{-}NHF \xrightarrow[\text{u.a.}]{(HF)} NH_3F^+HF_2^- \xrightarrow[+2KF,\ -2KHF_2]{\Delta} NH_2F.$$

Das extrem thermolabile Fluoramin (pyramidaler Bau; Tab. 77) fällt als *farblose* Festsubstanz aus, die bei ca. $-100\,^\circ C$ unter vollständiger *Zersetzung* nach

$$3NH_2F \rightarrow NH_4F + 2HF + N_2$$

schmilzt (bezüglich des Zerfallsweges vgl. die analoge Zersetzung von NH_2Cl, unten). NH_2F wirkt als starkes *Aminierungsmittel*. Z. B. entsteht beim Durchleiten von NH_2F durch gekörntes $CaCl_2$ Chloramin ($NH_2F + Cl^- \rightarrow NH_2Cl + F^-$). Als schwache *Base* bildet NH_2F mit starken Säuren HX Salze $NH_3F^+X^-$ mit dem **Fluorammonium-Ion NH_3F^+** (X^- z. B. HF_2^-, SO_4H^-, SO_3F^-, SO_3Cl^-, ClO_4^-; X^- darf keine nucleophilen Eigenschaften besitzen, da sonst Fluorid in NH_2F durch X^- substituiert wird).

Difluoramin NHF_2 (Tab. 76) entsteht neben anderen Stickstofffluoriden (NH_2F, NF_3, N_2F_4, N_2F_2) bei der Elektrolyse von geschmolzenem $NH_4^+HF_2^-$. Das bei Raumtemperatur haltbare, explosive Difluoramin erzeugt man aber mit Vorteil durch Spaltung von *Tetrafluorhydrazin* (S. 703) mit Thiophenol bei $50\,^\circ C$ ($N_2F_4 + 2C_6H_5SH \rightarrow 2NHF_2 + C_6H_5SSC_6H_5$; 40 %ige Ausbeute) oder durch Hydrolyse von *N,N-Difluorharnstoff* (100 %ige Ausbeute). Letzterer ist seinerseits durch Fluorierung wässeriger Harnstofflösungen zugänglich (70 %ige Ausbeute):

$$H_2N{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow[-2HF]{+F_2/N_2} H_2N{-}CO{-}NF_2 \xrightarrow[+H_3O^+]{(\text{konz. } H_2SO_4)} NHF_2 + NH_4^+ + CO_2\,.$$

Farbloses NHF_2 (pyramidaler Bau; Tab. 77) zersetzt sich *thermisch* (in Anwesenheit von KF als HF-Fänger) gemäß:

$$2NHF_2 \xrightarrow{(KF)} 2HF + N_2F_2$$

in Difluordiimin (S. 703). Hierbei wirkt NHF_2 als Aminierungsmittel hinsichtlich NHF_2 (*nucleophile Substitution* von N-gebundenem Fluorid durch NF_2^- unter Hilfestellung von Fluorid als H-Akzeptor: $F_2N^- + NHF_2 \rightarrow F_2N{-}NHF + F^-$; $F_2N{-}NHF \rightarrow FN{=}NF + HF$). Eine elektrophile Aminierung (nucleophile Substitution) liegt wohl auch der Reduktion von NHF_2 mit *Iodwasserstoff* zu NH_3 zugrunde ($NHF_2 + 2I^- \rightarrow NHI_2 + 2F^-$; $NHI_2 + 2HI \rightarrow NH_3 + 2I_2$). Die überaus *schwache Base* NHF_2 vermag mit starken Brönsted- und Lewis-Säuren Addukte zu bilden, z. B. das **Difluorammonium-Ion $NH_2F_2^+$** oder das **Addukt $Cl_3B{\leftarrow}NHF_2$** (der bei $-80\,^\circ C$ gewinnbare Komplex zerfällt bei höheren Temperaturen u. a. in $NClF_2$). Difluoramin stellt eine *Säure* dar:

$$HNF_2 \rightleftarrows H^+ + NF_2^-$$

und reagiert mit Basen wie OH^- unter Bildung des **Difluoramid-Ions NF_2^-**, das in Abwesenheit von Reaktanden in N_2F_2 übergeht ($2NF_2^- \rightarrow$ *cis-*, *trans-*$N_2F_2 + 2F^-$), sich in Anwesenheit von Fe^{3+} zu N_2F_4 *oxidiert* ($NF_2^- + Fe^{3+} \rightarrow NF_2 + Fe^{2+}$; $2NF_2 \rightleftarrows N_2F_4$) und von HOCl bzw. Br_2 zu „*Stickstoffchloriddifluorid*“ $NClF_2$ bzw. „*Stickstoffbromidifluorid*“ $NBrF_2$ halogeniert wird.

Stickstofftrifluorid NF_3 (Tab. 76). NF_3 erhält man durch Umsetzung von überschüssigem, N_2-verdünntem Fluor mit Ammoniak bei Gegenwart von Katalysatoren wie Cu ($NH_3 + 3F_2 \rightarrow NF_3 + 3HF$), durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem, wasserfreiem Ammoniumhydrogenfluorid bei $125\,^\circ C$ ($F^- \rightarrow F + \ominus$; $NH_3 + 6F \rightarrow NF_3 + 3HF$) oder in der *Technik* durch Elektrofluorierung von NH_4F oder Harnstoff $CO(NH_2)_2$ in wasserfreiem Fluorwasserstoff ($CO(NH_2)_2 + 6F_2 \rightarrow COF_2 + 2NF_3 + 4HF$). NF_3 (pyramidaler Bau; Tab. 77) ist ein *farbloses*, in Wasser und Kalilauge praktisch unlösliches Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt. Stickstofftrifluorid ($\Delta H_f = -125$ kJ/mol), das im Gegensatz zum Ammoniak kaum basische Eigenschaften besitzt, ist bis etwa 250–300 °C recht reaktionsträge. Erst bei mehr oder minder starkem Erhitzen

reagiert es mit *Metallen* (z. B. Li, Na, K, Cu Ag, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb) und *Nichtmetallen* (z. B. H_2, B, Si, As, Sb) unter Fluoridbildung (vgl. bei N_2F_4). Die Reaktion mit *Wasserstoff* erfolgt bei Zündung durch einen Funken mit scharfem Knall und rötlich-violettem Leuchten. Ebenso setzt beim Entzünden eines Stickstofftrifluorid-*Wasserdampf*-Gemischs unter bläulicher Flammenerscheinung eine Reaktion ein, die zur Bildung von Fluorwasserstoff und Salpetriger Säure (bzw. Stickstoffoxid + Stickstoffdioxid) führt:

$$2\,NF_3 + 3\,H_2 \rightarrow N_2 + 6\,HF; \qquad NF_3 + 2\,H_2O \rightarrow HNO_2 + 3\,HF\,.$$

Verhältnismäßig leicht (schon bei 70 °C) reagiert NF_3 mit *Aluminiumchlorid*: $2\,NF_3 + 2\,AlCl_3 \rightarrow N_2 + 3\,Cl_2 + 2\,AlF_3$. Stickstofftrifluorid *dient* als Fluorquelle in *HF/DF-Hochenergie-Lasern* und als Zusatz zu *Glühlampen-Gasfüllungen*.

Einwirkung von F_2 und AsF_5 auf NF_3 in einer Glimmentladung bei − 78 °C führt gemäß

$$NF_3 + F_2 + AsF_5 \rightarrow [NF_4]^+\,[AsF_6]^-$$

zu einem *weißen*, kristallinen, sehr hygroskopischen und leicht hydrolysierbaren Festkörper $[NF_4]^+[AsF_6]^-$, der tetraedrisch gebautes **Tetrafluorammonium-Ion NF_4^+** (T_d-Symmetrie) enthält, bei 25 °C stabil und nichtflüchtig ist und sich erst bei etwa 270 °C zersetzt. Eine Bildung von **Stickstoffpentafluorid NF_5** ($NF_4^+ + F^- \rightarrow NF_5$), welches nach Berechnungen analog PF_5 trigonal-bipyramidalen Bau aufweist (D_{3h}-Symmetrie, Abstände $NF_{ax}/NF_{äq}$ ca. 1.58/1.39 Å; Pseudorotationsbarriere ca 17 kJ/mol), ließ sich bisher nicht nachweisen. Es zerfällt (laut Rechnung) auf dem Wege $NF_5 \rightarrow NF_4 + F + 36$ kJ (E_a ca. 65–95 kJ/mol) in das Radikal NF_4 (C_{3v}-Symmetrie; Abstände = ca. 1.37 (3 ×)/2.70 Å), welches sich nach $NF_4 \rightarrow NF_3 + F \pm 0$ kJ weiter zersetzt.

Einwirkung von O_2 auf NF_3 in der elektrischen Entladung ergibt – als Derivat von NF_5 – **Stickstofftrifluoridoxid NOF_3** („*Nitrosyltrifluorid*"), ein *farbloses*, stabiles, giftiges, hydrolysebeständiges und oxidierend wirkendes Gas (Smp./Sdp. = − 160/ − 87 °C; verzerrt tetraedrischer Bau mit C_{3v}-Symmetrie), das sich durch Fluorierung mit NOF (z. B. mit IrF_6) gewinnen lässt, fluorierend wirkt und mit starken F^--Akzeptoren (wie BF_3, AsF_5, SbF_5) Komplexe des Typus $NOF_2^+\,[AsF_6]^-$ bildet (**NOF_2^+** ist isoelektronisch mit COF_2 oder NO_3^-). Bzgl. eines weiteren Derivats von NF_5, **Stickstofffluoriddioxid NO_2F** („*Nitrylfluorid*"; ebenfalls isoelektronisch mit NOF_2^+) vgl. S. 734.

Chloramine

Allgemeines. Die *Darstellung* von **NH_2Cl**, **$NHCl_2$** und **NCl_3** erfolgt durch *Halogenierung von Ammoniak* mit *Chlor* Cl_2 (1), *Hypochloriger Säure* HOCl (2) bzw. *Chloramin* NH_2Cl (3):

$$NH_3 \underset{(a)}{\overset{\pm\,Cl_2,\ \mp\,HCl}{\rightleftharpoons}} NH_2Cl \underset{(b)}{\overset{\pm\,Cl_2,\ \mp\,HCl}{\rightleftharpoons}} NHCl_2 \underset{(c)}{\overset{\pm\,Cl_2,\ \mp\,HCl}{\rightleftharpoons}} NCl_3\,, \tag{1}$$

$$NH_3 \underset{(a)}{\overset{\pm\,HOCl,\ \mp\,H_2O}{\rightleftharpoons}} NH_2Cl \underset{(b)}{\overset{\pm\,HOCl,\ \mp\,H_2O}{\rightleftharpoons}} NHCl_2 \underset{(c)}{\overset{\pm\,HOCl,\ \mp\,H_2O}{\rightleftharpoons}} NCl_3\,, \tag{2}$$

$$NH_3 \underset{(a)}{\overset{\pm\,NH_2Cl,\ \mp\,NH_3}{\rightleftharpoons}} NH_2Cl \underset{(b)}{\overset{\pm\,NH_2Cl,\ \mp\,NH_3}{\rightleftharpoons}} NHCl_2 \underset{(c)}{\overset{\pm\,NH_2Cl,\ \mp\,NH_3}{\rightleftharpoons}} NCl_3\,. \tag{3}$$

Die Reaktionen (1) verlaufen *sehr rasch*, sind aber *reversibel,* sodass man gebildeten Chlorwasserstoff mit *Basen* abfangen muss, um das gewünschte Chloramin zu erhalten (als Base wirkt NH_3; Umsetzungen gegebenfalls in gepufferter Lösung). Für die Reaktionen (2) liegen die Gleichgewichte fast vollständig auf der *Seite der Produkte*, doch erfolgen die Chlorierungen der Edukte in Richtung NH_3, NH_2Cl, $NHCl_2$ *zunehmend langsamer*. Im Falle der Reaktionen (3) liegen die Gleichgewichte andererseits auf der *Seite der Edukte*, sodass man hier gebildetes Ammoniak mit *Säuren* abfangen muss (Bildung von NH_4^+), um zum gewünschten Chloramin zu gelangen ($NHCl_2$ bzw. NCl_3 entstehen bei pH-Werten 3.4–4 bzw. < 3.5; im Falle von NH_2Br und insbesondere NH_2I liegt das Gleichgewicht $2\,NH_2X \leftrightarrows NHX_2 + NH_3$ weiter auf der rechten Seite, im Falle von NH_2F noch weiter auf der linken Seite).

Die *Produktausbeuten* der Reaktionen (1)–(3) werden wesentlich durch die summarisch gemäß (4) ablaufende Reaktion von Di- und Trichloramin beeinflusst. Der einleitende Schritt (4a), der eine nucleophile Substitution am NCl_3-Stickstoffatom durch das aus $NHCl_2$ hervorgehende Nucleophil NCl_2^- darstellt, erfolgt hierbei 10^{10}-mal (!) rascher als die Raschig'sche Hydrazinsynthese ($NH_3 + NH_2Cl \rightarrow NH_3NH_2^+Cl^-$; vgl. S. 675) unter vergleichbaren Bedingungen (langsamer als $NHCl_2$ reagiert NH_2Cl mit NCl_3). Gebildetes *Distickstofftetrachlorid* **N_2Cl_4** (Tetrachlorhydrazin $Cl_2N{-}NCl_2$) zersetzt sich dann im sauren bzw. alkalischen Milieu augenblicklich auf dem Wege über *Distickstoffdichlorid* **N_2Cl_2** (*Dichloramin* $ClN{=}NCl$):

$$(HNCl_2 \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH}{\rightleftharpoons}}) \; NCl_2^- + NCl_3 \xrightarrow[(a)]{} Cl_2N{-}NCl_2 + Cl^-$$

$$Cl_2N{-}NCl_2 \xrightarrow[(b)]{+OH^-;\; -HOCl,\; -Cl^-} ClN{=}NCl \xrightarrow[(c)]{+OH^-,\; -HOCl,\; -Cl^-} N{\equiv}N$$

$$HNCl_2 + NCl_3 + 3OH^- \rightarrow N_2 + 2HOCl + 3Cl^- + H_2O\,. \tag{4}$$

Da die *Geschwindigkeit* der Reaktion (4) mit wachsendem pH-Wert der Lösung (Erhöhung der aktuellen Konzentration an NCl_2^-) stark ansteigt, erniedrigt sich in gleicher Richtung die Ausbeute des durch Chlorierung von NH_3 auf dem Wege über $NHCl_2$ gebildeten Stickstoffchlorids NCl_3 drastisch. Und zwar erfolgt der NCl_3-Zerfall in *neutraler* bis *alkalischer Lösung* bereits rascher als die NCl_3-Bildung, weshalb in solchen Lösungen die NCl_3-Ausbeute *klein* bis *verschwindend* ist (die thermodynamisch stabilen Endprodukte der Halogenierung von NH_3 mit X_2 oder HOX stellen N_2 und HX dar). In *saurer* Lösung ist andererseits die NCl_3-Bildung rascher als der NCl_3-Zerfall, sodass nunmehr – aus kinetischen Gründen – NCl_3 in guter Ausbeute entsteht (Cl_2 führt zu höheren Ausbeuten als langsamer chlorierendes HOCl). Allerdings kann die Chlorierung nicht bei zu kleinen pH-Werten durchgeführt werden, da NCl_3 in *stark saurem* Milieu unter Umkehrung der Reaktion (1) *zerfällt*.

Chloramin NH_2Cl (vgl. Tab. 76). Die Darstellung von NH_2Cl in *verdünnter wässeriger Lösung* erfolgt gemäß (2a) durch Chlorierung von Ammoniak mit *Hypochlorit* (Molverhältnis $ClO^- : NH_3 = 1:1$) im pH-Bereich 8.5–11 (bei $pH < 8.5$ entsteht auch $NHCl_2$ gemäß (2), bei $pH < 11$ liegt das Gleichgewicht (2a) noch teilweise auf der Eduktseite):

$$NH_3 + ClO^- \leftrightarrows NH_2Cl + OH^-. \tag{2a}$$

Die erhaltenen NH_2Cl-Lösungen lassen sich durch Vakuumdestillation *konzentrieren*. Leitet man hierbei den NH_2Cl-haltigen Dampf zur Entwässerung durch Türme, die mit wasserfreiem Kaliumcarbonat K_2CO_3 gefüllt sind, so können bis zu 23-molare NH_2Cl-Lösungen gewonnen werden. Durch „Ausethern“ lässt sich das in H_2O gelöste NH_2Cl in die etherische Phase überführen.

Als eigentliches *chlorierendes Agens* der Umsetzung (2a) wirkt die *Hypochlorige Säure* ClOH, die zunächst durch Protonierung von Hypochlorit gebildet werden muss ($ClO^- + H^+ \rightleftarrows ClOH$; $K_S = 2.88 \times 10^{-8}$) und anschließend mit Ammoniak unter *nucleophilem Austausch* der Hydroxy- gegen die Aminogruppe weiter reagiert: $H_3N: + Cl{-}OH \rightarrow H_3N{-}Cl^+ + :OH^- \rightarrow H_2N{-}Cl + HOH$ (vgl. S. 467). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei pH ca. 8 besonders hoch ($\tau_{c=1}$ ca. 10^{-7} s). Sie sinkt sowohl in Richtung höherer pH-Werte wegen der Abnahme der Gleichgewichtskonzentration an freier Hypochloriger Säure als auch in Richtung kleinerer pH-Werte wegen der Abnahme der mit NH_4^+ im Gleichgewicht stehenden NH_3-Menge ($NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$).

In organischen Medien *gelöstes* NH_2Cl lässt sich auch durch Reaktion von $(Me_3Si)_2NCl$ mit der Säure HF gewinnen: $(Me_3Si)_2NCl + 2HF \rightarrow 2Me_3SiF + NH_2Cl$. Zur Darstellung von *gasförmigem* NH_2Cl setzt man gasförmiges Ammoniak mit stickstoffverdünntem *Chlorgas* im Molverhältnis 20 : 1 bis 6 : 1 um,

$$2NH_3 + Cl_2 \rightleftarrows NH_2Cl + NH_4Cl, \tag{1a}$$

und leitet das Reaktionsgas in gekühlte organische Lösungsmittel (− 20 °C), aus denen beim Aufwärmen überschüssiges Ammoniak, das sich neben NH_4Cl in kleiner Menge gelöst hat, abdampft. *Fast reines* (97%iges) NH_2Cl wird durch fraktionierende Tieftemperatur-Kondensation des nach (1a) gebildeten Reaktionsgases erhalten. *Reines* NH_2Cl bildet sich beim Durchleiten von reinem NH_2F durch eine Schicht aus gekörntem $CaCl_2$ ($NH_2F + Cl^- \rightarrow NH_2Cl + F^-$).

Eigenschaften. Die *Zersetzung* der bei ca. − 70 °C schmelzenden und bei Raumtemperatur wohl flüssigen, in Wasser sowie Ether gut, in CCl_4 und $CHCl_3$ mäßig löslichen, *gelben* Verbindung NH_2Cl (pyramidaler Bau; Tab. 77) erfolgt ab − 110 °C langsam und oberhalb − 40 °C heftig bis explosionsartig. Thermisch stabiler ist *gasförmiges* NH_2Cl bei nicht allzu hohen Drücken (< 20 mbar bei Raumtemperatur) sowie *gelöstes* NH_2Cl in nicht allzu hoher Konzentration. In *verdünnter wässeriger Lösung* zerfällt NH_2Cl sehr langsam (wenige % bei 25 °C in mehreren Wochen) in *mäßig alkalischer Lösung* etwas rascher nach (5):

$$3NH_2Cl \rightarrow N_2 + NH_4Cl + 2HCl\,. \tag{5}$$

Andererseits liegt bei pH-Werten oberhalb 11, also in *stark alkalischer Lösung*, das sich rasch einstellende Gleichgewicht (2a) zunehmend auf der Hypochloritseite, wobei die Gleichgewichtspartner langsam

gemäß: $3\,NH_2Cl + 3\,OH^- \rightarrow NH_3 + N_2 + 3\,Cl^- + 3\,H_2O$ abreagieren (Näheres s. u.). In *saurer Lösung* disproportioniert Chloramin bei pH-Werten um 4 rasch nach (3), sodass die NH_2Cl-Zersetzungsprodukte in saurem Medium Di- und Trichloramin enthalten. Die Einstellung des Gleichgewichts wird aber dadurch gestört, dass $NHCl_2$ und NCl_3 irreversibel gemäß (4) abreagieren.

Als Amid der Hypochlorigen Säure HO—Cl stellt H_2N—Cl eine *sehr schwache Säure und Base* dar (pK_S ca. 14; pK_B ca. 15). NH_2Cl wirkt infolgedessen in Wasser neutral, und die gemäß $NH_2Cl + HF + EF_n \rightarrow NH_3Cl^+EF_{n+1}^-$ erhältlichen, bei Raumtemperatur stabiler Salze mit dem **Chlorammonium-Ion NH_3Cl^+** (Gegenionen BF_4^-, AsF_6^-, SbF_6^-) hydrolysieren in Wasser. Darüber hinaus ist NH_2Cl durch seine *oxidierenden Eigenschaften* charakterisiert: $NH_2Cl + 2\,H^+ + 2\ominus \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$ ($\varepsilon_0 = 1.48/0.81$ V in saurer/basischer Lösung). Unter den weiteren chemischen Eigenschaften sind (radikalische, nucleophile, elektrophile) *Substitutionen des Chlors*, (elektrophile) *Substitutionen des Wasserstoffs* sowie *oxidative Additionen* (z. B. $Ph_2C{=}C{=}O + NH_2Cl \rightarrow Ph_2CCl{-}CONH_2$) zu nennen. Nachfolgend sei auf Substitutionsreaktionen des Typs (6a) (**„Chlorierungen“**) und (6b) (**„Aminierungen“**) etwas näher eingegangen:

$$\underset{\text{(a)}}{Nu{:}^- + Cl{-}NH_3^+ \rightarrow Nu{-}Cl + {:}NH_3}; \quad \underset{\text{(b)}}{Nu{:}^- + NH_2{-}Cl \rightarrow Nu{-}NH_2 + {:}Cl^-}. \qquad (6)$$

NH_2Cl chloriert etwa das *Hydroxid-Ion* OH^- in stark *alkalischer Lösung rasch* zu Hypochlorit: $NH_2Cl + OH^- \rightleftarrows NH_3 + OCl^-$ ($K = 1.6 \times 10^{-3}$ bei 25 °C; Umkehrung von (2a)). Eine weitere Chlorierungsreaktion stellt die *Eigenchlorierung* von NH_2Cl zu Dichloramin dar, durch welche die Chloraminzersetzung (5) in *saurem Medium* eingeleitet wird: $3\,NH_2Cl \rightleftarrows NHCl_2 + NH_3 + NH_2Cl \rightleftarrows NCl_3 + 2\,NH_3$ (vgl. (4)). Des weiteren lässt sich das *Hydrazin* $H_2N{-}NH_2$ durch NH_2Cl in *saurer Lösung* chlorieren. Das hierbei entstehende Chlorhydrazin ($NH_2Cl + N_2H_4 \rightleftarrows NH_3 + N_2H_3Cl$) zersetzt sich jedoch sofort unter HCl-Eliminierung zu Diimin ($N_2H_3Cl \rightarrow N_2H_2 + HCl$), welches in Stickstoff und Hydrazin disproportioniert ($2\,N_2H_2 \rightarrow N_2 + N_2H_4$; S. 689). Insgesamt verläuft somit die Umsetzung von Chloramin mit Hydrazin nach: $N_2H_4 + 2\,NH_2Cl \rightarrow N_2 + 2\,NH_4Cl$ (vgl. hierzu Raschig'sche N_2H_4-Synthese, S. 675).

Des weiteren wandelt sich *Ammoniak* durch *elektrophile Aminierung* mit NH_2Cl in Hydraziniumchlorid um: $H_3N + NH_2Cl \rightarrow H_3N{-}NH_2^+Cl^-$ (vgl. Raschig'sche N_2H_4-Synthese, S. 675). In analoger Weise wird *Chloramin* NH_2Cl durch Chloramin elektrophil aminiert und dadurch der NH_2Cl-Zerfall (5) in *neutralem* bis *alkalischem Medium* ausgelöst: $ClNH_2 + NH_2Cl \rightarrow ClNH_2{-}NH_2^+Cl^-$ ($+ OH^- \rightarrow ClNH{-}NH_2 + H_2O + Cl^-$). Chlorhydrazin $H_2N{-}NHCl$ bildet sich in gepufferter alkalischer Lösung (Abfangen von gebildetem Chlorwasserstoff HCl) nach 2. Reaktionsordnung und geht wie oben erwähnt, unter HCl-Eliminierung augenblicklich in Diimin über ($N_2H_3Cl \rightarrow N_2H_2 + HCl$), welches in Stickstoff und – seinerseits mit NH_2Cl reagierendes (s. u.) – Hydrazin disproportioniert (S. 687). Letztendlich zersetzt sich NH_2Cl hierbei nach der Summengleichung (5).

Hydrazin lässt sich ebenfalls mit Chloramin *elektrophil aminieren*, allerdings nur in *alkalischer Lösung*: $H_2N{-}NH_2 + NH_2Cl \rightarrow H_2N{-}NH_2{-}NH_2^+Cl^-$ (in saurer Lösung erfolgt – wesentlich rascher – Chlorierung von N_2H_4, s. o.). Das gebildete Triazaniumchlorid $N_3H_6^+Cl^-$ zersetzt sich jedoch sofort unter NH_4Cl-Abspaltung zu Diimin ($N_3H_6Cl \rightarrow NH_4Cl + N_2H_2$), welches in Stickstoff und Hydrazin disproportioniert ($2\,N_2H_2 \rightarrow N_2 + N_2H_4$). Insgesamt verläuft somit die Umsetzung mit Hydrazin wie in saurer Lösung nach $N_2H_4 + 2\,NH_2Cl \rightarrow N_2 + 2\,NH_4Cl$. Da sich Hydrazin seinerseits aus Ammoniak und Chloramin bildet (s. o.), setzt sich NH_2Cl mit NH_3 letztendlich nach folgender Summengleichung um: $3\,NH_2Cl + 2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,NH_4Cl$ (mit $NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + HCl$ folgt für den Gesamtumsatz von NH_3 mit Cl_2: $2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow N_2 + 6\,HCl$).

Die *elektrophile Aminierung* des *Hydroxid-Ions* zu Hydroxylamin: $HO^- + NH_2Cl \rightarrow HONH_2 + Cl^-$ erfolgt nur bei hoher OH^--Konzentration, d. h. nur in *stark alkalischer Lösung* (in welcher NH_2Cl bereits teilweise in Umkehrung von (2a) in Hypochlorit und Ammoniak gespalten ist) genügend rasch. Gebildetes *Hydroxylamin* NH_2OH lässt sich allerdings nicht isolieren, da es von NH_2Cl rasch zu Hydroxylhydrazin $H_2N{-}NHOH$ elektrophil aminiert wird. N_2H_3OH zerfällt unter H_2O-Eliminierung in Diimin N_2H_2, das sich in Stickstoff und – seinerseits mit NH_2Cl reagierendes (s. o.) – Hydrazin umwandelt (Gesamtreaktion: $3\,NH_2Cl + 3\,OH^- \rightarrow NH_3 + N_2 + 3\,H_2O + 3\,Cl^-$). Analog der elektrophilen Aminierung von NH_3, NH_2Cl, N_2H_4, OH^-, NH_2OH erfolgt eine Aminierung von *Sulfanen* R_2S zu $[R_2S{-}NH_2]^+Cl^-$, von *Phosphanen* R_3P zu $[R_3P{-}NH_2]^+Cl^-$, von *Arsanen* R_3As zu $[R_3As{-}NH_2]^+Cl^-$, von *Diorganylhydrazinen* $H_2N{-}NR_2$ zu $[H_2N{-}NR_2{-}NH_2]^+Cl^-$ und von *Cyanid* zu $NC{-}NH_2$.

Beispiele für eine *Substitution von Wasserstoff* (**„Amidierungen“**) in Chloramin sind etwa die Umsetzungen mit Hypochloriger Säure ($NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$) bzw. mit Chloramin ($NH_2Cl + NH_2Cl \rightleftarrows NHCl_2 + NH_3$). In analoger Weise stellen Verbindungen wie MeHNCl, $(Me_3Si)_2NCl$, $RHC{=}NCl$, $Cl_3V{=}NCl$ Substitutionsprodukte des Wasserstoffs von H_2NCl dar.

Verwendung. NH_2Cl dient u. a. als Ersatz von Cl_2 oder ClO^- zur *Desinfektion* von Wasser (es ist weniger aggressiv als Cl_2 und stabiler gegen Licht als ClO^-).

Dichloramin $NHCl_2$ (vgl. Tab. 76). Darstellung. $NHCl_2$ entsteht als Zwischenprodukt der zu NCl_3 führenden *Chlorierung* von NH_3 mit *Chlor* in saurer Lösung (vgl. (1a, b)), wird aber mit Vorteil durch

Chlorierung von Ammonium-Ionen mit *Hypochloriger Säure* (Molverhältnis $NH_4^+:HOCl = 1:2$) in verdünnter wässeriger Lösung bei pH-Werten um 4 auf dem Wege über NH_2Cl gemäß (2a, b) gewonnen:

$$NH_4^+ + 2HOCl \rightleftarrows NHCl_2 + H_3O^+ + H_2O\,. \qquad (2a, b)$$

Es lässt sich durch organische Lösungsmittel aus der wässerigen Phase extrahieren. In organischen Medien kann es auch in höheren Konzentrationen durch *Komproportionierung* aus NH_2Cl und NCl_3 erzeugt werden: $NH_2Cl + NCl_3 \rightleftarrows 2NHCl_2$. Darüber hinaus bildet sich $NHCl_2$ gemäß (3b) durch *Disproportionierung* aus NH_2Cl in verdünnter wässeriger Lösung bei pH 3.5–4 (Zutropfen von verdünnter Perchlorsäure zu einer $NHCl_2$-Lösung):

$$2NH_2Cl + H^+ \rightleftarrows NHCl_2 + NH_4^+ \qquad (K \text{ ca. } 10^9)\,. \qquad (3b)$$

Die nach (2a, b) und (3b) gebildeten Lösungen enthalten Ammonium-Ionen sowie geringe Mengen NH_2Cl und NCl_3. Zur Erzeugung von *ammoniumfreiem*, *reinem Dichloramin* gibt man eine verdünnte wässerige NH_2Cl-Lösung (0.05-molar) auf einen *Ionenaustauscher* in der protonierten Form und eluiert $NHCl_2$ mit Wasser (auf der Säure erfolgt die Disproportionierung (3b) sowie ein Austausch von H^+ gegen die Ionen NH_4^+ und NH_3Cl^+).

Eigenschaften. Das in *wässeriger Lösung gelbe* und praktisch nicht gemäß $HNCl_2 \rightleftarrows H^+ + NCl_2^-$ dissoziierende (pK_S ca. 7) bzw. gemäß $HNCl_2 + H^+ \rightarrow H_2NCl_2^+$ protonierbare Dichloramin ist viel instabiler als Chloramin und kann deshalb nicht in Substanz isoliert werden. Die NH_4^+-haltigen $NHCl_2$-Lösungen sind bei pH 3.5–4 noch vergleichsweise haltbar (ca. 10 % Zersetzung pro Tag), die NH_4^+-freien Lösungen sehr instabil (100 % Zersetzung in wenigen Stunden). Der *Zerfall* von NH_4^+-freien $NHCl_2$ erfolgt bei pH-Werten von 4 (*schwach saure Lösung*) hauptsächlich nach (7a), bei pH-Werten um 12 (*alkalische Lösung*) überwiegend nach (7b). In *neutraler Lösung* verlaufen beide Reaktionen im Verhältnis ca. 1 : 10:

$$\begin{aligned} 3NHCl_2 &\xrightarrow{(a)} NCl_3 + N_2 + 3HCl\,, \\ 2NHCl_2 + 3OH^- &\xrightarrow{(b)} N_2 + 3Cl^- + HOCl + 2H_2O\,. \end{aligned} \qquad (7)$$

Hierbei wirkt NH_2Cl (bzw. $NH_2Cl_2^+$) ähnlich wie NH_2Cl (s. o.) als *Chlorierungsmittel* und überträgt positives Chlor in Umkehrung der $NHCl_2$-Gewinnung (2b) auf *Wasser*, wobei die geringen, durch $NHCl_2$-*Hydrolyse* (2b) gebildeten HOCl-Mengen $NHCl_2$ gemäß (2c) zu NCl_3 chlorieren:

$$NHCl_2 + H_2O \overset{(b)}{\underset{\rightarrow}{\leftarrow}} NH_2Cl + HOCl\,; \quad NHCl_2 + HOCl \overset{(c)}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} NCl_3 + H_2O\,. \qquad (2)$$

Durch diesen HOCl-Entzug, der um viele Zehnerpotenzen rascher abläuft als die Hydrolyse, schreitet die Hydrolyse (2b) weiter voran. Gebildetes NCl_3 führt dann in Verbindung mit $NHCl_2$ im Zuge der Reaktionsfolge (4) zum Zerfall von $NHCl_2$, der im Sinne des Besprochenen im alkalischen Milieu ausschließlich Stickstoff liefert (7b), während im schwach sauren Milieu gewisse Mengen NCl_3 verbleiben (7a). Wegen der zusätzlichen Bildung von HOCl nach (4) erhöht sich die Geschwindigkeit des $NHCl_2$-Zerfalls autokatalytisch. Die *zerfallshemmende Wirkung* der NH_4^+-Ionen beruht dann auf dem raschen Abfangen von gebildetem HOCl durch NH_3 gemäß $NH_3 + HOCl \leftrightarrows NH_2Cl + H_2O$ (2a) (die $NHCl_2$-*Ammonolyse* $NHCl_2 + NH_3 \rightarrow 2NH_2Cl$ (3b) erfolgt aber deutlich langsamer als die Chlorierung von NH_3 durch HOCl).

Ein Beispiel für eine Reaktion, in welcher $NHCl_2$ als *elektrophiles Aminierungsmittel* wirkt, stellt die Umsetzung von *Hydroxid-Ionen* mit wässerigem $NHCl_2$ dar (Ersatz von Cl^- durch OH^-; Übertragung von $NHCl^+$ auf OH^-), die – wohl auf dem Wege über NCl_2^- ($NHCl_2 + OH^- \rightarrow NCl_2^- + H_2O$) – zu sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen führt (z. B. Hyponitrit $N_2O_2^{2-}$).

Stickstofftrichlorid NCl_3 („*Trichloramin*“; vgl. Tab. 76). Darstellung. NCl_3 lässt sich durch Einwirken von *Chlorgas* auf Ammoniumchlorid in Wasser bei pH 3–4 auf dem Wege über NH_2Cl und $NHCl_2$ gewinnen:

$$NH_3 + 3Cl_2 \rightleftarrows NCl_3 + 3HCl\,. \qquad (1a, b, c)$$

Das benötigte Chlor wird in der *Technik* durch Elektrolyse der NH_4Cl-Lösung erzeugt ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ominus$). Da das Gleichgewicht (1a, b, c) durch gebildetes HCl zunehmend nach links verschoben wird (s. o.), arbeitet man in Anwesenheit von Puffersystemen und extrahiert erhaltenes NCl_3 mit organischen Medien wie CCl_4. Darüber hinaus entsteht NCl_3 durch Chlorierung von Ammonium-Ionen mit *Hypochloriger Säure* (Molverhältnis $NH_4^+:HOCl = 1:3$) in wässeriger Lösung bei pH 3–4 auf dem Wege über NH_2Cl und $NHCl_2$:

$$NH_4^+ + 3\,HOCl \rightarrow NCl_3 + H_3O^+ + 2\,H_2O \qquad (2a, b, c)$$

Allerdings lässt sich hierbei aus den oben genannten Gründen (4) keine quantitative NCl_3-Ausbeute erzielen. In *alkalischem Milieu* wird NH_3 von überschüssigem Hypochlorit bzw. Chlor vollständig zu Stickstoff oxidiert (s. oben), in *stark saurem Milieu* zerfällt NCl_3 (s. unten).

Eigenschaften. Stickstofftrichlorid (pyramidaler Bau; Tab. 77) stellt ein *dunkelgelbes*, stark riechendes, in Wasser nur mäßig und in CCl_4, CS_2, C_6H_6 gut lösliches Öl dar. NCl_3 ist eine stark endotherme Verbindung (ΔH_f ca. 230 kJ/mol). Beim *Erwärmen* auf über 90 °C, bei *Erschütterungen* oder bei *Berührung* mit vielen organischen Substanzen (z. B. Terpentinöl, Kautschuk) *explodiert* sie unter Bildung von Stickstoff und Chlor (radikalischer Zerfallsmechanismus; P. L. Dulong, der NCl_3 1811 entdeckte, verlor durch eine NCl_3-Explosion drei Finger und ein Auge). *Konzentrierte Salzsäure* setzt sich mit NCl_3 in Umkehrung der Bildung (1) zu Ammoniumchlorid und Chlor um ($NCl_3 + 3\,HCl \rightarrow NH_3 + 3\,Cl_2$; $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$; in analoger Weise bewirken andere starke Säuren HX eine Umwandlung von NCl_3 u. a. in NH_4X und Cl_2).

Mit *Wasser* bzw. *Ammoniak* erfolgt Reaktion nach (8) bzw. (9):

$$2\,NCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow N_2 + 3\,HOCl + 3\,HCl \ (\xrightarrow{+\,3OH^-,\ -\,3H_2O} 3\,Cl^-), \qquad (8)$$

$$2\,NCl_3 + 3\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,NH_2Cl + 3\,HCl \ (\xrightarrow{+\,3NH_3} 3\,NH_4Cl). \qquad (9)$$

Hiernach lässt sich die NCl_3-Gewinnung (2) nicht umkehren (es bleibt nur die Hälfte des positiven Chlors erhalten). Im Zuge der Rückreaktion (1) sowie der Reaktionen (8) und (9) wirkt NCl_3 als *Chlorierungsmittel* (Übertragung positiven Chlors). So bildet sich im Falle der langsam erfolgenden *Hydrolyse* unter Chlorierung von *Wasser* zunächst Hypochlorige Säure neben Dichloramin: $NCl_3 + H_2O \rightleftarrows NHCl_2 + HOCl$ (2c). Das Gleichgewicht liegt allerdings ganz auf der linken Seite. Es wird aber durch die exotherme und sehr rasche Folgereaktion (4), wobei NCl_3 als *elektrophiles Aminierungsmittel* wirkt nach rechts verschoben (die Addition von (2c) und (4) ergibt die Summengleichung (8)).

Die *Basizität* von NCl_3 ist klein. Tatsächlich führt die Einwirkung starker Säuren HX auf NCl_3 – wohl auf dem Wege über $HNCl_3^+$ – u. a. zur Bildung von NH_4X und Cl_2 (s. o.), aber nicht zu isolierbaren Protonaddukten. Es gelingt jedoch, die Lewis-Säure Cl^+ an NCl_3 unter Bildung des *farblosen* **Tetrachlorammonium-Ions NCl_4^+** (T_d-Symmetrie) zu addieren: $2\,NCl_3 + Cl_2 + 3\,AsF_5 \rightarrow 2\,NCl_4^+\,AsF_6^- + AsF_3$ (Reaktionsmedium: flüssiges SO_2; Versuche zur Reproduzierung der Ergebnisse blieben allerdings bisher erfolglos). Auch lässt sich ein Sauerstoffatom mit NCl_3 verknüpfen, wobei das zu erwartende **Stickstofftrichloridoxid $NOCl_3$** („*Nitrosyltrichlorid*") bisher nur in Form des *blassgelben* Kations $NOCl_2^+$ (planar; isoelektronisch mit Phosgen $COCl_2$; Abstände NO/NCl/NCl im Salz $NOCl_2^+SbCl_6^-$ = 1.30/1.61/1.72 Å) erhalten werden konnte:

$$NCl_3 + SOCl_2 + SbCl_5 \rightarrow NOCl_2^+SbCl_6^- + SCl_2 \text{ (Reaktionsmedium: } CCl_4).$$

Brom- und Iodamine

Wässerige Lösungen von **Bromamin NH_2Br** (Tab. 76), bilden sich durch Bromierung von NH_3 (Überschuss) mit Hypobromit ($NH_3 + BrO^- \rightleftarrows NH_2Br + OH^-$), *etherische Lösungen* beim Einleiten von Ammoniakgas in bromhaltigen, gekühlten Ether ($2\,NH_3 + Br_2 \rightarrow NH_2Br + NH_4Br$). Beim Eingießen der von unlöslichem NH_4Br befreiten etherischen Reaktionslösungen in auf − 120 °C gekühltes Pentan fällt reines NH_2Br als *schwarzviolette*, pentanunlösliche Substanz aus. Das *schwach basisch* wirkende NH_2Br (K_B ca. 2×10^{-8}) setzt sich in wässeriger und etherischer Lösung in *Abwesenheit von überschüssigem Ammoniak* bis zu einem Gleichgewicht gemäß

$$2\,NH_2Br \rightleftarrows NH_3 + NHBr_2$$

zu **Dibromamin $NHBr_2$** (Tab. 76) um (vollständige Gleichgewichtsverschiebung durch Abfangen des Ammoniaks mit Säure oder Calciumchlorid). In *Anwesenheit von Ammoniak* zersetzt sich Bromamin wie Chloramin (s. oben) mehr oder weniger rasch summarisch nach

$$3\,NH_2Br + 2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,NH_4Br$$

($\tau_{1/2}$ = 580 Min. bei − 70 °C, 124 Min. bei 0 °C, 6.9 Min. bei + 24 °C). Die Reaktion verläuft offenbar über Hydrazin ($2\,NH_3 + NH_2Br \rightarrow NH_2—NH_2 + NH_4Br$), welches aber seinerseits rasch mit NH_2Br weiterreagiert, sodass seine Konzentration stets klein bleibt (im Falle der entsprechenden NH_2Cl/NH_3-Reaktion lässt sich intermediär gebildetes N_2H_4 unter geeigneten Bedingungen abfangen; s. N_2H_4-Synthese). **Stickstofftribromid NBr_3** (Tab. 76) bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Ammoniaklösungen vom pH-Wert < 6 und lässt sich in *reiner* Form durch Reaktion des Trimethylsilylderivats

$(Me_3Si)_2NBr$ mit Bromchlorid in Pentan bei $-87\,^\circ C$ als *tiefrote*, selbst bei $-100\,^\circ C$ explosive, stark endotherme, pentanunlösliche Substanz gemäß

$$(Me_3Si)_2NBr + 2\,BrCl \rightarrow NBr_3 + 2\,Me_3SiCl$$

erzeugen. Die in Ether und Dichlormethan lösliche Substanz setzt sich mit Ammoniak zu Monobromamin ($NBr_3 + 2\,NH_3 \rightarrow 3\,NH_2Br$), mit Iod in Dichlormethan zu „*Stickstoffdibromidiodid*“ NBr_2I (*rotbraun*, stabil bis $-20\,^\circ C$) um.

Gibt man zu flüssigem Ammoniak unterhalb des Siedepunktes ($-33.43\,^\circ C$) viel Iod, so bildet sich auf dem Wege über einen Charge-Transfer-Komplex $H_3N \cdot I_2$, Monoiodamin NH_2I und Diiodamin NHI_2 schließlich **Stickstofftriiodid-Triammoniakat $NI_3 \cdot 3\,NH_3$** als ein in flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen schlecht löslicher *grüner* Festkörper (unterhalb $-73\,^\circ C$ entsteht *rotes* $NI_3 \cdot 5\,NH_3$):

$$2\,I_2 \underset{}{\overset{\pm 2\,NH_3}{\rightleftarrows}} 2\,H_3N\cdots I_2 \underset{\mp 2\,NH_4I}{\overset{\pm 2\,NH_3}{\rightleftarrows}} 2\,NH_2I \overset{\mp NH_3}{\rightleftarrows} NHI_2 \overset{\pm NH_2I}{\rightleftarrows} NI_3 \cdot NH_3 \overset{\pm 2\,NH_3}{\rightleftarrows} NI_3 \cdot 3\,NH_3 . \qquad (10)$$

Dieser verwandelt sich oberhalb $-33\,^\circ C$ unter Ammoniakabgabe in **Stickstofftriiodid-Monoammoniakat $NI_3 \cdot NH_3$**, eine – je nach dem Zerteilungsgrad – *rotbraune* bis *schwarze* Substanz. $NI_3 \cdot NH_3$ lässt sich auch durch Einleiten von Ammoniak in eine wässerige Kaliumtriiodidlösung als wasserunlösliches Produkt gewinnen und ist in Ammoniakatmosphäre bei Raumtemperatur im Dunkeln unbegrenzt haltbar, explodiert jedoch in trockenem Zustand bereits bei der geringsten Berührung, bei gelindem Erwärmen oder bei Bestrahlung unter Bildung von Stickstoff, Ammoniumiodid und Iod (etwa nach: $8\,NI_3 \cdot NH_3 \rightarrow 5\,N_2 + 6\,NH_4I + 9\,I_2$). Das Gleichgewicht (10) ist *reversibel*. Löst man demgemäß $NI_3 \cdot NH_3$ in Diethylether in Anwesenheit von Ammoniumiodid, so bildet sich gemäß $NI_3 \cdot NH_3 + 3\,NH_4I \rightleftarrows 3\,NH_3 \cdot I_2 + 2\,NH_3$ der in Ether lösliche, *braune* Charge-Transfer-Komplex $NH_3 \cdot I_2$. Beim Versuch, $NI_3 \cdot NH_3$ im Vakuum von Ammoniak zu befreien, zerfällt das Iodid nach $2\,NI_3 \cdot NH_3 \rightarrow 2\,NH_3 + N_2 + 3\,I_2$ unter Stickstoff- und Iodbildung. *Solvatfreies reines* **Stickstofftriiodid NI_3** (Tab. 76) lässt sich durch Einwirkung von *Iod* und *Fluor* ($I_2 + F_2 \rightarrow 2\,IF$) auf *Bornitrid* in $CFCl_3$ bei $-10\,^\circ C$) nach

$$BN + 3\,IF \rightarrow NI_3 + BF_3$$

in kleiner Ausbeute als *tiefroter* Festkörper gewinnen, der durch Sublimation bei $-20\,^\circ C$ unter teilweiser Zersetzung gereinigt werden kann und bei $0\,^\circ C$ rasch bis explosionsartig zerfällt (in Lösung benötigt der Zerfall bei $-60\,^\circ C$ Stunden). NI_3 ist thermodynamisch instabiler als NCl_3 (Tab. 76). Mit flüssigem *Ammoniak* ergibt NI_3 das Ammoniakat $NI_3 \cdot 3\,NH_3$, mit *Methyliodid* bei $-30\,^\circ C$ Tetramethylammoniumiodid: $NI_3 + 4\,MeI \rightarrow NMe_4^+\,I^- + 3\,I_2$. In $NI_3 \cdot NH_3$ sind die NI_3-Moleküle über Iod zu unendlichen Ketten verbrückt: —NI_2—I—NI_2—I—NI_2—I—, wobei jedes Stickstoffatom näherungsweise tetraedrisch von Iod umgeben ist (Abstand des Stickstoffs zu einem Brückeniodatom 2.30 Å, zu einem terminalen Iodatom ca. 2.14 Å), jedes Brückeniodatom linear von Stickstoff. Ammoniak bildet mit jeweils einem der beiden terminalen Iodatome jedes Stickstoffatoms einen Charge-Transfer-Komplex N—I$\cdots\cdots$$NH_3$ (I$\cdots\cdots$$NH_3$-Abstand: 2.53 Å).

Kühlt man eine gesättigte Lösung von $NI_3 \cdot 3\,NH_3$ in flüssigem Ammoniak in Abwesenheit von NH_4I von $-34\,^\circ C$ auf unter $-75\,^\circ C$ ab, so fällt das gemäß (10) im Gleichgewicht mit Stickstofftriiodid stehende NH_2I in Form eines roten Ammoniakaddukts aus. Es lässt sich im Vakuum bei $-90\,^\circ C$ von NH_3 befreien und in das *schwarze* **Monoiodamin NH_2I** (Tab. 76) überführen, welches seinerseits bei $-60\,^\circ C$ im Vakuum weiteres Ammoniak unter Bildung des sehr instabilen **Diiodamins NHI_2** (vgl. Tab. 76) abgibt ($2\,NH_2I \rightleftarrows NHI_2 + NH_3$). Kühlt man die oben erwähnte, mit $NI_3 \cdot 3\,NH_3$ gesättigte flüssige Ammoniak-Lösung nicht ab, so zersetzt sich das NI_3 wohl über das im Gleichgewicht befindliche Iodamin ($3\,NH_2I + 2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,NH_4I$; vgl. hierzu die Reaktion von NH_2Cl und NH_2Br mit NH_3) summarisch nach: $NI_3 + 4\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,NH_4I$.

1.3.3 Halogenderivate des Hydrazins und Diimins

Bisher sind von den *Halogenhydrazinenen* und *-diiminen* nur **N_2F_4** und **N_2F_2** isoliert und charakterisiert worden. Das gemischte Dihalogendiimin **N_2ClF**, das beim Erwärmen eines Gemischs aus FN_3 und ClN_3 auf $120\,^\circ C$ entsteht ($FN_3/ClN_3 \rightarrow FN/ClN + 2\,N_2 \rightarrow FN{=}NCl + 2\,N_2$), ist *hochexplosiv*. **N_2Cl_4** sowie **N_2Cl_2** stellen Reaktionszwischenprodukte der Reaktion von $NHCl_2$ und NCl_3 dar (vgl. S. 698).

Distickstofftetrafluorid N_2F_4 (Tab. 76). Leitet man NF_3 bei 375 °C über Metalle (z. B. Kupfer) oder unterwirft man ein Gemisch von NF_3 und Hg-Dampf einer elektrischen Entladung, so entsteht durch Fluorentzug gemäß

$$2\,NF_3 + 2\,M \rightarrow N_2F_4 + 2\,MF$$

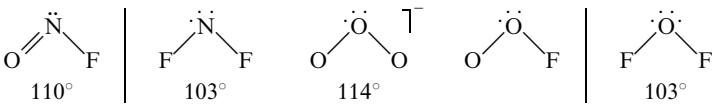
(M = Äquivalent des Metalls) mit 60–70 %iger Ausbeute gasförmiges „*Tetrafluorhydrazin*" („*Tetrafluordiazan*") N_2F_4. Seine Molekülstruktur (NN-Abstand 1.48 Å, NF-Abstand 1.39 Å, entsprechend Einfachbindungen) ist *hydrazinähnlich* (vergleichbare Anteile an *gauche* und *trans*-Form (C_2- und C_{2h}-Symmetrie), letztere um etwa 2 kJ/mol stabiler; die beiden NF_2-Hälften werden durch eine Energiebarriere von 12.5 kJ/mol an einer internen Rotation behindert). Es wirkt gegenüber vielen Stoffen wie Schwefel oder Lithium als kräftiges *Fluorierungsmittel* ($N_2F_4 + 10\,Li \rightarrow 4\,LiF + 2\,Li_3N$; $N_2F_4 + S_8 \rightarrow$ u. a. SF_4, SF_5NF_2) und dissoziiert in der Gasphase beim Erwärmen leicht in *dunkelblaue* durch Abschrecken des Gases isolierbare **Difluoramin-Radikale NF_2**:

$$93.4\,kJ + N_2F_4 \rightleftarrows 2\,NF_2 \;(K = 0.03 \text{ bei } 150\,^\circ C;\ \text{bei } 300\,^\circ C \text{ volständige Dissoziation}),$$

was seine im Vergleich zu NF_3 hohe Reaktivität und seine besondere Reaktionsweise erklärt. So reagiert es mit Chlor im Licht unter Bildung eines „*Difluorchloramins*" NF_2Cl, mit Stickoxid bei 300 °C und schnellem Abschrecken in flüssigem Stickstoff unter Bildung eines *purpurfarbenen*, leicht wieder dissoziierenden „*Nitrosodifluoramins*" NF_2NO, mit S_2F_{10} unter Bildung eines farblosen Gases (Sdp. − 17.6 °C) der Zusammensetzung NF_2SF_5; auch vermag es sich an Olefine zu addieren:

$$2\,NF_2Cl \xleftarrow{Cl_2} (NF_2)_2 \xrightarrow{2\,NO} 2\,NF_2NO; \quad 2\,NF_2SF_5 \xleftarrow{(SF_5)_2} (NF_2)_2 \xrightarrow{C_2R_4} F_2NCR_2CR_2NF_2\,.$$

Das Radikal NF_2, das u. a. mit den Radikalen O_3^- O_2F und ClO_2 isoelektronisch ist und wie diese eine ungerade Valenzelektronenzahl (19 Elektronen) aufweist, ist überraschend stabil (ebenso „stabil" wie die Radikale NO und NO_2) und besitzt gleich diesen und wie OF_2 (1 Elektron mehr) und wie NOF (1 Elektron weniger) eine gewinkelte Gestalt (vgl. hierzu S. 357):



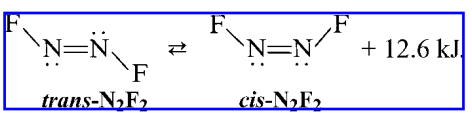
Arsen- und Antimonpentafluorid greift N_2F_4 unter Bildung eines stabilen Salzes an, das das **Trifluordiiminium-Ion $N_2F_3^+$** enthält:

$$N_2F_4 + 2\,SbF_5 \rightarrow N_2F_3^+\,Sb_2F_{11}^-\,.$$

Distickstoffdifluorid N_2F_2 (Tab. 76). Fluorazid geht beim Erwärmen auf 70–90 °C unter N_2-Abspaltung, Difluoramin beim Behandeln mit KF unter HF-Abspaltung (KHF_2-Bildung) gemäß

$$2\,N_3F \rightarrow 2\,N_2 + N_2F_2 \quad \text{und} \quad HNF_2 + KF \xrightarrow{-\,80\,^\circ C} HNF_2 \cdot KF \xrightarrow{20\,^\circ C} \tfrac{1}{2}\,N_2F_2 + KHF_2$$

in gasförmiges, gegen O_2 und H_2O beständiges „*trans*-" und „*cis-Difluordiimin*" („*Difluordiazen*"):



Bei 25 °C liegt ein Gemisch von etwa 10 % *trans*- und 90 % *cis*-N_2F_2 vor, bei 300 °C zerfällt N_2F_2 in die Elemente. Da sich das Gleichgewicht *cis* ⇄ *trans* erst bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart von Katalysatoren (z. B. rostfreier Stahl) rasch einstellt, lassen sich die beiden Formen durch geeignete Methoden (Hochvakuumdestillation, Gaschromatographie) getrennt isolieren. Reines *trans*-N_2F_2 kann mit 45 %iger Ausbeute durch Umsetzung von N_2F_4 oder einem N_2F_2-Isomerengemisch mit $AlCl_3$ (vgl. die Reaktion von NF_3 mit $AlCl_3$, oben) erhalten werden:

$$3\,N_2F_4 + 2\,AlCl_3 \rightarrow 3\,cis\text{-}/trans\text{-}N_2F_2 + 3\,Cl_2 + 2\,AlF_3\,,$$
$$3\,cis\text{-}N_2F_2 + 2\,AlCl_3 \rightarrow 3\,N_2 + 3\,Cl_2 + 2\,AlF_3; \quad 3\,trans\text{-}N_2F_2 + 2\,AlCl_3 \rightarrow \text{keine Reaktion.}$$

Cis-N_2F_2 ist reaktionsfreudiger als *trans*-N_2F_2. So greift ersteres im Gegensatz zu letzterem langsam Glas an und reagiert mit AsF_5 unter Bildung des **Fluordiazonium-Ions N_2F^+** (als AsF_6^--Salz), das oberhalb 75 °C im Hochvakuum unter nur geringer Zersetzung sublimierbar ist und aus dem mit NaF wieder *cis*-N_2F_2 in Freiheit gesetzt werden kann. Dem Kation N_2F^+, das isoelektronisch mit CO_2, N_2O und

NO_2^+ ist, kommt die lineare Struktur $\ddot{F}—N\equiv N:$ ↔ $\ddot{F}=N=\ddot{N}$ zu (NN/NF-Abstände 109.9/1.217 Å. Aufregend ist insbesondere die zum N_5^+-Kation führende Reaktion von FN_2^+ mit HN_3 (vgl. S. 657).

1.3.4 Halogenderivate der Stickstoffwasserstoffsäure (Halogenazide)

Bei der Einwirkung von Halogenen oder Nitrylchlorid auf Stickstoffwasserstoffsäure (= nasses NaN_3) bzw. Azide entstehen gemäß

$$4HN_3 + 2F_2 \xrightarrow{\text{Gas}} 3FN_3 + N_2 + NH_4F\,; \qquad Me_3SiN_3 + ClNO_2 \xrightarrow{-20\,^\circ C} ClN_3 + \{Me_3SiNO_2\}\,;$$

$$NaN_3 + X_2 \xrightarrow[X = Cl,\ Br]{0\,^\circ C} XN_3 + NaX\,; \qquad AgN_3 + I_2 \rightarrow IN_3 + AgI\,.$$

Fluorazid FN_3 als *gelbes*, bereits bei Raumtemperatur langsam in N_2F_2 und N_2 zerfallendes Gas, **Chlorazid ClN_3** als *farbloses*, nach HOCl riechendes, explosives Gas, **Bromazid BrN_3** als *farbloses* explosives Gas, dessen Kondensation zu einer *orangeroten* (rein wohl *farblosen*) Flüssigkeit meist mit einer Explosion verbunden ist und **Iodazid IN_3** als *blassgelber* (rein wohl *farbloser*), sehr explosiver Festkörper (vgl. Tab. 76). Die *Spaltung* der Halogenazide XN_3 in X und N_3 erfordert jeweils mehr Energie als der Zerfall in XN (Triplett) und N_2 (vgl. Tab. 78). IN_3 vermag als *Lewis-Säure* z. B. Pyridin (→ $pyIN_3$) oder Azid (→$I(N_3)_2^-$) zu addieren und ist demgemäß in kondensierter Phase polymer über N—I—N-Brücken (vgl. Formel (k) auf S. 684). In $I_2N_3^+$ bzw. $I(N_3)_2^+$ wirkt IN_3 hinsichtlich I^+ bzw. N_3^+ als *Lewis-Base*.

Tab. 78 Einige Kenndaten gasförmiger Halogenazide (ΔH_r: $XN_3 \rightarrow X + N_3$; $\Delta H_r'$: $XN_3 \rightarrow {}^3NX + N_2$).

XN_3	dXN/$N_\alpha N_\beta$/$N_\beta N_\gamma$ [Å]	∢ XNN/NNN [°]	ΔH_r [kJ/mol]	$\Delta H_r'$ [kJ/mol]
FN_3	1.444/1.253/1.132	103.8/170.9	242	−106
ClN_3	1.745/1.252/1.133	108.6/171.9	203	−50
BrN_3	1.90/1.23/1.13	110 /171	196	−15
IN_3	2.120/1.260/1.147	106.5/169.6	192	+27

Die Halogenazide XN_3 (X = Cl, Br, I) setzen sich mit vielen Elementhalogeniden EX_n unter *Halogenabspaltung* (EX_n z. B. BX_3, AlI_3, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $CrCl_3$, WCl_6, $ReCl_5$, UCl_6) oder *oxidativer Addition* (EX_n z. B. $SnCl_2$, PCl_3, $SbBr_3$) zu *Elementhalogenidaziden* um:

$$X_{n-1}E—\overset{\delta-}{X} + \overset{\delta+}{X}—N_3 \xrightarrow[\text{abspaltung}]{\text{Halogen-}} X_{n-1}E—N_3 + X_2 \text{ oder } X_nE + X—N_3 \xrightarrow[\text{Addition}]{\text{oxidative}} X_{n+1}E—N_3\,.$$

Die auf diesen Wegen bequem darstellbaren anorganischen Azide EX_mN_3 ($m = n \mp 1$) sind teils *monomer* (z. B. WCl_5N_3, $ReCl_4N_3$, UCl_5N_3), teils *dimer* oder *trimer* (z. B. $(SbCl_4N_3)_2$, $(NbCl_4N_3)_2$, $(BCl_2N_3)_3$) und teils *polymer* gebaut (z. B. $(AlI_2N_3)_x$, $(SnCl_3N_3)_x$, $(TiCl_3N_3)_x$).

1.4 Oxide des Stickstoffs[2, 29, 30]

1.4.1 Überblick

Stickstoff bildet **Oxide** der Formeln $\mathbf{NO}_n$ ($n = 1, 2, 3$), $\mathbf{N_2O}_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) und $\mathbf{N_4O}_n$ ($n = 1, 2$) wie aus Tab. 79 hervorgeht, in welcher die Verbindungen nach steigender Oxidationsstufe des Stickstoffs angeordnet sind. NO_3 und dessen Dimeres $O_2NOONO_2 = N_2O_6$

[29] **Literatur.** J. Laane, J. R. Ohlsen: „*Characterisation of Nitrogen Oxides by Vibrational Spectroscopy*“, Progr. Inorg. Chem. **27** (1989) 465–513; Ullmann: „*Nitrogen Oxides*“, **A 17** (1991) 293–339.

[30] **Geschichtliches.** N_2O, NO und NO_2 sind seit der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts bekannt und spielten eine bedeutende Rolle im Zusammenhang mit der Aufstellung des *Gesetzes der multiplen Proportionen* (S. 18), dessen Deutung in *Daltons Atomhypothese* (S. 19) gipfelten. Die pauschal als **„Nitrose Gase“ $\mathbf{NO}_x$** bezeichneten Stickstoffoxide tragen wesentlich zur allgemeinen Luftverunreinigung bei (vgl. S. 521). Erst in jüngster Zeit wurde die vielseitige Bedeutung von **NO** als interzellularer Botenstoff bekannt (S. 707).

Tab. 79 Stickstoffoxide.[a)]

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Oxide NO_n Name	Formel		Formel	Oxide N_2O_n Name
+ 1				**N_2O**	**Distickstoffmonoxid** Distickstoff(I)-oxid
+ 2	**Stickstoffmonoxid** Stickstoff(II)-oxid	**2NO**	⇄	**N_2O_2**	**Distickstoffdioxid** Distickstoff(II)-oxid
+ 3		**$NO + NO_2$**	⇄	**N_2O_3**	**Distickstofftrioxid** Distickstoff(III)-oxid
+ 4	**Stickstoffdioxid** Stickstoff(IV)-oxid	**$2NO_2$**	⇄	**N_2O_4**	**Distickstofftetraoxid** Distickstoff(IV)-oxid
+ 5		**$NO_2 + NO_3$**	⇄	**N_2O_5**	**Distickstoffpentaoxid** Distickstoff(V)-oxid
+ 5[b)]	**Stickstofftrioxid** Stickstoff(V)-oxid	**$2NO_3$**	⇄	**N_2O_6**	**Distickstoffhexaoxid** Peroxodistickstoff(V)-oxid

a) Bezüglich **N_4O** und **N_4O_2** vgl. S. 716, bzgl. **N_6O** = $O(N_3)_2$ S. 481. – **b)** Zur Struktur von NO_3 und N_2O_6 vgl. S. 715.

entstehen nur als reaktive Zwischenstufen, N_4O und N_4O_2 sind nur bei tiefen Temperaturen als metastabile Spezies isolierbar (S. 716). Bezüglich der **Oxidhalogenide** des Stickstoffs vgl. S. 458, 726, 734).

Die Monostickstoffoxide NO_n stehen im Gleichgewicht mit den Distickstoffoxiden (vgl. Tab. 79), wobei die Gleichgewichte mit wachsendem *n* zunehmend bei letzteren liegen (NO dimerisiert erst bei sehr *tiefen Temperaturen* (S. 708), NO_2 liegt bei *Raumtemperatur* und 1 bar als Dimer vor (S. 713)). Die *technische Gewinnung* der Stickstoffoxide erfolgt auf dem Wege über das Monoxid NO, das durch katalytische Ammoniakverbrennung erzeugt (S. 730) und weiter zu NO_2 sowie HNO_3 oxidiert wird (S. 730). NO/NO_2 liefern N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 (vgl. Tab. 79), HNO_3 liefert die Oxide N_2O (Reduktion mit NH_3), N_2O_5 (Dehydratisierung mit P_2O_5) und NO_3/N_2O_6 (Zerfall von N_2O_5)[30].

Alle Stickstoffoxide mit Ausnahme von N_2O_4 (fl) sowie N_2O_5 (f) sind endotherme, alle Oxide ohne Ausnahme *endergone* Verbindungen (ΔG_f = positiv) und sollten daher bei Raumtemperatur aus *thermodynamischen* Gründen in die Elemente zerfallen. Die Zersetzung erfolgt aber aus *kinetischen* Gründen erst beim Erwärmen

Nachfolgend werden zunächst die „*Nitrosen Gase*“[30] N_2O, NO/N_2O_2, N_2O_3, NO_2/N_2O_4, dann sonstige Stickstoffoxide (N_2O_5, NO_3/N_2O_6, N_4O, N_4O_2) besprochen.

1.4.2 Distickstoffmonoxid N_2O[2, 29, 31]

Darstellung. *Distickstoffoxid* (früher: „*Stickoxydul*“) N_2O kommt in Spuren in der Atmosphäre vor und entsteht in der *Natur* als Nebenprodukt der Denitrifikation und Nitrifikation (S. 654). In der *Technik* wird es durch Erhitzen von Ammoniumnitrat oder einer Mischung von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat auf 200 °C dargestellt (zum Mechanismus vgl. S. 736):

$$NH_4^+ + NO_3^- \leftrightarrows NH_3 + HNO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O\,.$$

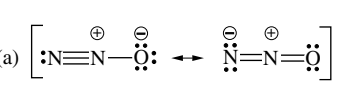
Man muss dabei Sorge tragen, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da oberhalb 300 °C unter bestimmten Bedingungen ein explosionsartiger Zerfall des Ammoniumnitrats eintreten kann ($NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 124.1$ kJ).

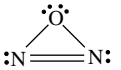
Im *Laboratorium* lässt es sich auch durch Umsetzung von Amidoschwefelsäure (siehe dort) mit konzentrierter Salpetersäure ($H_2NSO_3H + HNO_3 \rightarrow N_2O + H_2SO_4 + H_2O$), durch Zersetzung der Hypo-

salpetrigen Säure ($H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$) sowie durch Reduktion von Salpetriger Säure mit Hydroxylamin oder Stickstoffwasserstoffsäure gewinnen ($HNO_2 + NH_2OH \rightarrow N_2O + 2H_2O$; $HNO_2 + HN_3 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O$).

Physikalische Eigenschaften. Distickstoffoxid ist ein *farbloses*, diamagnetisches Gas von schwachem, süßlichem Geruch[31] und lässt sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei $-88.48\,^\circ C$ siedet und bei $-90.86\,^\circ C$ zu weißen Kristallen erstarrt ($\Delta H_f = +82.10$, $\Delta G_f = +104.2$ kJ/mol). In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich: 1 Raumteil Wasser absorbiert, ohne jede chemische Reaktion, bei $0\,^\circ C$ 1.3052, bei $25\,^\circ C$ 0.5962 Raumteile N_2O; daher muss man es bei der Darstellung über heißem Wasser oder über einer konzentrierten Kochsalzlösung auffangen. Aus der (neutralen) wässerigen Lösung lässt sich bei tiefen Temperaturen ein kristallines „Hydrat“ $N_2O \cdot 5\frac{3}{4}H_2O$ ausscheiden (vgl. S. 530). N_2O löst sich unter Druck darüber hinaus gut in Fetten.

Die *Konstituton* des *linear* gebauten Distickstoffoxids (isoster mit CO_2) ist NNO. Sein *Valenzzustand* lässt sich durch folgende Mesomerieformel (a):

(a) 

(b) 

zum Ausdruck bringen. Der NN-Abstand beträgt 1.126 Å, entsprechend einem Zwischenzustand zwischen doppelter (1.20 Å) und dreifacher Bindung (1.10 Å); der NO-Abstand hat den Wert 1.186 Å, entsprechend einem Zwischenzustand zwischen einfacher (1.36 Å) und doppelter Bindung (1.16 Å). Die Verhältnisse liegen hier ganz analog wie im Falle der Stickstoffwasserstoffsäure [N≡N—NH ↔ N=N=NH], deren Formel sich von der des Distickstoffoxids N_2O durch Austausch des Sauerstoffatoms O gegen eine Iminogruppe NH ableitet. Energiereicheres *cyclisches* N_2O (b) entsteht offensichtlich als Zwischenprodukt des $O(N_3)_2$-Zefalls (S. 481).

Chemische Eigenschaften. Distickstoffoxid unterhält die Atmung nicht, sodass es bei Narkosen[31] nur bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr eingeatmet werden darf. Die Verbrennung *leicht entzündlicher* Körper wird dagegen lebhaft unterhalten („*Ozon der Stickstoffchemie*“). So verbrennen z. B. Phosphor, Schwefel, Kohle oder ein glimmender Holzspan darin wie in Sauerstoff; Gemische mit Wasserstoff explodieren beim Entzünden wie Knallgas, nur – wegen der N_2-Beimengung – etwas schwächer: $N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O + 368.1$ kJ. Die Verbrennung mit N_2O ist im Allg. schwieriger einzuleiten, als die mit Sauerstoff, weil Distickstoffoxid bei niedrigen Temperaturen recht beständig – allerdings nur *metastabil* ($N_2O \rightleftarrows N_2 + \frac{1}{2}O_2 + 82.10$ kJ) – ist und erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen ($600\,^\circ C$) in die Elemente zu zerfallen beginnt. Besonders heftigt explodieren entzündete Gemische von Distickstoffoxid und Ammoniak: $3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O + 1012.1$ kJ. Mit Stickstoffmonoxid, Sauerstoff, Ozon, Halogenen und Alkalimetallen reagiert N_2O bei Raumtemperatur nicht (O_2 reagiert mit NO unter Bildung von *braunem* NO_2, N_2O nicht, was zur Unterscheidung von O_2 und N_2O dient). Bezüglich der Beteiligung von N_2O am Kreislauf des Stickstoffs sowie Ozons vgl. S. 654 und 516, bezüglich der Redoxpotentiale S. 718.

N_2O wirkt nicht als Brönsted-Base, vermag aber als *Lewis-Base* in **Distickstoffoxid-Komplexen** aufzutreten (z. B. $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2O \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} + H_2O$). Hinsichtlich starker Basen wirkt N_2O darüber hinaus als *Lewis-Säure*, wie etwa die Umsetzung mit Amid lehrt (S. 680): $NH_2^- + N{=}N{=}O \rightarrow [H_2N{-}N{=}N{-}O]^- \rightarrow N{=}N{=}N^- + H_2O$.

Verwendung. Außer als Inhalationsnarkotikum[31] wird N_2O als Treibgas für Sprays im pharmazeutischen, kosmetischen und Lebensmittelsektor (z. B. Schlagsahne, Speiseeis) eingesetzt.

[31] **Physiologisches.** Da N_2O schwach betäubende Wirkung zeigt, kommt es in verflüssigtem Zustand für Narkosezwecke in den Handel. In geringen Mengen eingeatmet, ruft es einen rauschartigen Zustand und eine kramphafte Lachlust hervor („Lachgas“).

1.4.3 Stickstoffmonoxid NO. Distickstoffdioxid N_2O_2 [1, 32, 33]

Darstellung. Das *Stickstoffoxid* („*Stickoxid*“) NO ist eine stark endotherme Verbindung:

$$180.62\,\text{kJ} + N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO \qquad (1)$$

und lässt sich daher nur bei *Energiezufuhr* (hoher Temperatur, elektrischer Lichtbogen) – und auch da nur mit schlechter Ausbeute – **aus den Elementen** erzeugen.

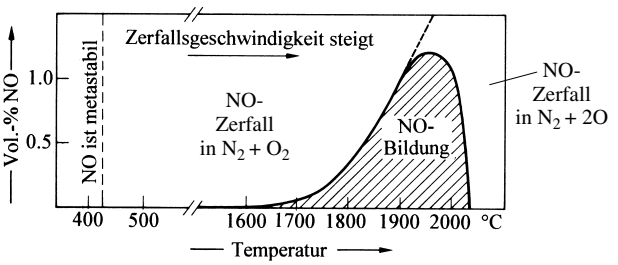


Fig. 168 Temperaturabhängigkeit der Stickstoffmonoxid-Ausbeute bei der Synthese aus Luft (die ausgezogene Kurve entspricht den Gleichgewichtskonzentrationen von NO bei verschiedenen Temperaturen. Außerhalb der Kurve erfolgt NO-Zerfall, innerhalb der Kurve NO-Bildung bis zur Erreichung der für die betreffende Temperatur gültigen Gleichgewichtskonzentration an NO).

Fig. 168 gibt die Ausbeute an Stickoxid in Vol.-% beim Erhitzen von Luft ($4N_2 + O_2$) auf verschiedene Temperaturen wieder. Wie daraus hervorgeht, befinden sich bei 1800 °C rund 0.5, bei 1900 °C 1 Vol.-% Stickoxid mit Luft im Gleichgewicht (bei 1200/700/200 °C betragen die Gleichgewichtskonzentrationen rund $0.1/0.04/10^{-7}$ Vol.-% NO). Bei höheren Temperaturen durchläuft die NO-Ausbeute wegen des dort erfolgenden Zerfalls in N_2-Moleküle und O-Atome ein Maximum (ohne diesen Zerfall würde die NO-Gleichgewichtskonzentration – entsprechend der unterbrochenen Linie – exponentiell weiter ansteigen

[32] **Literatur.** H.-J. Galla: „*Stickstoffmonoxid, ein interzellularer Botenstoff*“, Angew. Chem. **105** (1993) 399–402; Int. Ed. **32** (1993) 378; R.J.P. Williams: „*Nitric Oxide in Biology: Its Role as a Ligand*“, Chem. Soc. Rev. (1996) 77–83; S. Pfeiffer, B. Mayer, B. Hemmens: „*Stickstoffmonoxid: die rätselhafte Chemie eines biologischen Botenstoffs*“, Angew. Chem. **111** (1999) 1824–1844; Int. Ed. **38** (1999) 1714; F. Murad: „*Die Entdeckung einiger biologischen Wirkungen von Stickstoffmonoxid und seine Rolle für die Zellkommunikation*“, Angew. Chem. **111** (1999) 1976–1989; Int. Ed. **38** (1999) 1856; R.F. Furchgott: „*Der relaxierende Faktor aus Endothelzellen: Entdeckung, frühe Untersuchungen und Identifizierung als Stickstoffmonoxid*“, Angew. Chem. **111** (1999) 1990–2000; Int. Ed. **38** (1999) 1870; L.J. Ignarro: „*Stickstoffmonoxid: ein einzigartiges endogenes Signalmolekül in der Gefäßbiologie*“, Angew. Chem. **111** (1999) 2002–2013; Int. Ed. **38** (1999) 1882; B.F.G. Johnson, B.L. Haymore, J.R. Dilworth: „*Nitrosyl Complexes*“, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 100–118; J.A. McCleverty: „*Chemistry of Nitric Oxide Relevant to Biology*“, Chem. Rev. **104** (2004) 403–418; G.B. Richter-Addo, P. Legzdins, J. Burstyn (Hrsg.): „*Nitric Oxide Chemistry*“, Chem. Rev. **102** (2002) 857–1269; mehrere Autoren: „*Comparison of the Chemical Biology of NO and HNO: An Inorganic Perspective*“, Progr. Inorg. Chem. **54** (2005) 349–384.

[33] **Physiologisches.** Stickstoffmonoxid, das *keinerlei* physiologische *Reizwirkung* aufweist, vermag zweiwertiges Eisen des Hämoglobins zu dreiwertigem zu oxidieren, das Sauerstoff nicht mehr binden und transportieren kann. Es ist infolgedessen potentiell *toxisch*. Das leicht durch Zellmembranen diffundierende, in physiologischen Medien nur kurzzeitig existierende Oxid ($\tau_{½}$ = einige Sekunden) ist andererseits ein außerordentlich wichtiger und weit verbreiteter *interzellulärer Botenstoff in biologischen Systemen*, wie die Arbeiten von F. Murad, R.F. Furchgott und L.J. Igarro (Nobelpreise 1999) lehren (Bildung von NO im Zuge der enzymatischen Oxidation von L–Arginin in Citrullin mit Sauerstoff). Hierbei fällt NO aus der – vor allem aus Proteinen bestehenden – Gruppe von Signalmolekülen zur Kommunikation zwischen Zellen deutlich aus der Reihe. NO reguliert u.a. den *Blutdruck*; auch fungiert es in Gehirn und Nervensystem als Schlüssel-*Neurotransmitter* (letzere besorgen an den Nervensynapsen die Signalübertragung) und beteiligt sich damit an der Funktion des *Gedächtnisses*. Der Wirkungsradius von NO ist allein durch die NO-Lebensdauer beschränkt. Von *Makrophagen* (Fresszellen) wird NO bei der *Inaktivierung von Bakterien, Parasiten und Tumorzellen* abgegeben. Neben vielen weiteren physiologischen und pathologischen Prozessen (NO wirkt in höheren Konzentration neuro- und cytotoxisch) spielt NO bei der *Blutplättchenaggregation, Wundheilung, Peniserektion, Apopthose* (programmierter Zelltod), *Tumor-Progression* sowie -*Metastasierung* und der *Lichterzeugung der Glühwürmchen* eine Rolle. Die *gefäßerweiternde Wirkung* von Präparaten wie *Glycerintrinitrat* oder *Natriumnitrosylprussiat* soll auf der Freisetzung von NO beruhen.

und bei 2200 bzw. 2700 °C rund 2 bzw. 5 Vol.-% NO betragen). Die reversible Bildung von NO erfolgt hierbei im Wesentlichen auf folgendem Wege über Sauerstoff- und Stickstoffatome, wobei die N-Atombildung geschwindigkeitsbestimmend ist (M = Stoßpartner):

Kettenstart:	$O_2 \overset{(M)}{\rightleftharpoons} 2O$	*Radikal-*	$O + N_2 \rightleftarrows NO + N$
Kettenabbruch:	$O + N \overset{(M)}{\rightleftharpoons} NO$	*kette*:	$N + O_2 \rightleftarrows NO + O$

Die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid in einem elektrischen Flammenbogen (**„Luftverbrennung“**) war früher ein *großtechnisches Verfahren* zur Darstellung von *Salpetersäure*, da man Stickoxid durch Einwirkung von Sauerstoff und Wasser leicht in Salpetersäure überführen kann: $2NO + H_2O + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2HNO_3$ (vgl. S. 730). Die hierfür benutzten Verfahren („*Birkeland-Eyde-Verfahren*, „*Schönherr-Verfahren*“, „*Pauling-Verfahren*“) unterschieden sich voneinander nur durch die Art und Weise, in der eine möglichst kurze, aber innige Berührung der Gase mit dem Flammenbogen und eine schnelle Abkühlung der Reaktionsgase erreicht wurden. Da nämlich bei den hohen Temperaturen eines Flammenbogens die Gleichgewichtseinstellung der NO-Bildung und -Zersetzung außerordentlich groß ist, stellt sich beim Abkühlen des Reaktionsgemisches jeweils in kleiner Zeit das der niedrigeren Temperatur entsprechende ungünstigere Gleichgewicht ein. Nur durch „*Abschrecken*“, d. h. Abkühlen mit größerer als der Zerfallsgeschwindigkeit, lässt sich der Zerfall weitgehend vermeiden, da man dann rasch in Temperaturgebiete gelangt, in denen die Gleichgewichtseinstellung langsam vor sich geht (unterhalb 450 °C zerfällt NO als metastabiler Stoff praktisch nicht mehr). Unter günstigsten Reaktionsbedingungen lässt sich so die Konzentration von rund 3 Vol.-% NO erhalten. Wegen des erheblichen Verbrauchs an elektrischer Energie blieb das Luftverbrennungsverfahren in der Hauptsache auf Länder mit billigen Wasserkräften (Norwegen, Schweiz) beschränkt. Inzwischen ist es auch dort durch das billigere Verfahren der Ammoniakverbrennung (s. unten) verdrängt worden.

Große Mengen NO werden derzeit gemäß (1) im Verbrennungsraum der Automotoren erzeugt. Das mit den Autoabgasen (Analoges gilt für die Rauchgase von Feuerungsanlagen) in die Luft gelangende Stickoxid stellt ein ernstes Problem dar, da es die Chemie der Atmosphäre ungünstig beeinflusst (vgl. hierzu Smog-Bildung sowie Autoabgas- und Rauchgasreinigung; S. 711). Gewisse Mengen NO entstehen in der Luft darüber hinaus durch Blitztätigkeit gemäß (1).

Die *technische Erzeugung* von Stickstoffmonoxid durch katalytische **Ammoniakverbrennung** $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 906.11$ kJ dient der Salpetersäuregewinnung und wird daher erst bei der Salpetersäure (S. 730) ausführlicher besprochen.

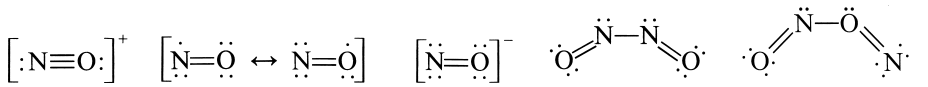
Stickstoffmonoxid lässt sich auch durch **Reduktion von Salpetersäure** gewinnen:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\ominus \rightleftarrows NO + 2H_2O\,.$$

Nach der Spannungsreihe kann diese Reduktion unter den Normalbedingungen von allen Stoffen bewirkt werden, deren Potential negativer als $+0.96$ V und zur – Vermeidung von Wasserstoffentwicklung – positiver als 0 V ist. Solche Stoffe sind z. B. Kupfer ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.340$ V), Quecksilber ($2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.789$ V) und Eisen(II)-Salze ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \ominus$; $\varepsilon_0 = +0.771$ V). Die Umsetzung verdünnter Salpetersäure mit Kupfer ($3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 2NO + 3Cu^{2+} + 4H_2O$) ist eine gebräuchliche NO-Darstellungsmethode des Laboratoriums. Die Reaktion mit Quecksilber (Schütteln von Quecksilber mit Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure: $6Hg + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 2NO + 3Hg_2^{2+} + 4H_2O$) dient zur Gehaltsbestimmung von Salpetersäurelösungen (Messung des entwickelten NO-Volumens). Die Umsetzung mit Eisen(II)-Salzen (vorsichtige Unterschichtung der wässerigen Lösung einer auf Nitrat zu prüfenden Substanz und Eisen(II)-sulfat in einem Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure: $3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$) wird zum qualitativen Nachweis von Salpetersäure benutzt, da das in der Grenzfläche zwischen wässeriger Lösung (oben) und konz. Schwefelsäure (unten) gebildete Stickoxid mit noch unverändertem Eisen(II)-sulfat eine tief dunkelbraune Anlagerungsverbindung („*brauner Ring*“) bildet: $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \rightarrow [Fe(H_2O)_5NO]^{2+} + H_2O$. Besonders *reines Stickstoffmonoxid* erhält man durch Reduktion schwefelsaurer Lösungen von Nitriten ($HNO_2 + H^+ + \ominus \rightarrow NO + H_2O$; $\varepsilon_0 = +1.996$ V) mit Iodid ($\varepsilon_0 = +0.5355$ V) oder Eisen(II)-Salz ($\varepsilon_0 = 0.771$ V): $2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$; $HNO_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow NO + Fe^{3+} + H_2O$. Zur NO-Bildung beim Ansäuern von Nitriten vgl. S. 726.

Physikalische Eigenschaften. Stickstoffmonoxid ist ein *farbloses, paramagnetisches,* giftiges[33] Gas (Smp./Sdp. $-163.65/-151.77$ °C; $\Delta H_f/\Delta G_f = +90.31/+86.6$ kJ/mol). Bei tiefen Temperaturen geht NO als Folge der Paarung der Spin- und Bahnmomente des radikalischen Elektrons in den *diamagnetischen* Zustand über. In Wasser löst es sich nur wenig (0.07 Raumteile NO in 1 Raumteil Wasser bei 0 °C).

Struktur. NO ist eines der wenigen Hauptgruppen-Oxide mit ungerader Elektronenzahl („*odd-Molekül*“; von engl. odd = ungerade); andere Beispiele hierfür sind ClO_2 und NO_2. Sein Elektronenzustand kann nach der VB-Theorie durch die Formel (b) wiedergegeben werden, da der gefundene NO-Abstand von 1.14 Å einem Zwischenzustand zwischen doppelter (ber. 1.16 Å) und dreifacher Bindung (ber.1.06 Å) entspricht:



(a) **NO^+** (b) **NO** (c) **NO^-** (d) **N_2O_2** (e) **N_2O_2**

Die Bindungsverhältnisse des NO-Radikals (11 Valenzelektronen) lassen sich nach der MO-Theorie, ausgehend vom MO-Schema des N_2-Moleküls (10 Valenzelektronen; S. 357), durch Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons beschreiben. Da dieses ein antibindendes π-MO besetzen muss, erniedrigt sich die Bindungsordnung von 3 des Stickstoffs auf 2.5. Auch lässt sich naturgemäß das zusätzliche Elektron aus seinem antibindenden Zustand leicht abionisieren ($IE_{NO} = 9.25$ eV; $IE_{N_2} = 14.0$ eV).

Das NO-Molekül kann entweder durch Abgabe oder durch Aufnahme eines Elektrons in ein „geradzahliges“ Teilchen übergehen. Das im ersteren Fall entstehende, mit dem Kohlenoxid CO und Stickstoff N_2 isoelektronische „*Nitrosyl-Kation*“ NO^+ (vgl. S. 726) enthält in Übereinstimmung mit Elektronenformel (a) eine Dreifachbindung (gef. 1.06, ber. 1.06 Å); dem im zweiten Fall gebildeten, mit dem molekularen Sauerstoff O_2 isoelektronische „*Nitroxyl-Anion*“ NO^- kommt die Elektronenformel (c) mit Doppelbindung zu (gef. 1.20, ber. 1.20 Å).

Das Dimerisierungsgleichgewicht $2\,NO \rightleftarrows N_2O_2 + 10.5$ kJ liegt trotz des Radikalcharakters von NO bei Raumtemperatur ganz auf der linken Seite (vgl. hierzu das andersartige Verhalten von NS, S. 606). Erst im flüssigen und namentlich im festen Zustand (*diamagnetisch*) ist das Stickoxid NO weitgehend zu N_2O_2 dimerisiert, wie z. B. aus der hohen Trouton-Konstante[34] (= 113.6 J/mol K) der Flüssigkeit und aus den Schwingungsspektren hervorgeht. Die dimeren Moleküle O═N—N═O stellen dabei ein Gemisch von *cis* und *trans-Konformeren* dar, von denen die erstere (d) die stabilere ist (NN-Abstand: 2.18 Å, NO-Abstand: 1.12 Å, $\measuredangle$ NNO = 101°). Das zu (d) *Konstitutionsisomere* (e) bildet sich als *roter* Stoff bei der Kondensation von NO in Gegenwart von Säuren wie HCl, SO_2, BX_3, SiF_4, $SnCl_4$, $TiCl_4$. Das ebenfalls denkbare Konstitutionsisomere N═O—O═N wurde bisher nicht nachgewiesen.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Der *exotherme Zerfall* von NO in N_2 und O_2 ist *kinetisch* so stark *gehemmt*, dass er erst bei hohen Temperaturen (1100–1200 °C) beobachtet wird. Bei *hohen Drücken zersetzt* sich NO bereits bei leicht erhöhter Temperatur (50 °C) nach $3\,NO \rightarrow NO_2 + N_2O$, im *flüssigen* und *komprimierten* Zustand oder *in Zeolithen* unterliegt NO einer langsamen, exothermen *Disproportionierung* nach $4\,NO \rightarrow N_2O_3 + N_2O$. Bzgl. der *Dimerisierung* von NO bei *tiefen Temperaturen* s. oben.

Redox-Verhalten. Charakteristisch für Stickstoffmonoxid, ist sein großes Bestreben, sich mit *Sauerstoff* zu braunem Stickstoffdioxid NO_2 zu verbinden:

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 + 114.2\,\text{kJ}\,. \qquad (2)$$

Sobald daher das farblose NO mit Luft in Berührung kommt, bildet es braune Dämpfe von NO_2. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach links. So kommt es, dass Stickstoffmonoxid oberhalb von 650 °C nicht mehr mit Sauerstoff in Reaktion tritt (S. 713).

Die Oxidation (2) erfolgt, wie M. Bodenstein bereits im Jahre 1918 erkannte, nach einem Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung ($v_{\rightarrow} = k \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}$). Tatsächlich handelt es sich jedoch um keine trimolekulare Reaktion, wie schon daraus folgt, dass die Geschwindigkeit des NO/O_2-Umsatzes entgegen der Regel mit steigender Temperatur abnimmt. Der Vorgang (2) läuft statt dessen auf dem

[34] Die **„Trouton-Konstante“**, unter der man den Quotienten aus molarer Verdampfungsenthalpie beim Siedepunkt (J/mol) und absolutem Siedepunkt, d. h. die molare „*Verdampfungsenthalpie*“ beim Siedepunkt versteht (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie), ist ein Maß für den Assoziationsgrad einer Flüssigkeit, verglichen mit der Gasphase. Bei „normalen“ Flüssigkeiten, die in keiner Phase merklich assoziiert sind, hat sie den Wert ~ 88, während höhere Werte Assoziation im flüssigen Zustand anzeigen (bei Stoffen mit mittleren Siedetemperaturen). So beträgt etwa die Troutonkonstante beim nichtassoziierten HCl und H_2S 85.8 bzw. 87.9, beim flüssigkeitsassoziierten NH_3, H_2O und HF 97.5 bzw. 109.0 bzw. 103.4 $Jmol^{-1}K^{-1}$.

Wege zweier Folgereaktionen ab, von denen die erste ein sich rasch einstellendes, zu NO_3 führendes, weitgehend auf der linken Seite liegendes Gleichgewicht darstellt: $ON + O_2 \rightleftarrows O{=}N{-}O{-}O\cdot$ ($K = c_{NO_3}/c_{NO} \cdot c_{O_2}$ und hieraus: $c_{NO_3} = K \cdot c_{NO} \cdot c_{O_2}$). Das intermediär in kleiner Konzentration gebildete Stickstofftrioxid reagiert dann weiter mit NO gemäß $O{=}N{-}O{-}O\cdot + NO \rightarrow (O{=}N{-}O\dot{-}\dot{O}{-}N{=}O$; vgl. S. 714) $\rightarrow 2\,NO_2$ ($v_{\rightarrow} = k' \cdot c_{NO_3} \cdot c_{NO} = k' K \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}$). Da sich das NO_3-Bildungsgleichgewicht mit steigender Temperatur auf die NO/O_2-Seite verschiebt, die NO_3-Konzentration mithin sinkt, verringert sich in gleicher Richtung die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit.

Mit *Fluor*, *Chlor* und *Brom* (aber nicht mit Iod) reagiert Stickstoffmonoxid unter Bildung von Nitrosylhalogeniden (s. dort; im Falle des Fluors entsteht auch NOF_3 (S. 697)), z. B.:

$$2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl + 77.12\ kJ\,.$$

In gleicher Weise wirkt es dehalogenierend (z. B. $ClNO_2 + NO \rightarrow NO_2 + ClNO$; $XeF_2 + 2\,NO \rightarrow Xe + 2\,NOF$). Bezüglich der Reaktion mit O- und N-Atomen vgl. S. 513, 656.

Durch starke Oxidationsmittel, deren Potential in der Spannungsreihe positiver als + 0.96 V ist – z. B. durch Chromsäure ($\varepsilon_0 = 1.38$ V), Permangansäure ($\varepsilon_0 = +1.51$ V), Hypochlorige Säure ($\varepsilon_0 = +1.494$ V) – wird NO in Umkehrung der Bildungsgleichung (s. oben) zu Salpetersäure oxidiert:

$$NO + 2\,H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 4\,H^+ + 3\ominus\,.$$

Die Reaktion mit Permanganat, die quantitativ verläuft, kann zur analytischen Bestimmung von NO herangezogen werden.

Von starken Reduktionsmitteln wird NO in Stickstoff oder sogar Ammoniak übergeführt. So verbrennen z. B. Kohle, Phosphor, Magnesium lebhaft in Stickstoffmonoxid; ein Gemisch gleicher Raumteile NO und H_2 verpufft beim Entzünden und eine gasförmige Mischung von NO und CS_2 brennt bei Berührung mit einer Flamme mit blendend bläulich-weißer Flamme ab. Die Verbrennung schwächerer Reduktionsmittel (z. B. Schwefel) wird von Stickstoffmonoxid nicht unterhalten. Durch Schwefeldioxid wird NO zu N_2O, durch Cr^{2+} zu NH_3OH und durch $LiAlH_4$ zu $(HNO)_2$ reduziert. Große Bedeutung für die *Rauchgasreinigung* (siehe unten) hat die Reduktion von NO mit Ammoniak zu molekularem Stickstoff.

Säure-Base-Verhalten. Hinsichtlich der Oxidationsstufe des Stickstoffs steht NO (+ 2) zwischen dem Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 (+ 3) und dem Hyposalpetrigsäure-Anhydrid N_2O (+ 1). Demgemäß reagiert NO mit konzentrierten Alkalilaugen bzw. mit Alkalioxiden bei 100 °C – auf dem Wege über seinerseits zerfallendes Hyponitrit $Na_2N_2O_2$ – unter Bildung von *Nitrit* und *Distickstoffoxid* (Hyponitrit zerfällt bei hohen Temperaturen, s. dort):

$$4\,NO + 2\,Na_2O \rightarrow 2\,NaNO_2 + Na_2N_2O_2\ (\rightarrow N_2O + Na_2O).$$

Mit Wasser reagiert NO – anders als NO_2 (s. unten) – nicht.

An Metallsalze (z. B. Fe(II)-sulfat, Cu(II)-chlorid) lagert sich NO leicht unter Bildung – meist farbiger – lockerer *Additionsverbindungen* an (z. B. Bildung von $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$; s. o.), die sich durch Erwärmen wieder in Stickstoffmonoxid und Metallsalz zerlegen lassen. In anderen Fällen bilden sich mit Fragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand) auch sehr stabile **Nitrosyl-Komplexe**[29], in welchen NO über *Stickstoff* mit *einem* Metallzentrum (f, g) oder auch verbrückend mit *zwei* oder gar *drei* Metallzentren (h, i) verknüpft sein kann (Cp = π-gebundenes C_5H_5):



(z. B. $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$) (f) (z. B. $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$) (g) (z. B. $\{CpCo\}_2NO$) (h) (z. B. $\{Cp(NO)Mn\}_3NO$) (i)

In den Komplexen L_nMNO liegt der Stickstoff teils *linear* (f), teils *gewinkelt* (g) vor. In ersteren Fällen wirkt NO dann als *Dreielektronen-*, in letzteren als *Einelektronendonor* (Näheres vgl. S. 1816).

Verwendung. NO wird als Radikalfänger genutzt und dient im Gemisch mit Cl_2 bzw. NO_2 zur Nitrosierung bzw. NH_4NO_2-Gewinnung.

Reinigung von Verbrennungsgasen.[35] Durch *Verbrennung* fossiler Stoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) und von Müll zur Erzeugung von Energie und Heizwärme werden in *Feuerungsanlagen* und *Motoren* weltweit *Abgase* in großen Mengen erzeugt. Diese enthalten neben Stickstoff, Wasser und Kohlendioxid als *Hauptbestandteile* eine Reihe *umweltschädlicher Nebenbestandteile* (vgl. hierzu S. 522), nämlich Schwefeloxide SO_x (SO_2, untergeordnet SO_3) sowie Nitrose Gase NO_x (NO, untergeordnet NO_2; es bilden sich bei der Kohleverbrennung 0.5–2 g NO pro m^3 Rauchgas, wobei mit steigender Temperatur die NO-Bildung ab ca. 800°C zunächst abnimmt, dann zunimmt und schließlich – als Folge des NO-Zerfalls – wieder abnimmt; in Motoren entsteht NO_x wegen der hohen Verbrennungstemperaturen allein aus den Komponenten N_2 und O_2 der Verbrennungsluft; vgl. S. 708). Darüber hinaus entstehen Kohlenstoffmonoxid sowie Kohlenwasserstoffe bei unvollständiger Verbrennung und schließlich Stäube (u. a. Oxide von Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Ti, P, As, Se). Die *Verringerung der erwähnten Stoffe* in den Abgasen durch Vorreinigung der Brennstoffe, Einhaltung optimaler Verbrennungsbedingungen und Nachreinigung der Verbrennungsabgase zählt derzeit zu den wichtigen chemischen Aufgaben. Die im einzelnen ergriffenen Maßnahmen sind für Abgase aus Feuerungsanlagen („*Rauchgase*") andere als für solche aus Motoren (z. B. „*Autoabgase*").

Rauchgasreinigung. „Primärmaßnahmen" zur *Verringerung der Bildung unerwünschter Verbrennungsstoffe* umfassen im Falle von Feuerungsanlagen Verbrennungsbedingungen, welche eine vollständige Überführung des Brennstoffkohlenstoffs in Kohlenstoffdioxid gewährleisten und zu einer Erniedrigung des SO_x- und NO_x-Ausstoßes führen (es bewährten sich niedrige Verbrennungstemperaturen und kurze Verweilzeiten der Gase in Wirbelschichtöfen; vgl. S. 584). „Sekundärmaßnahmen" zur *Verringerung gebildeter unerwünschter Verbrennungsstoffe* betreffen neben den an anderer Stelle bereits besprochenen Verfahren zur Entfernung von SO_x durch Kalk (**„Rauchgas-Entschwefelung"**; S. 570) bzw. Fe_3O_4 (S. 575) sowie zur Staub-Abtrennung durch Elektrofiltration („Rauchgas-Entstaubung"; vgl. S. 384) vor allem die Befreiung des Rauchgases von den Nitrosen Gasen NO_x (**„Rauchgas-Entstickung"**). Sie erfolgt mit Vorteil durch *selektive katalytische Reduktion* (engl. „**s**elective **c**atalytic **r**eduction") von NO_x mit Ammoniak an wabenförmigen WO_3- und V_2O_5-haltigen TiO_2-Katalysatoren („*DeNO_x*-Katalysatoren") bei 200–450°C („*SCR-Verfahren*"):

$$2\,NH_3 + 2\,NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 3\,H_2O\,.$$

Um hierbei einen hohen NO_x-Reduktionsgrad bei gleichzeitig geringer SO_2-Oxidation und niedrigem NH_3-Verlust („Schlupf") zu erzielen, müssen optimale Strömungsgeschwindigkeiten, NH_3-, NO-, O_2-Stoffmengenverhältnisse sowie Reaktionstemperaturen eingehalten und Katalysatoren mit großen Oberflächen eingesetzt werden (das Katalysatorsystem besteht aus glasfaserverstärkten TiO_2-Quadern, die von vielen Längskanälen durchsetzt sind; vgl. Dreiweg-Autokatalysator, unten).

Autoabgasreinigung. Da die für Otto-Automotoren verwendeten Kraftstoffe weitestgehend von Schwefel und Stickstoff befreit sind (vgl. S. 542), enthalten die Autoabgase als Hauptschadstoffkomponenten nur CO und C_nH_m als Folge unvollständiger Kraftstoffverbrennung sowie NO_x als unumgängliche Verbrennungsbegleiterscheinung bei höheren Temperaturen (S. 708). Ihre Beseitigung erfolgt durch *edelmetallkatalysierte Oxidation* des Kohlenstoffmonoxids und der Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan CH_4) ab ca. 400°C zu Kohlenstoffdioxid mit anwesendem Stickstoffmonoxid (Reduktion zu N_2) sowie Sauerstoff:

$$2\,CO + 2\,NO \rightarrow N_2 + 2\,CO_2 \qquad \text{bzw.} \quad 2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$
$$CH_4 + 4\,NO \rightarrow 2\,N_2 + CO_2 + 2\,H_2O \qquad \text{bzw.} \quad CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Das Trägermaterial des ca. 20 cm langen, 15 cm dicken, zylinderförmigen von über 10000 Längskanälen durchsetzten *multifunktionellen Autoabgas-Katalysators* (**„geregelter Dreiweg-Katalysator"**; vgl. Fig. 169) besteht in der Regel aus *Cordierit* (Magnesiumaluminiumsilicat mit sehr geringer Wärmeausdehnung). Die Oberfläche der einzelnen Kanäle (Querschnitt $< 1\,mm^2$; Wandstärke ca. 0.2 mm) ist mit einer γ-Al_2O_3-Zwischenhaftschicht sowie der Edelmetallschicht belegt (1–2 g Rh-haltiges Pt mit einer wirksamen Gesamtoberfläche von ca. 20000 m^2 pro Liter Katalysator). Die Aktivität des Katalysators wird durch *thermische Überbelastung*, die zu Oberflächenverlusten an Edelmetallen führt, gemindert. Analoges bewirken Metallabrieb und *Katalysatorengifte* wie SO_2, Ba-, Zn-, Pb-, P-Verbindungen (Verwendung bleifreien Benzins!).

[35] **Literatur.** E. Koberstein: „*Katalysatoren zur Reinigung von Autoabgasen*", Chemie in unserer Zeit, **18** (1984) 37–45; J. Zelkowski: „*Kohleverbrennung, Brennstoff, Physik und Theorie, Technik*", **Bd. 8** der Fachbuchreihe „Kraftwerkstechnik", VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen 1986; J. Kolar: „*Stickstoffoxide und Luftreinhaltung – Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen*", Springer-Verlag, Heidelberg 1990.

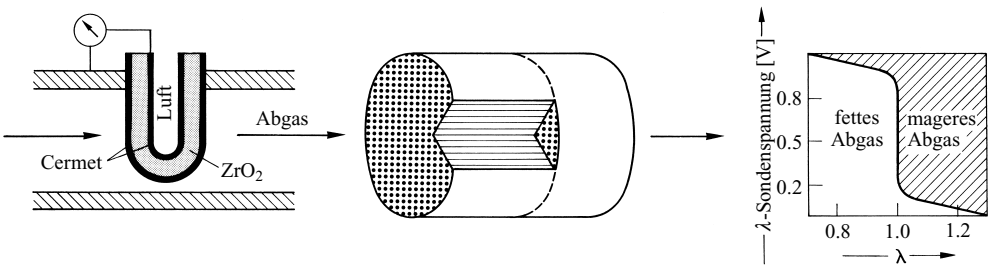


Fig. 169 λ-Sonde, Dreiweg-Katalysator und λ-Sondenspannung in Abhängigkeit von λ.

Soll das aus dem Motor über den (heißen) Dreiweg-Katalysator strömende Abgas frei von CO, C_nH_m und NO_x sein, so muss das Verhältnis des tatsächlich in den Verbrennungsraum gelangenden Sauerstoffs zu dem für eine vollständige Verbrennung gemäß: $C_nH_m + (n + m/4)O_2 \rightarrow nCO_2 + m/2\,H_2O$ benötigten Sauerstoff („*Lambda-Wert*“) gleich eins sein: $\lambda = 1$. Da CO und C_nH_m rascher von O_2 als von NO katalytisch oxidiert werden, verbleibt bei *Sauerstoffüberschuß* ($\lambda > 1$; C_nH_m-*mageres Abgas*) NO, während die O_2- und NO-Menge bei *Sauerstoffunterschuß* ($\lambda < 1$; C_nH_m-*fettes Abgas*) für eine vollständige Oxidation von CO und C_nH_m nicht ausreichen, sodass CO und C_nH_m verbleiben. Nur innerhalb eines sehr engen Bereichs („*λ-Fenster*“) des Luft/Brennstoff-Verhältnisses arbeitet der Autoabgaskatalysator optimal. Eine Regulation des optimalen Verhältnisses von Luftsauerstoff- und Kraftstoffmengen unter allen Betriebszuständen des Automotors bewirkt in geregelten Dreiweg-Katalysatoren eine dem Katalysator vorgeschaltete **„λ-Sonde“**, deren wesentlicher Teil gemäß Fig. 169 ein unten abgeschlossenes ZrO_2-Keramikrohr darstellt (ca. 15 mm lang, 7 mm dick; Wandstärke: 1 mm). Das Zirkoniumdioxid, das durch Zusatz von ca. 3 Mol-% Y_2O_3 in seiner tetragonalen Modifikation (verzerrte Fluoritstruktur) stabilisiert wird und mit einer porösen Platin/Keramik-Schicht („*Cermet*“-Schicht) wie der Keramikkörper des Autoabgaskatalysators belegt ist, wirkt oberhalb 300 °C als guter Leiter für O^{2-}-Ionen. Setzt man die innere Seite des „*Keramikrohrs*“ dem O_2-Luftpartialdruck $p(O_2)_{Luft}$, die äußere Seite dem O_2-Abgaspartialdruck $p(O_2)_{Abgas}$ aus, so tritt zwischen den beidseitig aufgebrachten Elektroden ein Potential auf, das gemäß der Nernstschen Gleichung (S. 229) vom Quotienten $p(O_2)_{Luft}/p(O_2)_{Abgas}$ abhängt und beim Übergang von $\lambda = 0.97$ (fettes Abgas) zu $\lambda = 1.03$ (mageres Abgas) durch einen Potentialsprung von ca. 0.8 V charakterisiert ist (Fig. 169; da die Cermet-Schicht eine Redox-Komproportionierung des Abgases wie im Autokatalysator bewirkt, entspricht die O_2-Konzentration auf der Abgasseite der O_2-Konzentration des Abgases nach Durchgang durch den Katalysator). Die λ-Sonde steuert über das Potential (Arbeitspunkt: Wendepunkt der in Fig. 169 wiedergegebenen Kurve) das Luft/Brennstoff-Verhältnis.

1.4.4 Distickstofftrioxid N_2O_3[2, 29]

Darstellung. Lässt man Kupfer (oder ein anderes Reduktionsmittel, z. B. Arsentrioxid) nicht auf *verdünnte*, sondern auf *konzentrierte* Salpetersäure einwirken, so entsteht an Stelle von *Stickstoffmonoxid* NO (s. oben) *Stickstoffdioxid* NO_2 (s. unten), da NO von konzentrierter Salpetersäure zu NO_2 oxidiert wird. Bei Verwendung von *mittelkonzentrierter* Säure entstehen NO und NO_2 nebeneinander und vereinigen sich beim Abkühlen zu *Distickstofftrioxid* („*Stickstoffsesquioxid*“[36], „*Salpetrigsäure-Anhydrid*“) N_2O_3:

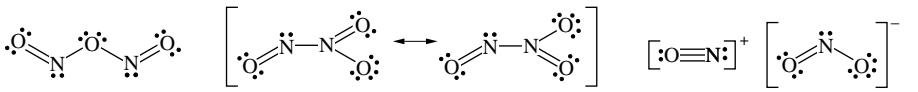
$$NO + NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_3(g) + 39.7\,kJ, \quad NO + NO_2(fl) \rightleftarrows N_2O_3(fl) + 30.2\,kJ. \qquad (3)$$

Entsprechend letzterer Gleichung kann N_2O_3 durch Sättigen von flüssigem NO_2 ($= N_2O_4$, s. unten) mit gasförmigem NO oder durch Zugabe der berechneten Menge O_2 zu NO ($2\,NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$) gewonnen werden.

Physikalische Eigenschaften. Distickstofftrioxid (diamagnetisch, $\Delta H_f = +83.78$ kJ/mol) ist nur bei sehr niedrigen Temperaturen als *tiefblaue* Flüssigkeit beständig, welche bei −100.7 °C zu *blassblauen* Kristallen erstarrt (Smp. −103 °C) und bei −40 bis +3 °C unter Bildung eines NO- und N_2O_3-haltigen Dampfes siedet, der mit steigender Temperatur zunehmende Mengen NO_2 aufweist (in der N_2O_3-Flüssigkeit reichert sich beim Siedevorgang zunächst NO_2 und – mit diesem im Gleichgewicht stehendes – N_2O_4 an). Der N_2O_3-Dampf enthält bei 25 °C und Atmosphärendruck nur noch 10% undissoziiertes N_2O_3 ($K_{Diss.}(25\,°C) = 1.91$ atm). Auch in organischen Lösungsmitteln löst sich N_2O_3 mit blauer Farbe.

[36] sesqui (lat.) = anderthalb.

Struktur. Als Anhydrid der Salpetrigen Säure ONOH sollte N_2O_3 die (W-förmige) Struktur (a) besitzen:



(a) **N_2O_3** (b) **N_2O_3** (c) **N_2O_3**

und damit *farblos* wie Salpetrige Säure und ihre Ester ONOR sein. Die *blaue* Farbe im flüssigen Zustand spricht gegen diese Auffassung und für die tatsächlich vorliegende (planare) Struktur (b), da die nicht an Sauerstoff gebundene NO-Gruppe auch sonst vielfach farbgebend wirkt (Abstände NN/N=O/NO_2 = 1.864/1.142/ca. 1.21 Å (Gasphase) und 1.892/1.120/1.21 Å (Kristall); ber. für N—N 1.40 Å; Winkel ONN/NNO_2/ONO = 105.1/119.6 und 111.8/128.6 Å im Kristall). Die Form (a) entsteht jedoch aus (b) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge um 720 nm (Rückumwandlung bei Bestrahlen von (a) mit Licht der Wellenlänge um 380 nm). Im festen Zustand (Aufhellung) liegt bei tiefen Temperaturen vielleicht die ionogene-Struktur (c) („*Nitrosylnitrit*") neben (b) vor (vgl. N_2O_5, unten).

Chemische Eigenschaften. Die leichte Verschiebbarkeit des Gleichgewichts (3) bedingt, dass ein Gemisch gleicher Raumteile NO und NO_2 in chemischer Hinsicht wie die Verbindung N_2O_3, das Anhydrid der Salpetrigen Säure ($N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2$), wirkt. So wird z. B. ein solches Gemisch ebenso wie N_2O_3 von Lösungen starker Basen glatt unter Bildung von *Nitriten* (Salzen der Salpetrigen Säure) absorbiert:

$$NO + NO_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O\,,$$

indem das nitritbildende Anhydrid N_2O_3 nach Maßgabe des Verbrauchs immer wieder gemäß (3) nachgebildet wird. Ebenso entsteht beim Einleiten des Gemischs in Wasser Salpetrige Säure ($NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$), die aber schnell zu HNO_3 und NO zerfällt (S. 724). Bezüglich der Reaktion in konzentrierten starken Säuren ($\rightarrow NO^+$) vgl. S. 727.

1.4.5 Stickstoffdioxid NO_2. Distickstofftetraoxid N_2O_4[2, 29, 37]

Darstellung. *Großtechnisch* wird *Stickstoffdioxid* NO_2, das wie N_2O und NO spurenweise in der Atmosphäre vorkommt, aus NO und O_2 als Zwischenprodukt der Salpetersäuredarstellung (S. 730) erzeugt. Im *Laboratorium* gewinnt man es entweder auf gleichem Wege über NO ($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$) durch Reduktion von konz. Salpetersäure mit Kupfer (s. oben): $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$ oder – besonders bequem – durch Erhitzen von Schwermetallsalzen der Salpetersäure, besonders Bleinitrat, auf 250–600 °C im O_2-Strom: $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$.

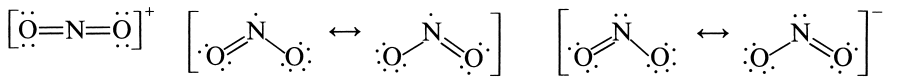
Physikalische Eigenschaften. Stickstoffdioxid ist ein *braunrotes*, charakteristisch riechendes, äußerst korrosives und stark giftiges[37] Gas, das sich leicht verflüssigen lässt. Die Flüssigkeit ist kurz unterhalb des Siedepunktes (21.15 °C) rotbraun, wird beim Abkühlen immer heller bis blassgelb und erstarrt bei − 11.20 °C zu *farblosen* Kristallen. Erwärmt man umgekehrt das Gas von Zimmertemperatur ausgehend, so nimmt die Intensität der braunroten Farbe zu. Die Farbänderung rührt daher, dass sich das braune, *paramagnetische Stickstoffdioxid* NO_2 ($\Delta H_f = +33.20$, $\Delta G_f = +52.30$ kJ/mol) im Gleichgewicht mit farblosem, *diamagnetischem Distickstofftetraoxid* N_2O_4 ($\Delta H_f(g) = +9.17$, $\Delta G_f(g) = +97.83$, $\Delta H_f(fl) = -19.51$, $\Delta G_f(fl) = -18.69$ kJ/mol) befindet:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4(g) + 57.23\ kJ \qquad 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4(fl) + 85.91\ kJ \tag{4}$$

und dass sich das Gleichgewicht (4) entsprechend der negativen Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur nach links, mit fallender Temperatur nach rechts verschiebt; und zwar sind beim Sdp. (21.15 °C) ca. 20 %, bei 50 °C 40 %, bei 100 °C 90 % und bei 140 °C fast 100 % des *gasförmigen* N_2O_4 in NO_2 gespalten (Gesamtdruck des NO_2/N_2O_4-Gases jeweils 1 bar). Flüssiges N_2O_4 liegt beim Sdp. (21.15 °C) noch zu 99.9 %, festes N_2O_4 beim Smp. (− 11.20 °C) zu 99.99 % undissoziiert vor.

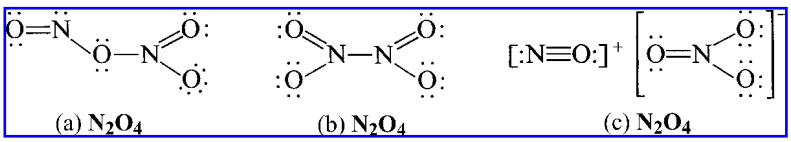
[37] **Physiologisches.** NO_2 ist sehr *toxisch* (MAK-Wert 5 mg/m³ ≙ 9 ppm). Länger andauerndes Einatmen von NO_2 in *geringer Konzentration* führt zur Irritation der Atemwege, zur Reizung der Binde- und Schleimhäute sowie zu Störungen der Lungenfunktion (erhöhter Atemwiderstand, veränderte Lungendehnbarkeit). Als Folge schwerer Vergiftungen bilden sich Lungenödeme, wobei sich im Überlebensfall eine Fibrosierung der terminalen Bronchialen entwickelt, welche oft mit einem fatalen Lungenversagen verbunden ist.

Struktur. Wie NO (S. 709) gehört auch NO_2 zu den seltenen Hauptgruppen-Oxiden mit ungerader Elektronenzahl. Gleich jenem kann es durch Abgabe und durch Aufnahme eines Elektrons in ein „geradzahliges“ Molekül, das mit dem Kohlendioxid CO_2 isoelektronische „*Nitryl-Kation*“ („*Nitronium-Ion*“) NO_2^+ bzw. das mit dem Ozon O_3 isoelektronische „*Nitrit-Anion*“ NO_2^- übergehen. Interessant ist die Abstufung der Bindungswinkel ONO in diesen Molekülen, die dadurch bedingt wird, dass die freien Elektronen am Stickstoffatom stärker abstoßend auf die NO-Bindungen wirken als die gebundenen Elektronen, sodass bei NO_2^+ (keine abstoßenden freien Elektronen) ein Bindungswinkel von 180° (lineare Anordnung der Atome), bei NO_2 (ein abstoßendes freies Elektron) ein solcher von 134° und bei NO_2^- (zwei abstoßende freie Elektronen) ein solcher von 115° auftritt:



Der lineare Bau von NO_2^+ (16 Valenzelektronen) bzw. gewinkelte Bau von NO_2 und NO_2^- (17 bzw. 18 Valenzelektronen; C_{2v}-Symmetrie) folgt auch aus einer MO-Betrachtung (vgl. S. 357). Der Bindungsgrad der NO-Bindung nimmt entsprechend den Elektronenformeln in gleicher Richtung ab und entspricht beim NO_2^+ mit einem NO-Abstand von 1.154 Å einer Doppelbindung (ber. 1.16 Å), beim NO_2 und NO_2^- mit einer Bindungslänge von 1.197 bzw. 1.236 Å einem abnehmenden Doppelbindungscharakter (einfache NO-Bindung ber. 1.36 Å).

Für das NO_2-Dimere, das Distickstofftetraoxid N_2O_4, lassen sich wie im Falle von N_2O_3 (s. oben) zwei kovalente Strukturen (a, b) und eine ionische Form (c) diskutieren



von denen die Molekülart (b) (planar, D_{2h}-Symmetrie) vorherrscht (NN-Abstand in gasförmigem N_2O_4 1.78 Å, ber. für Einfachbindung 1.40 Å; alle NO-Abstände 1.19 Å; $\measuredangle$ ONN = 112.3°, $\measuredangle$ ONO = 135.4°). In Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. konz. H_2SO_4, Nitromethan) reagiert N_2O_4 häufig so, als sei das Oxid gemäß (c) („*Nitrosylnitrat*“) dissoziiert. Reines N_2O_4 neigt nicht zur heterolytischen Dissoziation; demgemäß ist die elektrische Leitfähigkeit von flüssigem N_2O_4 klein ($1.3 \times 10^{-13}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 0°C). Ein mit dem Distickstofftetraoxid $O_2N—NO_2$ *isomeres, gelbes „Dinitrosylperoxid“* ONO—ONO erhält man durch Einleiten von NO in flüssigen Sauerstoff.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Ab 150°C beginnt der Zerfall des Stickstoffdioxids: $114.2\,kJ + 2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$; bei 650°C ist der Zerfall vollständig. Bzgl. der Dimerisieung von NO_2 s. oben.

Redox-Verhalten (vgl. Potentialdiagramm, S. 718). Wegen der leichten Sauerstoffabgabe ($2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$) ist Stickstoffdioxid ein kräftiges Oxidationsmittel, das die Verbrennung (z. B. von Kalium, Phosphor, Kohle, Schwefel, Wasserstoff) viel lebhafter als die vorher besprochenen Stickstoffoxide N_2O und NO unterhält und das mit organischen Verbindungen explosionsartig reagieren kann (auslösender Schritt: $RH + ONO \rightarrow R\cdot + HONO$). Seine Oxidationskraft entspricht etwa der des Broms ($NO_2 + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows NO + H_2O$; $\varepsilon_0 = +1.03$ V). Umgekehrt kann NO_2 gegenüber starken Oxidationsmitteln (z. B. O_3, H_2O_2) auch als Reduktionsmittel wirken ($NO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + \ominus$; $\varepsilon_0 = +0.803$ V). Zur Umsetzung von NO_2 mit Halogenen vgl. S. 735, zur Chemie von NO_2 in der Atmosphäre S. 521.

Ein flüssiges Gemisch von N_2H_4 und 1,1-$N_2H_2Me_2$ („*Aerozin*-50“) diente bei den Ab- und Aufstiegsmotoren der Mondlandefähre als Raketentreibstoff im amerikanischen „*Apollo*“-Programm der Raumschiffahrt: bei der Vermischung von Aerozin − 50 mit N_2O_4 tritt in sehr stark exothermer Reaktion Selbstentzündung und Verbrennung mit roter Flamme ein: $2N_2H_4(fl) + N_2O_4(fl) \rightarrow 3N_2 + 4H_2O(fl) + 1226$ kJ.

Säure-Base-Verhalten. N_2O_4 steht in seiner Zusammensetzung zwischen dem Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 und dem Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5 (s. unten) und kann als gemischtes Anhydrid der Salpetrigen und Salpetersäure aufgefasst werden. Dementsprechend reagiert

N_2O_4 (bzw. NO_2 nach seiner Dimerisierung) mit Alkalilaugen unter Bildung von Nitrit und Nitrat:

$$N_2O_4 + 2\,NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O\,.$$

Auch mit Wasser bildet es Salpetrige Säure und Salpetersäure: $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$ (bezüglich der Umwandlung von N_2O_4 in Salpetersäure HNO_3 vgl. S. 730).

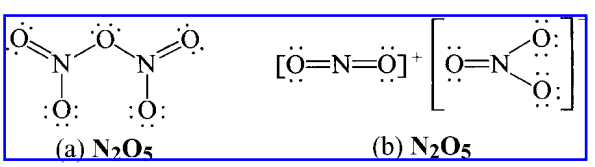
N_2O_4 als Reaktionsmedium. Flüssiges N_2O_4 wirkt gemäß $N_2O_4 \rightarrow NO^+ + NO_3^-$ (formal) als *Donator für Nitrosyl-Kationen und Nitrat-Anionen*, wobei die NO^+-Kationen als *Oxidationsmittel* ($NO^+ + \ominus \rightarrow NO$) Metalle auflösen ($M \rightarrow M^{n+} + n\ominus$) bzw. als *Lewis-Säuren* Addukte mit Lewis-Basen wie Halogenid oder Oxid bilden ($NO^+ + X^- \rightarrow NOX$), während sich die verbleibenden NO_3^--Anionen als *Lewis-Basen* betätigen und sich etwa an anwesende Metallkationen addieren ($M^{n+} + n\,NO_3^- \rightarrow M(NO_3)_n$), z. B.: $M + 2\,N_2O_4 \rightarrow M(NO_3)_2 + 2\,NO$ (M = Sn, Zn, Cu); $ZnCl_2 + 2\,N_2O_4 \rightarrow 2\,NOCl + Zn(NO_3)_2$; $CaO + 2\,N_2O_4 \rightarrow (NO)_2O\ (= N_2O_3) + Ca(NO_3)_2$. Derartige Reaktionen lassen sich zur Darstellung *wasserfreier Nitrate* insbesondere dadurch nutzen, dass man Metallbromide oder -iodide in N_2O_4 löst, da hierbei gebildetes NOBr bzw. NOI in NO und Br_2 bzw. I_2 zerfällt (z. B. $TiI_4 + 4\,N_2O_4 \rightarrow Ti(NO_3)_4 + 4\,NO + 2\,I_2$). Auch lassen sich *Nitratokomplexe* gewinnen (z. B. $Zn(NO_3)_2 + 2\,N_2O_4 \rightarrow (NO)_2[Zn(NO_3)_4]$, $Sc(NO_3)_3 + 2\,N_2O_4 \rightarrow (NO)_2[Sc(NO_3)_5]$). Offensichtlich wirkt N_2O_4 nicht gemäß $N_2O_4 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_2^-$ als Donator für Nitryl- und Nitrit-Ionen. Bzgl. der Oxidation von Hyponitrit $N_2O_2^{2-}$ mit N_2O_4 (fl.) vgl. S. 740.

Verwendung. NO_2 dient als Oxidationsmittel (z. B. für Raketentreibstoffe), als Nitrierungsmittel, im Gemisch mit NO zur Gewinnung von NH_4NO_2 sowie HNO_3 und als nichtwässeriges Lösungsmittel.

1.4.6 Sonstige Stickstoffoxide[2, 29]

Distickstoffpentaoxid („*Stickstoffpentaoxid*“, „*Salpetersäure-Anhydrid*“) $\mathbf{N_2O_5}$ lässt sich als Anhydrid der Salpetersäure ($2\,HNO_3 \rightleftarrows H_2O + N_2O_5$) durch Behandeln von Salpetersäure mit Phosphorpentaoxid als wasserentziehendes Mittel ($P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HPO_3$) gewinnen und bildet *farblose*, an der Luft zerfließende Kristalle, welche unter Druck bei 41 °C schmelzen, bei 32.4 °C sublimieren.

Struktur. Für das Distickstoffpentaoxid N_2O_5 ist zum Unterschied von N_2O_3 (s. oben) und N_2O_4 nur eine kovalente (gewinkelte) Struktur (a) möglich:



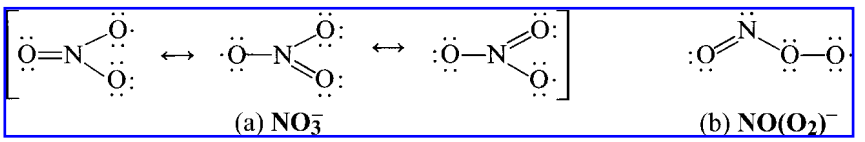
(a) N_2O_5 (b) N_2O_5

Diese Molekülart (NO-Abstand in den NO_2-Gruppen 1.19, im mittleren Teil 1.50 Å; $\sphericalangle$ NON = 114°, $\sphericalangle$ ONO = 133°) liegt auch im Gaszustand und in den CCl_4-Lösungen vor ($\Delta H_f(g) = 11.3$, $\Delta G_f(g) = 115.1$ kJ/mol). Im festen Zustand ($\Delta H_f(f) = -43.1$, $\Delta G_f(f) = +113.8$ kJ/mol) stellt N_2O_5 ein „*Nitrylnitrat*“ (b) dar (lineares NO_2^+-Kation mit einer NO-Bindungslänge von 1.154 Å (Doppelbindung) und planarsymmetrisches NO_3^- Anion mit einem NO-Abstand von 1.243 Å (Zwischenzustand zwischen einfacher und doppelter Bindung)). Schreckt man gasförmiges N_2O_5 auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so bleibt die kovalente Form O_2NONO_2 auch im festen Zustand für einige Stunden erhalten; beim Erwärmen auf etwa -70 °C wandelt sie sich aber rasch in die ionogene Form $NO_2^+\,NO_3^-$ um.

Chemische Eigenschaften. N_2O_5 ist unbeständig und *zerfällt* bei raschem Erhitzen, oft auch schon bei Raumtemperatur ohne erkennbaren äußeren Anlass explosionsartig gemäß $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ (Mechanismus wohl: $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + \frac{1}{2}O_2N{-}O{-}O{-}NO_2 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$; S. 386). Wie zu erwarten, besitzt N_2O_5 stark *oxidierende Eigenschaften*, z. B. $N_2O_5 + I_2 \rightarrow I_2O_5 + N_2$, $N_2O_5 + X_2 \rightarrow 2NO_2X + \frac{1}{2}O_2$ (X = F, Cl). Auch zeigt N_2O_5 *Säure- und Base-Verhalten*. So reagiert es mit Wasser heftig zu Salpetersäure HNO_3, mit Wasserstoffperoxid zu Peroxosalpetersäure $HNO_4 = HOONO_2$. Mit BF_3 ergibt N_2O_5 ein 1 : 1-Addukt $N_2O_5 \cdot BF_3 = NO_2^+[F_3BONO_2]^-$, das ein gutes Nitrierungsmittel ist. Mit starken Säuren HY bildet N_2O_5 Nitrylsalze $NO_2^+Y^-$.

Stickstofftrioxid NO_3 entsteht aus NO_2 und überschüssigem O_2 bei niederem Druck in einer Glimmentladung und ist nur bei sehr tiefen Temperaturen (< -142 °C) metastabil. Auch bei der Umsetzung von NO_2 oder N_2O_5 mit Ozon bzw. der thermischen Zersetzung von N_2O_5 ($\rightarrow NO_2 + NO_3$) tritt es

als Zwischenprodukt auf, wie spektroskopisch und reaktionskinetisch nachgewiesen werden konnte (vgl. Rolle von NO_3 für die Chemie der Atmosphäre, S. 521). Sein rascher Zerfall erfolgt in Umkehrung der Bildungsgleichung nach $2NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$ möglicherweise über $\mathbf{N_2O_6}$: $2NO_3 \rightarrow O_2NOONO_2 \rightarrow 2NO_2 + O_2$, s. oben. Mit NO_2 bildet NO_3 Distickstoffpentaoxid N_2O_5, so wie NO und NO_2 Distickstofftrioxid N_2O_3 ergeben. Die Struktur wird wohl durch die Formel (a) (D_{3h}-Symmetrie) zum Ausdruck gebracht,



die für die dimere Form N_2O_6 die Struktur $O_2N—O—O—NO_2$ ergibt. Eine isomere Form (b) entsteht als Zwischenprodukt der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid (S. 710). Bezüglich der Rolle von NO_3 für die Chemie der Atmosphäre vgl. S. 521.

Tetrastickstoffmonoxid und -dioxid N_4O und N_4O_2. Durch Umsetzung von Nitrosylchlorid NOCl mit NaN_3 ohne Lösungsmittel bildet sich unterhalb $-55\,^\circ C$ das als *blassgelbe* Verbindung isolierbare, ab $-50\,^\circ C$ in Distickstoff und Distickstoffoxid zerfallende **Nitrosylazid $\mathbf{ONN_3}$** $= N_4O$ (5), durch Reaktion von Nitrylsalzen wie $NO_2^+BF_4^-$ mit NaN_3 bei tiefen Temperaturen in organischen Medien das bisher nur in Lösung nachgewiesene, nicht isolierte, ab $-10\,^\circ C$ in Distickstoffoxid zerfallende **Nitrylazid $\mathbf{O_2NN_3}$** $= N_4O_2$ (6) (N_4O entsteht aus HNO_2 und HN_3 unter Normalbedingungen nur als Reaktionszwischenprodukt:

$$O{=}N{-}Cl \xrightarrow[< -50\,^\circ C]{+N_3^-} O{=}N{-}N{=}N{=}N \xrightarrow[> -50\,^\circ C]{} O{=}N{=}N + N{\equiv}N \qquad (5)$$

$$O_2N^+ \xrightarrow[< -10\,^\circ C]{+N_3^-} O_2N{-}N{=}N{=}N \xrightarrow[> -10\,^\circ C]{} O{=}N{=}N + O{=}N{=}N \qquad (6)$$

Nach spektroskopischen Untersuchungen und ab-initio Berechnungen ist Nitrosylazid $ONN_\alpha N_\beta N_\gamma$ im Sinne der Formel (a) der Fig. 170 acyclisch, *trans*-konformiert und planar (C_s-Symmetrie). Sein Valenzzustand lässt sich durch Mesomerie hauptsächlich mit folgenden Grenzstrukturen beschreiben: O=N—N—N≡N, O—N=N—N≡N, O=N—N=N=N, O=N—N—N=N (Abstände $ON/NN_\alpha/N_\alpha N_\beta/N_\beta N_\gamma$ = 1.177/1.472/1.117 Å, Winkel $ONN_\alpha/NN_\alpha N_\beta/N_\alpha N_\beta N_\gamma$ = 110.5/105.4/174.5°; ber. für NN-Einfach-/Doppel-/Dreifachbindung 1.40/1.20/1.10 bzw 1.37/1.17/1.07 Å). Energetisch etwas instabiler ist acyclisches, *cis*-konformiertes und planares Nitrosylazid (C_s-Symmetrie; vgl. Fig. 170b; Abstände und Winkel wie in *trans*-Nitrosylazid), stabiler cyclisches Oxatetrazol N_4O (Fig. 170c; isoelektronisch z. B. mit den 6π-Aromaten $C_5H_5^-$; C_{2v}-Symmetrie; Abstände $ON_\alpha/N_\alpha N_\beta/N_\beta N_\beta$ ca. 1.39/1.27/1.42 Å; Winkel NON ca. 107°) Der Zerfall (5) von *trans*-ONN_3 erfolgt auf direktem Wege über O=N—N···N≡N als Reaktionszwischenstufe und nicht indirekt über zwar stabileres aber energetisch schwerer erreichbares Oxatetrazol (vgl. Fig. 170). Letzteres, bisher nicht gewonnene N_4O-Isomer dürfte – wegen seiner sehr kleinen Zerfallsbarriere (Fig. 170) – nur bei sehr tiefen Temperaturen nachweisbar sein.

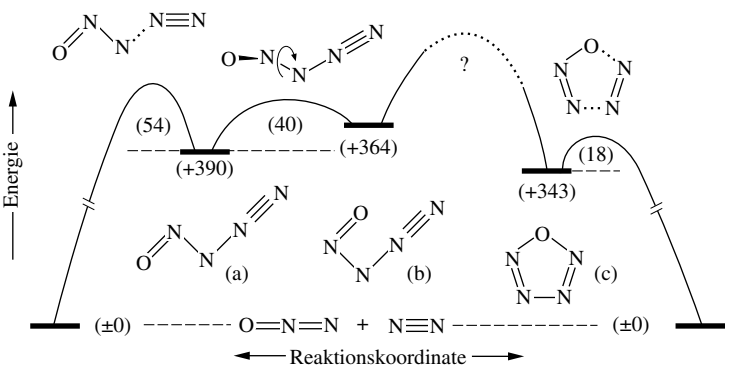


Fig. 170 Reaktionskoordinatendiagramm (schematisch) der Isomerisierung und des Zerfalls von N_4O (in Klammern ΔH_f relativ zu N_2O/N_2 sowie E_a [kJ/mol]).

Das Nitrylazid ist wohl analog Nitrosylazid gebaut. Die im Zuge seines Zerfalls (6) in N_2O zu fordernde Umlagerung eines O-Atoms ließe sich zwanglos mit der Bildung eines Oxatetrazoloxids (Bau analog (c), Fig. 170, mit einem exoständigen O-Atom an einem N-Atom der NON-Gruppe) als Zerfallszwischenstufe erklären.

1.5 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

1.5.1 Überblick

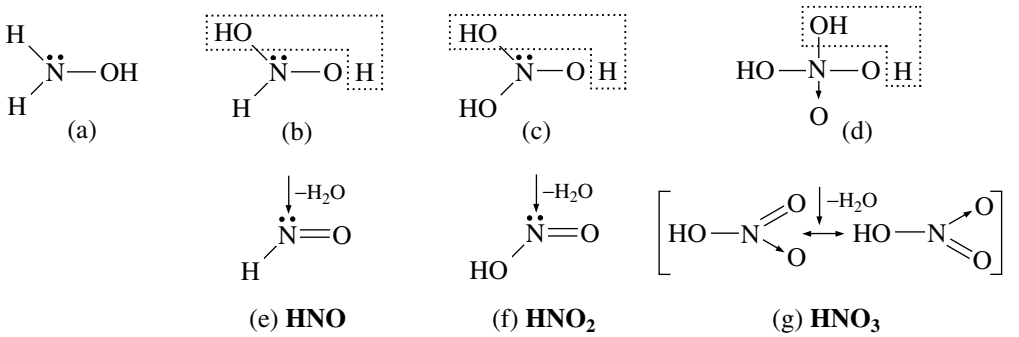
Systematik. Man kennt in protonierter und/oder deprotonierter Form *Monostickstoff*-Sauerstoffsäuren $\mathbf{H_3NO} \triangleq \mathbf{H_2NOH}$ und $\mathbf{HNO}_n$ ($n = 1$ bis 4), *Distickstoff*-Sauerstoffsäuren $\mathbf{H_4N_2O_4}$ und $\mathbf{H_2N_2O}_n$ ($n = 1$ bis 3) sowie die Tristickstoff-Sauerstoffsäure $\mathbf{HN_3O_4}$. Ihre Namen sowie die Namen ihrer Salze gehen aus Tab. 80 hervor, in welcher die einzelnen Verbindungen nach steigender Oxidationsstufe geordnet sind. Unter den erwähnten Säuren sind das einbasige, sehr schwach sauer wirkende *Hydroxylamin* $H_3NO = H_2NOH$, die mittelstarke *Salpetrige Säure* $HNO_2 = HONO$ und die sehr *starke Salpetersäure* $NHO_3 = HONO_2$ seit langem bekannt und technisch von Bedeutung. Die Säuren H_3NO, HNO_3, HNO_4 ($= HOONO_2$) und $H_2N_2O_2$ ($= HON{=}NOH$) lassen sich in Substanz isolieren, von HNO_2 sind nur wässerige Lösungen erhältlich, die Säuren $H_2N_2O_3$, $H_4N_2O_4$ und HN_3O_4 existieren ausschließlich in Form von Salzen (z. B. $Na_2N_2O_3$, $Na_4N_2O_4$, NaN_3O_4). Weitere, in Anmerkungen der Tab. 80 aufgeführte Sauerstoffsäuren des Stickstoffs stellen reaktive Zwischenprodukte dar.

Strukturen. Die Stickstoffsauerstoffsäuren leiten sich von den Stickstoffwasserstoffen (s. dort) durch Austausch der H-Atome gegen OH-Gruppen ab, wobei freie N-Elektronenpaare der Endglieder gegebenenfalls noch O-Atome addieren können. So gelangt man etwa vom *Ammoniak* NH_3 zum Hydroxylamin (a), zur Orthoform $NH(OH)_2$ (b) des Nitrowasserstoffs HNO (e), zur Orthoform $N(OH)_3$ (c) der Salpetrigen Säure HNO_2 (f) sowie zur Orthoform $NO(OH)_3$ (d) der Salpetersäure HNO_3 (g). Da die Gruppierung $-N(OH)_2$ zur H_2O-Abspaltung unter Bildung der Gruppierung $-N{=}O$ neigt, (vgl. hierzu die NH_3-Abspaltung aus Stickstoffwasserstoffen), liegen nicht die Ortho-, sondern die wasserärmeren Metaformen der betreffenden Säuren vor (das Salz Na_3NO_4 der Orthosalpetersäure H_3NO_4 ist zugänglich).

Tab. 80 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs.

Oxid.-stufe	Monostickstoffsauerstoffsäuren			Oligostickstoffsauerstoffsäuren		
	Formel	Name	Salze	Formel	Name	Salze
−1	**H_3NO** $\triangleq H_2NOH$	**Hydroxylamin**[a] Stickstoff(-I)-säure	**Hydroxylamide** (Nitrate(-I))	[b]	–	–
+1	**HNO**[c]	**Nitrosowasserstoff**[c] Stickstoff(I)-säure	(**Nitroxyl-Anion**) Nitrate(I)	**$H_2N_2O_2$**[d, e]	**Hyposalpetrige Säure**[f] Distickstoff(I)-säure	**Hyponitrite**[f] Dinitrate(I)
+2	–	–	–	**$H_2N_2O_3$**[g] (nur Salze)	**Oxohyposalpetrige S.** Distickstoff(II)-säure	**Oxohyponitrite** Dinitrate(II)
+3	**HNO_2**[e]	**Salpetrige Säure** Stickstoff(III)-säure	**Nitrite** Nitrate(III)	**HN_3O_4**[d] (nur Salze)	**Dinitramin** Tristickstoff(III)-säure	**Dinitramide** Trinitrate(III)
+5	**HNO_3**[e, g]	**Salpetersäure** Stickstoff(V)-säure	**Nitrate** Nitrate(V)	–	–	–

a) Anders als das Monoaminoderivat $H_3NO = H_2NOH$ des Wassers ist das Diaminoderivat $H_4N_2O = H_2NONH_2$ („*2-Oxatriazan*"; formal Kondensationsprodukt von H_2NOH) nicht in Substanz bekannt; das isolierbare CF_3-Derivat entsteht u. A. gemäß $2CF_3N{=}CF_2 + OF_2 \rightarrow (CF_3)_4N_2O$ in Anwesenheit von CsF bei -70 bis $+25°C$. – **b)** Als weitere niedrigwertige Stickstoffsauerstoffsäuren entstehen als (spektroskopisch nachweisbare) Zwischenprodukte der Umsetzungen von Salpetriger Säure mit Ammoniak bzw. Hydrazin „*Nitrosoamin*" $\mathbf{H_2N_2O} = ON{-}NH_2$ ($\rightarrow H_2O + N_2$) bzw. „*Nitrosohydrazin*" $\mathbf{H_3N_3O} = ON{-}N_2H_3$ ($\rightarrow N_2O + NH_3$ bzw. $HN_3 + H_2O$). – **c)** Der auch als „*Nitroxyl*" bezeichnete Nitrosowasserstoff existiert nur in der Tieftemperaturmatrix; man kennt auch „*Isonitrosowasserstoff*" („*Hydroxylnitren*" HON). – **d)** Als **Nitroderivate des Ammoniaks** existieren $H_2NNO_2 = H_2N_2O_2$ (isomer mit Hyposalpetriger Säure) und $HN(NO_2)_2 = HN_3O_4$. – **e)** Es existieren auch **Peroxoderivate** $H_2N_2O_3 = HON{=}NOOH$ (isomer mit Salpetersäure) und $HNO_4 = NO_2(OOH)$. – **f)** Die Namen werden üblicherweise für $H_2N_2O_2$ bzw. $N_2O_2^{2-}$, anstatt richtiger für HNO bzw. NO^- genutzt. Man kennt *trans*- und *cis*-$N_2O_2^{2-}$. – **g)** Es existieren auch wasserreichere **Orthoformen** der Säuren $H_2N_2O_3$ und HNO_3 in Form von Salzen mit den Anionen $N_2O_4^{4-}$ (vgl. S. 738) und NO_4^{3-} (vgl. S. 734).

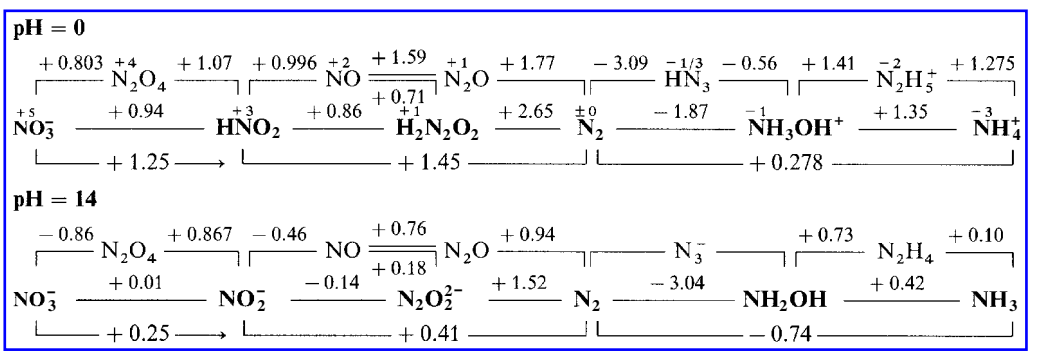


Wegen der Tendenz zur Wassereliminierung sind auch die Hydroxyl-*hydrazine* $N_2H_3(OH)$, $N_2H_2(OH)_2$ und $N_2H(OH)_3$ sowie das Hydroxyl-*diimin* $N_2H(OH)$ zersetzlich. Es existieren hier ausschließlich die Endglieder $N_2(OH)_4 = H_4N_2O_4$ (wasserärmere Form $H_2N_2O_3$) bzw. $N_2(OH)_2$ (jeweils nur Salze). Ein – wohl gemäß $HOF + N_3^- \rightarrow HON_3 + F^-$ zugängliches – Hydroxylderivat der *Stickstoffwasserstoffsäure* ist noch unbekannt (vgl. $O(N_3)_2$, S. 481).

Bezüglich Einzelheiten zur Struktur der Säuren (z. B. NH_2OH: pyramidal; HNO/HONO: gewinkelt; $HONO_2$/HONNOH: planar), die sich zum Teil auch als *Nitroso-* oder *Nitroderivate* von Stickstoffwasserstoffen bzw. als *Peroxoderivate* der Stickstoffsauerstoffsäuren beschreiben lassen (z. B. H_2NNO, H_2NNO_2, $HN(NO_2)_2$, ONOOH, HONNOOH), siehe bei diesen.

Darstellung. Die Oxide N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 und N_2O_5 (vgl. S. 704) entsprechen in ihren Oxidationsstufen den Säuren $H_2N_2O_2$, $H_2N_2O_3$, HNO_2 und HNO_3. Jedoch kann man nur N_2O_3 ($\rightarrow HNO_2$), NO_2 ($\rightarrow HNO_2 + HNO_3$) und N_2O_5 ($\rightarrow HNO_3$) als wahre Säureanhydride bezeichnen. Die übrigen Oxide N_2O und NO ergeben mit Wasser nicht die ihrer Oxidationsstufe entsprechende Säure. Sie werden demgemäß aus Salpetriger- bzw. Salpetersäure, die technisch aus N_2O_3 bzw. NO_2/O_2 gewonnen wird, durch Reduktion dargestellt. Näheres hierzu vgl. bei den einzelnen Säuren.

Redox-Verhalten. Nachfolgend sind **Potentialdiagramme** (s. dort) einiger Oxidationsstufen des Stickstoffs für pH = 0 und 14 wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist die Oxidationskraft der Verbindungen in saurer Lösung, die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer (stärkstes Oxidationsmittel: $H_2N_2O_2$ gefolgt von HNO_3; stärkstes Reduktionsmittel: NH_2OH gefolgt von $N_2O_2^{2-}$):



Wie aus den Diagrammen weiterhin folgt, vermag Stickstoff weder in saurer noch in alkalischer Lösung gemäß

$$N_2 + 2H_2O \rightleftarrows NH_4^+ NO_2^-$$

in die Oxidationsstufen − 3 und + 3 zu disproportionieren. Die Gleichgewichtskonstante dieses Vorgangs, die sich aus dem Potential des Oxidations- und Reduktionsschritts mithilfe der auf S. 232 abgeleiteten Beziehung berechnen lässt, beträgt ca. 10^{-59}. Hiernach erfordert selbst die Bildung einer nur 0.000001-molaren, also analytisch gerade noch nachweisbaren NH_4NO_2-Lösung einen Stickstoffdruck von etwa 10^{51} bar. Eine Fixierung des Luftstickstoffs (z. B. für Düngezwecke) kann also auf dem besprochenen Wege nicht erfolgen. Auch Disproportionierungen des Stickstoffs in andere Oxidationsstufen (z. B. in + 1/− 1, + 1/− 3, + 3/− 1) sind – zum Unterschied von Komproportionierungen höherer und tieferer Oxidationsstufen in Stickstoff – unmöglich (vgl. Potentialdiagramme). Anders als Stickstoff kann

unabhängig vom pH-Wert der wässerigen Lösung Hydroxylamin in Stickstoff und Ammoniak bzw. Hyposalpetrige Säure in Salpetrige Säure und Stickstoff bzw. Salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickstoff disproportionieren.

Nachfolgend werden zunächst die Monostickstoffsauerstoffsäuren – nämlich die *technisch wichtigen* Verbindungen *Hydroxylamin* NH_2OH, *Salpetrige Säure* HNO_2, *Salpetersäure* HNO_3 und ihre Derivate sowie der – als reaktives Zwischenprodukt in der Chemie der Stickstoffsauerstoffsäuren wesentliche – *Nitrosowasserstoff* (*Nitroxyl*) HNO, dann Di- sowie Tristickstoffsauerstoffsäuren und schließlich Peroxoderivate von Stickstoffsauerstoffsäuren abgehandelt. Bezüglich einiger weiterer Säuren vgl. Anmerkungen der Tab. 80.

1.5.2 Hydroxylamin NH_2OH[2,38,39]

Darstellung. Die Darstellung des *Hydroxylamins* NH_2OH, des Hydroxylderivats des Ammoniaks, erfolgt durch *Reduktion* höherer Oxidationsstufen des Stickstoffs (NO, NO_2^-, NO_3^-) durch Wasserstoff, Schweflige Säure oder den elektrischen Strom.

Reduktion von Stickstoffmonoxid. NO wird *technisch* in Hydroxylamin übergeführt, indem man ein Gemisch von *Stickstoffmonoxid* und *Wasserstoff* in eine schwefelsaure Lösung einleitet, in der als Katalysator Platin auf Aktivkohle (*BASF-Verfahren*) oder Palladium (*Iventa-Verfahren*) suspendiert ist:

$$2\,NO + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_2OH.$$

Die Ausbeute beträgt ca. 90 %. Es fällt nebenbei Ammoniumsulfat an.

Reduktion von Nitrit. Zur Reduktion der *Salpetrigen Säure* eignet sich insbesondere die *Schweflige Säure*:

$$HNO_2 + 2\,H_2SO_3 + H_2O \rightarrow NH_2OH + 2\,H_2SO_4.$$

In der *Technik* verfährt man hierbei so, dass man die durch Reaktion von NO (aus der Ammoniak-Verbrennung, S. 730) und O_2 in wässeriger $(NH_4)HCO_3$-Lösung erhaltenen *Ammoniumnitrit-Lösungen* ($2\,NO + ½\,O_2 + 2\,NH_4HCO_3 \rightarrow 2\,NH_4NO_2 + 2\,CO_2 + H_2O$) bei 0–5 °C mit *Schwefeldioxid* zum *Diammonium-hydroxylamin-bis(sulfonat)* umsetzt ($NH_4NO_2 + 2\,SO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow HON(SO_3NH_4)_2$; vgl. S. 742), das bei 100 °C durch Wasser langsam in Hydroxylamin und Hydrogensulfat gespalten wird ($2\,HON(SO_3NH_4)_2 + 2\,H_2O \rightarrow NH_2OH + 2(NH_4)HSO_4$). Die Ausbeute beträgt ca. 90 %. Der Zwangsanfall von Ammoniumsulfat ist bei diesem „*Raschig-Verfahren*" größer als beim BASF- und Iventa-Verfahren (s. o.). Im *Laboratorium* gibt man Disulfit zu wässrigen Lösungen von *Salpetriger Säure*, wobei das zunächst gebildete Hydroxylamin-bis(sulfonat) rasch zum Hydroxylamin-mono(sulfonat) hydrolysiert, das durch Kochen mit Salzsäure in Hydroxylammonium-chlorid $NH_2OH \cdot HCl$ verwandelt wird.

Reduktion von Nitrat. Man kann *Salpetersäure* mithilfe des *elektrischen Stromes* zu Hydroxylamin reduzieren:

$$HNO_3 + 6\,H^+ + 6\ominus \rightarrow NH_2OH + 2\,H_2O.$$

Als Elektrolyten benutzt man hierbei in der Technik z. B. eine Lösung von Salpetersäure in 50 %iger Schwefelsäure. Darüber hinaus lässt sich wässriges *Ammoniumnitrat* in Gegenwart von Phosphorsäure mit *Wasserstoff* an einem suspendierten Edelmetallkatalysator auf Aktivkohle unter Druck reduzieren: $NH_4^+NO_3^- + 3\,H_2 \rightarrow NH_3 + NH_2OH + 2\,H_2O$. Die erhaltene Lösung wird nach Abtrennung des Katalysators direkt zur Herstellung organischer Oxime (s. u.) genutzt. Die NH_2OH-Ausbeute beträgt ca. 60 %.

Abtrennung des Hydroxylamins. In allen Fällen erhält man nicht das *freie Hydroxylamin*, sondern Salze des Typus $NH_2OH \cdot HX$ ($HX = H_3PO_4$, H_2SO_4). Die *freie Base* NH_2OH gewinnt man aus diesen Salzen durch Zugabe einer die Säure bindenden *starken Base*. Nach Lobry de Bruyn (der im Jahre 1891 erstmals das freie Hydroxylamin darstellte) verwendet man als Base zweckmäßig *Natriummethylat* NaOMe ($Me = CH_3$) in methanolischer Lösung: $NH_2OH \cdot HX + NaOMe \rightarrow NH_2OH + NaX + MeOH$. Es scheidet sich dann das Natriumsalz der Säure HX aus, welches abfiltriert wird, worauf man das gleichzeitig gebildete leichtflüchtige Methanol CH_3OH unter vermindertem Druck abdestilliert. NH_2OH-Lösungen

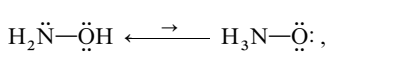
[38] **Literatur.** F. Seel: „*Chemie der Raschig'schen Hydroxylamin-Synthese und ihrer Folgereaktion*", Fortschr. Chem. Forsch. **4** (1963) 301–332; K. Wieghardt: „*Mechanistic Studies Involving Hydroxylamine*", Adv. Inorg. Bioinorg. Mechanisms **3** (1984) 213–274; R. C. Mehrotra: „*Oximes, Guanidines and Related Species*", Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 269–291.

[39] **Physiologisches.** NH_2OH führt zu allergischen Reaktionen an der Haut, den Augen und der Schleimhäute.

lassen sich darüber hinaus durch Lösen der Salze $NH_2OH \cdot HX$ in flüssigem Ammoniak (Abfiltration von unlöslichem NH_4X) oder dadurch gewinnen, dass man die wässerigen Salzlösungen durch Ionenaustauscher schickt. Das hinterbleibende freie Hydroxylamin kann anschließend durch Vakuumdestillation rein erhalten werden. Da die Gewinnung der freien Base wegen der *Explosionsneigung* des Hydroxylamins (s. u.) nicht gefahrlos ist, stellt man gewöhnlich aber nur die Salze her.

Physikalische Eigenschaften. Reines Hydroxylamin kristallisiert in langen, dünnen, geruchlosen, durchsichtigen, *farblosen* Nadeln ($\Delta H_f = -114$ kJ/mol), die bei 33 °C schmelzen. Der Siedepunkt des flüssigen Hydroxylamins beträgt bei 22 mbar 56.5 °C (extrapoliert: 142 °C bei 1.013 bar), die Dichte 1.204 g/cm³ bei 33 °C.

Struktur. Man kann dem Hydroxylamin zwei tautomere *Konstitutionsformeln* zuweisen:



(a) **NH_2OH** (b) **NH_3O**

wonach das Hydroxylamin sowohl als Hydroxylderivat des Ammoniaks (a) wie als Oxid des Ammoniaks (b) aufgefasst werden kann. Das Tautomeriegleichgewicht liegt jedoch vollständig auf der linken Seite (im Massenspektrometer ließ sich auch das kurzlebige Isomere (b) erzeugen und nachweisen). Von beiden Formen leiten sich aber Derivate ab, z. B. $N(SO_3H)_2(OSO_3H)$ (S. 741) und NF_3O (S. 697). Der NO-Abstand beträgt in gasförmigem NH_2OH 1.46 Å, in kristallinem NH_2OH 1.47 Å. Weitere Bindungsparameter für NH_2OH in der Gasphase: OH-Abstand 0.96 Å, NH-Abstand 1.01 Å, ∢ HON 103°, ∢ HNO 105°, ∢ HNH 107°. Bezüglich der inneren Rotation von NH_2OH vgl. S. 678.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Hydroxylamin neigt zur *Disproportionierung* in *Ammoniak* sowie *Stickstoff* bzw. *Distickstoffoxid*:

$$3\,\overset{-1}{N}H_2OH \rightarrow \overset{-3}{N}H_3 + \overset{\pm 0}{N}_2 + 3\,H_2O; \qquad 4\,\overset{-1}{N}H_2OH \rightarrow 2\,\overset{-3}{N}H_3 + \overset{+1}{N}_2O + 3\,H_2O$$

und ist nur in vollkommen reinem Zustande *unter Abwesenheit von Luft* einige Zeit (Wochen) in Substanz oder in wässriger Lösung haltbar. Die Geschwindigkeit des wohl über *Nitrosowasserstoff* HNO (S. 721) führenden Zerfalls (formal: $2\,NH_2OH \rightarrow NH_3 + HNO + H_2O$; $2\,HNO \rightarrow N_2O + H_2O$; $NH_2OH + HNO \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$) erhöht sich mit wachsendem pH-Wert der Lösung. Unter gewöhnlichen Bedingungen (*Anwesenheit von Luftsauerstoff*) zersetzt sich reines bzw. wässriges NH_2OH leicht, namentlich im *alkalischen Milieu* und bei geringer *Erwärmung*. Der Zerfall führt hierbei außer zu NH_3, N_2 und N_2O zu Produkten der Autoxidation von NH_2OH (s. u.). Oberhalb von 100 °C erfolgt die Zersetzung des reinen Hydroxylamins *explosionsartig*: $3\,NH_2OH \rightarrow NH_3 + N_2 + 3\,H_2O + 561.4$ kJ.

Säure-Baseverhalten. Als Hydroxylderivat des Ammoniaks weist NH_2OH *schwachen Basencharakter* auf ($pK_B = 8.2$) und bildet mit Säuren **Salze**, die man in Analogie zu den Ammoniumsalzen „*Hydroxylammoniumsalze*“ nennt:

$$NH_2OH + HCl \rightarrow [NH_3OH]Cl; \qquad 2\,NH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow [NH_3OH]_2SO_4$$

und aus denen es mit NaOMe wieder in Freiheit gesetzt werden kann (s. o.). Die Hydroxylammoniumsalze sind im Unterschied zu freiem NH_2OH ziemlich beständig. Bei trockenem Erhitzen zersetzen sich allerdings auch sie unter Disproportionierung in Ammoniak (als Ammoniumsalze) und Stickstoff. Da NH_2OH *weniger basisch* als NH_3 ist, reagieren die Hydroxylammoniumsalze in wässeriger Lösung *stärker sauer* ($pK_S = 5.8$) als die Ammoniumsalze ($pK_S = 9.25$).

Wie Ammoniak kann Hydroxylamin auch als basischer Ligand mit Metallionen **Hydroxylamin-Komplexe**[38] bilden, wobei die *Koordination* über den *Stickstoff* erfolgt: $[Ni(NH_2OH)_6]^{2+}$. Man kennt darüber hinaus Komplexe der isomeren Form H_3NO (b) des Hydroxylamins H_2NOH (a), in welchen *Sauerstoff* mit den Metallionen koordiniert, sowie Komplexe des deprotonierten Hydroxylamins H_2NO^-, in welchen *Stickstoff und Sauerstoff* mit den Metallionen verknüpft sind: $[UO_2(ONH_3)_2(ONH_2)_2] \cdot 2\,H_2O$.

Der *Säurecharakter* von NH_2OH ist nur *sehr schwach* ausgeprägt ($pK_S = 13.7$; NH_2OH ist also etwas saurer als H_2O, dessen Aminderivat es darstellt). Immerhin gelingt es, durch

Einwirkung von Natriummetall ein *Salz* $NaONH_2$ zu gewinnen. Ebenso kennt man z. B. ein Calciumsalz $Ca(ONH_2)_2$ und ein Zinksalz $Zn(ONH_2)_2$. Die „*Hydroxylamide*" sind sehr unbeständig und explosiv.

Redox-Verhalten. Der Stickstoff von Hydroxylamin zeigt große Neigung, in eine höhere Oxidationsstufe überzugehen, und wirkt daher als starkes *Reduktionsmittel* (z. B. $2\,NH_3OH^+ \rightarrow N_2 + 2\,H_2O + 4\,H^+ + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = -1.87$ V; vgl. Potentialdiagramm auf S. 718). Als Oxidationsprodukte entstehen hierbei N_2 sowie N_2O und – falls überschüssiges Oxidationsmittel vorhanden ist – auch NO, NO_2^-, NO_2 sowie NO_3^-. Gegenüber Reduktionsmitteln wirkt Hydro-xylamin andererseits auch als *Oxidationsmittel* ($NH_3OH^+ + 2\,H^+ + 2\ominus \rightarrow NH_4^+ + H_2O$; $\varepsilon_0 = +1.35$ V; vgl. Potentialdiagramm auf S. 718).

So führt etwa die *Autoxidation* von NH_2OH in *alkalischer Lösung* und Anwesenheit von Übergangsmetallionen in katalytischen Mengen auf dem Wege über das Anion NO^- und Peroxonitrit $NO(O_2)^-$ zu Nitrit: $NH_2O^- + O_2 \rightarrow H_2O_2 + NO^-$; $NO^- + O_2 \rightarrow ONOO^-$; $ONOO^- + NH_2O^-$ (in Anwesenheit von Cu^{2+}) $\rightarrow NO_2^- + NO^- + H_2O$ usw. *Einelektronenoxidationsmittel* wie Ce^{4+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Ag^{2+} bewirken gemäß $NH_2OH \rightarrow NHOH + H^+ + \ominus$ eine intermediäre Bildung des Radikals NHOH das zum Teil weiter in – seinerseits zu N_2O abreagierenden – Nitrosowasserstoff HNO überführt wird ($NHOH \rightarrow HNO + H^+ + \ominus$; $2\,HNO \rightarrow N_2O + H_2O$; z. B. mit Ce^{4+}, Mn^{3+}, Cu^{2+}), zum Teil in Stickstoff zerfällt ($2\,NHOH \rightarrow HONHNHOH \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$; z. B. mit Co^{3+}, $Fe(CN)_6^{4-}$; vgl. hierzu die über N_2H_3-Radikale führende Oxidation von N_2H_4, S. 678). *Zweielektronenoxidationsmittel* wie CrO_4^{2-}, MnO_4^-, ClO^- führen NH_2OH auf dem Wege über HNO in N_2O über. Erwähnt sei noch die Oxidation durch *Salpetrige Säure*, die beim *Ammoniak* zu Stickstoff, beim *Hydroxylamin* zu Distickstoffoxid führt, und der N_2O-Bildung aus *Ammoniak* und *Salpetersäure* analog ist:

$$NH_3 \xrightarrow[-\,2H_2O]{+\,HNO_2} N_2; \qquad NH_2OH \xrightarrow[-\,2H_2O]{+\,HNO_2} N_2O; \qquad NH_3 \xrightarrow[-\,2H_2O]{+\,HNO_3} N_2O\,.$$

Sn(II)-, V(II)- und Cr(II)-Salze reduzieren andererseits NH_2OH zu NH_3. Reduktionszwischenprodukt ist hierbei das Radikal NH_2 ($NH_2OH + \ominus \rightarrow NH_2 + OH^-$; $NH_2 + H^+ + \ominus \rightarrow NH_3$; vgl. hierzu die über OH-Radikale führende Reduktion von H_2O_2, S. 538).

Verwendung. Mit Aldehyden RHC═O und Ketonen R_2C═O bildet Hydroxylamin „*Oxime*": Aldoxime RHC═NOH und Ketoxime R_2C═NOH. Solche Oxime spielen als Zwischenstufen bei der technischen Herstellung von Polyamid-Kunststoffen eine Rolle. Zu über 97 % wird NH_2OH (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) hierbei zur Gewinnung von *Cyclohexanonoxim* $C_6H_{10}NOH$ genutzt, das auf dem Wege über Caprolactam in Polyamid 6 („*Perlon*") verwandelt und als solches zu Textilien verarbeitet wird. Andere Oxime dienen in geringem Umfang als *Pharmaka* sowie *Pflanzenschutzmittel*; auch werden sie in *Lacken* zur Verhinderung der Hautbildung verwendet. Darüber hinaus nutzt man NH_2OH als *Antioxidans* in photographischen Entwicklern, zur *Stabilisierung* von Polymerisationsmonomeren, zur *Reduktion* von Cu^{2+} beim Färben von Acrylfasern.

1.5.3 Nitrosowasserstoff HNO[2, 39a]

Darstellung. *Nitrosowasserstoff* („*Nitroxyl*") HN═O ist wie dessen Iminoderivat HN═NH (Diazen, Diimin; vgl. S. 686) extrem thermolabil (s. unten) und lässt sich daher nur in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Hierzu werden H-Atome (gebildet aus H_2-Molekülen in einer Mikrowellenentladung) und NO-Radikale zusammen mit einer großen Argongasmenge auf ein 10 K kaltes Matrixfenster kondensiert, worauf sich gemäß (1) Nitrosowasserstoff HNO sowie untergeordnet auch Isonitrosowasserstoff NOH (s. unten) und andere Substanzen bilden. Die gleichen Produkte entstehen auch nach Schleusen von H_2, NO, Ar im Verhältnis 2 : 1 : 250 durch eine Entladungszone und Abscheiden des Reaktionsgases auf 10 K kalten Flächen:

$$(\tfrac{1}{2}H_2 \xrightarrow{\lightning}) H + NO \rightarrow H{-}N{=}O\,. \qquad (1)$$

HNO wird darüber hinaus als reaktives Zwischenprodukt bei einigen Oxidationen von NH_2OH, Reduktionen von HNO_2 oder bei der Hydrolyse von $HNCl_2$ postuliert. Eine gute HNO-Quelle stellt Di-

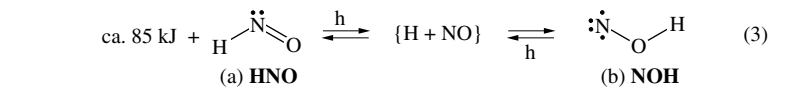
[39a] **Literatur.** P. J. Farmer, F. Sulc: „*Coordination chemistry of the HNO ligand with hemes and synthetic coordination complexes*", J. Inorg. Biochem. **99** (2005) 166–184; K. M. Miranda: „*The chemistry of nitroxyl (HNO) and implications in biology*", Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 434–455.

natriumoxohyponitrit $Na_2N_2O_3$ („Angeli-Salz“, s. dort) dar, welches sich bei pH 4–8 auf dem Wege (2a) zersetzt, sowie Akylsulfonylhydroxylamine, die bei pH 8–12 gemäß (2b) in HNO übergehen.

$$N_2O_3^{2-} + H^+ \leftrightarrows HN_2O_3^- \rightarrow HNO + NO_2^- ; \quad (2a)$$

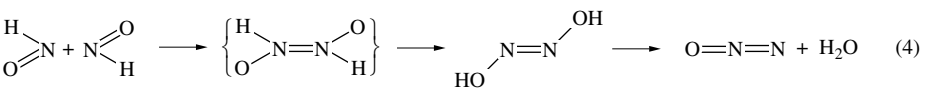
$$RSO_2NHO^- \leftrightarrows RSO_2^- + HNO. \quad (2b)$$

Physikalische Eigenschaften. Nach spektroskopischen und ab-initio Studien ist „*Nitrosowasserstoff*“ HNO *gewinkelt* gebaut (a) und weist eine NH-Einfach- sowie eine NO-Doppelbindung auf (Abstände HN/NO = 1.026/1.211 Å; Winkel HNO = 108.5°). HNO absorbiert im langwelligen sichtbaren UV-Bereich (scharfe Banden bei 688, 709, 761 nm) und ist demgemäß wie die isolierbaren *blauen* bis *grünen* organischen Nitrosoverbindungen *tieffarbig* (Verbindungen XNO mit sehr elektronegativem X wie z. B. F sind *farblos*; vgl. die Verhältnisse bei XN═NX, S. 688). Beim *Bestrahlen* der HNO-Tieftemperaturmatrix mit Licht der Wellenlänge 313 nm isomerisiert Singulett-Nitrosowasserstoff HNO gemäß (3) in energiereicheren *farblosen* „*Triplett-Isonitrosowasserstoff*“ NOH („*Hydroxylnitren*“), der wie HNO *gewinkelt* gebaut ist (b) und NO- sowie OH-Einfachbindungen aufweist (Abstände NO/OH = 1.32/0.984 Å). Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm wandelt sich NOH wieder in HNO zurück ($^3O \div O/^1O{=}O$ (S. 510) sind isoelektronisch mit $^3HN \div O/^1HN{=}O$; ΔH_f für $^3O_2 \rightarrow {}^1O_2$ bzw. $^3NOH \rightarrow {}^1HNO = +95/-75$ kJ/mol).



(3)

Chemische Eigenschaften. Bei Entfernen der Kühlung thermolysiert Nitrosowasserstoff HNO rasch gemäß (4) auf dem Wege über sein *Dimeres* (c) und dessen Umlagerungsprodukt (d) („Hyposalpetrige Säure“, vgl. S. 736) in N_2O und H_2O:



(4)

Analog HNO dimerisieren organische Nitrosoverbindungen, wobei es anders als im Falle der HNO-Dimeren (c) zu keiner nachfolgenden Umlagerung kommt. Bei Verbindungen XNO mit anorganischen Resten X unterbleibt sogar häufig die Dimerisierung. Ganz allgemein tendieren Verbindungen XNO mit elektropositiveren Resten X wie H, Organyl, Silyl zur Dimerisierung, während Verbindungen mit elektronegativeren Resten wie NH_2, OH, F nicht dimerisieren (man bezeichnet XNO meist als „*Nitrosoverbindungen*“ und bei sehr elektronegativem X wie Halogen als „*Nitrosylverbindungen*“). Eine Neigung zur Dimerisierung fehlt hiernach der in der Reihe der Monostickstoff-Sauerstoffsäuren (Tab. 80) auf HNO folgenden Säure HNO_2: das Gleichgewicht $2HNO_2 \leftrightarrows (HNO_2)_2$ liegt *vollständig* auf der *linken* Seite. Demgegenüber vermögen sich offensichtlich HNO und HNO_2 *reversibel* gemäß $HNO + HNO_2 \leftrightarrows H_2N_2O_3$ zu vereinigen, wobei das Gleichgewicht im Alkalischen auf der rechten Seite, im Sauren auf der linken Seite liegt (vgl. Erzeugung (2a) von HNO aus $N_2O_3^{2-}$).

Nitrosowasserstoff HNO ist eine sehr schwache Säure von der Stärke etwa des Wasserstoffperoxids, sodass Salze MNO in Wasser sehr weitgehend hydrolysieren. Die konjugierte Base von HNO, das **Nitroxyl-Anion NO^-** („Oxonitrat(I)“), ist mit molekularem Sauerstoff isoelektronisch und liegt analog O_2 als Triplett-Spezies vor ($68\ kJ + {}^3NO^- \rightarrow {}^1NO$). Demgemäß erfolgt die – mit einer Änderung der Spinmultiplizität verbundene – Protonierung (5) vergleichsweise langsam (in Sekunden bei pH 7):

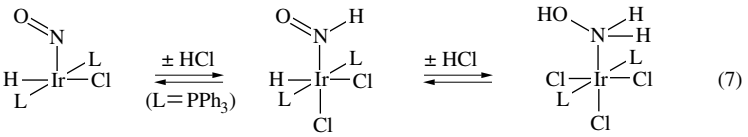
$$^3NO^- + H^+ \leftrightarrows {}^1HNO_3 \ (pK_S \text{ ca. } 11.6) \quad (5)$$

Salze M^INO des Nitroxyl-Anions ließen sich bisher nicht isolieren; doch kann das Anion NO^- in das schalenförmig gebaute Polyvanadat $V_{12}O_{32}^{4-}$ einlagert werden, wobei NO^- in der aus $NEt_4^+VO_3^-$ und NO entstehenden Verbindung $[NEt_4]_5[V_{12}O_{32}(NO)]$ keine wesentlichen Wechselbeziehungen mit den V- und O-Atomen des Wirts eingeht (NO-Abstand in NO^- 1.198 Å; zum Vergleich NO-Abstände in NO^+/NO 1.06/1.14 Å). Basische Eigenschaften entwickelt Nitrosowasserstoff hinsichtlich geeigneter Komplexfragmente, mit denen es **HNO-Komplexe** bildet, z. B. $[L_2Re(CO)_2(HNO)]$, $[L_2OsCl_2(CO)(HNO)]$, $[L_2IrCl_2H(HNO)]$ (L = PPh_3). In den Komplexen, die sich u. a. durch Protonierung NO-haltiger Vorstufen erzeugen lassen (7), ist HNO über N an das Metallzentrum gebunden (e). Die Reaktion $[Ni(CN)_4]^{2-} + NO^- \rightarrow [Ni(CN)_3(NO)]^{2-}$ (*violett*) + CN^- dient als *Nachweis* für intermediär gebildetes HNO bzw. NO^-.

Die Oxidation des Anions NO^- führt in Anwesenheit von Sauerstoff gemäß (6) rasch zu Peroxonitrit, das sich seinerseits in saurer Lösung zu Salpetersäure isomerisiert (vgl. S. 739):

$$ON^- + O_2 \rightarrow OONO^- \xrightarrow{+H^+} HNO_3 . \quad (6)$$

Elektrochemisch lässt sich NO^- zu Stickstoffmonoxid oxidieren: $^3NO^- \leftrightarrows NO + \ominus$; $\varepsilon_0 = -0.81\,V$ ($^1NO^- \leftrightarrows NO + \ominus$; $\varepsilon_0 = -1.7\,V$; die Reduktion von NO erfordert mithin mehr Energie als die von O_2). Andererseits beobachtet man in einigen Fällen wie (7) eine Reduktion von komplexgebundenem NO^- bzw. HNO in Säureanwesenheit unter Bildung von komplexgebundenem Hydroxylamin:



(7)

(e) **[IrHClL$_2$(HNO)]**

Nitrosowasserstoff HNO spielt in der anorganischen und Biochemie eine wesentliche Rolle als Zwischenprodukt der Überführung von niedrig- in höherwertige Stickstoffverbindungen und umgekehrt ($NH_3 \leftrightarrows HNO_3$); physiologisch weist HNO Ähnlichkeiten und Unterschiede zu NO auf (vgl. S. 707).

1.5.4 Salpetrige Säure HNO_2[2, 40, 41]

Darstellung und Struktur

Salpetrige Säure ist nur in verdünnten, kalten, wässerigen Lösungen und in Form ihrer Salze, der *Nitrite*, beständig. Diese Nitrite lassen sich entweder durch Einleiten eines äquimolekularen Gemischs von NO und NO_2 in Lauge oder durch Erhitzen von Nitraten – zweckmäßig bei Gegenwart eines schwachen Reduktionsmittels wie Blei oder Eisen – darstellen:

$$N_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaNO_2 + H_2O ;$$
$$NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO .$$

Zur *technischen Gewinnung* von Natriumnitrit leitet man „Nitrose Gase" in Natronlauge oder wässerige Soda und kristallisiert gebildetes $NaNO_2$ um. In der *Natur* entstehen Nitrite als Zwischenprodukte der *Nitrifikation* und *Denitrifikation* (s. dort).

Fügt man zu einer sehr verdünnten, kalten Nitritlösung (zweckmäßig Bariumsalze) die äquivalente Menge Säure (zweckmäßig Schwefelsäure) hinzu, so resultiert (nach Abtrennung des ausgefallenen Bariumsulfats) eine verdünnte Lösung freier Salpetriger Säure:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,HNO_2 + BaSO_4 .$$

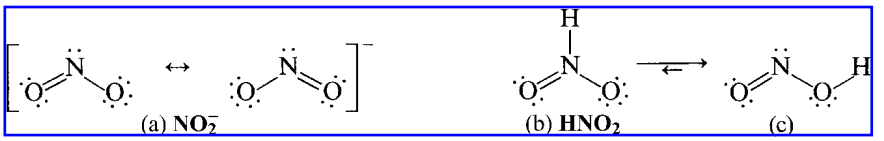
---

[40] **Literatur.** ULLMANN: „*Nitrates and Nitrites*", „*Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides*", **A 17** (1991) 265–339; T. A. Turney, G. A. Wright: „Nitrous Acid and Nitrosation", Chem. Rev. **59** (1959) 497–513; J. H. Ridd: „*Nitrosation, Diazotisation, and Deamination*", Quart. Rev **15** (1961) 418–444; C. J. Collins: „*Reactions of Primary Amines with Nitrous Acid*", Acc. Chem. Res. **4** (1971) 315–322; D. L. H. Williams: „*S-Nitrosation and the Reactions of S-Nitroso Compounds*", Chem. Soc. Rev. **14** (1985) 171–196; „*The Mechanism of Nitric Oxid Formation from S-Nitrosothiols (Thionitrites)*", Chem. Commun. (1996) 1085–1092; G. Lammel, J. N. Cape: „*Nitrous Acid and Nitrite in the Atmosphere*", Chem. Soc. Rev. **25** (1996) 361–369; C. Woolf: „Oxyfluorides of Nitrogen", Adv. Fluorine Chem. **5** (1965) 1–30; B. J. Hathaway: „*Oxyanions*", Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 413–434; H. Yamamoto, N. Momiyama: „*Rich chemistry of nitroso compounds*", Chem. Commun. (2005) 3514–3525.

[41] **Physiologisches.** Nitrit NO_2^- führt – im Kontakt – zu Haut- sowie Augen*allergien* und – eingenommen – zu *Gefäßerweiterungen* mit der Folge starken *Blutdruckabfalls* bis zum Kreislaufkollaps (die Wirkung besteht u. a. auf der Oxidation von Myoglobin zu Metmyoglobin bei gleichzeitiger Reduktion von NO_2^- zu NO). Nitrit *unterdrückt* das *Wachstum von Bakterien* wie *Clostridium botulium* (verantwortlich für Botulismus) oder *Salmonellen* (verantwortlich für Darmentzündungen, Typhus, Paratyphus), weshalb es in Lebensmitteln in Form von Nitritpökelsalz (NaCl + 0.4 bis 0.5% $NaNO_2$) zur *Konservierung*, aber auch wegen seiner Wirkung als Antioxidans sowie zur Erhöhung einer stabilen Pökelfarbe (u. a. Überführung von Myoglobin in leuchtend *rotes* Nitrosomyoglobin) zugesetzt wird (Tagesration höchstens 15 µg NO_2^-). Im sauren Magensaft kann Nitrit auf dem Wege über Salpetrige Säure mit Aminen R_2NH zu Nitrosoaminen R_2NNO reagieren, welchen hohe *carcinogene*, aber auch *teratogene* Wirkung zukommt. Die Tumorgefährdung einzelner Organe wird hierbei wesentlich durch R bestimmt (z. B. verursachen Nitrosoamine mit offenkettigen gleich- bzw. ungleichartigen Organylresten Leberkrebs bzw. Speiseröhrenkrebs).

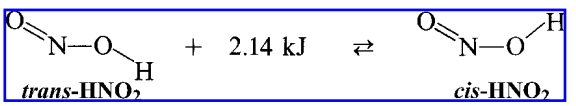
Die Säure lässt sich auch in der Gasphase als wasserfreies HNO_2-Molekül erhalten ($NO + NO_2 + H_2O(g) \rightleftarrows 2HNO_2(g)$; $K = 7.9\,bar^{-1}$) nicht aber im flüssigen Zustande.

Struktur. Die Konstitution der Nitrite ist eindeutig. Es handelt sich bei dem Nitrit-Ion NO_2^- um ein mit dem Ozon O_3 und Nitrosylfluorid NOF isoelektronisches, gewinkeltes Ion (18 Valenzelektronen, vgl. S. 357) mit einem Bindungswinkel von 115.4° und einem zwischen einer einfachen (1.36 Å) und einer doppelten Bindung (1.16 Å) liegenden NO-Abstand von 1.236 Å (a). Demgegenüber könnte die freie Salpetrige Säure theoretisch in zwei tautomeren Formen (b) und (c) (C_{2v}- bzw. C_s-Symmetrie) vorliegen, da das Proton H^+ sowohl am Stickstoff als auch am Sauerstoff sitzen kann (letztere Form ist im Gaszustande (s. u.) jedoch die allein nachgewiesene):



Dennoch leiten sich von der Salpetrigen Säure – ähnlich wie von der Schwefligen Säure (s. dort) – zwei Reihen isomerer organischer Derivate ab: „*Nitroverbindungen*“ R—NO_2 (gleichlange NO-Bindungen, z. B. 1.22 Å in CH_3NO_2) und „*Salpetrigsäureester*“ RO—NO (ungleichlange NO-Bindunge, z. B. 1.37 und 1.22 Å in CH_3O—N=O). Analoge Isomerien finden sich bei Komplexen mit NO_2^- als Ligand, da die Bindung an das Zentralmetall einmal über N („*Nitro*-Komplexe“) und einmal über O („*Nitrito*-Komplexe“) erfolgen kann. Die ersteren Komplexe (einer der bekanntesten ist das Kalium-hexanitrocobaltat(III) $K_3[Co(NO_2)_6]$) sind wesentlich beständiger[42].

Von den beiden planaren Formen des gasförmigen HONO-Moleküls, der *trans*- und der *cis*-Form:



ist die erstere die stabilere (*trans*-Form: Bildungsenthalpie $\Delta H_f = -80.18$, *cis*-Form: $\Delta H_f = -78.04$ kJ/mol; Rotationsbarriere 45.2 kJ/mol). Die NO-Abstände in der *trans*-Form haben die Werte 1.177 Å (O=N) und 1.433 Å (N—OH); die Bindungslänge O—H beträgt 0.954 Å, der Winkel ONO 110.7°, der Winkel HON 102.1°.

Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Beim Erwärmen – langsam auch schon bei Zimmertemperatur – und beim Konzentrieren zersetzt sich wässerige Salpetrige Säure unter Disproportionierung in Salpetersäure und Stickoxid.

$$\begin{aligned}
\times 2 \mid\ & 2HNO_2 && \rightleftharpoons H_2O + N_2O_3 && (1)\\
\times 2 \mid\ & N_2O_3 && \rightleftharpoons NO + NO_2 && (2)\\
& 2NO_2 && \rightleftharpoons N_2O_4 && (3)\\
& N_2O_4 + H_2O && \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2 && (4)\\
\hline
& 3\overset{+3}{H}NO_2 && \rightarrow \overset{+5}{H}NO_3 + 2\overset{+2}{N}O + H_2O\,. &
\end{aligned}$$

Die Konstante des sich rasch einstellenden Gleichgewichts (1) (Bildung des Anhydrids der Salpetrigen Säure) beträgt bei 25 °C ca. 0.2. Hiernach stehen z. B. 0.1 mol/l HNO_2 mit etwa 0.002 mol/l N_2O_3 bzw. 0.8 mol/l HNO_2 mit 0.1 mol/l N_2O_3 im Gleichgewicht. Das Dissoziationsgleichgewicht (2) sowie das Assoziationsgleichgewicht (3) stellen sich analog (1) ebenfalls rasch ein (bezüglich des Dissoziations- und Assoziationsausmaßes vgl. S. 712 und 713). Der langsamste Schritt der Reaktionsfolge (1–4) ist die Hydrolyse (4) des gemischten Säureanhydrids N_2O_4. Bezüglich der Mechanismen der Reaktionen (1) und (4) vgl. S. 728.

[42] In **Nitro-** bzw. **Nitrito-Komplexen** wirkt NO_2^- als *einzähniger* (η^1-N bzw. η^1-O) sowie *zweizähnig-chelatbildender* Ligand (η^2-OO), z. B.: $[(NH_3)_5Co(\eta^1\text{-}NO_2)]^{2+}$, $[(NH_3)_5Co(\eta^1\text{-}ONO)]^{2+}$, $[(bipy)_2Cu(\eta^2\text{-}O_2N)]^+$. Darüber hinaus fungiert NO_2^- auch *brückenbildend* (μ-O, μ-ON).[40]

Redox-Verhalten (vgl. Potentialdiagramm, S. 718). Die Salpetrige Säure wirkt – wie ihre leicht erfolgende Disproportionierung in eine höhere und tiefere Oxidationsstufe lehrt (s. oben) – sowohl als Reduktions- wie als Oxidationsmittel.

Als Reduktionsmittel ($HNO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 3H^+ + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.94$ V) tritt sie gegenüber starken Oxidationsmitteln wie Permanganat ($MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$), Bromat ($BrO_3^- + 6H^+ + 6\ominus \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$), Sauerstoff ($O_2 + 4H^+ + 4\ominus \rightleftarrows 2H_2O$), Wasserstoffperoxid ($H_2O_2 + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows 2H_2O$; Reaktionszwischenstufe HOONO, S. 728) oder Bleidioxid ($PbO_2 + 4H^+ + 2\ominus \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$) auf. Man benutzt die Reaktion mit Permanganat, um den Gehalt verdünnter Lösungen von Salpetriger Säure maßanalytisch zu bestimmen. Als Oxidationsmittel ($HNO_2 + H^+ + \ominus \rightarrow NO + H_2O$; $\varepsilon_0 = +0.996$ V) oxidiert Salpetrige Säure beispielsweise Iodide ($2I^- \rightleftarrows I_2 + 2\ominus$), Eisen(II)-Salze ($Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$) und Oxalate ($C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2\ominus$). Andere Reduktionsmittel führen die Salpetrige Säure über die Oxidationsstufe des NO hinaus in $H_2N_2O_2$ (N_2O), N_2, N_3H, NH_2OH oder NH_3 über (vgl. Potentialdiagramm auf S. 718). So wird sie etwa von Zinn(II)-Salzen zu Distickstoffoxid ($2Sn^{2+} + 2HNO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + N_2O + 3H_2O$), von Natriumamalgam zu Hyposalpetriger Säure (s. dort), von Natrium in fl. NH_3 zu $Na_4N_2O_4$ reduziert. Mit Hydroxylamin reagiert sie zu Hyposalpetriger Säure (vgl. S. 736) mit Hydrazin zu Stickstoffwasserstoffsäure (Reaktionszwischenprodukt: Hydroxyltriazen $H_2N—N{=}N—OH$), mit Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff und Distickstoffoxid (Reaktionszwischenprodukt: Nitrosylazid $ON—N_3$, vgl. S. 716), mit Ammoniak zu Stickstoff (Reduktionszwischenprodukt möglicherweise: Nitrosoamin $ON—NH_2$):

$$NH_2OH + HNO_2 \rightarrow H_2N_2O_2 + H_2O; \qquad N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow N_3H + 2H_2O;$$
$$N_3H + HNO_2 \rightarrow N_2 + N_2O + H_2O; \qquad NH_3 + HNO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

Letztere Reaktion benutzt man zur Stickstoffdarstellung, indem man Ammoniumnitrit ($NH_4NO_2 \rightleftarrows NH_3 + HNO_2$) erhitzt: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 315$ kJ. Als Beispiel einer zu Hydroxylamin führenden Reduktion haben wir auf S. 719 die Umsetzung von HNO_2 mit Schwefliger Säure kennengelernt, als Beispiel einer zu Ammoniak führenden Reduktion sei die Umsetzung von HNO_2 mit Schwefelwasserstoff genannt.

Mechanistisch stellt der erste Schritt der Redoxreaktionen der Salpetrigen Säure vielfach eine Nitrosierung des Redoxpartners dar (Wirkung von HNO_2 als *Elektrophil*: $HONO + Nu^- \rightarrow OH^- + NuNO$; Näheres vgl. S. 728). Es sind aber auch Elektronenübertragungsreaktionen bekannt: $NO_2^- \rightleftarrows NO_2 + \ominus$ (Wirkung als *Reduktionsmittel* z. B. hinsichtlich Mn^{3+}, Co^{3+}) bzw. $\ominus + NO_2^- \rightleftarrows NO_2^{2-}$; $H^+ + NO_2^{2-} \rightarrow NO + OH^-$ (Wirkung als *Oxidationsmittel* z. B. hinsichtlich Na/fl. NH_3: Bildung des mit O_3^- und NF_2 isoelektronischen Anions NO_2^{2-}, das in dimerer Form dem *gelben*, hydrolseempfindlichen Salz $Na_4N_2O_4$ zugrunde liegt ($N_2O_4^{4-} + 2H^+ \rightarrow 2NO + 2OH^-$)). Schließlich vermag HNO_2 als *Nucleophil* einen Schwefelkettenabbau zu initiieren: $S_8 + 8NO_2^- \rightarrow S_8NO_2^- + 7NO_2^- \rightarrow \rightarrow \rightarrow 8SNO_2^-$. Das (wohl *grüne*) *Thionitrat-Ion* NO_2S^- konnte bisher nicht als Salz isoliert werden (man kennt aber den *tert*-Butylester der Thiosalpetersäure $HSNO_2$), da $S_xNO_2^-$ unter Redoxdisproportionierung u. a. in N_2O, $S_2O_3^{2-}$, S_3^- und NOS_2^- übergeht (formal: $2NO_2^- + 2S \rightarrow N_2O + S_2O_3^{2-}$ bzw. $NOS_2^- + NO_3^-$). Das *rote Oxodisulfidonitrit-Ion* $NOS_2^- = O{=}N—S—S^-$ bildet sich auch durch Reaktion von NO_2^- und S_8 in Dimethylformamid oder -sulfoxid und lässt sich in Form von $[Ph_3PNPPh_3]^+ NOS_2^-$ isolieren (vgl. hierzu NS_3^-, S. 611).

Säure-Base-Verhalten. Als Säure zählt HNO_2 zu den mittelstarken bis schwachen Säuren ($HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$; $pK_S = 3.29$ bei 25 °C). Die wässerigen Lösungen ihrer Salze enthalten daher infolge Hydrolyse freie Salpetrige Säure und sind infolgedessen wenig haltbar (vgl. oben).

Unter den **Salzen** lassen sich die Alkalimetallnitrite unzersetzt schmelzen ($NaNO_2$: Smp. 284 °C; KNO_2: Smp. 441 °C), während andere Salze in der Regel vor Erreichen des Schmelzpunktes zerfallen (z. B. $Ba(NO_2)_2 > 220$ °C; $AgNO_2 > 140$ °C; $Hg(NO_2)_2 > 75$ °C). NH_4NO_2 zerfällt gegebenenfalls explosionsartig. Bis auf das in kaltem Wasser nur mäßig lösliche gelbe $AgNO_2$ sind die Nitrite alle leicht wasserlöslich. *Natriumnitrit* $NaNO_2$, das nur schwach giftig ist[41], dient zur Konservierung von Fleisch und wird zur Synthese von Hydroxylamin (s. dort) sowie für Diazotierungen aromatischer Amine benötigt

(vgl. Nitrosierungen, unten). Beim Erhitzen äquimolarer Gemische von Alkalimetallnitriten MNO_2 mit Alkalimetalloxid M_2O als Basen erhält man gemäß $MNO_2 + M_2O \rightarrow M_3NO_3$ *gelbes* Na_3NO_3, *rotes* K_3NO_3 bzw. *rotbraunes* Rb_3NO_3. Diese – früher als Orthonitrite bezeichneten – Salze enthalten nicht das Orthonitrit-Ion NO_3^{3-}, sondern stellen Mischkristalle der Salze MNO_2 und M_2O dar (anti-Perowskistruktur $(NO_2)ONa_3$).

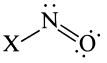
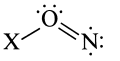
Als Base ist Salpetrige Säure extrem schwach ($HNO_2 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} H_2NO_2^+ \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + NO^+$; $pK_S(H_2NO_2^+) = -7$). Nur mit sehr starken, konzentrierten Säuren (z. B. 9-molare Schwefelsäure) reagiert sie unter Bildung des *Nitrosyl*-Kations NO^+ (vgl. S. 727) in kleiner Gleichgewichtskonzentration. NO^+ vermag sich als sehr starke Lewis-Säure mit der schwachen Lewis-Base HNO_2 weiter zu Distickstofftrioxid umzusetzen ($NO^+ + HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H^+$). Übergießt man hiernach Nitrite mit konz. Schwefelsäure, so entweichen *braune* Dämpfe von NO_2 neben *farblosem* und NO ($2\,NaNO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,NaHSO_4 + H_2O + N_2O_3$; $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$). Hierdurch unterscheiden sich Nitrite von Nitraten, welche mit konzentrierter Schwefelsäure nicht unter Bildung braunen Stickstoffdioxids reagieren. (Bezüglich $H_2NO_2^+$ und NO^+ s. auch weiter unten.)

Verwendung. $NaNO_2$ dient zur *Diazotierung* bei der Herstellung von Azofarbstoffen, Saccharin, Coffein und Pestiziden, als *Gegengift* bei Cyanidvergiftungen, zum *Brünieren* und *Abschrecken* von Stahl, als *Ausgangsstoff* zur Darstellung vieler anorganischer und organischer Verbindungen (z. B. Hydroxylamin, Nitroverbindungen) und zum *Bleichen* von Naturfasern. Es ist *Bestandteil* von Korrosionsschutzmitteln, Reinigungsmitteln, Bohrölen usw. Bezüglich der Verwendung von *Pöckelsalz* vgl. Anm.[41].

Nitrosylverbindungen und Nitrosierungen[40]

Salpetrige Säure HONO stellt ein Beispiel aus der Reihe der *Nitrosyl*- bzw. *Nitroso*-Verbindungen XNO dar (X z. B. H, F, Cl, Br, OH, OOH, NH_2, NO_2, CH_3, C_6H_5; vgl. S. 724 und das dort hinsichtlich Name, Farbe und Dimerisierungsneigung Gesagte). Die N—X-Bindung der Nitrosylverbindungen weist, falls X vergleichsweise elektronegativ ist, eine unerwartet hohe Polarität im Sinne von $N^{\delta+}—X^{\delta-}$ auf. Kommt der Gruppe X zudem eine sehr geringe Basizität zu, d. h. ist die zu X korrespondierende Säure HX sehr stark, so sind die Nitrosylverbindungen sogar mehr oder weniger salzartig gebaut (z. B. $NO^+ClO_4^-$, $NO^+HSO_4^-$, $(NO^+)_2S_2O_7^{2-}$, $NO^+AsF_6^-$, $(NO^+)_2SnCl_6^{2-}$, $NO^+BF_4^-$, $(NO^+)_2PtCl_6^{2-}$). Auch lässt sich das Kation NO^+ in den zylinderförmigen Innenraum eines mit *t*Bu- und Me-Gruppen arylsubstituierten Antracyclophans $(—CH_2—C_6H_4—)_4$ einlagern, wobei NO^+ durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit den Arylgruppen des Wirts sehr fest gebunden ist ($K > 5 \times 10^8$) und nach Reduktion als NO entweicht.

Das in den Nitrosylsalzen enthaltene **Nitrosyl-Kation NO^+** (Oxidationsstufe + 3 des Stickstoffs), welches mit den Teilchen CO, N_2, CN^- und C_2^{2-} isoelektronisch ist, enthält gemäß der Elektronenformel (a)

(a) $[:N\equiv O:]^+$ (b)  (c) 

eine dreifache Bindung zwischen N und O (Bindungslänge 1.06 Å; ber. für eine Dreifachbindung 1.06 Å; der NO-Abstand in $N\dot{=}O/N=O^-$ beträgt 1.14/1.20 Å). In den kovalenten Nitrosylverbindungen ist N gemäß (b) doppelt an O und einfach an X geknüpft. Ist X eine elektronegative Gruppe, so werden häufig Bindungslängen gefunden, die kleiner als eine NO-Doppel- bzw. größer als eine N—X-Einfachbindung sind (vgl. Tab. 81), was auf folgende Mesomerie deutet $[X—N=O \leftrightarrow X^-N\equiv O^+]$. Im übrigen sind die Moleküle X—N=O gewinkelt gebaut (vgl. etwa ONOH (oben) bzw. Nitrosylhalogenide (Tab. 81)). In einer Tieftemperaturmatrix isomerisieren die Nitrosylhalogenide XNO (X = Cl, Br) bei Bestrahlung in ebenfalls *gewinkelt* gebaute *Halogennitrosylnitrene* XON (c), welche sich bei 10 K wieder langsam in XNO zurückverwandeln.

Nachfolgend werden zunächst Darstellung und Eigenschaften der *Nitrosylhalogenide* (einschließlich Pseudohalogenide) und der *Nitrosylsalze* und im Anschluss hieran *Nitrosierungen* mit Salpetriger Säure und anderen Nitrosierungsmitteln behandelt. Bezüglich weiterer XNO-Verbindungen vgl. *Nitrosowasserstoff* **HNO** (S. 721), *Salpetrige Säure* **HONO** (S. 722), *Peroxosalpetrige Säure* **HOONO** (S. 739), *Dinitrosylperoxid* **ONOONO** (S. 710), *Distickstofftrioxid* **$ONNO_2$** (S. 712), *Nitrosylazid* **ONN_3** (S. 716) sowie organische Derivate des *Nitrosoamins* **$ONNH_2$** (Anm.[41]).

Nitrosylhalogenide (vgl. Tab. 81). **Nitrosylchlorid NOCl** ist das gemischte Anhydrid der Salpetrigen und Salzsäure (Säurechlorid der Salpetrigen Säure): $ONOH + HCl \rightleftarrows ONCl + H_2O$ und wird durch Wasser

Tab. 81 Einige Eigenschaften und Strukturparameter der Nitrosylhalogenide sowie des Nitrosyltrifluorids.

NOX		**Smp.** (°C)	**Sdp.** (°C)	ΔH_f (kJ/mol)	d_{NO} (Å)	d_{NX} (Å)	∢ **XNO**
NOF	*Farbloses* Gas	− 132.5	− 59.9	− 66.6	1.13	1.52	110°
NOCl	*Orangegelbes* Gas	− 59.6	− 6.4	+ 51.75	1.14	1.98	113°
NOBr	*Rotes* Gas	− 55.5	∼ 0	+ 82.23	1.15	2.14	117°
NOF_3	*Farbloses* Gas	− 160	− 87.6		1.15	1.43	≈ tetr.

leicht rückwärts zu Salpetriger und Salzsäure zersetzt. Dementsprechend muss man die Darstellung bei Ausschluss von Wasser (Einleiten von Chlorwasserstoffgas in flüssiges N_2O_3 bei Gegenwart von Phosphorpentaoxid als wasserbindendem Mittel) vornehmen:

$$N_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NOCl + H_2O.$$

Einfacher lässt sich NOCl (Analoges gilt für **Nitrosylfluorid NOF** und **Nitrosylbromid NOBr**) durch Vereinigung von NO mit Cl_2 bei 40–50 °C oder durch Erwärmen von Nitrosylhydrogensulfat (s. unten) mit Natriumchlorid gewinnen:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl + 77.12\,kJ;\ NOHSO_4 + NaCl \rightarrow NOCl + NaHSO_4\,.$$

Im Falle der Fluorierung von NO entsteht neben NOF darüberhinaus **Nitrosyltrifluorid NOF_3**.

Nitrosylchlorid ist ein *organgegelbes* Gas, das sich leicht zu einer *gelbroten* Flüssigkeit verdichten lässt, die ihrerseits zu *blutroten* Kristallen erstarrt (bezüglich Smp., Sdp., Bildungsenthalpien und Strukturparametern – auch von NOF, NOBr und NOF_3 – vgl. Tab. 81). Oberhalb von 100 °C beginnt NOCl in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung in Stickoxid und Chlor zu zerfallen. Die Zerfallsneigung nimmt in Richtung NOF → NOCl → NOBr zu; bezüglich des Iodids vgl. S. 728. Mit Halogenid-Akzeptoren bilden NOCl, NOF und NOBr Nitrosylsalze: $NOCl + SbCl_5 \rightarrow NO[SbCl_6]$; $NOF + BF_3 \rightarrow NO[BF_4]$; $NOF + ClF \rightarrow NO[ClF_2]$; $NOF + ClF_3 \rightarrow NO[ClF_4]$.

Nitrosylpseudohalogenide bilden sich durch Reaktion von $NO^+BF_4^-$ mit NaX′ oder NOCl bzw. NOBr mit AgX′ (X′ = N_3, CN, OCN, SCN) als mehr oder weniger stabile Verbindungen N_3NO (Zerfall in N_2 und N_2O; S. 716), CNNO (*blaugrünes*, bei Raumtemperatur stabiles Gas), OCNNO (Zerfall in N_2 und CO_2), NCSNO (Zerfall in NO und NCS—SCN).

Nitrosylsalze. Farbloses **Nitrosylhydrogensulfat $NO^+HSO_4^-$** kann aus Salpetriger und Schwefelsäure (5a) oder Schwefliger und Salpetersäure (5b) gewonnen werden. Die Reaktion muss unter Ausschluss von Wasser durchgeführt werden, da das Nitrosylhydrogensulfat durch Wasser in Umkehrung von (5a) in Schwefelsäure und Salpetrige Säure zerlegt wird. Daher leitet man zur Darstellung entweder Salpetrigsäure-Anhydrid in konzentrierte Schwefelsäure ($N_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO^+HSO_4^- + HNO_2$) oder Schwefligsäure-Anhydrid in konzentrierte Salpetersäure ($HNO_3 + SO_2 \rightarrow NO^+HSO_4^-$). Als gemischtes Anhydrid der Salpetrigen und Salpetersäure ($2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3$) gibt auch Stickstoffdioxid NO_2 sowohl mit Schwefel- wie mit Schwefliger Säure Nitrosylhydrogensulfat, wobei im ersteren Fall (6a) außerdem Salpetersäure, im letzteren Fall (6b) Salpetrige Säure auftritt:

$$HNO_2 + H_2SO_4 \underset{\mp H_2O}{\overset{(a)}{\rightleftarrows}} NO^+HSO_4^- \underset{-H_2O}{\overset{(b)}{\rightleftarrows}} HNO_3 + H_2SO_3\,; \tag{5}$$

$$2NO_2 + H_2O + SO_3 \underset{-HNO_3}{\overset{(a)}{\rightleftarrows}} NO^+HSO_4^- \underset{-HNO_2}{\overset{(b)}{\rightleftarrows}} 2NO_2 + H_2O + SO_2\,. \tag{6}$$

Die Reaktion (6b) spielt sich bei Wassermangel in den Bleikammern der heute nicht mehr durchgeführten Schwefelsäurefabriken ab, wobei sich das Nitrosylhydrogensulfat in Form blättriger, *weißer*, bei 73 °C schmelzender, rhombischer Kristalle („*Bleikammerkristalle*“) abscheidet; bei genügender Wassermenge bleibt die Verbindung nicht erhalten, da sie sich gemäß (5a) zersetzt, sodass Schwefelsäure entsteht (S. 586). Die Reaktion (6a) geht bei der Schwefelsäurefabrikation im Gay-Lussac-Turm vor sich; das gebildete Nitrosylhydrogensulfat wird dabei von überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure

zu „*Nitroser Säure*" („*Nitrose*") gelöst. Im Glover-Turm wird das gelöste Nitrosylhydrogensulfat durch Schweflige Säure in Schwefelsäure und Stickstoffmonoxid umgewandelt ($2NO^+HSO_4^- + H_2O + SO_2 \rightarrow 2NO + 2H_2SO_4$), das mit $NO^+HSO_4^-$ die „*Blaue*" bzw. „*Violette Säure*" $N_2O_2^+HSO_4^-$ mit dem *violettstichig-blauen* $N_2O_2^+$-Kation bildet.

Andere Salze NO^+X^- (X z. B. ClO_4, SO_3F, BF_4) lassen sich durch Reaktion von starken Säuren wie $HClO_4$, HSO_3F, HBF_4 auf das Anhydrid N_2O_3 der Salpetrigen Säure gewinnen.

Nitrosierungen. Unter einer „*Nitrosierung*" versteht man die Übertragung der Nitrosogruppe einer Nitrosylverbindung ONX von X auf einen Reaktionspartner (Nucleophil) Y = Nu:

$$O{=}N{-}X + Y^- \text{ (bzw. HY)} \rightleftarrows O{=}N{-}Y + X^- \text{ (bzw. HX)}. \qquad (7)$$

Beispiele hierfür sind etwa die Umsetzungen von Distickstofftrioxid N_2O_3 mit Wasser, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (Nitrosierung von H_2O, HCl, H_2SO_4 mit $ONNO_2$; vgl. S. 726 und 727), die Anhydridbildung der Salpetrigen Säure HNO_2 (Nitrosierung von HNO_2 mit ONOH vgl. S. 712 und weiter unten), die Hydrolyse von Nitrosylhalogeniden NOX (Nitrosierung von H_2O mit ONHal, vgl. 729) oder die Umsetzung von Nitrosyl-Salzen mit Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden wie Chlorid oder Azid (Nitrosierung von Cl^-, N_3^- mit NO^+X^- vgl. S. 727).

Die gebildeten Nitrosylverbindungen stellen in vielen Fällen nur Reaktionszwischenprodukte dar, die sich unter Molekülspaltung oder -isomerisierung weiter umsetzen. So ist etwa Nitrosyliodid ONI instabil und zersetzt sich rasch nach $2ONI \rightarrow 2NO + I_2$. Nitrosiert man hiernach Iodid mit Salpetriger Säure, so entstehen letztlich auf dem Wege über ONI Stickoxid und I_2: HNO_2 wird durch I^- zu NO reduziert (S. 725). In entsprechender Weise verwandeln sich die durch Nitrosierung von Sulfanen oder Selenanen RYH (Y = S, Se) erhältlichen Nitrosoverbindungen RYNO in RYYR und NO (möglicherweise von biochemischer Relevanz). Weitere, bezüglich einer *Molekülspaltung* instabile Nitrosylverbindungen sind z. B. das Distickstofftrioxid $ONNO_2$ (Zerfall in NO und NO_2), das Dinitrosyloxalat ONOOC—COONO (Zerfall in 2NO und $2CO_2$) oder das Nitrosylazid ONN_3 (Zerfall in ON_2 und N_2). Die Nitrosierung von Nitrit NO_2^-, Oxalat $C_2O_4^{2-}$ bzw. Azid N_3^- etwa mit HNO_2 führt somit letztlich zu NO und NO_2, NO und CO_2 bzw. N_2O und N_2: Salpetrige Säure wird von NO_2^- in die Oxidationsstufen + II und + IV übergeführt (vgl. S. 712), von $C_2O_4^{2-}$ zu NO und von N_3^- zu N_2O reduziert (vgl. S. 713).

Ein Beispiel einer bezüglich *Molekülisomerisierung* instabilen Nitrosylverbindung ist die Peroxosalpetrige Säure ON—OOH, die sich leicht gemäß ON—OOH → O_2N—OH in Salpetersäure umwandelt. Setzt man also Wasserstoffperoxid mit Salpetriger Säure um, so bildet sich letztlich Salpetersäure: HNO_2 wird von H_2O_2 zu HNO_3 oxidiert. Auch die durch Nitrosierung von Aminen des Typs R—NH_2 (R = organischer oder anorganischer Rest wie z. B. C_6H_5, CH_3, NH_2, OH, H) z. B. mit HNO_2 erhältlichen Nitrosoamine R—NH—NO isomerisieren leicht nach: R—NH—N=O → R—N=N—OH, wobei die gebildeten Azoverbindungen R—N=N—OH teils isolierbar sind (z. B. C_6H_5—N=N—OH, HO—N=N—OH, vgl. S. 739) und sich teils weiter zersetzen (z. B. H_3C—N=N—OH → u. a. H_3C—OH + N≡N; H_2N—N=N—OH → HN=N=N + H_2O (vgl. S. 717); H—N=N—OH → H—OH + N≡N. Schließlich isomerisieren aromatische Nitrosoamine des Typs Ar—NR—NO (Ar = aromatischer Rest wie C_6H_5, R = organischer Rest wie CH_3), die durch Nitrosierung von Ar—NHR mit HNO_2 leicht zugänglich sind, unter Wanderung der Nitrosogruppe an den aromatischen Ring („*Fischer-Hepp-Umlagerung*"), z. B. H—C_6H_4—NR—NO → ON—C_6H_4—NHR.

Mechanistisch stellen Nitrosierungen des Typs (7) nucleophile, im allgemeinen *assoziativ* verlaufende Substitutionsprozesse (S_N2-Reaktionen) am Stickstoff als elektrophilem Reaktionszentrum dar: $Y{:}^- + ON{-}X \rightarrow [Y\cdots NO\cdots X] \rightarrow Y{-}NO + {:}X^-$). Unter besonderen Bedingungen (z. B. HNO_2 in 60%iger H_2SO_4) erfolgen auch *dissoziative* nucleophile Substitutionsprozesse (S_N1-Reaktionen): $ON{-}X \rightleftarrows ON^+ + {:}X^-$; $ON^+ + {:}Y^- \rightarrow ON{-}Y$. Die Geschwindigkeit der insgesamt sehr rasch erfolgenden Nitrosierungen wächst mit abnehmender Basizität der austretenden Gruppe X. Besonders wirksame Nitrosierungsmittel sind etwa die protonierte Salpetrige Säure ON—OH_2^+ sowie Nitrosylhalogenide ON—X (X = Cl, Br, I), für die Reaktionshalbwertszeiten $\tau_{c=1}$ von ca. 10^{-9} s gefunden werden. Etwas langsamer – aber immer noch vergleichsweise rasch – nitrosieren Distickstofftrioxid ON—NO_2 und protonierte Nitrosoamine ON—NHR_2^+ ($\tau_{c=1}$ um 10^{-7} s). Schlechtere Nitrosierungsmittel sind die Salpetrige Säure ON—OH, Salpetrigsäureester ON—OR sowie Nitrosoamine ON—NR_2. Die Geschwindigkeit der Nitrosierungen wird darüber hinaus durch die eintretende Gruppe beeinflusst, und zwar steigt deren Nucleophilität bezüglich ONX in Richtung $NO_3^- < H_2O < NH_3 < Cl^- < Br^- < I^-$, SCN^-, NO_2^-, $RS^- < RSe^-$, also näherungsweise mit zunehmender Weichheit des Nucleophils.

Hydroxylverbindungen HY = HOR (z. B. H_2O, H_2O_2, CH_3OH) bzw. Amine HY = HNR_2 (z. B. NH_3, N_2H_4, NH_2OH, N_3H, CH_3NH_2, $C_6H_5NH_2$) lassen sich in vielen Fällen mit **Salpetriger Säure als Nitrosierungsmittel** gemäß $ROH + HNO_2 \rightleftarrows RONO + H_2O$ bzw. $R_2NH + HNO_2 \rightleftarrows R_2NNO + H_2O$ in Nitrosoverbindungen überführen. Als NO-übertragendes Agens wirkt hierbei allerdings nicht die Salpetrige Säure selbst, sondern die wesentlich rascher nitrosierende protonierte Form

$ONOH_2^+$ („*Nitritacidium-Ion*“, „*Dihydrogennitrit(1+)*“) oder in sehr starken Säuren das hieraus gebildete *Nitrosyl-Kation* ($ONOH_2^+ + H^+ \rightleftarrows NO^+ + H_3O^+$):

$$(ONOH \xrightleftharpoons{\pm H^+}) \; ONOH_2^+ + HY \;\rightleftarrows\; H_2O + ONYH^+ (\xrightleftharpoons{\mp H^+} ONY) . \tag{8}$$

Da sich $ONOH_2^+$ mit abnehmendem pH-Wert der HNO_2-Lösung in steigendem – wenn auch insgesamt kleinem (vgl. S. 713) – Ausmaße aus HNO_2 bildet, erhöht sich die Nitrosierungsgeschwindigkeit bei Zusatz starker Mineralsäuren wie $HClO_4$ oder H_2SO_4 zu Salpetriger Säure, wobei eine messbar rasche Nitrosierung von HY (= HOR, HNR_2) mit dem Nitritacidium-Ion $ONOH_2^+$ erst in stark saurer Lösung (ab pH = 1 bis 0) erfolgt.

Tatsächlich lässt sich jedoch HY auch in weniger saurer HNO_2-Lösung nitrosieren. Als nitrosierendes Agens wirkt dann allerdings Distickstofftrioxid $ONNO_2$, das sich durch Nitrosierung des mit HNO_2 im Gleichgewicht stehenden Nitrit-Ions ($HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$) mit $ONOH_2^+$ zunächst bildet:

$$2HNO_2 \rightleftarrows ONOH_2^+ + NO_2^- \rightleftarrows ONNO_2 + H_2O \tag{9a}$$

$$ONNO_2 + HY \rightleftarrows ONY + HNO_2 \tag{9b}$$

$$HNO_2 + HY \rightleftarrows ONY + H_2O . \tag{9}$$

Insgesamt erfolgt in schwach saurer Lösung die indirekte Nitrosierung von HY auf dem Wege (9a, b), rascher als die direkte NO-Übertragung gemäß (8), da NO_2^- sowohl eine hervorragende eintretende als auch gute austretende Gruppe darstellt. Demgemäß sind etwa am Austausch eines Sauerstoffs von HNO_2 mit dem Sauerstoff des Lösungsmittels Wasser in schwächer saurer Lösung jeweils zwei Moleküle HNO_2 beteiligt ($ONOH + ONOH \leftrightarrows N_2O_3 + H_2O$; $N_2O_3 + H_2O^* \leftrightarrows ONO^*H + ONOH$), in stark saurer Lösung aber nur ein Molekül HNO_2 ($ONOH_2^+ + H_2O^* \rightleftarrows ONO^*H_2^+ + H_2O$).

Dass Nitrosierungen mit HNO_2 nicht auch in stärker saurer Lösung über N_2O_3 verlaufen, rührt daher, dass die Konzentration an freiem Nitrit mit zunehmender Acidität der Lösung sinkt. Infolgedessen wächst das Verhältnis der Konzentration von HY zur Konzentration von NO_2^- mit steigender Acidität der Lösung, und das Nitritacidium-Ion (dessen Konzentration sich in gleicher Richtung erhöht) reagiert zunehmend rascher mit HY.

Wie aus der Summengleichung (9) folgt, wirkt Nitrit auf dem Wege (9a, b) formal als *Nitrosierungskatalysator*. Demgemäß erhöht sich die Geschwindigkeit der Nitrosierung mit HNO_2 bei Zusatz von NO_2^- zur Reaktionslösung. Wie NO_2^- fungieren auch Chlorid, Bromid und Iodid als Katalysatoren bezüglich der Nitrosierung von HY mit HNO_2. Die katalytische Wirksamkeit wächst dabei in Richtung $Cl^- < Br^- < I^- < NO_2^-$. Demgemäß erfolgt die Nitrosierung von Aminen mit stark verdünnter HNO_2 in 0.1-molarer Salzsäure rascher über Nitrosylchlorid als auf dem in 0.1-molarer $HClO_4$ beobachteten Reaktionsweg (9a, b): $ONOH + HCl \rightleftarrows ONOH_2^+ + Cl^- \rightleftarrows ONCl + H_2O$; $ONCl + HY \rightarrow ONY + HCl$.

1.5.5 Salpetersäure HNO_3[2, 43, 44, 45]

Darstellung

Die *technische Darstellung* der Salpetersäure[44], die zusammen mit ihren Salzen und neben Salz- und Schwefelsäure zu den wichtigsten Säuren der chemischen Industrie zählt, kann nach drei Verfahren erfolgen: 1. durch katalytische Ammoniakverbrennung zu Stickoxid NO, das anschließend in HNO_3 umgewandelt wird (seit 1908): $NH_3 + 2O_2 \rightarrow$ 60%ige $HNO_3 + H_2O + 369$ kJ, 2. durch Luftverbrennung zu NO (S. 707), das wiederum in HNO_3

[43] **Literatur.** ULLMANN: „Nitrates and Nitrites“; „*Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides*“, **A 17** (1991) 265–291; 293–339; S.A. Stern, J.T. Mullhaupt, W.B. Kay: „*The Physicochemical Properties of Pure Nitric Acid*“, Chem. Rev. **60** (1960) 185–207; B.O. Field, C.J. Hardy: „*Inorganic Nitrates and Nitrato-Compounds*“, Quart. Rev. **18** (1964) 361–388; C.C. Addison, N. Logan: „*Anhydrous Metal Nitrates*“, Adv. Inorg: Radiochem. **6** (1964), 71–142; B.J. Hathaway: „*Oxyanions*“, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 413–434; C.C. Addison: „*Dinitrogentetroxide, Nitric Acid, and their Mixtures as Media for Inorganic Reactions*“, Chem. Rev. **80** (1980) 31–39.

[44] **Geschichtliches.** HNO_3 war als ätzendes Lösungsmittel für Metalle schon den Alchimisten im 13. Jahrhundert bekannt. Die vom Salpeter sich ableitende Salpetersäure hat ihren **Namen** wie ersterer von sal petrae (lat.) = Felsensalz, die von der Salpetersäure sich ableitenden Nitrate werden nach nitrium (lat.) = Salpeter bezeichnet.

[45] **Physiologisches.** Salpetersäure und die darin gelösten Nitrosen Gase wirken stark ätzend und verursachen schlecht heilende Wunden sowie dauerhafte Haut-Gelbfärbungen (Reaktion mit Proteinen). Eingeatmet führen sie zu Bronchialkatarrh und Lungenentzündung (MAK-Wert 5 mg/m³ bzw. 2 ppm).

verwandelt wird (seit 1905): $N_2 + 2.5\,O_2 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3 + 30.3$ kJ, 3. durch Umsetzung von Chilesalpeter mit Schwefelsäure (ältestes Verfahren): $NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$. Von diesen Verfahren wird heute großtechnisch nur noch das erste durchgeführt. Es sei daher hier allein besprochen. Im *Laboratorium* dient die Umsetzung von KNO_3 mit konz. H_2SO_4 (anschließende Hochvakuumdestillation) zur Gewinnung reiner Salpetersäure.

Katalytische Ammoniakverbrennung. Zur Darstellung von Salpetersäure nach dem Verfahren der katalytischen Ammoniakverbrennung (**„Ostwald-Verfahren“**) wird Ammoniak mit überschüssiger Luft bei 820–950 °C katalytisch in sehr rascher Reaktion ($\tau_{1/2}$ ca. 10^{-11} s) zu Stickstoffmonoxid verbrannt:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O(g) + 906.11\ \text{kJ}.$$

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Stickstoffmonoxid (bis 98 %) ist es hierbei erforderlich, das Ammoniak-Luft-Gemisch nur sehr kurze Zeit ($\sim {}^{1}/_{1000}$ Sekunde) mit dem Katalysator in Berührung zu lassen, da sonst das – bei 700 °C ja nicht stabile, sondern nur metastabile (Fig. 168, S. 707) – Stickstoffmonoxid katalytisch in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt ($2\,NO \rightarrow N_2 + O_2 + 180.62$ kJ).

Eine solche kurze Berührungszeit wird besonders einfach durch Anwendung eines *Netzkatalysators* ermöglicht. Fig. 171 gibt ein auf diesem Prinzip beruhendes *„Ammoniak-Verbrennungselement“* für kleinere Leistungen wieder. Bei diesem ist zwischen zwei konischen Aluminiumteilen ein feinmaschiges Platin- oder Platin-Rhodiumnetz (3–10 % Rh; 1024 Maschen je cm^2; Drahtstärke 0.06 bzw. 0.076 mm) eingespannt, durch welches das Ammoniak-Luft-Gemisch von unten nach oben mit großer Geschwindigkeit geleitet wird und das nach dem Einleiten der Verbrennung infolge der hohen Verbrennungsenthalpie (s. oben) von selbst in Glut gehalten wird. Größere Anlagen arbeiten mit bis zu 50 übereinander angeordneten bis zu 4 m breiten Drahtnetzen je Verbrennungselement. Da das Platin langsam verdampft (der Verlust beträgt weltweit mehrere Tonnen pro Jahr) müssen die Netze von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

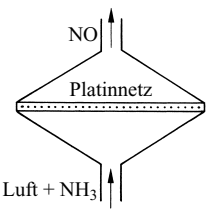


Fig. 171 Ammoniak-Verbrennungselement zur Stickoxid-Gewinnung mit Platinnetz-Katalysator.

Oxidation von NO zu HNO_3. Das durch katalytische Ammoniakverbrennung (bzw. früher durch Luftverbrennung, S. 707) erzeugte Stickstoffmonoxid vereinigt sich während der Abkühlung in Wärmeaustauschern auf 20–30 °C mit noch vorhandenem sowie zugeführtem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid NO_2, welches seinerseits bei noch tieferen Temperaturen zu Distickstofftetraoxid N_2O_4 dimerisiert (Gl. 1, 2):

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows NO_2 + 57.11\ \text{kJ} \quad \text{(vgl. S. 710, 713)}; \tag{1}$$

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 57.23\ \text{kJ} \quad \text{(vgl. S. 713)}. \tag{2}$$

Das N_2O_4/O_2-Gasgemisch wird dann in – mit Raschigringen gefüllten – Chromnickelstahl-Rieseltürmen unter Druck (1–15 bar) durch Zufuhr von Wasser in Salpetrige und Salpetersäure überführt (Gl. 15), wobei sich erstere aber leicht in Salpetersäure und Stickstoffmonoxid zersetzt (Gl. 16), sodass letzten Endes unter Mitwirkung von Sauerstoff nur Salpetersäure entsteht:

$$\times 3 \mid N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \quad \text{(vgl. S. 714)} \tag{3}$$

$$3\,HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O \quad \text{(vgl. S. 724)} \tag{4}$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow N_2O_4 \quad \text{(vgl. S. 713)} \tag{1, 2}$$

$$2\,N_2O_4 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 4\,HNO_3.$$

Für die praktische Durchführung der teils an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit (Reaktion (3) und (4)), teils in der Gasphase (Reaktion (1, 2)) verlaufenden oxidativen Umsetzung von N_2O_4 mit Wasser zu HNO_3 ist zu beachten, dass alle Reaktionen exotherm sind, und dass die Oxidations- und Absorptionsreaktionen mit einer Volumenverminderung verbunden sind. Zur Erreichung hoher Ausbeuten und Konzentrationen an Salpetersäure muss infolgedessen bei niedrigen Temperaturen (20–35 °C; Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen zu klein) sowie unter Druck (3–10 bar) gearbeitet werden. Ein gewisses Umweltproblem stellen die im Abgas neben Stickstoff (97 %), Edelgasen (1 %) und Sauerstoff (2 %) verbleibenden „Nitrosen Gase" (bis 2000 ppm; NO, NO_2, N_2O) dar. Durch Arbeiten bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen sowie mit optimalen Stoffaustauschböden lässt sich ihr Gehalt unter 200 ppm verringern. Die „Nitrosen Gase" lassen sich auch durch Waschen mit Natronlauge, durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid oder Ammoniak sowie durch Adsorption der Gase an Molekularsieben entfernen.

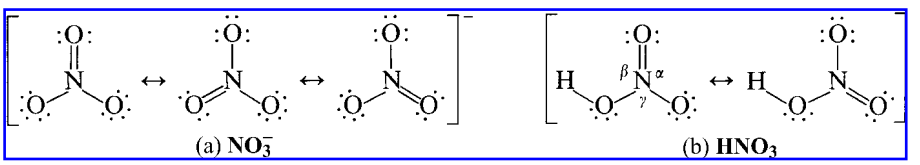
Auf dem beschriebenen Wege erhält man – nach Verdrängung von gelösten Stickstoffoxiden mit Luft – eine 50 bis 68 %ige Salpetersäure, die für die meisten Zwecke (Düngemittelherstellung) ohne weiteres verwendbar ist. Hochkonzentrierte 98–99 %ige Salpetersäure („*Hoko-Säure*") für Nitrierungen in der organischen Chemie entsteht, wenn man Stickstoffmonoxid in Anwesenheit von reinem Sauerstoff unter Druck (ca. 50 bar) in eine wässerige Salpetersäurelösung presst.

Physikalische Eigenschaften und Struktur

Aus einer wässerigen Salpetersäure-Lösung lassen sich zwei Hydrate auskristallisieren: $HNO_3 \cdot H_2O = [H_3O]^+[NO_3]^-$ (Smp. −37.63 °C) und $HNO_3 \cdot 3H_2O = [H_7O_3]^+[NO_3]^-$ (Smp. −18.47 °C). Erhitzt man wässerige Lösung, so konzentriert sie sich, da der entweichende Dampf prozentual mehr Wasser als die Lösung enthält. Mit steigender Temperatur nimmt der relative Gehalt des Dampfes an Salpetersäure zu, bis schließlich bei 121.8 °C Dampf und Lösung die gleiche Konzentration von 69.2 % HNO_3 aufweisen, sodass von hier ab der Salpetersäuregehalt der Lösung konstant bleibt (azeotropes Gemisch). Man nennt diese Säure **„konzentrierte Salpetersäure"** (Dichte 1.410 g/cm³). Durch Vakuumdestillation unter Licht-ausschluss in ungefetteten Glasapparaturen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpentaoxid oder Magnesiumsulfat als wasserbindendem Mittel lässt sich die konzentrierte Säure in **wasserfreie Salpetersäure** überführen (s. o.).

Die reine, wasserfreie Salpetersäure ist eine *farblose* Flüssigkeit der Dichte 1.504 g/cm³ bei 25 °C, die bei −41.60 °C zu *weißen* Kristallen erstarrt und bei 82.6 °C siedet. Beim Sieden – im Licht auch schon bei Zimmertemperatur – erfolgt teilweise Zersetzung unter Bildung von Stickstoffdioxid (s. u.)., sodass man wasserfreie Salpetersäure unterhalb 0 °C aufbewahren muss. Das Stickstoffdioxid bleibt in der Salpetersäure gelöst und färbt sie *gelb*, bei größerer Konzentration *rot*. Man nennt die so entstehende, an der Luft rotbraune Dämpfe ausstoßende Lösung **„rote rauchende Salpetersäure"** (vgl. die rauchende Schwefelsäure, S. 586).

Struktur. Das der Salpetersäure zugrunde liegende Nitrat-Ion NO_3^- (a) ist symmetrisch trigonal-planar gebaut:



(Bindungswinkel ONO = 120°; NO-Abstand 1.218 Å, entsprechend einem zwischen einer einfachen (1.36 Å) und einer doppelten Bindung (1.16 Å) liegenden Wert. Durch die Einführung eines Wasserstoff-Ions unter Bildung von Salpetersäure HNO_3 (b) wird diese Symmetrie dahingehend gestört, dass die drei ONO-Winkel α, β und γ nunmehr nicht mehr gleich, sondern verschieden sind (130, 116 und 114° statt 120°) und dass sich auch die NO-Bindungslängen voneinander unterscheiden (N—OH = 1.405 Å, also erwartungsgemäß größer als in NO_3^-; N—O = 1.206 Å, also erwartungsgemäß kleiner – da stärkerer Doppelbindungscharakter – als in NO_3^-). Der Bindungswinkel NOH beträgt 102°, die Bindungslänge OH 0.96 Å (ber. 0.96 Å). Die Rotation der OH-Gruppe um die ON-Bindung ist gehindert. Alle diese HNO_3-Daten beziehen sich auf das (planare) Gasmolekül (C_s-Symmetrie).

Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. *Wasserfreie Salpetersäure* zersetzt sich thermisch im *abgeschlossenen System* in Umkehrung ihrer Bildung gemäß

$$2\,HNO_3 \rightleftarrows 2\,NO_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

bis zu einem Gleichgewichtszustand in Stickstoffdioxid und Sauerstoff (s. o.). Kann der Sauerstoff entweichen, so vermag auf gleiche Weise auch *konzentrierte* (wasserhaltige) HNO_3 in gewissem Ausmaße zu zerfallen.

Im abgeschlossenen Gefäß enthält das sich bildende Gleichgewichtsgemisch bei 30/40/50 °C 98/94/89 Gew.-% HNO_3. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt bei Raumtemperatur sehr langsam (in einigen Jahren; Aktivierungsenergie 134 kJ/mol). Die nach 2. Reaktionsordnung erfolgende Thermolyse verläuft auf dem Wege über das Oxid N_2O_5 ($2\,HNO_3 \rightleftarrows N_2O_5 + H_2O$), das in NO_2 und O_2 zerfällt (vgl. hierzu S. 386). Der Zerfallsweg wasserhaltiger Salpetersäure entspricht andererseits dem Rückweg der HNO_3-Bildung aus NO_2 und O_2 in Wasser (S. 730).

Oxidations-Verhalten. Wie schon auf S. 228 erwähnt, kann die Salpetersäure in wässeriger Lösung unter Normalbedingungen gegenüber allen Stoffen als Oxidationsmittel gemäß

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\ominus \rightleftarrows NO + 2H_2O$$

wirken, deren Oxidationspotential kleiner als $+0.96$ V ist (vgl. Potentialdiagramm, S. 718). So kommt es, dass z. B. Kupfer ($\varepsilon_0 = +0.337$ V), Silber ($\varepsilon_0 = +0.799$ V) und Quecksilber ($\varepsilon_0 = +0.788$ V) von Salpetersäure unter Stickstoffmonoxidentwicklung gelöst werden, während z. B. Gold ($\varepsilon_0 = +1.498$ V) und Platin ($\varepsilon_0 = 1.2$ V) – ebenso wie etwa Rh und Ir – nicht angegriffen werden. Unter dem Namen „*Scheidewasser*“ benutzt man daher 50 %ige Salpetersäure zur Trennung von Gold und Silber.

Besonders stark ist die Oxidationskraft der konzentrierten Salpetersäure. Taucht man etwa einen brennenden Holzspan in siedende rauchende Salpetersäure, so verbrennt er in der Flüssigkeit lebhaft unter heller Feuererscheinung. Schwefel wird von konzentrierter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Phosphor zur Phosphorsäure, Zucker zu Kohlendioxid und Wasser, Zinn zu Zinnoxid (Metazinnsäure) oxidiert, wobei als Reduktionsprodukt der Salpetersäure rotbraune Stickstoffdioxid-Dämpfe entweichen. Noch intensiver oxidierend wirkt ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure (1 : 3 Raumteile), da es aktives Chlor und Nitrosylchlorid entwickelt:

$$HNO_3 + 3\,HCl \rightarrow NOCl + 2\,Cl + 2\,H_2O\,.$$

Es löst fast alle Metalle, auch den „König der Metalle“ – das Gold – auf und heißt daher „*Königswasser*“ („*aqua regia*“).

Eigentümlicherweise werden eine Reihe unedler Metalle (wie Aluminium, Chrom, Eisen) von konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen. Man erklärt dieses Phänomen („*Passivierung*“, s. dort) durch die Bildung einer äußerst dünnen, aber dichten, fest haftenden Oxidhaut, die das darunterliegende Metall vor weiterem Angriff der oxidierenden Säure schützt. Die Erscheinung der Passivierung ist deshalb von technischer Bedeutung, weil sie es ermöglicht, mit konzentrierter Salpetersäure in Gefäßen aus Eisen oder Aluminium zu arbeiten.

Säure-Base-Verhalten. Als *Säure* gehört Salpetersäure zu den *starken* Säuren ($pK_S = -1.44$), als *Base* ist sie extrem *schwach*:

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-; \quad HNO_3 + 2H^+ \rightleftarrows H_2NO_3^+ + H^+ \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+\,.$$

Das Kation $H_2NO_3^+$ („*Nitratacidium-Ion*“) findet sich in wasserfreier Salpetersäure, die in geringem Ausmaße nach $2\,HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$ dissoziiert ist. Es wird ganz allgemein gebildet, wenn Salpetersäure mit konzentrierten starken Säuren zusammengebracht wird ($HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HSO_4^-$; $HNO_3 + HClO_4 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + ClO_4^-$). Je acider da-

bei die zugegebene Säure ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite; so ist z. B. das Nitratacidium-perchlorat $H_2NO_3^+ClO_4^-$ als solches isolierbar.

Das mit der Kohlensäure H_2CO_3 isoelektronische Nitratacidium-Ion $H_2NO_3^+$ zerfällt wie jene (S. 906) unter Bildung des Anhydrids ($H_2NO_3^+ \rightleftarrows H_2O + NO_2^+$). Die so verursachte Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts $2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$ nach rechts (entsprechend einer Gesamtreaktion $2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$) bedingt zusammen mit der dadurch möglichen zusätzlichen Ionenbildung gemäß $H_2O + HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$ die verhältnismäßig hohe elektrische Eigenleitfähigkeit der wasserfreien Salpetersäure (Bruttogleichung: $3HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2NO_3^-$); bei Wasserzugabe zu reiner HNO_3 erniedrigt sich die Leitfähigkeit zunächst (Zurückdrängen der Autoprotolyse), um dann wieder anzusteigen (wachsende H_3O^+-Konzentration). Die Bildung des *Nitryl-Kations* („*Nitronium-Ion*“) NO_2^+ (vgl. S. 735) in einer Mischung von konz. Salpeter- und Schwefelsäure (Bruttogleichung: $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$) ist weiterhin der Grund für die besonders starke nitrierende Wirkung dieses Säuregemisches („*Nitriersäure*“) in der organischen Chemie (vgl. S. 736). Die zu NO_2^+ und NO_3^- führenden Gleichgewichtsprozesse bedingen zudem einen raschen gegenseitigen *Austausch der Stickstoffatome* zwischen den Molekülen in wasserfreier Salpetersäure.

Gemäß der erwähnten Autoprotolyse wirken in **Salpetersäure als Reaktionsmedium** Stoffe, die $H_2NO_3^+$- bzw. NO_2^+-Ionen bilden, als *Säuren* und Stoffe, die NO_3^--Ionen bilden, als *Basen*. *Salze*, welche weder NO_2^+ noch NO_3^- liefern, sind in der Regel unlöslich. N_2O_4 dissoziiert in HNO_3 vollständig in NO^+ und NO_3^-, N_2O_5 in NO_2^+ und NO_3^-.

Verwendung. Der größte Teil der Salpetersäure (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) wird zur Herstellung von Nitraten für *Düngezwecke* benutzt (s. S. 669). NH_4NO_3 dient auch als *Sprengmittel* z. B. im Bergbau sowie als *Oxidationsmittel* in der Glas- und Emailindustrie, KNO_3 als Bestandteil des *Schwarzpulvers* (vgl. S. 734), flüssige Alkali- und Erdalkalimetallnitrate zudem als *Heizmedien*. Salpetersäure als solche wird darüber hinaus zum *Aufschluss* von Rohphosphat (s. dort) sowie ausgedienter Brennstäbe von Kernreaktoren (s. dort), zur *Nitrierung* von Aromaten, Cellulose und anderen Stoffen sowie zum *Beizen* von Edelstahl genutzt.

Salze[43]

Die Salze der Salpetersäure, die **Nitrate**[44], lassen sich durch Umsetzung von *Salpetersäure* mit den entsprechenden *Carbonaten* oder *Hydroxiden* und nach anderen Methoden darstellen ($2HNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + CO_2$; $HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$; $TiCl_4 + 4N_2O_4 \rightarrow Ti(NO_3)_4 + 4NO + 2Cl_2$). Einige Nitrate wie $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3 werden technisch hergestellt (vgl. hierzu auch stickstoff- und kalihaltige Düngemittel, S. 669 und 1283). Neben einfachen Nitraten M^INO_3 kennt man darüber hinaus „*Hydrogendinitrate*“ $M^I[H(NO_3)_2]$ (M^I = große Kationen wie K, Rb, Cs, NH_4, $AsPh_4$) und „*Dihydrogentrinitrate*“ $M^I[H_2(NO_3)_3]$ (M^I z. B. NH_4).

Im $H(NO_3)_2^-$-Anion sind zwei Nitrationen über eine symmetrische O—H—O-Wasserstoffbrücke (OO-Abstand 2.45 Å), im $H_2(NO_3)_3^-$-Anion zwei HNO_3-Moleküle über zwei asymmetrische O—H···O-Wasserstoffbrücken (OO-Abstand 2.60 Å) mit einem Nitration verknüpft. Die Struktur von NO_3^- in ionischen Nitraten (Alkali-, Erdalkalinitrate) wurde bereits im Zusammenhang mit der HNO_3-Struktur besprochen (s. o.). Die wasserfreien Nitrate vieler Metalle enthalten allerdings meist keine *ionisch*, sondern *koordinativ* gebundene Nitratgruppen[46].

Die Nitrate sind alle in Wasser *leicht löslich*. Beim *Erhitzen* zersetzen sie sich unter Sauerstoffabspaltung. Die *Alkali-* und *Erdalkalimetallnitrate* gehen dabei in *Nitrite*, die *Schwermetallnitrate* unter gleichzeitiger Stickstoffdioxidbildung in *Oxide* über z. B.:

$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \quad \text{bzw.} \quad Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2\,.$$

Einen Ausnahmefall stellt Ammoniumnitrat NH_4NO_3 dar, das bei 200–260 °C gemäß $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 124.1$ kJ und oberhalb 300 °C gemäß $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 206.2$ kJ zerfällt. Die Nitrate haben vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte und lassen sich deshalb vielfach ohne Zersetzung verflüssigen (Smp./Zersetzungsp. ($p(O_2) = 1$ atm) von Alkalimetallnitraten MNO_3; M = Li: 255/474; Na: 307/525; K: 333/533; Rb: 310/548; Cs: 414/584 °C). Wegen der leichten Sauerstoffabgabe

[46] In **Nitrat-Komplexen**[43] wirkt NO_3^- meist als *zweizähnig chelatbildender* (η^2) Ligand und ist über zwei seiner Sauerstoffatome mit einem Metallzentrum verknüpft, wobei die beiden MO-Abstände teils gleich lang (*symmetrisch*: z. B. in $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_3$, $Ti(NO_3)_4$, $Sn(NO_3)_4$, $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$, $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$, $[Th(NO_3)_6]^{2-}$), teils unterschiedlich lang sind (*asymmetrisch*: z. B. in $[Co(NO_3)_4)]^{2-}$, $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2]$). Seltener tritt NO_3^- als *einzähniger* (η^1) Ligand auf (z. B. in $[Au(NO_3)_4]^-$). Darüber hinaus kennt man Komplexe mit NO_3^- als *verbrückendem* (μ) Liganden, wobei als Brücke sowohl ein einzelnes Sauerstoffatom (μ, η^1) oder die ONO-Gruppierung (μ, η^2) fungieren kann.

sind die festen Nitrate bei erhöhter Temperatur ausgezeichnete *Oxidationsmittel* (vgl. Schwarzpulver, unten). In *wässeriger Lösung* wirken sie nur gegenüber *starken Reduktionsmitteln* (z. B. naszierendem Wasserstoff) oxidierend. Dabei können sie bis zu *Ammoniak* reduziert werden, wovon man in der analytischen Chemie sowohl zum *qualitativen Nachweis* als auch zur *quantitativen Bestimmung* von Nitraten Gebrauch macht (Kochen der alkalischen Lösung mit Zn, Al oder „*Devardascher Legierung*" = Cu/Al/Zn). Zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure mittels des „*braunen Rings*" vgl. S. 708.

Erhitzt man *Natriumnitrat* $NaNO_3$ längere Zeit mit *Natriumoxid* auf 340 °C, so geht es in **Orthonitrat** über (entsprechendes gilt für Kaliumnitrat):

$$NaNO_3 + Na_2O \rightarrow Na_3NO_4\,.$$

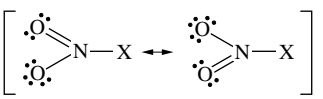
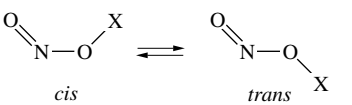
Somit wirkt das Nitration hinsichtlich O^{2-} als *Lewis-Säure*. Die dem farblosen Orthonitrat (tetraedrisches NO_4^{3-}-Ion mit N in der Tetraedermitte; NO-Abstand 1.39 Å) zugrunde liegende *Orthosalpetersäure* H_3NO_4 ist unbekannt. Durch Wasser wird das Orthonitrat hydrolytisch zu normalem (Meta-)Nitrat zersetzt: $Na_3NO_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + NaH_2NO_4$ ($\rightarrow NaNO_3 + H_2O$).

Kaliumnitrat ist ein wichtiger Bestandteil des **Schwarzpulvers**, eines schiefergrauen bis blauschwarzen, gekörnten Gemischs aus etwa 75 Gew.-% *Kalisalpeter* KNO_3, 15 Gew.-% *Holzkohle* (aus Erle, Linde, Buche, Pappel, Faulbaum) und 10 Gew.-% reinem *Schwefel*[47]. Schwarzpulver *entzündet* sich bei 270 °C und *explodiert* unter Volumenzunahme auf das 3000fache bei 2400 °C (Reaktionswärme -2900 kJ/kg). Hierbei entstehen aus einem kg ca. 2300 Liter Gas (ca. 710 l N_2, 1130 l CO_2, 280 l CO, 60 l CH_4, 40 l H_2S, 80 l H_2 bei 25 °C) und 0.6 kg Rauch (ca. 290 g K_2CO_3, 110 g K_2SO_4, 125 g $K_2S_2O_3$ 30 g K_2S_2, 30 g KSCN, 15 g $(NH_4)_2CO_3$). Im Zuge der – gezündeten – Schwarzpulverreaktion setzt sich geschmolzenes, von Holzkohle aufgesogenes KNO_3 mit der Kohle u. a. zu *Kohlenstoffmonoxid* sowie *Stickstoffmonoxid* um (der billigere Natronsalpeter $NaNO_3$ ist wegen seiner *Hygroskopizität* hierzu weniger geeignet) und das hierbei gebildete Nitrit mit Schwefel u. a. zu *Distickstoffoxid* (vgl. S. 705). Die Gase CO, NO und N_2O entstehen – als Folge der vorgegebenen Stoffanteile von Kalisalpeter, Kohle und Schwefel – im *explosiven Volumenverhältnis* 31 : 21 : 7 und lösen unter Ablauf der Reaktionen $N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2$ sowie $NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$ die eigentliche Explosion aus. Nebenbei gebildetes Kaliumcyanid KCN, das wegen seiner hohen Giftigkeit die verheerenden Folgen der mit Schwarzpulver geführten Kriege im Mittelalter noch weiter gesteigert hätte, wird durch Schwefel in weniger schädliches Kaliumthiocyanat KSCN verwandelt.

Nitrylverbindungen und Nitrierungen

Salpetersäure $HONO_2$ stellt ein Beispiel aus der Reihe der *Nitryl-* bzw. *Nitro*-Verbindungen XNO_2 dar (X z. B. F, Cl, OH, OOH, NH_2, NO_2, NO_3, CH_3, C_6H_5; vgl. S. 729 und das dort über den Namen von XNO_2 Gesagte). Die N—X-Bindung der Nitrylverbindungen ist mehr oder minder polar. Kommt hierbei der Gruppe X eine sehr geringe Basizität zu, d. h. ist die zu X^- korrespondierende Säure HX sehr stark, so sind die Nitrylverbindungen mehr oder weniger salzartig gebaut (z. B. $NO_2^+ClO_4^-$, $NO_2^+SO_3F^-$, $NO_2^+S_2O_7H^-$, $NO_2^+BF_4^-$, $(NO_2^+)_2SiF_6^{2-}$, $NO_2^+SbCl_6^-$).

Das in den Nitrylsalzen enthaltene **Nitryl-Kation NO_2^+** (Oxidationsstufe + 5 des Stickstoffs), welches mit den Teilchen CO_2, N_2O, OCN^-, CN_2^{2-} und N_3^- isoelektronisch ist, ist wie diese linear gebaut und enthält gemäß der Elektronenformel (a):

(a) $[O{=}N{=}O]^+$ (b)  (c) 

doppelte Bindungen zwischen N und O (gef. 1.154 Å; ber. 1.16 Å). Die *kovalenten* Verbindungen XNO_2 lassen sich durch die Mesomerieformel (b) beschreiben und sind *planar* gebaut (vgl. etwa $HONO_2$ (oben) sowie die mit NO_3^- sowie CO_3^- isoelektronischen, C_{2v}-symmetrischen Nitrylhalogenide (Tab. 82)). In einer

[47] **Geschichtliches, Verwendung.** Schwarzpulver („*älteres Schießpulver*") war den Chinesen bereits vor dem Jahre 1000 bekannt (zunächst nur friedliche Nutzung) und wurde um 1300 nach Europa gebracht (zunächst nur kriegerische Nutzung). Man ersetzt es seit etwa 1865 durch wirkungsvollere, rückstandsarme, rauchschwache Pulver auf Nitrocellulose-Basis („*neuere Schießpulver*"). Wegen seiner mehr schiebenden, weniger zertümmernden Wirkung und seiner ausgezeichneten Anzündleistung wird es in besonderen Fällen heute noch verwendet, z. B. mit Korndurchmessern von 8 mm als Sprengpulver für Steinbrüche, von 2 mm als Böllerpulver (Artilleriemunition), von 0.2–0.7 mm als Zündschnurpulver und in der Feuerwerkerei, von 0.15–0.43 mm als feines Jagdpulver.

Tieftemperaturmatrix *isomerisieren* die Nitrylhalogenide XNO_2 bei *Bestrahlung* in energiereichere *cis*- bzw. noch energiereichere *trans*-**Halogennitrite XONO** (c) (ΔH_f (*cis*/*trans*) = +79/+90 (F), +58/+70 (Cl), +88/+103 (Br) kJ/mol; FONO und ClONO wandeln sich thermisch in FNO_2 und $ClNO_2$ um, BrONO zerfällt in Br_2 und NO_2).

Nachfolgend werden zunächst Darstellung und Eigenschaften der Nitrylhalogenide sowie einiger anderer *Nitrylverbindungen* und im Anschluss hieran *Nitrierungen* mit Salpetersäure und anderen Nitrierungsmitteln besprochen. Bezüglich weiterer XNO_2-Verbindungen vgl. *Salpetersäure* **$HONO_2$** (S. 729), *Peroxosalpetersäure* **$HOONO_2$** (S. 740), *Distickstofftri-, tetra-* und *-pentaoxid* **$ON—NO_2$, $O_2N—NO_2$, $O_2N—O—NO_2$** (S. 704f), *Nitrylazid* **N_3NO_2** (S. 716), *Nitramin* **NH_2NO_2** (S. 738) und *Dinitramin* **$NH(NO_2)_2$** (S. 738).

Nitrylhalogenide (vgl. Tab. 82). **Nitrylfluorid NO_2F, -chlorid NO_2Cl** und **-bromid NO_2Br** (NO_2I ist unbekannt) stellen gemischte Anhydride von Halogenwasserstoffsäuren mit der Salpetersäure dar: $O_2NOH + HX \leftrightarrows O_2NX + H_2O$. Die wenig beständigen, reaktionsfähigen Gase (vgl. Tab. 82) werden leicht in Umkehrung der Anhydridbildung hydrolysiert, sodass bei ihrer Darstellung Wasser ausgeschlossen werden muss. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass man das bei der Anhydridbildung entstehende Wasser bindet (z. B. $HNO_3 + HCl + H_2SO_4 \rightarrow NO_2Cl + H_3O^+HSO_4^-$ bzw. $HNO_3 + HSO_3Cl \rightarrow NO_2Cl + H_2SO_4$) oder die Salpetersäure in Form ihres *Anhydrids* N_2O_5 einsetzt:

$$N_2O_5 + NaX \rightarrow XNO_2 + NaNO_3 \qquad (X = F, Cl, Br).$$

Darüber hinaus sind die Nitrylhalogenide auch durch Halogenierung von NO_2 auf dem Wege über Halogennitrite bzw. durch Halogenierung von $NaNO_2$ zugänglich.

$$2NO_2 + X_2 \xrightarrow[(X = F,\ Cl)]{} 2XONO \xrightarrow{e} 2XNO_2; \qquad NaNO_2 + X_2 \xrightarrow[(X = F,\ Cl)]{} XNO_2 + NaX.$$

Tab. 82 Einige Eigenschaften und Strukturparameter der Nitrylhalogenide.

NO_2X		**Smp.** [°C]	**Sdp.** [°C]	**ΔH_f** [kJ/mol]	$d_{NO/NX}$ [Å]	∢ ONO [°]
NO_2F	*Farbl. Gas*	−166.0	−72.5	−80	1.23/1.35	1.25
NO_2Cl	*Farbl. Gas*	−145	−15.9	+12.6	1.202/1.840	130.6
NO_2Br	*Gelbes Gas*	?[a)]	um 10[a)]	+50.6	1.201/2.040	131.4

a) Zersetzlich: $2NO_2Br \rightarrow 2NO_2 + Br_2$.

$BrNO_2$ ist hinsichtlich einer Zersetzung in X_2 und NO_2 – anders als FNO_2 und $ClNO_2$ – thermodynamisch instabil und deshalb nicht aus Br_2 und NO_2 zugänglich (Br-Atome vereinigen sich mit NO_2 nur untergeordnet zu $BrNO_2$; gebildetes BrONO (Hauptprodukt) wandelt sich rascher in Br_2 und NO_2 als in $BrNO_2$ um). In Abwesenheit von Katalysatoren (z. B. NO_x) zerfällt $BrNO_2$ allerdings bei Raumtemperatur in der Gasphase nur langsam (in mehreren zig Minuten). Es lässt sich durch Überleiten von $ClNO_2$-Gas über wässerige NaBr-Lösungen bzw. – noch vorteilhafter durch Leiten von BrNO-Gas zu O_3-Gas synthetisieren:

$$ClNO_2 + NaBr \rightarrow BrNO_2 + NaCl; \qquad BrNO + O_3 \rightarrow BrNO_2 + O_2.$$

Das rasch (in Minuten) entstehende $BrNO_2$ wird dann durch fraktionierende Tieftemperaturkondensation von anderen Produkten abgetrennt. Es ist bei −125 °C als *gelber* Feststoff mit über 95%iger Reinheit isolierbar. Offensichtlich bildet sich $BrNO_2$ auch in der Atmosphäre (z. B. in der Troposphäre durch heterogene Reaktion von N_2O_5 oder $ClNO_2$ mit HBr- bzw. MBr-haltigen Meerwassersol-Partikeln) und betätigt sich aktiv am Ozonabbau in der Stratosphäre (vgl. Ozonloch; $BrNO_2$ bildet bei geringster Lichteinwirkung Br-Atome; $BrNO_2 + h\nu \rightarrow Br + NO_2$; $Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$; vgl. S. 521).

Nitrylpseudohalogenide bilden sich durch Reaktion von $NO_2^+BF_4^-$ mit NaX′ oder NO_2Cl mit AgX′ (X′ = N_3, CN, OCN) als vergleichsweise thermolabile Verbindungen N_3NO_2 (Zerfall in $2N_2O$; vgl. S. 716), $CNNO_2$ (Zerfall in N_2O und CO), $OCNNO_2$ (Zerfall in N_2O und CO_2).

Nitrylsalze. Die (*farblosen*) Nitrylsalze der starken Säuren $HClO_4$, HSO_3F, $H_2S_2O_7$ bzw. HBF_4 lassen sich durch Einwirkung dieser Säuren bzw. der entsprechenden Säureanhydride auf reine Salpetersäure bzw. deren Anhydrid oder durch Umsetzung von Nitrylhalogeniden mit starken Lewis-Säuren gewinnen, z. B.

$$NO_2(OH) + 2HClO_4 \rightarrow NO_2^+ClO_4^- + H_3O^+ClO_4^-; \qquad NO_2(OH) + 2SO_3 \rightarrow NO_2^+S_2O_7H^-;$$
$$NO_2^+NO_3^- + HSO_3F \rightarrow NO_2^+SO_3F^- + HNO_3; \qquad NO_2^+NO_3^- + HBF_4 \rightarrow NO_2^+BF_4^- + HNO_3.$$
$$NO_2F + BF_3 \rightarrow NO_2^+BF_4^-, \qquad NO_2Cl + SbCl_5 \rightarrow NO_2^+SbCl_6^-.$$

Nitrierungen. Unter einer „*Nitrierung*“ versteht man die Übertragung der Nitrogruppe einer Nitroverbindung O_2NX von X auf einen Reaktionspartner (Nucleophil) Nu = Y, z. B. gemäß:

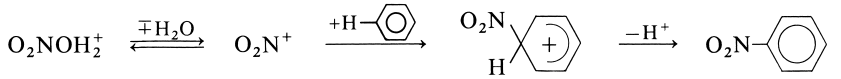
$$O_2N{-}X + Y^- \text{ (bzw. HY)} \rightleftarrows O_2N{-}Y + X^- \text{ (bzw. HX).}$$

Beispiele hierfür sind etwa die Umsetzungen von Distickstoffpentaoxid N_2O_5 mit Wasser oder Wasserstoffperoxid (Nitrierung von H_2O bzw. H_2O_2 mit $O_2N^+NO_3^-$ s. S. 715), die Anhydridbildung von Salpetersäure (Nitrierung von HNO_3 mit O_2NOH vgl. S. 715), die Hydrolyse von Nitrylhalogeniden NO_2X (Nitrierung von Wasser mit NO_2F bzw. NO_2Cl, s. oben) oder die Umsetzung von Nitrylsalzen mit Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden wie Fluorid oder Azid (Nitrierung von F^- bzw. N_3^- mit $NO_2^+X^-$ s. oben).

Insbesondere organische Aromaten lassen sich leicht mit **Salpetersäure als Nitrierungsmittel** gemäß

$$O_2N{-}OH + H{-}C\lessgtr \rightarrow O_2N{-}C\lessgtr + H_2O$$

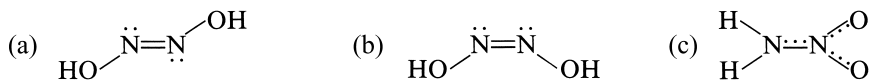
in Nitrosoverbindungen überführen. Die Nitrierungsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure in Wasser, Essigsäure, Nitromethan oder Schwefelsäure und ist in 90%iger Schwefelsäure besonders groß. Als NO_2-übertragendes Agens wirkt hierbei nicht die Salpetersäure selbst, sondern die wesentlich rascher nitrierende, protonierte Form ($O_2NOH + H^+ \rightleftarrows O_2NOH_2^+$), in welcher Wasser auf dem Wege einer dissoziativen nucleophilen Substitution (S_N1-Reaktion) durch den Reaktionspartner ersetzt wird, z. B.



Es kann sowohl die Wasserabspaltung aus dem Nitratacidium-Ion $O_2NOH_2^+$ als auch die Anlagerung der Nucleophile an das Nitryl-Kation NO_2^+ reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sein. Die Addition von Y^- an lineares NO_2^+ unter Bildung von NO_2Y (gewinkelte NO_2-Gruppierung) erfolgt vergleichsweise langsam. Noch langsamer vereinigen sich Nucleophile mit dem NO_2^+-isoelektronischen Distickstoffoxid (z. B. $N_2O + NH_2^- \rightarrow N_2NH + OH^-$). Azid, das ebenfalls mit NO_2^+ isoelektronisch ist, reagiert nicht mehr mit Nucleophilen.

1.5.6 Di- und Tristickstoffsauerstoffsäuren[48]

Hyposalpetrige Säure $H_2N_2O_2$. Die Hyposalpetrige Säure (zum Namen vgl. Tab. 80) existiert in einer *trans*- und einer *konfigurationsisomeren* bisher nur deprotoniert als $N_2O_2^{2-}$ nachgewiesenen *cis*-Form. Darüber hinaus kennt man mit Nitramid (s. u.) eine *konstitutionsisomere* Form:



(a) ***trans*-Hyposalpetrige Säure** (b) ***cis*-Hyposalpetrige Säure** (c) **Nitramid**

Die Säure **trans-$H_2N_2O_2$** (a) erhält man durch Oxidation von Hydroxylamin mit Kupfer-, Silber- oder Quecksilberoxid (schematisch: $HONH_2 + 2O + H_2NOH \rightarrow HON{=}NOH + 2H_2O$), durch Reduktion von Salpetriger Säure mit Natriumamalgam (schematisch: $HONO + 4H + ONOH \rightarrow HON{=}NOH + 2H_2O$) bzw. durch Komporportionierung von Hydroxylamin und Salpetriger Säure ($HONH_2 + ONOH \rightarrow HON{=}NOH + H_2O$). Am bequemsten ist die $H_2N_2O_2$-Gewinnung durch Reduktion von HNO_2. Zu diesem Zweck schüttelt man eine wässrige Nitritlösung bei 0 °C mit flüssigem Natriumamalgam:

$$2NaNO_2 + 4Na_{Amalgam} + 2H_2O \rightarrow Na_2N_2O_2 + 4NaOH.$$

neutralisiert die Lösung nach Beendigung der Reaktion und fällt aus der Lösung mit Silbernitrat $AgNO_3$ das schwer lösliche *gelbe* Silberhyponitrit $Ag_2N_2O_2$. Aus letzterem kann man mit HCl-Gas in Ether die zugrunde liegende Säure *trans*-$H_2N_2O_2$ in Freiheit setzen.

Die freie *trans*-Hyposalpetrige Säure bildet *weiße*, in trockenem Zustande äußerst explosive Kristallstäbchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer ($pK_1 = 7.21$; $pK_2 = 11.54$) und zerfällt langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen oder im Alkalischen auf dem Wege über $HO{-}N{=}N{-}O^-$ ($\rightarrow HO^- + N{=}N{=}O$) unter Bildung von Wasser und Distickstoffoxid (Halbwertszeit bei 25 °C und pH 1–3 ca. 16 Tage):

$$H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O.$$

[48] **Literatur.** M. N. Hughes: „*Hyponitrites*“, Quart. Rev. **22** (1968) 1–13.

Die Reaktion ist nur bei Verwendung von Natriumoxid anstelle Wasser umkehrbar, wobei allerdings *cis*-$N_2O_2^{2-}$ entsteht: $Na_2O + N_2O \rightarrow$ *cis*-$Na_2N_2O_2$. In letzterer Beziehung kann N_2O als Anhydrid der Hyposalpetrigen Säure aufgefasst werden. Von Iod wird *trans*-$H_2N_2O_2$ zu Salpetriger Säure und Salpetersäure oxidiert, von Salpetriger Säure zu Stickstoff *reduziert* (vgl. Potentialdiagramm, S. 718):

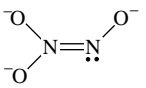
$$H_2N_2O_2 + 3I_2 + 3H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 + 6HI\,,$$
$$H_2N_2O_2 + HNO_2 \rightarrow N_2 + HNO_3 + H_2O\,.$$

Als zweibasige Säure bildet *trans*-$H_2N_2O_2$ zwei Reihen von Salzen: sehr zersetzliche „*saure trans Hyponitrite*“ $M^IHN_2O_2$ und beständigere „*neutrale trans Hyponitrite*“ $M^I_2N_2O_2$ ($Na_2N_2O_2$ thermolysiert ab 260 °C in $Na_2O + NaNO_2$; *trans*-$N_2O_2^{2-}$ ist *planar* gebaut, C_{2h}-Symmetrie). Beide reagieren in wässeriger Lösung infolge weitgehender Hydrolyse *alkalisch, Trans*-$N_2O_2^{2-}$ wirkt reduzierend (z. B. hinsichtlich I_2; s. oben) und ist gegen Reduktion bemerkenswert stabil (vgl. etwa Gewinnung von $Na_2N_2O_2$ aus $NaNO_2$ und Natriumamalgan). Erwähnenswert ist die Oxidation von *trans*-$N_2O_2^{2-}$ mit flüssigem N_2O_4, die rasch zu *trans*-Peroxohyponitrit $ONNOO^{2-}$ führt (s. u.) und darüber hinaus langsam weiter zu höher oxidierten Spezies $N_2O_n^{2-}$ ($n = 4$–6; in Nitromethan erfolgt die Oxidation gemäß $N_2O_2^{2-} + 2N_2O_4 \rightarrow 2NO_3^- + \{ONON{=}NONO\} \rightarrow N_2 + 2NO_2 + 2NO_3^-$). Im Zuge der Nitrifikation von Ammoniak (vgl. Kreislauf des Stickstoffs, S. 654) spielt Hyponitrit eine wesentliche Rolle als Oxidationszwischenprodukt.

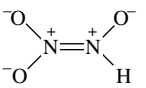
Das Dinatriumsalz *cis*-$Na_2N_2O_2$ von ***cis*-$H_2N_2O_2$** (b) lässt sich durch Einleiten von NO in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak bei − 50 °C neben geringen Mengen *trans*-$Na_2N_2O_2$, darüber hinaus in quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von N_2O-Gas auf Na_2O bei 300–400 °C gewinnen. Das Salz *cis*-$Na_2N_2O_2$ mit dem *planaren* Ion *cis*-$N_2O_2^{2-}$ (C_{2v}-Symmetrie; Abstand OH/NN = 1.40/1.20 Å, Winkel ONN = 119.5°) ist *thermisch stabiler* als *trans*-$Na_2N_2O_2$ (Zerfall ab 325 °C in $Na_2O \cdot NaNO_2$; vgl. S. 726) und hydrolysiert wie dieses (s. oben) auf dem Wege über HO—N═N—O^- in N_2O und OH^-.

In **Hyponitrit-Komplexen** wirkt *cis*-N_2O_2- als zweizähniger Ligand sowohl *chelatbildend* (z. B. in *gelbem* $(Ph_3P)_2Pt(N_2O_2)$ mit fünfgliedrigem PtN_2O_2-Ring) als auch *verbrückend* (z. B. in *rotem* $[(NH_3)_5Co]_2(N_2O_2)^{4+}$ mit CoNNOCo Zick-Zack-Kette (man kennt auch isomeres *schwarzes* $(NH_3)_5Co(NO)^{2+}$ mit linearer CoNO-Gruppe). Ein SO_3 Addukt O—N═N(SO_3)—O^{2-} des *cis*-Hyponitrits entsteht beim Einleiten von NO in alkalische SO_3^{2-}-Lösungen. Im Komplex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{–}L)_3(\mu\text{–}\eta^2\text{–}L')]$ (L = H + P*t*Bu_2 + $Ph_2PCH_2PPh_2$) bildet eine NO-Gruppe von L′ = *trans*-$N_2O_2^{2-}$ bzw. *trans*-$N_2O_2H^-$ mit der Diruthenium-Gruppe einen viergliedrigen Ring.

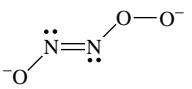
Oxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$. Die Oxohyposalpetrige Säure existiert nicht in freiem Zustande, sondern nur in *Salzen* mit dem Anion α-$N_2O_3^{2-}$ (d) oder – kurzzeitig – in Lösung (s. u.) in Form des Hydrogenoxohyponitrits $HN_2O_3^-$ (e) und der Säure $H_2N_2O_3$. Bzgl. der Konstitution von Peroxohyponitrit, β-$N_2O_3^{2-}$, vgl. (f):



Oxohyponitrit
(d) $\mathbf{N_2O_3^{2-}}$



Hydrogenoxohyponitrit
(e) $\mathbf{HN_2O_3^-}$



Peroxohyponitrit
(f) $\mathbf{N_2O_3^{2-}}$

Das Natriumsalz der Oxohyposalpetrigen Säure („Angeli-Salz“ $Na_2N_2O_3$) bildet sich bei der Nitrierung von Hydroxylamin NH_2OH mit Alkylnitrat RNO_3 in Natriummethylat- haltigem Methanol bei 0 °C:

$$O_2N{-}OR + H_2N{-}OH \xrightarrow[-HOR]{} (O_2N{-}NH{-}OH) \xrightarrow[-2CH_3OH]{+2CH_3O^-} O_2N{=}NO^{2-}.$$

Das **Trioxodinitrat(II)-Ion $\mathbf{N_2O_3^{2-}}$** („*Oxohyponitrit*“) ist planar gebaut (NO-Abstand 1.32 Å, NN-Abstand 1.264 Å, Bindungswinkel an der O_2NN-Gruppe um 120°, N═N—O-Bindungswinkel 113°). Es ist in stark alkalischer Lösung einigermaßen stabil, bildet mit Erdalkalimetall-, Blei- bzw. Cadmium-Dikationen unlösliche Niederschläge und wird von Sauerstoff leicht oxidiert.

Im Gegensatz zum Dianion $N_2O_3^{2-}$ ist das in mittel alkalischer bis saurer Lösung neben $N_2O_3^{2-}$ im Protonierungsgleichgewicht vorliegende, sehr sauerstoffempfindliche **Hydrogentrioxodinitrat(II)-Ion $\mathbf{HN_2O_3^-}$** instabil und zersetzt sich auf dem Wege über Nitrosowasserstoff HNO letztlich in Distickstoffoxid und Nitrit (zur wässerigen Lösung zugesetztes Nitrit stabilisiert hierbei das $HN_2O_3^-$-Ion (Verschiebung des $HN_2O_3^-$- Zersetzungsgleichgewichts nach links)):

$$\begin{array}{rll} \times 2 \mid & HN_2O_3^- & \rightleftarrows HNO + NO_2^- \quad \text{(vgl. S. 721)} \\ & 2\,HNO & \rightarrow N_2O + H_2O \quad \text{(vgl. S. 722)} \\ \hline & 2\,HN_2O_3^- & \rightarrow N_2O + 2\,NO_2^- + H_2O\,. \end{array}$$

Die freie **Oxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$**, eine mittelstarke Säure ($pK_1 = 2.4$, $pK_2 = 9.4$), die in stärker angesäuerter $N_2O_3^{2-}$-Lösung vorliegt, ist ebenfalls unbeständig und zersetzt sich unter dem katalytischen Einfluss von Nitrit, das sich zunächst in Spuren durch $HN_2O_3^-$-Zerfall (s. oben) bildet, gemäß:

$$H_2N_2O_3 \xrightarrow{(NO_2^-)} 2\,NO + H_2O\,.$$

Die Reaktion lässt sich nicht umkehren, sodass NO nicht als Anhydrid der Oxohyposalpetrigen Säure angesprochen werden kann.

Von einer (formalen) Orthoform $H_4N_2O_4 = (HO)_2N{-}N(OH)_2$ der Oxohyposalpetrigen Säure $H_2N_2O_3$ leitet sich das Salz $Na_4N_2O_4$ mit dem **Tetraoxodinitrat-Ion $N_2O_4^{4-}$** ab, das bei der Einwirkung von Natrium auf Alkalinitrite in flüssigem Ammoniak als explosiver *gelber* Niederschlag entsteht ($2\,NaNO_2 + 2\,Na \rightarrow Na_4N_2O_4$) und in Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit bei Raumtemperatur haltbar ist.

Nitramid $H_2N_2O_2$ $= H_2NNO_2$ (richtiger: „*Nitramin*“), ein Strukturisomeres der Hyposalpetrigensäure $HON{=}NOH$ (vgl. Formelbilder (a)–(c)) entsteht durch *Nitrierung von Ammoniak* bzw. *Ammoniakderivaten*, z. B. durch Reaktion von Distickstoffpentaoxid mit Ammoniak unterhalb von $-120\,^\circ C$ ($N_2O_5 + 2\,NH_3 \rightarrow H_2NNO_2 + NH_4NO_3$; oberhalb $-120\,^\circ C$ bildet sich $NH_4^+N_3O_4^-$, s. u.), von *Ethylnitrat* mit dem Ethylester des Kohlensäureamids ($EtONO_2 + NH_2COOEt \rightarrow O_2N{-}NHCOOEt + EtOH$; anschließend Ersatz von COOEt gegen H durch alkalische oder saure Hydrolyse) oder von *Salpetersäure* mit dem Natriumsalz der Amidoschwefelsäure (S. 741):

$$NaSO_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow H_2NNO_2 + NaHSO_4\,.$$

Auch im Zuge der zu N_2O führenden Zersetzung von NH_4NO_3 entsteht wohl Nitramid als Reaktionszwischenprodukt ($NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3 \rightarrow H_2NNO_2 + H_2O \rightarrow N_2O + 2\,H_2O$).

Nitramid wird wie die *trans*-Hyposalpetrige Säure in *farblosen* Kristallen erhalten, die thermisch aber viel beständiger als *trans*-$H_2N_2O_2$ sind, bei Raumtemperatur sublimiert werden können und bei 81–84 °C schmelzen. Die – im kristallinen Zustand über H-Brücken zu Schichten verknüpften – Nitramidmoleküle sind im Sinne der Formel (c) *planar* gebaut (C_{2v}-Symmetrie). Die Abstände HN/NN/NO betragen in festem Nitramid 0.86/1.32/1.23 Å (d_{NN} in gasförmigem H_2NNO_2 1.38 Å; ber. für NN-Einfach-/Doppelbindung 1.20/1.40 Å), die Winkel HNN/NNO/ONO 116/119/123°. Die wässrige Lösung reagiert *schwach sauer* ($pK_S = 6.6$), wobei gelöstes H_2NNO_2 wie Hyposalpetrige Säure langsam – und unter dem Einfluss von RO^- wachsender Basizität ($CH_3CO_2^- < H_2PO_4^- < OH^-$) zunehmend rasch – auf folgenden Wegen in N_2O und H_2O zerfällt:

$$\begin{array}{lll} O_2N{-}NH_2 + OR^- & \xrightleftharpoons{\text{langsam}} & O_2N{-}NH^- + HOR \\ O_2N{-}NH^- & \xrightarrow{\text{rasch}} & N_2O + OH^- \\ OH^- + HOR & \xrightarrow{\text{sehr rasch}} & H_2O + OR^- \\ \hline O_2N{-}NH_2 & \xrightarrow{(OR^-)} & N_2O + H_2O\,. \end{array}$$

Dinitramin HN_3O_4 $= HN(NO_2)_2$ ist nur in Form von Salzen $M^IN_3O_4$ ($M^I = NH_4$, Alkalimetall) mit dem **Dinitramid-Ion $N_3O_4^-$** bekannt ($NH_4N_3O_4$ weist die doppelte Molekülformel von H_2NNO_2 auf). *Ammoniumdinitramid* $NH_4^+N_3O_4^-$ bildet sich durch *Nitrierung von Ammoniak* bei niedrigen Temperaturen (z. B. $-78\,^\circ C$ in CH_2Cl_2) mit Nitrylsalzen $NO_2^+X^-$ (vgl. S. 735) auf dem Wege über Nitramid H_2NNO_2:

$$2NO_2^+X^- \;(\text{X z.B. } NO_3^-, BF_4^-) \xrightarrow{+\,4NH_3;\,-2NH_4X} NH_4^+ \left[\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ O \end{array} \!\!-\!\! \begin{array}{c} N \\ \| \\ N \end{array} \!\!-\!\! \begin{array}{c} O \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ O \end{array}\right]^-$$

Dinitramid
(g) **$N_3O_4^-$**

Das als Explosivstoff z. B. für rauchlose Raketentreibstoffe anstelle von NH_4NO_3 oder NH_4ClO_4 genutzte, durch Reaktion mit Alkalimetallhalogeniden z. B. in $K^+N_3O_4^-$ bzw. $Cs^+N_3O_4$ (Smp. 81 °C) umwandelbare Ammoniumsalz $NH_4^+N_3O_4^-$ fällt in Form *farbloser*, bei 91.5 °C schmelzender Kristalle an. Das Anion (g) ist *nicht planar* gebaut; Die NO_2-Ebenen sind hinsichtlich der N_3-Ebene etwas in entgegengesetzter Richtung verdrillt (Winkel zwischen den NO_2-Ebenen 20–30° je nach Salz; Rotationsbarriere < 12 kJ/

mol). Die negative Ladung ist über das ganze $N_3O_4^-$-Ion verteilt (Abstände $O_{exo}N/O_{endo}N/NN$ ca. 1.23/1.23/1.37 Å; ber. für Einfach-/Doppelbindung: 1.35/1.16 (NO), 1.40/1.20 Å (NN); Winkel $O_{exo}O_{endo}/O_{exo}NN/O_{endo}NN/NNN$ ca. 122.5/112.7/124,6/114.4°).

Geschmolzenes Ammoniumdinitramid *zersetzt* sich sehr langsam bereits bei 91.5°C gemäß:

$$NH_4^+N(NO_2)_2^- \rightarrow N_2O + NH_4^+NO_3^-$$

Offensichtlich erfolgt die – protonenkatalysierte – Thermolyse auf dem Wege über *freies Dinitramin* HN_3O_4 ($NH_4^+N_3O_4^- \rightarrow NH_3 + HN_3O_4$), das als *sehr starke Säure* ($pK_S = -5.62$; stärker als H_2SO_4) unter Autoprotolyse neben dem Anion $N_3O_4^-$ das Kation $O_2N\mathbf{NNO}(OH_2)^+$ liefert, welches in O_2N^+, **NNO** und H_2O übergeht ($NO_2^+ + NH_3 + 2\,H_2O \rightarrow NH_4^+NO_3^- + H_3O^+$). Bei höheren Thermolysetemperaturen erhält man neben N_2O und $NH_4^+NO_3^-$ zudem N_2, NO und NO_2 (die Enthalpie der Thermolyse beträgt über -1000 kJ/mol).

1.5.7 Peroxosäuren des Stickstoffs[49]

Peroxosalpetrige Säure HNO_3. Darstellung. Die *Peroxosalpetrige Säure* HNO_3 = HOONO bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf eine wässerige Lösung von Salpetriger Säure (1) als kurzlebige *gelbe* Spezies, die sich unterhalb von pH = 5 rasch und ausschließlich in Salpetersäure umwandelt (2), aber im alkalischen Medium (Bildung von $OONO^-$) mit wachsendem pH-Wert zunehmend *isomerisierungsstabiler* wird, wobei dann nebenbei der langsame, durch Cu^{2+} katalysierte Zerfall (3) der Säure zum Zuge kommt ($\tau_{½}$ bei pH $< 5/12/> 12$ gleich Sekunden/Tage/Stunden; in Anwesenheit von Cu^{2+} ausschließlich Zerfall im basischen Milieu):

$$HONO + H_2O_2 \rightarrow HOONO + H_2O\,; \quad (1)$$

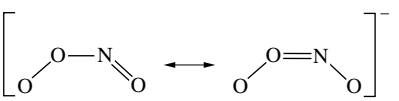
$$HOONO \rightarrow HONO_2\,; \quad (2)$$

$$2OONO^- \rightarrow 2NO_2^- + O_2\,. \quad (3)$$

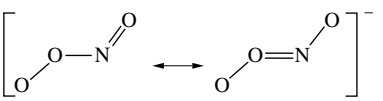
Da die – über H_2ONO^+ führende (S. 728) – Bildung (1) von HOONO bei pH-Werten > 2 langsamer erfolgt als die Isomerisierung (2), führt man die Nitrosierung von Wasserstoffperoxid in stark saurem Milieu sowie Anwesenheit von Komplexbildnern für Metallionen durch und versetzt das Reaktionsgemisch sofort mit einer ausreichenden Menge an Base.

Die Isolierung eines Peroxonitrits M^IOONO ist bisher nicht gelungen, doch lassen sich Nitrate M^INO_3 durch *Bestrahlung* mit Licht der Wellenlänge < 280 nm in *gelbe* bis *orangefarbige*, M^IOONO-haltige Salze umwandeln (Entsprechendes bewirken Röntgen-, Gamma-, Neutronen-, Elektronenstrahlen). Die festen Lösungen sind über Monate haltbar. Bestrahlung führt auch farblose Nitrat- in *gelbe* Peroxonitrit-Lösungen über. Als weitere *Bildungsweisen* für $OONO^-$ seien genannt: die Reaktion von intermediär aus NH_2OH erzeugtem Triplett-NO^- mit Triplett O_2 ($NO^- + O_2 \rightarrow OONO^-$) sowie die – im Blut von Lebewesen erfolgende – Umsetzung von O_2^- mit NO ($O_2^- + NO \rightarrow OONO^-$; u. a. verantwortlich für die kleine Halbwertszeit von NO in Lebewesen (S. 707); gebildetes $OONO^-$ isomerisiert sich dort über HOONO rasch nach (2)).

Eigenschaften. *Gelbes*, hinsichtlich Nitrat instabiles *Peroxonitrit* ($OONO^- \rightarrow NO_3^- + 160$ kJ/mol) ist als *cis*-Konformeres um ca. 4 kJ/mol enerrgieärmer als das *trans*-Konformere (Rotationsbarriere ca. 75 kJ/mol; Ordnung der Bindung OO—NO ca. 1.3):



***cis*-$NO(O_2)^-$**



***trans*-$NO(O_2)^-$**

In Wasser unterliegt die Peroxosalpetrige Säure einer raschen *heterolytischen Spaltung* gemäß (4):

$$HOONO \leftrightarrows H^+ + OONO^- \qquad (pK_S \text{ ca. } 6.7)\,. \quad (4)$$

Die Stärke der Säure HOONO entspricht etwa der von Kohlensäure. Darüber hinaus erfolgt in Wasser eine langsamere – doch wegen der Beständikeit des NO_2-Radikals noch vergleichsweise rasche (s. o.) – *homolytische Spaltung* von HOONO gemäß (5) (E_a bei pH = 2 bis 5 ca. 85 kJ/mol, in starker Säure ($\rightarrow H_2OONO^+$) ca. 65 kJ/mol, in starken Basen ($\rightarrow OONO^-$) $\gg$ 85 kJ/mol):

$$HOONO \rightarrow HO^\bullet + NO_2^\bullet\,. \quad (5)$$

[49] **Literatur.** J.O. Edwards, R.C. Plumb: „*The Chemistry of Peroxonitrites*", Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 599–634.

HOONO kann hiernach als *Quelle für Hydroxylradikale* dienen und wirkt u. a. dadurch als starkes *Oxidationsmittel,* dass die OH-Radikale Elektronen entziehen (z. B. $Cl^- + OH^\bullet \rightarrow Cl^\bullet + OH^-$), Wasserstoffatome abstrahieren (hierauf beruht die toxische Wirkung der Säure für Lebewesen), Benzol hydroxylieren oder Polymerisationen auslösen. In Abwesenheit von Reduktionsmitteln erfolgt eine Dimerisierung der gemäß (5) gebildeten Radikale zu Salpetersäure (vgl. Thermolyse (2); Oxidation von drei- zu fünfwertigem Stickstoff). Offensichtlich können Oxidationsreaktionen aber auch direkt von HOONO bzw. $OONO^-$ ausgehen (z. B. $HOONO + I^- \rightarrow HOI + ONO^-$; $HOONO + R_2S \rightarrow R_2SO + HNO_2$; $ONOO^- + CN^- \rightarrow ONO^- + OCN^-$; ob der Zerfall (3) in ähnlicher Weise wie der anderer Peroxo-Sauerstoffsäuren erfolgt (vgl. S. 537), sollte geprüft werden). Die Wirkung von HOONO/$OONO^-$ als *Reduktionsmittel* ist wenig ausgeprägt. Die Reduktion von Permanganat gemäß: $2MnO_4^- + OONO^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + O_2 + NO_2^- + H_2O$ in basischem Milieu dient zum *analytischen* (*titrimetrischen*) *Nachweis* der Säure.

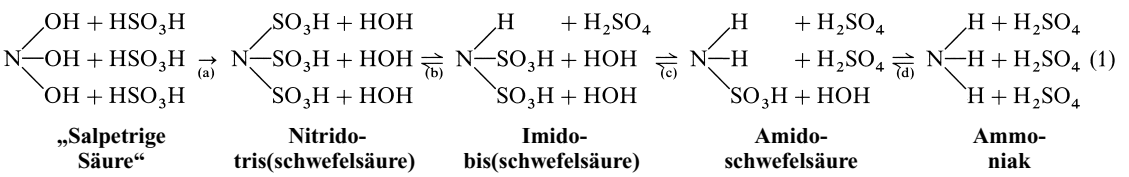
Peroxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$. Flüssiges N_2O_4 vermag *trans*-Hyponitrit $Na_2N_2O_2$ (S. 736) stufenweise zu oxidieren, wobei zunächst rasch *Peroxohyponitrit* $ON{=}NOO^{2-}$ entsteht, das als β-$N_2O_3^{2-}$ von konstitutionsisomerem α-$N_2O_3^{2-}$ (Oxohyponitrit $ON{=}NO_2^{2-}$) unterschieden wird (N_2O_4 führt β-$N_2O_3^{2-}$ langsam in sauerstoffreichere Spezies über). Die protonierte Form von β-$N_2O_3^{2-}$, die Peroxohyposalpetrige Säure, ist bisher unbekannt.

Peroxosalpetersäure HNO_4 ist durch Einwirkung von wasserfreiem H_2O_2 auf N_2O_5 bei $-80\,^\circ C$ erhältlich ($N_2O_5 + H_2O_2 \rightarrow O_2NOOH + HNO_3$) und in Form *farbloser* Kristalle isolierbar, welche bereits bei $-30\,^\circ C$ explosionsartig zerfallen. Mittelkonzentrierte $HOONO_2$-Lösungen sind bei $20\,^\circ C$ kurze Zeit haltbar ($\tau_{1/2}$ ca. 50 s); bei Verdünnung erfolgt zunehmende Hydrolyse zu H_2O_2 und HNO_3. Oberhalb pH = 5 zerfällt die Säure in wässeriger Lösung nach: $NO_4^- \rightarrow NO_2^- + O_2$. Salze mit dem Peroxonitrat-Ion $OONO_2^-$ ließen sich bisher nicht gewinnen.

1.6 Schwefelverbindungen des Stickstoffs[50]

Von den Schwefelstickstoff-Verbindungen wurden die *Schwefelnitride* (einschließlich Schwefelimide, Schwefelnitrid-Kationen und -Anionen) sowie *Schwefelnitrid-halogenide* und *-oxide* bereits auf S. 602f. behandelt (Entsprechendes gilt Selen- und Tellurnitride, -nitridhalogenide und -nitridoxide). Nachfolgend sei noch auf **Sulfonsäurederivate der Stickstoffwasserstoffe** NH_3, NH_2OH, N_2H_4, N_2H_2 und N_3H eingegangen.

Sulfonsäuren des Ammoniaks. Lässt man eine konzentrierte Natriumhydrogensulfitlösung unter Eiskühlung auf Natriumnitrit einwirken, so erfolgt nach (1a) die Bildung eines in Wasser leicht löslichen Natriumsalzes der **Nitrido-tris(schwefelsäure)** („*Azan-trisulfonsäure*“) $N(SO_3H)_3$ (die Gleichung (1a) gibt nicht den Mechanismus der Reaktion wieder; vgl. Reaktion von HNO_2 bzw. NH_2OH mit SO_2, unten). Durch Zusatz einer kalt gesättigten Kaliumchlorid-Lösung kann diese Verbindung als schwerlösliches Kaliumsalz $N(SO_3K)_3$ auskristallisiert werden. In saurer Lösung unterliegt die Nitrido-tris(schwefelsäure) der Hydrolyse. Diese führt aber nicht in Umkehrung der Bildungsreaktion (1a) zur Stufe der Salpetrigen und Schwefligen Säure zurück, sondern ergibt als Endprodukte Ammoniak (als Ammoniumsalz) und Schwefelsäure (als Hydrogensulfat) gemäß (1b, c, d). Als Zwischenprodukte treten dabei „*Imido-bis*(*schwefelsäure*)“ („*Imino-disulfonsäure*“) und „*Amidoschwefelsäure*“ („*Aminosulfonsäure*“) auf:



Die hydrolytische Abspaltung der ersten Sulfonsäuregruppe erfolgt schon beim Stehenlassen der sauren Lösung; die weitere Hydrolyse schreitet erst beim Kochen mit genügender Geschwindigkeit fort.

In Umkehrung der Hydrolysereaktion (1) können die Sulfonsäuren des Ammoniaks auch aus Ammoniak und Schwefelsäure gewonnen werden. Allerdings muss man dann unter weitgehendem Ausschluss von Wasser arbeiten. Leitet man z. B. Schwefeltrioxid in konzentrierte wässerige Ammoniaklösungen ein, so entsteht über die Stufe der Amidoschwefelsäure hinweg in sehr guter Ausbeute das

[50] **Literatur.** G. A. Benson, W. J. Spillane: „*Sulfamic Acid and its N-Substituted Derivatives*“, Chem. Rev. **80** (1980) 151–186.

Triammonium-salz (s. unten) der Imido-bis(schwefelsäure). In der *Technik* stellt man demgemäß **Amidoschwefelsäure**[50] aus *Harnstoff* und *konzentrierter Schwefelsäure* beziehungsweise Oleum dar: $CO(NH_2)_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + NH_2(SO_3H) + NH_4^+HSO_4^-$. Darüber hinaus kann die Amidoschwefelsäure gewonnen werden, wenn man von Hydroxylamin ausgeht, welches bereits die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff trägt und bei der Umsetzung mit Schwefliger Säure (Sättigen einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Schwefeldioxid) in einer der Reaktion (1a) analogen Reaktion in Amidoschwefelsäure übergeht: $NH_2OH + HSO_3H \rightarrow NH_2(SO_3H) + H_2O$.

Die *farblose*, bei 205 °C schmelzende, vorzüglich kristallisierende Amidoschwefelsäure $H_2N{-}SO_3H$ ist thermisch bis 210 °C stabil und hydrolysiert erst bei höheren Temperaturen. In festem Zustand liegt sie als *Zwitterion* $^+H_3N{-}SO_3^-$ vor (gestaffelte Konformation; C_{3v}-Symmetrie; Abstände HN/NS/SO = 1.02/1.76/1.44 Å; Winkel HNS/NSO = 111/103 °C). Sie wirkt als *starke Säure* (pK_S ca. 1) und bildet *Salze* mit dem *Amidosulfat-Ion* (*Sulfamat-Ion*) $H_2N{-}SO_3^-$, die ihrerseits mit einer Reihe von Metalloxiden gut kristallisierende Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Bindungen bilden: $HgN(SO_3Na)$, $AgNH(SO_3K)$, $Au_2(NSO_3K)_3$. Man *verwendet* sie in *Metallreinigern*, *Kesselsteinentfernern*, *Waschmitteln* sowie als Standard in der *Acidimetrie*. Sie dient auch zur *Stabilisierung chlorhaltigen Wassers*, da sie in reversibler Gleichgewichtsreaktion Chlor binden und wieder freisetzen kann ($H_2N{-}SO_3^- + Cl_2 \rightleftarrows HNCl{-}SO_3^- + HCl$). Ihre Salze werden als *Flammschutzmittel, Unkrautvertilger* sowie bei der *Galvanisierung* genutzt.

Die **Imido-bis(schwefelsäure)** $NH(SO_3H)_2$ ist nur in Lösung, nicht aber in freiem Zustand bekannt. Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sich nicht nur die Wasserstoffatome der Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$ durch Metalle ersetzen lassen, sondern dass auch das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom sauren Charakter besitzt. So entsteht z. B. bei Zugabe von gelbem Quecksilberoxid zum farblosen Kaliumsalz $NH(SO_3K)_2$ das sehr schwer lösliche, weiße Quecksilber(II)-salz $Hg[N(SO_3K)_2]_2$. Auch ein Kaliumsalz $K[N(SO_3K)_2]$ und ein Ammoniumsalz $NH_4[N(SO_3NH_4)_2]$ sind bekannt. Noch stärker sauer als $HN(SO_3H)_2$ ist die Imido-bis(fluoroschwefelsäure) $HN(SO_2F)_2$ (pK_S-Wert 1.28; Smp. − 79.9 °C, Sdp. 60 °C; gewinnbar aus Harnstoff und Fluorsulfonsäure).

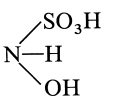
Die Amidoschwefelsäure $HO{-}SO_2{-}NH_2$ leitet sich von der Schwefelsäure $HO{-}SO_2{-}OH$ durch Ersatz einer Hydroxylgruppe OH durch die einwertige Amidogruppe NH_2 ab. Die Substitution beider OH durch NH_2-Gruppen führt zum **Sulfuryldiamid** („*Sulfamid*") $H_2N{-}SO_2{-}NH_2$, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid bzw. auf Schwefeltrioxid ($4\,NH_3 + O_2SCl_2 \rightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$; $SO_3 + 2\,NH_3 \rightarrow SO_2(NH_2)_2 + H_2O$) neben **Sulfurylimid** („*Sulfimid*") O_2SNH (vgl. S. 575) als *farblose*, bei 92.1 °C schmelzende Festsubstanz entsteht. Auch hier zeigen die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sauren Charakter. So bildet Sulfuryldiamid Salze wie $O_2S(NHK)_2$ und $O_2S(NHAg)_2$. Kocht man Sulfuryldiamid kurz in Natronlauge, so kondensiert es zu „*Imido-bis*(*sulfuryl-amid*)" $H_2N{-}SO_2{-}NH{-}SO_2{-}NH_2$ (*farblose* Nadeln, Smp. 168–169 °C). Beim Erhitzen auf 180–210 °C kondensiert es zu trimerem „*Sulfurylimid*": $3\,SO_2(NH_2)_2 \rightarrow (SO_2NH)_3 + 3\,NH_3$.

Sulfonsäuren des Hydroxylamins. Wendet man bei der Einwirkung von Natriumhydrogensulfit auf Natriumnitrit (1a) nicht 3 mol sondern nur 2 mol Sulfit je mol Nitrit an, so entsteht – in analoger Weise wie dort – das Natriumsalz der **Hydroxylamin-disulfonsäure**, das durch Umsetzung mit Kaliumchlorid als schwerlösliches Kaliumsalz ausgefällt werden kann. Auch hier führt die Hydrolyse in saurer Lösung nicht zur Stufe der Salpetrigen und Schwefligen Säure zurück, sondern ergibt letztlich Hydroxylamin (als Sulfat) und Schwefelsäure; als Zwischenstufe tritt dabei – vgl. (2) – **Hydroxylamin-monosulfonsäure** („*Hydroxylamido-N-schwefelsäure*") auf, die als Kaliumsalz HO-$NH(SO_3K)$ (Abstände ON/NS = 1.48/1.69 Å; Winkel ONS 108.5°) auskristallisiert werden kann:

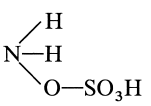
$$N(OH)_3 \xrightarrow[-\,2H_2O]{+\,2HSO_3H} N(SO_3H)_2OH \underset{\mp\,H_2SO_4}{\overset{\pm\,H_2O}{\rightleftarrows}} NH(SO_3H)OH \underset{\mp\,H_2SO_4}{\overset{\pm\,H_2O}{\rightleftarrows}} NH_2OH. \qquad (2)$$

Die Reaktionsfolge (2) dient zur Darstellung von Hydroxylamin (s. dort). Umgekehrt lässt sich Hydroxylamin beispielsweise mit Schwefeltrioxid über die Stufe der Mono- und Disulfonsäure hinaus bis zur **Hydroxylamin-trisulfonsäure** sulfurieren: $NH_2OH + 3\,SO_3 \rightarrow NO(SO_3H)_3$.

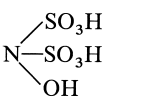
Die Hydroxylamin-monosulfonsäure und die Hydroxylamin-disulfonsäure kommen in je zwei isomeren Formen vor, da im Hydroxylamin-Molekül einmal der an Stickstoff gebundene Wasserstoff und einmal der an Sauerstoff gebundene Wasserstoff durch die Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$ ersetzt werden kann:



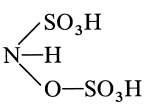
Hydroxylamin N-sulfonsäure



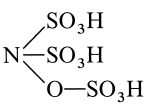
Hydroxylamin-O-sulfonsäure



Hydroxylamin-N,N-disulfonsäure



Hydroxylamin-N,O-disulfonsäure



Hydroxylamin-trisulfonsäure

Auf den Darstellungswegen (2) entstehen die N-Sulfonsäuren, während die Einführung einer Sulfonsäuregruppe am Sauerstoff unter Bildung von *farbloser* **Hydroxylamin-O-sulfonsäure** („*Hydroxylamido-O-schwefelsäure*“) z. B. mit Chlorsulfonsäure (Chloroschwefelsäure) gelingt:

$$H_2NO{:}H + Cl{:}SO_3H \rightarrow H_2NOSO_3H + HCl.$$

Die Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure liegt im kristallisierten Zustand als Zwitterion $^+H_3NOSO_3^-$ vor. Sie wirkt als Säure:

$$\underset{pH<3}{^+H_3NOSO_3^-} \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{pH\ 3\text{–}13}{H_2NOSO_3^-} \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{pH>13}{HNOSO_3^{2-}}.$$

In stark saurer Lösung hydrolysiert sie langsam gemäß: $H_3NOSO_3 + H_2O \rightarrow NH_3OH^+ + HSO_4^-$ („Spaltung der OS-Bindung“). In alkalischer Lösung zersetzt sie sich nach der Summengleichung (es entstehen auch NH_2OH, NO bzw. H_2 in Spuren):

$$2NH_2OSO_3^- \xrightarrow[-2H_2O,\ -2SO_4^{2-}]{+2OH^-} \frac{2+x}{4+x}\ N_2 + \frac{2-x}{4+x}\ N_2H_4 + \frac{2x}{4+x}\ NH_3 \qquad (3)$$

($x = 0$ bis 2; mit abnehmender OH^--Konzentration geht x gegen 2: $2NH_2OSO_3^- + 2OH^- \rightarrow \frac{2}{3}N_2 + \frac{2}{3}NH_3 + 2H_2O + 2SO_4^{2-}$).

Die mechanistisch sehr verwickelte Reaktion (3) wird durch eine nucleophile Substitution von Sulfat durch das Hydroxid-Ion eingeleitet: $HO^- + H_2N{-}OSO_3^- \rightarrow H_2N{-}OH + SO_4^{2-}$ (geschwindigkeitsbestimmender Schritt; $\tau_{c=1}^{26.6^\circ} = 1.54$ h); $H_2NOSO_3^-$ stellt wie H_2NCl (S. 698) ein wirksames elektrophiles Aminierungsmittel dar. Anschließend aminiert $H_2NOSO_3^-$ die konjugierte Base des gebildeten Hydroxylamins rasch zu – seinerseits sehr rasch über Diimin in Hydrazin und Stickstoff zerfallendem (S. 699) – Hydroxylhydrazin: $NH_2O^- + H_2NOSO_3^- \rightarrow H_2N{-}NHOH + SO_4^{2-}$ ($\tau_{c=1}^{26.6^\circ} = 6.2$ s); $H_2N{-}NHOH \rightarrow HN{=}NH + H_2O$; $2HN{=}NH \rightarrow H_2N{-}NH_2 + N{\equiv}N$. Auf analogem Wege wird N_2H_4 von $H_2NOSO_3^-$ angegriffen: $N_2H_4 + H_2NOSO_3^- \rightarrow N_3H_6^+ + SO_4^{2-}$ ($\tau_{c=1}^{26.6^\circ} = 100$ s); $N_3H_6^+ \rightarrow N_2H_2 + NH_4^+$; $2N_2H_2 \rightarrow N_2H_4 + N_2$. Bei hoher OH^--Konzentration ist die einleitende $OH^-/H_2N{-}OSO_3^-$-Umsetzung vergleichbar rasch wie die $N_2H_4/H_2N{-}OSO_3^-$-Umsetzung; gebildetes N_2H_4 wird dann nicht vollständig verbraucht.

Die **Hydroxylamin-N,N-disulfonsäure** ist wie die Iminodisulfonsäure (s. oben) nur in Lösung, nicht aber in freiem Zustand bekannt. Sie bildet aber eine Reihe stabiler Salze. Oxidiert man das Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat, so entsteht eine schön *violette* Lösung, die das Kaliumsalz der „*Nitroso-disulfonsäure*“ enthält.

$$2HO{-}N(SO_3K)_2 \xrightarrow[-H_2O]{+O} 2ON(SO_3K)_2,$$

einer Verbindung mit vierbindigem Stickstoff. Im festen Zustande ist das Salz *orangegelb* und hat die doppelte Molekulargröße („*Fremy'sches Salz*“). Die Nitroso-disulfonsäure zeigt also die gleiche Neigung zur Dimerisierung wie das Stickstoffdioxid, das sich ja ebenfalls vom vierbindigen Stickstoff ableitet:

$$\underset{braun}{2NO_2} \rightleftarrows \underset{farblos}{[NO_2]_2}; \qquad \underset{violett}{2NO(SO_3K)_2} \rightleftarrows \underset{gelb}{[NO(SO_3K)_2]_2}.$$

Hier wie dort hellt sich die Farbe bei der Dimerisierung auf. Verdünnung (Expandieren des N_2O_4-Dampfes, Auflösen von $[NO(SO_3K)_2]_2$ in Wasser) verschiebt in beiden Fällen entsprechend dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht nach links.

Sulfonsäure des Hydrazins, des Diimins und der Stickstoffwasserstoffsäure. In analoger Weise wie beim Ammoniak kann auch beim Hydrazin durch Einwirkung von Schwefeltrioxid ein Wasserstoffatom durch den $-SO_3H$-Rest ersetzt werden:

$$H_2N{-}NH_2 \xrightarrow{+SO_3} H_2N{-}NH(SO_3H).$$

Es entsteht so ein Hydrazinium-Salz $N_2H_5^+\ H_3N_2SO_3^-$ der „*Hydrazin-monosulfonsäure*“ („*Hydrazido-schwefelsäure*“) $N_2H_3SO_3H$ (Struktur: $^+H_3N{-}NH{-}SO_3^-$; $pK_S = 3.85$). Auch Salze der „*Hydrazin-disulfonsäure*“ $N_2H_2(SO_3H)_2$ (symmetrisches und unsymmetrisches Derivat) sowie der *Hydrazin-trisulfonsäure* $N_2H(SO_3H)_3$ und „*Hydrazin-tetrasulfonsäure*“ $N_2(SO_3H)_4$ sind bekannt. Die Säure $N_2H_2(SO_3H)_2$ lässt sich zur Disulfonsäure des Diimins („*Azo-disulfonsäure*“, „*Diimin-disulfonsäure*“) $N_2(SO_3H)_2$ oxidieren. So liefert das Pyridinsalz der Hydrazin-disulfonsäure bei der Behandlung mit verdünnter, stark alkalischer Natriumhypochloritlösung und Zugabe von Kaliumchlorid das *gelbe „Kalium-azo-disulfonat“* $N_2(SO_3K)_2$:

$$HO_3S—NH—NH—SO_3H \xrightarrow[-2H]{} HO_3S—N=N—SO_3H,$$

welches beim Erwärmen auf 80 °C sowie beim Verreiben heftig explodiert.

Ebenso wie man das Hydrazin durch Oxidation mit Salpetriger Säure in Stickstoffwasserstoffsäure umwandeln kann (S. 681), kann man auch die Salze der Hydrazin-sulfonsäure $N_2H_3(SO_3H)$ in die – explosiven – Salze der „*Azidoschwefelsäure*" $N_3(SO_3H)$ überführen:

$$N_2H_3(SO_3H) + HNO_2 \rightarrow N_3(SO_3H) + 2H_2O.$$

2 Der Phosphor[51]

Nachfolgend wird zunächst der elementare, in mehreren *allotropen* Modifikationen sowie in *ionischen* Formen existierende Phosphor behandelt. Es schließt sich die Besprechung von *Phosphor in Verbindungen*, dann der *Wasserstoff-*, *Halogen-*, *Chalkogen-*, *Stickstoff-* und *Kohlenstoffverbindungen* des Phosphors an.

2.1 Das Element Phosphor[51,52,53]

2.1.1 Vorkommen

Phosphor kommt in der Natur wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff zum Unterschied vom homologen Stickstoff *nicht in freiem Zustande*, sondern *nur* in Form von **Derivaten der Phosphorsäure** H_3PO_4 in der *Litho-* und *Biosphäre* vor und steht mit einem Vorkommen von 0.1 Gew.-% an 13. Stelle der Elementhäufigkeit.

Lithosphäre. Besonders ausgedehnte Phosphat-Lagerstätten finden sich in Afrika (Marokko, Westsahara, Algerien, Tunesien, Ägypten, Togo, Senegal, Angola, Südafrika), in Nordamerika (Florida, Tennessee, Carolina, Utah, Idaho, Montana, Georgia, Wyoming, Mexiko), in Südamerika (Peru, Chile, Brasilien,

---

[51] **Literatur.** J. R. Van Wazer: „*Phosphorus and its Compounds*", Interscience, New York, Band **1** (1958) **2** (1961); M. Grayson, E. J. Griffith (Hrsg.): „*Topics in Phosphorus Chemistry*", Wiley, New York, Bände **1**–**11** (1964–1983); A. D. F. Toy: „*Phosphorus*", Comprehensive Inorg. Chem. Band **2** (1973) 389–545; J. Emsley, D. Hall: „*The Chemistry of Phosphorus*", Harper and Row Publishers, London 1976; D. E. C. Corbridge: „*Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*", Elsevier, Amsterdam 1980; H. Goldwhite: „*Introduction to Phosphorus Chemistry*", Cambridge University Press, Cambridge 1981; Gmelin: „*Phosphorus*", System-Nr. **16**; Ullmann (5. Aufl.): „*Phosphorus*", „*Phosphorus Compounds*", **A 18** (1991) 505–572; M. Regitz, O. J. Scherer: „*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990; D. E. C. Corbridge: „*Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technlogy*", 5. Ed., Elsevier, Amsterdam 1995; A. D. F. Toy, E. N. Walsh: „*Phosphorus Chemistry in Everyday Living*", 2. Ed., ACS, Washington 1987; J.-P. Majoral (Hrsg.): „*New Aspects in Phosphorus Chemistry, I, II, III, IV, V*", Topics/Curr. Chem. **220** (2002), **223** (2003), **229** (2003), **232** (2004), **250** (2005). Vgl. auch Anm. 59, 60, 61, 63, 71, 73.

[52] **Geschichtliches.** *Entdeckt* wurde der Phosphor durch den Alchimisten Hennig Brand, der 1669 auf der Suche nach einem „Stein der Weisen" zur Umwandlung von Silber in Gold u. a. „goldgelben" Harn zur Trockne eindampfte und den Rückstand unter Luftabschluß glühte. Dabei erhielt er ein im *Dunkeln leuchtendes Produkt*, weil das im Harn enthaltene Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4$ beim Glühen von dem durch Verkohlung organischer Substanzen entstandendem Kohlenstoff zu *weißem* Phosphor P_4 reduziert wurde. Lange Zeit hindurch war die beschriebene Methode der einzige Darstellungsweg für Phosphor, bis E. Aubertin und L. Boblique im Jahre 1867 die Phosphorerzeugung durch Erhitzen von Phosphatgestein mit Sand und Koks im Ofen (später von J. B. Readman durch einen elektrischen Ofen ersetzt) fanden. 1848 entdeckte A. Schrötter die Umwandlung von P_4 in *roten* Phosphor, 1865 J. W. Hittorf die in *violetten* Phosphor, 1914 P. W. Bridgeman die in *schwarzen* Phosphor und 2005 M. Ruck die in *faserigen* Phosphor. Den **Namen** hat das Leuchten des weißen Phosphors dem Element gegeben: phosphorus (griech.) = Lichtträger (vgl. F. Krafft: „*Phosphor – von der Lichtmaterie zum chemischen Element*", Angew. Chem. **81** (1969) 634–645; Int. Ed. **8** (1969) 660).

[53] **Physiologisches.** *Weißer Phosphor* ist *sehr giftig* (MAK-Wert 0.1 mg/m^3) und führt nach oraler Aufnahme bzw. Resorption durch die Haut zu Kollaps, Atemlähmung, Koma, Erbrechen, Durchfall, Nierenschäden, Lebernekrom. 0.1 g P_4 können, in den Magen gebracht, zum Tod führen (Gegenmaßnahmen: Einnahme wässriger Lösungen von Kupfersulfat, das Phosphor als Kupferphosphid bindet und zugleich als Brechmittel wirkt). Chronische Vergiftungen führen zu Knochendegeneration. Auf der Haut verursacht P_4 schwere Verbrennungen mit tiefen, schlecht heilenden Wunden. *Roter Phosphor* ist, verglichen mit weißem Phosphor, *ungiftig*. Der Mensch enthält ca. 700 g des *essentiellen Elements* in Form von Phosphaten (Knochen, Zähne) und Phosphorsäureestern (Nucleotide, ATP; vgl. Lehrbücher der Biochemie). Er benötigt ca. 1–1.2 g Phosphor pro Tag. Viele Süßwasserorganismen reichern Phosphat aus der Wasserumgebung stark an, z. B. Algen bis auf das 1000-fache, Fische bis auf das 13000-fache, Planktonkrebse bis auf das 40000-fache.

Columbien), in Australien, im Nahen Osten (Israel, Jordanien), in Ost- und Westeuropa, in Russland, Indien und in China. Die wichtigsten natürlichen Mineralphosphate sind „*Calciumphosphate*“, nämlich der *Apatit*[54] $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ (= „$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH,F,Cl)_2$“) und – als sedimentäres Verwitterungsprodukt von magmatischen Apatitgesteinen sowie organischen Massen tierischen Ursprungs – der *Phosphorit* $Ca_3(PO_4)_2$ (= dichte knollige oder kugelige Aggregate mit hohen Anteilen an Hydroxyl- und Carbonat-apatiten $Ca_5(PO_4)_3$ (OH, $\frac{1}{2}CO_3$)). Nur vereinzelt finden sich „*Eisen*-“ und „*Aluminiumphosphate*“: *Vivianit* (*Blaueisenerz*) $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ und *Wavellit* $Al_3(PO_4)_2(OH,F)_3 \cdot 5\,H_2O$ (= „$2\,AlPO_4 \cdot Al(OH,F)_3 \cdot 5\,H_2O$“) sowie „*Seltenerdphosphate*“: z. B. *Monazit* (Ce,Th) (PO_4, SiO_4). Wichtig ist der Phosphatgehalt mancher „*Eisenerze*“, vor allem der lothringischen Eisenerze („*Minette*“) und der nordschwedischen – *Magnetit* Fe_3O_4 enthaltenden – Eisenerze; er fällt bei der Eisenerzeugung als *Thomasmehl* (s. dort) an.

Biosphäre. Weiterhin bilden „*Phosphorsäureester*“ neben „*Phosphaten*“ einen wesentlichen Bestandteil des lebenden Organismus, wo sie eine bedeutsame Rolle im biochemischen Geschehen spielen (S. 808). Blut, Eidotter, Milch, Muskelfasern, Nerven- und Hirnsubstanz sind besonders phosphorreich. Die Zähne und Knochen der Wirbeltiere enthalten viel Phosphor als *Hydroxylapatit* $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (= „$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$“). Reich an Phosphor sind auch die menschlichen und tierischen Exkremente als Folge der Verdauung aufgenommenen Nahrung. Ein großer Teil der heutigen *Phosphatlager* – z. B. in Nordafrika und an der Westküste von Peru und Chile – geht auf Ablagerungen von tierischen Ausscheidungen und Anhäufungen von Tierleichen in früheren Epochen zurück. Noch heute beobachtet man auf Inseln des Stillen Ozeans und der Südsee die Entstehung solcher gewaltiger Kotablagerungen in Form der „*Guano*“-Bildung, indem dort die Seevögel ein Calciumphosphat-haltiges Gemisch als „*Guano*“ („*Sombrerit*“) abscheiden, welches schon lange als *Stickstoff*- und *Phosphatdünger* geschätzt ist und bei der Verwitterung und Verwesung (Zersetzung der organischen Stoffe zu Kohlendioxid und Ammoniak) in *Phosphorit* übergeht.

Isotope (vgl. Anhang III). *Natürlich vorkommender* Phosphor besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{31}_{15}P$; es wird in Phosphorverbindungen für *NMR-spektroskopische Studien* genutzt. Das *künstlich erhältliche* radioaktive Nuklid $^{32}_{15}P$ (β-Strahler, $\tau_{1/2} = 14.3$ Tage) dient zur *Markierung* von Phosphorverbindungen sowie in der *Medizin*.

2.1.2 Darstellung

Der **weiße Phosphor P_4** wird aus Apatiten $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ mit erhöhtem Fluoridgehalt („*Fluorapatite*“: > 30 Gew.-% P_2O_5, 2,3–4,8 Gew.-% F, geringe Mengen Al, Mg, Lanthanoide, U, Carbonat u. a.) *technisch* durch Umsetzung mit Koks (Hüttenkoks) und Kies (Quarzit) in einem elektrischen Lichtbogenofen bei 1400–1500 °C hergestellt. Hierbei wird der CaO-Anteil des Calciumphosphats $Ca_3(PO_4)_2$ (= „$3\,CaO \cdot P_2O_5$“) durch den Quarzsand SiO_2 zu Calciumsilicat $CaSiO_3$ (= „$CaO \cdot SiO_2$“) verschlackt, während der P_2O_5-Anteil durch den Kohlenstoff C zu P_2 reduziert wird, welches beim Abkühlen zu P_4 dimerisiert ($2\,P_2 \rightarrow P_4$). Der durch Destillation gereinigte Phosphor kommt, in Stangenform gegossen, als *weißer Phosphor* P_4 in den Handel.

$$1542\ kJ + Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \rightarrow 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + P_2\,. \qquad (1)$$

Auf 1 Tonne (1000 kg) Phosphaterz entfallen in der Praxis 350 kg SiO_2, 160 kg C und 6 kg Elektrodenmasse. Je Tonne P fallen als Nebenprodukte an: 7.7 Tonnen $CaSiO_3$-Schlacke, 150 kg Fe_2P-Schlacke (s. unten) sowie 2500 m^3 Ofengas (85 % CO; Rest: 40 g Staub + 400 g Phosphordampf pro m^3), dem mit Cotrell-Elektrofiltern (vgl. S. 585) oberhalb 280 °C der Staub mechanisch entzogen wird, worauf man in Sprühtürmen (Einspritzen von Wasser) den Phosphor niederschlägt, der sich zu 90 % als flüssiger gelber Phosphor P_4 (Smp. 44.2 °C) am Boden unter 10 % „*Phosphorschlamm*“ (Phosphor-Wasser-Feststoff-Emulsion) ansammelt, während das CO (genutzt für Heizzwecke) entweicht.

Die „*Ofenwanne*“ des zur Phosphordarstellung verwendeten elektrischen Niederschachtofens (8 m Durchmesser, 6–10 m Höhe) besteht gemäß Fig. 172 aus einem Stahlmantel, der im unteren Teil mit Formsteinen aus Hartbrandkohle als Elektrodenmasse, im oberen Teil mit Schamottesteinen ausgemauert ist. Die Ofendecke besteht aus armiertem Spezialbeton und einem darüber liegenden Deckel aus antimagnetischem Stahl, der den gasdichten Abschluss bildet. Die Ofenbeschickung („*Möller*“) wird über

[54] Der Name Apatit rührt her von apate (griech.) = Täuschung, weil das Mineral früher oft mit den Edelsteinen Beryll (s. dort) und Turmalin (s. dort) verwechselt wurde.

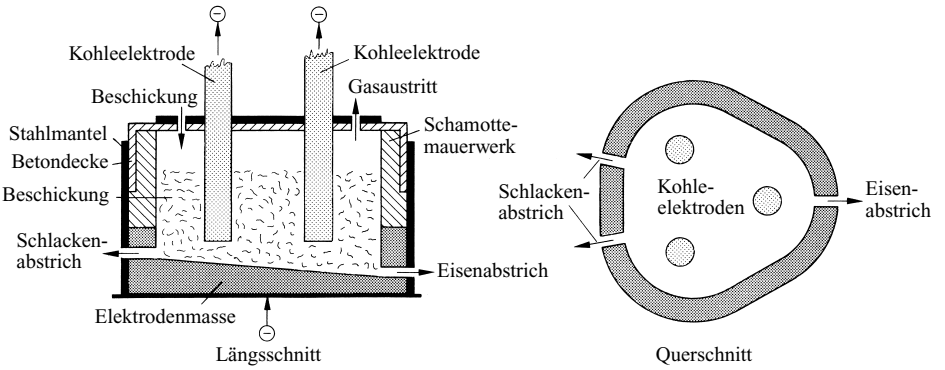


Fig. 172 Darstellung von weißem Phosphor im elektrischen Ofen (schematisch).

Beschickungsrohre zugeführt. Zwischen den drei symmetrisch angeordneten Kohleelektroden[55] (1.5 m Durchmesser, je 20–25 t Gewicht) und dem Ofenboden springt ein Lichtbogen über, der die Energie für den Vorgang (1) liefert. In regelmäßigen Abständen wird die sich im Schmelzofen unten ansammelnde $CaSiO_3$-Schlacke (Dichte = 2.5 g/cm^3), die im Gegensatz zu der Hochofenschlacke (s. dort) nur schwierig Verwendung findet, abgestochen. Das mit den Rohstoffen als Verunreinigung eingebrachte Eisen bildet vanadiumhaltigen Ferrophosphor (Dichte = 6.5 g/cm^3), der am tiefsten Punkt des Bodens getrennt abgezogen wird und auf Vanadiumoxid bzw. -chlorid hin aufgearbeitet wird.

Die Phosphorgewinnung aus Calciumphosphat ist sehr *energieintensiv* (benötigte Energie pro kg Phosphor theoretisch 24886 kJ/mol, praktisch 46000 kJ/mol). Ein moderner Phosphatofen wird mit Stromstärken von 50–60 kA bei 200–600 V Wechselstrom und Stromdichten von 5–6 A/cm^2 betrieben.

Für den Reaktionsablauf werden 2 Wege diskutiert: (i) *Verdrängung* der leichter flüchtigen Säure P_2O_5 durch die schwerer flüchtige, geschmolzene Säure SiO_2: $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 \rightarrow 3\,CaSiO_3 + P_2O_5$; *Reduktion* von P_2O_5 mit Kohlenstoff: $P_2O_5 + 5\,C \rightarrow P_2 + 5\,CO$. (ii) *Reduktion* des Phosphats durch zunächst gebildetes Kohlenmonoxid: $Ca_3(PO_4)_2 + 5\,CO \rightarrow 3\,CaO + 5\,CO_2 + P_2$; *Bildung von Schlacke*: $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$; *Reduktion* von Kohlendioxid mit Kohlenstoff: $CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$ (vgl. S. 987 und Fe-Darstellung).

Das Verfahren zur Herstellung von Phosphor gehört zu den so genannten **„elektrothermischen Verfahren“**, bei denen mithilfe von elektrischer Widerstands- oder Lichtbogenheizung bzw. einer Kombination von beiden z. B. feste Nichtmetall- oder Metalloxide die sich durch besonders hohe Stabilität auszeichnen, mittels Koks in stark endothermer Reaktion reduziert werden. Dabei können die zugehörigen Elemente in freiem Zustande oder in Form von Carbiden anfallen. Beispiele:

Nichtmetalloxide
$$\begin{cases} 939.9\,kJ + P_2O_5 + 5C \rightarrow \tfrac{1}{2}P_4 + 5CO & (S.\,744); \\ 625.1\,kJ + SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO & (S.\,984); \end{cases}$$

Metalloxide
$$\begin{cases} 491.5\,kJ + MgO + C \rightarrow Mg + CO; & \\ 465.2\,kJ + CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO & (S.\,1247). \end{cases}$$

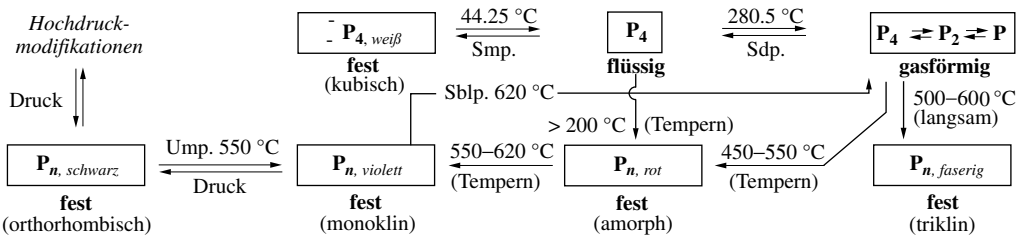
Der **rote Phosphor P_n** entsteht aus dem weißen durch Erhitzen auf 200–400 °C. Da bei dieser Umwandlung eine erhebliche Wärmemenge frei wird (17.7 kJ pro Mol P $\triangleq$ 569 kJ/kg), erhitzt man bei der technischen Darstellung, die in geschlossenen eisernen Kesseln erfolgt, ganz langsam (im Laufe von 20–30 Stunden) auf 200 °C. Erst nach dem Nachlassen der Wärmeentwicklung wird die Temperatur auf 300–400 °C gesteigert. Geringe Mengen Iod beschleunigen den Vorgang außerordentlich (s. unten). Der entstehende violettrote, spröde Phosphorkuchen wird nach dem Erkalten in einer Nassmühle gemahlen, durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge von weißem Phosphor befreit, gewaschen, getrocknet und in Blech-

[55] Statt vorgebrannter Kohleelektroden können auch **„Söderberg-Elektroden“** verwendet werden, bestehend aus einem zylindrischen Stahlblechmantel von bis zu 1,5 m Durchmesser, in den von oben eine angewärmte Mischung aus graphitiertem Anthrazit (oder Kohlestaub), Teer und Pech eingestampft wird, wobei man die Elektrodenmasse in dem Maße, in dem sie unten abbrennt (Abbrand einige cm/Stunde) nachschiebt und oben neu einstampft.

dosen verpackt. Bezüglich der Darstellung von **schwarzem**, **violettem** und **faserigem Phosphor** vgl. nachstehendes Unterkapitel.

2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen[51]

Phosphor kommt in mehreren definierten *kristallinen* Modifikationen als *weißer, violetter*, *faseriger* und *schwarzer* Phosphor vor, wozu noch eine *rote*, *amorphe* Form kommt. Ihre thermodynamische Stabilität bei Zimmertemperatur nimmt in der Reihenfolge $P_{weiß} \rightarrow P_{rot} \rightarrow P_{violett} \rightarrow P_{schwarz}$ zu (ΔH für $P_{weiß} \rightarrow P_{rot}$ ca. 15 kJ/mol P; $P_{rot,\,violett,\,schwarz}$ haben ähnlichen Energieinhalt). Doch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unter normalen Bedingungen so klein, dass weißer, roter, violetter und faseriger Phosphor bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck neben dem hier thermodynamisch allein stabilen schwarzen Phosphor als metastabile Modifikationen existenzfähig sind. Mit steigender Temperatur ändern sich die Stabilitäten; so ist oberhalb 550 °C der violette, oberhalb von 620 °C der weiße Phosphor die stabilste Molekülart:



Nachfolgend werden zunächst die Modifikationen des *festen Phosphors*, nämlich niedrigmolekularer *weißer* sowie hochmolekularer *schwarzer* (einschließlich der Hochdruckformen), *violetter*, *faseriger* und *roter Phosphor* behandelt. Es schließt sich eine Beschreibung des *flüssigen* und *gasförmigen Phosphors* sowie des *Zustandsdiagramms* von Phosphor an.

Weißer Phosphor (vgl. Tafel III). Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Phosphormodifikationen ist der *kubische weiße Phosphor* P_4. Er bildet in der Kälte eine spröde, glasklare Substanz von muscheligem Bruch, bei Raumtemperatur eine wachsweiche, farblose, im Falle der käuflichen Phosphorstangen meist milchig-durchscheinende, den elektrischen Strom nicht leitende Masse (Dichte 1.8232 g/cm^3), welche bei 44.25 °C zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt und bei schnellem Erhitzen bei 280.5 °C unter Bildung eines farblosen Dampfes siedet (bei einem Druck von 11600 bar verbleibt P_4 bis 64.4 °C fest). In Wasser ist P_4 nur spurenweise löslich, sodass man den oxidationsempfindlichen weißen Phosphor unter Wasser aufbewahren kann (das überstehende Wasser ist trotz seines geringen P_4-Gehaltes giftig[53]. In Kohlenstoffdisulfid, Benzol oder Tetrahydrofuran löst sich P_4 gut.

Struktur. Die vier Phosphoratome des **P_4-Moleküls** bilden gemäß Fig. 173 ein *Tetraeder*. Jedes P-Atom ist durch drei *einfache* Bindungen mit drei anderen P-Atomen verknüpft (PP-Abstand gef. 2.21 Å; ber. 2.20 Å; PPP-Winkel 60°). Auf diese Weise weicht der Phosphor im Einklang mit der *Doppelbindungsregel* unter Normalbedingungen eine *Mehrfachbindung* aus, wie sie beim leichteren Homologen der *ersten* Achterperiode, dem zweiatomigen Stickstoff **:**N≡N**:**, auftritt.

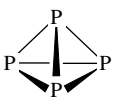


Fig. 173 Struktur des weißen Phosphors.

Als Folge der Spannungsenergie der aus kondensierten P_3-Ringen bestehenden P_4-Moleküle von ca. 25 kJ/mol P (vgl. Schwefel, S. 550) ist $P_{weiß}$ thermodynamisch instabiler als die aus kondensierten P_5- und/oder P_6-Ringen bestehenden P_n-Modifikationen $P_{schwarz,\,violett,\,rot,\,faserig}$. Die bis 200 °C noch gehemmte Umwandlung von P_4 in P_n verläuft ab 200 °C sehr langsam und wird bei 250 °C so schnell, dass die Hauptmenge

an P_4 im Laufe eines Tages polymerisiert. Die im Kristall von weißem Phosphor erfolgende *Rotation* der P_4-Moleküle wird unterhalb $-76.9\,^\circ C$ eingefroren; hierbei geht ungeordneter **α-Tetraphosphor (α-P_4)** unter Verdichtung von 1.82 auf 1.88 g/cm³ und Abgabe von 15.9 kJ/mol P_4 in geordneten **β-Tetraphosphor (β-P_4)** über.

Schwarzer Phosphor. Der *schwarze Phosphor* ist dichter (Dichte = 2.69 g/cm³) als der weiße (Dichte = 1.82 g/cm³) und der violette (Dichte = 2.36 g/cm³). Hoher Druck begünstigt daher seine Entstehung. So wurde er erstmals[52] dadurch hergestellt, dass weißer Phosphor bei 200 °C einem Druck von 12000 bar ausgesetzt wurde (bei Anwendung sehr hoher Drücke (100000 bar) genügt zur quantitativen Umwandlung von weißem in schwarzen Phosphor schon ein kurzer Stoßdruck). Erhitzt man weißen Phosphor in Gegenwart von feinverteiltem metallischem Quecksilber als Katalysator einige Tage lang auf 380 °C und gibt noch Impfkristalle von schwarzem Phosphor hinzu, so entsteht der schwarze Phosphor auch ohne Anwendung hoher Drücke. Die schwarze, den elektrischen Strom als Halbleiter leitende (vgl. S. 1421) und damit mehr metallische Modifikation des Phosphors ist bis 550 °C haltbar. Darüber hinaus wandelt sich schwarzer in violetten Phosphor um (s. unten).

Struktur. Der *orthorhombische* **schwarze Phosphor** ist aus parallel übereinander liegenden stark gewellten Schichten (Doppelschichten) aufgebaut (Fig. 174a). In der oberen und unteren Hälfte einer solchen Doppelschicht liegen parallel zueinander Zickzackketten aus Phosphoratomen. Die dritte noch freie Valenz eines jeden Atoms dieser Ketten verknüpft die Ketten der oberen und unteren Schichthälfte miteinander. So entstehen gemäß Fig. 174b gewellte Bänder (schraffiert) von kondensierten P_6-Ringen in *Sesselform*. Bezüglich der PP-Abstände und PPP-Winkel vgl. Fig. 174b. Der kleinste PP-Abstand zwischen zwei Doppelschichten beträgt 3.59 Å. PPP-Winkel innerhalb einer Kette: 96.34°, PPP-Winkel zwischen oberer und unterer Kette einer Doppelschicht: 102.09°. Entsprechend dem Schichtenaufbau ist der schwarze Phosphor schuppig wie Graphit (s. dort) und gut spaltbar.

Bei 80000 bar geht der orthorhombische schwarze Phosphor reversibel in eine *rhomboedrische schwarze* und bei 110000 bar in eine *kubische metallische* **Hochdruckmodifikation** über. Erstere hat die gleiche Struktur wie das auf S. 824 behandelte graue Arsen (**arsenanaloger Phosphor**; Dichte 3.56 /cm³) und leitet sich von der in Fig. 174 wiedergegebenen Form des schwarzen Phosphors dadurch ab, dass die durch Schraffur hervorgehobenen gewellten Bänder aus kondensierten P_6-Ringen (*Sesselform*) nicht pa-

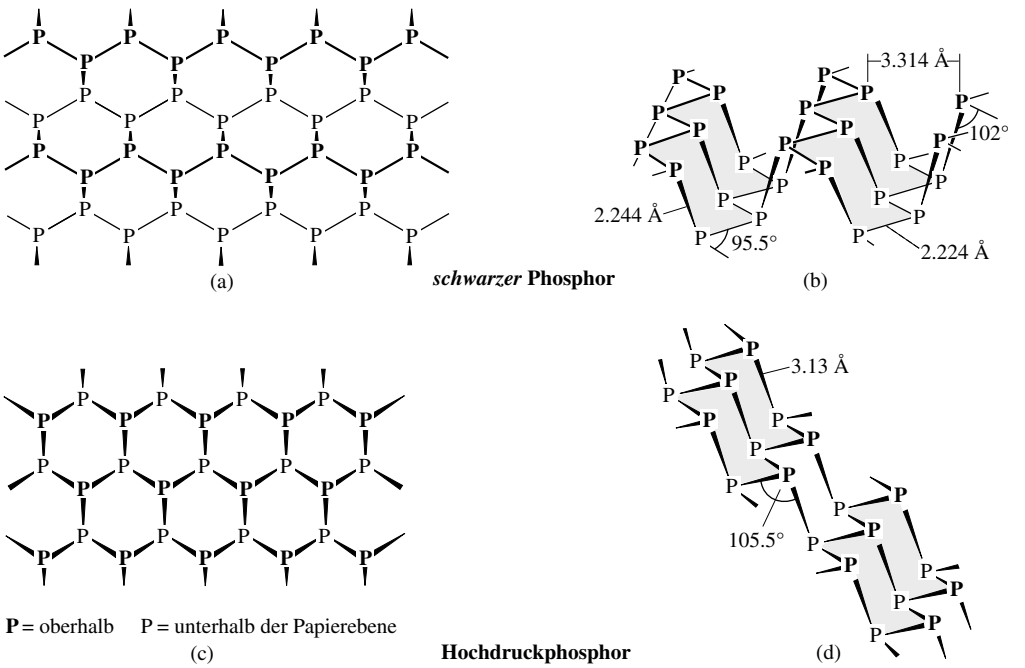


Fig. 174 Struktur (Doppelschicht) des schwarzen orthorhombischen Phosphors (a, b) und hexagonalen (rhomboedrischen) Hochdruckphosphors (c, d), jeweils von oben (a, c) und von der Seite (b, d) gesehen.

rallel nebeneinander („*endo*“-Verknüpfung; Fig. 174 b), sondern schräg untereinander angeordnet sind („*exo*“-Verknüpfung; Fig. 174 d). In der von rechts oben nach links unten gesehenen Richtung hat die P-Anordnung das in Fig. 174 c wiedergegebene, wabennetzförmige Aussehen (P-Atome abwechselnd in einer oberen und unteren Schicht, wobei der kürzeste PP-Abstand zwischen den Doppelschichten 3.56 Å beträgt. **Metallischer Phosphor** (Dichte 3.83 g/cm^3) besitzt eine kubisch einfache Struktur (Po-Struktur, S. 619), in welcher jedes P-Atom oktaedrisch von sechs P-Atomen im Abstand 2.377 Å umgeben ist (PPP-Winkel 90°).

Violetter Phosphor. Der *violette Phosphor* („*Hittorf'scher Phosphor*“)[52] entsteht bei ein- bis zweiwöchigem Erhitzen von weißem Phosphor auf über 550 °C in Form klar roter, durchscheinender, an den Rändern violettstichiger, tafelförmiger, wie Glimmer spaltbarer Kriställchen (Dichte 2.36 g/cm^3), die wie schwarzer und zum Unterschied von weißem Phosphor in Kohlenstoffdisulfid unlöslich sind. Er stellt die im Temperaturbereich von 550 bis 620 °C thermodynamisch stabile Modifikation dar und sublimiert bei 620 °C unter Bildung von gasförmigem P_4 bzw. schmilzt bei einem Druck von ca. 49 bar unter Bildung von flüssigem P_4. Die Temperatur von 620 °C stellt somit die „Depolymerisationstemperatur“ des polymeren Phosphors dar.

Struktur. Dem **violetten Phosphor** (*monoklin*) liegt ein kompliziert gebautes Schichtengitter zugrunde. Die einzelnen Schichten bestehen aus parallel zueinander angeordneten fünfeckigen Röhren aus Phosphoratomen (vgl. Fig. 175), die an bestimmten Stellen (in Fig. 175 b rechts oben) mit einer kreuzweise darüberliegenden Schicht parallel angeordneter Röhren zu Doppelschichten vernetzt sind. Hierbei ist jeweils nur jede übernächste Röhre der unteren Hälfte der Doppelschicht mit jeder übernächsten Röhre der oberen Hälfte der Doppelschicht verbunden. Eine Doppelschicht besteht somit aus zwei ineinander gestellten, chemisch nicht miteinander verknüpften Systemen. Die Doppelschichten ihrerseits liegen auf Lücke übereinander und werden nur durch van-der-Waals'sche Kräfte zusammengehalten.

Die einzelnen Röhren des violetten Phosphors bestehen aus α-P_4S_4-analogen P_8-Käfigen, sowie aus β-P_4S_5-analogen P_9-Käfigen (vgl. S. 788), die – in abwechselnder Reihenfolge – jeweils über eine P_2-Gruppe miteinander verbunden sind (Fig. 175 b). Der PP-Abstand beträgt im Mittel 2.2 Å, der PPP-Bindungswinkel im Mittel 101°. Die Röhrenstruktur lässt sich darüber hinaus wie folgt beschreiben: Den Röhren des violetten Phosphors liegen gewellte Bänder (schraffiert) aus kondensierten P_6-Ringen (*Bootform*) zugrunde, die sich nicht wie im Falle des schwarzen Phosphors oder arsenanalogen Hochdruckphosphors (s. o.) durch „zwischenmolekulare“ Verknüpfung absättigen, sondern „innermolekular“ durch Verknüpfung mit P_2- und P_3-Fragmenten. Insgesamt resultiert hierbei ein Röhrenaufbau aus miteinander kondensierten P_6- und P_5-Ringen (vgl. Fig. 175 b). Im Unterschied hierzu besteht der schwarze Phosphor und orthorhombische Hochdruckphosphor nur aus anellierten P_6-Ringen, der metallische Hochdruckphosphor aus anellierten P_4-Ringen und der weiße Phosphor aus anellierten P_3-Ringen.

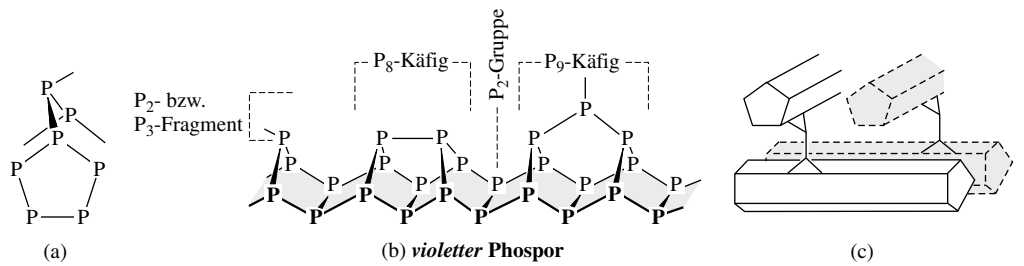


Fig. 175 Struktur des violetten Phosphors: (a) Röhre von vorne in Richtung der Röhrenachse, (b) von der Seite gesehen; (c) Ineinanderschichtung der Doppelschichten.

Faseriger Phosphor. Nadeln eines faserförmigen Allotrops des Phosphors werden durch langsame Abscheidung aus der Gasphase im Temperaturbereich zwischen 500 und 600 °C erhalten. Die Kristalle sind luftstabil und spalten bei mechanischer Belastung in *dünne Fasern* auf. Häufig sind sie mit plättchenförmigen Kristallen des *Hittorf'schen Phosphors* verwachsen, dem sie in der *Farbe gleichen*.

Struktur. Die *polymere Struktur* des **faserigen Phosphors** gleicht jener des Hittorf'schen Phosphors hinsichtlich des Aufbaus der Röhren (vgl. Fig. 176) sowie in den Bindungsabständen und -winkeln. Der

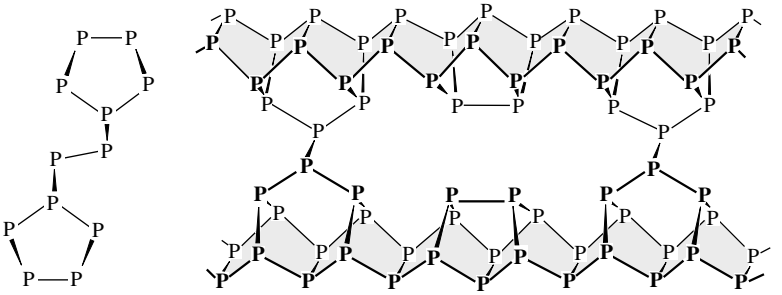


Fig. 176 Struktur des faserigen Phosphors: (a) Doppelröhren von vorne in Richtung der Röhrenachse, (b) von der Seite gesehen.

wesentliche Unterschied besteht in der *Anordnung der Röhren*. In der triklinen Kristallstruktur der faserigen Modifikation liegen sie parallel und sind paarweise zu Doppelröhren verknüpft. Die räumliche Anordnung hat erkennbaren Einfluss auf die kovalenten Bindungen, welche die Röhren verknüpfen. Im Hittorf'schen Phosphor wirken aufgrund der großen Oberflächen der zweidimensional ausgedehnten Röhrengitter starke van-der-Waal'sche-Kräfte. Diese ziehen die Röhren aufeinander zu und verkürzen die PP-Bindung zwischen den Brückenatomen auf 2.17 Å. Zwischen den parallel ausgerichteten Röhren im faserigen Allotrop sind die attraktiven Kräfte weitaus schwächer; der Abstand in der Brücke entspricht mit 2.22 Å einer typischen PP-Einfachbindung (vgl. schwarzer Phosphor).

Roter Phosphor. Bei der Umwandlung des weißen in den violetten Phosphor entstehen durch Polymerisation von flüssigem P_4 oberhalb 200 °C zunächst rote, schleimige Produkte, die im Laufe der Reaktion fester und fester werden. Auch in ihnen ist jedes P-Atom mit drei anderen P-Atomen verbunden, aber derart, dass sich ein *unregelmäßiges* Netzwerk bildet. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen tritt eine gewisse Ordnung ein, wobei sich die *rote* Farbe vertieft. Aber erst bei 450 °C werden die durch drei kovalente Bindungen fest fixierten Atome so weit beweglich, dass sie sich zu einem einigermaßen geordneten Atomverband ausrichten können. Man bezeichnet das so erhaltene (käufliche) amorphe Produkt als **roten Phosphor** (Dichte ca. 2.2 g/cm^3)[52]. Es sublimiert je nach seiner Vorgeschichte bis zu 30 °C tiefer als der intakt-kristalline violette Phosphor (Sblp. 620 °C), der aus ersterem durch langes Erhitzen auf 550 °C entsteht (s. oben)[56].

Nach neueren Erkenntnissen (Röntgen-, Neutronenbeugungsexperimente, ab-initio Berechnungen) baut sich roter Phosphor ähnlich wie violetter oder faseriger aus Phosphoratom-Röhren auf, unter denen offensichtlich Stränge aus P_2-verbrückten P_{10}-Käfigen einen Bestandteil bilden (vgl. Fig. 179a auf S. 754). Der Grund für den amorphen Zustand des aus P_n-Röhren bestehenden roten Phosphors rührt offensichtlich daher, dass sich die unterschiedlich gebauten P_n-Stränge nicht in energiegünstiger Weise packen lassen.

Flüssiger und gasförmiger Phosphor. Die aus festem *weißem Phosphor* bei 44.25 °C/1 bar erhältliche *Flüssigkeit* bzw. der bei 280.5 °C entstehende *Dampf* besteht – wie erwähnt – aus P_4-Molekülen, die hinsichtlich des Übergangs in thermodynamisch stabileren polymeren Phosphor *metastabil* (Schmelze) bzw. *instabil* sind (Gas). Der oberhalb 550 °C/1 bar thermodynamisch stabile *violette Phosphor* schmilzt andererseits

[56] Die Umwandlung des weißen in roten Phosphor wird durch Halogene beschleunigt. Besonders wirksam ist hierbei das Iod, weniger das Brom, während die Wirkung des Chlors nur sehr gering ausgeprägt ist. Man kann das Halogen auch in Form von Phosphorverbindungen, z. B. als P_2I_4 oder PBr_3 zugeben. Das Halogen wird unter Bildung eines **Mischpolymerisats** in das amorphe Netzwerk des entstehenden roten Phosphors eingebaut, indem einzelne Valenzen des Phosphors nicht durch andere Phosphoratome, sondern durch Halogen abgesättigt werden. Kocht man weißen Phosphor z. B. in PBr_3, so entsteht ein hellrotes Produkt („*Schenck'scher Phosphor*"), der je nach den Darstellungsbedingungen 10–30 Atom-% Brom enthält. Dieses Brom läßt sich durch Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxidgruppen austauschen. Dagegen lässt sich mit Kohlenstoffdisulfid kein PBr_3 extrahieren. Wird weißer Phosphor unter Wasser aufbewahrt, so verwandelt er sich unter dem Einfluss des Lichtes oberflächlich langsam in weiße, gelbe, orangefarbene und rote Produkte. Sie enthalten bis 12 % Wasser. Auch hier handelt es sich um ein Mischpolymerisat, und zwar mit den Elementen des Wassers.

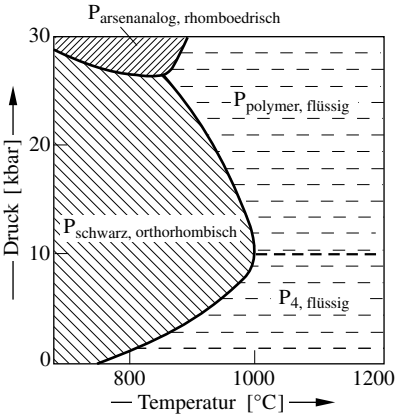


Fig. 177 Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Phosphors. $P_{schwarz}$ (orthorhombisch) verwandelt sich in $P_{violett}$ bei 550 °C/1 bar, $P_{violett}$ in P_4 (fl) bei 620 °C/49 bar bzw. in P_4(g) bei 620 °C/1 bar.

bei 620 °C/45 bar bzw. sublimiert bei 620 °C/1 bar unter Bildung von nunmehr thermodynamisch stabilem flüssigem bzw. gasförmigem P_4. Oberhalb von 800 °C zerfallen die P_4-Moleküle in der Gasphase mehr und mehr in **P_2-Moleküle** (Dissoziationsgrad bei 800/1200/2000 °C = 1/> 50/fast 100 %). Der PP-Abstand beträgt in den :N≡N:-analogen Molekülen :P≡P: 1.893 Å (ber. für die Dreifachbindung 1.90 Å). Bei weiterer Erwärmung auf über 2000 °C dissoziieren die P_2-Moleküle zunehmend in **P-Atome** (Dissoziationsenergien: 279.6 kJ + P_4 (g) → 2P_2; 489.5 kJ + P_2 (g) → 2P; zum Vergleich: N_4 → 2N_2 + 766 kJ; 995.3 kJ + N_2 → 2N). Schreckt man den P_2-Dampf auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab, so erhält man ein braunes Kondensat („*brauner Phosphor*“), der wohl u. a. P_2-Moleküle enthält.

Der Schmelzpunkt des bei höheren Drücken und oberhalb 550 °C thermostabilen Phosphors wächst gemäß Fig. 177, die einen Ausschnitt aus dem **Zustandsdiagramm des Phosphors** wiedergibt, mit zunehmendem Druck – typischerweise – an, um dann – atypischerweise – ab ca. 1000 °C bei weiterer Druckerhöhung wieder abzusinken. Letzterer Sachverhalt ist immer dann gegeben, wenn der Schmelzvorgang mit einer Volumenverminderung verbunden ist. Tatsächlich sprechen Röntgenbeugungsexperimente für die Existenz zweier flüssiger Phasen, und zwar einer weniger dichten aus Molekülen P_4 des weißen Phosphors bestehenden Flüssigkeit bei weniger hohen Drücken und einer dichteren, aus Molekülen P_n des roten Phosphors (s. oben) bestehenden dichteren Flüssigkeitsphase bei höheren Drücken. Beide flüssige Zustände gehen bei ca. 10 000 bar (vgl. gestrichelte Linie in Fig. 177) reversibel und schnell ineinander über (die Polymerisation von P_4 bzw. Depolymerisation von P_n breitet sich durch die Flüssigkeit wie eine Kettenreaktion aus; das Phänomen eines abrupten Strukturwechsels einer Flüssigkeit wurde erstmals im Jahre 2000 im Zusammenhang mit Studien am Phosphor durch ein japanisches Forscherteam entdeckt).

2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung[51]

Thermisches Verhalten. Vgl. hierzu das in vorstehendem Unterkapitel Besprochene.

Redox-Verhalten. Weißer Phosphor ist chemisch äußerst reaktionsfähig. In feinverteiltem Zustand (wie man ihn etwa erhält, wenn man eine Lösung von weißem Phosphor in Kohlenstoffdisulfid auf einem Filtrierpapier-Bogen verdunsten lässt) entzündet er sich an der Luft von selbst schon bei *Raumtemperatur*, in kompakter Form wenig oberhalb von 50 °C, wobei er mit gelblich-weißer, hell-leuchtender Flamme und intensiver Wärmeentwicklung zu Phosphorpentaoxid $P_2O_5 = \frac{1}{2}P_4O_{10}$ verbrennt:

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10} + 2986\ \text{kJ}\ .$$

Wegen dieser leichten Entzündbarkeit darf man den weißen Phosphor nur unter Wasser schneiden, zumal brennender Phosphor auf der Haut tiefgehende, gefährliche Brandwunden erzeugt. Die Affinität von Phosphor zu Sauerstoff ist so groß, dass geschmolzener weißer Phosphor sogar unter Wasser brennt, wenn man durch ein Rohr Sauerstoffgas hinzuleitet. An feuchter Luft oxidiert sich weißer Phosphor vorwiegend zu Säuren der Oxidationsstufe P_2O_3 (Phosphonsäure H_3PO_3), P_2O_4 (Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$) und P_2O_5 (Phosphorsäure H_3PO_4). Auch das bläuliche Leuchten des weißen Phos-

phors im Dunkeln (**„Chemolumineszenz“**)[57] beruht auf einer Oxidation, indem die vom Phosphor spurenweise abgegebenen Dämpfe durch den Luftsauerstoff zunächst zu Phosphortrioxid P_2O_3 und dann unter Abgabe von Licht – statt wie gewöhnlich von Wärme – zu Phosphorpentaoxid P_2O_5 oxidiert werden. Das Leuchten wird durch manche Stoffe – z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Chlor, Ammoniak – geschwächt oder unterdrückt; auch in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck bleibt das Leuchten aus, während es bei Druckverminderung ($p_{O_2} < 600$ mbar bei 15 °C) wieder auftritt[58].

Wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff wirkt der weiße Phosphor als kräftiges Reduktionsmittel: Schwefelsäure wird durch Erwärmen mit Phosphor zu Schwefeldioxid, Salpetersäure zu Stickstoffoxiden reduziert; aus Salzlösungen leicht reduzierbarer (edler) Metalle (z. B. Gold, Silber, Kupfer, Blei) werden in der Wärme die Metalle als solche oder als Phosphide (z. B. Cu_3P) ausgeschieden. Auch mit Halogenen und mit Schwefel reagiert weißer Phosphor lebhaft, ebenso mit vielen Metallen (z. B. Fe, Co, Ni, Cu, Pt; mit Ausnahme der Edelgase, Sb, Bi, Te) bildet Phosphor mit allen Elementen binäre Verbindungen). In warmer Natron- oder Kalilauge disproportioniert er – analog dem Chlor (S. 466) – unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Phosphinat; darüber hinaus oxidiert er sich – analog dem Silicium (S. 922) – unter Bildung von Phosphonat (Reduktion des Wassers zu Wasserstoff):

$$\overset{0}{P_4} + 3\,OH^- + 3\,H_2O \rightarrow \overset{-3}{PH_3} + 3\,H_2\overset{+1}{P}O_2^- \quad \text{bzw.} \quad \overset{0}{P_4} + 8\,OH^- + 4\,H_2O \rightarrow 4\,\overset{+3}{H}PO_3^{2-} + 6\,H_2.$$

Aufgrund der vergleichsweise hohen Tendenz von Phosphor zum Übergang in die Stufe des Phosphats ($\frac{1}{4}P_4 + 4\,H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5\,H^+ + 5\ominus$; $\varepsilon_0 = -0.412$ V; vgl. Potentialdiagramm, S. 792), d. h. der vergleichsweise kleinen Oxidationswirkung von Phosphat, sind für den **Kreislauf des Phosphors** in der Natur – anders als für die Kreisläufe der Periodennachbarn C, N, O, S (s. dort) – keine Redoxprozesse maßgebend (Näheres S. 808).

Der violette Phosphor ist viel weniger reaktionsfähig als der weiße Phosphor. So entzündet er sich z. B. erst oberhalb von 400 °C, ist nicht giftig, leuchtet nicht an der Luft, schlägt keine Metalle aus Metallsalzlösungen nieder, reagiert mit Halogenen und Schwefel erst bei höherer Temperatur als der weiße Phosphor und verhält sich bei 20 °C weitgehend indifferent gegenüber Alkalilauge. Der schwarze Phosphor ist in seinem chemischen Verhalten dem violetten sehr nahe verwandt. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Oxidationsmitteln ist ungefähr die gleiche. Merkwürdigerweise oxidiert er sich an feuchter Luft etwas schneller und überzieht sich dabei mit einer farblosen, viskosen, aus Säuren des Phosphors bestehenden Flüssigkeitshaut. Der Zutritt des Sauerstoffs ist dadurch gehemmt, sodass sich schwarzer Phosphor nur schwierig entzünden lässt. Der rote Phosphor steht in seiner Reaktionsfähigkeit zwischen dem weißen und dem violetten Phosphor. So explodiert er im Gemisch mit starken Oxidationsmitteln (z. B. Kaliumchlorat) bereits beim Verreiben, was schon oft zu schweren Verletzungen geführt hat. Noch weniger stabil ist das – z. B. durch Kochen von weißem Phosphor in Phosphortribromid hergestellte Mischpolymerisat[56]; es entzündet sich bereits bei 300 °C, oxidiert sich merklich schon bei Zimmertemperatur an feuchter Luft, leuchtet in ozonhaltiger Luft, wird in Alkalilauge gelöst und schlägt aus Kupfersulfatlösung Kupfer (neben Kupferphosphid) nieder.

Säure-Base-Reaktionen. Bezüglich Lewis-saurer Metallfragmente L_nM (L = geeigneter Ligand) weist **Tetraphosphor** P_4 Lewis-basische Eigenschaften auf und addiert sich an diese „*end-on*“ (terminal, η^1) oder „*side-on*“ (kantenverbrückend, η^2) unter Bildung von **Phosphor-Komplexen**[59] (Fig. 178a–d). Die über-

[57] lumen (lat.) = Licht. Von der Chemolumineszenz ist zu unterscheiden die „*Thermolumineszenz*“ – von thermos (griech.) = heiß –, die allen Stoffen bei hoher Temperatur zukommt, die „*Elektrolumineszenz*“ (das Leuchten elektrischer Gasentladungen), die „*Tribolumineszenz*“ (das Leuchten unter Druckeinwirkung) und die „*Bioluminszenz*“ (das Leuchten von Organismen wie Leuchtkäfern, Glühwürmchen, Leuchtbakterien). Bei den durch Bestrahlung angeregten Lumineszenzerscheinungen („*Photolumineszenz*“) unterscheidet man zwischen „*Phosphoreszenz*“ (länger anhaltend) und „*Fluoreszenz*“ (rasch abklingend). Vgl. S. 376.

[58] Wegen der hohen Giftigkeit von P_4 ist der **Nachweis von weißem Phosphor** in der gerichtlichen Chemie von Bedeutung. Er erfolgt nach der **„Probe von Mitscherlich“** zweckmäßig so, dass man den Mageninhalt in einem mit einem Liebig-Kühler versehenen Kolben mit Wasser erhitzt. Eventuell vorhandener weißer Phosphor verflüchtigt sich dann mit dem Wasserdampf und kommt im Kühlerrohr an der Stelle, an der sich der Wasserdampf kondensiert, mit der am anderen Ende des Kühlerrohres eindringenden Luft in Berührung. Im Dunkeln beobachtet man daher an dieser Stelle einen leuchtenden Ring.

[59] **Literatur.** O. J. Scherer: „*Komplexe mit substituentenfreien acyclischen und cyclischen Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutliganden*“, Angew. Chem. **102** (1990) 1137–1155; Int. Ed. **29** (1990) 1104; „*P_n und As_n Ligands: A Novel Chapter in the Chemistry of Phosphorus and Arsenic*“, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 751–762; „*Nackte Phosphorliganden*“, Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 374–381; M. Scheer: „*Metal element triple bonds of the heavier group 15 elements*“ Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 271–286.

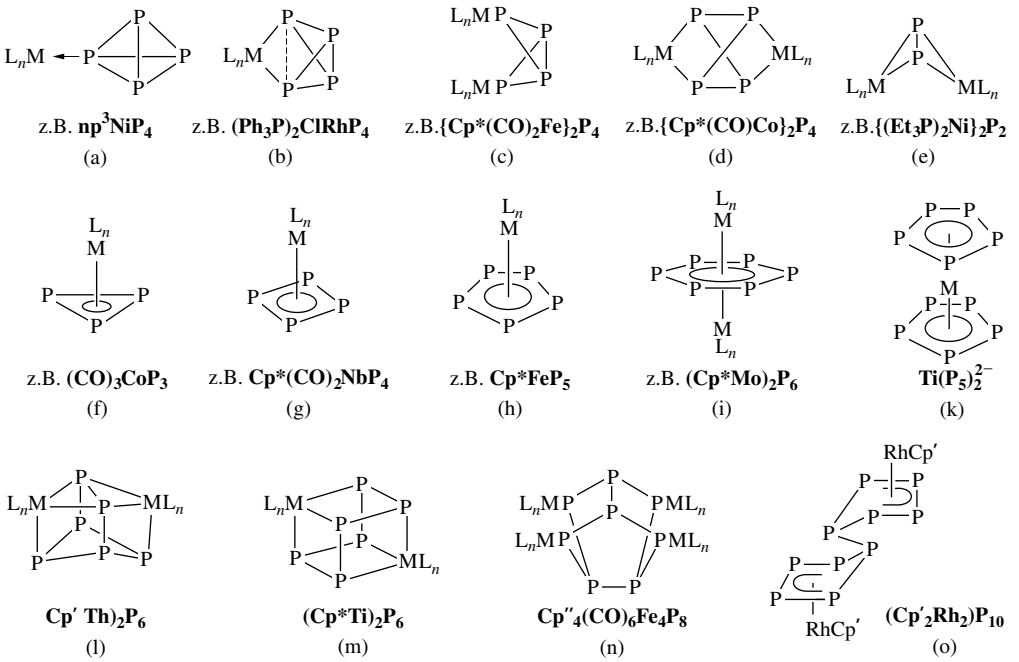


Fig. 178 Phosphorkomplexe ($np^3 = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$; $Cp = C_5H_5$; $Cp^* = C_5Me_5$; $Cp' = C_5H_3tBu_2$; $Cp'' = C_5H_4Me$).

brückte PP-Kante des Komplexes $(Ph_3P)_2ClRhP_4$ (Fig. 178b) weist hierbei einen PP-Abstand von 2.46 Å auf, der für eine schwache PP-Bindungsbeziehung spricht (PP-Abstände in P_4 = 2.21 Å). Im Komplex $Ag(P_4)_2^+$, in welchem Ag^+ durch η^2-Koordination zweier P_4-Moleküle planar von P-Atomen umgeben ist, deutet der Abstand der mit Ag^+-verknüpften P-Atome von 2.329 Å auf stärkere PP-Bindungsbeziehungen. Entsprechendes gilt für das – im Massenspektrometer erzeug- und nachweisbare – Kation HP_4^+, in welchem nach Berechnungen eine HP_2-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung vorliegt. In $Cp^*(CO)CoP_4$ beträgt der betreffende PP-Abstand andererseits 2.61 Å, sodass hier die koordinierten P-Atome – wie übrigens auch in den Komplexen vom Typ der Fig 178c, d – nicht mehr chemisch miteinander verknüpft sind. In seiner N_2-analogen Form bildet Diphosphor P_2 Komplexe mit „*doppelt-side-on*“ verknüpften L_nM-Fragmenten (Fig. 178e; die beiden L_n-Gruppen können wie in $\{(CO)_3Co\}_2P_2$ durch eine Metallbindung verknüpft sein; PP-Abstände im Doppelbindungsbereich um 2.05 Å). Darüber hinaus sind „Sandwich-Komplexe“ (vgl. S. 1850) mit cyclisch-planarem P_3, P_4, P_5, P_6 bekannt, in welchen ein oder zwei L_nM-Fragmente in der in Fig. 178f–i wiedergegebenen Weise die Phosphorringe koordinieren (analog P_6 vermögen auch P_3 und P_5 zwei L_nM-Gruppen zu binden, z. B. $\{LNi\}_2P_3^{2+}$ mit $L = MeC(CH_2PPh_2)_3$ und $\{LCr\}_2P_5$ mit L z. B. C_5H_5). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang insbesondere das Dianion $Ti(P_5)_2^{2-}$ (Fig. 178k), in welchem ein Metallatom ausschließlich mit P_5-Ringen verknüpft ist (erstes Verbindungsbeispiel dieses Typs). Schließlich sind „Käfig-Komplexe“ u. a. mit P_6-, P_8- und P_{10}-Gruppen als Clusterbestandteil bekannt (vgl. Fig. 178l–o; zu diesem Verbindungstyp können auch die Komplexe der Fig. 178b–e gezählt werden.

Die Bindungsverhältnisse der P_n-Liganden weisen bemerkenswerte Parallelen zu den Strukturen der P_n-Gerüste in Phosphiden M_mP_n und Phosphanen P_nR_m auf (S. 755, 758). Die Verbindungen lassen sich demgemäß auch als Komplexe aus Metallfragmenten L_nM und Phosphid-Anionen P_n^{m-} beschreiben: P_4^{2-} (Fig. 178b, c), P_4^{4-} (d), P_2^{2-} (e), P_3^{3-} (f), P_4^{2-} (g), P_5^- (h, k), P_6 (i), P_6^{4-} (l), P_6^{6-} (m), P_8^{4-} (n), P_{10} (o). Demgemäß kann man etwa P_5-Sandwichverbindungen aus Komplexen L_nMHal und dem Phosphid P_5^- synthetisieren (vgl. S. 774; Analoges gilt für andere isolierbare Polyphosphide, vgl. S. 755). Mit dem Monophosphid P^{3-} lassen sich ähnlich wie mit Nitrid N^{3-} (vgl. S. 668) Komplexe mit *terminaler Phosphorkoordination* (η^1; z. B. $(RO)_3W{\equiv}P$, $(PhtBuN)_3Mo{\equiv}P$) sowie mit *verbrückender* Koordination ($\mu_{2,3,4,>4}$) gewinnen (z. B. μ_2: $[Cp^*(CO)_2Mn{=}P{=}Mn(CO)_2Cp^*]^+$ mit linearem P; μ_3: $\{(CO)_5Cr\}_2\{(CO)_5Mn\}P$ mit planarem P; μ_6: $\{(CO)_3Os\}_6P$ mit trigonal-prismatischem P; μ_8: $\{(CO)_{21}Ru_9\}P$ mit antikubischem P).

Verwendung. Mehr als 90% des erzeugten elementaren Phosphors (Weltjahresproduktion Megatonnenmaßstab) werden zu *Phosphorpentaoxid* P_2O_5 verbrannt, das seinerseits zur Herstellung von *Phosphorsäure*

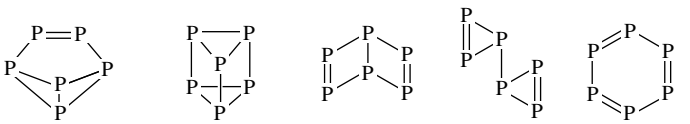
H_3PO_4 bzw. *Pentanatriumtriphosphat* $Na_5P_3O_{10}$ (für Waschmittel) sowie Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Calciumphosphaten für *Düngemittel* verwendet wird. Darüber hinaus wird Phosphor in bescheidenem Umfange zur *Produktion* von Phosphorchloriden (PCl_3, PCl_5, $POCl_3$), Phosphorsulfiden (P_4S_{10}) sowie phosphororganischen Verbindungen und phosphorhaltigen Legierungen eingesetzt. Schließlich findet Phosphor in der *Zündholzfabrikation* Verwendung[60].

2.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Phosphor. Phosphide[51, 61]

Phosphor-Allotrope

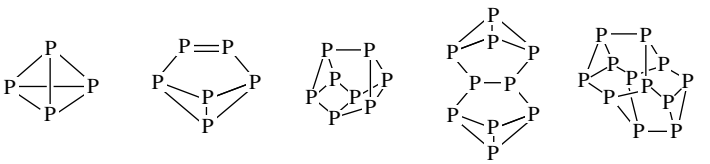
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, weitere *nieder-* und *hochmolekulare* Phosphor-Allotrope neben den auf S. 746 abgehandelten Modifikationen (weißer, schwarzer, violetter, faseriger, roter, arsenanaloger, metallischer Phosphor) experimentell zu gewinnen bzw. theoretisch vorherzusagen. Auf sie sei nachfolgend eingegangen.

Niedermolekulare Allotrope P_n, in welchen alle P-Atome dreibindig sind, d. h. in welchen P-Atome drei einfach- bzw. einen einfach- und einen doppelt-gebundenen P-Nachbarn besitzen, weisen eine gerade Anzahl *n* von P-Atomen auf. Berücksichtigt man nur diesen Sachverhalt, so ergeben sich immer mehrere Isomere für Allotrope gleicher P-Atomzahl, z. B. für P_6 – geordnet nach abnehmender *thermodynamischer Stabilität* – die Phosphor-Allotrope (a)–(e):



(a) **P_6** (b) **P_6** (c) **P_6** (d) **P_6** (e) **P_6**

Die Stabilitätsreihenfolge lässt sich bei Berücksichtigung der Regeln erklären, dass niedermolekulare P_n-Moleküle (*n* bis ca. 12) *Käfigstrukturen* mit möglichst vielen anellierten P_5- und möglichst wenigen P_4-Ringen anstreben (günstig: (a); ungünstig: (b), (c); *Ringstabilitätsreihenfolge*: $P_5 > P_3$, $P_6 \gg P_4$, vgl. S. 770 sowie S_n-Ringe auf S. 553). Hierbei sind Strukturen mit *Einfachbindungen* energetisch günstiger als solche mit Doppelbindungen (günstig: (b); ungünstig: (e) > (d), (c) > (a)). Doch ist auch das *P_6-Benzvalen* (a) um über 50 kJ/mol P_4 energiereicher als das *P_4-Tetrahedran*. Nachfolgend sind die energetisch günstigsten Strukturen der P_n-Isomeren mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ wiedergegeben. Ersichtlicherweise nimmt deren relative, auf P_4 bezogene Stabilität zunächst bis P_6 ab, dann in Richtung P_8, P_{10}, P_{12}, d. h. in Richtung polymeren Phosphors zu (P_∞ ist ca. 65 kJ/mol P_4 energieärmer als P_4).

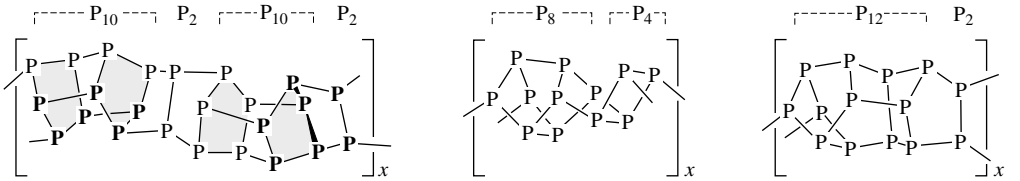


P_4 (≡ 0 kJ/mol) **P_6** (ca.+50) **P_8** (ca.+20) **P_{10}** (ca.–10) **P_{12}** (ca.–30)

---

[60] Die ersten **Phosphorzündhölzer** wurden 1845 in den Handel gebracht. Sie enthielten im Kopf noch *weißen* Phosphor im Gemisch mit sauerstoffabgebenden Mitteln (z. B. Salpeter, Mennige) und brennbaren Bindemitteln (wie Leim, Dextrin, Gummi arabicum) und waren an jeder Reibfläche zündbar. Wegen ihrer Giftigkeit und allzu leichten Entzündbarkeit wurden sie 1903 wieder verboten. An ihre Stelle traten die schon seit dem Jahre 1848 durch Rudolph Christian Boettger (1806–1881) bekannten *Sicherheitszündhölzer*. Diese bedienen sich des ungiftigen und weniger leicht entzündlichen *roten* Phosphors. Und zwar befindet sich der Phosphor nicht im Streichholzkopf, sondern – im Gemisch mit Glaspulver – in der an den beiden Seiten der Zündholzschachtel angebrachten Reibfläche. Der Kopf des Zündholzes besteht aus Antimonsulfid oder Schwefel (als brennbarer Substanz), Kaliumchlorat (als sauerstoffabgebendem Mittel) und Bindemitteln. Beim Anstreichen des Zündholzes an der Reibefläche wird etwas Phosphor losgerieben, der dann bei der erhöhten Temperatur mit dem Chlorat Feuer fängt und so den brennbaren Zündholzkopf zur Entzündung bringt. Zur besseren Übertragung der Flamme werden die Hölzer mit etwas Paraffin und zum Schutze gegen Weiterglühen nach dem Erlöschen mit Ammoniumphosphat oder Natriumsilicat getränkt.

[61] **Literatur.** S. Böcker, M. Häser: „*Covalent Structures of Phosphorus: A Comprehensive Theoretical Study*", Z. Anorg. Allg. Chemie **621** (1995) 258–286; O. J. Scherer: „*Kleine neutrale P_n-Moleküle*", Angew. Chem. **112** (2000) 1069–1071; Int. Ed. **39** (2000) 1029; I. Krossing: „*Homoatomic Cages and Clusters of the Heavier Group 15 Elements. Neutral Species and Cations*" in M. Driess, H. Nöth: „Molecular Clusters of the Main Group Elements", Wiley-VCH, 2004, S. 209–229; H. G. v. Schnering, W. Hönle: „*Bridging Chasms with Polyphosphides*", Chem. Rev. **88** (1988) 342–273.



(a) **$(CuI)_3P_{12}$** (b) **$(CuI)_8P_{12}$** (c) **$(CuI)_2P_{14}$**

Fig. 179 Struktur der Röhren aus P-Atomen in $(CuI)_3P_{12}$, $(CuI)_8P_{12}$ und $(CuI)_2P_{14}$.

Dass trotzdem P_4 über schmelzendem oder sublimierendem $P_{violett}$ bei 620 °C die stabile Phase darstellt (S. 746), erklärt sich damit, dass nicht die wiedergegebenen, sondern nur die freien Stabilitätsenergien (-enthalpien) Aussagen über Reaktionsgleichgewichte ermöglichen (S. 49), wobei in den vorliegenden Fällen der Gewinn an Bewegungsfreiheit (Entropie) beim Übergang von P_x in P_4 die Gleichgewichte $^1/_x P_x \leftrightarrows \frac{1}{4} P_4$ zugunsten von P_4 verschiebt (z. B. läge nach thermodynamischen Berechnungen selbst für P_{12} das Gleichgewicht bei 44 °C (Smp. von P_4) praktisch vollständig auf der P_4-Seite).

Für die Isolierbarkeit eines niedermolekularen P-Allotrops spielt naturgemäß die thermodynamische Stabilität eine weit geringere Rolle als die *kinetische Stabilität*. So ist P_4 hinsichtlich seines thermodynamisch begünstigten Übergangs in P_∞ schon deshalb erstaunlich *metastabil*, weil erst die Vereinigung von 3 Molekülen P_4 einen Phophorcluster liefert, der stabiler als P_4 ist.

Nun konnte mit **P_6-Benzvalen** (a), das wegen seiner PP-Doppelbindung wohl sehr dimerisierungslabil ist, erstmals die kurzzeitige Existenz eines *zweiten niedermolekularen Phosphor-Allotrops* durch Neutralfragment-Reionisations-Technik (S. 68) im Massenspektrometer nachgewiesen werden (P. Jutzi, 1999) und zwar liefert die chemische Ionisation (He oder Xe) von $Cp^*_2P_6$ ($Cp^* = C_5Me_5$), in welchem das P_6-Gerüst vorgebildet vorliegt (S. 773), neben dem Molekülion $Cp^*_2P_6^+$ die Kationen $Cp^*P_6^+$ und Cp^+ im Verhältnis 1.5 : 1 als dominierende Fragmente, wobei das ebenfalls gebildete Neutralteilchen P_6^+ in einem zweiten Ionisationsschritt in P_6^+ übergeführt und dadurch nachweisbar wurde. Sicherlich ist **P_8-Cunean** (vgl. obige Formel) kinetisch stabiler als P_6-Benzvalen, sodass seine Synthese wohl in naher Zukunft gelingen wird. Gelungen ist die Isolierung von **Diphospin :P≡P:** in einer auf Raumtemperatur ohne P_2-Zersetzung erwärmbaren Adamantan-Tieftemperaturmatrix (A. Kornath, 2002).

Hochmolekulare Allotrope P_x sind energieärmer als niedermolekulare, wobei eine *kettenförmige* Verknüpfung von P_n-Käfigen zu Röhren energetisch besonders stabil ist (die Röhren können wie im *violetten Phosphor* miteinander verbunden sein; eine *schichtförmige* Verknüpfung von P_n-Käfigen ist energetisch weniger vorteilhaft, eine solche von Bändern aus anellierten P_6-Ringen – vgl. *schwarzer Phosphor* – möglich). Nach ab-initio Berechnungen sind Stränge aus über P_2-Einheiten verknüpten P_8-, P_9-, P_{10}-Käfigen energetisch besonders vorteilhaft (ca. 60 kJ/mol P_4 energieärmer als P_4). Röhrenförmige Allotrope ließen sich als Gäste in Kupfer(I)-iodid (Wirt) durch Erhitzen von CuI oder Cu/I_2 in *rotem Phosphor* auf 300–500 °C synthetisieren. Unter ihnen enthält gemäß Fig. 179 $(CuI)_3P_{12}$ Röhren aus P_2-verknüpften P_{10}-Käfigen, $(CuI)_8P_{12}$ Röhren aus P_4-verknüpften P_8-Cunean-Käfigen und $(CuI)_2P_{14}$ Röhren aus P_2-verknüpften P_{12}-Käfigen. Die P_{10}-Käfige setzen sich im Sinne der Fig. 179a aus zwei, durch drei Bindungen miteinander verknüpften P_5-Ringen in Twistform (grau unterlegt) zusammen. Ihre Verknüpfung über P_2-Gruppen führt hierbei zu einer Verdrillung des fast linearen Strangs $\cdots P_2P_{10}P_2P_{10}P_2P_{10}\cdots\cdots$, welcher nur aus miteinander kondensierten P_5- und P_6-Ringen aufgebaut ist (bzgl. eines P_6-Rings vgl. Fig. 179a, linke Seite, fett ausgeführte P-Atome). Alternativ läßt sich der $[P_{12}]_x$-Strang in $(CuI)_3P_{12}$ auch durch Anellierung von P_7-Norbornanfragmenten über zwei gemeinsame P-Atome zu P_{12}-Einheiten beschreiben, welche beidseitig mit P_{12}-Einheiten über jeweils drei P—P-Bindungen zur Kette $[P_{12}]_x$ verknüpft vorliegen.

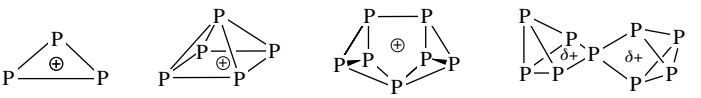
Durch Behandeln von $(CuI)_3P_{12}$ und $(CuI)_8P_{12}$ mit einer wässerigen KCN-Lösung (1-molar) konnte CuI aus beiden Verbindungen herausgelöst und zwei neue molekulare Allotrope des Phosphors als wasserunlösliche Feststoffe (*dunkelrotbrauner Phosphor*) freigelegt werden, deren Eigenschaften deutlich von jenen des *roten Phosphors* abweichen (A. Pfitzner, 2004).

Phosphor-Kationen

Feste Phase. Bisher ließen sich *keine Salze mit Phosphor-Kationen* P_n^{m+} isolieren (Entsprechendes gilt für Salze mit As-, aber nicht mit N-, Sb- sowie Bi- bzw. mit Chalkogen- sowie Halogen-Kationen (Ausnahme F; s. dort)). Die Ursache ist in der *hohen Reduktionskraft* niedrigwertigen Phosphors und der *ausgeprägten Elektrophilie* kationischen Phosphors zu suchen. So entstehen bei der Oxidation von P_4 mit $S_2O_6F_2$ in Fluorsulfonsäure anstelle von Salzen mit Phosphorkationen solche mit Schwefelkationen (S. 554) als Folge der *Reduktion des Schwefels* in $S_2O_6F_2$ mit P_4. Selbst das hypothetische Salz $P_5^+Sb_2F_{11}^-$ mit dem

sehr reduktionsstabilen Anion $Sb_2F_{14}^-$ würde – wie sich abschätzen lässt – gemäß $P_5^+Sb_2F_{11}^-$ (f) → PF_3 (g) + SbF_3 (f) + SbF_5 (fl) + P_4 (f) + ca. 200 kJ unter Reduktion von Sb(V) zu Sb(III) exotherm zerfallen (die entsprechende Zersetzung von $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ ist demgegenüber trotz der Bildung von $2N_2$ ein endothermer Prozess: ΔH_r ca. + 100 kJ/mol). Auch würde P_5^+ als starke *Lewis-Säure* das besonders reduktionsstabile Anion $AlCl_4^-$ im hypothetischen Salz $P_5^+AlCl_4^-$ dehalogenidieren, wobei gebildetes P_5Cl anschließend in P_4 und PCl_3 zerfiele. Nur mit Gegenionen sehr niedriger Oxidationsstufe sowie extrem kleiner Lewis-Baszität ($(RO)_3AlFAl(OR)_3^-$ mit R = $(CCF_3)_3$?) sollten hiernach Salze mit Phosphorkationen zugänglich sein.

Gasphase. Die Ionisierung des durch Laserbestrahlung über *rotem* Phosphor erzeugten Phosphordampfes oder die chemische Ionisation von P_{rot} z. B. durch He-Ionen jeweils im Massenspektrometer liefert Hinweise auf die Existenz von Kationen P_n^+ (*n* bis 91). Hierbei erscheinen jeweils größere Massenpeaks für die Kationen mit einer ungeraden P-Atomzahl, was – in Übereinstimmug mit ab-initio Berechnungen – auf eine schwerere (leichtere) Isolierbarkeit der stabileren (instabileren) P_n-Spezies mit einer geraden (ungeraden) P-Atomzahl deutet. Als Beispiele sind nachfolgend die – berechneten – Strukturen einiger „ungeradzahliger" Phosphorkationen (positive Ladung jeweils delokalisiert) wiedergegeben: trigonal-planares P_3^+ (D_{3h}-Symmetrie; 2π-Aromat mit kurzen PP-Abständen von 2.14 Å), quadratisch-pyramidales P_5^+ (C_{4v}-Symmetrie; vgl. V-förmigen Bau von N_5^+, S. 657), überkappt-trigonal-prismatisches P_7^+ (C_{2v}-Symmetrie), röhrenförmiges P_9^+ (D_{2d}-Symmetrie; formal ein $P(P_4)_2^+$-Komplex, vgl. $Ag(P_4)_2^+$, S. 752). Im Sinne der Wade-Mingos-Regeln ist P_5^+ als *nido*-, P_7^+ als *arachno*-Cluster zu klassifizieren (vgl. S. 1059).



P_3^+ P_5^+ P_7^+ P_9^+

Phosphor-Anionen. Phosphide

Von Phosphor existieren viele, als Zintl-Phasen (S. 925) aufzufassende **salzartige Phosphide** M_mP_n (M z. B. Alkalimetall, Erdalkalimetall, Lanthanoid), in welchen – extrem formuliert – Phosphoranionen P_n^{m-} vorliegen. Darstellung. Sie lassen sich aus *weißem* bzw. *rotem Phosphor* durch Reduktion mit den betreffenden *Metallen* M oder aus einfachen *Metallphosphiden* durch *Oxidation* z. B. mit Halogenen bei normalen oder erhöhten Temperaturen sowie in Ab- oder Anwesenheit von Solvenzien wie Ammoniak (fl), Tetrahydrofuran, Monoglyme, Dimethylformamid gewinnen und weisen u. a. folgende Zusammensetzung auf: $P_n^{(n+2)-}$ ($n = 1–8, \infty$), P_4^{2-}, P_5^-, P_6^{4-}, P_7^{3-}, P_{11}^{3-}, P_{14}^{4-}, P_{16}^{2-}, P_{19}^{3-}, P_{21}^{3-}, P_{22}^{4-}, P_{26}^{4-}, $[P_5^-]_\infty$, $[P_6^{4-}]_\infty$, $[P_7^-]_\infty$, $[P_{15}^-]_\infty$. Die Anionen lassen sich u. a. zur Synthese von Komplexen mit Oligophosphid-Liganden nutzen (z. B. Bildung von $\{Cp_2(CO)_2Fe\}_3P_7$. $\{(Bu_3P)_2Ni\}_4P_{14}$ aus $Cp(CO)_2FeBr$ oder $(Bu_3P)_2NiCl_2$ und Li_3P; Cp = C_5H_5, Bu = C_4H_9).

Beispielsweise kennt man *Alkaliphosphide* folgender Stöchiometrien:

Li_3P	LiP	–	–	Li_3P_7	–	LiP_5	LiP_7	–	–	LiP_{15}
Na_3P	NaP	–	–	Na_3P_7	Na_3P_{11}	–	NaP_7	–	–	NaP_{15}
K_3P	KP	–	K_4P_6	K_3P_7	K_3P_{11}	–	–	$KP_{10.3}$	–	KP_{15}
–	–	–	Rb_4P_6	Rb_3P_7	Rb_3P_{11}	–	RbP_7	$RbP_{10.3}$	RbP_{11}	RbP_{15}
–	–	Cs_2P_4	Cs_4P_6	Cs_3P_7	Cs_3P_{11}	–	CsP_7	–	CsP_{11}	CsP_{15}

Die in prächtigen Kristallen (Nadeln, Tafeln, Prismen) erhältlichen Produkte sind *schwarz* (z. B. M_3^IP, M^IP, $M_4^IP_6$), *gelb* (z. B. $M_3^IP_7$, $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$), *orangefarben* ($M_3^IP_{11}$, $M_3^IP_{21}$) oder *rot* bis *dunkel*- oder *braunrot* (z. B. LiP_5, M^IP_7, $M_2^IP_{16}$, $M^IP_{10.3}$, M^IP_{11}, M^IP_{15}). Die Verbindungen mit *niedermolekularen* Anionen (z. B. M_3^IP, $M_4^IP_6$, $M_3^IP_7$, $M_3^IP_{11}$) hydrolysieren leicht unter Bildung von Phosphorwasserstoffen (s. dort), die Verbindungen mit *hochmolekularen* Anionen sind – mit Ausnahme der hydrolyseempfindlichen Phosphide M^IP-hydrolysestabil. Einige Phosphide lösen sich in fl. NH_3 oder $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

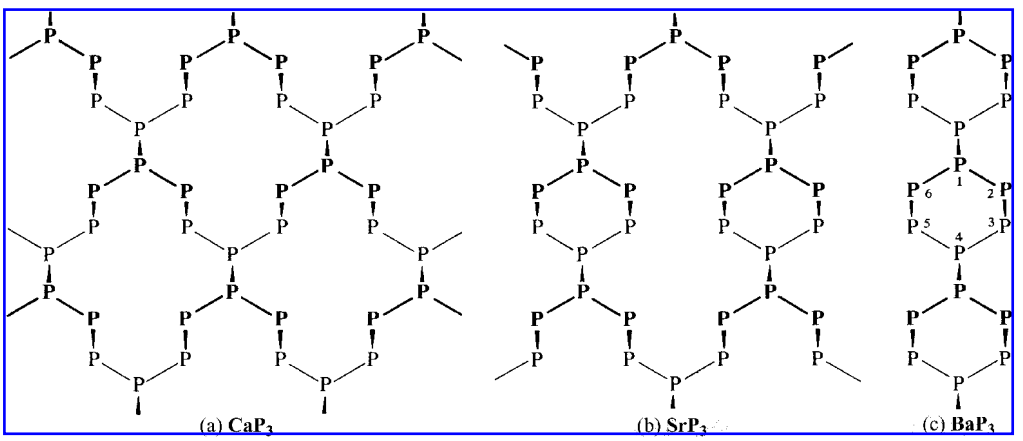
Strukturen. Die Metallphosphide enthalten *isolierte* Phosphor-Ionen P^{3-} oder anionisch geladene *Ketten, Ringe, Käfige, Röhren* bzw. *Schichten* aus Phosphoratomen. So haben etwa die Phosphid-Ionen P_2^{4-}, P_3^{5-}, P_4^{6-}, P_5^{7-} … (allgemeine Formel: $P_n^{(n+2)-}$) einen (linearen oder auch verzweigten) kettenförmigen Bau. Sie leiten sich formal vom dreifach geladenen Monophosphid $:\ddot{P}:^{3-}$ bzw. vom vierfach geladenen Diphosphid $:\ddot{P}—\ddot{P}:^{4-}$ durch Anlagerung einfach geladener Phosphor-Anionen $:\ddot{P}^{1-}$ (isoelektronisch mit S) an freie Phosphidelektronenpaare ab:

$[:\ddot{P}:]^{3-}$ $[:\ddot{P}—\ddot{P}:]^{4-}$ $[:\ddot{P}—\ddot{P}—\ddot{P}:]^{5-}$ $[:\ddot{P}—\ddot{P}—\ddot{P}—\ddot{P}:]^{6-}$ $[(:\ddot{P}—)_3P—P(—\ddot{P}:)_3]^{10-}$

Phosphid (3 –) **Diphosphid (4 –)** **Triphosphid (5 –)** **Tetraphosphid (6 –)** **Octaphosphid (10 –)**

Monophosphid P^{3-} liegt etwa in Alkali- und Erdalkaliphosphiden Li_3P, Na_3P, K_3P, Mg_3P_2, Ca_3P_2, Sr_3P_2, Ba_3P_2, Diphosphid P_2^{4-} in CaP und SrP, Tri- und Pentaphosphid P_3^{5-} und P_5^{7-} in LaP_2, Tetraphosphid P_4^{6-} in CeP_2, verzweigtes Octaphosphid (vgl. Formel) in Ca_5P_8 und Polyphosphid $[P^-]_\infty$ in LiP, NaP und KP vor. Die unverzweigten Phosphid-Ionen P_n^{m-} sind mit Sulfid-Ionen S_m^{2-} gleicher Atomzahl isoelektronisch und wie diese gebaut (gewinkelte Ketten, vgl. S. 556). Zum Beispiel bildet das in LiP, NaP bzw. KP vorliegende Polyphosphid analog Polysulfid eine *schraubenförmige* Atomkette („helicaler“ Bau). Darüber hinaus kennt man – ähnlich wie im Falle der Chalkogene (s. dort) – mit *schwarzblauem* P_3^{4-} (isoelektronisch mit O_3^-, S_3^-) auch ein Phosphid-Radikal (isoliert als K_4P_3; PP-Abstände 2.183 Å, PPP-Winkel 118.1°).

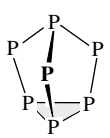
Ein *planarer* gleichseitiger P_4^{2-}-Ring liegt dem Diammoniakat von Cs_2P_4 zugrunde (PP-Abstände 2.15 Å, PPP-Winkel ca. 90°), planare gleichseitige P_6^{4-}-*Ringe* enthalten die Phosphide K_4P_6, Rb_4P_6 und Cs_4P_6. Der relative kurze PP-Abstand von 2.15 Å spricht hier für einen teilweisen Mehrfachbindungscharakter der PP-Ringbindungen (ber. für Einfachbindung: 2.2 Å, für Doppelbindung: 2.0 Å), die gleichlangen PP-Bindungen für eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung über die 4 oder 6 Ringatome. Auch in Bariumphosphid $Ba_2P_6 \triangleq BaP_3$ liegen P_6^{4-}-Sechsringe vor, die aber zum Unterschied von ersteren eine *gewellte* (Sessel-)Konformation aufweisen (Lokalisierung der 4 negativen Ringladungen in 2-, 3-, 5- und 6-Stellung des Ringes) und die in 1- und 4-Stellung zu eindimensional-unendlichen Ketten verknüpft sind (c). In den homologen Phosphiden SrP_3 bzw. CaP_3 (a, b) sind demgegenüber gewellte Phosphorsechsringe mit Phosphorketten bzw. Phosphorketten mit Phosphorketten zu zweidimensional-unendlichen Schichten verbunden.[62]

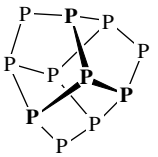


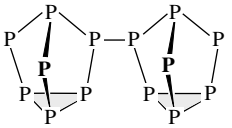
Isolierte P_7^{3-}-Käfige liegen in den Alkalimetallphosphiden $M^I_3P_7$ (M^I = Li bis Cs) sowie Erdalkaliphosphiden Sr_3P_{14} und Ba_3P_{14} vor, isolierte P_{11}^{3-}-Käfige in den Phosphiden $M^I_3P_{11}$ (M^I = Na, Cs, NR_4). Die Struktur von P_7^{3-} (d) leitet sich vom isoelektronischen Tetraphosphortrisulfid P_4S_3 (S. 788) durch Ersatz zweibindiger Schwefelatome durch gleichfalls zweibindige, einfach negativ geladene Anionen P^- ab (zur Valenztautomerie von P_7^{3-} vgl. S. 772), während P_{11}^{3-} (e) aus zwei (basisgeöffneten) PP_3-Tetraedern aufgebaut ist (obere Tetraeder fett ausgeführt), welche durch drei negativ-geladene P-Atome verknüpft sind. Zwei P_7^{3-}- bzw. P_{11}^{3-}-Käfige liegen – über eine PP-Einfachbindung verknüpft – in $[Li(MH_3)_4]_4P_{14}$ (f) bzw. $[EtMe_3N]_4P_{22}$ (g) vor. Weitere Phosphide, die anionische Phosphorkäfige enthalten, sind Li_2P_{16} und Na_2P_{16} (zwei über eine P_2-Gruppe verknüpfte P_7-Käfige; (h)), $M^I_3P_{21}$ und $M^I_4P_{26}$ (M^I = Li, Na, K; zwei über eine oder zwei P_7-Gruppen verknüpfte P_7-Käfige; (i, k)) bzw. $M^I_3P_{19}$ (M^I = Li, Na, K; zwei über eine P_5-Gruppe verknüpfte P_7-Käfige; (l)). Phosphide mit P_8^{4-}-Käfigen (vgl. Ausschnitt aus (n); isoelektronisch mit P_4S_4 bzw. mit P_7^{5-}-Einheiten (vgl. Ausschnitt aus (n)) sind bisher unbekannt.

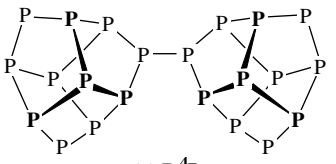
In RbP_7 und CsP_7 sind P_7-Käfige zu eindimensional unendlichen Röhren der Zusammensetzung $[P_7^-]_x$ verknüpft (m). Eine etwas verwickeltere, zu einer helicalen Kettenstruktur führende Verknüpfungsart von P_7-Käfigen (d), in welchen eine P—P-Bindung des P_3-Rings aufgebrochen ist (vgl. Mitte von (i)),

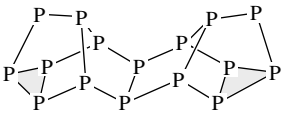
[62] Die Phosphid-Ionen der Verbindungen $M^{II}P_3$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) leiten sich vom schwarzen Phosphor (Fig. 174a, S. 747) durch Herausnahme eines Viertels der Phosphoratome ab. Gewellte Phosphor-Sechsringe liegen auch in LiP_5 vor. Diese sind zu eindimensional unendlichen Bändern kondensiert (die Phosphoratome 2 und 3 sowie 4 und 5 gehören jeweils zwei P_6-Ringen gemeinsam an; vgl. $P_{schwarz}$, S. 747). Die Phosphorbänder sind ihrerseits über Phosphoratome zu einem Raumnetzverband verknüpft. Bezüglich LiP_5 und NaP_5 in Lösung mit monomeren P_5^--Ionen (P_5-Ringe; gleichlange PP-Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter) vgl. Formel (g) auf S. 785 sowie Formel (d) auf S. 774.

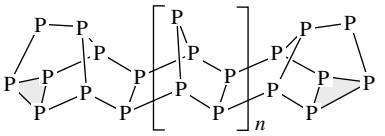

(d) P_7^{3-}

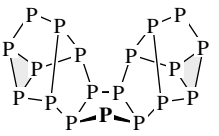

(e) P_{11}^{3-}


(f) P_{14}^{4-}

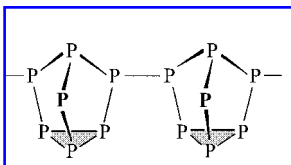

(g) P_{22}^{4-}

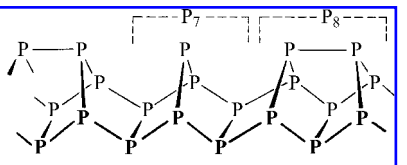

(h) P_{16}^{2-}


(i) P_{21}^{3-} ($n = 1$);(k) P_{26}^{4-} ($n = 2$)


(l) P_{19}^{3-}

liegt den Phosphor-Anionen in den Verbindungen LiP_7 und NaP_7 zugrunde. Ein KP_7 existiert unter den Metallphosphiden der Stöchiometrie M^IP_7 nicht. Die Metallphosphide der Zusammensetzung M^IP_{15} (M^I = Li bis Cs) enthalten fünfeckige Phosphidröhren der Formel $[P_{15}^-]_\infty$, welche an die Röhren des violetten Phosphors (Fig. 175, S. 748) erinnern. In ihnen (n) sind abwechselnd P_7-Einheiten (vgl. Mitte von (i)) und P_8-Käfige miteinander verbunden. $[P_{15}^-]_\infty$-Röhren liegen – neben $[P_7^-]_\infty$-Röhren auch in Rubidium- und Cäsiumphosphid $\frac{1}{2}M_2^I[P_7^-, P_{15}^-] = M^IP_{11}$ vor (die Verbindungen $KP_{10.3}$ und $PBP_{10.3}$) enthalten kompliziert gebaute Phosphid-Ionen).


(m) $[P_7^-]_\infty$


(n) $[P_{15}^-]_\infty$

Neben den erwähnten *salzartigen* Phosphiden der stark elektropositiven Metalle gibt es wie im Falle der homologen Nitride (S. 658) auch hochmolekulare **kovalente Phosphide** wie BP (S. 1124), $B_{12}P_n$ ($n = 2$, 1.8; S. 1046), SiP_2 und **metallartige Phosphide** wie Fe_3P, Fe_2P, Ni_2P („*metallreiche Phosphide*“ $M_{>1}P$ mit P der Koordinationszahl 6 bis 9: wasserunlöslich, elektrisch leitend, hoch schmelzend, thermostabil, hart), CrP, MnP, MoP („*Metallmonophosphide*“ MP mit trigonal-prismatisch und oktaedrisch koordiniertem P), MP_2, MP_3, MP_4, MP_7 usw. („*metallarme Phosphide*“ $M_{<1}P$ mit P_2-*Inseln* in FeP_2, RuP_2, OsP_2, PtP_2, P_4-*Ringen* (planar) in CoP_3, NiP_3, RhP_3, PdP_3, IrP_3, P_n-*Ketten* in PdP_2, NiP_2, CdP_2, BaP_3, P_n-*Doppelketten* in $ZnPbP_{14}$, $CdPbP_{14}$, $HgPbP_{14}$ und P_n-*Schichten* in CuP_2, AgP_2, CdP_4; elektrisch halbleitend, niedrig schmelzend, geringere thermische Stabilität und Härte).

2.1.6 Phosphor in Verbindungen

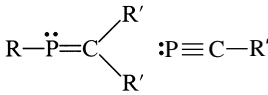
Wie der Stickstoff, vermag auch Phosphor lückenlos alle **Oxidationsstufen** von -3 bis $+5$ einzunehmen, wie folgende Verbindungsreihe zeigt:

$$\overset{-3}{PH_3} \quad \overset{-2}{P_2H_4} \quad \overset{-1}{(PH)_n} \quad \overset{\pm 0}{P_4} \quad \overset{+1}{H_3PO_2} \quad \overset{+2}{H_4P_2O_4} \quad \overset{+3}{H_3PO_3} \quad \overset{+4}{H_4P_2O_6} \quad \overset{+5}{H_3PO_4}.$$

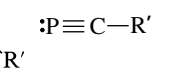
Hierbei kann er folgende **Koordinationszahlen** betätigen: *Eins* (z. B. **P**≡**P**, HC≡**P**), *zwei* (gewinkelt in H—**P**═CH_2, [NC—**P**—CN]$^-$), *drei* (pyramidal in $\mathbf{P}H_3$, $\mathbf{P}_4$; planar in $\mathbf{P}(SiPr_3)_3$), *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{P}H_4^+$, $\mathbf{P}OCl_3$, $\mathbf{P}O_4^{3-}$, planar in $(Cp_2HZr)_4\mathbf{P}$), *fünf* (trigonal-bipyramidal in $\mathbf{P}F_5$, $\mathbf{P}Ph_5$; quadratisch-pyramidal in $[Co_4(CO)_{10}(\mu_4\text{-}\mathbf{P}Ph)_2]$), *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{P}F_6^-$, U**P**; trigonal-prismatisch in $Rh_4\mathbf{P}_3$), *sieben* (zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch in $Ta_2\mathbf{P}$), *acht* (kubisch in $Ir_2\mathbf{P}$), *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch in $Ti_3\mathbf{P}$, $Fe_2\mathbf{P}$; überkappt-quadratisch-antiprismatisch in $[Rh_9(CO)_{21}\mathbf{P}]^{2-}$).

Vergleich von Phosphor mit Stickstoff (siehe Überblick, S. 309). Die gleichwohl vorhandenen chemischen Unterschiede zwischen Stickstoff und Phosphor kommen zum einen dadurch zustande, dass der Phosphor eine weit *geringere Tendenz* zur Ausbildung von $\mathbf{p_\pi p_\pi}$**-Bindungen** aufweist als der Stickstoff (vgl. die analogen Verhältnisse im Falle der Elementhomologen Sauerstoff und Schwefel (S. 557) bzw. Kohlenstoff und Silicium (S. 928)). So kommt es, dass Stickstoffverbindungen mit $p_\pi p_\pi$-Bindungen wie N_2, $(NH)_2$ oder N_2O_3 ihr Analogon in der Phosphorchemie fast ausschließlich in Form mehrfachbindungsfreier

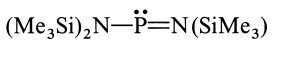
oligo- oder polymerer Moleküle finden: P_4 bzw. P_n (S. 746), $(PH)_n$ (s. u.), $(P_2O_3)_2$ (S. 786). Nur bei erhöhter *sterischer Abschirmung* (im Falle von $RP{=}CR'_2$ genügen sperrige Gruppen R′) bzw. bei *mesomerer Stabilisierung* der $p_\pi p_\pi$-Bindungen sind „ungesättigte“ Phosphorverbindungen mit $p_\pi p_\pi$-gebundenem Phosphor selbst unter Normalbedingungen in kondensierter Phase mehr oder weniger *polymerisationsstabil*. Auch bei sehr niedrigen Drücken und hohen Temperaturen lassen sich $p_\pi p_\pi$-ungesättigte Phosphorverbindungen wie P≡P (S. 750), P≡N (S. 813), H—C≡P („*Phospha-ethin*“, das Phosphor-Analogon zur Blausäure H—C≡N; CP-Abstand 1.54 Å, ber. für Dreifachbindung 1.57 Å; S. 820) erzeugen. Als Beispiele seien genannt: die *Phospha-alkene* (a) (R z. B. C_6H_5, Cl; R′ z. B. C_6H_5, Me_3Si), die *Phospha-alkine* (b) (R z. B. Me_3C, Me_3Si), das *Imino-phosphan* (Phospha(III)-azen; vgl. S. 816) (c), das *Phospha-diazonium-Ion* (d) sowie *Diphospha-ethen* (e) (Ar jeweils Supermesityl 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$), das *Phospha-benzol* (f) (vgl. hierzu S. 820), das *Pentaphospha-cyclopentadienid-Ion* (g) (vgl. S. 774), das *Diimino-phosphoran* (h) sowie *Trimethylen-phosphoran* (i) (in letzteren drei Verbindungen sind die π-Elektronen mesomer über die fünf P-Atome, die zwei PN- bzw. drei PC-Bindungen verteilt.)



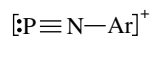
(a) **RPCR′$_2$**



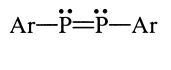
(b) **PCR′**



(c) **R$_2$NPNR**



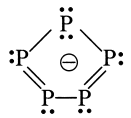
(d) **[PNAr]$^+$**



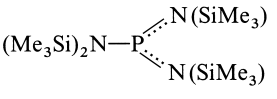
(e) **P$_2$Ar$_2$**



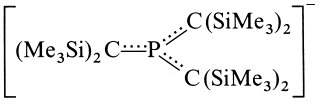
(f) **PC$_5$H$_5$**



(g) **[P$_5$]$^-$**



(h) **R$_2$NP(NR)$_2$**



(i) **[P(CR$_2$)$_3$]$^-$**

Zum anderen besteht beim Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff die Möglichkeit zur Ausbildung **größeren Koordinationszahlen** (KZ > 4) (vgl. hierzu die Elementhomologen Sauerstoff/Schwefel (S. 557) bzw. Kohlenstoff/Silicium (S. 928) und das dort bezüglich der Bindungsverhältnisse Besprochene). So existieren kovalente Phosphorverbindungen wie PF_5 oder PF_6^- mit den Kooradinationszahlen 5 und 6 des Zentralatoms, während die maximale Koordinationszahl von N in kovaltenen Stickstoffverbindungen 4 beträgt. In seiner Möglichkeit zur Ausbildung hochkoordinierter Zustände weist der Phosphor eine augenfällige *Beziehung zu Silicium* auf, wogegen Verbindungen mit Phosphor mittlerer Koordinationszahlen (KZ = 3, 4) vielfach *Beziehungen zu Sticksotff* und solche mit niedrig koordiniertem Phosphor (KZ ⩽ 3) *Beziehungen zu Kohlenstoff* erkennen lassen. Im Sinne der letztgenannten **Schrägbeziehung** besitzt Phosphor zum Unterschied vom leichteren Gruppenhomologen Stickstoff eine ausgesprochene Tendenz zur *Bildung von* **Elementketten, -ringen und -netzwerken**, wie u. a. aus den allotropen Phosphormodifikationen P_n, den Phosphanen P_nH_m (s. u.), den Organylphosphanen (siehe P_nR_m, unten), den Polyphosphiden P_n^{m-} (S. 755) bzw. einer Reihe niederer Sauerstoffsäuren des Phosphors (S. 809) hervorgeht. Tatsächlich ist Phosphor nach Kohlenstoff das Element mit der am stärksten ausgeprägten Fähigkeit zur Bildung homonuklearer Element-Element-Bindungen.

2.2 Wasserstoffverbindungen des Phosphors[51, 63]

2.2.1 Überblick

Systematik. Phosphor bildet eine große Anzahl von Wasserstoffverbindungen (**Phosphane**; „*Phosphorhydride*“; veralteter, doch meist noch gebrauchter Name: **Phosphine**). Sie haben die Zusammensetzung $\mathbf{P_nH_{n+m}}$ (n = ganzzahlig, $m = 2, 0, -2, -4, -6 \ldots$), wie der Tab. 83 entnommen werden kann, in welcher die bisher bekannten Phosphorwasserstoffe mit *dreibindigem* Phosphor zusammengestellt sind, wobei zweifellos viele Phosphorhydride bisher

[63] **Literatur.** M Baudler: „*Ketten- und ringförmige Phosphorverbindungen – Analogie zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie*“, Angew. Chem. **94** (1982) 520–539; Int. Ed. **21** (1982) 492; „*Polyphosphorverbindungen – neue Ergebnisse und Perspektiven*“, Angew. Chem. **99** (1987) 429–451; Int. Ed. **26** (1987) 419; M. Baudler, K. Glinka: „*Monocyclic and Polycyclic Phosphanes*“, Chem. Rev. **93** (1993) 1623–1667; „*Open-Chain Polyphosphorus Hydrides (Phosphanes)*“ Chem. Rev. **94** (1994) 1273–1297; S. Böcker, M. Häser: „*Covalent Structures of Phosphorus: A Comprehensive Theoretical Study*“, Z. Anorg. Allg. Chem. **621** (1995) 258–286; M. Peruzzini, I. de los Rios, A. Romerosa, F. Vizza: „*Metal-Assisted P–H Bond Formation: A Step towards the Hydrogenation of White Phosphorus*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 593–608.

noch nicht erschlossen wurden. Man *kennzeichnet* die Phosphane, deren grundlegende Erforschung der deutschen Chemikerin Marianne Baudler (1921–2003; Alfred-Stock-Gedächtnispreis 1986) zu verdanken ist, in Analogie zu den Borwasserstoffen (Borane, s. dort) durch die Angabe der Zahl *n* der Phosphoratome (dem Namen Phosphan vorangestelltes griechisches Zahlwort) und der Wasserstoffatome $n + m$ (dem Namen Phosphan in Klammern beigefügte arabische Zahl), z. B. Triphosphan(5) für P_3H_5, Heptaphosphan(3) für P_7H_3, Heptaphosphan(5) für P_7H_5 (bezüglich einer weiterreichenden *Nomenklatur* der Phosphane vgl. nachfolgende Formelbilder sowie Anh. VIII).

Die Phosphane entstehen u. a. bei der *Hydrolyse von Metallphosphiden* sowie der *thermischen und photochemischen Zersetzung von Diphosphan* P_2H_4 und höheren Phosphanen als *sauerstoffempfindliche*, thermisch – mit Ausnahme von PH_3 – *disproportionierungslabile* Verbindungen, deren *Flüchtigkeit* und *Selbstentzündlichkeit* mit steigendem Phosphorgehalt abnimmt, während ihre Ähnlichkeit mit Phosphor in gleicher Richtung wächst. Von den vielen in Tab. 83 aufgeführten Phosphanen P_nH_{n+m} konnten bisher nur die Verbindungen PH_3, P_2H_4, P_3H_5, P_5H_5, P_7H_3 (Isomerengemisch) und $(PH)_x$ in Substanz isoliert werden. Die übrigen wiedergegebenen Phosphane wurden nur (weitgehend aufgetrennt oder angereichert) in Phosphangemischen isoliert und massenspektrometrisch sowie (zum Teil) NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die *Löslichkeit* der Phosphane nimmt mit wachsendem P- und sinkendem H-Gehalt in allen denkbaren Lösungsmitteln rasch ab. In gleicher Richtung erniedrigt sich die *Flüchtigkeit* sowie die *Kristallisationsneigung* drastisch. Viele Phosphane sind infolgedessen bislang keinen NMR-spektroskopischen Strukturaufklärungen in der Lösungsphase (günstige Solvenzien z. B. Benzol-, 1-Methylnaphthalin) oder gar röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen in der festen Phase zugänglich.

Eine den Pentahalogeniden PX_5 entsprechende Wasserstoffverbindung **PH_5** (**„Phosphoran“**, **„λ^5-Phosphan“**) mit *fünfbindigem* Phosphor existiert nicht. Versucht man, sie durch Hydridolyse von PCl_5 mittels $LiAlH_4$ zu gewinnen, so erhält man statt ihrer die Zerfallsprodukte $PH_3 + H_2$. Dagegen kennt man eine Reihe von Verbindungen, in denen die Wasserstoffatome des Phosphorans teilweise oder vollständig durch andere Gruppen ersetzt sind, z. B. H_3PF_2, H_2PF_3 und HPF_4 (S. 780), $H_2PO(OH)$, $HPO(OH)_2$ und $PO(OH)_3$ (S. 791), PX_5 (X z. B. F, Cl, OPh, Ph). H_4PF sowie H_3PO sind unbekannt.

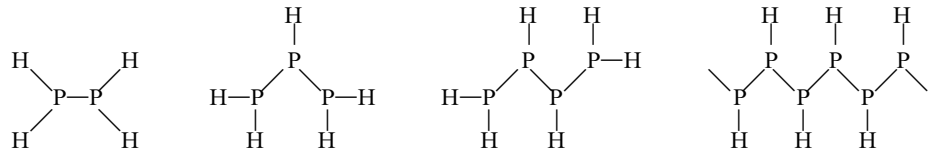
Ähnlich wie Phosphoran PH_5 mit fünfbindigem Phosphor (2 PH-Bindungen mehr als in stabilem Phosphan PH_3 mit dreibindigem Phosphor) ist auch **PH** (**„Phosphen“**, **„λ^1-Phosphan“**, **„Phosphanyliden“**) mit *einbindigem* Phosphor (2 PH-Bindungen weniger als in PH_3) nicht isolierbar. Es lässt sich jedoch in der Gasphase als instabiles Zwischenprodukt nachweisen (vgl. Tab. 83).

Tab. 83 Bisher isolierte (fett) und nachgewiesene Phosphane.

Summenformel	Phosphane (**isoliert**, nachgewiesen)											P_nH_{n+m} bekannt	
												n	*m*
P_nH_{n+2}	**PH_3**	**P_2H_4**	**P_3H_5**	P_4H_6	P_5H_7	P_6H_8	P_7H_9	P_8H_{10}	P_9H_{11}	.....		1–9	2
P_nH_n	PH[a]		P_3H_3	P_4H_4	**P_5H_5**	P_6H_6	P_7H_7	P_8H_8	P_9H_9	$P_{10}H_{10}$	.....	3–10	0
P_nP_{n-2}		P_4H_2	P_5H_3	P_6H_4	P_7H_5	P_8H_6	P_9H_7	$P_{10}H_8$	$P_{11}H_9$	$P_{12}H_{10}$	.....	4–12	−2
P_nH_{n-4}	P_5H	P_6H_2	**P_7H_3**[b]	P_8H_4	P_9H_5	$P_{10}H_6$	$P_{11}H_7$	$P_{12}H_8$	$P_{13}H_9$	.....		5–13	−4
P_nH_{n-6}	P_7H	P_8H_2	P_9H_3	$P_{10}H_4$	$P_{11}H_5$	$P_{12}H_6$	$P_{13}H_7$	$P_{14}H_8$	$P_{15}H_9$	.....		7–15	−6
P_nH_{n-8}		$P_{10}H_2$	$P_{11}H_3$	$P_{12}H_4$	$P_{13}H_5$	$P_{14}H_6$	$P_{15}H_7$	$P_{16}H_8$	$P_{17}H_9$	.....		10–17	−8
P_nH_{n-10}		$P_{12}H_2$	$P_{13}H_3$	$P_{14}H_4$	$P_{15}H_5$	$P_{16}H_6$	$P_{17}H_7$	$P_{18}H_8$	$P_{19}H_9$	$P_{20}H_{10}$	.....	12–20	−10
P_nH_{n-12}	$P_{13}H$	$P_{14}H_2$	$P_{15}H_3$	$P_{16}H_4$	$P_{17}H_5$	$P_{18}H_6$	$P_{19}H_7$	$P_{20}H_8$	.....			13–20	−12
P_nH_{n-14}	$P_{15}H$	$P_{16}H_2$	$P_{17}H_3$	$P_{18}H_4$	$P_{19}H_5$	$P_{20}H_6$	$P_{21}H_7$	.....				15–21	−14
P_nH_{n-16}	$P_{17}H$		$P_{19}H_3$	$P_{20}H_4$	$P_{21}H_5$	$P_{22}H_6$	.....					17, 19–22	−16
P_nH_{n-18}	$P_{19}H$	$P_{20}H_2$	$P_{21}H_3$	$P_{22}H_4$	.....							19–22	−18

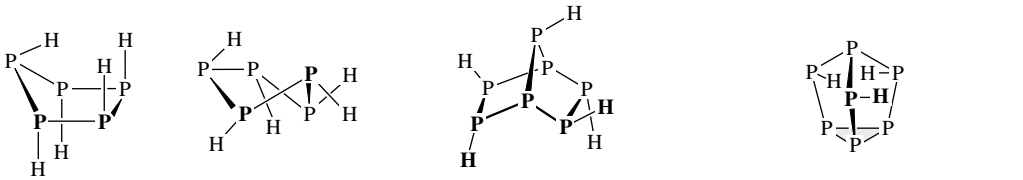
a) Monophosphan(1) („Phosphen“) :$\dot{\underline{P}}$H (r_{PH} = 1.43 Å; Triplett-Grundzustand, vgl. NH, S. 686) – gewinnbar aus Wasserstoff und Phosphor bei hohen Temperaturen oder durch Schockwellenzersetzung von PH_3/Ar-Gemischen – existiert nur in der Gasphase als kurzlebiges Teilchen. **Polyphosphan(1) $(PH)_\infty$** (*gelb*, nicht flüchtig) – gewinnbar durch Hydrolyse von Lithiumphosphid LiP bzw. durch Hydridolyse von $Cl_3P{=}O$ ($Cl_3PO + 3H^- \rightarrow 3Cl^- + H_3PO \rightarrow 3Cl^- + H_2O + \frac{1}{x}(PH)_x$) – ist unter Normalbedingungen metastabil. **b)** Isomerengemisch.

Strukturen. Die Phosphane P_nH_{n+m} ($m = 2, 0, -2, -4 \ldots$) enthalten in der Regel *pyramidalen Phosphor mit drei σ-Bindungen* (**„gesättigte Phosphorhydride“**, **„Phosphane“** im engeren Sinn). Den Phosphanen der Zusammensetzung P_nH_{n+2} liegt ein *Bau mit Phosphorketten* (*catena*-Phosphane) zugrunde, z. B.:



P_2H_4 **Diphosphan(4)** | **P_3H_5** **Triphosphan(5)** | **P_4H_6** ***n*-Tetraphosphan(6)** | **$(PH)_\infty$** **Polyphosphan**

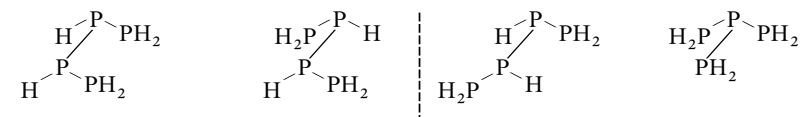
Die verbleibenden Phosphane enthalten isolierte bzw. miteinander kondensierte *Phosphor-Ringe*, und zwar sind die Phosphane P_nH_n wie etwa P_5H_5 *monocyclisch* (*cyclo*-Phosphane), die Phosphane P_nH_{n-2} wie etwa P_7H_5 *bicyclisch* (*bicyclo*-Phosphane) und die Phosphane P_nH_{n-4} wie P_7H_3 *käfigartig tricyclisch* gebaut:



P_5H_5 **Pentaphosphan (5)** (Cyclopentaphosphan) | **P_7H_5** **Heptaphosphan (5)** (Bicyclo[2.2.1]heptaphosphan) | **P_7H_3** **Heptaphosphan (3)** (Tricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptaphosphan)

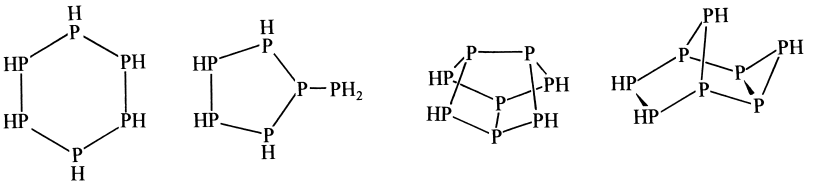
Auch den Phosphanen P_nH_{n+m} ($m = -6, -8, -10 \ldots$) liegen – *isolierte* oder *miteinander verknüpfte – Phosphor-Käfige* zugrunde, die sich aus Phosphanringen mit gemeinsamen („*kondensierten*“, „*anellierten*“) Phosphoratomen aufbauen (im Falle von P_7H_5 z. B. zwei miteinander über drei P-Atome kondensierte P_5-Ringe). Die Verknüpfung der Phosphankäfige kann ihrerseits über P—P-Bindungen oder gemeinsame P-Atome erfolgen (*conjuncto*-Phosphane). Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. S. 770.

Wie im Falle der Stickstoffwasserstoffe ist auch bei den höheren Phosphorwasserstoffen eine Reihe von *Isomeriemöglichkeiten* gegeben. So bildet etwa das acyclische Tetraphosphan(6) P_4H_6 zwei Konstitutionsisomere, nämlich *unverzweigtes n*-P_4H_6 und *verzweigtes i*-P_4H_6, wobei für unverzweigtes Tetraphosphan $H_2P—*PH—*PH—PH_2$ – ähnlich wie für die stereochemisch vergleichbare Weinsäure HOOC—*CHOH—*CHOH—COOH – seinerseits drei Konfigurationsisomere möglich sind, nämlich *meso-n*-P_4H_6 mit entgegengesetzt konfigurierten enantiomeren Chiralitätszentren und die hierzu Diastereomeren, (D)- und (L)-*n*-P_4H_6, mit gleichkonfigurierten Chiralitätszentren (vgl. S. 406).



meso- bzw. (R,S)- **n-P_4H_6** | (D)- bzw. (R,R)- **n-P_4H_6** | (L)- bzw. (S,S)- | **i-P_4H_6**

In entsprechender Weise wie die acyclischen Phosphane bilden auch die *cyclischen Phosphane* Konstitutions- und Konfigurationsisomere. So könnte etwa Hexaphosphan(6) P_6H_6 als Cyclohexaphosphan oder als *konstitutionsisomeres* Phosphino-cyclopentaphosphan existieren. Tatsächlich ließ sich bisher nur das Cyclopentaphosphan $P_5H_4—PH_2$ nachweisen, während vom Cyclohexaphosphan lediglich Derivate P_6R_6 mit R = Ph, Cl, Br erhalten wurden. Ähnlich wie von Hexaphosphan(6) sind etwa für Octaphosphan(4) P_8H_4 zwei Konstitutionsisomere denkbar und in diesem Falle auch nachweisbar:

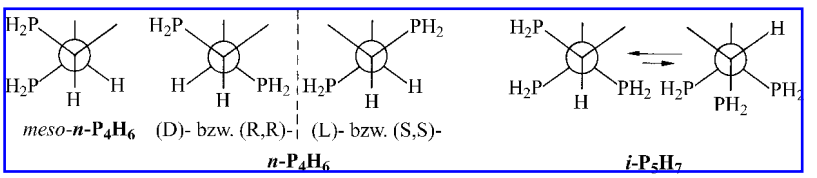


P_6H_6
Hexaphosphane(6)

P_8H_4
Octaphosphane(4)

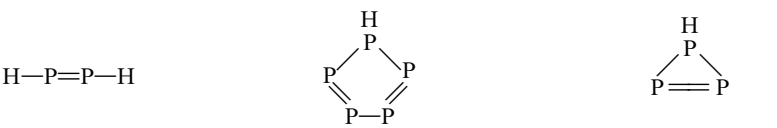
Andererseits wurde im Falle des Heptaphosphans(3) P_7H_3 neben dem oben wiedergegebenen Isomeren mit symmetrischer Anordnung der Wasserstoffatome zusätzlich ein Konfigurationsisomeres mit unsymmetrischer Wasserstoffanordnung (zwei PH-Bindungen gleich-, eine PH-Bindung entgegengesetzt gerichtet) nachgewiesen. Von den möglichen Konfigurationsisomeren der cyclischen und polycyclischen Phosphane (bzw. Phosphanderivate) ist jeweils dasjenige mit *maximaler anti-Anordnung der freien Elektronenpaare* sowie Wasserstoffatome bzw. PH_2-Gruppen am stabilsten (vgl. die obigen Strukturformeln für Cyclopentaphosphan(5) und Bicycloheptaphosphan(5)). Es bildet sich im Allgemeinen bevorzugt.

Zur Veranschaulichung der konfigurationsisomeren Phosphane *n*-P_4H_6 (s. oben) wurde die energetisch weniger bevorzugte ekliptische Konformation gewählt. Tatsächlich bevorzugen acyclische Phosphane ähnlich wie Azane (S. 678) eine *gestaffelte* Konformation mit *gauche*-Stellung benachbarter freier Elektronenpaare und – nachrangig – *trans*-Stellung benachbarter PH_2-Gruppen. In diesem Sinne haben etwa *meso*-, (D)- und (L)-*n*-P_4H_6 die nachfolgend veranschaulichten Konformationen, während für *i*-P_5H_7 ein energieärmeres und ein energiereicheres Konformeres mit einem bzw. keinem Paar *trans*-orientierter PH_2-Gruppen existieren (in den nachfolgenden Newman-Projektionsformeln mit Sicht entlang der PP-Bindung (vgl. S. 678) sind die freien Elektronenpaare durch Striche symbolisiert):



meso-***n*-P_4H_6** (D)- bzw. (R,R)- (L)- bzw. (S,S)-***n*-P_4H_6** ***i*-P_5H_7**

Phosphorwasserstoffe, deren dreibindige Phosphoratome außer durch σ- auch durch π-Bindungen miteinander verknüpft sind (**„ungesättigte Phosphane“**, **„Phosphene“**), stellen – anders als die ungesättigten Stickstoffwasserstoffe (Azene) – die seltene Ausnahme dar. Als Beispiel seien der – bisher nur in Form von Derivaten bekannte – Phosphorwasserstoff P_2H_2 („Diphosphen“) sowie der – in deprotonierter Form (S. 774) z. B. durch Reaktion von P_4 mit $LiPH_2$ in Tetrahydrofuran gewinnbare – acide Phosphorwasserstoff P_5H und der bisher unbekannte Phosphorwasserstoff P_3H angeführt:

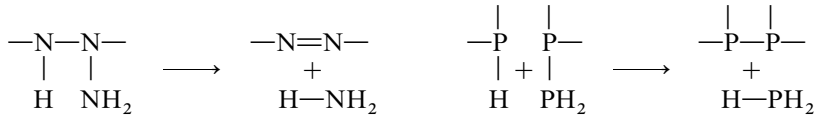


P_2H_2
Diphosphen
(Diphosphaethen)

P_5H
Pentaphosphol
(Pentaphosphacyclopentadien)

P_3H
Triphosphiren
(Triphosphacyclopropen)

Stabilität. Thermodynamische Aspekte. (i) Abgesehen von den Grundkörpern EH_3 (vgl. S. 281) sind die Phosphor- wie die Stickstoffwasserstoffe endotherme Verbindungen. Ähnlich wie bei den Polyazanen ist aber auch bei den Polyphosphanen der *Zerfall* in die Elemente vielfach gehemmt. Thermodynamisch etwas vorteilhafter als der Zerfall ist die *Disproportionierung* der Elementwasserstoffe E_nH_{n+m} in EH_3 und E_x. Letzterer Prozess wird bei einigen Stickstoffhydriden beobachtet (S. 661) und ist für die Zersetzung der Phosphorhydride von großer Bedeutung. Allerdings erfolgt die *Eliminierung* von PH_3 aus den Phosphanen in der Regel anders als die NH_3-Eliminierung aus Azanen nicht intramolekular unter Ausbildung von π-Bindungen, sondern intermolekular unter Ausbildung von σ-Bindungen:



Diphosphan geht z. B. durch derartige Kondensationsprozesse auf dem Wege über phosphorreichere und wasserstoffärmere acyclische und cyclische Phosphane (S. 762 und 768f.) letztendlich in die thermodynamisch stabilsten Produkte des Systems, Monophosphan PH_3 und Phosphor P_x, über. – (ii) Die thermodynamische *Stabilität der Cyclophosphane* P_nH_n sinkt in der Reihe Cyclopentaphosphan ($n = 5$) > Cyclotriphosphan ($n = 3$), Cyclohexaphosphan ($n = 6$) ≫ Cyclotetraphosphan ($n = 4$), übrige Cyclophosphane (vgl. hierzu den für $n = 8$ besonders stabilen Schwefelring S_n bzw. den für $n = 6$ besonders stabilen Cycloalkanring $(CH_2)_n$). Demgemäß bevorzugen monocyclische Phosphane P_nH_n von $n = 6$ an statt eines Baus mit n-gliedrigem Ring einen konstitutionsisomeren Bau mit seitenkettensubstituiertem Phosphanring (vgl. z. B. die konstitutionsisomeren Hexaphosphane(6) auf S. 768). Aus gleichem Grunde werden polycyclische Phosphane jeweils aus der maximal möglichen Anzahl von Cyclopentaphosphanringen gebildet. Darüber hinaus enthalten die käfigartigen polycyclischen Phosphane gegebenenfalls Cyclotri- und/oder Cyclohexa-, nicht jedoch Cyclotetra- und Cycloheptaphosphanringe.

Kinetische Aspekte. (i) Die *thermische Zersetzung* von P_2H_4 und anderen Phosphorhydriden führt stets zu *Gemischen*, die unterschiedliche, von der Art der Edukte und der Reaktionsbedingungen abhängige Mengen an Phosphanen verschiedener Formel, Konstitution sowie Konfiguration enthalten. Maßgebend für die Bildung eines Phosphans in kleinerer oder größerer Ausbeute sind in der Regel neben thermodynamischen vor allem kinetische Gründe. Und zwar ist naturgemäß die aufgefundene Menge eines Phosphans bestimmter Konstitution und Konfiguration im Phosphangemisch umso größer, je rascher es aus den Edukten hervorgeht und je langsamer es durch Weiterreaktion mit sich selbst und anderen im Gemisch vorhandenen Phosphanen verbraucht wird. So sinkt der Anteil an acyclischen Phosphanen P_nH_{n+2} in P_2H_4-Thermolysaten ab $n > 5$ u. a. deswegen drastisch, weil die Geschwindigkeit der Cyclopentaphosphanbildung größer ist als die der Phosphorkettenverlängerung. Infolgedessen überwiegen in solchen Thermolysaten von $n = 5$ an zunächst monocyclische Phosphane P_nH_n und von $n = 7$ an polycylische Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -2, -4, -6, \ldots$ vgl. hierzu auch S. 768f.). (ii) Der (NMR-spektroskopisch mögliche) Nachweis von *meso*- und (D,L)-*n*-P_4H_6 (s. oben) veranschaulicht eindrucksvoll die vergleichsweise hohe kinetische *Inversionsstabilität* des dreibindigen pyramidalen Phosphors (vgl. hierzu S. 672 und 763), was eine Isolierung optisch-aktiver Enantiomerer von bestimmten Phosphan-Diastereomeren ermöglichen sollte, falls diese ausreichend disproportionierungsstabil wären. Allerdings nimmt die Inversionsbarriere der Phosphoratome in acyclischen Phosphanen mit der Anzahl von PP-Bindungen im Molekül ab.

Eigenschaften. Die Phosphane P_nH_{n+m} wirken als mehr oder weniger starke *Reduktionsmittel* und können deshalb nur unter Ausschluss von Luft gehandhabt werden. Auch kommen ihnen *saures Verhalten* zu, wobei die Säurestärke der Phosphane mit wachsendem n/m-Verhältnis zunimmt. Allerdings kann die Reaktion: Phosphan $\rightleftarrows$ Phosphid$(p-) + pH^+$ in der Regel nicht ohne weiteres verifiziert werden, da sowohl deren Deprotonierung als auch die Protonierung der entsprechenden Phosphide meist rasche Zersetzungsreaktionen nach sich ziehen.

Nachfolgend wird zunächst auf das *Monophoshan* eingegangen. Es schließt sich die Besprechung der *acyclischen*, der *mono*-, *di*- und *oligocyclischen* Phosphane an.

2.2.2 Acyclische gesättigte Phosphane[63]

Monophosphan PH_3[63,64]

Darstellung. Ähnlich wie sich Chlor oder Schwefel mit Lauge unter *Disproportionierung* zur Stufe des Chlorwasserstoffs und der Hypochlorigen Säure bzw. der Stufe eines Polyschwe-

[64] **Physiologisches.** Eingeatmetes PH_3 (MAK-Wert 0.15 mg/m³ bzw. 0.1 ppm) bewirkt Blutdruckabfall, Erbrechen, Krämpfe, Lungenödeme, Koma. Es ist ab Konzentrationen von 2 ppm wahrnehmbar.

felwasserstoffs und der Thioschwefelsäure umsetzen ($Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$; $2S_8 + 3H_2O \rightarrow 2H_2S_7 + H_2S_2O_3$), disproportioniert der Phosphor in Natron- oder Kalilauge in die Stufe des Monophosphans und der Phosphinsäure, die ihrerseits bei höheren Temperaturen auf dem Wege über Phosphonsäure weiter in Monophosphan und Phosphorsäure disproportionieren kann:

$$\overset{0}{2P_4} + 12H_2O \rightarrow \overset{-3}{2PH_3} + 6\overset{+1}{H_3PO_2} \rightarrow \overset{-3}{4PH_3} + 4\overset{+3}{H_3PO_3} \rightarrow \overset{-3}{5PH_3} + 3\overset{+5}{H_3PO_4}$$

Zur *technischen Darstellung* von PH_3 behandelt man *weißen Phosphor* entweder bei etwas erhöhter Temperatur mit der berechneten Menge *Natronlauge* in höher siedenden Alkoholen ($P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow 3NaH_2PO_2 + PH_3$) oder oberhalb 250 °C im Autoklaven in Phosphorsäure mit der berechneten Menge *Wasser* ($2P_4 + 12H_2O \rightarrow 5PH_3 + 3H_3PO_4$).

Im Übrigen stehen für die Gewinnung des Phosphans PH_3 die schon beim homologen Ammoniak NH_3 (S. 661) besprochenen Methoden zur Verfügung, nämlich die Darstellung *aus den Elementen* (Erhitzen von Phosphor und Wasserstoff unter hohem Druck auf 300 °C oder Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Phosphor bzw. Phosphorverbindungen), die *Protolyse von Phosphiden* (z. B. Ca_3P_2, Zn_3P_2, AlP) mit Wasser und die *Hydridolyse von Phosphorhalogeniden* (z. B. PCl_3) mit Lithiumalanat in Ether:

$$P_4 + 6H_2 \rightarrow 4PH_3; \quad Ca_3P_2 \xrightarrow[-3Ca(OH)_2]{+6H_2O} 2PH_3; \quad 4PCl_3 \xrightarrow[-3LiAlCl_4]{+3LiAlH_4} 4PH_3.$$

Das nach den besprochenen Methoden gewonnene PH_3 ist meist durch Diphosphan P_2H_4 verunreinigt; es lässt sich durch fraktionierende Destillation und Kondensation leicht von PH_3 abtrennen.

In reinster Form (ohne P_2H_4 und höhere Phosphane) erhält man PH_3 im *Laboratorium* durch Verdrängung aus *Phosphoniumiodid* mit *Kalilauge*, wobei PH_4I seinerseits durch Reaktion von weißem Phosphor mit Iod in Wasser erhalten wird:

$$\tfrac{1}{2}P_4 + I_2 \xrightarrow[-HI,\ -H_3PO_4]{+4H_2O} PH_4^+I^- \xrightarrow[-I^-,\ -H_2O]{+OH^-} PH_3.$$

Physikalische Eigenschaften. Monophosphan ist ein *farbloses*, giftiges[64], knoblauchartig, „nach Carbid" riechendes Gas (dass sein Geruch demjenigen gleicht, den man beim Eintragen von Calciumcarbid CaC_2 in Wasser beobachtet, rührt daher, dass CaC_2 stets Spuren Ca_3P_2 enthält, sodass dem entstehenden – geruchslosen – Acetylen C_2H_2 Monophosphan PH_3 beigemengt ist). PH_3 (Smp./Sdp. −133.8/−87.7 °C) ist im flüssigen Zustand zum Unterschied von NH_3 nicht assoziiert ist. In Wasser ist PH_3 bei Normaldruck nur wenig löslich (ca. 0.01 mol pro Liter H_2O); die Lösung reagiert neutral. Besser löst sich PH_3 in flüssigem Ammoniak NH_3, Schwefelkohlenstoff CS_2 oder Trichloressigsäure Cl_3CCO_2H.

Struktur. Das PH_3-Molekül ist wie NH_3 *trigonal-pyramidal* mit Phosphor an der Spitze und einem HPH-Winkel von 93.42° gebaut ($r_{PH} = 1.412$ Å, C_{3v}-Symmetrie). Der HPH-Winkel ist damit wesentlich kleiner als der HNH-Winkel in Ammoniak (107.3°). Bezüglich einer Erklärung hierfür vgl. S. 140 und 365. Die Energiebarriere für die PH_3-*Inversion* ist mit ca. 155 kJ/mol wesentlich höher als die Inversionsbarriere für NH_3 (24.5 kJ/mol, S. 672).

Chemische Eigenschaften. Monophosphan *zersetzt* sich wie Ammoniak bei erhöhter Temperatur in Umkehrung seiner Bildung aus den Elementen in Wasserstoff und Phosphor, eine Reaktion die etwa zum Dotieren von Halbleiter-Silicium mit Phosphor oder zur Abscheidung von Phosphorfilmen auf Oberflächen genutzt werden kann. Die Blitzlichtphotolyse bzw. Schockwellenzersetzung von PH_3 unter vermindertem Druck führt u. a. zu den kurzlebigen Radikalen PH_2 und PH. Chemisch unterscheidet sich PH_3 von NH_3 vor allem durch sein *stärkeres Reduktionsvermögen* und seinen *schwächeren basischen Charakter*.

Redox-Verhalten. Die verglichen mit NH_3 stärker reduzierenden Eigenschaften von PH_3 beziehen sich sowohl auf die *Reduktionskraft* für den Vorgang $PH_3 \rightarrow \frac{1}{4}P_4 + 3H^+ + 3\ominus$ ($\varepsilon_0 = -0.063$ im sauren, -0.89 V im alkalischen Milieu; zum Vergleich: $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H^+ + 3\ominus$; $\varepsilon_o = +0.278/-0{,}74$ V) als auch auf die *Reduktionsgeschwindigkeit*. Aus letzterem Grunde entzündet sich reines Monophosphan im Gegensatz zum Ammoniak an der Luft bereits bei 150 °C unter Verbrennung zu Phosphorsäure:

$$PH_3 + 2O_2 \rightarrow H_3PO_4 + 1270\ kJ.$$

Auch liefert es beim Erhitzen mit Schwefel leicht Schwefelwasserstoff sowie ein Gemisch von Phosphorsulfiden (S. 788).

PH_3 reduziert Ag^+- und Cu^{2+}-Ionen in wässerigen Lösungen von $AgNO_3$ oder $CuSO_4$ zu Metall (im Gemisch mit Metallphosphid), wogegen NH_3 mit beiden Ionen Komplexe ($Ag(NH_3)_2^+$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$) bildet. Führt man in einen mit PH_3 gefüllten Glaszylinder einen vorher in rauchende Salpetersäure eingetauchten Glasstab ein, so verbrennt PH_3 mit Flammenerscheinung, während NH_3 mit Salpetersäure nur unter Salzbildung (NH_4NO_3) reagiert.

Monophosphan kann andererseits als schwaches *Oxidationsmittel* wirken und setzt sich etwa mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Natriumdihydrogenphosphid und Wasserstoff um ($PH_3 + Na \rightarrow NaPH_2 + \frac{1}{2}H_2$).

Säure-Base-Verhalten. Die verglichen mit NH_3 *schwächer basischen* Eigenschaften von PH_3 (pK_B-Werte der Base-Dissoziation $EH_3 + HOH \rightleftarrows EH_4^+ + OH^-$ gleich 4.75 (E = N) bzw. ca. 27 (E = P)) erkennt man daran, dass der Gleichgewichtszustand der *Salzbildung* mit Halogenwasserstoffen:

$$EH_3 + HX \rightleftarrows EH_4^+X^-,$$

der bei Ammoniak ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegt, beim Monophosphan weitgehend nach links verschoben ist und dass die **Phosphonium-Salze** $PH_4^+X^-$ (tetraedrisch gebautes PH_4^+-Ion, PH-Abstand 1.414 Å) in wässeriger Lösung hydrolytisch zu Phosphan und Halogenwasserstoffsäuren zersetzt werden ($PH_4^+ + H_2O \rightleftarrows PH_3 + H_3O^+$). Die Beständigkeit der Salze in festem Zustand nimmt vom Chlorid zum Iodid hin zu. Beim Sublimieren erfolgt – ähnlich wie im Falle der Ammoniumsalze – in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung völlige Dissoziation in die Komponenten EH_3 und HX (Sblp. von PH_4Cl/Br/I = −28/30/80 °C).

Monophosphan ist wie Ammoniak eine *extrem schwache Säure* (pK_S-Wert für $PH_3 \rightleftarrows PH_2^- + H^+$ ca. 29); beide Verbindungen dissoziieren demgemäß in Wasser nicht unter H_3O^+-Bildung. In flüssigem Ammoniak löst sich PH_3, das etwas saurer als NH_3 ist, demgegenüber unter teilweiser Dissoziation: $PH_3 + NH_3 \rightleftarrows PH_2^- + NH_4^+$. Die Wasserstoffatome lassen sich auch durch Reaktion von PH_3 mit starken Basen ($NaNH_2$, LiBu) durch Alkali- oder Erdalkalimetalle unter Bildung von (Hydrogen-)**Phosphiden** ersetzen, z. B.:

$$PH_3 \xrightarrow[-\,BuH]{+\,LiBu} \underset{\textbf{Dihydrogenphosphid}}{LiPH_2} \xrightarrow[-\,BuH]{+\,LiBu} \underset{\textbf{Hydrogenphosphid}}{Li_2PH} \xrightarrow[-\,BuH]{+\,LiBu} \underset{\textbf{Phosphid}}{Li_3P}$$

Im Falle völliger Substitution gelangt man so zu Phosphiden wie Na_3P oder Ca_3P_2 (vgl. S. 755).

Monophosphan PH_3 stellt nach oben Gesagtem eine sehr schwache Brönsted-Base dar, kann aber in **Komplexen** eine *beachtliche Lewis-Basizität* entwickeln (S. 1794). Beispielsweise bildet es mit BF_3 das Addukt $H_3P{\rightarrow}BF_3$; auch sind eine Reihe von *Phosphan-Metallkomplexen* bekannt, z. B. $[Cr(CO)_2(PH_3)_4]$, $[Co(CO)_2(NO)(PH_3)]$, $[Ni(PF_3)_2(PH_3)_2]$, $[CuCl(PH_3)]$. Starke Komplexbildungstendenz weisen nicht nur $:PH_3$ und seine Derivate $:PR_3$ auf (vgl. S. 818), sondern auch die durch Deprotonierung aus PH_nR_{3-n} erhältlichen Ionen PR_2^-, PR^{2-} und P^{3-} (Bildung von *Phosphanido-*, *Phosphanylideno-* und *Phosphido-Komplexen*).

Verwendung. Monophosphan dient zur Herstellung von lichtemittierenden Dioden, zur Dotierung von Silicium (S. 1424) und zur Synthese organischer Wirkstoffe (Feuerschutzimprägnierung, Insektizide usw.)

Höhere acyclische Phosphane P_nH_{n+2}

Die *kettenförmigen Phosphane* P_nH_{n+2} (bekannt mit $n = 1–9$; vgl. Tab. 66) zeigen eine mit wachsendem n zunehmend ausgeprägte Tendenz zur Disproportionierung (vgl. S. 762). Infolgedessen konnten bisher nur die Homologen bis $n = 3$ (PH_3, P_2H_4, P_3H_5) rein isoliert werden, während die höheren Homologen

wegen ihrer Hyperreaktivität nur – mehr oder weniger angereichert – in Phosphangemischen nachgewiesen ($n = 4–9$) bzw. nicht aufgefunden wurden ($n > 9$). Bezüglich der nach vollständiger Deprotonierung acyclischer Phosphane verbleibenden Metallphosphide sowie ihrer Komplexe vgl. S. 755 und 752.

Diphosphan P_2H_4 lässt sich durch *Hydrolyse von Calciumphosphid* darstellen:

$$2\,CaP + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Ca(OH)_2 + P_2H_4.$$

Es entsteht darüber hinaus gewöhnlich als Nebenprodukt der Monophosphangewinnung (S. 762). Insbesondere bei der Zersetzung von Phosphiden (z. B. Ca_3P_2), die außer P^{3-}-Ionen in unterschiedlichem Maße auch P_2^{4-}-Ionen enthalten (z. B. in Form von CaP) bilden sich auch geringe Mengen Diphosphan, das sich aber wegen seines höheren Schmelz- und Siedepunktes (−99 bzw. +63.5 °C, extrap.) leicht durch Kühlung als *farblose* Flüssigkeit vom gasförmigen Monophosphan abtrennen lässt.

Struktur. P_2H_4 stellt ein Derivat des Monophosphans PH_3 dar, in welchem ein Wasserstoffatom durch die PH_2-Gruppe ersetzt ist ($r_{PP} = 2.219$, $r_{PH} = 1.451$ Å, ∢ HPH 93.3°, ∢ HPP 95.2°). Das Molekül ist *gauche*- konformiert (C_2- Symmetrie; S. 678). Die PP-Bindungsenergie beträgt 183 kJ/mol.

Eigenschaften. Diphosphan ist *thermo-* und *photolabil*. Bereits oberhalb −30 °C *disproportioniert* P_2H_4 in merklichem Maße in Monophosphan und farblose bis gelbe, flüssige bis feste höhere Phosphane P_nH_{n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, \ldots$) bis herab zu elementarem Phosphor (s. u.):

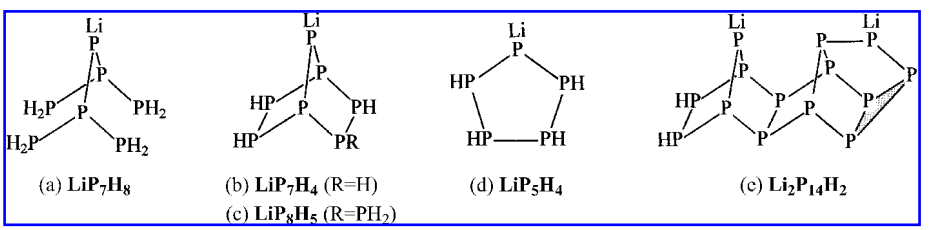
$$\left(n - \frac{m}{2}\right) P_2H_4 \rightarrow P_nH_{n+m} + (n - m)\,PH_3.$$

Diphosphan ist zum Unterschied von Monophosphan *selbstentzündlich* und bedingt die Selbstentzündlichkeit des rohen, P_2H_4-haltigen Monophosphans. Gelegentlich zu beobachtende Explosionen von rohem Monophosphan gehen auf die Anwesenheit von – im Zuge der PH_3-Synthesen ebenfalls gebildetem – Wasserstoff zurück, der bei Sauerstoffzutritt ein – durch das spontan entflammbare Diphosphan gezündetes – Knallgasgemisch liefert. Die Oxidation von P_2H_4 führt gemäß: $P_2H_4 + 3.5O_2 \rightarrow P_2O_5 + 2H_2O$ letztendlich zu P_2O_5 (isolierte Zwischenprodukte: $H_4P_2O_2$, P_2O_3).

Diphosphan weist wie Monophosphan *keine basischen und sauren Eigenschaften* in Wasser auf. In *flüssigem Fluorwasserstoff* als starker Säure lässt sich P_2H_4 unter Bildung eines **Diphosphonium-Salzes** $P_2H_5^+X^-$ *protonieren*: $P_2H_4 + 2HF \rightarrow P_2H_5^+HF_2^-$. Das Ion $H_2P{-}PH_3^+$ zersetzt sich jedoch unter Mitwirkung von HF langsam gemäß $P_2H_5^+HF_2^- + 2HF \rightarrow PH_4^+HF_2^- + PH_3F_2$. In analoger Weise bewirken HCl, HBr und HI eine Spaltung der PP-Bindung des Diphosphans. Mit starken Basen wie *Lithiumbutyl* LiBu oder *Lithium-dihydrogenphosphid* $LiPH_2$ lässt sich P_2H_4 in inerten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran C_4H_8O, Dimethoxyethan $MeOCH_2CH_2OMe$) (Hydrogen-)**Diphosphiden** *deprotonieren*: $P_2H_4 + LiBu \rightarrow LiP_2H_3 + BuH$. Allerdings ist das gebildete Lithium-trihydrogendiphosphid selbst bei tiefen Temperaturen (−78 °C) in Gegenwart von Diphosphan instabil und reagiert rasch mit weiterem P_2H_4 unter Phosphor-Kettenaufbau nach

$$LiP_2H_3 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} LiP_3H_4 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} LiP_4H_5 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} LiP_5H_6 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} \text{usw.}$$

zunächst zu höheren *acyclischen* und anschließend zu *cyclischen Hydrogenphosphiden* weiter (vgl. hierzu Schwefelkettenaufbau und -abbau; S. 554). Die Reaktion kommt zu einem gewissen (vorläufigen) Stillstand, wenn Phosphorhydrid-Anionen mit vergleichsweise kleiner Nucleophilie bezüglich P_2H_4 entstanden sind. Erste nachweisbare Produkte der Umsetzung von LiBu und P_2H_4 sind u. a. LiP_7H_8 (a) und – daraus hervorgehend – LiP_7H_4 (b) sowie LiP_8H_5 (c). Bei weiterer Zugabe von LiBu zur Reaktionslösung über das Molverhältnis $LiBu : P_2H_4 = 1 : 8$ hinaus, verwandeln sich LiP_7H_4 und LiP_8H_5 bei *tiefer Temperatur* (−78 °C) unter Phosphor-Kettenabbau zunächst in LiP_5H_4 (d), dann in $LiPH_2$, LiP_2H_3 sowie LiP_3H_4 und bei *höherer Temperatur* unter Phosphor-Kettenumwandlung in Li_3P_7 (S. 771) sowie $Li_2P_{14}H_2$ (e):



(a) **LiP_7H_8** (b) **LiP_7H_4** (R=H) (c) **LiP_8H_5** (R=PH_2) (d) **LiP_5H_4** (e) **$Li_2P_{14}H_2$**

Im Falle vollständiger Substitution von H in P_2H_4 gegen M gelangt man zu Diphosphiden CaP und SrP ≙ M_2P_2 (vgl. S. 755).

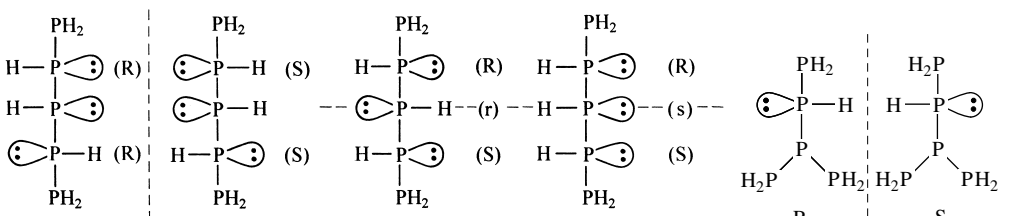
Triphosphan(5) P_3H_5. Im Zuge der 25stündigen Thermolyse von reinem P_2H_4 bei 35 °C bildet sich ein klares, gelbes, flüssiges, fast cyclophosphanfreies Verbindungsgemisch, das neben PH_3 und unumgesetztem P_2H_4 größere Mengen (ca. 20% des Gesamtphosphans) P_3H_5 und kleinere bis sehr geringe Mengen P_nH_{n+2} mit $n > 3$ enthält. P_3H_5 lässt sich hieraus durch fraktionierende Kondensation bei −40 °C von PH_3, P_2H_4 (bei −40 °C nicht kondensierbar) sowie P_4H_6, P_5H_7 … (Kondensationsrückstand) abtrennen und als *farblose* Flüssigkeit in 96%iger Reinheit gewinnen. Es zersetzt sich bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht rasch unter Gelbfärbung und Bildung höherer Phosphane, ist jedoch bei −80 °C unter Luft- und Lichtausschluss tagelang beständig. Bezüglich der Bildung von (Lithium-tetrahydrogen-) **Triphosphid LiP_3H_4** (Konstitution: $H_2P—PLi—PH_2$) in Lösung aus P_2H_4 und LiBu vgl. bei Diphosphan. P_3H_5 stellt ein Derivat des Monophosphans dar, in welchem zwei Wasserstoffatome durch PH_2-Gruppen ersetzt sind: $PH(PH_2)_2$ (vgl. S. 760). Der PPP-Winkel beträgt 104.5°.

Höhere acyclische Phosphane P_nH_{n+2} ($n = 4–9$). Darstellung. In den flüchtigen *Hydrolyseprodukten von Calciumphosphiden* $Ca_3P_2 \cdot x\,CaP$ und in den *Thermolyseprodukten* von P_2H_4 finden sich viele höhere Phosphane. Die thermische Zersetzung von P_2H_4 führt hierbei zunächst zu den acyclischen Phosphanen P_nH_{n+2}:

$$P_2H_4 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_3H_5 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_4H_6 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_5H_7 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_6H_8 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} \text{usw.}$$

Der gelbe, feststofffreie Kondensationsrückstand der P_3H_5-Gewinnung (s. oben) enthält etwa neben P_3H_5 (ca. 55% des Phosphors im Rückstand) und geringen Mengen Cyclopentaphosphan P_5H_5 (< 5P-%; s. u.) **Tetraphosphan(6) P_4H_6** (ca. 35P-%) sowie untergeordnet **Pentaphosphan(7) P_5H_7** (ca. 5P-%), **Hexaphosphan(8) P_6H_8** (< 5P-%) sowie *Oligophosphane* P_nH_{n+2} mit $n = 7, 8, 9$ (Spuren). Eine weitere Anreicherung der acyclischen Phosphane P_nH_{n+2} ($n > 3$) durch Abkondensation flüchtigerer Phosphane ist wegen der Zersetzlichkeit der betreffenden Verbindungen nicht möglich. Ein besonders hoher Gehalt an P_4H_6 (ca. 50 P-%) lässt sich durch Thermolyse von reinem P_3H_5 bei 10 °C im ziehenden (dynamischen) Hochvakuum erreichen: $2P_3H_5 \rightarrow P_4H_6 + P_2H_4$ (P_2H_4 wird laufend abgepumpt). Tetraphosphan(6) ist unter diesen Bedingungen bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbar, während Pentaphosphan(7) selbst in größerer Verdünnung (< 10 P-%) schon bei −70 °C langsam unter Bildung von Cyclophosphanen zerfällt. Bezüglich der acyclischen (Hydrogen-)**Oligophosphide** $P_nH_{n+1}^-$ siehe oben, bezüglich $P_n^{(n+2)-}$ S. 755.

Strukturen. Im Unterschied zu Triphosphan(5) können die höheren acyclischen Phosphane P_nH_{n+2} ($n > 3$) in mehreren konstitutions- und stereoisomeren Formen existieren, wobei die Zahl denkbarer isomerer Phosphorwasserstoffe P_nH_{n+2} mit der P-Atomzahl rasch wächst (4, 6, 19 für $n = 4, 5, 6$). Die 4 möglichen Isomeren des **Tetraphosphans(6) P_4H_6** (3 stereoisomere n- und 1 hierzu konstitutionsisomeres i-P_4H_6) wurden bereits auf S. 760 abgehandelt. Von den beiden Konstitutionsisomeren des **Pentaphosphans(7) P_5H_7** hat das *i-Pentaphosphan* $H_2P—*PH—P(PH_2)_2$ ein Asymmetrie-Zentrum und bildet somit zwei Enantiomere (R- und S-i-P_5H_7; vgl. nachfolgende Formeln sowie S. 760). Das *n-Pentaphosphan* $H_2P—*PH—^{(*)}PH—*PH—PH_2$ weist andererseits zwei asymmetrische Zentren (zweites und viertes P-Atom) und ein „*pseudoasymmetrisches*“ Zentrum (drittes P-Atom) auf. Letzteres ist, falls die beiden Reste $*PH—PH_2$ gleich konfiguriert sind, achiral, falls sie ungleich konfiguriert sind, chiral (r- bzw. s-konfiguriert; vgl. S. 325). Demgemäß existieren von *n*-P_5H_7, wie nachfolgende Fischer-Projektionsformeln zum Ausdruck bringen, drei Diastereomere, nämlich ein Enantiomerenpaar (R,R-*n*-P_5H_7 + S,S-*n*-P_5H_7; drittes P-Atom ist achiral) und zwei *meso*-Formen (RrS-*n*-P_5H_7 ≡ SsR-*n*-P_5H_7 und RsS-*n*-P_5H_7 ≡ SrR-*n*-P_5H_7; vgl. gestrichelte Molekül-Spiegelebene in nachfolgenden Formeln). Entsprechend der ungleichen bzw. gleichen Konfiguration benachbarter Phosphoratome bezeichnet man die betreffenden drei Diastereomeren auch als erythro,threo-, erythro,erythro- und threo,threo-*n*-Pentaphosphan. Insgesamt sind also für Pentaphosphan(7) 6 Isomere (4 isomere *n*- und 2 isomere *i*-Pentaphosphane) denkbar:

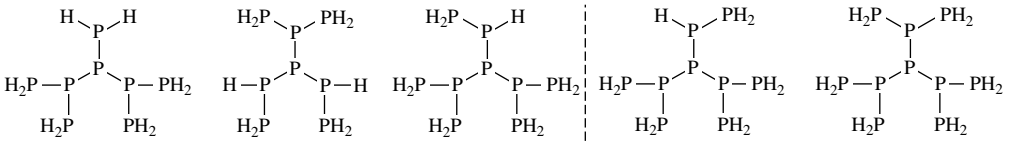


(D)- bzw. (R,R)- (bzw. *erythro*, *threo*-) ***n*-P_5H_7** | (L)- bzw. (S,S)- (*threo*, *threo*-) ***n*-P_5H_7** | *meso*-1- bzw. (RrS)- (*threo*, *threo*-) ***n*-P_5H_7** | *meso*-2- bzw. (RsS)- (*erythro*, *erythro*-) ***n*-P_5H_7** | ***i*-P_5H_7**

Von den vier Konstitutionsisomeren des **Hexaphosphans(8) P_6H_8** hat das *unverzweigte n-Hexaphosphan* $H_2P—*PH—*PH—*PH—*PH—PH_2$ vier Asymmetriezentren und kann – wie sich ableiten lässt (vgl.

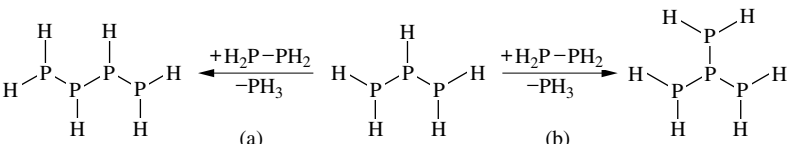
S. 325) – 6 Diastereomere, nämlich vier Enantiomerenpaare und zwei *meso*-Formen, also insgesamt 10 Stereoisomere bilden, während man von den *einfach-verzweigten* Isomeren $H_2P—P(PH_2)—*PH—*PH—PH_2$ (zwei diastereomere Enantiomerenpaare) sowie $H_2P—*PH—*P(PH_2)—*PH—PH_2$ (vgl. *n*-Pentaphosphan(7)) jeweils 4 Stereoisomere und vom *doppelt-verzweigten* Isomeren $H_2P—P(PH_2)—P(PH_2)—PH_2$ keine Stereoisomeren erwartet (Isomerenzahl insgesamt: $10 + 4 + 4 + 1 = 19$).

Tatsächlich entstehen im Zuge der P_2H_4- oder P_3H_5-Thermolyse immer Isomerengemische einzelner Phosphane P_nH_{n+2}, wobei jedoch mit wachsendem *n* die Menge weniger verzweigter zugunsten stärker verzweigter Isomerere abnimmt und schließlich unmessbar klein wird. So konnten zwar von P_5H_7 noch alle Isomeren aufgefunden werden, aber von dem oben erwähnten Phosphan P_6H_8 bisher nur Isomere mit verzweigter P_6-Kette und von **Heptaphosphan(9) P_7H_9** nur noch die beiden Diastereomeren eines der Isomeren mit *maximal-verzweigter* P_7-Kette, nämlich $H_2P—*P(PH_2)—*P(PH_2)—*PH—PH_2$ (das ebenfalls doppelt verzweigte P_7H_9-Isomere $H_2P—*P(PH_2)—*PH—*P(PH_2)—PH_2$ entsteht wohl nur in nicht nachweisbarer Menge, wurde aber als Lithiumsalz LiP_7H_8 nachgewiesen (vgl. Formel (a) auf S. 765). Offensichtlich werden hiernach P_nH_{n+2}-Isomere, die mindestens sechs P-Atome in geradliniger Kette enthalten (z. B. *n*-P_6H_8 oder *i*-$P_7H_9 = H_2P—P(PH_2)—PH—PH—PH—PH_2$) rasch unter *$PH_3$-Eliminierung* in *Cyclopentaphosphane* umgewandelt (s. oben; *thermodynamische Bevorzugung* der Bildung verzweigter Phosphane). Unter Berücksichtigung des Sachverhalts, dass nur Isomeren mit höchstens fünf P-Atomen in geradliniger Kette eine gewisse Lebensdauer zukommt, erwartet man für nachgewiesenes **Octaphosphan(10) P_8H_{10}** zwei achirale *Konstitutionsisomere* (a), für nachgewiesenes **Nonaphosphan(11) P_9H_{11}** zwei *Konfigurationsisomere* (b) und für bisher nicht nachgewiesenes **Decaphosphan(12) $P_{10}H_{12}$** nur eine achirale Verbindung mit der Konstitution (c) (letztere Phosphane stellen PH_2-Derive von *i*-P_4H_6 dar). Höhere acyclische Phosphane sind – bei Gültigkeit der *5-P-Atome-Regel* – nicht denkbar. Bezüglich möglicher *Konformerer* der acyclischen Phosphane vgl. S. 741.



(a) **P_8H_{10}** (b) **P_9H_{11}** (c) **$P_{10}H_{12}$**

Der in *P_2H_4-Thermolysaten* aufgefundene vergleichsweise hohe Anteil verzweigter acyclischer Tetra- und Pentaphosphane spricht zudem für eine *kinetische Bevorzugung* der Bildung verzweigter Phosphane. So ist die Weiterreaktion des auf dem Wege Diphosphan → Tetraphosphan zwischendurch gebildeten Triphosphans $H_2P—PH—PH_2$ in *n*-P_4H_6 durch Substitution eines von 4H-Atomen der PH_2-Gruppen gemäß (1a), in *i*-P_4H_6 durch Substitution nur eines H-Atoms gemäß (1b) möglich:



n-P_4H_6 (a) **P_3H_5** (b) **i-P_4H_6** (1)

Bei gleicher Substitutionsgeschwindigkeit sollten hiernach *n*- und *i*-P_4H_6 im Molverhältnis 4 : 1 entstehen (gefundenes Verhältnis 2 : 1). Die PH_3-Eliminierung erfolgt hiernach mit H-Atomen sekundärer P-Atome (1b) rascher als mit H-Atomen primärer P-Atome (1a). Das Isomerenverhältnis wird allerdings auch durch den PH_2-Lieferanten beeinflusst. So ist der Anteil an *i*P_4H_6 in *P_3H_5-Thermolysaten* (P_3H_5 anstelle von P_2H_4 als PH_2-Überträger auf P_3H_5) stets kleiner als in P_2H_4-Thermolysaten.

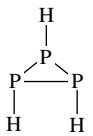
Derivate. Von den acyclischen Phosphanen sind sowohl einige *anorganische Derivate* (z. B. P_2Hal_4, *i*-P_4F_6 (S. 779); $PH(PHNH_2)_2$) sowie *organische Derivate* (z. B. $R_2P—PH—PR_2$ RHP—PR—PHR, RHP—PR—PR—PHR, $P(PH^tBu)_3$, $(^tBu_2P)_2P—P(P^tBu_2)_2$) bekannt. Die partiell organosubstituierten acyclischen Phosphane sind thermostabiler als die Grundkörper, insbesondere wenn die Phosphorkette raumerfüllende Substituenten wie die *tert*-Butylgruppe ($^tBu = CMe_3$) trägt. Strukturen der Organylphosphane lieferen wertvolle Einsichten in Konstitution, Konfiguration und Konformation der betreffenden nicht isolierbaren Grundkörper. Allerdings wird die Konfiguration und Konformation existierender Isomerer mit wachsender Sperrigkeit der Organylsubstituenten in zunehmendem Maße durch sterische Einflüsse bestimmt. So beobachtet man eine Bevorzugung der *trans*-Konformation sperriger benachbarter Gruppen anstelle der *gauche*-Konformation benachbarter freier Elektronenpaare (S. 770, 773). Auch wandelt sich das im Zuge seiner Synthese als symmetrisches Diastereomeres gebildete *i*-Tetraphosphan $P(PHtBu)_3$ (gleich konfigurierte chirale-PH*t*Bu-Gruppen) bereits bei $-78\,^\circ C$ langsam in ein 1 : 3 Gleichgewichtsgemisch von symmetrischen and asymmetrischen Diastereomeren um (zwei —PH*t*Bu-Gruppen

gleichkonfiguriert, eine —PH*t*Bu-Gruppe spiegelbildlich konfiguriert). Interessanterweise lassen sich die *Konstitutionsisomeren* $H_3P—PH$ sowie $H_3P—P—PH_2$ des Di- und Triphosphans $H_2P—PH_2$ sowie $H_2P—PH—PH_2$ nach Ersatz aller H-Atome durch andere Gruppen isolieren: $R_3P—PR$ sowie $R_3P—P—PR_2$ (z. B. $t Bu_2P—P—Pt Bu_2^- + Hal_2 \rightarrow t Bu_2HalP—P—Pt Bu_2 + Hal^-$; $t Bu_2P—P—Pt Bu_2^- + RHal \rightarrow t Bu_2P—PR—Pt Bu_2/t Bu_2RP—P—Pt Bu_2 + Hal^-$). Thermisch oder photochemisch zersetzen sich die Verbindungen $R_3P—P—PR_2$ in R_3P und $(R_2P)_nP_n$.

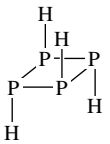
2.2.3 Cyclische gesättigte Phosphane

Monocyclische Phosphane P_nH_n

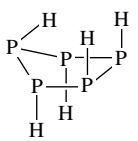
Mit Ausnahme von P_5H_5 konnten bisher *monocyclische Phosphane* P_nH_n (bekannt mit $n = 3 - 10$) nur in Phosphangemischen nachgewiesen werden. **Cyclotriphosphan(3) P_3H_3** ließ sich aus den oben erwähnten Phosphangemischen gaschromatographisch in kleinen – durch Spuren anderer Phosphane verunreinigten – Mengen als thermolabile, rasch in P_5H_5 übergehende Verbindung mit *cis,trans*-Konfiguration der H-Atome isolieren. **Cyclotetraphosphan(4) P_4H_4** soll bei der Elektrolyse von weißem Phosphor in Essigsäure neben anderen Phosphanen entstehen und ist – laut ab-initio Berechnungen – *planar* gebaut. **Cyclopentaphosphan(5) P_5H_5** wird durch thermische Zersetzung von Phosphangemischen mit einem hohen Gehalt an P_3H_5 und P_4H_6 bei $-20\,^\circ C$ im ziehenden Hochvakuum als Hauptprodukt neben kleinen Anteilen des Phosphans **P_6H_6** erhalten, wobei letztere Verbindung strukturell **kein Cyclohexaphosphan(6)** mit Sesselkonformation, sondern – energetisch vor *cyclo*-P_6H_6 bevorzugtes – konstitutionsisomeres *Phosphanylcyclopentaphosphan* $P_5H_4—PH_2$ darstellt. Durch Extraktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und anschließender Entfernung ebenfalls gelöster flüchtiger Hydride im Vakuum kann Cyclopentaphosphan, welches halbsesselförmig (bzw. twistartig) gebaut und fluktuierend (S. 760) ist, in Form einer praktisch reinen verdünnten, relativ beständigen Lösung erhalten werden (letztere ist zudem – in undurchsichtiger Weise – durch Methanolyse des Cyclotetraphosphans $P_4(SiMe_3)_4$ gewinnbar).



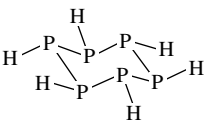
P_3H_3
Cyclotriphosphan(3)
Triphosphiran



P_4H_4
Cyclotetraphosphan(4)
Tetraphosphetan



P_5H_5
Cyclopentaphosphan(5)
Pentaphopholan



P_6H_6
Cyclohexaphosphan(6)
Hexaphosphinan

Während der P_5H_5-Ring weitestgehend spannungsfrei ist, betragen die berechneten *Ringspannungsenergien* für $P_3H_3/P_4H_4/P_6H_6$ ca. 28/18/> 0 kJ/mol (zum Vergleich: $C_3H_6/C_4H_8/C_6H_{12}$ ca. 110/110/0 kJ/mol; $S_3/S_4/S_5/S_6/S_7/S_8$ ca. 93/84/58/24/21/0 kJ/mol). Der P_3-Ring in P_3H_3 wird zusätzlich durch eine nichtklassische Mehrzentrenbindung stabilisiert (Entsprechendes gilt für die P_3-Ringe des weißen Phosphors), während der P_4-Ring in P_4H_4 eine Destabilisierung erfährt, falls er nicht *all-trans* konfiguriert ist (vgl. bicyclische Phosphane). Die PP-*Bindungsabstände* sind in P_4H_4 und hypothetischem P_6H_6 alle gleich und entsprechen PP-Einfachbindungen (2.21 Å), während die PP-Bindung in P_3H_3 und P_5H_5 mit *cis*-ständigen H-Atomen geringfügig verlängert ist.

Die nachgewiesenen **Cyclooligophosphane P_nH_n *mit*** $n > 5$ besitzen offensichtlich wie P_6H_6 *Phosphanylseitenketten*. Unter Berücksichtigung der erwähnten *5-P-Atom-Regel* kann P_5H_5 maximal fünf PH_2-Substituenten unter Bildung von $P_5(PH_2)_5 = P_{10}H_{10}$ aufnehmen. Hiernach sind monocyclische Phosphane P_nH_n mit $n > 10$ nicht denkbar.

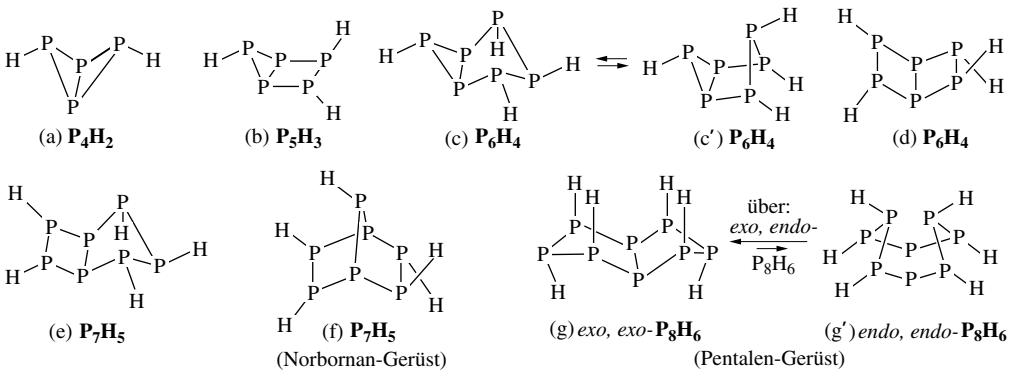
Was die Bildung von (*Hydrogen*-)**Cyclophosphiden** betrifft, so wurde das *Cyclopentaphosphid* LiP_5H_4 bereits auf S. 765 angesprochen. Es ist in Lösung bei tiefen Temperatur aus P_2H_4 und LiBu rein erhältlich und disproportioniert oberhalb $-30\,^\circ C$ gemäß $2\,LiP_5H_4 \rightarrow Li_2HP_7 + P_2H_4 + PH_3$ (möglicherweise verläuft die Reaktion über das Phosphid $Li_2P_5H_3$, welches sich wohl in das Cyclotriphosphanderivat $P_3H(PHLi)_2$ mit weiter voneinander entfernten negativen Ladungen umlagert). Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf die vollständig *deprotonierten Cyclophosphide* P_5^{7-} (S. 756), P_6^{4-} (S. 756) sowie *Komplexe* mit P_3-, P_4-, P_5-, und P_6-Ringen (S. 752).

Derivate. Röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte *organische* und *anorganische Derivate* P_nR_n ($n = 3$, 4, 5; R = Alkyl, Phenyl, Fluorphenyl, Silyl; $n = 6$: R = Phenyl, Cl, Br) der Cyclophosphane P_nH_n bilden sich durch Enthalogenierung von $RPCl_2$ mit Li, Na, Mg, LiH (Strukturen analog P_nH_n; raumerfüllende und elektronegative Reste R führen zu einer Faltung des in P_4H_4 planaren P_4-Rings). Unter ihnen sind die *Cyclopentaphosphane* P_5R_5 relativ am stabilsten. Cyclophosphane anderer Ringgröße wandeln sich

infolgedessen in diese um, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Raumerfüllung von R ($H < Me < Et < i\text{Pr} < t\text{Bu}$) sinkt. Sehr sperrige Substituenten führen andererseits zu einer Destabilisierung der P_5-Ringe und Stabilisierung kleinerer Ringe. Von Interesse im Zusammenhang mit **Komplexen** der Cyclophosphane ist die Verbindung $Ni(Pt\text{Bu})_6$, in welcher das Cyclohexaphosphan $P_6t\text{Bu}_6$ Nickel hexagonal-planar umgibt.

Bicyclische Phosphane P_nH_{n-2}

Aus der Gruppe der bicyclischen Phosphane P_nH_{n-2} (bekannt mit $n = 4-12$) ließ sich bisher keine Verbindung aus den oben genannten Phosphangemischen in Reinsubstanz isolieren. Sie gehen *strukturell* – wie die Formeln (a) – (g) belegen – aus einer Anellierung[65] von P_3-, P_4- und P_5-Ringen hervor (eine Ringverknüpfung über eine PP-Bindung ist nicht bevorzugt). So stellen schmetterlingsförmiges **Bicyclotetraphosphan(2) P_4H_2** (a), halbsesselförmiges **Bicyclopentaphosphan(3) P_5H_3** (b) und sesselförmiges **Bicyclohexaphosphan(4) P_6H_4** (c) Kombinationen von cyclischem P_3H_3 mit cyclischem P_3H_3, P_4H_4 bzw. P_5H_5 dar, wobei die Stellung der P_3-ringgebundenen H-Atome im ersten Fall *exo,exo* bzw. *exo,endo* bzw. *endo,endo,* im zweiten und dritten Fall *exo* bzw. *endo* sein kann (wiedergegeben ist jeweils die energiegünstigere *exo*-Konfiguration). Das wannenförmig gebaute P_6H_4 (c′) ist energiereicher und existiert allenfalls in kleiner Gleichgewichtskonzentration neben sesselförmig gebautem P_6H_4 (c). Energetisch weniger begünstigt ist die Anellierung von cyclischem P_4H_4 mit cyclischem P_3H_3, P_4H_4 und P_5H_5, da die P_4-Ringe in den betreffenden Bicyclen nicht die bevorzugte *all-trans*-Konfiguration einnehmen können. Demgemäß sind P_6H_4 und P_7H_5 nicht gemäß (d) und (e), sondern gemäß (c) und (f) gebaut. Energetisch besonders begünstigt ist die Anellierung zweier P_5H_5-Ringe über zwei oder drei gemeinsame P-Atome unter Bildung von **Bicycloheptaphosphan(5) P_7H_5** (f) mit Norbornan-Gerüst[65] sowie **Bicyclooctaphosphan(6) P_8H_6** (g) mit Pentalen-Gerüst (in letzterem Falle sind Strukturen mit *exo,endo*- oder *endo,endo*-Gerüsten (g′) energiereicher und existieren höchstens in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen neben *exo,exo*-P_8H_6). *Höhere Bicyclophosphane* P_nH_{n-2} ($n = 9-12$) leiten sich wohl von den erwähnten Phosphanen durch Substitution von H-Atomen gegen Phosphanyl-Gruppen ab.

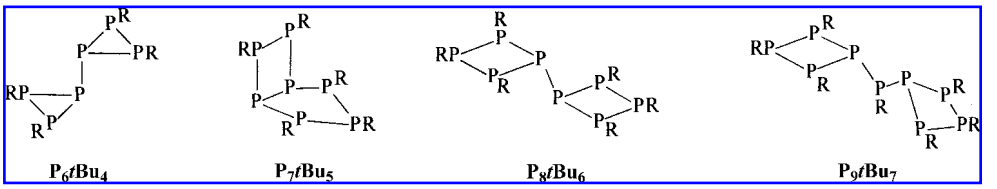


Was die Bildung von (*Hydrogen*-)**Bicyclophosphiden** betrifft, so wurden die *Bicyclopentaposphide* LiP_7H_4 und $LiP_7H_3{-}PH_2$ bereits auf S. 765 angesprochen. Sie sind in Lösung bei tiefen Temperaturen metastabil und gehen bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von LiBu in LiP_5H_4 über. Die *Bicyclotetraphosphide* M^IP_4H (M^I = Li, Na, K) bilden sich in guter Ausbeute durch Reaktion des weißen Phosphors mit Naphthaleniden $M^IC_{10}H_8$ in Dimethoxyethylen $MeOCH_2CH_2OMe$ bei tiefen Temperaturen als Deprotonierungsprodukte von P_4H_2 (a) mit *endo*-H-Konfiguration. Bei Raumtemperatur zerfallen die gelösten Phosphanide hauptsächlich in $M^I_2P_{16}$ (S. 757).

Derivate. Von allen aufgeführten Bicyclophosphanen (a) – (g), ausgenommen (e), existieren *organische* – und zum Teil auch *anorganische* – röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte *Derivate* P_nR_{n-2}. Sie bilden sich gezielt durch *Metathese* aus bicyclischen Phosphiden und RHal sowie ungezielt durch *Thermolyse* von Phosphanen P_nR_{n+m} sowie *Enthalogenierungen* von Halogenophosphanen $RPCl_2$ bzw. $RPCl_2/PCl_3$ bzw. PCl_3/P_nR_n bzw. $RPCl_2/P_4$ mit Mg, Li, Na, LiH. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine

[65] **Abkürzungen.** *Anellierung* von lat. anellus = kleiner Ring steht für Kombinationen von Ringen aus Elementatomen über gemeinsame Atome; *nor* (Herkunft unbekannt) steht für Fehlen einer CH_2- oder isoelektronischen (z. B. PH) Gruppe; *homo* von griech. homos = gemeinsam, gleichartig steht für Hinzufügen einer CH_2- oder isoelektronischen Gruppe; Me, Et, *i*Pr, Bu, *i*Bu, *t*Bu, *c*Hex, Ph stehen für *Methyl* CH_3, *Ethyl* C_2H_5, *iso-Propyl* $CHMe_2$, Butyl C_4H_9, *iso*-Butyl CH_3CH_2CHMe, *tert*-Butyl CMe_3, *cyclo-Hexyl* C_6H_{11}, Phenyl C_6H_5; Cp* = C_5Me_5; Mes* = 2,4,6-$t\text{Bu}_3C_6H_2$.

Überführung von P_4 in $P_4Mes^*_2$ gemäß: $P_4 + LiMes^* \rightarrow LiP_4Mes^*$;$LiP_4Mes^* + Mes^*Br \rightarrow P_4Mes^*_2 + LiBr$[65]. Hergestellt wurde etwa $\mathbf{P_4R_2}$ (Derivat von (a)) mit R = $N(SiMe_3)_2$, Cp*, Mes* bzw. P_4HR mit R = $SnMe_3$, $SnPh_3$, $Sn(c\text{Hex})_3$; $\mathbf{P_5R_3}$ (b) mit R = Si*t*Bu$_3$; $\mathbf{P_6R_4}$ (c) mit R = *i*Pr, *t*Bu, Cp*; $\mathbf{P_7R_5}$ (f) und $\mathbf{P_8R_6}$ mit R = Me, Et, *i*Pr[65]. *Sperrigere* Substituenten führen andererseits zu einer Destabilisierung der P_5- und Stabilisierung der P_4- und P_3-Ringe, welche dann zudem auch über einzelne PP-Bindungen miteinander verknüpft sein können. Als Beispiele seien genannt $\mathbf{P_6}t\mathbf{Bu_4}$ (es existiert auch ein Konstitutionsisomeres mit P_6H_4-Gerüst (c)), $\mathbf{P_7}t\mathbf{Bu_5}$, $\mathbf{P_8}t\mathbf{Bu_6}$ und $\mathbf{P_9}t\mathbf{Bu_7}$ (die Struktur von P_9H_7 ist noch unbekannt).



Oligocyclische (käfigartige) Phosphane P_nH_{n+m}

Oligocyclische Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -4, -6, \ldots$.) lassen sich wie die mono- und bicyclischen Phosphane P_nH_n und P_nH_{n-2} durch *Thermolyse von Diphosphan* oder Gemischen niedriger Phosphane darstellen (S. 765). Als weitere Methode der Erzeugung bietet sich die *Protolyse von* (Hydrogen-)*Oligophosphiden* (S. 755, 765) oder geeigneten *Oligophosphanderivaten* an. Mit der Protolyse ist allerdings häufig eine Zersetzung der thermo- und baselabilen (Hydrogen-)Oligophosphide verbunden. Bisher ließ sich aus der Gruppe der oligocyclischen Phosphane nur P_7H_3 isolieren (s. u.), andere Verbindungsbeispiele jedoch in Gemischen nachweisen.

Die Klärung der Strukturen vieler Phosphane auf direktem Wege ist aus dem auf S. 759 erwähnten Gründen sehr erschwert oder bisher noch nicht möglich. Strukturuntersuchungen an *Metallphosphiden* $M^I_{n+m}P_m$ (S. 755) sowie an *Phosphanderivaten* P_nR_{n+m} (S. 767, 770, 773) mit mono-, di- bzw. oligocyclischen P_n-Gerüsten eröffnen jedoch die Möglichkeit zu experimentell fundierten Strukturaussagen auch für die zugrunde liegenden Phosphane P_nH_{n+m}. Nach bisherigen Erkenntnissen besteht für die Mehrzahl letzterer Phosphane eine enge Verwandtschaft ihrer P_n-Gerüste. Dem Bau dieser Gerüste liegen folgende **Strukturprinzipien** zugrunde:

(i) Das dominierende Strukturelement in den mono-, bi- und oligocyclischen Phosphanen ist der – energetisch vor P_n-Ringen anderer Größe – bevorzugte P_5-Ring. Aufgrund besonderer *Spannungsverhältnisse* können auch P_3- und P_6-Ringe (ca. 30 kJ/mol mehr Spannungsenergie als der P_5-Ring) auftreten[66]. P_4- und P_7-Ringe (erheblich höhere Ringspannung in oligocyclischen Phosphanen) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

(ii) Die bevorzugte Verknüpfung von P_n-Ringen besteht in der – zu P_n-Käfigen führenden – *Anellierung* über zwei oder auch drei P-Atome (eine zu P_n-Bändern oder -Schichten führende Verknüpfung der Ringe über PP-Bindungen ist nicht bevorzugt).

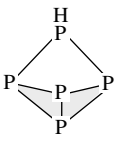
(iii) Die begünstigte Veränderung bzw. Erweiterung offener und geschlossener P_n-Gerüste erfolgt durch *intermolekulare Atomverknüpfung* bzw. durch *Angliederung von* $\rangle PH$- *oder* —*PH*—*PH*—-*Einheiten* an die P-Gerüste oligocyclischer Phosphane unter Bildung neuer P_5-Ringe.

(iv) Phosphane P_nH_{n+m} enthalten bei steigender Zahl von P-Atomen in zunehmendem Maße *conjuncto*-Phosphangerüste, d. h. sie bauen sich aus käfigartigen Phosphanen des oben besprochenen Typus auf, die durch *intermolekulare Atomverknüpfung* oder (häufiger) über *zwei gemeinsame P-Atome* miteinander verknüpft sind. Nachfolgend werden die oligocyclischen Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -4, -6, -8, -10$)

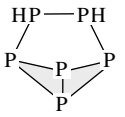
[66] Durch Mehrfach-Anellierung von P_5-Ringen kann sich eine erhebliche **Spannungsenergie** aufbauen, die gegebenenfalls durch zusätzlichen Einbau von P_3- und/oder P_6-Ringen in das Gerüst kondensierter P_5-Ringe oder durch Umorganisation des P_5-Ringgerüstes in ein Gerüst kondensierter P_3- oder P_6-Ringe gemindert wird. Beispielsweise liegen dem polymeren Phosphor in seiner thermodynamisch stabilsten Form (schwarzer Phosphor) anellierte P_6-Ringe zugrunde, während die P_5-Ringe enthaltende Form (violetter Phosphor) instabiler ist. Auch baut sich die niedermolekulare (thermodynamisch instabilste) Form des Phosphors (weißer Phosphor) nicht aus anellierten P_5-, sondern P_3-Ringen auf (vgl. S. 753). Schließlich lässt sich der P_6-Ring des Cyclohexaphosphans, das normalerweise nur als energieärmeres Phosphanylcyclopentaphosphan P_5H_4—PH_2 existiert, durch Überbrückung mit einer PH-Gruppe stabilisieren, vgl. P_7H_5 (f).

der Reihe nach und anschließend die *conjuncto*-Phosphane behandelt, wobei die Konfigurationsisomeren mit unterschiedlicher Anordnung der P—H-Bindungen nicht besprochen werden.

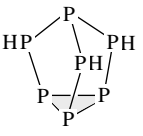
Tricyclische Phosphane P_nH_{n-4} (bekannt mit $n = 5–13$). Die dehydrierende PP-Verknüpfung oder die Erweiterung durch PH- bzw. P_2H_2-Gruppen führt etwa, ausgehend von P_4H_2 (a), zu *weißem* Phosphor **P_4**, (S. 746), zu energetisch ungünstigerem **P_5H** (h) sowie zu energetisch günstigerem **P_6H_2** (i). Auch erhält man, ausgehend von P_7H_5 (f) bzw. P_8H_6 (g′), nach intramolekularer PP-Atomknüpfung die Tricyclophosphane **P_7H_3** (j) mit Nortricycloan-Gerüst (s. oben) bzw. **P_8H_4** (k) mit Bisnoradamantan-Gerüst, des weiteren nach Erweiterung um eine PH-Gruppe das P_8H_4-Isomere (k′) bzw. das Phosphan **P_9H_5** (l) und nach Erweiterung um eine P_2H_2-Gruppe das P_9H_5-Isomere (l′). **$P_{10}H_6$** (m) ist ein Produkt der Anellierung von P_7H_5 (f) mit dem Cyclus P_5H_5 und damit bereits ein *conjuncto*-Phosphan. Das Phosphan P_8H_4 (k) enthält (wie übrigens auch $P_{11}H_3$, s. unten) einen P_n-Atomkäfig, der nur aus anellierten P_5-Ringen besteht. Ein entsprechendes, nur aus anellierten P_6-Ringen bestehendes Phosphan $P_{10}H_6$ (m′) mit Adamantan-Gerüst, das aus P_9H_5 (l) durch Eingliederung einer PH-Gruppe hervorgeht, ist unbekannt. Die in P_6H_2 (i), P_7H_3 (j), P_8H_6 (k′) und P_9H_3 (l) vorliegende *weniger bevorzugte Anellierung* von P_3- und P_6 mit P_5-Ringen wird durch die käfigartigen P_n-Strukturen begünstigt.[66] Konstitutionsisomere oligocyclischer Phosphane treten bei vergleichbarem Energiegehalt der P_n-Gerüste auf; in den erwähnten Fällen ist (k) und (l) etwas energiereicher als (k′) und (l′). (Hydrogen-)**Tricyclophosphide** sind bisher nur mit dem P_7-Gerüst (j) bekannt (s. oben).



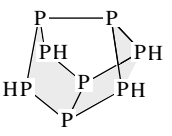
(h) **P_5H**



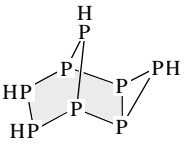
(i) **P_6H_2**



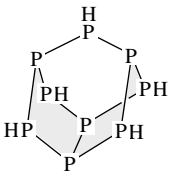
(j) **P_7H_3**
(Nortricyclan)



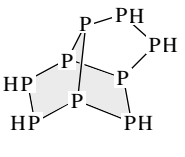
(k) **P_8H_4**
(Bisnoradamantan)



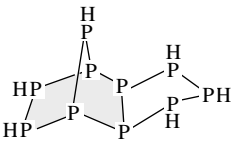
(k′) **P_8H_4**
(Homonorbornan)



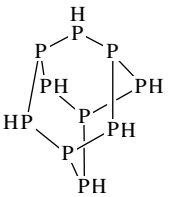
(l) **P_9H_5**
(Noradamantan)



(l′) **P_9H_5**
(Brexan)



(m) **$P_{10}H_6$**



(m′) **$P_{10}H_6$**
(Adamantan)

Zur *Darstellung* von **Heptaphosphan(3) P_7H_3** (j), des einzigen bisher in Substanz isolierten Tricyclophosphans führt man das im Sinne von

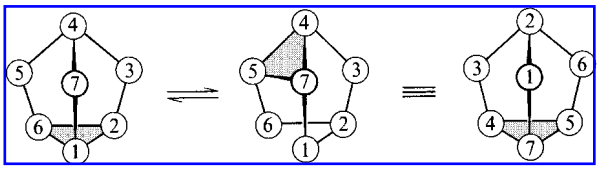
$$7P_4 + 12Na \longrightarrow 4Na_3P_7 \qquad 9P_2H_4 + 3LiPH_2 \xrightarrow[(Solvens)]{-20\,^\circ C} Li_3P_7 + 14PH_3$$

$$3P_4 + 6LiPH_2 \xrightarrow[(Solvens)]{T} 2Li_3P_7 + 4PH_3 \qquad 9P_2H_4 + 3LiBu \xrightarrow[(Solvens)]{-20\,^\circ C} Li_3P_7 + 11PH_3 + 3BuH$$

gewinnbare Phosphid $M^I_3P_7$ (Solvens = $MeOCH_2CH_2OMe$) mit Me_3SiCl gemäß $M^I_3P_7 + 3Me_3SiCl \rightarrow P_7(SiMe_3)_3 + 3M^ICl$ in das Trimethylsilyl-Derivat über und behandelt letzteres schonend mit Methanol: $P_7(SiMe_3)_3 + 3MeOH \rightarrow P_7H_3 + 3Me_3SiOMe$. Der – auch im Zuge der P_2H_4-Thermolyse (S. 765) erhältliche – Phosphorwasserstoff P_7H_3 (2 Konfigurationsisomere mit gleich- oder gegengerichteten P—H-Bindungen; vgl. S. 760) fällt als hellgelber, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslicher, bei ca. 60 °C sublimierbarer, sich ab ca. 300 °C zersetzender, einigermaßen luftstabiler und bei längerem Einwirken von Wasser in verschiedene Phosphorsäuren übergehender Festkörper an.

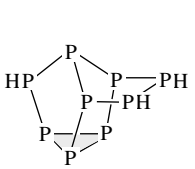
Durch starke Basen wie LiBu oder $LiPH_2$ lässt sich P_7H_3 unter Bildung von (Hydrido-)**Heptaphosphiden** teilweise oder vollständig deprotonieren: $P_7H_3 + n\,LiPH_2 \rightarrow Li_nP_7H_{3-n} + n\,PH_3$ (LiP_7H_2 und Li_2P_7H: *hellorangefarben*; gewinnbar auch aus $P_7H_3 + Li_3P_7$ bzw. Li_3P_7 + Säure bzw. P_2H_4 + BuLi). Dilithiumhydrogenheptaphosphid Li_2P_7H und Lithiumdihydrogenheptaphosphid LiP_7H_2 zersetzen sich bei Raumtemperatur u.a. unter Bildung der Phosphide Li_2P_{16}, Li_3P_{21} und Li_4P_{26} (Struktur vgl. Formeln (h), (i) auf S. 757). Wie aus ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des *Heptaphosphid-Trianions* P_7^{3-} in Lösung folgt, ordnen sich bei Raumtemperatur die P—P-Bindungen des P_7^{3-}-Ions unter gleichzeitiger

Wanderung der negativen Ladung und damit die den P_7^{3-}-Käfig bildenden, miteinander kondensierten Phosphorringe (ein Dreiring, drei Fünfringe) rasch um, z. B.:

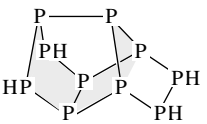


Insgesamt existieren 1680 Tautomere des nicht-starren (fluktuierenden) P_7^{3-}-Ions, die sich in keiner Eigenschaft außer in der Numerierung der P-Atome unterscheiden. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ des allgemein als **„Valenztautomerie“** bezeichneten Umordnungsprozesses beträgt ca. 60 kJ/mol (vgl. hierzu auch die Cope-Umlagerung und die Valenztautomerie des Bullvalens $C_{10}H_{10}$, Lehrbücher der Organischen Chemie). Valenztautomerie beobachtet man auch im Falle von P_7H^{2-} (2 Tautomere), nicht jedoch im Falle von $P_7H_2^-$ und P_7H_3 ($Ph_4P^+\,P_7H_2^-$ ließ sich isolieren).

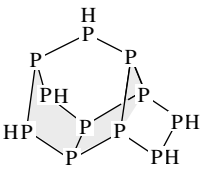
Höhercyclische Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -6, -8, \ldots$). Die Angliederung einer P_2H_2-Gruppe an P_7H_3 (j), P_8H_4 (k) und P_9H_5 (l) führt zu **tetracyclischen Phosphanen P_nH_{n-6}** (bekannt mit $n = 7$–13), nämlich zu **P_9H_3** (n) mit Deltacyclan-Gerüst, **$P_{10}H_4$** (o) sowie **$P_{11}H_5$** (p) (P_9H_3 folgt auch aus P_9H_5 (l′) durch Knüpfung einer PP-Bindung). Das Phosphan $P_{11}H_3$ (r) mit einem Ufosan-Gerüst aus der Gruppe der **pentacyclischen Phosphane P_nH_{n-8}** (bekannt mit $n = 10$–17) lässt sich aus den Phosphanen P_7H_5 (f) durch Angliederung von zwei miteinander zu einer HPPPPH-Kette verknüpften P_2H_2-Gruppen herleiten (bzgl. einer anderen $P_{11}H_3$-Strukturdeutung vgl. P_{11}^{3-} auf S. 756). $P_{11}H_3$ lässt sich in Form von (Hydrogen-)**Decaphosphiden** $M_3^IP_{11}$ und $(R_4N^+)_2HP_{11}^-$ isolieren. Die zur gleichen homologen Phosphangruppe P_nH_{n-8} zu zählenden Verbindungen **$P_{12}H_4$** (s) und **$P_{13}H_5$** (t) leiten sich von P_8H_4 (k) und P_9H_5 (l) durch Angliederung zweier P_2H_2-Gruppen ab. **$P_{14}H_6$** (u) ist ein Produkt der Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) mit dem Cyclus P_5H_5 und damit eigentlich den *conjuncto*-Phosphanen (s. u.) zuzurechnen. Weitere (höhere) Phosphane P_nH_{n+m} mit $m = -6, -8$ stellen wohl Phosphan-Substitutionsprodukte der besprochenen Spezies dar (z. B. $P_{12}H_6$ (p′)) oder sind den nun zu behandelnden *conjuncto*-Phosphanen (ebenfalls z. B. $P_{12}H_6$) zuzurechnen.



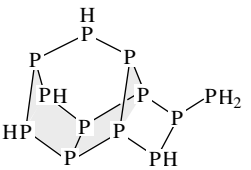
(n) **P_9H_3**
(Deltacyclan)



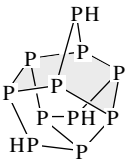
(o) **$P_{10}H_4$**



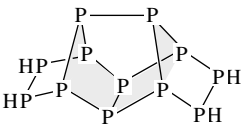
(p) **$P_{11}H_5$**



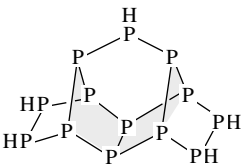
(p′) **$P_{12}H_6$**



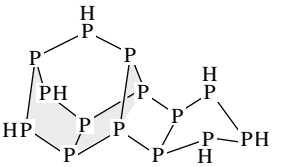
(r) **$P_{11}H_3$**
(Ufosan)



(s) **$P_{12}H_4$**



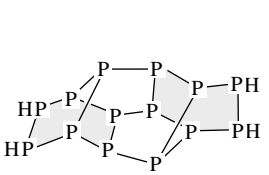
(t) **$P_{13}H_5$**



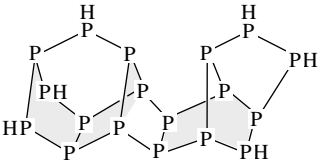
(u) **$P_{14}H_6$**

***Conjuncto*-Phosphane.** Hierzu kann man – wie erwähnt – die *tri*-, *tetra*- und *pentacyclischen* Phosphane $P_{10}H_6$ (m), $P_{12}H_6$ (Anellierung von P_9H_5 (i) mit *cyclo*-P_5H_5) und $P_{14}H_6$ (n) rechnen. Das zur Gruppe der „*hexacyclischen Phosphane*“ P_nH_{n-10} (bekannt mit $n = 12$–20) zu zählende Phosphan **$P_{14}H_4$** (v) stellt strukturell eine Verknüpfung zweier Moleküle P_7H_5 (f) über drei PP-Einfachbindungen dar (es ließe sich auch vom bisher unbekannten Phosphan $P_{10}H_4$ durch Anellierung zweier P_2H_2-Gruppen herleiten). Es existiert offensichtlich auch eine isomere $P_{14}H_4$-Form, der das auf S. 765 wiedergegebene $H_2P_{14}^{2-}$-Gerüst zugrunde liegt (Anellierung von P_7H_5 (f) mit P_9H_3 (n)). Ein Beispiel für ein „*heptacyclisches Phosphan*“ P_nH_{n-12} (bekannt mit $n = 13$–20) ist die Verbindung **$P_{18}H_6$** (Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) mit P_9H_5 (l′)), Beispiele für „*octacyclische Phosphane*“ P_nH_{n-14} (bekannt mit $n = 15$–21) sind die Verbindungen **$P_{16}H_2$** (Anellierung zweier Moleküle P_9H_3 (n); vgl. P_{16}^{2-} auf S. 757), **$P_{18}H_4$** (x) (Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) und P_9H_3 (n)) und **$P_{20}H_6$** (y, y′) (Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) mit P_9H_5 (i) bzw. zweier Moleküle P_9H_3 (n)), ein Beispiel für ein „*nonacyclisches Phosphan*“ P_nH_{n-16} (bekannt mit $n = 17$–22) ist die Verbindung **$P_{19}H_3$**

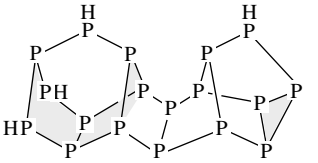
(vgl. Struktur des Ions P_{19}^{3-} auf S. 757), ein Beispiel für ein „*decacyclisches Phosphan*" P_nH_{n-18} (bekannt mit $n = 19–22$) die Verbindung $P_{21}H_3$ (vgl. Struktur des Ions P_{21}^{3-} auf S. 757).



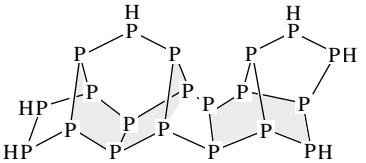
(v) $\mathbf{P_{14}H_4}$ ($m = -10$)



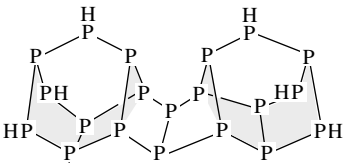
(w) $\mathbf{P_{18}H_6}$ ($m = -12$)



(x) $\mathbf{P_{18}H_4}$ ($m = -14$)

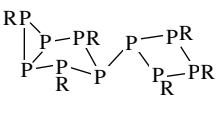


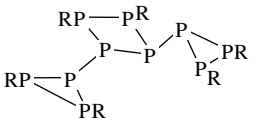
(y) $\mathbf{P_{20}H_6}$ ($m = -14$)

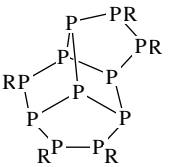


(y′) $\mathbf{P_{20}H_6}$ ($m = -14$)

Derivate. Organische Derivate P_nR_{n+m} ($m = -4, -6 \ldots$) wurden von allen oben aufgeführten Phosphanen isoliert und röntgenstrukturanalytisch geklärt oder in Produktgemischen nachgewiesen (bzgl. P_5R vgl. $P_5Hal_2^+$, S. 780). Ihre Darstellung erfolgt nach den im Zusammenhang mit den cyclischen Phosphanen diskutierten Methoden (s. oben). Bekannt sind insbesondere Verbindungen mit R = Me, Et (in vielen Fällen) und R = *i*Pr (in fast allen Fällen; von P_6H_2 ist nur das Derivat $P_6Cp_2^*$ synthetisiert worden)[66]. Besonders viele Derivate kennt man von P_7H_3 (j): R z. B. Me, Et, *i*Pr, Bu, *i*Bu, EMe_3 und EPh_3 mit E = Si, Ge, Sn, $Sit Bu_3$, $Et Bu_2$ mit E = P, As, Sb. Die oligocyclischen Organylphosphane P_nR_{n+m} weisen in den einzelnen Verbindungsklassen (*n, m* = konstant) bei Variation von R im Bereich *weniger sperriger* Alkylgruppen (Me, Et, *i*Pr) gleiche Phosphorgerüste auf. Infolgedessen kann ein Strukturwechsel auch bei Ersatz von R durch Wasserstoff ausgeschlossen werden. *Sperrige* Substituenten führen andererseits zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen, sodass Phosphane P_nR_{n+m} mit R = *t*Bu vielfach (aber nicht immer) andere als die P_{n+m}-Gerüststrukturen aufweisen (vgl. hierzu etwa das P_3- und P_4-Ringe enthaltende $P_{10}tBu_6$ sowie das einen P_7-Ring enthaltende $P_{11}tBu_5$).





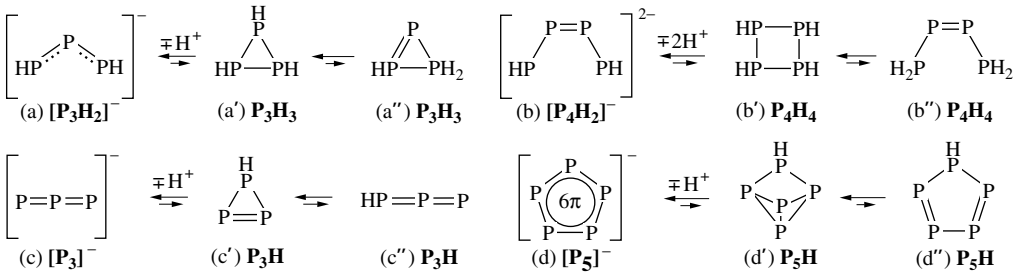


$P_{10}tBu_6$ **$P_{11}tBu_5$**

Nur am Rande sei bemerkt, dass sich die P-Atome der oligocyclischen Organophosphane wie die von Monophosphanen mit dreibindigem Phosphor oxidativ angreifen lassen: $\geqslant$P: + ½ O_2 bzw. $^1/8S_8 \rightarrow \geqslant$P—O bzw. $\geqslant$P—S (z. B. Bildung von P_6tBu_4O, P_7tBu_5O, P_8tBu_6O, P_3tBu_3S). Die Labilität gegenüber Luftsauerstoff nimmt mit steigendem P-Gehalt der Verbindungen und zunehmender Raumerfüllung der P-Gruppe ab.

2.2.4 Ungesättigte Phosphane (Phosphene)

Konstitutionsisomer mit monocyclischen gesättigten Phosphanen sind acyclische ungesättigte Phosphane („*Phosphene*"), konstitutionsisomer mit bicyclischen gesättigten Phosphanen monocyclische ungesättigte Phosphane („*Cyclophosphene*") oder acyclische doppelt-ungesättigte Phosphane („*Phosphdiene*") usw., wie nachfolgende Beispiele lehren:



In jedem Falle sind die gesättigten Phosphane (a′, b′, c′, d′) energieärmer als die entsprechenden ungesättigten (a“, b“, c“, d“), sodass nur erstere Verbindungen unter normalen Bedingungen existieren und Phosphene (z. B. HP═PH, HP_3 (c′)) höchstens als reaktive Intermediate nachweisbar oder in der Tieftemperaturmatrix isolierbar sind. Mit der Deprotonierung der betreffenden cyclischen Verbindungen (→ „*Phosphenide*“) werden allerdings die ungesättigten Phosphanformen (a, b, c, d) energetisch stabiler und lassen sich dann gegebenenfalls sogar isolieren. Auch nach Ersatz von H-Atomen gegen raumerfüllende organische Reste werden Phosphene „metastabiler“ und lassen sich gegebenenfalls in Substanz isolieren. Nachfolgend sei zunächst auf *Pentaphosphorcyclopentadienid*, dann auf einige *Phosphenid-* und *Diphosphenderivate* eingegangen.

Pentaphosphorcyclopentadienid (Pentaphospholid) P_5^- (d; D_{5h}-Symmetrie) lässt sich in Form von verdünnten M^IP_5-Lösungen gewinnen. Salze M^IP_5 bilden sich etwa bei der Einwirkung von *Natrium* in siedendem Diglyme (= $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) bzw. von *Lithiumdihydrogenphosphid* $LiPH_2$ in siedendem Tetrahydrofuran auf *weißen Phosphor* oder – vorteilhafter – durch Einwirkung von *Kaliumdihydrogenphosphid* KPH_2 in siedendem Dimethylformamid (DMF, Me_2NCHO) auf *roten Phosphor* (Molverhältnis P_{rot}: KPH_2 ca. 2 : 1). In letzterem Falle entstehen praktisch nur die Polyphosphide KP_5 und K_2P_7H im Molverhältnis 2.5 : 1, von denen K_2PH_7 bei Anwendung geringer Solvensmengen größtenteils ausfällt, sodass weitgehend reine Lösungen von KP_5 in DMF erhalten werden. Die hohe Bildungstendenz von P_5^- beruht offensichtlich auf einer merklichen Mesomeriestabilisierung des P_5-Systems (6π-Elektronensystem; vgl. S. 758). Die *roten*, extrem oxidationsempfindlichen, verdünnten KP_5/DMF-Lösungen (*c* ca. 5×10^{-2} mol/l) sind bei Raumtemperatur über Wochen beständig, zersetzen sich aber beim Konzentrieren oder bei Zugabe unpolarer Lösungsmittel unter Bildung P-reicherer, gesättigter Phosphide (vorzugsweise K_2P_{16}, K_3P_{21}). Ähnlich wie das „hydridisostere“ Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ vermag auch Pentaphosphacyclopentadienid P_5^- als η^5-Ligand in Übergangsmetallkomplexen zu wirken (z. B. Bildung von $[M(CO)_3(\eta^5\text{-}P_5)]^-$ mit M = Cr, Mo, W und von $[Mn(CO)_3(\eta^5\text{-}P_5)]$; zur Struktur vgl. Fig. 178 auf S. 752). In der Existenz von P_5^- und η^5-P_5-Komplexen dokumentieren sich somit enge verwandtschaftliche Beziehungen („Schrägbeziehung“) zwischen der Phosphor- und Kohlenstoffchemie.

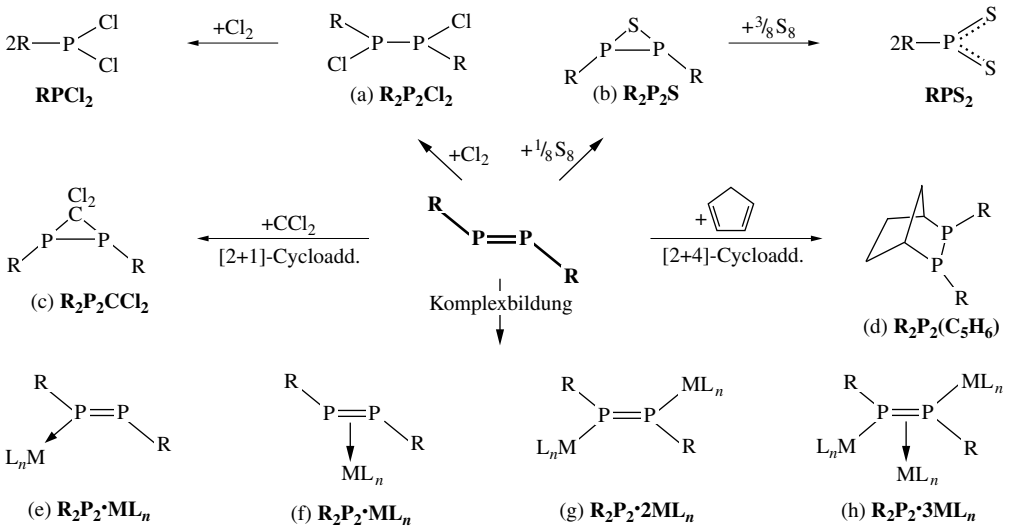
Derivate von Phospheniden. Lösungen mit Salzen M^IP_3 des **Triphosphaazid-Ions P_3^-** (c) wurden bisher nicht gewonnen. Demgegenüber konnte das **Triphosphenid-Ion $P_3H_2^-$** (a) in Form des *violetten* Salzes $Na(THF)_4^+P_3R^{*-}_2$ (THF = Tetrahydrofuran; R* = Si*t*Bu_3) isoliert werden (gewinnbar u. a. durch Reaktion von PCl_3 mit NaR* oder $(P_3R^*)_n$ mit NaR*, s. u.). Es weist ein planares, w-förmig gebautes SiPPPSi-Gerüst mit fast gleich langen PP-Bindungen auf (PP-Abstände im Mittel 2.10 Å; PPP-Winkel 104.2°; Na liegt in der P_3-Ebene und ist an die äußeren P-Atome ionisch gebunden). Erwartungsgemäß verwandelt sich $P_3R^{*-}_2$ bei *Protonierung* in *cyclo*-$P_3HR^*_2$ mit der Struktur (a′). Die *Oxidation* führt zu $R^*_2P_3—P_3R^*_2$ (vgl. Struktur von *t*Bu_2P_3—P_3*t*Bu_2, S. 770) sowie zu $P_6R^*_4$ (Derivat von P_6H_4 (c) auf S. 769). Das **Tetraphosphenid-Ion $P_4H_2^{2-}$** (b) ließ sich in Form des *tiefroten* Salzes $[Na(THF)_n^+]_2P_4R^{*2-}_2$ isolieren (gewinnbar aus $P_4 + 2NaR^*$ in THF; *cis*-konfiguriertes Tetraphosphan-Gerüst). Das Ion $P_4R^{*2-}_2$ steht gemäß $2P_4R^{*2-}_2 \leftrightarrows P_8R^{*4-}_4$ mit seinem [2+2]-Cycloaddukt, dem Cyclotetraphosphan $P_4(PR^*)_4^{4-}$, im Gleichgewicht. Letzteres liegt in THF-Lösung auf der linken, in *t*BuOMe-Lösung auf der rechten Seite. Die *Oxidation* von $P_4R^{*2-}_2$ führt zu $P_4R^*_2$ (Derivat von P_4H_2 (a) auf S. 769), die *Protolyse* nicht zu einem Derivat von P_4H_4 (b), sondern unter PP-Bindungsspaltung gemäß $P_4R^{*2-}_2 + 2H^+ \rightarrow R^*PH_2 + {}^1/_n(P_3R^*)_n$ zu den Phosphanen R^*PH_2 sowie $(P_3R^*)_n$ (*n* möglicherweise 2 oder 3; vgl. Struktur von P_6H_2 (i) auf S. 771 bzw. P_9H_3 (n) auf S. 772).

Derivate RP═PR des Diphosphens („*Diphosphaalkene*“) gewinnt man hauptsächlich durch *Dehalogenierung* von $RPCl_2$ z. B. mit Li, $NaC_{10}H_8$, Li*t*Bu, $LiCH(SiMe_3)_2$, $LiC(SiMe_3)_3$ $LiSi(SiMe_3)_3$, $LiN(SiMe_3)_2$, $GeCl_2$ oder durch *Kondensation* von $RPCl_2$ und RPH_2, des Weiteren durch *Umwandlung* von Diphosphaalkenen:

$$RPCl_2 + Cl_2PR \xrightarrow{-4Cl} RP{=}PR \xleftarrow{-2HCl} RPCl_2 + H_2PR; \qquad RP{=}PR' \xrightarrow[-R'H]{+HX} RP{=}PX.$$

Beispiele der auf diese Weise erhältlichen und in Substanz isolierten, meist *gelben* bis *roten*, *trans*-konfigurierten, planaren oder nahezu planaren Diphosphaalkene mit sterisch überladenen Resten R sind etwa: $(Me_3Si)_3CP{=}PC(SiMe_3)_3$, Mes*P=PMes* (Mes* = 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$, tBu = CMe$_3$; bei Bestrahlung in die *cis*-Form umwandelbar), Mes*P=PPh (PhP=PPh ist bereits oligomerisierungslabil), Cp*P=PCp* (Cp* = C_5Me_5), Mes*P=PX (X z. B. Cl, NiPr$_2$, PtBu$_2$, OtBu, StBu), XP=PX (X z. B. N(SiMe$_2$$t$Bu)$_2$). Die PP-Abstände betragen hierbei 2.00–2.04 Å (ber. für P=P 2.00 Å), die PPP-Winkel um 105°.

Die Diphosphaalkene sind sehr reaktiv und *addieren* z. B. HHal, Hal$_2$, LiR, Chalkogene (vgl. Schema: Bildung von (a), (b)), *cycloaddieren* Carbene, 1,3-Diene (vgl. Schema: Bildung von (c), (d)), lassen sich in andere Diphosphene *umwandeln* (s. oben) und reagieren mit Komplexfragmenten ML_n zu Diphosphenkomplexen (vgl. Schema), wobei ML_n sowohl „*end-on*" (e) als auch „*side-on*" (f) und darüber hinaus nicht nur einmal, sondern auch zweimal (g) oder dreimal (h) gebunden sein kann (RP=PR kann in den Komplexen sowohl in der *trans*- als auch *cis*-Form vorliegen; nur erstere Formen sind im Schema wiedergegeben). Auch lassen sich Diphosphene *alkylieren* (z. B. Bildung von Mes*MeP=PMes*$^+$; Reduktion zum *grünen* Radikal Mes*MeP=PMes* möglich).



Schema. Einige Reaktionen von Diphosphaalkenen.

2.3 Halogenverbindungen des Phosphors[51, 67]

Überblick

Systematik. Phosphor bildet **Halogenide** des Typus $\mathbf{PX_3}$, $\mathbf{P_2X_4}$ und $\mathbf{PX_5}$; darüber hinaus sind die Halogenide $\mathbf{P_3X_5}$ (X = I), $\mathbf{P_4X_6}$ (X = F), $\mathbf{P_4X_2}$ (X = Cl, Br), $\mathbf{P_6X_6}$ (X = Cl, Br) und $\mathbf{P_7X_3}$ (X = Br, I) bekannt (Tab. 84) sowie die *Phosphor-Halogen-Kationen* $\mathbf{PX_4^+}$ (X = F, Cl, Br, I), $\mathbf{P_2X_5^+}$ (X = Br, I), $\mathbf{P_3X_6^+}$ (X = I) und $\mathbf{P_5X_2^+}$ (X = Br, I). Sie leiten sich von den *acyclischen Phosphanen* P_nH_{n+2} ($n = 1$–4), von den *cyclischen* und *oligocyclischen Phosphanen* P_nH_n

[67] **Literatur.** L. Kolditz: „*Halides of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth*", Adv. Inorg. Radiochem. **7** (1965) 1–26; M. Webster: „*Addition Compounds of Group V Pentahalides*", Chem. Rev. **66** (1966) 87–118; R. R. Holmes: „*Ionic and Molecular Halides of the Phosphorus Family*", J. Chem. Educ. **40** (1963) 125–130; J. F. Nixon: „*Recent Progress in the Chemistry of Fluorophosphines*", Adv. Inorg. Radiochem. **13** (1970) 363–469; R. Schmutzler: „*Fluorides of Phosphorus*", Adv. Fluorine Chem. **5** (1965) 31–285; A. V. Kirsanow, C. K. Gorbatenko, N. G. Feschtschenko: „*Chemistry of Phosphorus Iodides*", Pure Appl. Chem. **44** (1975) 125–139; G. A. Fisher, N. C. Norman: „*The Structures of the Group 15 Element(III) Halides and Halogenoanions*", Adv. Inorg. Chem. **41** (1994) 233–271; W.-W. du Mont, F. Ruthe: „*Iodophosphonium salt structures: homonucluear cation-anion interactions leading to supramolecular assemblies*", Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 101–133.

Tab. 84 Phosphorhalogenide[a–e] und -pseudohalogenide[f] (ΔH_f in kJ/mol).

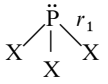
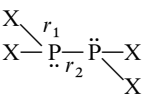
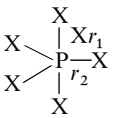
Verbindungstyp	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
PX_3[a), f)] **Phosphortrihalogenide** (Trihalogenphosphane)	**PF_3**[e)] *Farbloses* Gas Smp. −151.5 °C Sdp. −101.2 °C $\Delta H_f = -946.3$ kJ	**PCl_3** *Farblose* Flüssigk. Smp. −93.6 °C Sdp. 76.1 °C $\Delta H_f = -319.9$ kJ	**PBr_3** *Farblose* Flüssigk. Smp. −41.5 °C Sdp. 173.2 °C $\Delta H_f = -198.9$ kJ	**PI_3** *Rote* Kristalle Smp. 61.2 °C Sdp. > 200°/Zers. $\Delta H_f = -45.6$ kJ
P_2X_4 **Diphosphortetrahalogenide** (Tetrahalogendiphosphane)	**P_2F_4**[b)] *Farbloses* Gas Smp. −86.5 °C Sdp. −6.2 °C	**P_2Cl_4** *Farblose* Flüssigk. Smp. −28 °C Sdp. ∼180 °C	**P_2Br_4**[b)] (Als Zwischenprodukt nachgewiesen)	**P_2I_4**[b)] *Hellrote* Krist. Smp. 125.5 °C $\Delta H_f = -82.73$ kJ
PX_5[c), d)] **Phosphorpentahalogenide** (Pentahalogenphosphorane)	**PF_5**[e)] *Farbloses* Gas Smp. −93.7 °C Sdp. −84.5 °C $\Delta H_f = -1596.8$ kJ	**PCl_5** *Farblose* Kristalle Smp. 167 °C[g)] Sblp. 150 °C $\Delta H_f = -444$ kJ	**PBr_5** *Rotgelbe* Kristalle Zers. 84 °C ΔH_f −46 kJ	**„PI_5“** *Schwarzbraune* Krist. Zers. 41 °C

a) Gemischte Phosphortrihalogenide $PX_nX'_{3-n}$ (gewinnbar durch Reaktion von PX_3 und PX'_3; nur im Falle X = F isolierbar): PF_2Cl (Smp. −164.8°, Sdp. −47.3 °C); $PFCl_2$ (Smp. −144.0°, Sdp. 13.85 °C); PF_2Br (Smp. −133.8°, Sdp. −16.1 °C); $PFBr_2$ (Smp. −115.0 °C, Sdp. 78.4 °C); PF_2I (Smp. −93.8°, Sdp. 26.7 °C). – **b)** Man kennt auch **P_3I_5**, **P_4F_6**, **P_6Cl_6**, **P_6Br_6**, **P_4Cl_2**, **P_4Br_2**, **P_7Cl_3** und **P_7Br_3** sowie die Kationen **PX_4^+** (X = F-I), **$P_2X_5^+$** (X = Br, I), **$P_3X_6^+$** (X = I) und **$P_5X_2^+$** (X = Br, I). – **c) Gemischte Phosphorpentahalogenide $PX_nX'_{5-n}$** (gewinnbar durch Reaktion von $PX_nX'_{3-n}$ mit X'_2 bzw. von PF_5 mit BX'_3): PF_4Cl (Smp. −132°, Sdp. −43.4 °C); PF_3Cl_2 (Smp. −124°, Sdp. 2.5 °C); PF_2Cl_3 (Smp. −61°, Sdp. 50.4 °C); $PFCl_4$ (Smp. −30.5°, Sdp. 105.9 °C); PF_3Br_2 (Zers. 135 °C), $PFBr_4$ (Zers. 87 °C). – **d) Phosphorpolyhalogenide $PX_{>5}$**: u. A. $PBr_7 = PBr_4^+Br_3^-$; $PBr_9 = PBr_4^+Br_5^-$; $PCl_6I = PCl_4^+ICl_2^-$; $PBrCl_5I = PCl_4^+BrICl^-$; $PBr_6I = PBr_4^+IBr_2^-$; $PBr_5ClI = PBr_4^+BrICl^-$; $PBr_4Cl_3 = PBr_4^+Cl_3^-$. – **e) Teilhalogenierte Phosphorhydride: HPF_2** (Smp. −124.0°, Sdp. −64 °C; Gewinnung z. B.: $PF_2I + HI + Hg \rightarrow HPF_2 + HgI_2$); **$H_2P_2F_2$** (*farbloses* Gas; Gewinnung: $PF_2I + PH_3 \rightarrow F_2P{-}PH_2 + HI$); **$HPF_4$** (Smp. ≈ −89°, Sdp. −39 °C; Gewinnung: $H_3PO_3 + 4HF \rightarrow HPF_4 + 3H_2O$; $PF_5 + Me_3SiH \rightarrow HPF_4 + Me_3SiF$); **$H_2PF_3$** (Smp. ≈ −51°, Sdp. 3.8 °C; Gewinnung: $H_3PO_2 + 3HF \rightarrow H_2PF_3 + 2H_2O$; $PF_5 + 2Me_3SnH \rightarrow H_2PF_3 + 2Me_3SnF$); **$H_3PF_2$** (Gewinnung im Gemisch mit $PH_4^+F^- \cdot n$HF aus P_2H_4 und fl. HF; 100 % Zersetzung in 2 Wochen bei −78 °C). *Teiliodierte* Phosphane H_nPI_{3-n} ($n = 1, 2$) wurden im Gleichgewichtsgemisch mit PH_3 und PI_3 nachgewiesen. – **f) Phosphorpseudohalogenide PX_3:** $P(CN)_3$ (Smp. 203 °C); $P(NCO)_3$ (Smp. −2°, Sdp. 169.3 °C); $P(NCS)_3$ (Smp. −4°, Sdp. ≈ 120 °C bei 1.3 mbar); $PF(NCO)_2$ (Smp. −55°, Sdp. 98.7 °C); $PF_2(NCO)$ (Smp. −108°, Sdp. 12.3 °C); $PCl(NCO)_2$ (Smp. −50°, Sdp. 134.6 °C); $PCl_2(NCO)$ (Smp. −99°, Sdp. 104.5 °C); $PF_2(NCS)$ (Smp. −95°, Sdp. 90.3 °C); $PCl_2(NCS)$ (Smp. −76°, Sdp. 148 °C). – **g)** 930 mbar.

($n = 6$), P_nH_{n-2} ($n = 4$) und P_nH_{n-4} ($n = 7$) oder vom *Phosphoran* PH_5 durch Ersatz aller Wasserstoff- gegen Halogenatome ab bzw. stellen (formal) X^+-Addukte an bekannte oder unbekannte Halogenphosphane dar.

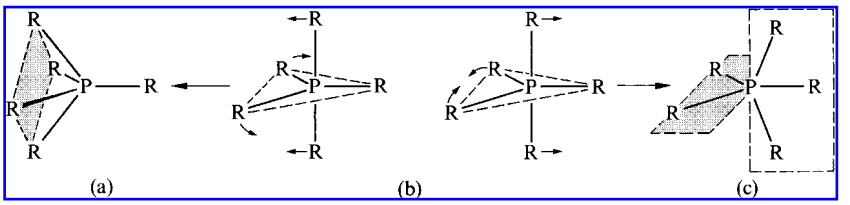
Daneben existieren gemäß Tab. 84 auch *gemischte* Tri- und Pentahalogenide **$PX_mX'_n$** ($m + n = 3$ und 5), *Polyhalogenide* **$PX_{<5}$**, *teilhalogenierte* Wasserstoffverbindungen **H_mPX_n** sowie *Pseudohalogenide* **PX_3** (X u. a. CN, NCO, NCS). Darüber hinaus bildet Phosphor **Halogenidoxide** des Typus **POX_3** („*Phosphorylhalogenide*“), **$[POX]_x$** und **$[PO_2X]_x$**, die in ihrer Zusammensetzung den Nitrosyl- sowie Nitrylhalogeniden NOX_3, NOX und NO_2X entsprechen. Sie werden als Derivate der Phosphorsäure $PO(OH)_3$, der Metaphosphonsäure $[PO(OH)]_x$ und der Metaphosphorsäure $[PO_2(OH)]_x$ bei diesen Säuren zusammen mit anderen Sauerstoff-Halogen-Verbindungen des Phosphors besprochen. Bezüglich der „*Thiophosphorylhalogenide*“ PSX_3 vgl. S. 802.

Strukturen. Die Trihalogenide PX_3, deren Beständigkeit wie die der Pentahalogenide mit steigender Masse des Halogens abnimmt (Tab. 84), sind *trigonal-pyramidal* (P an der Pyramidenspitze, C_{3v}-Symmetrie), die Pentahalogenide PX_5 *trigonal-bipyramidal* (P im Zentrum, D_{3h}-Symmetrie; vgl. S. 777) gebaut, während den „*niederen Phosphorhalogeniden*“ P_2X_4 (**„Dihalogenide“**, *trans*-konformiert) und P_6X_6 (**„Monohalogenide“**, *Sessel*-konformiert) eine Struktur mit PP-Einfachbindungen zukommt. Bzgl. der Strukturen anderer Phosphorhalogenide vgl. Formeln (a)–(h) auf S. 780. Die PX-Abstände entsprechen in allen Halogenverbindungen des Phosphors Einfachbindungen (ber. für PF/PCl/PBr/PI 1.74/2.09/2.24/2.43 Å; die kurzen PF-Abstände weisen auf zusätzliche elektrovalente PF-Bindungsanteile).

	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	P_2F_4	P_2I_4	PF_5	PCl_5	PF_3Cl_2
r_1[Å]	1.546	2.039	2.22	2.43	1.587	2.48	1.577	2.124	1.591
r_2[Å]	–	–	–	–	2.281	2.21	1.534	2.020	1.539/2.001
∢ XPX	97.4°	100.1°	101.0°	102°	99.1°	102°	90°/120°	90°/120°	89.3°/122.2°

Die aus *trigonal-bipyramidal* gebauten **Phosphoranderivaten PR_5** (R = anorganischer bzw. organischer Rest) durch geringe RPR-Winkelverkleinerungen und -vergrößerungen hervorgehende *quadratisch-pyramidale Struktur* (D_{3h}- und C_{4v}-Symmetrie; vgl. hierzu nachfolgende Formeln (b) und (a) sowie auch Pseudorotation von PR_5, S. 782) ist meist um etwa 20–30 kJ/mol *energiereicher*. Verbindungen PR_5 sind deshalb in der Regel trigonal-bipyramidal gebaut, wobei die *axiale* PR-Bindung immer *länger* ist als die *äquatoriale*. Sind jedoch vier Reste R in der Weise miteinander verbunden, dass Phosphor das Zentrum zweier kleiner Ringe, d. h. das Zentrum eines „*Spirocyclus*" wird, so kann die Konformation (a) aus Ringspannungsgründen die energetisch bevorzugte werden (z. B. ist $MeP(OCH_2CH_2O)_2$ quadratisch-pyramidal strukturiert). Bilden andererseits drei Reste zusammen mit Phosphor einen kleineren *Bicyclus*, so beobachtet man gelegentlich auch die Konformation (c), die aus (b) durch RPR-Winkelveränderungen hervorgeht, die dem Übergang (b) → (a) gerade entgegengesetzt sind:



Die Bevorzugung einer Gruppe R in *trigonal-bipyramidalen Phosphoranderivaten* PR'_nR_{5-n} für einen axialen (apicalen) Platz, die so genannte **„Apicophilie"**[68] wächst in der Reihenfolge (Me = CH_3; Ph = C_6H_5):

$$Ph < Me < NMe_2 < OMe < SMe < Cl < OPh < CF_3 < H < F\,.$$

Sperrigere Gruppen und/oder *elektropositivere* Gruppen und/oder Gruppen, die als *π-Donator* wirken, bevorzugen äquatoriale Plätze. Entsprechendes gilt allgemein für trigonal-bipyramidal gebaute Moleküle ER'_nR_{5-n} (R′ kann auch ein freies Elektronenpaar sein). Ist der Phosphoranphosphor Teil eines vier- oder fünfgliederigen Rings, so betätigt der Phosphor – unabhängig von der Apicophilie seiner fünf Bindungsnachbarn – eine axiale und eine äquatoriale Ringbindung.

Der wiedergegebenen Apicophilie-Reihe ist zu entnehmen, dass etwa die Wasserstoffatome in HPF_4 und H_2PF_3 oder die Chloratome in $PClF_4$, PCl_2F_3 und PCl_3F_2 oder die Methylgruppen in $MePF_4$ und Me_2PF_3 oder die Aminogruppen in $(R_2N)PF_4$ und $(R_2N)_2PF_3$ äquatorial gebunden sind. Eine besonders hohe Apicophilie besitzt Fluor, eine besonders niedrige haben Organylgruppen. Infolgedessen ist z. B. $MePF_4$ mit apicaler Methylgruppe um etwa 160 kJ/mol energiereicher als $MePF_4$ mit äquatorialem Methyl.

Nachfolgend werden zunächst *Halogenderivate von Monophosphan* (Phosphor(III)-halogenide), dann solche von *Oligophosphanen* (Phosphor(<III)-halogenide) und von *Phosphoran* (Phosphor(V)-halogenide) und im Anschluss hieran *Pseudorotation* und *andere Ligandenaustauschprozesse* bei Phosphorpentahalogeniden und anderen Elementhalogeniden besprochen. *Technische Bedeutung* haben insbesondere PCl_3, PCl_5 und $POCl_3$ erlangt.

Phosphor(III)-halogenide

Phosphortrifluorid PF_3 wird am besten durch Fluorierung von PCl_3 mittels ZnF_2 oder AsF_3 gewonnen. Es stellt ein *farbloses*, in kleiner Konzentration *geruchloses* Gas dar (vgl. Tab. 84 und zur Struktur oben) und ist wie CO *giftig*, da es gleich diesem mit Hämoglobin einen Komplex bildet, der die Sauerstoffatmung

[68] apex (lat.) = Spitze.

unterbindet (S. 499). Von Wasser wird es nur langsam, von Alkalien dagegen rasch unter Bildung von Phosphonsäure bzw. Phosphonaten hydrolysiert (vgl. PCl_3). Im Gegensatz zum AsF_3 wirkt es nur als *sehr schwache Lewis-Säure*, bildet aber mit wasserfreiem $NMe_4^+F^-$ (siehe S. 450) in Acetonitril das NMe_4^+-Salz des *farblosen* Fluorokomplexes PF_4^- (pseudo-trigonal-bipyramidal; Abstände $PF_{ax}/PF_{aq} = 1.74/1.60$ Å; $\sphericalangle F_{ax}PF_{ax}/F_{äq}PF_{äq} = 168.3/99.9°$; in Lösung fluktuierend; Zers. 150 °C in NMe_3, MeF, PF_3). PF_4^- hydrolysiert im Alkalischen über POF_2^- und HPO_2F^- letztendlich zu HPO_3^- und addiert H^+ bzw. HF unter Bildung von HPF_4 bzw. HPF_5^- (vgl. S. 780). Als äußerst schwache *Brönsted-Base* lässt sich PF_3 nur durch extrem starke Säuren wie SbF_5/HF protonieren ($PF_3 + SbF_5 + 2HF \rightarrow HPF_3^+ SbF_6^- \cdot HF$). Andererseits ist PF_3 eine *sehr starke Lewis-Base*, die mit vielen Lewis-Säuren stabile **Komplexe** bildet (z. B. $F_3P{\rightarrow}BH_3$) und z. B. in Metallcarbonylen das CO zu vertreten vermag (Näheres S. 1794).

Phosphortrichlorid PCl_3. Die technische Darstellung von PCl_3 erfolgt durch direkte Umsetzung von trockenem *Chlorgas* mit gasförmigem *weißem Phosphor* in einem Brenner:

$$\tfrac{1}{4}P_4 + 1\tfrac{1}{2}\,Cl_2 \;\rightarrow\; PCl_3 + 320\ \text{kJ}.$$

Der Phosphor entzündet sich dabei von selbst und verbrennt mit fahler Flamme, während in die gekühlte Vorlage ein Gemisch von Phosphortrichlorid PCl_3 (Hauptprodukt) und Phosphorpentachlorid PCl_5 destilliert. Um letzteres zu entfernen, fügt man zum Destillat etwas weißen Phosphor hinzu und destilliert erneut ($6PCl_5 + P_4 \rightarrow 10PCl_3$). Die technische Gewinnung von PCl_3 erfolgt auch durch Einleiten von Chlor in eine P_4-haltige PCl_3-Lösung. Hierbei wird P_4 kontinuierlich zugegeben, gebildetes PCl_3 kontinuierlich abdestilliert.

Eigenschaften. Phosphortrichlorid (Struktur S. 777) ist eine *farblose, stechend riechende*, bei 75 °C siedende und bei −93.6 °C erstarrende Flüssigkeit (Dichte = 1.57 g/cm³; MAK-Wert 3 mg/m³ bzw. 0.5 ppm). Von Wasser wird PCl_3 sehr leicht unter Bildung von Phosphonsäure und Salzsäure zersetzt und raucht daher an feuchter Luft stark (geringe Mengen H_2O führen PCl_3 in $(POCl)_x$, eine paraffinähnliche feste Masse, über):

$$PCl_3 + 3HOH \;\rightarrow\; HPO(OH)_2 + 3HCl\,.$$

Ähnlich wie durch OH^- lässt sich das Chlorid von PCl_3 auch leicht durch andere Gruppen Y^- austauschen: $PCl_3 + 3Y^-$ (bzw. 3HY) $\rightarrow PY_3 + 3Cl^-$ (bzw. 3HCl). So wird PCl_3 etwa durch Fluorid F^- in PF_3, durch Alkohole ROH in $P(OR)_3$, durch Thioalkohole RSH in $P(SR)_3$, durch Ammoniak in $P(NH_2)_3$, durch Amine R_2NH in $P(NR_2)_3$, durch Cyanid in $P(CN)_3$ bzw. durch Metallorganyle MR in PR_3 überführt. Die Umsetzung mit Carbonsäuren wird zur Synthese von Carbonsäurechloriden RCOCl genutzt: $PCl_3 + 3RCOOH \rightarrow H_3PO_3 + 3RCOCl$.

Phosphortrichlorid hat ausgeprägte *reduzierende* Eigenschaften. So wird es durch viele Oxidationsmittel (z. B. Chlorat, Schwefeltrioxid, Chromtrioxid) in Phosphorylchlorid $POCl_3$ (S. 802) übergeführt. Selbst molekularer Sauerstoff wirkt langsam oxidierend: $2PCl_3 + O_2 \rightarrow 2POCl_3$. Mit Schwefel reagiert es unter Bildung von Thiophosphorylchlorid $PSCl_3$ (S. 802), mit Chlor unter Bildung von Phosphorpentachlorid PCl_5 (s. unten). Schwächer ausgeprägt ist die *oxidierende* Wirkung von PCl_3. Beispielsweise wird es von Arsen oder Antimon zu Phosphor reduziert.

Phosphortrichlorid stellt eine *Lewis-Base* dar und weist infolgedessen ganz allgemein eine starke Tendenz zur Bildung von **Trichlorphosphan-Komplexen** wie $Cl_3P{\rightarrow}BBr_3$, $Cl_3P{\rightarrow}PtCl_4$ oder $Ni(PCl_3)_4$ auf (vgl. S. 1794). Es kann aber auch als *Lewis-Säure* fungieren, wie die Komplexverbindungen PCl_4^- oder $Me_3N{\rightarrow}PCl_3$ zeigen.

Das *farblose* Ion $:PCl_4^-$ ist in Form des Salzes $Et_4N^+PCl_4^-$ aus Methylenchlorid, das $Et_4N^+Cl^-$ und PCl_3 in gleichen Anteilen enthält, kristallisierbar. Es hat *pseudotrigonal-bipyramidale* Struktur (äquatoriales freies Elektronenpaar) mit zwei unterschiedlich langen axialen PCl-Bindungen (1.40/1.04 Å), aber gleichlangen äquatorialen PCl-Bindungen (2.04 Å; $\sphericalangle Cl_{ax}PCl_{ax}/Cl_{äq}PCl_{äq} = 171.4/95.7°$; die Winkel $Cl_{ax}PCl_{äq}$ betragen für das weiter/näher entfernte axiale Cl-Atom ca. 90/98°). Weniger unsymmetrisch gebaut sind die *farblosen* Ionen $:PBr_4^-$ und insbesondere $:PBr_2(CN)_2^-$ ($PBr_{ax} = 1.18/1.14$ Å bzw. 1.12/1.12 Å), symmetrisch gebaut das Ion PF_4^- (s. oben). Die diskutierten Strukturen muten wie Moment-

aufnahmen einer nucleophilen Substitution am dreibindigen Phosphan an: $R_2PX + Nu^- \rightarrow R_2PNu + X^-$. Das Nucleophil nähert sich hiernach dem Phosphor etwa in Richtung auf die PX-Bindung, wobei sich jene verlängert und ihren Winkel zu den beiden PR-Bindungen verkleinert (der RPR-Winkel ändert sich im Zuge der Substitution praktisch nicht). Im Übergangszustand sind die sich lösende und die sich bildende Bindung um 12–15% länger als im Ausgangs- bzw. Endzustand der Substitution. Wie sich berechnen lässt, treten *unsymmetrische lineare Gruppen* X—E ⋯ X ⇄ X ⋯ E—X mit doppeltem Stabilitätsminimum – wie sie in PX_4^-, aber auch in Verbindungen mit H-Brücken oder in Trihalogeniden X_3^- (s. dort) auftreten – immer bei weniger stabilen Addukten aus Lewis-Basen X^- und Lewis-Säuren EX_n auf (große mittlere Länge von r_{X-E} und $r_{E\cdots X}$).

Verwendung. PCl_3 (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) ist Ausgangsprodukt für Phosphonsäure, Di- und Trialkylphosphite, Hydroxyethandiphosphonsäure, PCl_5, $POCl_3$, $PSCl_3$ und viele andere Phosphorverbindungen (Öladditive, Weichmacher, Flammschutzmittel, Insektizide).

Phosphortribromid PBr_3 bildet sich bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit flüssigem Brom, **Phosphortriiodid PI_3** wird am Besten aus Iod und weißem Phosphor in trockenem reinem Kohlenstoffdisulfid gewonnen (vgl. Tab. 84) und bzgl. der Strukturen S. 777). Die *Lewis-Acidität* der Phosphortrihalogenide sinkt in der Reihe $PF_3 > PCl_3 > PBr_3 > PI_3$. Doch bildet selbst PBr_3 noch Komplexe (z. B. *gelbes* $Me_3P{\rightarrow}PBr_3$; dimer über Br-Brücken). In gleicher Richtung wächst die *Lewis-Basizität*: z. B. Bildung von PX_2^+ (X = Br, I) als kurzlebige Intermediate bei der Reaktion von $Ag^+Al(OR)_4^-$ ($R = C(CF_3)_3$) mit PX_3 (s. u.). Für **gemischte** bzw. **teilhydrierte Phosphortrihalogenide** vgl. Tab. 84.

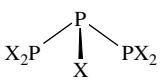
Phosphor(<III)-halogenide

Phosphor(II)-halogenide P_2X_4 (Tab. 84; Strukturen S. 777). **P_2F_4** entsteht durch Enthalogenierung von PF_2I mit Hg ($2PF_2I + 2Hg \rightarrow P_2F_4 + Hg_2I_2$) als stabiles *farbloses Gas* (bzgl. PF_2I vgl. Tab. 84). P_2F_4 dissoziiert im Gegensatz zu N_2F_4 (S. 703) erst bei vergleichsweisen hohen Temperaturen und niedrigen Drücken gemäß $F_2P—PF_2 \leftrightarrows 2PF_2$ (Dissoziation ab ca. 350°C, noch nicht vollständig bei 900°C). Das durch Abschrecken des P_2F_4-Gases von 900 auf ca. −200°C gewonnene Kondensat enthält neben PF_3 und P_2F_4 auch PF_2-Radikale sowie $P(PF_2)_3$ (s. unten). Mit Wasser erfolgt nach $2F_2P—PF_2 + H_2O \rightarrow 2PHF_2 + F_2P—O—PF_2$ rasch Hydrolyse, mit HI entstehen PHF_2 und PF_2I. **P_2Cl_4** bildet sich bei der Cokondensation von PCl_3 mit Cu-Dampf oder bei der elektrischen Durchladung eines Gemisches aus PCl_3 und H_2 als *farblose Flüssigkeit*. P_2Cl_4 ist zersetzlich ($P_2Cl_4 \rightarrow PCl_3 + {}^1/_x(PCl)_x$), wenn auch weit weniger als N_2Cl_4 (S. 697). **P_2Br_4** konnte bisher *nur in Lösung* als zersetzliches Produkt der Enthalogenierung von PBr_3 mit Mg oder P_4 bzw. der Reaktion von $(Et_2N)_4P_2$ mit HBr nachgewiesen werden. **P_2I_4** (stabiler als P_2Cl_4 und P_2Br_4) liegt neben gelöstem PI_3 in kleiner Gleichgewichtskonzentration vor: $2PI_3 \leftrightarrows P_2I_4 + I_2$ (vgl. $2SX_2 \leftrightarrows S_2X_2 + X_2$; S. 567). Man erhält das Tetraiodid durch Reaktion von P_{rot} bei 180°C bzw. $P_{weiß}$ bei Raumtemperatur mit I_2 (in letzterem Falle bildet sich zunächst PI_3, das anschließend – etwas langsamer – von P_4 reduziert wird: $4PI_3 + ½P_4 \rightarrow 3P_2I_4$). Auch gemäß $8PH_3 + 5I_2 \rightarrow P_2I_4 + 6PH_4I$ ist P_2I_4 zugänglich. Es fällt in Form oxidations- und hydrolyseempfindlicher *roter Kristalle* an und reagiert mit Schwefel unter Addition von S-Atomen an die freien Elektronenpaare der P-Atome (*ziegelrotes* P_2I_4S; *orangerotes* $P_2I_4S_2$).

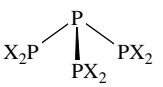
Phosphor(II/I)-halogenide P_nX_{n+2} stellen bisher wenig untersuchte Verbindungen dar. *Farblos-flüssiges* **P_4F_6** (b) ($n = 4$; Smp. −66°C, Zers. >10°C) entsteht – wie erwähnt – in kleiner Ausbeute durch P_2F_4-Thermolyse, darüber hinaus auch durch Reaktion von $P(SnR_3)_3$ (R = Butyl C_4H_9) mit $PBrF_2$ ($P(SnR_3)_3 + 3PBrF_2 \rightarrow P(PF_2)_3 + 3R_3SnBr$; bzgl. $PBrF_2$ vgl. Tab. 84). **P_3I_5** (a) ($n = 3$) ist bisher nur in Lösung nachgewiesen worden. Es bildet sich durch mehrwöchige Reduktion von PI_3 mit Zn in $PSCl_3$.

Phosphor(I)-halogenide P_nX_n. Das Halogenid **P_6Cl_6** bildet sich durch Reduktion von PCl_3 mit LiH bei −40°C in Tetrahydrofuran (THF) neben PH_3, **P_6Br_6** durch Reduktion von PBr_3 mit reaktivem Mg bei −60°C in THF neben P_4 und P_2Br_4. Die erhaltenen Lösungen (0.01 molar) sind *hellgelb* und bei Raumtemperatur nur einige Stunden haltbar. Die *monocyclischen* P_6X_6-Moleküle weisen sesselförmigen Bau auf (c). P_6Cl_6 reagiert mit LiPh glatt zu P_6Ph_6, das sich in P_5Ph_5 umlagert. Die Hydrolyse führt nach $P_6X_6 + 12H_2O \rightarrow 2PH_3 + 4H_3PO_3 + 6HX$ vollständig zu Monophosphan und Phosphorsäure. **P_2Cl_2**, ein Chlorderivat von Diphosphen HP═PH, ließ sich komplexchemisch in Form von $\{(CO)_5W\}_3P_2Cl_2$ stabilisieren.

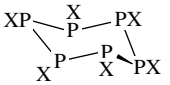
Phosphor(<I)-halogenide. Beispiele für *bicyylische* Halogenphosphane P_nX_{n-2} sind das durch vorsichtige Bromierung von P_4 mit Br_2 in CS_2-Lösung zugängliche **P_4Br_2** (d) und das daraus durch Reaktion mit Me_3SnCl gewinnbare **P_4Cl_2** (d). In beiden Fällen entstehen jeweils Isomere mit *exo,exo-* und *exo,endo-*Konfiguration. Unter den *tricyclischen* Halogenphosphanen P_nX_{n-4} ließen sich **P_7X_3** (e) mit X = Br, I in Lösung nachweisen.



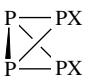
(a) $\mathbf{P_3X_5}$ (X = F, I)



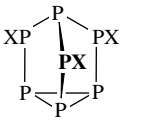
(b) $\mathbf{P_4F_6}$ (X = F)



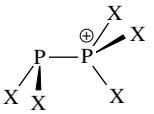
(c) $\mathbf{P_6X_6}$ (X = Cl, Br)



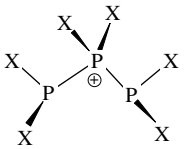
(d) $\mathbf{P_4X_2}$ (X = Cl, Br)



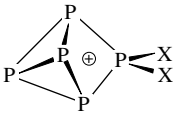
(e) $\mathbf{P_7X_3}$ (X = Br, I)



(f) $\mathbf{P_2X_5^+}$ (X = Br, I)



(g) $\mathbf{P_3X_6^+}$ (X = I)



(h) $\mathbf{P_5X_2^+}$ (X = Br, I)

Phosphor-Halogen-Kationen. Setzt man die Trihalogenide PX_3 (X = Br, I) in Anwesenheit von $AgZ = Ag^+Al(OR)_4^-$ ($R = C(CF_3)_3$) in Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen mit PX_3, P_2X_4 bzw. P_4 um, so bilden sich über kurzlebige, zunächst entstehende, mit Carbenen CX_2 und Silylenen SiX_2 isovalenzelektronische Kationen $\mathbf{PX_2^+}$ ($PX_3 + AgZ \rightarrow PX_2^+Z^- + AgX$) die Kationen $\mathbf{P_2X_5^+}$ (f), $\mathbf{P_3X_6^+}$ (g) oder $\mathbf{P_5X_2^+}$ (h) als Folge der Reaktionen:

$$PX_3 + PX_2^+ \rightarrow P_2X_5^+; \qquad P_2X_4 + PX_2^+ \rightarrow P_3X_6^+; \qquad P_4 + PX_2^+ \rightarrow P_5X_2^+ .$$

Analog PX_2^+ entstehen offenbar kurzlebige Kationen $\mathbf{P_2X_3^+}$ aus P_2X_4 (X = I) und AgZ.

Die Kationen PX_4^+ (Näheres unten), $P_2X_5^+$ und $P_3X_6^+$ sind Glieder der *homologen Reihe* $[P_nX_{n+3}]^+$ ($n = 1, 2, 3$; Oxidationsstufen von Phosphor: + 5, + 3, + 2.33), die Kationen PX_2^+ und $P_2X_3^+$ solche der Reihe $[P_nX_{n+1}]^+$ ($n = 1, 2$; Oxidationsstufen + 3, + 2) und die Kationen $P_5X_2^+$ solche der Reihe $[P_nX_{n-3}]^+$ ($n = 5$; Oxidationsstufe + 0.6; bisher keine Beispiele für Kationen der Reihe $[P_nX_{n-1}]^+$). Sowohl *Pentabromdiphosphonium* $P_2Br_5^+$ (f) als auch *Pentaioddiphosphonium* $P_2I_5^+$ (f) sowie *Hexaiodtriphosphonium* $P_3I_6^+$ (g) verhalten sich in CH_2Cl_2-Lösung fluktuierend, wobei die Dynamik nach NMR-spektroskopischen Studien offensichtlich auf folgende Gleichgewichte zurückgeht: $P_2Br_5^+ \leftrightarrows PBr_2^+ + PBr_3$; $2P_2I_5^+ \leftrightarrows PI_4^+ + P_3I_6^+$ ($K = 0.57$ bei $-30\,^\circ C$); *acyclo*-$P_3I_6^+ \leftrightarrows$ *cyclo*-$P_3I_6^+$. *Farbloses Dibrompentaphosphonium* $P_5Br_2^+$ (h) ließ sich als temperatur-, luft- und hydrolyseempfindliches, bei $-30\,^\circ C$ metastabiles Salz $P_5Br_2^+Z^-$ isolieren. Dem Kation liegt der für P_5H postulierte P_5-Käfig zugrunde (S. 761); es stellt das Br^+-Addukt von Brompentaphosphan(1) dar, in das es sich vielleicht unter geeigneten Bedingungen überführen lässt (weitere Derivate P_5R und $P_5R_2^+$ sind bisher unbekannt; auch ließ sich *Diiodpentaphosphonium* $P_5I_2^+$ (h) bisher nicht isolieren).

Phosphor(V)-halogenide

Phosphorpentafluorid $\mathbf{PF_5}$ (Tab. 84; Struktur S. 777) kann u. a. durch Fluorierung von PCl_5 mittels AsF_3 als *farbloses,* hydrolyseempfindliches Gas gewonnen werden und stellt eine *starke Lewis-Säure* dar, die mit Aminen, Phosphanen, Ethern und anderen Lewis-Basen Addukte (z. B. $F_5P{\leftarrow}NMe_3$, $F_5P{\leftarrow}PMe_3$) bildet und mit Metallfluoriden und anderen Fluoriddonatoren (z. B. $SF_4 \rightarrow SF_3^+ + F^-$, $NO_2F \rightarrow NO_2^+ + F^-$) zu oktaedrisch gebauten Fluorokomplexen $\mathbf{PF_6^-}$ (isoelektronisch mit SF_6, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}) zusammentritt. Die den Hexafluorophosphaten MPF_6 zugrunde liegende Säure kann hierbei ebensowenig wie die Säure H_2SiF_6 (S. 946) in wasserfreiem Zustand isoliert werden, da sie wie diese unter HF-Abspaltung zerfällt. Wässerige HPF_6-Lösungen enthalten die Ionen H_3O^+ und PF_6^-. Ähnlich wie F^- addieren sich die Ionen SH^- und S^{2-} an PF_5 (Bildung von F_5PSH^-, das zu $F_4PS_2PF_4^{2-}$ mit viergliederigem P_2S_2-Ring kondensiert, sowie von $F_5PSPF_5^{2-}$). Gegenüber sehr starken Lewis-Säuren vermag PF_5 auch als Fluoriddonator, d. h. als *Lewis-Base* aufzutreten, z. B. $PF_5 + 3SbF_5 \rightarrow \mathbf{PF_4^+}\ Sb_3F_{16}^-$.

In den **Fluorphosphoranen $\mathbf{HPF_4}$, $\mathbf{H_2PF_3}$** und $\mathbf{H_3PF_2}$ (Tab. 84) sind äquatoriale Fluoratome durch H-Atome ersetzt. Die Verbindungen vermögen wie PF_5 als Lewis-Säuren und -Basen zu wirken (z. B. $HPF_4 + F^- \rightarrow HPF_5^-$; $H_2PF_3 + F^- \rightarrow$ *trans*-$H_2PF_4^-$; $H_3PF_2 + F^- \rightarrow$ statt $H_3PF_3^-$ u. a. PF_6^-, PH_3; $HPF_4 + 2SbF_5 \rightarrow HPF_3^+\ Sb_2F_{11}^-$; $H_2PF_3 + SbF_5 \rightarrow H_2PF_2^+\ SbF_6^-$; $H_3PF_2 + SbF_5 \rightarrow H_3PF^+\ SbF_6^-$). In Anwesenheit von Basen wie Me_3N zersetzen sich die Phosphorane unter Abspaltung von HF, das sich an die Base und ein unversehrtes Molekül Phosphoran addiert (z. B. $2HPF_4 + NMe_3 \rightarrow PF_3 + Me_3NH^+F^- + HPF_4 \rightarrow PF_3 + Me_3NH^+HPF_5^-$).

Phosphorpentachlorid $\mathbf{PCl_5}$. Die technische Darstellung von PCl_5 erfolgt in mit Blei ausgekleideten Türmen, in welchen man PCl_3 (von oben) und Cl_2 (von unten) einander entgegenführt:

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5 + 124\,kJ\,.$$

PCl_5 sammelt sich am Boden an und wird dort (mit einer Schnecke) ausgetragen.

Physikalische Eigenschaften. PCl_5 stellt im reinen Zustand eine *weiße*, gewöhnlich aber wegen teilweiser Spaltung in PCl_3 und Cl_2 *grünlich weiße* Masse dar (MAK-Wert 1 mg/m³). Beim Erhitzen unter Normaldruck sublimiert Phosphorpentachlorid bei 159 °C, ohne zu schmelzen. Der Schmelzpunkt kann nur im geschlossenen Rohr unter dem eigenen Druck der Dissoziationsprodukte PCl_3 und Cl_2 bestimmt werden und liegt dann bei 160.5 °C. Als endotherme Reaktion nimmt die Spaltung in Phosphortrichlorid und Chlor mit steigender Temperatur zu. Bei 180 °C sind rund 40 %, bei 250 °C rund 80 % des Phosphorpentachlorids dissoziiert, und bei 300 °C besteht der Dampf fast völlig aus den Dissoziationsprodukten. Dementsprechend nimmt der bei niedriger Temperatur nahezu farblose Dampf mit steigender Temperatur immer mehr die Farbe des Chlors an. In einer Atmosphäre von Chlorgas oder Phosphortrichlorid-Dampf verdampft Phosphorpentachlorid gemäß dem Massenwirkungsgesetz (Verschiebung des Bildungsgleichgewichts nach rechts) nahezu unzersetzt.

Strukturen. Phosphorpentachlorid zeigt die Erscheinung der **Bindungsisomerie**. So ist PCl_5 im *gasförmigen* Zustand *trigonal-bipyramidal* gebaut (S. 777, bezüglich der Pseudorotation von PCl_5 vgl. S. 782). Im *festen*, kristallisierten Zustand liegt PCl_5 in ionischer Form als $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ vor, wobei das PCl_4^+-Ion (isoelektronisch mit $SiCl_4$) *tetraedrisch*, das PCl_6^--Ion (isoelektronisch mit noch unbekanntem SCl_6) *oktaedrisch* gebaut ist. Der PCl-Abstand beträgt im PCl_4^+-Ion 1.97, im PCl_6^--Ion 2.04 Å (zum Vergleich PCl_3: 2.04 und PCl_5: 2.12/2.02 Å; S. 777). Scheidet man PCl_5-Gas rasch an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasfinger ab, so besteht der erhaltene Festkörper aus PCl_5-Molekülen, die sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur in $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ umlagern. In *unpolaren* Lösungsmitteln *löst* sich PCl_5 teils *monomer* (z. B. in Benzol C_6H_6, Kohlenstoffdisulfid CS_2), teils *dimer* (z. B. in Kohlenstofftetrachlorid CCl_4). Im dimeren Molekül $(PCl_5)_2$, das auch in der Gasphase untergeordnet vorliegt, sind die Phosphoratome über zwei Chlorbrücken miteinander verknüpft (jedes P ist oktaedrisch von 6 Cl umgeben; die beiden Cl-Oktaeder haben eine gemeinsame Kante). In *polaren* Lösungsmitteln wie Acetonitril MeCN oder Nitrobenzol $PhNO_2$ löst sich PCl_5 *ionisch* als $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ bzw. – bei sehr kleiner Konzentration – auch als $[PCl_4]^+Cl^-$.

Chemische Eigenschaften. Wegen der leichten Abspaltbarkeit von Chlor wird Phosphorpentachlorid vielfach als *Chlorierungsmittel* benutzt. An der Luft zieht Phosphorpentachlorid Wasser an und geht in Phosphorylchlorid bzw. – auf dem Wege über rasch weiter hydrolysierende Zwischenstufen – letztendlich in Phosphorsäure sowie Chlorwasserstoff über und *raucht* daher an feuchter Luft:

$$PCl_5 \xrightarrow[-2\,HCl]{+H_2O} POCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} PO(OH)Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} PO(OH)_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} PO(OH)_3.$$

Ähnlich wie mit Wasser reagiert PCl_5 mit vielen anderen Stoffen unter *Substitution* des Chlors. So wird es etwa durch Fluorid F^- in PF_6^-, durch Ammoniak NH_3 in $P(NH_2)_4^+Cl^-$ und andere Phosphor-Stickstoff-Chlor-Verbindungen (S. 814), durch Anilin $PhNH_2$ in Cl_3PNPh, durch Hydrazin N_2H_4 in $Cl_3PN{-}NPCl_3$, durch Phosphorpentaoxid bzw. -sulfid P_2O_5 bzw. P_2S_5 in $POCl_3$ bzw. $PSCl_3$ überführt. Die Umsetzung mit *Säuren* gemäß: $AcOH + PCl_5 \rightarrow AcCl + POCl_3 + HCl$ wird zur Synthese von Säurechloriden genutzt (Ac z. B. RCO, R_2PO, RPO(OH)).

Wie PF_5 stellt auch PCl_5 eine *Lewis-Säure* dar und bildet z. B. mit Chloriddonatoren *Chlorokomplexe* $\mathbf{PCl_6^-}$. Außerdem wirkt PCl_5 als *Lewis-Base* und verbindet sich mit vielen lewissauren Chloridakzeptoren zu *Phosphonium-Salzen* gemäß: $PCl_5 + MCl_n \rightarrow \mathbf{PCl_4^+}[MCl_{n+1}]^-$ (MCl_n z. B. BCl_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_5 (vgl. festes PCl_5), $SbCl_5$, $NbCl_5$).

Verwendung. PCl_5 (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) dient vor allem als Chlorierungsmittel in der organischen Chemie sowie zur Gewinnung von seinerseits in Kunststoffe verwandelbares Phosphornitriddichlorid $PNCl_2$ (S. 814).

Phosphorpentabromid $\mathbf{PBr_5}$ entsteht durch Bromierung von PBr_3 mit überschüssigem Brom in Form *rotgelber*, hydrolyseempfindlicher Kristalle (Tab. 84), die sich aus Ionen $\mathbf{PBr_4^+}Br^-$ aufbauen. Die Verbindung zersetzt sich bereits oberhalb von 35 °C in PBr_3 und Br_2. Zum Unterschied von PF_5 und PCl_5 bildet sie mit Metallbromiden *keine Bromokomplexe* PBr_6^-, sondern wird von Br^- reduziert: $PBr_5 + Br^- \rightarrow PBr_3 + Br_3^-$.

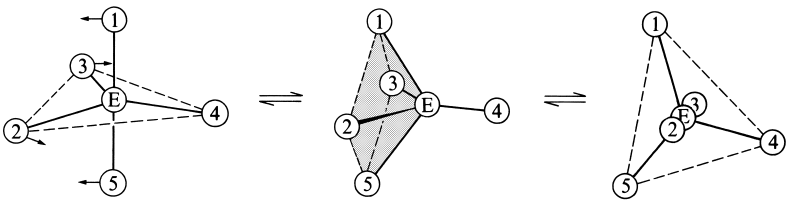
Phosphorpentaiodid $\mathbf{PI_5}$ liegt in *Lösung* in Form von PI_3/I_2-Gemischen und in *fester Phase* als *Cokristallisat* von PI_3 und I_2 ohne wesentliche Charge-Transfer-Bindungsbeziehungen vor. Letztere werden

erst zwischen Lewis-basischeren Phosphanen und Iod beobachtet und verstärken sich bei gleichzeitiger Verlängerung und zunehmender Abionisation von Iodid mit der Phosphanbasizität; d_{I-I} 2.715 Å (I_2), 2.829 Å (Me_3NI_2), 3.005 Å (Ph_3AsI_2), 3.161 Å (Ph_3PI_2), 3.326 Å ($tBu_3PI^+\,I^-$)). Das *blassgelbe* 1**Tetraiodphosphonium-Ion PI_4^+** entsteht als zersetzliches Hexafluoroarsenat gemäß: $2\,I_2 + AsF_6^- + PI_3 \rightarrow PI_4^+AsF_6^- + I_3^-$; $PI_4^+AsF_6^- \rightarrow PF_3 + AsF_3 + 2\,I_2$ (instabiler ist $PI_4^+SbF_6^-$).

Gemischte Phosphor(V)-halogenide. Bei einer Reihe gemischter Pentahalogenide $PX_{5-n}X'_n$ lassen sich die bei PCl_5 im gasförmigen und kristallinen Zustand beobachteten **Bindungsisomeren** bei Zimmertemperatur getrennt isolieren. So erhält man z. B. PCl_4F, PCl_3F_2, PCl_2F_3, $PClF_4$, PBr_4F, PBr_2F_3 bei der Darstellung in Form von Gasen oder Flüssigkeiten (Tab. 84), deren Moleküle trigonal-bipyramidal gebaut sind (Fluorid in axialer Position). Bei mehrtägigem Stehen in kondensierter Phase verwandeln sie sich in ionisch aufgebaute isomere Festsubstanzen z. B.: $PCl_4^+F^-$ (Smp. 177 °C), $PBr_4^+F^-$ (Smp. 87 °C), $PCl_4^+PF_6^-$ (Sblp. 135 °C), $PBr_4^+PF_6^-$ (Sblp. 135 °C). Die Vorgänge sind in der Wärme reversibel. PBr_4Cl hat den Bau $PBr_4^+\,Cl^-$.

Pseudorotation und andere Ligandenaustauschprozesse[69]

Intramolekulare Vorgänge. Trigonal-bipyramidal gebaute Moleküle EX_5 (z. B. PF_5, PCl_5, AsF_5) stellen im allgemeinen nicht-starre (fluktuierende) Moleküle dar, in welchen sich die Gruppen X in der nachfolgend dargestellten Weise umordnen. An der Bewegung nehmen zwei axiale (apicale) und zwei äquatoriale Reste teil (im Schema durch ① und ⑤ sowie ② und ③ symbolisiert). Eine äquatoriale Gruppe, der sogenannte „*Fix*-“ oder „*Angelpunkt*“ (im Schema z. B. der Rest ④) ist jeweils an der Bewegung nicht beteiligt:



Wie dem Schema im einzelnen zu entnehmen ist, bewegen sich die beiden axialen Reste ① und ⑤ in einer durch diese Reste sowie den Fixpunkt gegebenen Ebene aufeinander zu (Verkleinerung des Winkels ① – E – ⑤ von 180 auf 120°), während sich gleichzeitig die beiden äquatorialen Gruppen ② und ③ in der Äquatorebene voneinander wegbewegen (Vergrößerung des Winkels ② – E – ③ von 120 auf 180°). Im Übergangszustand ist das Molekül quadratisch-pyramidal (∢ ① – E – ⑤ = ∢ ② – E – ③).

Man bezeichnet den Umlagerungsvorgang, bei dem die ER_5-Eduktmoleküle scheinbar durch Drehung um 90° (im Schema um die ②E③-Winkelhalbierende) in die ER_5-Produktmoleküle übergehen, nach dem Entdecker R. S. Berry als **„Berry-Pseudorotation“**[70]. Durch fortwährende Wiederholung dieser Pseudorotation wandern dann – bei stets unterschiedlichem Fixpunkt – alle äquatorialen Reste der Reihe nach in axiale Positionen, dann wieder zurück in äquatoriale usw. In rasch „pseudorotierenden“ trigonal-bipyramidalen Molekülen ER_5 wie z. B. PF_5 (Pseudorotationsfrequenz ca. $10^5\ s^{-1}$ bei Raumtemp.; Barriere < 20 kJ/mol), PCl_5 (Pseudorotationsfrequenz ca. $10^2\ s^{-1}$ bei Raumtemp.), $SbMe_5$, $Fe(CO)_5$, $Fe(PF_3)_5$ usw. verhalten sich demnach die Gruppen R im zeitlichen Mittel so, als wären sie gleichartig mit E verknüpft.

---

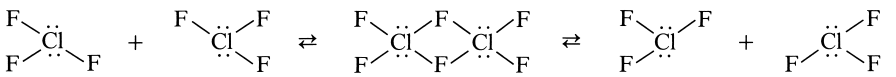
[69] **Literatur.** R. Luckenbach: „*Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*“, Thieme, Stuttgart 1973; R. R. Homes: „*Structures of Cyclic Pentacoordinated Molecules of Main Group Elements*“, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 257–265.

[70] Außer durch „*Pseudorotation*“ kann die Umordnung der Reste R in ER_5 unter besonderen Umständen (z. B. wenn drei Reste R zusammen mit E Bestandteile kleiner mehrcyclischer Ringe sind) auch durch **„Turnstile Rotation“** in der Weise erfolgen, dass sich die aus einem äquatorialen und einem axialen Rest bestehende Ligandengruppe gegen die aus den verbleibenden Resten zusammengesetzte Gruppe dreht, wobei das Zentralelement E den Drehpunkt bildet.

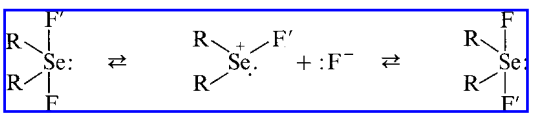
Im Gegensatz zu den trigonal-bipyramidal gebauten Molekülen ER_5 neigen *oktaedrisch* gebaute Moleküle ER_6 (z. B. SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}, $Te(OH)_6$, XeO_6^{4-}) ähnlich wie die *tetraedrisch* gebauten Verbindungen (S. 674) im Allgemeinen nicht zu Pseudorotationen. Ausnahmen bilden einige Komplexverbindungen wie $M(PR_3)_4H_2$, (M = Fe, Mn). Kleinere Pseudorotationsbarrieren weisen demgegenüber Moleküle $ER_{>6}$ auf. So unterliegt das *pentagonal-bipyramidale* IF_7 einer raschen Pseudorotation. Auch im Falle von Molekülen $:ER_n$ und $\ddot{E}R_n$, in denen das Zentralelement E sowohl gebundene Atome oder Atomgruppen R als auch freie Elektronenpaare aufweist (*pseudo-tetraedrische*, *-trigonal-bipyramidale*, *-oktaedrische*, *-pentagonal-bipyramidale* Moleküle z. B. $:NH_3$, $\ddot{O}H_2$, $:SF_4$, $:IF_5$, $:XeF_6$) beobachtet man vielfach Ligandenumordnungsprozesse durch Pseudorotation (vgl. hierzu auch S. 672).

Wird in PF_5 ein Fluor gegen eine Gruppe R ausgetauscht, welche wie der CH_3- oder $N(CH_3)_2$-Rest einen äquatorialen Platz bevorzugt (s. unten), so nimmt die betreffende Gruppe (zumindest bei Temperaturen $< \sim 50\,^\circ C$) nicht an der Pseudorotation teil. Es findet dann nur ein paarweiser wechselseitiger Austausch von axial und äquatorial gebundenen Fluoratomen mit R als Fixpunkt statt. Substituiert man zwei Fluoratome durch derartige Reste R, so nimmt die Frequenz der Pseudorotation unter Normalbedingungen ab, da die Rotation in jedem Falle zu einer energetisch ungünstigeren Molekülkonformation mit axial gebundenem Rest R führt. Nur dann, wenn wie im Falle von Cl_2PF_3 die Konformationen mit axial oder äquatorial gebundenen Resten vergleichbaren Energieinhalt haben, beobachtet man auch im Falle von R_2PF_3 rasche Pseudorotation, wobei dann allerdings dem stabileren Konformeren eine höhere Lebensdauer zukommt. Analoges wie für die PF_5-Derivate trifft allgemein für Derivate $R'ER_4$ und R'_2ER_3 von trigonal-bipyramidal gebauten Molekülen ER_5 zu.

Intermolekulare Vorgänge. Führt der intramolekulare Gruppenaustausch durch Pseudorotation eines trigonal-bipyramidal bzw. auch pseudo-trigonal-bipyramidal gebauten Moleküls ER'_nR_{5-n} (R′ = Atomgruppe bzw. Elektronenpaar) zu einer energetisch ungünstigen Molekülkonformation (s. oben), so erfolgt sie erst bei entsprechend hohen Temperaturen. Da Ligandenaustauschprozesse häufig ohne allzu hohe Hemmung rascher auch intermolekular ablaufen können, beobachtet man in den angesprochenen Fällen vielfach statt einer intramolekularen Pseudorotation Umlagerungen auf letztgenannte Weise. So erfolgt etwa der Fluoraustausch in T-förmig gebautem Chlortrifluorid ClF_3 (pseudotrigonal-bipyramidales Zentrum, zwei freie Elektronenpaare) anders als in PF_5 nicht intra-, sondern intermolekular, und zwar auf *assoziativem Wege*:



Ebenfalls intermolekular, aber auf *dissoziativem Wege* wird Fluor etwa in pseudotrigonal-bipyramidal gebautem Diorganylselendifluorid R_2SeF_2 (pseudotrigonal-bipyramidales Zentrum, ein freies Elektronenpaar) ausgetauscht:



Erwartungsgemäß wächst hierbei die Fluorid-Austauschgeschwindigkeit mit steigender Sperrigkeit der selengebundenen Organylreste R (Me < CH_2Me < $CHMe_2$ < CMe_3; vgl. hierzu sterische Beschleunigung von S_N1-Prozessen).

2.4 Chalkogenverbindungen des Phosphors[51, 71]

Überblick

Systematik. Phosphor bildet *monomolekulare* **Oxide P_4O_n** ($n = 6–10, 18$) sowie **P_8O_{14}**, **Sulfide P_4S_n** ($n = 2–10$) und **Selenide P_4Se_n** ($n = 3–5$) sowie **P_2Se_5**, darüber hinaus *hochmolekulare* Oxide **$(P_2O_5)_x$** und – noch wenig erforschte – hochmolekulare Sulfide **$(PS_n)_x$** sowie

[71] **Literatur.** D. Heinze: „*Chemistry of Phosphorus(III)-oxide*“, Pure Appl. Chem. **44** (1975) 141–172; D.B. Sowerby: „*Phosphorus-Sulphur and Phosphorus-Selenium Rings and Cages*“, in I. Haiduc, D.B. Sowerby: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press, London 1987, S. 681–700; B.T. Sterenberg, L. Scoles, A.J. Carty: „*Synthesis, structure, bonding and reactivity in clusters of lower phosphorus oxides*“, Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 183–198.

Selenide **$(PSe_n)_x$**; binäre **Telluride** des Phosphors sind bisher unbekannt.[72] *Tetraphosphorhexa-* und *-decaoxid* P_4O_6 und P_4O_{10}, die man aus historischen Gründen als „Phosphortrioxid" P_2O_3 und „Phosphorpentaoxid" P_2O_5 bezeichnet, sind Anhydride der Phosphon- und Phosphorsäure ($P_2O_3/P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3/2H_3PO_4$; s. dort). Die durch Thermolyse von P_2O_3 erhältliche und als „*Phosphortetraoxid*" P_2O_4 bezeichnete Mischung von P_4O_7, P_4O_8 und P_4O_9 (mittlere Molekülmasse P_4O_8) kann als gemischtes Anhydrid der Phosphon- und Phosphorsäure angesehen werden ($P_2O_4 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$).

Außer den erwähnten, unter Normalbedingungen isolierbaren Phosphorchalkogeniden existieren noch instabile, nur in der Gasphase bei niedrigen Drücken und/oder hohen Temperaturen bzw. in der Matrix bei niedrigen Temperaturen zugängliche mononukleare Chalkogenide des Phosphors. Unter ihnen entsteht **P_4O**, ein Oxid der Summenformel P_4O_n mit $n = 1$ (Oxide mit $n = 2–5$) sind noch unbekannt), neben **P_2O**, **PO**, **PO_2** (isovalenzelektronisch mit N_2O, NO, NO_2) durch Abschrecken eines P_4- und O-haltigen Argongases (Erzeugung von O z. B. durch Photolyse von O_3) auf 12 K. Von PO ($d = 1.48$ Å), dem wohl häufigsten P-haltigen Molekül in interstellaren Wolken, sowie PS ($d = 1.90$ Å) kennt man einige Metallkomplexe („*Phosphoryl*"- bzw. „*Thiophosphoryl-Komplexe*").

Strukturen (vgl. Fig. 180). Unter den Phosphoroxiden leitet sich der Bau von **P_4O_6** vom P_4-Molekül dadurch ab, dass jede der sechs PP-Bindungen des P_4-Tetraeders durch eine P—O—P-Bindung ersetzt ist. Die so zustandekommende *Adamantan-analoge Struktur* (Fig. 180d) ist von hoher Symmetrie (tetraedrische Anordnung der P-Atome, oktaedrische Anordnung der O-Atome; PO-Abstände 1.638 Å, POP/OPO-Winkel 126.4/99.8°; ber. für PO-Einfach-/Doppelbindung 1.76/1.56 Å). Die betreffende Anordnung findet sich außer bei Adamantan $(CH)_4(CH_2)_6$ z. B. auch noch bei Arsenik As_4O_6 (s. dort), Phosphorimid $P_4(NR)_6$ (R = Me, Et, *i*Pr) oder Urotropin $N_4(CH_2)_6$. Zum Unterschied von N_2O_3 ist demnach homologes P_2O_3 dimer und vermeidet damit die in N_2O_3-Molekülen vorliegenden Doppelbindungen. Übrigens wird die Struktur (q) in Fig. 180 für P_4O_6, die keine sechs-, sondern vier- und achtgliedrige Ringe aufweist, zwar nicht beim Oxid, aber im Falle von dessen Iminoderivat $P_4(NR)_6$ (R = *i*Pr, *t*Bu) aufgefunden.

Die *höheren Oxide* leiten sich vom P_4O_6-Molekül in der Weise ab, dass *ein, zwei, drei* oder alle *vier* P-Atome an ihre freien Elektronenpaare „*exoständige*" („*terminale*") O-Atome unter Bildung von **P_4O_7**, **P_4O_8**, **P_4O_9** und **P_4O_{10}** angelagert haben (in P_4O_{10} (e) betragen die Abstände PO_{endo}/PO_{exo} 1.60/1.40 Å, die Winkel P—O—$P/O_{endo}PO_{exo}/O_{endo}PO_{endo}$ 124/116.5/101.5°). In **P_4O_{18}** sind an die vier P-Atome in P_4O_6 anstelle von Sauerstoffatomen O Ozonmoleküle O_3 angelagert, sodass also ein *Tetraozonid* von P_4O_6 vorliegt (P verzerrt quadratisch-pyramidal von O koordiniert). Andererseits folgen die *niedrigen Oxide* durch Herausnahme der „*endoständigen*" O-Atome aus dem P_4O_6-Gerüst. Nach ab-initio Berechnungen bevorzugt dabei P_4O_5 die Struktur (k) der Fig. 180 (O anstelle von S), P_4O_4 die Struktur (h) und (i), P_4O_3 die Struktur (g), P_4O_2 die Struktur (f) und P_4O die *Oxatetraphosphol*-Struktur (a) (vgl. hierzu isoelektronisches Oxatetrazol N_4O, S. 716). Die in der Argonmatrix bei tiefen Temperaturen abgefangenen **P_4O**-Moleküle besitzen nach spektroskopischen Studien die energiereicheren Strukturen (b) und (c) der Fig. 180. Bezüglich des Baus von P_8O_{14} sowie $(P_2O_5)_x$ vgl. Formeln auf S. 787.

Die Strukturen der Phosphorsulfide P_4S_n ($n = 2–10$: es existieren von $P_4S_{4/5/6/7/8/9}$ drei/drei/fünf/vier/drei/zwei isomere Formen) leiten sich vom P_4O_6-Homologen, dem *Hexasulfid* P_4S_6 (Fig. 180) ab, dessen Existenz aber bisher nicht nachweisbar war (offenbar ist das Molekül stark ringgespannt). Die isolierbaren *schwefelreicheren* Verbindungen δ-P_4S_7, α-P_4S_8, α-P_4S_9, P_4S_{10} gehen aber aus P_4S_6 durch *exocyclische* Addition von S-Atomen an die freien Elektronenpaare der P-Atome hervor, ebenso resultieren die isolierbaren *schwefelärmeren* Verbindungen β-P_4S_5, α-P_4S_4, β-P_4S_4, P_4S_3 und P_4S_2 aus P_4S_6 durch Herausnahme von *endocyclischen* S-Atomen aus den PSP-Brücken (vgl. Fig. 180). Ersichtlicherweise existieren zwei P_4S_4-Formen ohne exocyclische S-Atome: hochsymmetrisches α-P_4S_4 (näherungsweise tetraedrische Anordnung der P-Atome, planare Anordnung der S-Atome; analog gebaut ist homologes S_4N_4 mit S anstelle P und N anstelle S; S. 603) und weniger symmetrisches β-P_4S_4 (erstes Glied von S-Atom-Einlagerungsprodukten in PP-Bindungen von P_4S_3 (g); zweites/drittes/viertes Glied: β-P_4S_4 (i), β-P_4S_5 (h), P_4S_6 (l)). α- und β-P_4S_4 sowie β-P_4S_5 vermögen bis zu vier S-Atome an die freien Elektronenpaare der P-Atome anzulagern. Die Addition von 1 S-Atom führt etwa ausgehend von α-P_4S_4 zu einer einzigen Pentasulfidform

[72] Man kennt auch **Oxidsulfide** des Phosphors $P_4O_nS_{10-n}$ ($n = 1–9$), z. B.: $P_4O_6S_4$ (gewinnbar aus $P_4O_{10} + P_4S_{10}$; Smp. 110 °C, Sdp. 295 °C; P_4O_6-Grundgerüst, exoständige, P-gebundene S-Atome), $P_4O_4S_6$ (gewinnbar aus $POCl_3 + (Me_3Si)_2S$; Smp. 290–295 °C; P_4S_6-Gerüst analog P_4O_6, exoständige, P-gebundene O-Atome). Weitere Oxidsulfide leiten sich von anderen Phosphorsulfiden oder -oxiden durch Ersatz einiger S- durch O-Atome oder O- durch S-Atome ab, z. B. $P_4O_4S_3$ (gewinnbar aus P_4S_3 + Luft), P_4OS_3 (bisher nur matrixisoliert; zwei Formen mit exoständigem O an P_4S_3, eine Form mit POP-Brücke in P_4S_3), P_4O_6S (P_4O_6-Struktur, exoständiger Schwefel). Darüber hinaus kennt man **Oxidselenide** $P_4O_6Se_n$ ($n = 1–4$; P_4O_6-Grundgerüst, exoständige Se-Atome), **Sulfidselenide** $P_4S_nSe_{3-n}$ ($n = 1, 2$) sowie **Sulfidtelluride** $P_4S_nTe_{3-n}$ ($n = 1, 2$) des Phosphors, die durch Zusammenschmelzen der Elemente entstehen.

(γ-P_4S_5), ausgehend von β-P_4S_4 zu drei isomeren Pentasulfidformen (bisher nur α-P_4S_5 mit der P_4Se_5-Struktur (o) bekannt), ausgehend von β-P_4S_5 zu drei isomeren Hexasulfidformen (bisher nur β-P_4S_6 und δ-P_4S_{10} bekannt; vgl. Fig. 180) usw.

Entsprechend der Abnahme der Tendenz der Chalkogene in Richtung O, S, Se, Te, Po zur Bildung von Chalkogeniden der Elemente in hohen Oxidationsstufen (vgl. hierzu Phosphorhalogenide), nimmt Phosphor in den Phosphorseleniden maximal die Oxidationsstufe + 3 ein. Demgemäß weist das Selenid P_2Se_5 nicht den Bau des Phosphoroxids oder -sulfids gleicher Zusammensetzung auf (vgl. Fig. 180e), sondern leitet sich gemäß Fig. 180p strukturell vom Heptaphosphan(5) P_7H_5 (S. 769) durch Ersatz aller PH-Gruppen gegen hydridisostere Se-Atome ab (Anellierung zweier P_2Se_3-Fünfringe über eine gemeinsame SePSe-Gruppe). Die weiteren bisher bekannt gewordenen Selenide P_4Se_3, P_4Se_4, P_4Se_5 sind analog bestimmter Formen der Sulfide gleicher Zusammensetzung gebaut (vgl. Fig. 180m, n, o), wobei die Struktur des Pentaselenids (o) insofern überrascht, als die Bildung von Chalkogeniden mit exoständigem Se weniger bevorzugt ist als die mit exoständigem S, sodass man für P_4Se_5 eher die β-P_4S_5-Struktur (k) erwarten würde.

Darstellung. Die Phosphorchalkogenide entstehen aus den Elementen unter starker Wärmeentwicklung. Bezüglich Einzelheiten der Reaktion von *Phosphor und Sauerstoff* siehe unten. Tempert man *Phosphor-Schwefel-Schmelzen* bei 400 °C und schreckt anschließend die Schmelzen mit Eiswasser ab, so bilden sich – in CS_2-lösliche – Gemische von Phosphorsulfiden P_4S_n, die noch – CS_2-unlösliche – Anteile an *rotem Phosphor* bzw. *Phosphorpolysulfiden* enthalten, falls Schmelzen mit weniger als 44 bzw. mehr als 70 Mol-% Schwefel eingesetzt wurden. Dabei ist der Gehalt bestimmter Sulfide P_4S_n bei der jeweiligen stöchiometrischen Zusammensetzung der Schmelzen am höchsten. Flüssiger weißer Phosphor P_4 reagiert bereits bei 100 °C langsam mit Octaschwefel S_8, wobei in den ersten Stunden hauptsächlich α-P_4S_6 und α-P_4S_7, dann zusätzlich weitere in Fig. 180 wiedergegebene Phophorsulfide entstehen. Aus *Phosphor-Selen-Schmelzen* lassen sich die niedermolekularen Phosphorselenide P_4Se_3 und P_2Se_3 gewinnen (Extraktion mit CS_2), während Schmelzen mit der für P_4Se_4 und P_4Se_5 zutreffenden Zusammensetzung nur hochmolekulare Produkte liefern. *Gezielt* lassen sich Phosphorsulfide und -selenide durch Umwandlung gewinnen, etwa durch *Dechalkogenierung* (z. B. $Ph_3P + S \rightarrow Ph_3PS$: $P_4S_{10} \rightarrow \alpha$-$P_4S_9 \rightarrow \alpha$-$P_4S_8 \rightarrow \delta$-$P_4S_7$), *Chalkoge-*

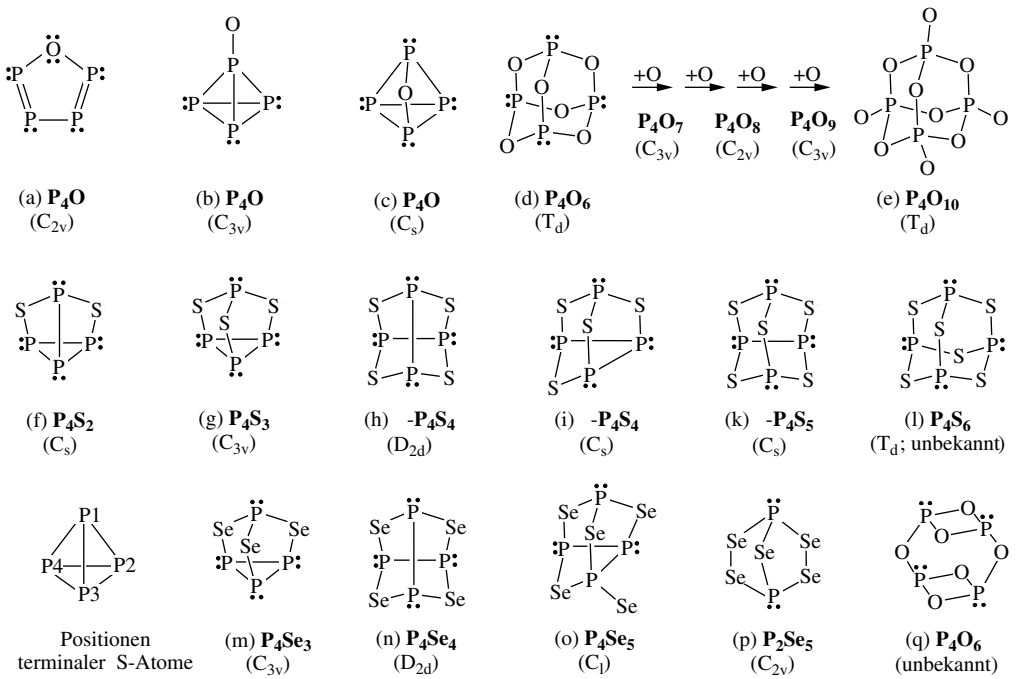


Fig. 180 Räumliche Strukturformeln von Phosphoroxiden, -sulfiden, -seleniden (in Klammern Molekülsymmetie). Die Existenz folgender 23 *Phosphorsulfide* wurde bisher nachgewiesen (bzgl. Positionen terminaler S-Atome vgl. P_4-Formel, unten links): $\mathbf{P_4S_2}$ (f); $\mathbf{P_4S_3}$ (g); $\mathbf{P_4S_4}$: α-, β-, γ-Form (h, i, g + S2); $\mathbf{P_4S_5}$: α-, β-, γ-Form (i + S2, k, i + S1); $\mathbf{P_4S_6}$: α-, β-, γ-, δ-, ε-Form (i + S2/3, k + S1, i + S3/4, k + S3, h + S1/3); $\mathbf{P_4S_7}$: α-, β-, γ-, δ-Form (k + S1/3, k + S2/4, k + S1/2, l + S1); $\mathbf{P_4S_8}$: α-, β-, γ-Form (l + S1/2, k + S1/2/3, k + S1/2/4); $\mathbf{P_4S_9}$: α-, β-Form (l + S1/2/3, k + S1/2/3/4); $\mathbf{P_4S_{10}}$ (l + S1/2/3/4).

nierung (z. B. $Ph_3SbS \rightarrow Ph_3Sb + S$: β-$P_4S_4 \rightarrow \alpha$-$P_4S_5 \rightarrow \alpha$-$P_4S_6 \rightarrow \beta$-$P_4S_6 \rightarrow \alpha$-$P_4S_7 \rightarrow \beta$-$P_4S_8 \rightarrow \alpha$-$P_4S_8 \rightarrow \alpha$-$P_4S_9$) oder *Chalkogenidierung* (vgl. Darstellung von α-P_4S_4, P_4Se_4, unten).

Nachfolgend sei auf einige **Phosphorchalkogenide**, unter denen insbesondere $P_4O_{10} \triangleq P_2O_5$ und P_4S_{10} *technische Bedeutung* haben, eingegangen. Bezüglich der **Chalkogenidhalogenide** des Phosphors vgl. S. 794, 795, 801. Bzgl. der Thio- und Selenoderivate von Phosphorsäuren vgl. S. 803, 809.

Phosphoroxide

Diphosphortrioxid P_2O_3 („*Phosphortrioxid*“, exakter: „*Tetraphosphorhexaoxid*“). Verbrennt man Phosphor bei beschränktem Luftzutritt und niedriger Temperatur, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung neben rotem „Phosphorsuboxid“ Phosphortrioxid:

$$P_4 + 3O_2 \rightarrow P_4O_6 + 1641.2\,\text{kJ}.$$

Von gleichzeitig gebildetem Phosphorpentaoxid kann es wegen seiner größeren Flüchtigkeit leicht abgetrennt werden. P_4O_6 entsteht darüber hinaus bei der Oxidation von P_4 mit N_2O unter vermindertem Druck.

Phosphortrioxid (Struktur Fig. 180) bildet eine *weiße*, wachsartige, kristalline, sehr *giftige*, in Ether, Kohlendisulfid, Chloroform und Benzol lösliche Masse (Dichte = 2.134 g/cm³), die bei 23.8 °C schmilzt und (in Stickstoffatmosphäre) bei 175.3 °C siedet.

Bei mehrtägigem Erhitzen auf über 210 °C in einem evakuierten Rohr disproportioniert Phosphortrioxid in roten Phosphor und „Phosphortetraoxid“ (s. unten); bei 70 °C entzündet es sich an der Luft und verbrennt zu Phosphorpentaoxid:

$$2\overset{+3}{P_4O_6} \rightarrow 2\overset{0}{P} + 3\,\text{„}\overset{+4}{P_2O_4}\text{“}; \qquad \overset{+3}{P_4O_6} + 2O_2 \rightarrow \overset{+5}{P_4O_{10}} + 1344 \cdot 8\,\text{kJ}.$$

Die Vereinigung mit Sauerstoff erfolgt bei Gegenwart kleiner Mengen von P_4 langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; dabei beobachtet man eine Leuchterscheinung (vgl. S. 751). Mit Ozon O_3 wird Phosphortrioxid in CH_2I_2 bei -78 °C in ein *farbloses Tetraozonid* übergeführt: $P_4O_6 + 4O_3 \rightarrow (O_3)_4P_4O_6 = P_4O_{18}$, das sich in Lösung oberhalb -35 °C unter O_2-Entwicklung in Phosphorpentaoxid zersetzt: $P_4O_{18} \rightarrow P_4O_{10} + 4O_2$. Mit kaltem Wasser setzt sich Phosphortrioxid langsam unter Bildung von Phosphonsäure um: $P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3$, welche nicht wieder zu P_4O_6 entwässert werden kann. Einwirkung von heißem Wasser führt in heftiger und wenig übersichtlicher Reaktion zur Bildung von rotem Phosphor, Phosphorwasserstoffen, Phosphonsäure und Phosphorsäure. Mit HCl reagiert P_4O_6 unter Bildung von Phosphonsäure und Phosphortrichlorid: $P_4O_6 + 6HCl \rightarrow 2P(OH)_3 + 2PCl_3$, mit Cl_2 und Br_2 zu Phosphorylhalogeniden, mit I_2 im geschlossenen Rohr zu P_2I_4. P_4O_6 wirkt auch als **Komplexligand** und vermag etwa CO in $Ni(CO)_4$ unter Bildung von $Ni(CO)_{4-n}(P_4O_6)_n$ ($n = 1, 2, 3$) zu verdrängen. Auch bildet sich mit BH_3 ein Addukt $P_4O_6(BH_3)$ (BH_3 an P geknüpft), das analog P_4O_7 dimerisiert ($\rightarrow P_8O_{12}(BH_3)_2$).

Diphosphorpentaoxid P_2O_5 („*Phosphorpentaoxid*“, exakter: „*Tetraphosphordecaoxid*“). Darstellung. Verbrennt man Phosphor bei genügender Luft- oder Sauerstoffzufuhr, so entsteht unter außerordentlicher Wärmeentwicklung Phosphorpentaoxid als weißer Rauch:

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10} + 2986.0\,\text{kJ}.$$

Technisch erfolgt die Darstellung durch Verbrennung von weißem Phosphor mit sorgfältig getrockneter Luft in wassergekühlten Brennkammern. Von gleichzeitig gebildeten niederen Phosphoroxiden lässt sich P_4O_{10} durch Sublimation im Sauerstoffstrom bei Rotglut befreien. Etwa 85 % des aus Apatiten gewonnenen weißen Phosphors werden auf diese Weise in P_4O_{10} übergeführt, das seinerseits zum allergrößten Teil mit Wasser in Phosphorsäure verwandelt wird.

Physikalische Eigenschaften (Struktur: Fig. 180). Phosphorpentaoxid bildet bei Raumtemperatur ein *weißes*, schneeartiges, *geruchloses* Pulver (MAK-Wert 1 mg/m³), das nach vorheriger Bestrahlung mit grünem Lichtschein leuchtet. Durch Erhitzen kann es verflüchtigt (Sblp. 358.9 °C) und bei langsamer Abkühlung

des Dampfes an kälteren Stellen in Form stark lichtbrechender, hexagonaler Kristalle (Dichte = 2.30 g/cm^3) wieder verdichtet werden, die unter Druck (5 bar) bei 422 °C unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit von nur geringer Viskosität schmelzen.

Säure-Base-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft des Phosphorpentaoxids ist sein außerordentliches Bestreben, sich mit Wasser begierig zu Metaphosphorsäure (hauptsächlich Tetrametaphosphorsäure $(HPO_3)_4 = H_4P_4O_{12}$) und weiter auf dem Wege über Polyphosphorsäuren zu Orthophosphorsäure H_3PO_4 zu vereinigen; schematisch:

$$P_4O_{10} \xrightarrow{+2H_2O} H_4P_4O_{12} \xrightarrow{+2H_2O} 2H_4P_2O_7 \xrightarrow{+2H_2O} 4H_3PO_4,$$

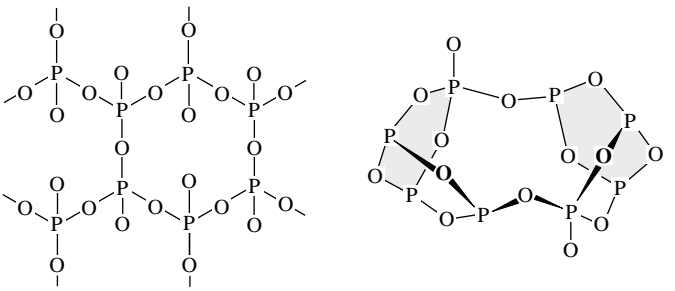
weshalb es in Berührung mit Luft sofort feucht wird und bald zu einem sirupösen Gemisch von Polyphosphorsäuren zerfließt (Näheres vgl. S. 807). Es ähnelt in diesem Bestreben zur Bindung von Wasser dem benachbarten Schwefeltrioxid SO_3.

P_4O_{10} ist eines der wirksamsten wasserentziehenden Mittel, das man kennt (Wasserdampfdruck über P_4O_{10} bei 20 °C $< 10^{-6}$ mbar), und wird deshalb in Exsiccatoren und Trockenrohren zum Entfernen auch der geringsten Spuren von Wasserdampf benutzt. Auch zur Wasserabspaltung aus chemischen Verbindungen (z. B. zur Darstellung von Säure-Anhydriden aus Säuren: $2HNO_3 \rightarrow N_2O_5 + H_2O$ (S. 715); $H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$ (S. 573); $2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2O$ (S. 487) oder zur Gewinnung von Nitrilen aus Säureamiden: $R{-}CO(NH_2) \rightarrow R{-}C{\equiv}N + H_2O$) wird es vielfach verwendet. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Bildung des „*Kohlensuboxids*" C_3O_2 bei der Entwässerung von Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ mittels P_4O_{10} (S. 901).

Spaltet man die P—O—P-Bindung von P_4O_{10} mit Ether R_2O statt mit Wasser H_2O, so erhält man Ester der – im Falle der P_4O_{10}/H_2O-Umsetzung nur untergeordnet gebildeten – Iso-tetrametaphosphorsäure $H_4P_4O_{12}$ (vgl. S. 807): $P_4O_{10} + 2R_2O \rightarrow R_4P_4O_{12}$. Alkohole ROH führen gemäß der Gesamtgleichung $P_4O_{10} + 6ROH \rightarrow 2H_2RPO_4 + 2HR_2PO_4$ letztlich zu Mono- und Diestern der Monophosphorsäure. Ein der Solvolyse von P_4O_{10} mit Wasser und seinen Organylderivaten entsprechendes Reaktionsschema wird auch für die P_4O_{10}-Solvolyse mit Ammoniak NH_3 und seinen Organylderivaten aufgefunden. Vgl. hierzu auch die solvolytische Spaltung des Sulfids P_4S_{10} (S. 789).

Redox-Verhalten. Im Gegensatz zu N_2O_5 ist $(P_2O_5)_2$ wegen der hohen Affinität von P und O kein Oxidationsmittel; dementsprechend wird es z. B. von Kohlenstoff erst bei sehr hoher Temperatur zu elementarem Phosphor reduziert (vgl. Phosphordarstellung). Mit Metalloxiden wie Na_2O oder BaO reagiert es beim Erwärmen heftig unter Phosphatbildung. Metallfluoride wie CaF_2 verwandeln es bei hohen Temperaturen in Phosphorpentafluorid PF_5, Metallchloride wie NaCl in Phosphorylchlorid ($P_4O_{10} + 6NaCl \rightarrow 2POCl_3 + 2Na_3PO_4$).

Thermisches Verhalten. Erhitzt man **h**exagonal kristallisiertes $(P_2O_5)_2$ („*H-Form*") in einem abgeschlossenen System 24 Stunden lang auf 450 °C, so verwandelt sich das anfangs flüssige Pentaoxid über *glasiges* $(P_2O_5)_x$ (Smp. 565 °C) und **o**rthorhombisch kristallisiertes $(P_2O_5)_x$ („*O-Form*", Smp. 562 °C, Sdp. 605 °C, Dichte = 2.72 g/cm^3) letztlich in eine weitere unter den Reaktionsbedingungen stabile **o**rthorhombische Modifikation $(P_2O_5)_x$ („*O′-Form*", Smp. 580 °C, Sdp. 605 °C, Dichte = 2.89 g/cm^3). Die polymeren Formen reagieren mit Wasser erwartungsgemäß viel langsamer als das dimere $(P_2O_5)_2$ (zunehmende Hydrolysebeständigkeit: $H < O < O'$). Bei sehr hohen Temperaturen geht $(P_2O_5)_2$ in P_2O_5



(a) $(P_2O_5)_x$ (b) $(P_4O_7)_2$

Fig. 181 Strukturformeln von $(P_2O_5)_x$ (O′-Form, schematisch) und $(P_4O_7)_2$.

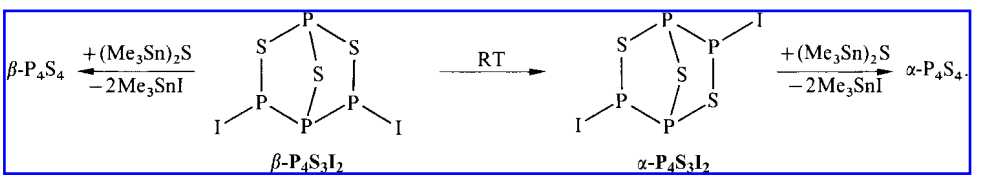
über. Die *O′*-Form $(P_2O_5)_x$ baut sich aus wabennetzartigen Schichten auf, die aus Ringen von jeweils 6 PO_4 Tetraedern gebildet werden (Fig. 181a). Jedes P-Atom ist wie in $(P_2O_5)_2$ tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben, von denen eines ihm allein zugeordnet ist, während die 3 übrigen als Brückenatome zu anderen Phosphoratomen fungieren. Da die P_2O_5-Einheit mit der $Si_2O_5^{2-}$-Einheit der blattförmigen Silicate isoelektronisch ist, ähnelt die O′-Struktur verständlicherweise der Struktur von letzteren (vgl. S. 957). Die O-Form $(P_2O_5)_x$ bildet dreidimensional unendlich verknüpfte Ringe aus jeweils 10 PO_4-Tetraedern mit gemeinsamen O-Atomen. Monomeres P_2O_5 ist analog N_2O_5 gebaut.

Verwendung. Außer zur Phosphor- und Polyphosphorsäureerzeugung wird P_2O_5 (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) zur Herstellung von Phosphorsäureestern, als Trocknungs- und Dehydratisierungsmittel genutzt.

„Diphosphortetraoxid P_2O_4“ entsteht bei der thermischen Zersetzung von P_4O_6 (s. oben) bzw. durch gesteuerte Oxidation von P_4O_6 mit Sauerstoff in CCl_4-Lösung bzw. durch vorsichtige Reduktion von P_4O_{10} mit rotem Phosphor bei 450–525 °C im Bombenrohr. Man erhält auf diese Weise eine *farblose* rhomboedrische, P_4O_8 und P_4O_9 in wechselnden Mengen enthaltende α-*Form* $P_4O_{8.1-9.0}$ bzw. eine *farblose*, monokline, P_4O_7 und P_4O_8 in wechselnden Mengen enthaltende *β-Form* $P_4O_{7.7-8.0}$ (Strukturen: Fig. 180). Reines *Tetraphosphorheptaoxid* P_4O_7 lässt sich durch Oxidation von P_4O_6 in einem Schenkel eines abgeschlossenen Zweischenkelgefäßes unter „sauerstoffgepufferter“ Atmosphäre gewinnen, wobei man letztere durch Erhitzen von Ag_2O im anderen Schenkel auf 190–210 °C erzeugt. In entsprechender Weise lassen sich wohl P_4O_8 und P_4O_9 rein erzeugen. P_4O_7 bildet ein Dimeres, *Octaphosphortetradecaoxid* $(P_4O_7)_2 = P_8O_{14}$ (vgl. Fig. 181b), das sich bei erhöhter Temperatur und auch in Lösung in P_4O_7 zurückverwandelt. Die Triebkraft ist im Enthalpiegewinn durch Ringspannungsverkleinerung zu sehen, der bei niedrigen Temperaturen den mit der Dimerisierung verbundenen Entropieverlust überkompensiert. Bei Raumtemperatur ist die Dimerisierung kinetisch gehemmt, sodass man P_4O_7 isolieren kann.

Phosphorsulfide und -selenide

Tetraphosphortrisulfid P_4S_3 (Fig. 180g), gewinnbar aus den Elementen kristallisiert, aus Kohlenstoffdisulfid, in welchem es leicht löslich ist, in Form schwach *gelber*, bei 174 °C schmelzender und bei 408 °C unzersetzt destillierbarer Prismen (Dichte = 2.03 g/cm³). Bei 40–60 °C zeigt es an Luft ein dem Leuchten des farblosen Phosphors ähnliches Leuchten; bei 100 °C entzündet es sich. Da es weniger gefährlich als weißer Phosphor ist, wurde es eine Zeit lang zur Herstellung von Zündhölzern benutzt, welche an jeder Reibfläche zünden. In Kohlenstoffdisulfidlösung lässt es sich durch Einwirkung von Iod in β-$P_4S_3I_2$ (Smp. 112 °C) überführen, das bei Raumtemperatur langsam zu α-$P_4S_3I_2$ (Smp. 124 °C) isomerisiert:



In analoger Weise lässt sich P_4Se_3 mit Iod in β- und α-$P_4Se_3I_2$ verwandeln. Durch Reaktion mit AgX, HgX_2 oder BiX_3 (X = Cl, Br) werden die Iodide $P_4Y_3I_2$ (Y = S, Se) ihrerseits in die entsprechenden Chloride $P_4S_3Cl_2$ und Bromide $P_4S_3Br_2$ überführt. $NbCl_5$ bildet mit P_4S_3 den Komplex β-$P_4S_3(NbCl_5)_2$.

Tetraphosphortetrasulfid P_4S_4 entsteht gemäß obigem Formelschema durch Einwirkung von $(Me_3Sn)_2S$ auf α- bzw. β-$P_4S_3I_2$ in einer α-Form bzw. einer β-Form (*blassgelb*, Smp. 230 °C). γ-P_4S_4 bildet sich bei langsamem Abkühlen eines auf 400 °C erhitzten Gemischs von P_4S_3 und P_4S_5 im Molverhältnis 1 : 1. In Phosphor-Schwefel-Schmelzen polymerisiert P_4S_4 unter Energiegewinn, sodass sich P_4S_4 höchstens in kleinen Ausbeuten aus den Elementen gewinnen lässt. P_4S_4 lässt sich in CS_2-Lösung mit Schwefel zu **Tetraphosphorpentasulfid P_4S_5** sulfurieren (α-Form bei höherer, β-Form bei niederer Temperatur), das sich beim Erhitzen in P_4S_3 und **Tetraphosphorheptasulfid P_4S_7** (Smp. 308 °C, Sdp. 523 °C; Dichte = 2.19 g/cm³) disproportioniert. P_4S_7 ist in Kohlendisulfid sehr schwer löslich und wird im Gegensatz zu P_4S_3, das sich an feuchter Luft nicht verändert, von Wasser langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Triphenylphosphan vermag es zu *entschwefeln*; hierbei bildet sich auf dem Wege über **Tetraphosphorhexasulfid P_4S_6** das Pentasulfid: $P_4S_7 + Ph_3P \rightarrow P_4S_6 + Ph_3PS$; $P_4S_6 + Ph_3P \rightarrow P_4S_5 + Ph_3PS$. Bzgl. der Struktur vgl. Fig. 180.

Tetraphosphordecasulfid P_4S_{10} („*Phosphorpentasulfid*“ P_2S_5). Darstellung. P_4S_{10} wird *technisch* aus flüssigem weißen, gegebenenfalls nachgereinigtem *Phosphor* und flüssigem *Schwefel* bei 300 °C gewonnen und durch Erhitzen im Vakuum auf 100 °C (Abdestillation von S_8 und $P_4O_6S_4$) gereinigt (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab). Eigenschaften. P_4S_{10} (Struktur Fig. 180) ist in CS_2, ziemlich lös-

lich. Es schmilzt bei 288 °C (Dichte = 2.09 g/cm³ bei 25 °C) und siedet bei 514 °C unter Bildung eines gelben, aus Molekülen der Masse P_2S_5 bestehenden Dampfes (MAK-Wert 1 mg/m³). An der Luft verbrennt das Decasulfid mit bläulich weißer Flamme. Eine Lösung von P_4S_{10} in Kresol (Methylphenol) dient unter dem Namen „*Phosphokresol*" als Flotationsmittel bei der Bleierzaufbereitung (s. dort). Mit P_{rot}, P_4S_7, PCl_3 oder Ph_3P kann es zum **Tetraphosphornonasulfid P_4S_9** entschwefelt werden, welches sich mit Ph_3P auf dem Wege über „*Tetraphosphoroctasulfid*" P_4S_8 zum „*Tetraphosphorheptasulfid*" P_4S_7 weiter entschwefeln lässt. Beim Erwärmen mit *Wasser* wird das Decasulfid in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff überführt. Mit „*Alkoholen*" reagiert es gemäß $P_4S_{10} + 8\,ROH \rightarrow 4\,PS(OR)_2(SH) + 2\,H_2S$ und somit anders als P_4O_{10} (Bildung der Mono- und Diester, S. 787) unter alleiniger Bildung von Diestern, da die primär mitentstehenden Monoester $PS(OR)(SH)_2$ reaktionsfähiger als ihre Sauerstoffhomologen $PO(OR)(OH)_2$ sind und gemäß $PS(OR)(SH)_2 + ROH \rightarrow PS(OR)_2(SH) + H_2S$ weiterreagieren. Die Reaktion ist deshalb wichtig, weil Dialkyl- und Diaryl-dithiophosphorsäuren die Grundlage für viele Hochdruckschmiermittel, Öladditive und Flotationsmittel bilden. Mit *Ammoniak* setzt sich P_4S_{10} bei erhöhter Temperatur gemäß $3\,P_4S_{10} + 20\,NH_3 \rightarrow 4\,P_3N_5 + 30\,H_2S$ unter Bildung eines Phosphornitrids P_3N_5 (vgl. S. 812) um. Als Zwischenstufen dieser Reaktion lassen sich durch Einwirkung von *flüssigem* NH_3 auf P_4S_{10} Ammoniumsalze der Tetrathiophosphorsäure $PS(SH)_3$ sowie ihrer Amide $PS(SH)_2(NH_2)$, $PS(SH)(NH_2)_2$ und $PS(NH_2)_3$ isolieren. Verwendung. P_4S_{10} wird zur Herstellung von Insektiziden genutzt und dient als Flotationshilfsmittel und Schmierölzusatz.

Tetraphosphortriselenid P_4Se_3, gewinnbar aus den Elementen, kristallisiert aus CS_2 in *orangeroten*, bei 246 °C schmelzenden und 360–400 °C siedenden Nadeln. Es lässt sich analog P_4S_3 mit I_2 in β- und α-$P_4Se_3I_2$ verwandeln (vgl. oben; Halogenidierung zu $P_4Se_3Cl_2$ und $P_4Se_3Br_2$ möglich) und bildet mit $NbCl_5$ den Komplex $P_4Se_3(NbCl_5)$. **Tetraphosphortetraselenid P_4Se_4** lässt sich wie **Tetraphosphorpentaselenid P_4Se_5** nicht aus den Elementen synthetisieren (Phosphor-Selen-Schmelzen liefern hier nur polymere Produkte). Man erhält P_4Se_4 analog P_4S_4 durch Reaktion von α-$P_4Se_3I_2$ mit $(Me_3Sn)_2Se$ bei Temperaturen unter −30 °C. Oberhalb −30 °C polymerisieren P_4Se_4. Das Pentaselenid P_4Se_5 entsteht bei der Einwirkung von Br_2 auf P_4Se_3 in CS_2 bei 0 °C als Reaktionsnebenprodukt und lässt sich aus CS_2 in *tiefroten* Nadeln gewinnen. **Diphosphorpentaselenid P_2Se_5** bildet sich beim Schmelzen stöchiometrischer Mengen roten Phosphors und grauen Selens. Es kristallisiert aus CS_2 in *schwarzen* Nadeln. Bezüglich der Strukturen der Phosphorselenide vgl. Fig. 180m–p.

2.5 Sauerstoffsäuren des Phosphors[51, 73]

2.5.1 Überblick

Systematik. Phosphor bildet Sauerstoffsäuren der allgemeinen Zusammensetzung **H_3PO_n** („*Orthosäuren*", $n = 2, 3, 4, 5$ und 6), **HPO_{n-1}** (wasserärmere „*Metasäuren*", $n = 3$ und 4) und **$H_4P_2O_n$** („*Disäuren*", $n = 4, 5, 6, 7$ und 8) sowie zahlreiche *Polyphosphorsäuren* u. a. der Stöchiometrie **$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$** mit drei und mehr Phosphoratomen je Molekül. Die Bezeichnungen der niedermolekularen Säuren und die ihrer Salze gehen aus Tab. 85 hervor, in welcher die Verbindungen nach steigender Oxidationsstufe des Phosphors angeordnet sind.

In den Phosphorsäuren und Phosphat-Ionen, die wie z. B. $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ oder $H_3PO_3 = HPO(OH)_2$ (s. unten) P—H-Gruppen enthalten, ist der phosphorgebundene Wasserstoff einerseits aufgrund der Elektronegativität von P (2.06) und H (2.20; vgl. S. 146), andererseits aufgrund der Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen sowie spektroskopischer Untersuchungen (Messungen der nichtlinearen optischen Koeffizienten an Einkristallen von LiH_2PO_3) und chemischer Einsichten (in heißem Alkali entwickeln H_3PO_2 und H_3PO_3 Wasserstoff, vgl. S. 793) negativ polarisiert. Demgemäß kommt ihm tatsächlich die Oxidationsstufe −1 zu, womit sich etwa die Oxidationsstufen von H_3PO_2 und H_3PO_3 zu jeweils +5 ergeben, was mit dem Befund in Einklang steht, dass die Säurestärken

[73] **Literatur.** A. D. F. Toy, *Comprehensive Inorg. Chem.* Band **2** (1973) 468–529; C. N. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A. A. Ayi: „*Aufbau Principle of Complex Open-Framework Structures of Metal Phosphates with Different Dimensionalities*", Acc. Chem. Res. **34** (2001) 80–87; M. Binnewies, H. Schnöckel: „*The Homologues of Nitrosyl and Thionitrosyl Halides. Triatomic 18e Molecules Containing N, P, As or Sb in the Central Position in Comparison to Related Isoelectronic Compounds*", Chem. Rev. **90** (1990) 321–330; Ullmann (5. Aufl.): „Phosphoric Acid and Phosphates", **A 18** (1991) 465–503; S. Mann: „*Biomineralisation: Ein neuer Zweig der Bioanorganischen Chemie*", Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 69–76; K. Dehnicke, A.-F. Shihada: „*Structural and Bonding Aspects in Phosphorus Chemistry – Inorganic Derivatives of Oxohalogeno Phosphoric Acids*", Struct. Bond. **28** (1976) 51–82; D. Gleisberg: „*Phosphate und Umwelt*", Chemie in unserer Zeit **82** (1988) 201–207. I. I. Creaser, J. O. Edwards: „*Peroxophosphates*", Topics Phosphorus Chem. **7** (1972) 379–435. Vgl. Anm. 76.

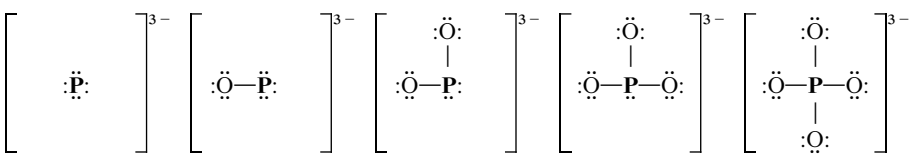
Tab. 85 Sauerstoffsäuren des Phosphors.

Ox.-stufe	Säuren des Typus H_3PO_n			Säuren des Typus $H_4P_2O_n$		
	Formel	Name	Salze	Formel	Name	Salze
±„0“				**$H_4P_2O_2$**	**Hypodiphosphinsäure**[b] Diphosphor(0)-säure	**Hypodiphosphinate** Diphosphate(0)
+„1“	**H_3PO_2**	**Phosphinsäure**[a] Phosphor(I)-säure	**Phosphinate**[a] Phosphate(I)	**$H_4P_2O_3$** unbekannt	**Diphosphinsäure**[b] Diphosphor(I)-säure	**Diphosphinate**[b] Diphosphate(I)
+„2“				**$H_4P_2O_4$**	**Hypodiphosphonsäure**[a] Diphosphor(II)-säure	**Hypodiphosphonate**[a] Diphosphate(II)
+„3“	**H_3PO_3**[c]	**Phosphonsäure**[a] Phosphor(III)-säure	**Phosphonate**[a] Phosphate(III)	**$H_4P_2O_5$**[d]	**Diphosphonsäure**[a] Diphosphor(III)-säure	**Diphosphonate**[a] Diphosphate(III)
+„4“				**$H_4P_2O_6$**[d, e]	**Hypodiphosphorsäure** Diphosphor(IV)-säure	**Hypodiphosphate** Diphosphate(IV)
+5	**H_3PO_4**[c]	**Phosphorsäure** Phosphor(V)-säure	**Phosphate** Phosphate(V)	**$H_4P_2O_7$**[e]	**Diphosphorsäure** Diphosphor(V)-säure	**Diphosphate** Diphosphate (V)
+5[f]	**H_3PO_5**[g]	**Peroxophosphorsäure** Peroxophosphor(V)-säure	**Peroxophosphate** Peroxophosphate-(V)	**$H_4P_2O_5$**	**Peroxodiphosphorsäure** Peroxodiphosphor(V)-säure	**Peroxodiphosphate** Peroxodiphosphate-(V)

a) Früher hießen $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ *Hypophosphorige Säure* (Salze: Hypophosphite), $H_3PO_3 = PHO(OH)_2$ *Phosphorige Säure* (Salze: Phosphite), $H_4P_2O_4 = (HO)(O)HP—PH(O)(OH)$[c] *Hypodiphosphorige Säure* (Salze: Hypodiphosphite) und $H_4P_2O_5 = (HO)(O)HP—O—PH(O)(OH)$[c] *Diphosphorige Säure* (Salze: Diphosphite). Vorstehende Namen sollten nur noch für Derivate der Säuren in ihren tautomeren Formen $HP(OH)_2$, $P(OH)_3$, $(HO)_2P—P(OH)_2$ und $(HO)_2P—O—P(OH)_2$ verwendet werden. – **b)** Namen nicht eingeführt. Die Säuren $H_4P_2O_2 = HPO(OH)(PH_2)$ bzw. $H_4P_2O_3 = PO(OH)_2(PH_2)$ können als „*Phopshidophosphonsäure*“ („*Phosphanylphosphinsäure*“) bzw. „*Phoshidophosphorsäure*“ („*Phosphanylphosphonsäure*“) bezeichnet werden. Während $PO(OH)_2(PH_2)$ und $PO(PH_2)_3$ bisher unbekannt sind, existiert eine „*Diphosphidophosphorsäure*“ („*Diphosphanylphosphinsäure*“) **$H_5P_3O_2$** $= PO(OH)(PH_2)_2$ (Oxidationsstufe von P: -0.33). – **c)** Man kennt auch die von den Orthosäuren H_3PO_3 und H_3PO_4 abgeleiteten (polymeren) Metasäuren $(HPO_2)_x$ und $(HPO_3)_x$. – **d)** Neben symmetrisch gebauter $H_4P_2O_5$[a] mit P—O—P- bzw. $H_4P_2O_6$[a] mit P—P-Gruppierung kennt man unsymmetrisch gebaute isomere Säuren $H_4P_2O_5 = (HO)(O)HP—PO(OH)_2$ (**Diphosphor(II,IV)-säure**) mit P—P- bzw. $H_4P_2O_6 = (HO)(O)HP—O—PO(OH)_2$ (**Diphosphor(III,V)-säuren**) mit P—O—P-Gruppierung. – **e)** Man kennt darüber hinaus noch höhere Phosphorsäuren $H_{n+2}P_{3n+1}$ sowie zugehörige höhere „Hypophosphorsäuren“ $H_{n+2}P_nO_{2n+2}$. – **f)** Die Verbindungen enthalten Peroxogruppen —O—O— mit der Oxidationsstufe -1 (statt sonst -2) des Sauerstoffs. – **g)** Man kennt auch eine **Diperoxophosphorsäure** H_3PO_6 (Salze: *Diperoxophosphate*).

von H_3PO_n vergleichbar sind ($n = 2$; $pK_S = 1.23$, $n = 3$; $pK_S = 2.00$; $n = 4$: $pK_S = 2.16$). Per definitionem kommt jedoch dem an Nichtmetalle gebundenen Wasserstoff – zum Teil entgegen den wahren Bindungsverhältnissen – immer die Oxidationsstufe $+1$ zu.

Strukturen. Der Aufbau der **Monophosphorsäuren H_3PO_n** ($n = 1$–4) lässt sich am einfachsten wie bei den Sauerstoffsäuren des Chlors (S. 152) oder Schwefels (S. 577) vom einfachen Ion des Zentralatoms – dem Phosphid-Ion P^{3-} (a) – aus ableiten, woraus durch Anlagerung von 1, 2, 3 und 4 Sauerstoffatomen an die vier freien Elektronenpaare die Anionen (b), (c), (d) und (e) entstehen:



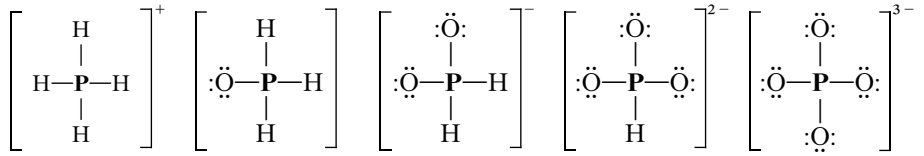
(a) $\mathbf{P^{3-}}$ (b) $\mathbf{PO^{3-}}$ (c) $\mathbf{PO_2^{3-}}$ (d) $\mathbf{PO_3^{3-}}$ (e) $\mathbf{PO_4^{3-}}$ (1)

Von diesen Anionen sind diejenigen mit freien Elektronenpaaren am Phosphor (a–d) in wässeriger Lösung unbeständig, weil der Phosphor in diesen Verbindungen ein großes Bestreben zeigt, Wasserstoff-Ionen des Wassers an die freien Elektronenpaare anzulagern. Löst man also z. B. $[PO_2]^{3-}$ oder $[PO_3]^{3-}$ in Wasser auf, so vollzieht sich sofort die Umsetzung:

$$[PO_2]^{3-} + 2H_2O \rightarrow [H_2PO_2]^- + 2OH^- \quad \text{bzw.} \quad [PO_3]^{3-} + H_2O \rightarrow [HPO_3]^{2-} + OH^-.$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt dabei ganz auf der rechten Seite. Es gelingt daher nicht, in Umkehrung der Reaktion etwa durch Einwirkung von Lauge auf das Phosphonat-Ion $[HPO_3]^{2-}$

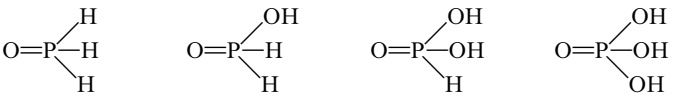
das P-gebundene letzte (dritte) Wasserstoffatom der zugrunde liegenden Phosphonsäure H_3PO_3 zu neutralisieren (bei Wasserausschluss ist natürlich auch das *dritte* H-Atom durch Metalle wie Na ersetzbar). Die Phosphonsäure H_3PO_3 ist mit anderen Worten trotz ihrer drei Wasserstoffatome zum Unterschied von der dreibasigen *Phosphorsäure* H_3PO_4 in wässriger Lösung nur eine zweibasige Säure. Ebenso fungiert die Phosphinsäure H_3PO_2 trotz ihrer drei Wasserstoffatome in wässeriger Lösung nur als einbasige Säure, da auch hier die direkt an P gebundenen H-Atome nicht acid sind. Analoges gilt vom *Phosphid-Ion* P^{3-}. Bringt man z. B. Calciumphosphid mit Wasser zusammen, so lagern sich an drei – in stark saurer Lösung sogar in alle vier – Elektronenpaare des Phosphors Wasserstoff-Ionen an, so dass Phosphorwasserstoff PH_3 bzw. das Phosphonium-Ion $[PH_4]^+$ entsteht. Somit geht die obige Anionenreihe (1) in die folgende Reihe (2) mit tetraedrisch koordiniertem Phosphor über:



(2)

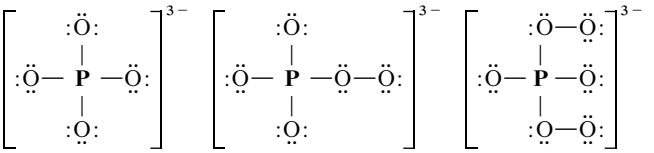
Phosphonium-Ion (T_d-Symmetrie) **Phosphanoxid** (C_{3v}-Symmetrie) **Phosphinat** (C_{2v}-Symmetrie) **Phosphonat** (C_{3v}-Symmetrie) **Phosphat** (T_d-Symmetrie)

Man erkennt daraus, dass eine lückenlose Reihe vom $[PH_4]^+$ bis zum $[PO_4]^{3-}$ besteht und dass die Ladung des Ions bei jedem Schritt – entsprechend dem jeweiligen Ersatz eines positiv geladenen Wasserstoff-Ions H^+ durch ein neutrales Sauerstoffatom O – um je eine negative Einheit zunimmt. Den Anionen $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-}, PO_4^{3-} entsprechen die Säuren $H[H_2PO_2]$, $H_2[HPO_3]$ und $H_3[PO_4]$, bzw. – da die aciden H-Atome nicht ionogen, sondern an Sauerstoff gebunden sind als Konstitutionsformeln geschrieben (unter Hinzunahme von H_3PO (bisher nur R_3PO, R_2HPO, RH_2PO)):



Phosphanoxid **Phosphinsäure** **Phosphonsäure** **Phosphorsäure**

Die **Peroxophosphorsäuren H_3PO_n** ($n = 5, 6$) enthalten ein oder zwei Sauerstoffatome mehr als die Phosphorsäure H_3PO_4. Da der Phosphor im Phosphat-Ion kein freies Elektronenpaar mehr aufweist, kann die Bindung des fünften bzw. sechsten Sauerstoffatoms nur durch eines oder zwei der vier Sauerstoffatome des Phosphat-Ions erfolgen:

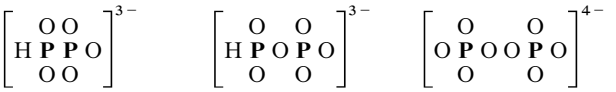


Phosphat **Peroxophosphat** **Diperoxophosphat**

Auch in den **Diphosphorsäuren $H_4P_2O_n$** ($n = 4$–8) bleibt die Koordinationszahl 4 des Phosphors gewahrt (tetraedrisch koordinierter Phosphor):



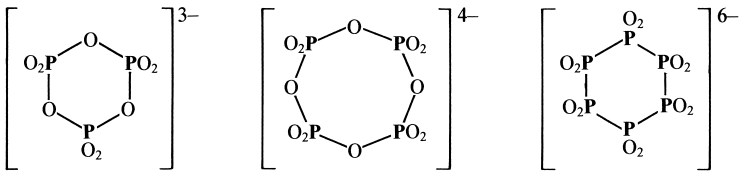
Hypodiphosphonat Diphosphat(II) **Diphosphonat** Diphosphat(III) **Hypodiphosphat** Diphosphat(IV) **Diphosphat** Diphosphat(V)



Diphosphat(II,IV) **Diphosphat(III,V)** **Peroxo-diphosphat(V)**

Entsprechend den wiedergegebenen Komplexformeln der Säureanionen ist die Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4$ zweibasig, die Diphosphonsäure $H_4P_2O_5$ zweibasig und die isomere Diphosphor(II,IV)-säure dreibasig, die Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ vierbasig und die isomere Diphosphor(III,V)-säure dreibasig, die Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ sowie die Peroxodiphosphorsäure $H_4P_2O_8$ vierbasig.

Die Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ stellt das erste Kondensationsprodukt der Orthophosphorsäure H_3PO_4 dar: $2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$. *Höhere* Kondensationsprodukte sind die *kettenförmigen* **Oligo-(Poly-)phosphorsäuren** $\mathbf{H_{n+2}P_nO_{3n+1}}$ wie Tri- und Tetraphosphorsäure (Anionen: $O_3P—O—PO_2—O—PO_3^{5-}$, $O_3P—O—PO_2—O—PO_2—O—PO_3^{6-}$) bzw. *ringförmigen* **Oligometaphosphorsäuren** $\mathbf{(HPO_3)_n}$ (*cyclo-Oligophosphorsäuren*) wie Tri- und Tetrametaphosphorsäure (siehe Formeln; charakteristisches Strukturelement: P—O—P-Gruppen). Neben diesen Säuren gibt es auch sauerstoffärmere Hypopoly- und Hypometaphosphorsäuren $\mathbf{H_{n+2}P_nO_{2n+2}}$ und $\mathbf{(HPO_2)_n}$ wie Hypodiphosphonsäure, Hypotriphosphorsäure (Anion: $O_3P—PO_2—PO_3^{5-}$) bzw. Cyclohexametaphosphorige Säure (Anion: $(PO_2^-)_6$; vgl. Formeln; charakteristisches Strukturelement: P—P-Gruppen). Man kennt auch Säuren, die sowohl POP- als auch PP-Gruppierungen enthalten, zum Beispiel: $[O_3P—PO_2—O—PO_2—PO_3]^{6-}$ ($P_4O_{11}^{6-}$); $[O_2HP—O—PO_2—PO_3]^{4-}$ ($HP_3O_8^{4-}$).



Trimetaphosphat $\mathbf{P_3O_9^{3-}}$ **Tetrametaphosphat** $\mathbf{P_4O_{12}^{4-}}$ **Hexametaphosphit** $\mathbf{P_6O_{12}^{6-}}$

Die Zusammensetzung der „Metasäuren“ $(HPO_2)_n$ und $(HPO_3)_n$ entspricht formal der vom phosphorhomologen Stickstoff abgeleiteten Salpetrigen Säure HNO_2 und Salpetersäure HNO_3 (deren Orthoformen H_3NO_3 und H_3NO_4 im Gegensatz zu H_3PO_3 und H_3PO_4 unbeständig sind). Diese Übereinstimmung ist aber nur äußerlich; denn die Struktur der polymeren Metasäuren des Phosphors und ihrer Salze ist von der der entsprechenden monomeren Stickstoffsäuren und ihrer Salze ganz verschieden und entspricht cyclischen Formeln (s. oben). Die *monomeren* Metasäuren $HPO_2 = HOPO$ und $HPO_3 = HOPO_2$ sowie ihre Derivate XPO und XPO_2 sind nur unter extremen Bedingungen erhältlich (s. dort).

Darstellung. Unter den Sauerstoffsäuren des Phosphors, die fast alle auch im freien Zustand bekannt sind, sind die *Phosphonsäure* und insbesondere die *Phosphorsäure* sehr wichtig. Beide Säuren können über ihre Anhydride dargestellt werden ($P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$; $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$). Durch Kondensation unter geeigneten Bedingungen (s. nachfolgende Unterkapitel) lässt sich H_3PO_3 in *Diphosphonsäure* $H_4P_2O_5$ bzw. H_3PO_4 in *Diphosphorsäure* $H_4P_2O_7$ (oder Poly- bzw. Metaphosphorsäuren) überführen, durch Oxidation geht H_3PO_4 in *Peroxodiphosphorsäure* $H_4P_2O_8$ (hieraus durch Hydrolyse *Peroxophosphorsäure* H_4PO_5) über. *Phosphinsäure* H_3PO_2 entsteht durch Disproportionierung von weißem Phosphor ($P_4 + 6H_2O \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_2$), *Hypodiphosphorsäure* $H_4P_2O_6$ durch Oxidation von rotem Phosphor ($\frac{2}{n}P_n + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_6$), *Hypodiphosphonsäure* $H_4P_2O_4$ durch Hydrolyse von Diphosphortetraiodid. *Technisch wichtig* sind H_3PO_4, H_3PO_3 und H_3PO_2.

Nachfolgend sind **Potentialdiagramme** (vgl. Anh. VI) einiger Oxidationsstufen des Phosphors für pH = 0 bzw. 14 wiedergegeben, denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der Phosphorsauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen – wie im Falle anderer Elementsauerstoffsäuren – in saurer Lösung stärker ist, während die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer ist (stärkstes Oxidationsmittel unter den aufgeführten Verbindungen: Hypodiphosphorsäure, gefolgt von Phosphor und Phosphorsäure; stärkstes Reduktionsmittel: Hypodiphosphat gefolgt von Phosphor und Phosphinat):

pH = 0

$$\overset{-0.933}{\overset{+4}{H_4P_2O_6}}\overset{+0.380}{\quad}\quad\overset{-0.502}{\quad}\quad\overset{-0.097}{\overset{-2}{P_2H_4}}\overset{+0.006}{\quad}$$

$$\overset{+5}{\mathbf{H_3PO_4}}\ \overset{-0.276}{\quad}\ \overset{+3}{\mathbf{H_3PO_3}}\ \overset{-0.499}{\quad}\ \overset{+1}{\mathbf{H_2PO_2}}\ \overset{-0.508}{\quad}\ \overset{\pm 0}{\mathbf{P_4}}\ \overset{-0.063}{\quad}\ \overset{-3}{\mathbf{PH_3}}$$

$$\overset{-0.412}{\quad}$$

pH = 14

$$\overset{-2.18}{H_2P_2O_6^{2-}}\overset{-0.061}{\quad}\quad\overset{-1.73}{\quad}\quad\overset{-0.9}{P_2H_4}\overset{-0.8}{\quad}$$

$$\mathbf{PO_4^{3-}}\ \overset{-1.12}{\quad}\ \mathbf{HPO_3^{2-}}\ \overset{-1.57}{\quad}\ \mathbf{H_2PO_2^-}\ \overset{-2.05}{\quad}\ \mathbf{P_4}\ \overset{-0.89}{\quad}\ \mathbf{PH_3}$$

$$\overset{-1.49}{\quad}$$

Wie aus dem Diagramm zudem folgt, kann Phosphor sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung in die Stufen Phosphor(−III) einerseits und Phosphor(+I) bzw. Phosphor(+III) bzw. Phosphor(+V) andererseits disproportionieren.

2.5.2 Phosphinsäure H_3PO_2

Darstellung. Beim Erwärmen mit Wasser disproportioniert weißer Phosphor u.a. (vgl. S. 751) zu einer tieferen (Phosphorwasserstoff) und einer höheren Oxidationsstufe (Phosphinsäure):

$$\overset{0}{P_4} + 6H_2O \rightleftarrows \overset{-3}{P}H_3 + 3H_3\overset{+1}{P}O_2.$$

Entfernt man die entstehende Phosphinsäure durch Salzbildung aus dem Gleichgewicht, d.h. kocht man weißen Phosphor nicht mit Wasser, sondern mit Natronlauge NaOH oder Kalkmilch $Ca(OH)_2$, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, sodass die entsprechenden Salze – NaH_2PO_2 bzw. $Ca(H_2PO_2)_2$ – isolierbar sind. Das im Zuge der Umsetzung zusätzlich neben H_2 gebildete Phosphonat kann als unlösliches Salz $CaHPO_3$ abgetrennt werden. Durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure gewinnt man in der *Technik* dann die freie Säure:

$$Ca(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_3PO_2.$$

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung kristallisiert sie in Form *farbloser* Blättchen (Smp. 26.5 °C) aus. Ihre Isolierung erfolgt darüber hinaus durch Extraktion der wässerigen Lösung mit Diethylether. Auch durch Oxidation von PH_3 mit I_2 in Wasser kann die freie Säure (neben H_3PO_3 als Hauptprodukt) gewonnen werden:

$$PH_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightarrow H_3PO_2 + 4HI.$$

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Phosphinsäure ist eine mittelstarke einbasige Säure ($pK_S = 1.23$) und bildet *Phosphinate* MH_2PO_2, die alle in Wasser leicht löslich sind. Als sehr *schwache Base* bildet sie mit starken Säuren das *Phosphonium*-Ion $H_2P(OH)_2^+$ ($H_3PO_2 + H^+ \rightleftarrows H_4PO_2^+$; K ca. 0.02) – Redox-Verhalten. H_3PO_2 wirkt wesentlich stärker reduzierend als Phosphonsäure, in welche sie übergeht: $H_3PO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_3 + 2H^+ + 2\ominus$ (vgl. Potentialdiagramm, oben). So reduziert sie sich z.B. beim Erwärmen auf 130–140 °C selbst zu Phosphorwasserstoff:

$$H_3PO_2 + 2H_3PO_2 \rightarrow H_3P + 2H_3PO_3;$$

die dabei entstehende Phosphonsäure disproportioniert bei stärkerem Erhitzen weiter in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Gold, Silber, Quecksilber, Nickel, Cobalt usw. werden sowohl durch die freie Säure als auch durch deren Salze aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. Von der Phosphonsäure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfatlösung, indem sie Kupfersulfat nicht nur zu metallischem Kupfer, sondern zu „*Kupferhydrid*" CuH (s. dort) reduziert.

In stark alkalischer Lösung reduziert Phosphinsäure – und zwar mit steigendem pH-Wert zunehmend rasch – auch die Protonen des Wassers zu Wasserstoff:

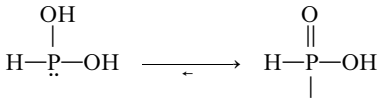
$$H_2PO_2^- + OH^- \rightarrow HPO_3^{2-} + H_2.$$

Mechanistisch erfolgt diese Redox-Reaktion auf dem Wege einer nucleophilen Substitution von Hydrid H^- durch Hydroxid OH^- ($HO{:}^- + O_2HP{-}H^- \rightarrow (HO)O_2HP^- + {:}H^-$), wobei H^- im Zuge seiner Bildung mit Wasser unter H_2-Entwicklung reagiert ($H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$).

Struktur. Im tetraedrisch gebauten $H_2PO_2^-$-Ion (P in der Mitte des Tetraeders) beträgt der PO-Abstand 1.51 Å (ber. für PO-Einfach-/Doppelbindung 1.76/1.56 Å), der PH-Abstand ca. 1.5 Å, der Winkel OPO 120° (NH_4^+-Salz) bzw. 109° (Mg^{2+}-Salz), der Winkel HPH 92°.

Verwendung. Die Salze von H_3PO_2 (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) – und zwar insbesondere das Na-Salz – dienen zur *stromlosen Abscheidung* von phosphorhaltigen *Nickelschichten* aus $NiCl_2$- oder $NiSO_4$- und NaH_2PO_2-haltigen Lösungen auf *Metallen* (Bedingungen: pH 4–6; 90 °C) und *Kunststoffen* sowie anderen nichtleitenden Materialien (Bedingungen: pH 7–10; 25–50 °C).

Derivate. Die Säure H_3PO_2 lässt sich durch zwei tautomere Formen beschreiben, in welchen entweder ein Wasserstoff an Phosphor und zwei Wasserstoffe an Sauerstoff oder zwei Wasserstoffe an Phosphor und ein Wasserstoff an Sauerstoff gebunden vorliegen:



Hypophosphorige Säure (Phosphonige Säure) **Phosphinsäure**

Das Tautomeriegleichgewicht liegt praktisch vollständig auf der Phosphinsäure-Seite (das Verhältnis der Konzentrationen $HP(OH)_2$ zu $H_2PO(OH)$ ist kleiner 10^{-12}); man kennt jedoch von beiden Formen Organylderivate, nämlich *Hypophosphorigsäure-ester* („*Phosphonigsäure-ester*“) $RP(OR)_2$ und *Phosphinsäure-ester* $R_2PO(OR)$. Das $HP(OH)_2$-Tautomere lässt sich in *Komplexen* stabilisieren (Herausfangen des Gleichgewichtspartners bei Zugabe geeigneter Komplexpartner).

2.5.3 Phosphonsäure H_3PO_3

Darstellung. Die Phosphonsäure wird bequem durch Umsetzen von Phosphortrichlorid bzw. Phosphortrioxid mit Wasser dargestellt:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl \qquad \text{bzw.} \qquad P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3.$$

In der *Technik* versprüht man hierbei PCl_3 bei 190 °C in Wasserdampf, wobei die Reaktionswärme zur Abdestillation von gebildetem Chlorwasserstoff und überschüssigem Wasser genutzt wird.

Eigenschaften. Die reine Phosphonsäure H_3PO_3 bildet *farblose*, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Dichte = 1.65 g/cm³) vom Schmelzpunkt 73.8 °C. – Säure-Base-Verhalten. Als zweibasige Säure dissoziiert H_3PO_3 in zwei Stufen ($pK_1 = 2.00$, $pK_2 = 6.59$) und bildet zwei Reihen von Salzen: *primäre Phosphonate* $M^IH[HPO_3]$ (*Hydrogenphosphonate*) und *sekundäre Phosphonate* $M^I_2[HPO_3]$ (*Phosphonate*). Von diesen sind die Alkaliphosphonate in Wasser leicht, die anderen schwer löslich. Die primären Phosphonate gehen beim Erwärmen unter vermindertem Druck in Diphosphonate über: $2H_2PO_3^- \rightarrow HO_2P{-}O{-}PO_2H^{2-} + H_2O$. – Redox-Verhalten. Charakteristisch für die Phosphonsäure ist ihr starkes Reduktionsvermögen, da sie das Bestreben hat, in die höhere Oxidationsstufe der Phosphorsäure überzugehen: $H_3PO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + 2H^+ + 2\ominus$ (vgl. Potentialdiagramm, oben). So reduziert sie sich z. B. beim Erhitzen im trockenen Zustande unter gleichzeitigem Übergang in Phosphorsäure selbst zu Phosphorwasserstoff:

$$H_3PO_3 + 3H_3PO_3 \rightarrow H_3P + 3H_3PO_4,$$

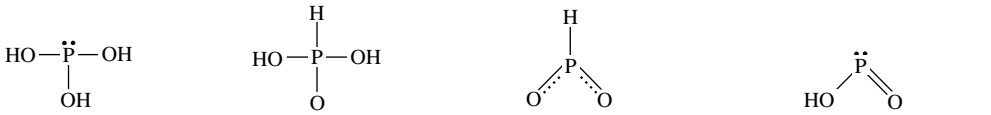
führt Halogene in Halogenwasserstoffe, Schwefelsäure in Schweflige Säure über und fällt aus Lösungen von Salzen edlerer Metalle (z. B. Silber) die Metalle aus. An der Luft oxidieren sich Phosphonate nicht, Phosphonsäure nur langsam zur Stufe der Phosphorsäure.

Durch starke Reduktionsmittel (z. B. naszierenden Wasserstoff) wird Phosphonsäure, deren oxidierende Eigenschaften nur schwach sind ($H_3PO_3 + 6H^+ + 6\ominus \rightleftarrows H_3P + 3H_2O$; $\varepsilon_0 = -0.284$ V) in Monophosphan überführt (vgl. hierzu auch die obige Eigenreduktion zu Phosphorwasserstoff). Verglichen mit der homologen Salpetrigen Säure ist die Phosphonsäure ein stärkeres Reduktions- und schwächeres Oxidationsmittel (vgl. Potentialdiagramm, oben).

Struktur. Im „*Phosphonat-Ion*“ HPO_3^{2-} sind die H- und O-Atome tetraedrisch um das P-Atom gruppiert. In der kristallisierten, durch H-Brücken vernetzten Phosphonsäure $HPO(OH)_2$ betragen die PO-Abstände 1.48 (1 ×)/1.54 Å (ber. für PO-Einfach-/Doppelbindung 1.76/1.56 Å).

Verwendung. Phosphonsäure dient zur Herstellung von basischem Bleiphosphonat (PVC-Stabilisator), von Aminomethylenphosphonsäure, von Hydroxyethandiphosphonsäure sowie als Reduktionsmittel.

Derivate. Die Säure H_3PO_3 lässt sich wie die Säure H_3PO_2 durch zwei tautomere, als **Phosphorige** und **Phosphonsäure** bezeichnete Formen beschreiben, in welchen die Wasserstoffatome entweder nur an Sauerstoff oder an Sauerstoff (a) und Phosphor (b) gebunden sind:



(a) **Phosphorige Säure** (b) **Phosphonsäure** (c) **Metaphosphonsäure** (d) **Metaphosphorige Säure**

Tatsächlich liegt das Tautomeriegleichgewicht praktisch ganz auf der Phosphonsäure-Seite (b) (K ca. 10^{10}). Man kennt jedoch von beiden Formen Organylderivate, nämlich *Phosphorigsäure-ester* $P(OR)_3$ und *Phosphonsäure-ester* $RPO(OR)_2$, von denen die ersteren in die letzteren überzugehen vermögen. $P(OPh)_3$ wird als Stabilisator (Antioxidans) Kunststoffen, Gummi und Schmierölen zugesetzt. $P(OMe)_3$ und $P(OEt)_3$ sind Edukte für Insektizide und tierärztliche Produkte, $RPO(OH)_2$-Derivate finden praktische Verwendung in Reinigungsmitteln und Kühltürmen zur Unterbindung der Kalkabscheidung. Das Tautomere (a) lässt sich in *Komplexen* stabilisieren (Herausfangen des Gleichgewichtspartners bei Zugabe geeigneter Komplexpartner).

Während im Falle der Stickstoff(III)-säure nur die wasserärmere Metaform HNO_2, nicht jedoch die wasserreiche Orthoform H_3NO_3 existiert ($HNO_2 + H_2O \leftarrow H_3NO_3$), liegt das analoge Gleichgewicht im Falle der Phosphor(III)-säure unter normalen Bedingungen ganz auf der Seite der Orthoform H_3PO_3 ($HPO_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_3$). Die (*monomere*) Metaform HPO_2 lässt sich ihrerseits durch zwei tautomere, als **Metaphosphon-** und **Metaphosphorige Säure** zu bezeichnende Formen (c) und (d) beschreiben, wobei wiederum von beiden Formen Derivate erzeugbar sind. Die Säure HPO_2 (d?) existiert nur bei sehr hohen Temperaturen und niedrigen Drücken und entsteht etwa durch Hydrolyse von PCl_3 bei 1000 °C. *Halogenderivate* X—P═O der *Metaphosphorigen Säure* (Ersatz von OH durch X = F, Cl, Br) sowie *Chalkogenderivate* X—P═Y (Ersatz von O durch Y = S) lassen sich bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken gewinnen und in der Matrix bei tiefen Temperaturen isolieren[72]. Interessanterweise kommen den betreffenden „*Phosphorylhalogeniden*" sogar negativere Bindungsenthalpien zu als den entsprechenden „*Nitrosylhalogeniden*" (ΔH_f(NOF/POF) = −65.7/−404.4 kJ/mol; ΔH_f(NOCl/ POCl) = +51.7/−215.1 kJ/mol; ΔH_f (NOBr/POBr) = +82.1/+10.8 kJ/mol); zum Unterschied von letzteren weisen sie aber eine ausgesprochene Tendenz zur *Oligomerisierung* auf. Die Moleküle X—P═O sind ähnlich wie die isovalenzelektronischen Moleküle SiF_2 und SO_2 gewinkelt gebaut (z. B. Winkel an Si/P/S in SiF_2/POF/SO_2 = 100/110/119°; PO/PF-Abstände in POF ca. 1.46/1.58 Å). *Arylderivate* $ArPO_2$ der *Metaphosphonsäure* („*Aryldioxophosphorane*"; Ersatz von H durch Ar) sowie *Chalkogenderivate* $ArPY_2$ (Ersatz von O durch Y = S, Se) lassen sich u. a. durch Chalkogenierung von Diphosphenen gewinnen: ArP═PAr + $4O_3$ (bzw. $\frac{1}{2}S_8$, $\frac{1}{2}Se_8$) → $2ArPO_2 + 4O_2$ (bzw. $2ArPY_2$). $ArPO_2$ (Ar = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$) bildet sich hierbei als mit MeOH abfangbares Intermediat (→ ArPO(OH)(OMe)), $ArPS_2$ lässt sich isolieren (planarer Phosphor mit ∢CPS/SPS = 117/126°).

2.5.4 Phosphorsäure H_3PO_4[51, 73, 74]

Darstellung

Zur *technischen Darstellung* von Phosphorsäure, die eine der am längsten bekannten und wichtigsten Phosphorverbindungen ist, dienen als Ausgangsmaterial insbesondere Apatite $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ (vgl. Vorkommen von Phosphor; Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab). Ihre Überführung in Phosphorsäure erfolgt durch „nassen Aufschluss" mit Schwefelsäure („*Aufschluss-Phosphorsäure*") und durch „trockenen Aufschluss" mit Koks

[74] **Physiologisches.** H_3PO_4 wirkt weniger ätzend als H_2SO_4 und erst bei höheren Temperaturen oxidierend. Insbesondere sind von wässrigen H_3PO_4-Lösungen keine gesundheitsschädigenden Wirkungen bekannt. Der Mensch enthält Phosphorsäure in Form von Phosphorsäureestern, Phospholipiden und -proteinen sowie Nucleinsäuren (insgesamt ca. 700 g P) und benötigt ca. 0.8–1.2 g Phosphor pro Tag (Aufnahme durch die Nahrung).

und Quarz im elektrischen Ofen auf dem Wege über weißen Phosphor (vgl. Darstellung von Phosphor), welcher in H_3PO_4 („*thermische Phosphorsäure*“) überführt wird.

Aufschlussphosphorsäure. Der Calciumphosphat-Anteil des gemahlenen Apatits reagiert mit Schwefelsäure gemäß

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4,$$

wobei man das entstehende, je nach dem Verfahren in unterschiedlicher Form als Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ („*Dihydratprozess*“, Aufschluss bei 80 °C) oder als $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ („*Hemihydratprozess*“, Aufschluss bei ca. 95 °C) anfallende Calciumsulfat abfiltriert und die zurückbleibende nicht sehr reine 30–50 %ige Phosphorsäurelösung auf über 70 % konzentriert.

Im Zuge des „nassen Aufschlusses“ verflüchtigt sich der *Fluorid-Anteil* in Gegenwart von Kieselsäure als SiF_4, der *Carbonat-Anteil* als CO_2. Weitere Apatitkomponenten (z. B. *Eisen, Aluminium, Uran, Kieselsäure*) gehen entweder in Lösung oder werden zusammen mit $CaSO_4$ während des Aufkonzentrierens ausgefällt (vorhandenes F^- wird in Gegenwart von SiO_2 und Na^+ als Na_2SiF_6 mitgefällt). Die auf diese Weise erhältliche, noch unreine Phosphorsäure-Lösung (Verunreinigungen u. a.: Kupfer, Eisen, Aluminium, Magnesium, Arsenit, Sulfat, Fluorid, organische und wasserunlösliche Anteile) lässt sich durch *Fällung* der störenden Ionen (z. B. Cu^{2+} als CuS, AsO_3^{3-} als As_2S_3, SO_4^{2-} als $BaSO_4$) oder *Extraktion* von H_3PO_4 mit Lösungsmitteln wie Methanol, Butanol, Tri-n-butylphosphat weiter reinigen, sodass sie günstigenfalls sogar Lebensmittelqualität erreicht.

Thermische Phosphorsäure. Der aus Apatiten gewonnene weiße Phosphor (vgl. S. 744) wird mit Luftüberschuss zu Phosphorpentaoxid verbrannt: $P_4 + 5\,O_2 \rightarrow P_4O_{10}$. Die Verbrennungsgase, die das Pentaoxid in Form von Rauch enthalten, werden dann in 75–85 %iger Phosphorsäure absorbiert:

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_4,$$

wobei die dadurch bedingte Konzentration der Säure durch kontinuierliche Wasserzugabe ausgeglichen wird (vgl. Absorption von SO_3 in H_2SO_4, S. 586). Man gewinnt so 85 %ige, *recht reine* Lösungen, aus denen man das als H_3AsO_3 enthaltene Arsen mit H_2S als As_2S_3 ausfällen kann. Mehr als 90 % des insgesamt erzeugten Phosphors werden in dieser Weise zu thermischer Phosphorsäure weiterverarbeitet.

Beim Eindampfen wässeriger Lösungen beginnt sich die Phosphorsäure H_3PO_4 zu Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ und höheren Phosphorsäuren (S. 804) zu kondensieren, sobald die Zusammensetzung $H_3PO_4 \cdot H_2O$ erreicht ist. *Reine* Phosphorsäure kristallisiert aus konzentrierter wässeriger Phosphorsäure nach Zugabe der berechneten Menge P_4O_{10} aus.

Physikalische Eigenschaften und Struktur

Phosphorsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur *farblose*, *wasserklare*, *harte*, *geruchlose*, in Wasser äußerst leicht lösliche Kristalle, die bei 42.35 °C schmelzen und die Dichte 1.8683 g/cm³ bei 25 °C besitzen (Smp./Dichte für D_3PO_4, 46.0 °C/1.9083 g/cm³). Geschmolzene Phosphorsäure unterliegt einer langsamen *Autodehydratisierung* ($2\,H_3PO_4 \rightleftarrows H_4P_2O_7 + H_2O$), wobei der Smp. bis auf 34.6 °C bei einem Gleichgewichtsanteil von 6.5 % Diphosphorsäure absinkt (aus der Schmelze kristallisiert unter Umkehrung des Gleichgewichts nur reine Phosphorsäure aus). In den Handel kommt H_3PO_4 gewöhnlich als sirupöse 85 %ige Lösung (Dichte 1.6870 g/cm³, Smp. 21.1 °C, Sdp. 158 °C), da sich stärker konzentrierte Lösungen infolge ihrer Viskosität nicht mehr abhebern lassen. Für diese Viskosität der konzentrierten Phosphorsäure sind wie bei der wasserfreien Phosphorsäure intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der H_3PO_4-Moleküle verantwortlich. Aus der sirupösen Phosphorsäure kristallisiert das Halbhydrat $H_3PO_4 \cdot 0.5\,H_2O$ (Dichte 1.7548 g/cm³; Smp. 29.30 °C) aus.

Struktur. Das den Salzen der Phosphorsäure H_3PO_4 zugrunde liegende PO_4^{3-}-Ion ist wie die isoelektronischen Ionen SiO_4^{4-}, SO_4^{2-} und ClO_4^- tetraedrisch aufgebaut. Die in den vier Fällen gefundenen EO-Abstände von 1.63 (E = Si), 1.55 (P), 1.51 (S) und 1.46 Å (Cl) sind als Folge zusätzlicher elektrovalenter Bindungsanteile kürzer als EO-Einfachbindungen (ber. für Einfachbindung: 1.83, 1.76, 1.70 bzw. 1.65 Å). Wasserfreie Phosphorsäure $OP(OH)_3$: Wasserstoffverbrückte Schichtstruktur; P—O-Abstand 1.52, P—OH-Abstand 1.57, O—H-Abstand 1.0, HO ··· H-Abstand 2.53 Å, (HO)P(OH)-Winkel 111°.

Chemische Eigenschaften

Säure-Verhalten. Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreibasige mittelstarke Säure und bildet dementsprechend drei Reihen von Salzen: *primäre Phosphate* (*Dihydrogenphosphate*) $M^IH_2PO_4$, *sekundäre Phosphate* (*Hydrogenphosphate*) $M^I_2HPO_4$ und *tertiäre Phosphate* (*Phosphate*) $M^I_3PO_4$. Die Dissoziation der Säure erfolgt in drei Stufen:

$$H_3PO_4 \underset{}{\overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons}} H_2PO_4^- \overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} \overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-}$$

($pK_1 = 2.161$; $pK_2 = 7.207$; $pK_3 = 12.325$). Aus den pK_S-Werten ergibt sich für den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Phosphationengehalt einer Phosphorsäure- oder Phosphatlösung das untenstehende, der Einfachheit halber auf pK_S-Werte 2, 7 und 12 bezogene Bild (Fig. 182; vgl. auch Fig. 71 auf S. 211).

Man ersieht aus dem Diagramm, daß beispielsweise in einer Phosphorsäurelösung bei einem pH-Wert -0.5 nur undissoziierte Phosphorsäure H_3PO_4 vorhanden ist, während bei einem pH-Wert 2 die Hälfte der Phosphorsäuremoleküle als H_3PO_4 und die andere Hälfte als $H_2PO_4^-$ vorliegt. Mit zunehmendem pH-Wert der Lösung (also bei Zusatz von Lauge) nimmt das Molverhältnis $H_3PO_4 : H_2PO_4^-$ infolge Verschiebung des Gleichgewichts nach $H_2PO_4^-$ ab, bis bei einem pH-Wert 4.5 (angezeigt durch den Indikator Methylrot) praktisch nur $H_2PO_4^-$-Ionen vorliegen. Weiterer Zusatz von Lauge führt zur Bildung von HPO_4^{2-}-Ionen (pH 6: 90% $H_2PO_4^-$ + 10% HPO_4^{2-}; pH 8: 10% $H_2PO_4^-$ + 90% HPO_4^{2-}) und schließlich – nachdem bei einem pH-Wert 9.5 (angezeigt durch den Indikator Phenolphthalein) praktisch das gesamte Phosphat in Form von HPO_4^{2-}-Ionen vorliegt, zur Bildung von PO_4^{3-}-Ionen (pH 12: 50% HPO_4^{2-} + 50% PO_4^{3-}; pH 14.5: 100% PO_4^{3-}). Wie weiterhin aus dem Diagramm ersichtlich ist, reagieren wässerige Lösungen von Phosphorsäure mittelstark sauer, von *primären* Phosphaten schwach sauer (pH 4.5), von *sekundären* schwach basisch (pH 9.5) und von *tertiären* stark basisch. Letztere sind nach dem Diagramm nur bei einem pH-Wert 14.5, also in stark alkalischer Lösung ohne Hydrolyse auflösbar. In Wasser (pH 7) erfolgt weitgehende Hydrolyse: $PO_4^{3-} + HOH \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$, wobei die Lösung alkalisch wird. Ein geeignetes Puffergemisch (vgl. S. 201) ist nach Fig. 182 ein Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat, welches im pH-Gebiet 6–8 (90% $H_2PO_4^-$ + 10% HPO_4^{2-} bis 10% $H_2PO_4^-$ + 90% HPO_4^{2-}) gut puffert.

Base-Verhalten. Auch im geschmolzenen Zustande leitet die wasserfreie Phosphorsäure gut den elektrischen Strom, was auf die Bildung von „*Phosphatacidium-Ionen*“ $P(OH)_4^+$ gemäß der „*Autoprotolyse*“

$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

zurückzuführen ist (vgl. die Eigendissoziation der wasserfreien Salpetersäure unter Bildung von Nitratacidium-Ionen $H_2NO_3^+$, S. 733, und der wasserfreien Schwefelsäure unter Bildung von Sulfatacidium-Ionen $H_3SO_4^+$, S. 589). Das Phosphatacidium-Ion $P(OH)_4^+$ (tetraedrischer

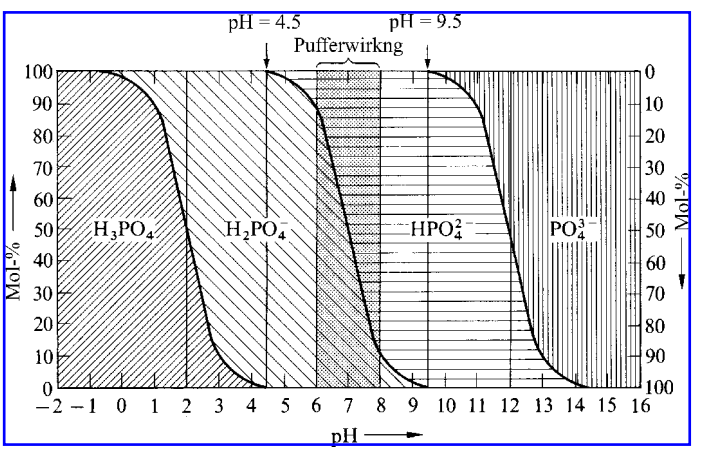


Fig. 182 Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert in einer Phosphorsäure-(Phosphat)-Lösung.

Bau) bildet sich auch beim Mischen von Phosphorsäure mit starken Säuren und kann z. B. in Salzen $P(OH)_4^+ X^-$ ($X = ClO_4$, AsF_6, SbF_6) isoliert werden, die in Nitromethanlösung den elektrischen Strom gut leiten.

Wegen der in der Schmelze zusätzlich erfolgenden langsamen „*Autodehydratisierung*" $2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4P_2O_7 + H_2O$ (s. o.), die ihrerseits Folgereaktionen wie $H_4P_2O_7 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_3P_2O_7^-$; $H_3P_2O_7^- + H_3PO_4 \rightleftarrows H_2P_2O_7^{2-} + H_4PO_4^+$ auslöst, ist geschmolzene Phosphorsäure ionenreich und enthält im Gleichgewicht je Kilogramm (ca. 10 mol) H_3PO_4 ca. 0.28 mol H_3O^+, 0.28 mol $H_2P_2O_7^{2-}$, 0.26 mol $H_2PO_4^-$ und 0.54 mol $H_4PO_4^+$ (die Ionenkonzentration ist fast 30mal höher als in reiner H_2SO_4).

Redox-Verhalten. Zum Unterschied von der homologen Salpetersäure ist die Phosphorsäure in wässeriger Lösung praktisch kein Oxidationsmittel ($H_3PO_4 + 2H^+ + 2\ominus \rightleftarrows H_3PO_3 + H_2O$; $\varepsilon_0 = -0.276$ V; vgl. Potentialdiagramm, S. 792), da die Affinität des Phosphors zu Sauerstoff wesentlich größer als die des Stickstoffs ist und dementsprechend umgekehrt die Phosphonsäure ein gutes Reduktionsmittel darstellt (S. 794). Dagegen greift wasserfreie Phosphorsäure in der Hitze (oberhalb 400 °C) selbst edle Metalle wie Au und Pt an.

Verwendung. Phosphorsäure (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) dient hauptsächlich als Ausgangsprodukt für *Mono-, Di-, Oligo-* und *Polyphosphate*, welche insbesondere als Düngemittel (S. 799), aber auch als Wasch-, Lebens-, Futter-, Zahnpasta-, Reiniger-, Wasserbehandlungs-, Flammenschutzmittel usw. (s. u.) Verwendung finden. Phosphorsäure als solche wird zur *Metallbehandlung* eingesetzt (Korrosionsschutz der Metallteile von Werkzeugen, Autos, Kühlschränken, Waschmaschinen durch Eintauchen der Teile in 90 °C heiße, Mn-, Fe-, Zn-ionenhaltige H_3PO_4-Lösungen; die gebildeten Zinkphosphat-Überzüge sind ca. 0.6 µm dick). Darüber hinaus nutzt man H_3PO_4 zum Polieren von Aluminiumteilen und zur Stabilisierung tonhaltiger Böden. Vielen Getränken (Limonaden, Colas, Malzbieren) verleiht H_3PO_4 herbsauren Geschmack.

Salze und Phosphatdünger

Allgemeines. Löslichkeiten. Die *primären Phosphate* (*Dihydrogenphosphate*) $M^IH_2PO_4$ lösen sich alle in Wasser, während von den *sekundären Phosphaten* (*Hydrogenphosphaten*) $M^I_2HPO_4$ bzw. *tertiären Phosphaten* (*Phosphaten*) $M^I_3PO_4$ nur die Alkalisalze in Wasser, die übrigen (M^I = Metalläquivalent) lediglich in Mineralsäuren löslich sind (mit Ausnahme der auch in Säuren unlöslichen Phosphate der vierwertigen Metalle Ti, Zr, Hf, Sn, Ce, Th, U). Die *natürlich* vorkommenden Phosphate sind durchweg tertiäre Phosphate.

Die **unlöslichen Phosphate** entstehen aus den löslichen durch doppelte Umsetzung. *Analytisch wichtig* sind: der auf Zusatz von Silbernitrat zu Phosphorsäure entstehende *gelbe* Niederschlag von „*Silberphosphat*" ($2HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \rightleftarrows Ag_3PO_4 + H_2PO_4^-$), der bei Zugabe von Magnesiumsalzen, Ammoniak und Ammoniumsalz („*Magnesiamixtur*") ausfallende *weiße*, kristalline Niederschlag von „*Ammonium-magnesium-phosphat*" ($HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \rightleftarrows MgNH_4PO_4$) und der in salpetersaurer Lösung auf Zusatz von Ammoniummolybdat $(NH_4)_2MoO_4$ gebildete *gelbe* Niederschlag von „*Triammonium-dodecamolybdophosphat*" $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (vgl. S. 1598). Für den *Kreislauf des Phosphats* (s. u.) ist andererseits die Bildung von unlöslichem Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ („*Phosphorit*"; Löslichkeitsprodukt 10^{-29}) aus PO_4^{3-}- und Ca^{2+}-Ionen bei pH-Werten um 7 von Bedeutung, das sich langsam in den weniger löslichen „*Hydroxylapatit*" $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ umwandelt und schließlich – in Anwesenheit von Fluorid – in noch unlöslicheren „*Fluorapatit*" $Ca_5(PO_4)_3F$ übergeht. Mit vielen Übergangsmetallen bildet die Phosphorsäure gleich ihren Salzen und Estern **Phosphat-Komplexe**, was man technisch zur Extraktion von Metallionen aus wässerigen Lösungen ausnutzt.

Thermisches Verhalten. Beim Glühen gehen die *sekundären* Phosphate HPO_4^{2-} unter Abspaltung eines Mols Wasser je 2 Mole Phosphat in *Diphosphate* (*Pyrophosphate*) $P_2O_7^{4-}$ und die *primären* Phosphate $H_2PO_4^-$ unter analoger Wasserabspaltung über die Stufe von *Oligophosphaten* $H_2P_nO_{3n+1}^{n-}$ (z. B. Diphosphate $H_2P_2O_7^{2-}$, Triphosphate $H_2P_3O_{10}^{3-}$, Tetraphosphate $H_2P_4O_{13}^{4-}$) in *acyclische Polyphosphate* bzw. *cyclische Polyphosphate* (*Metaphosphate*) $P_nO_{3n}^{n-}$ (z. B. Trimetaphosphate $P_3O_9^{3-}$, Tetrametaphosphate $P_4O_{12}^{4-}$) über (vgl. S. 804):

$$2HPO_4^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-} + H_2O; \quad nH_2PO_4^- \rightarrow H_2P_nO_{3n+1}^{n-} + (n-1)H_2O \rightarrow P_nO_{3n}^{n-} + nH_2O\,.$$

Analog verhalten sich die Ammoniumderivate $(NH_4)PO_4^{2-}$ und $(NH_4)_2PO_4^-$ solcher Phosphate (Abspaltung von Wasser und zusätzlich Ammoniak).

Einzelverbindungen. Von *technischer Bedeutung* sind neben Di-, Oligo- und Polyphosphaten (s. weiter unten) Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Calciumphosphate (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab). Die **Natriumphosphate** (mit oder ohne Hydratwasser) gewinnt man durch Zufügen thermischer oder nachgereinigter Aufschluss-Phosphorsäure zu einer Sodalösung oder zu Natronlauge:

$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{pH 4.5}} 2NaH_2PO_4 + CO_2 + H_2O;$$

$$H_3PO_4 + 2NaOH \xrightarrow{\text{pH 9.5}} Na_2HPO_4 + 2H_2O;$$

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{pH 9.5}} Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O;$$

$$H_3PO_4 + 3NaOH \xrightarrow{\text{pH 14.5}} Na_3PO_4 + 3H_2O.$$

Das Salz Na_3PO_4 ist aufgrund seiner basischen Wirkung Bestandteil von *Metallreinigern*, *Farbbeizen*, *Fettlösern*, das Salz Na_2HPO_4 dient wegen seiner puffernden Wirkung als Emulgator sowie Stabilisator in *Lebens-* und *Futtermitteln* (Käse, Milchpulver, Fleisch, Stärke, Puddingpulver, Mehlspeisenprodukte), das Salz NaH_2PO_4 wird aufgrund seiner sauren Wirkung zur *Phosphatierung* von Stahloberflächen, zur pH-Regulierung von *Kesselwasser* und als Bestandteil in *Farbgrundierungen* sowie *Brause-Abführtabletten* genutzt. Das besonders häufig verwendete „*Dinatriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat*“ $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (meist geringfügiger NaOH-Einschluss) bildet *farblose* Säulen oder Tafeln, welche an der Luft unter Bildung eines Dihydrats $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ verwittern und bei 40 °C schmelzen. Das bei dessen Umsetzung mit Ammoniumchlorid gemäß $Na_2HPO_4 + NH_4Cl \rightarrow Na(NH_4)HPO_4 + NaCl$ entstehende und auch mit dem Urin in Grammengen pro Tag ausgeschiedene „*Natrium-ammonium-hydrogenphosphat*“ („*Phosphorsalz*“) $Na(NH_4)HPO_4$ kristallisiert aus wässriger Lösung in Form *farbloser*, monokliner Kristalle als Tetrahydrat aus. Es geht beim Erhitzen in Natriumphosphat $[NaPO_3]_x$ über (s. o.) und dient in der qualitativen Analyse zur Herstellung charakteristisch gefärbter „*Phosphorsalzperlen*“ zwecks qualitativer Erkennung von Metalloxiden, z. B. $x\,Na(NH_4)HPO_4 + y\,CoO \rightarrow x\,NaPO_3 \cdot y\,CoO$ (blau) $+ x\,NH_3 + x\,H_2O$ (vgl. „*Boraxperlen*“, S. 1109).

Die kostspieligeren **Kaliumphosphate** gewinnt man analog den Natriumphosphaten und nutzt sie u. a. zur *Absorption* von H_2S (K_3PO_4) und als *Korrosionshemmer* im Autokühlwasser (K_2HPO_4). Die **Ammoniumphosphate** (mit oder ohne Hydratwasser) $(NH_4)H_2PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ (aus NH_3 und H_3PO_4; letzteres Phosphat hat bei Raumtemperatur bereits einen merklichen NH_3-Partialdruck) dienen außer zu Düngezwecken (s. u.) zur *Tierernährung* sowie zum *Flammenschutz* (Zusatz zu Feuerlöschmitteln, Papieren, Textilien, Anstrichen usw.; ihre Wirkung beruht wohl auf der Bildung von schlecht brennbarem Ammoniak NH_3 sowie von Phosphorsäure H_3PO_4, welche die Entwicklung flüchtiger brennbarer Stoffe aus Cellulose hemmt). Unter den **Calciumphosphaten** ist „*Calciumhydrogenphosphat*“ $CaHPO_4$ (aus CaO und H_3PO_4) besonders wichtig; es wird außer zu Düngezwecken (s. u.) z. B. als Bestandteil im *Tierfutter*, als *Putzmittel* in fluoridfreien Zahnpasten und in Scheuermitteln sowie als *Säuerungsmittel* in Backpulver und dergleichen verwandt. „*Calciumdihydrogenphosphat*“ $Ca(H_2PO_4)_2$ (aus CaO und H_3PO_4) sowie entfluorierter Apatit $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ (gewinnbar durch Erhitzen von Apatit auf 1500 °C in Gegenwart von SiO_2 und H_2O) dienen zur Verbesserung der *Streufähigkeit* von Tafelsalz, Kristallzucker, Backpulver, Düngemitteln usw.

Phosphorhaltige Düngemittel. Die grüne Pflanze braucht zum Wachstum und Gedeihen außer *Licht, Luft, Wärme* und *Wasser* (S. 502) eine Reihe von *Nährsalzen*, in denen vor allem die Nichtmetalle *Stickstoff, Phosphor, Schwefel* und die Metalle *Kalium, Calcium, Magnesium* sowie *Eisen* enthalten sein müssen. Von diesen Stoffen müssen nach der Ernte im allgemeinen nur Stickstoff (S. 669), Kalium (S. 1283) und Phosphor – gelegentlich auch Calcium (S. 1250) – in Form von *Düngemitteln* (Ammonium-, Kalium-, Calciumsalze, Nitrate, Phosphate) dem Boden wieder zugeführt werden[75], die übrigen Grundlagen sind stets in jedem Boden reichlich vorhanden. So kommt es, dass *Phosphate* als Düngemittel (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) eine wichtige Rolle spielen. Und zwar verwendet man zur Düngung *Calcium-, Ammonium-* oder *Nitrophosphate*:

[75] **Geschichtliches.** Als Dünger verwendet man: Chilesalpeter seit 1830, Superphosphat seit 1850, Kali seit 1860, Thomasmehl seit 1878, Kokerei-Ammoniumsulfat seit 1890, Kalkstickstoff seit 1903, Norgesalpeter seit 1905, Ammoniumsalze aus synthetischem Ammoniak seit 1913, Rhenaniaphosphat seit 1916 (vgl. bei den betreffenden Elementen).

Calciumphosphate. Das in der Natur in Form des Carbonat-Apatits $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ und Fluor-Apatits $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH,F,Cl)_2$ vorkommende *tertiäre* Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ ist in Wasser praktisch unlöslich und wird von Pflanzen nicht ohne weiteres aufgenommen. Es muss daher erst in das wasserlösliche *primäre* Calciumphosphat umgewandelt werden. Dies geschieht auf *nassem Wege* durch *Aufschließen* des Rohphosphats mit einer durch Vorversuche ermittelten Menge an *halbkonzentrierter Schwefelsäure*:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Das dabei entstehende Gemisch von *primärem Calciumphosphat* und *Gips* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) heißt **„Superphosphat“** und enthält – umgerechnet – typischerweise 16–22 Gew.-% wasserlösliches P_2O_5. Zur Erzielung eines höheren Phosphatgehalts schließt man das Calciumphosphat vorteilhaft statt mit Schwefelsäure mit *Phosphorsäure* auf:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Man erhält so **„Doppelsuperphosphat“** mit ca. 35 Gew.-% P_2O_5 und **„Tripelsuperphosphat“** mit über 46 Gew.-% P_2O_5. Der Gipsgehalt des einfachen Superphosphats fällt hier weg.

In der *Technik* versetzt man zur Erzeugung von Superphosphat auf *nassem Wege* gemahlenen Apatit (> 30 % P_2O_5) in Mischaggregaten mit 70 %iger H_2SO_4, wobei in rascher Reaktion unter SiF_4- und CO_2-Abgabe eine flüssige Aufschlussmischung aus H_3PO_4 und $CaSO_4$ entsteht. Anschließend lässt man den erstarrten und zerkleinerten Aufschluss mehrere Wochen „reifen“, wobei – zunächst nach $\frac{2}{3}Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow \frac{4}{3}H_3PO_4 + 2CaSO_4$ – gebildete Phosphorsäure langsam mit verbleibendem Apatit abreagiert: $\frac{1}{3}Ca_3(PO_4)_2 + \frac{4}{3}H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$. Letzterer Prozess entspricht der Doppel- und Tripelsuperphosphatdarstellung, wobei in der Technik gemahlener Apatit mit 52–54 %iger ungereinigter Aufschlussphosphorsäure versetzt wird.

Auch auf *trockenem Wege* kann der Aufschluss von Phosphaten erfolgen, indem man ein Gemisch von *Phosphat* mit *Soda*, *Kalk* und natürlichen *Alkalisilicaten* bei 1100–1200 °C im Drehrohrofen sintert. Das so entstehende *Glühphosphat*, in dem die Phosphorsäure im Wesentlichen in Form von Mischkristallen $3CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4$ vorliegt, kommt – zu Pulver vermahlen – z. B. als **„Rhenaniaphosphat“** (seit 1916) in den Handel. Es enthält kein wasserlösliches Phosphat, wird aber durch organische Säuren, wie sie von den aufsaugenden Wurzelhaaren der Pflanzen ausgeschieden werden, zersetzt, sodass es als Düngemittel Verwendung finden kann. Gleiches gilt von dem bei der Eisenerzeugung als Nebenprodukt anfallenden **„Thomasmehl“** (S. 1641). In der Praxis bewertet man solche *wasserunlöslichen Phosphordünger* nach dem Grad der Löslichkeit in 2 %iger *Zitronensäurelösung*.

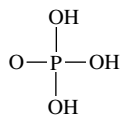
Infolge ihres Gehaltes an *wasserlöslichem Phosphat* eignen sich die *Superphosphate* vor allem für schnellwachsende Pflanzen, die ein starkes Bedürfnis für leicht aufnehmbare Phosphorsäure haben. *Thomasmehl* und *Rhenaniaphosphat* werden von den Pflanzen naturgemäß langsamer aufgenommen und vom Regen weniger leicht ausgewaschen. Daher streut man z. B. Thomasmehl bereits im Herbst und Winter aus, während man Superphosphate erst im Frühjahr auf die Felder gibt.

Ammoniumphosphate. Unter den drei möglichen Ammoniumphosphaten spielt für Düngezwecke das *Diammoniumphosphat* $(NH_4)_2HPO_4$ als *Festdünger* die Hauptrolle; das *Monosalz* $NH_4H_2PO_4$ ist zu stickstoffarm, und das *Triammoniumphosphat* geht an der Luft von selbst in das Diammoniumsalz über: $(NH_4)_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 + NH_3$, da die dritte Säurestufe der Phosphorsäure sehr schwach ist (S. 797). Die Herstellung des Diammoniumphosphats erfolgt in der *Technik* durch Einleiten von Ammoniak in Phosphorsäurelösung: $H_3PO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$. Es bildet den Bestandteil einiger wichtiger Mischdünger: „*Leunaphos*“ ($(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4$), „*Nitrophoska*“ ($(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KNO_3$), „*Hakaphos*“ ($(NH_4)_2HPO_4 + CO(NH_2)_2 + KNO_3$). Darüber hinaus verwendet man wässerige Lösungen von „*Ammoniumpolyphosphat*“ $(NH_4PO_3)_x$ als *Flüssigdünger* (Gewinnung aus Polyphosphorsäuregemischen mit gasförmigem NH_3 bei 230–240 °C bzw. aus Phosphorsäure mit Ammoniak bei 300 °C).

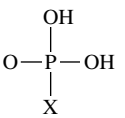
Nitrophosphate. Ähnlich wie die Ammoniumphosphate enthalten auch die Nitrophosphate neben Phosphor (als Phosphat) Stickstoff (als Nitrat) für Düngezwecke. Zur Herstellung wird in der *Technik* Apatit mit 60 %iger *Salpetersäure* bei 45–80 °C aufgeschlossen (vgl. den zu Superphosphaten führenden Apatit-Aufschluss mit H_2SO_4 bzw. H_3PO_4): $Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 \rightarrow 3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$. Das gebildete Gemisch wird in der Regel nicht direkt, sondern nach Behandlung mit Ammoniak und Kohlendioxid ($\rightarrow NH_4NO_3/CaCO_3/CaHPO_4$; „*Carbonitric-Verfahren*“) oder mit Ammoniumsulfat ($\rightarrow NH_4NO_3/CaSO_4/CaHPO_4$; „*Sulfonitric-Verfahren*“) zur Düngung verwendet.

Derivate[73]

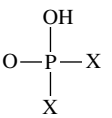
Ersetzt man in der Phosphorsäure *Wasserstoffatome* durch *organische Reste* R, so gelangt man je nach der Anzahl substituierter H-Atome zu *primären*, *sekundären* oder *tertiären Phosphorsäureresten* $PO(OH)_2(OR)$, $PO(OH)(OR)_2$, $PO(OR)_3$, ersetzt man andererseits ein, zwei oder alle drei *Hydroxylgruppen* durch einwertige *anorganische Reste* X wie H, Hal, OOH, SH, NH_2 PH_2, so kommt man etwa zu (*Mono-*, *Di-*, *Tri-*) *Hydrido-*, *Halogeno-*, *Peroxo-*, *Mercapto-*, *Amido-*, *Phosphidophosphorsäuren* $PO(OH)_{3-x}X_n$ ($n = 1–3$; Anionen $[PO_{4-n}X_n]^{(3-n)-}$, vgl. z. B. Halogenophosphate weiter unten), Phosphorylverbindungen POX_3:



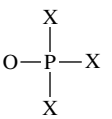
Phosphorsäure



z.B. **Chlorophosphorsäuren**
Chlorphosphonsäuren



z.B. **Dichlorophosphorsäuren**
Dichlorphosphinsäuren

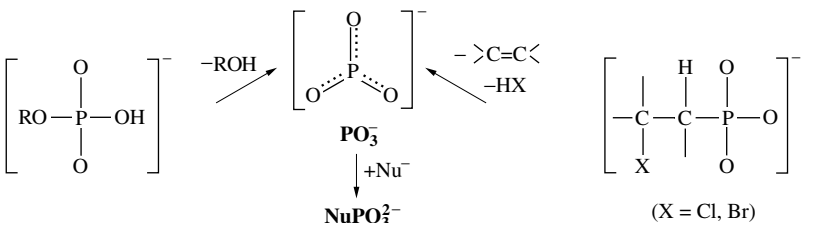


z.B. **Trichlorophosphorsäure**
Phosphoryltrichlorid

Der Ersatz von *Sauerstoffatomen* der Phosphorsäure oder des Phosphat-Ions durch *zweiwertige Reste* wie S, Se, NH führt zu (Mono-, Di-, Tri-, Tetra-) *Thio-* oder *Selenophosphorsäure* bzw. *Thio-*, *Seleno-*, *Imidophosphat*. Auch von einer *wasserreichen* Form der Phosphorsäure, $H_5PO_5 = P(OH)_5$, die als solche nicht existenzfähig ist, leiten sich beständige Ester $P(OR)_5$ oder Halogenide $PHal_5$ ab. Ebenso leitet sich von der Phosphorsäure eine *wasserärmere* Form, die *Metaphosphorsäure* HPO_3 ab, die aber wie H_5PO_5 unter Normalbedingungen instabil ist (Entsprechendes gilt für viele Derivate der Säure).

Alle H_3PO_4-Derivate enthalten *tetraedrisch*-koordinierten Phosphor, die H_5PO_5- und HPO_3-Derivate trigonal-bipyramidal bzw. -planar koordinierten Phosphor.

Metaphosphorsäure und ihre Derivate. Das mit SO_3 isovalenzelektronische Metaphosphation $\mathbf{PO_3^-}$ entsteht u. a. als kurzlebiges Intermediat der dissoziativ-aktivierten nucleophilen Substitution von OR^- in *Phosphatestern* bzw. der basenkatalysierten *β-Eliminierung* von *β-Halogenophosphaten*.



Nach ab-initio Berechnungen ist das PO_3^--Ion trigonal-planar (D_{3h}-Symmetrie; PO-Abstand 1.475 Å) und eine extrem schwache Brönsted-Base ($HOPO_2$ soll die stärkste aller Elementsauerstoffsäuren darstellen). Trithiometaphosphat $\mathbf{PS_3^-}$, das durch Reaktion von P_4S_{10} mit KCN und H_2S in Acetonitril neben $(NC)S_2PSPS_2(CN)^{2-}$ gewinnbar ist, lässt sich als bei 183 °C thermolysierendes Salz $Ph_4As^+PS_3^-$ isolieren. Als weitere Derivate der Metaphosphorsäure und Metatrithiophosphorsäure seien genannt: $ROPO_2$ (instabil), $RSPS_2$ (isolierbar), XPO_2 und XPS_2 (X = F, Cl, Br; instabil, vgl. S. 809), $XP(NR)_2$ und $XP(CR_2)_2$ (X = Hal, OR, NR_2, CR_3; isolierbar, vgl. S. 816, 821).

Hydridophosphorsäuren. Ist X in obigen Formeln gleich H, so gelangt man zur bereits besprochenen *Phosphonsäure* $H_3PO_3 = HPO(OH)_2$ (S. 795) bzw. *Phosphinsäure* $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ (S. 793). *Phosphoryltrihydrid* (*Phosphanoxid*) H_3PO ist bisher nicht bekannt. Vielfach werden die oben besprochenen Phosphorsäurederivate auch als Derivate von H_3PO_n ($n = 1–3$; Substitution von P-gebundenem Wasserstoff durch X) beschrieben, z. B. Organylphosphonsäuren $RPO(OH)_2$, Diorganylphosphinsäure-ester $R_2PO(OR)$, Chlorphosphon- bzw. Dichlorphosphinsäuren (vgl. Formeln).

Phosphorsäureester. Die *technisch* aus P_2O_5 und ROH (→ primäre + sekundäre Ester) bzw. $POCl_3$ und ROH (→ tertiäre Ester) in großer Menge gewonnenen, unter Bildung von Phosphorsäuren hydrolysierbaren Ester (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) werden vielseitig genutzt: z. B. Triphenyl- und Trikresylphosphat als *flammenhemmende Weichmacher* in Kunststoffen, Tributylphosphat als *Entschäumer* in der Papierindustrie, als *Hydraulik-Flüssigkeit* sowie als *Extraktionsmittel* für Lanthanoid- und Actinoidionen (z. B. Purex-Prozess), Gemische von Mono- und Dibutylphosphat in Reinigungsmitteln. Zur großen biologischen Bedeutung von Phosphorsäureestern (z. B. Adenosinphosphate, Nucleotide) vgl. Lehrbücher der Biochemie und S. 808.

Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide. *Phosphorylchlorid* **$POCl_3$** (exakter *Phosphoryltrichlorid*) kann durch Versetzen von *Phosphorpentachlorid* mit der berechneten Menge *Wasser* gewonnen werden:

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2\,HCl.$$

Zur Darstellung ist es aber, um weitere Zersetzung zu Phosphorsäure zu vermeiden, zweckmäßiger, Verbindungen einwirken zu lassen, die verhältnismäßig schwer Wasser abgeben: z. B. Oxalsäure ($H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O + CO + CO_2$) oder Borsäure ($2\,H_3BO_3 \rightarrow 3\,H_2O + B_2O_3$). Auch bei der *Oxidation* von *Phosphortrichlorid* mit Kaliumchlorat (oder anderen Oxidationsmitteln): $3\,PCl_3 + KClO_3 \rightarrow 3\,POCl_3 + KCl$ oder bei der Umsetzung von *Phosphorpentachlorid* mit *Phosphorpentaoxid* ($3\,PCl_5 + P_2O_5 \rightarrow 5\,POCl_3$) bzw. *Schwefeldioxid* ($PCl_5 + SO_2 \rightarrow POCl_3 + SOCl_2$) entsteht Phosphorylchlorid. Die *technische Darstellung* von $POCl_3$ erfolgt durch Oxidation von PCl_3 mit Sauerstoff bei 20–50 °C:

$$PCl_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow POCl_3 + 277.6\,kJ$$

oder durch Oxichlorierung von weißem Phosphor ($\frac{1}{4}P_4 + \frac{1}{2}O_2 + 1\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow POCl_3 + 597.5\,kJ$).

Phosphorylchlorid ist eine *farblose*, stark lichtbrechende, an feuchter Luft *rauchende* Flüssigkeit (Dichte = 1.72 g/cm³; MAK-Wert 1 mg/m³ oder 0.2 ppm), die bei 105.1 °C siedet und bei 1.25 °C erstarrt (vgl. Tab. 86), also etwa so flüchtig ist wie Wasser. Es vermag als *Lewis-Base* zu fungieren und bildet z. B. mit $AlCl_3$ einen stabilen Komplex $Cl_3POAlCl_3$, der mit Hexachlordisiloxan $Cl_3SiOSiCl_3$ isoelektronisch ist. Seine Chloratome lassen sich *nucleophil* leicht durch andere Gruppen *ersetzen*, z. B. durch Alkoxygruppen ($\rightarrow POCl_{3-n}(OR)_n$), Aminogruppen ($\rightarrow POCl_{3-n}(NR_2)_n$), organische Gruppen ($\rightarrow POCl_{3-n}R_n$). $POCl_3$ (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) wird vor allem zur Herstellung von Derivaten POX_3 (X = OR, NHR, R) *genutzt*, welche als Öladditive, Insektizide, Weichmacher, Benetzungsmittel, Flammschutzmittel dienen.

Phosphorylfluorid **POF_3** entsteht u. a. bei der Fluoridierung von $POCl_3$ mit ZnF_2, PbF_2 bzw. AgF als giftiges, hydrolyseempfindliches, Glas angreifendes *farbloses* Gas (Tab. 86). Es addiert F^- unter Bildung des mit SOF_4 isoelektrischen Anions POF_4^- (pseudotrigonal-bipyramidal), das mit POF_3 das Anion $F_5PO{-}POF_2^-$ liefert, welches sich seinerseits mit F^- in PF_6^- und $PO_2F_2^-$ umwandelt. *Farbloses Phosphorylbromid* **$POBr_3$** lässt sich am einfachsten durch gleiches Erwärmen einer festen Mischung von PBr_5 und P_2O_5 gewinnen: $3\,PBr_5 + P_2O_5 \rightarrow 5\,POBr_3$ (Tab. 86). *Phosphoryliodid* **POI_3** bildet sich bei der Reaktion von $POCl_3$ mit KI in Benzol nicht.

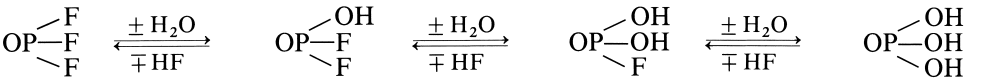
Thiophosphorylchlorid **$PSCl_3$**, das Schwefelanalogon des Phosphorylchlorids $POCl_3$ ist entsprechend letzterem aus *Phosphorpentachlorid* und *Schwefelwasserstoff* erhältlich: $PCl_5 + H_2S \rightarrow PSCl_3 + 2\,HCl$. *Technisch* gewinnt man es aus *Phosphortrichlorid* und *Schwefel* bei 180 °C im Autoklaven: $PCl_3 + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow PSCl_3$. Es stellt eine *farblose*, bei −35 °C erstarrende und bei 125 °C siedende Flüssigkeit dar, welche durch Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird: $PSCl_3 + 4\,H_2O \rightarrow PO(OH)_3 + H_2S + 3\,HCl$. Die Verbindung *dient* als Vorprodukt für Insektizide. Bezüglich *Thiophosphorylfluorid*, *-bromid* und *-iodid* **PSX_3** (X = Cl, Br, I) vgl. Tab. 86, bezüglich weiterer Phosphorhalogenidsulfide S. 809.

Halogenophosphorsäuren. „*Monofluorophosphorsäure*“ H_2PO_3F (Fluorphosphonsäure) und „*Difluorophosphorsäure*“ HPO_2F_2 (Difluorphosphinsäure) entstehen als Zwischenprodukte der vorsichtigen *Hydrolyse* von *Phosphorylfluorid*“:

Tab. 86 Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide[a),b)] sowie -pseudohalogenide.[c)]

POX_3		Smp. [°C]	Sdp. [°C]	r_{PO} [Å]	r_{PX} [Å]	∢ XPX
POF_3	*Farbloses* Gas	−39.1/1.05 bar	−39.7	1.436	1.524	101°
$POCl_3$	*Farblose* Flüssigkeit	1.25	105.1	1.449	2.002	106°
$POBr_3$	*Farblose* Kristalle	55	191.7	1.44	2.06	108°
POI_3	instabil[d)]	–	–	–	–	–

a) Gemischte Phosphorylhalogenide $POX_{3-n}X'_n$: POF_2Cl (Smp. −96.4 °C, Sdp. 3.1 °C), $POFCl_2$ (Smp. −80.1 °C, Sdp. 52.9 °C), POF_2Br (Smp. −84.8 °C, Sdp. 31.6 °C), $POFBr_2$ (Smp. −117.2 °C, Sdp. +110.1 °C), $POCl_2Br$ (Smp. 12 °C, Sdp. 137.6 °C), $POClBr_2$ (Smp. 31 °C, Sdp. 165 °C), POFClBr (Sdp. 79 °C), $POCl_2I$/$POClI_2$ (als Intermediate nachgewiesen). – **b) Thiophosphorylhalogenide PSX_3** und **$PSX_{3-n}X'_n$**: PSF_3 (Smp. −148.8 °C, Sdp. −52.5 °C), $PSCl_3$ (Smp. 40.8° (α), −36.2° (β), Sdp. 125 °C), $PSBr_3$ (Smp. 37.8°, Sdp. 212 °C), PSI_3 (Smp. 48 °C), PSF_2Cl (Smp. −155.2°, Sdp. 6.3 °C), $PSFCl_2$ (Smp. −96.0°, Sdp. 64.7 °C), PSF_2Br (Smp. −136.9°, Sdp. 35.5 °C), $PSFBr_2$ (Smp. −75.2°, Sdp. 125.3 °C). – **c) Phosphoryl- und Thiophosphorylpseudohalogenide:** $PO(NCO)_3$ (Smp. 5.0°, Sdp. 193.1 °C), $PO(NCS)_3$ (Smp. 8.8°, Sdp. 215 °C), $PS(NCS)_3$ (Sdp. 123 °C bei 0.4 mbar), $PO(NCO)FCl$ (Sdp. 103 °C), $PS(NCS)F_2$ (Sdp. 90 °C). – **d)** $I_3PO{\rightarrow}Al(OR)_3$ (R = $C(CF_3)_3$) bildet sich untergeordnet durch Thermolyse von $PI_4^+Al(OR)_4^-$.



sowie durch Reaktion von *Fluorwasserstoff* mit *Phosphorpentaoxid*. Die *einbasige*, *starke Säure* HPO_2F_2 stellt eine *farblose*, bei 100 °C zerfallende, in Wasser nur langsam hydrolysierende Flüssigkeit dar (Smp. −93.8 bis −93.1 °C, Sdp. 116.5 °C). H_2PO_3F ist eine *mittelstarke zweibasige*, in Wasser ebenfalls langsam hydrolysierende Säure. In wasserfreiem Zustand ist sie wie konzentrierte Schwefelsäure *farblos* und *ölig*.

Das *Fluorophosphat*- und das *Difluorophosphat-Ion* PO_3F^{2-} und $PO_2F_2^-$ lassen sich auch als Derivate des Phosphonat- bzw. Phosphinat-Ions HPO_3^- und $H_2PO_2^-$ auffassen – ähnlich wie PF_4^+ und POF_3 Derivate des Phosphonium-Ions PH_4^+ bzw. Phosphanoxids H_3PO darstellen (jeweils Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluoratome):



Tetrafluorophosphonium | **Trifluorophosphat (Phosphoryltrifluorid)** | **Difluorophosphat** | **Fluorophosphat** | **Phosphat (Tetraoxophosphat)**

Das PO_3F^{2-}-Ion entspricht in Aufbau und Ladung hierbei dem Sulfat-Ion SO_4^{2-}, das $PO_2F_2^-$-Ion dem Perchlorat-Ion ClO_4^-; dementsprechend ähneln sich die Reaktionen der genannten Ionen. Salze von PO_3F^{2-} werden als Bestandteil in Zahnpasten zur Kariesprophylaxe genutzt.

Die *Dichlorophosphorsäure* HPO_2Cl_2 (Dichlorphosphinsäure) lässt sich durch vorsichtige Hydrolyse von Phosphorylchlorid bei −60 °C als bei Raumtemperatur *farblose*, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit gewinnen (Smp. −18 °C), die *Monochlorophosphorsäure* H_2PO_2Cl (Chlorphosphonsäure) entsteht bei der vorsichtigen Hydrolyse von Phosphorpentachlorid.

Peroxophosphorsäuren. Vgl. S. 811.

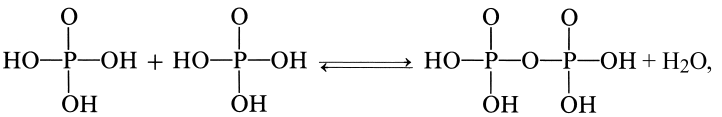
Thio- und Selenophosphorsäuren. Unter den *Thiophosphaten* $PO_{4-n}S_n^{3-}$ und *Selenophosphaten* $PO_{4-n}Se_n^{3-}$, die sich von den Phosphaten PO_4^{3-} durch Austausch einzelner oder aller O-Atome gegen S-Atome ableiten, seien erwähnt die Natriumsalze $Na_3[PO_3S] \cdot 12H_2O$ (*farblose* Blättchen vom Smp. 60 °C) und $Na_3[PO_2S_2] \cdot 11H_2O$ (*farblose* Prismen vom Smp. 45.5 °C). Gewisse Ester der Monothiophosphorsäure H_3PO_3S dienen unter dem Namen „*E 605*“ als Kontaktinsektizide. Sie stellen nicht nur für Insekten, sondern auch für den Menschen ein tödliches Gift dar, weshalb bei ihrem Gebrauch Vorsicht am Platze ist. Ester der Dithiophosphorsäure (Zn-Salze) werden als Schmieröladditive und Flotationsmittel eingesetzt. Die durch Umsetzung von Na_3PS_4 mit HCl bei tiefen Temperaturen gewinnbare freie „*Tetrathiophosphorsäure*“ H_3PS_4 zerfällt schon oberhalb von −20 °C unter Thioanhydrid-Bildung gemäß $2H_3PS_4 \rightleftarrows 3H_2S + P_2S_5$, während bei der Sauerstoffverbindung das entsprechende Gleichgewicht $2H_3PO_4 \rightleftarrows 3H_2O + P_2O_5$ ganz auf der *linken* Seite liegt (S. 787). Ähnlich wie Oxid O^{2-} in PO_4^{3-} lässt sich Sulfid S^{2-} in PS_4^{3-} durch Halogenid X^- substituieren: $PbS_4^{3-} \rightarrow PS_3X^{2-} \rightarrow PS_2X_2^- \rightarrow PSX_3$ (s. o.). Das Anion $PS_2X_2^-$ (als Ph_4P^+-Salz, X = Cl, Br) entsteht etwa durch Reaktion von P_4S_{10} mit $Ph_4P^+X^-$ und HX. In ihm lassen sich ein oder zwei X^- durch Pyridin unter Bildung von $pyPS_2X$ bzw. $py_2PS_2^+$ (= „donorstabilisiertes PS_2^+-Kation“) ersetzen.

Amido-, Imido- und Nitridophosphorsäuren. Die Chlorverbindungen $OP(OR)_2Cl$, $OP(OR)Cl_2$ und $OPCl_3$ (R = Kohlenwasserstoffrest) ergeben bei der Umsetzung mit Ammoniak und nach anschließender Verseifung die zweibasige „*Monoamido*“-, einbasige „*Diamido*“- und nichtacide „*Triamidophosphorsäure*“: $OP(OH)_2(NH_2)$, $OP(OH)(NH_2)_2$ bzw. $OP(NH_2)_3$, *farblose*, in Wasser leicht lösliche, kristalline Verbindungen, die hydrolytisch unter Abspaltung von NH_3 angegriffen werden (bzgl. $P(NH_2)_4^+$ vgl. S. 815; die Deprotonierung ersterer beiden Säuren führt zu Mono- und Diamidophosphaten $PO_3(NH_2)^{2-}$ und $PO_2(NH_2)_2^-$). Das nach $POCl_3 + 6Me_2NH \rightarrow (Me_2N)_3PO + 3Me_2NH_2Cl$ gewinnbare „*Hexamethylphosphorsäuretriamid*“ $(Me_2N)_3PO$ („HMPT“) wird vielseitig als nichtwässeriges Medium, als Ligand für Metallkomplexe sowie als Lösungsmittel für Alkalimetalle (vgl. blaue Na-Lösungen in fl. NH_3) verwendet. Auch ein *Thioderivat* $SP(NH_2)_3$, gewinnbar aus $SPCl_3$ und NH_3, und ein *Imidoderivat* $HNP(NH_2)_3$ (gewinnbar als Lithiumsalz) sind bekannt. Das formal aus $HNP(NH_2)_3$ durch Abspaltung zweier NH_3-Moleküle folgende *Derivat* HNPN („Phospham“) entsteht bei 500–600 °C als polymerer Stoff durch *Ammonolyse* u. a. von PCl_5, P_{rot} und P_3N_5 (Näheres S. 813). Die Verbindung $Li(THF)_4^+$ $P(NR)_4 \times [Li(THF)_2]_2^-$ (R = Naphthyl $C_{10}H_7$) enthält das *Tetraimidophosphat-Ion* $P(NR)_4^{3-}$ (gewinnbar aus P_2I_4/RNH_2/LiBu in THF/NEt_3), in welchem jeweils zwei Imidogruppen durch $Li(THF)_2^+$ verbrückt vorliegen.

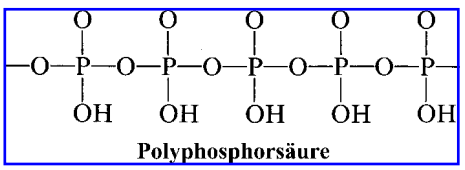
Phosphidophosphorsäuren. Aus der Gruppe der Derivate $PO(OH)_{3-n}(PH_2)_n$ ($n = 1-3$) ist bisher nur die *Bis(phosphido)phosphorsäure* $PO(OH)(PH_2)_2$ bekannt. Sie entsteht neben *Phosphidophosphonsäure* $HPO(OH)(PH_2)$ durch Oxidation von Diphosphan P_2H_4 mit H_2O_2 oder – vorteilhafter – $C_6H_5CMe_2OOH$ (Cumolhydroperoxid) in THF bei $-30\,^\circ C$. Beide Verbindungen disprotonieren sehr leicht in Phosphane und Monophosphorsäuren. Etwas thermostabiler sind die Triethylammoniumsalze $Et_3NH^+\ H_4P_3O_2^-$ und $Et_3NH^+\ H_3P_2O_2^-$.

2.5.5 Kondensierte Phosphorsäuren[51, 76]

Beim Erhitzen wandelt sich *Mono*phosphorsäure H_3PO_4 unter intermolekularer Wasserabspaltung („*Kondensation*“; vgl. S. 388) in **Diphosphorsäure** $H_4P_2O_7$ um (vollständige Gleichgewichtsverschiebung nach rechts bei 200 °C):

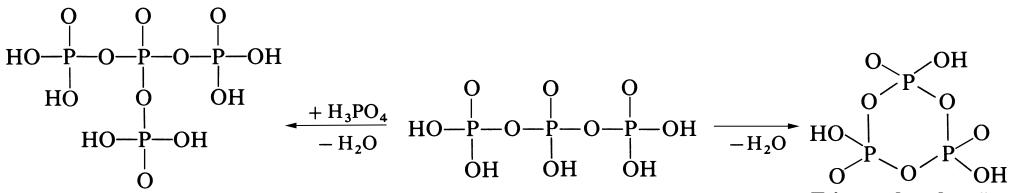


die ihrerseits oberhalb von 300 °C unter weiterem Wasseraustritt auf dem Wege über kettenförmige **Oligophosphorsäuren** $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (Tri-, Tetra-, Pentaphosphorsäure usw.; $n = 3$, 4, 5 usw.) in ebenfalls kettenförmige **Polyphosphorsäuren** $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (n = sehr groß, s. unten) übergeht:

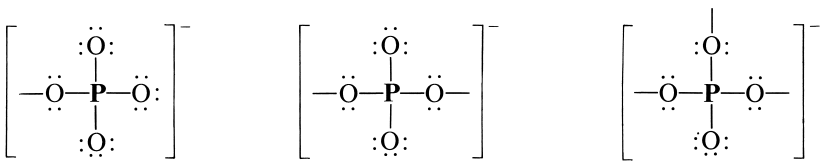


Ab der *Tri*phosphorsäure ist neben einer inter- auch eine intramolekulare Kondensation unter Bildung ringförmiger **Oligometaphosphorsäuren** („*Cyclooligophosphorsäuren*“) $H_nP_nO_{3n} = (HPO_3)_n$ (Tri-, Tetrametaphosphorsäure usw.; $n = 3$, 4 usw.), andererseits neben einer kettenverlängernden auch eine kettenverzweigende Kondensation unter Bildung verzweigter niedermolekularer **Isophosphorsäuren** (z. B. Isotetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$) oder hochmolekularer **Ultraphosphorsäuren** (s. u.) möglich (Endprodukt der Kondensation ist polymeres *Phosphorpentaoxid*). Der (endotherme) Kondensationsprozess entspricht ganz der – leichter erfolgenden – Kondensation von Monokieselsäure H_4SiO_4 (linker Periodennachbar) über Dikieselsäure $H_6Si_2O_7$, Polykieselsäuren zu Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$ (S. 960) oder der – schwerer erfolgenden – Entwässerung von Monoschwefelsäure H_2SO_4 (rechter Periodennachbar) über Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ und Polyschwefelsäuren zu Schwefeltrioxid $(SO_3)_x$ (S. 589). Die Hydrolysebeständigkeit der Endprodukte nimmt dabei vom Silicium über den Phosphor zum Schwefel hin ab.

[76] **Literatur.** E. Thilo: „*Condensed Phosphates and Arsenates*“, Adv. Inorg. Radiochem. **4** (1962) 1–75; „*Zur Strukturchemie der kondensierten anorganischen Phosphate*“, Angew. Chem. **77** (1965) 1056–1066; Int. Ed. **4** (1965) 1061; E. J. Griffith: „*The Chemical and Physical Properties of Condensed Phosphates*“, Pure Appl. Chem. **44** (1975) 173–200; S. Y. Kalliney: „*Cyclophosphates*“, Topics in Phosphorus Chem. **7** (1972) 255–309; A. E. R. Westman: „*Phosphate Ceramics*“, Topics in Phosphorus Chem. **9** (1977) 231–405; I. S. Kulaev: „*The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates*“, Wiley, Chichester 1980; A. Durif: „*Phosphorus-Oxygen Heterocycles*“ in I. Haiduc, D. B. Sowerby: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press, London 1987, S. 659–679.



Wie den oben wiedergegebenen Formeln zu entnehmen ist, enthalten kondensierte Phosphorsäuren bzw. Phosphate an den Enden einbindige H_2PO_4- bzw. PO_4^{2-}-Einheiten und in der Mitte zweibindige HPO_4- bzw. PO_4^--Ketteneinheiten oder dreibindige PO_4-Verzweigungseinheiten, wobei letztere Einheiten energiereicher als zweibindige Mitteleinheiten sind.



einbindige Endeinheit **zweibindige Mitteleinheit** **dreibindige Verzweigungseinheit**

Diese lassen sich nicht nur chemisch (die Verzweigungseinheit wird z. B. besonders schnell hydrolysiert), sondern auch durch ihre ^{31}P-NMR-Spektren unterscheiden.

In den Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) tragen alle P-Atome je eine stark acide OH-Gruppe, die beiden endständigen P-Atome zusätzlich noch je eine schwach acide OH-Gruppe (z. B. $H_5P_3O_{10}$: 3 stark und 2 schwach acide H-Atome; $H_6P_4O_{13}$: 4 stark und 2 schwach acide H-Atome). Man kann so durch potentiometrische Titration die Kettenlänge von Polyphosphorsäuren ermitteln. In den Polymetaphosphorsäuren $H_nP_nO_{3n}$ sind alle H-Atome stark acid.

In allen Phosphorsäuren und Phosphaten teilen die aufbauenden PO_4-Tetraeder miteinander nur Ecken, nie Kanten oder gar Flächen. Die POP-Winkel besitzen Werte zwischen 120 und 180°.

Oligophosphorsäuren

Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ lässt sich durch Umsetzung von Phosphorpentaoxid mit Wasser (Molverhältnis 1 : 2) (Näheres s. unten) oder aus ihrem Natriumsalz $Na_4P_2O_7$ durch H-Ionen-Austauscher (S. 527) darstellen:

$$P_2O_5 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_7 \quad \text{bzw.} \quad Na_4P_2O_7 + 4H^+ \rightarrow H_4P_2O_7 + 4Na^+.$$

Sie bildet eine *farblose*, glasige, in kristallisiertem Zustand bei 71.5 °C schmelzende Masse, die sich in Wasser leicht löst und in dieser Lösung unter Wasseraufnahme überaus langsam – schneller beim Kochen, besonders in Gegenwart von Salpetersäure – in Orthophosphorsäure übergeht (die Schmelze enthält eine Mischung von Oligophosphorsäuren sowie deren Autoprotolyseprodukten, nämlich 35 % Mono-, 43 % Di-, 15 % Tri-, 5 % Tetra-, 2 % Penta-, 1 % Hexa-, 0.3 % Hepta-, 0.1 % Octaphosphorsäure usw. (jeweils Molprozente). Wie alle Polyphosphorsäuren ist sie eine stärkere (vierbasige) Säure als die Monophosphorsäure ($pK_1 = 1.52$, $pK_2 = 2.36$, $pK_3 = 6.60$, $pK_4 = 9.25$) und bildet vier Reihen von **Salzen** des Typus $M^IH_3P_2O_7$ („*Trihydrogendiphosphate*"), $M^I_2H_2P_2O_7$ („*Dihydrogendiphosphate*"), $M^I_3HP_2O_7$ („*Hydrogendiphosphate*") und $M^I_4P_2O_7$ („*Diphosphate*"). Die sauren Salze sind meist in Wasser – unter schwach saurer Reaktion – löslich; von den neutralen Salzen lösen sich nur die Alkalisalze, und zwar mit schwach basischer Reaktion. Die Diphosphorsäure unterscheidet sich von der Monophosphorsäure dadurch, dass die Lösungen ihrer Salze mit Silbernitratlösung nicht einen gelben, sondern einen rein weißen Niederschlag ($Ag_4P_2O_7$) ergeben, von der Trimetaphosphorsäure (weißes Silbersalz) dadurch, dass sie Eiweiß nicht zum Gerinnen bringt und mit Bariumchloridlösung kein schwerlösliches Bariumsalz bildet.

Struktur. Das Anion $P_2O_7^{4-} = [O_3P—O—PO_3]^{4-}$ von Diphosphaten enthält eine *gewinkelte* P—O—P-Brücke; der Valenzwinkel ist mit 130–160° erheblich größer als ein Tetraederwinkel (z. B. $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$: ∢ POP 130°; PO endständig 1.52, PO mittelständig 1.61 Å). Die beiden PO_3-Gruppen sind zueinander teils gestaffelt (kleine Kationen), teils ekliptisch (große Kationen) angeordnet.

Verwendung findet *Dinatriumdihydrogendiphosphat* $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (Smp. 79 °C) als Backpulver, *Tetranatriumdiphosphat* $Na_4P_2O_7$ (Smp. 98.5 °C) bzw. *Tetrakaliumdiphosphat* $K_4P_2O_7$ in Reinigungsmitteln. Sie werden in der *Technik* durch Erhitzen von NaH_2PO_4 auf 245 °C, von Na_2HPO_4 auf 300–500 °C bzw. von K_2HPO_4 auf 350–400 °C in Drehrohröfen oder Sprühtürmen hergestellt.

Tri-, Tetraphosphorsäure. Phosphorsäure $H_3PO_4 = P_2O_5 \cdot 3H_2O$ (formale Zusammensetzung 72.4 % P_2O_5, 27.6 % H_2O) verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe bzw. beim Eintragen von Phosphorpentaoxid in ein Gemisch kettenförmiger Oligophosphorsäuren, deren Zusammensetzung durch den jeweiligen prozentualen Anteil an P_2O_5 festgelegt ist. Ein Gemisch aus 13.8 % Mono-, 38.2 % Di-, 23.0 % Tri-, 13.0 % Tetra-, 6.9 % Penta-, 3.4 % Hexa- sowie 1.7 Mol-% Hepta-, Octa- und Nonaphosphorsäure enthält beispielsweise 80.5 % P_2O_5. Bei höheren prozentualen Anteilen an P_2O_5 steigt die Kettenlänge der Phosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ stark an. Darüber hinaus enthalten dann die Gemische auch Oligometaphosphorsäuren und wahrscheinlich in geringem Ausmaße Ultraphosphorsäuren.

Die einzelnen kettenförmigen Oligophosphorsäuren, die sich unter Normalbedingungen rasch in das ihrem P_2O_5-Gehalt entsprechende Gemisch verschiedener Phosphorsäuren umwandeln, gewinnt man zweckmäßig protolytisch aus ihren Salzen bei 0 °C und darunter durch H-Ionen Austausch (S. 527). Die betreffenden Salze stellt man ihrerseits durch Entwässern einer Mischung von primären und sekundären Monophosphaten in verschiedenen Molverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen dar:

$$\underset{\text{Mittel-Einheit}}{(n-2)\,NaH_2PO_4} + \underset{\text{End-Einheit}}{2\,Na_2HPO_4} \longrightarrow \underset{\text{Oligophosphat}}{Na_{n+2}P_nO_{3n+1}} + (n-1)\,H_2O.$$

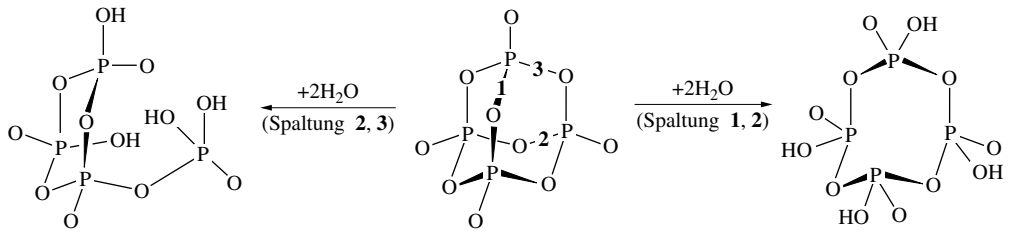
Als Beispiel seien etwa die fünfbasige „*Triphosphorsäure*“ $H_5P_3O_{10}$ (pK_1 bis pK_5 = 1.0; 2.2; 2.3; 3.7; 8.5) und die sechsbasige „*Tetraphosphorsäure*“ $H_6P_4O_{13}$ (Smp. 34 °C; pK_3–pK_6 = 1.36; 2.23; 7.38; 9.11) sowie ihre Salze, die Triphosphate $P_3O_{10}^{5-}$ und Tetraphosphate $P_4O_{13}^{6-}$, angeführt. Bei der Hydrolyse von $P_3O_{10}^{5-}$ entstehen je ein Mol Mono- und Diphosphat. Die Hydrolyse von $P_4O_{13}^{6-}$ führt zu zwei Molen Diphosphat.

Verwendung. Niedermolekulare Polyphosphate werden als Wasserenthärter in Wasch- und Reinigungsmitteln verwandt, da die Anionen mit Metallionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} lösliche Komplexe bilden und so z. B. die Ausfällung der Härtebildner des Wassers auf der Faser verhindern. Anfangs wurde dafür bevorzugt $Na_4P_2O_7$ eingesetzt; heute verwendet man wegen des höheren Kalkbindungsvermögens fast nur noch **Pentanatrium-triphosphat $Na_5P_3O_{10}$** (Smp. 526 °C): $Na_4P_2O_7$ bindet 4.7 g, $Na_5P_3O_{10}$ 11.5 g Ca je Mol Oligophosphat. In der *Technik* stellt man das Triphosphat (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab), dessen Einsatz aus ökologischen Gründen zurückgeht (S. 808), durch Erhitzen von 2 mol Na_2HPO_4 mit 1 mol NaH_2PO_4 (gewonnen durch Zugabe von 3 mol NaOH zu 2 mol H_3PO_4) auf 300–550 °C in Sprühtürmen oder Drehrohröfen dar: $2\,Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2\,H_2O$. *Höhermolekulare Natriumphosphate* $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ (*n* bis ca. 25; gewinnbar aus Na_2HPO_4 und $\frac{n}{2}\,NaH_2PO_4$ bei 600–800 °C) werden als Stabilisatoren dem Schmelzkäse, der Kondensmilch, den Brühwürsten während der Herstellung zugesetzt und für Pigment-Suspensionen sowie bei der Ledergerbung genutzt.

Oligometaphosphorsäuren. Die Phosphate $M_nP_nO_{3n} = (MPO_3)_n$ entstehen beim Erhitzen primärer Monophosphate auf dem Wege über Oligophosphate $M_nH_2P_nO_{3n+1}$ durch Ringschluss und H_2O-Austritt (n = 3–8):

$$n\,NaH_2PO_4 \xrightarrow{-(n-1)\,H_2O} Na_nH_2P_nO_{3n+1} \xrightarrow{-H_2O} Na_nP_nO_{3n}.$$

Die wässerigen Lösungen dieser Salze reagieren neutral, da die zugrunde liegenden „*Oligometaphosphorsäuren*“ (*cyclo*-Oligophosphorsäuren) $(HPO_3)_n$ verhältnismäßig starke Säuren sind. Am bekanntesten sind Trimethaphosphate (*cyclo*-Triphosphate) $M_3P_3O_9$ ($P_3O_9^{3-} = (PO_3^-)_3$ ist isoelektronisch mit $(SO_3)_3$ (S. 574) und $(SiO_3^{2-})_3$ (S. 963)) und Tetrametaphosphate (*cyclo*-Tetraphosphate) $M_4P_4O_{12}$. Die letzteren Salzen zugrundeliegenden „*Tetrametaphosphorsäure*“ (*cyclo*-Tetraphosphorsäure) $H_4P_4O_{12}$ kann z. B. durch vorsichtige hydrolytische Aufspaltung des kondensierten P_4O_{10}-Ringsystems (langsame Zugabe von P_4O_{10} zu Eiswasser) mit 75 %iger Ausbeute erhalten werden: $P_4O_{10} + 2\,H_2O \rightarrow H_4P_4O_{12}$. Man kennt dabei sowohl eine Sessel- wie eine Wannenform des P_4O_4-Ringgerüsts (b), in dem alle PO-Abstände praktisch gleich groß sind:



Iso-tetrametaphosphorsäure (a) **Tetraphosphordecaoxid** **Tetrametaphosphorsäure** (b)

Weiterhin entsteht bei der P_4O_{10}-Hydrolyse auch eine isomere *verzweigt-cyclische Isotetrametaphosphorsäure* $H_4P_4O_{12}$. Sie leitet sich von der Trimetaphosphorsäure $H_3P_3O_9$ (sesselförmiger P_3O_3-Ring) durch Austausch einer OH-Gruppe gegen einen Phosphorsäure-Rest H_2PO_4 ab. Gemäß Formel (a) enthält sie außer zwei zweibindigen Mittel-Einheiten und einer einbindigen End-Einheit noch eine dreibindige Verzweigungs-Einheit, die sich nicht „abhydrolysieren" lässt. Die Hydrolyse des Tetrametaphosphat-Rings $(PO_3^-)_4$ in alkalischer Lösung erfolgt langsamer als die des Trimetaphosphat-Rings $(PO_3^-)_3$.

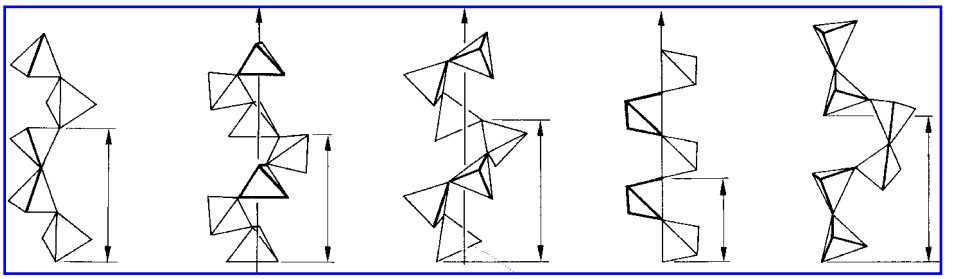
Durch Einwirkung von Wasser wird sowohl die Tetrametaphosphorsäure als auch die Iso-tetrametaphosphorsäure $H_4P_4O_{12}$ in *Tetraphosphorsäure* $H_6P_4O_{13}$, dann unter hydrolytischem Abbau in Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ und letztlich in Monophosphorsäure H_3PO_4 übergeführt. Iso-tetrametaphosphorsäure geht darüber hinaus über *Iso-tetraphosphorsäure* $H_6P_4O_{13}$ (s. oben) bzw. *Trimetaphosphorsäure* $H_3P_3O_9 = (HPO_3)_3$ in Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$, Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ und schließlich Monophosphorsäure H_3PO_4 über.

Polyphosphorsäuren

Polyphosphate. Unter den höheren bis hochmolekularen *unverzweigten Polyphosphaten* $M^I_nH_2P_nO_{3n+1}$ ($n > 50$, meist 500–10000) sind zu nennen: das „*Graham'sche Salz*", das „*Maddrell'sche Salz*" und das „*Kurrol'sche Salz*". Sie haben alle die gleiche Formel $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ (zwei endständige H-Atome sind nur wenig acid). Neben Polyphosphaten mit *einwertigen* Gegenionen (z. B. Alkalimetalle, NH_4^+, Ag^+) kennt man auch solche mit *zwei-* oder *dreiwertigen* Gegenionen (z. B. Erdalkalimetalle, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}). Hochmolekulare *verzweigte Polyphosphate* (**„Ultraphosphate"**) liegen etwa den Salzen CaP_4O_{11} (vgl. hierzu Bandsilicate $Si_4O_{11}^{6-}$, S. 964) und NdP_5O_{14} oder den Phosphatgläsern zugrunde.

Das **Graham'sche Salz** entsteht beim Erhitzen von NaH_2PO_4 auf über 600 °C und anschließendem Abschrecken der Schmelze in Form einer klar durchsichtigen, hygroskopischen, *glasigen* Masse. Sie besteht aus einem Gemisch linearer Polyphosphate neben wenig (~ 10 %) ringförmigen Oligophosphaten $Na_nP_nO_{3n}$ ($n = 3–8$). Als „*Calgon*" dient es – z. B. in Waschmitteln – zur Wasserenthärtung durch Ionenaustausch (S. 527), da die Anionen $H_2P_nO_{3n+1}^-$ Kationen mit höherer Ladung als Na^+ (z. B. Ca^{2+}-Ionen) fester als Na^+ binden. Bei 580 °C geht es in Kurrol'sches Salz über (s. unten). Das **Maddrell'sche Salz** erhält man durch Erhitzen von NaH_2PO_4 (oder von $Na_2H_2P_2O_7$) auf 250 °C oder durch Tempern (längeres Erhitzen) von Kurrol'schem Salz bei 380 °C als *kristallines* lineares Polyphosphat. Oberhalb 300 °C geht die Niedertemperaturform in die Hochtemperaturform und oberhalb 400 °C die letztere in Trimetaphosphat $Na_3P_3O_9$ über. Das **Kurrol'sche Salz** entsteht beim Erhitzen von NaH_2PO_4 auf über 600 °C und anschließendem langsamen Abkühlen der Schmelze in Form *kristalliner* Plättchen (A-Form; Dichte = 2.85 g/cm³). Beim Zerreiben oder beim Liegen an feuchter Luft wird es in feine, asbestartige Fasern (B-Form; Dichte = 2.56 g/cm³) aufgespalten. Die Plättchen gehen beim Erhitzen auf etwa 380 °C in Maddrell'sches Salz (Dichte = 2.67 g/cm³), die Fasern in Natriumtrimetaphosphat $Na_3P_3O_9$ (Dichte = 2.52 g/cm³) über. Wie die beiden anderen kondensierten Polyphosphate besitzt auch das Kurrol'sche Salz Kationen-Austauschvermögen. Wenn man Mischungen von NaH_2PO_4 und NaH_2AsO_4 schmilzt und die Schmelze abkühlt, resultieren **Mischkondensate** von „*Phosphat*" und „*Arsenat*" („*Arsenatophosphate*") mit einer statistischen Verteilung von PO_4- und AsO_4-Tetraedern. In ihnen sind die AsO_4-Tetraeder der Angriffspunkt der Hydrolyse, sodass die Arsenatophosphate in wässeriger Lösung schnell zu Monoarsenaten und Polyphosphaten zerbrechen. Auch cyclische Arsenatphosphate sind bekannt. Erhitzt man NaH_2AsO_4 für sich allein, so entstehen Langketten-Polyarsenate, deren Struktur der des Graham-, Maddrell- und Kurrol-Salzes ähnelt. Man kennt auch Mischkondensate von „*Phosphat*" mit „*Sulfat*" SO_4^{2-}, „*Silicat*" SiO_4^{4-}, „*Vanadat*" VO_4^{3-} und „*Chromat*" CrO_4^{2-}.

Strukturen. Die *unverzweigten Polyphosphate* enthalten Ketten —O—PO_2—O—PO_2—O—PO_2—, in welchen PO_4-Tetraeder über gemeinsame O-Atome miteinander verknüpft sind. Die – spiralig um Achsen angeordneten – Ketten können sich wie folgt unterscheiden (vgl. Silicate, S. 964): (i) Zahl der PO_4-Tetra-



Natriumpolyphosphat (a) **(Maddrell)** | **Natriumpolyphosphat** (b) **(Kurrol A)** | **Natriumpolyphosphat** (c) **(Kurrol B)** | **Kaliumpolyphosphat** (d) | **Calciumpolyphosphat** (e)

Fig. 183 Strukturen von Polyphosphaten (P in Mitte der wiedergegebenen Tetraeder; Pfeillänge = Identitätsperiode).

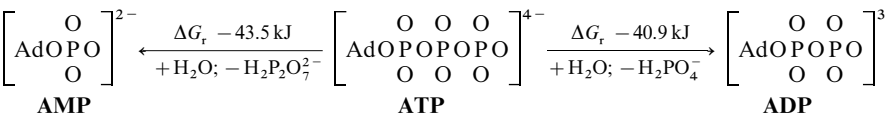
eder pro Identitätsperiode (z. B. zwei, drei, vier im Falle des Kalium-, Natrium-, Calciumpolyphosphats; vgl. Fig. 183 d, a–c, e). – (ii) Konformation der Kette (z. B. Kurrol'sche Salze A und B; vgl. Fig. 183 b, c). – (iii) Kettenlänge (z. B. n ca. 10000 im Falle von α- und β-Form, 200–600 im Falle von γ- und δ-Form des Calciumpolyphosphats).

Phosphate in der Natur[73]

Der Kreislauf des Phosphors unterscheidet sich von den Kreisläufen anderer lebensnotwendiger Nichtmetalle wie Sauerstoff (S. 502), Schwefel (S. 547), Stickstoff (S. 654), Kohlenstoff (S. 878) dadurch, dass er *keine Redoxreaktionen* beinhaltet und sich nur auf der Stufe des **Phosphats** vollzieht (neuere Studien schließen allerdings nicht aus, dass in geringerem Ausmaße auch niedrigere Oxidationsstufen des Phosphors am Kreislauf beteiligt sind). Auch bilden sich keine flüchtigen Elementverbindungen, sodass die *Atmosphäre* am Phosphatcyclus in der *unbelebten* und *belebten* Natur *nicht beteiligt* ist. Der *anorganische Phosphatkreislauf*, der sich in *Jahrmillionen* vollzieht, besteht im Herauslösen von Phosphaten aus Vulkan- und Sedimentgestein („*Verwitterung*“), im Transport wassergelösten Phosphats zum Meer, im Ausfällen der Phosphate als Phosphorit, Hydroxyl- und Fluorapatit („*Sedimentierung*“) und schließlich in der Bildung neuer Landmassen aus dem Meer. Der *biologische Phosphatkreislauf* vollzieht sich auf dem *Lande* innerhalb von *Jahren* und setzt mit der Aufnahme von vorhandenem oder dem Boden zugesetztem $H_2PO_4^-$ durch Pflanzen oder Mikroorganismen ein. Von dort gelangt er über die Nahrung in Menschen, Tiere, Vögel, Insekten und durch Verwesung der Lebewesen wieder zurück in den Boden. In analoger Weise wandert das in *Wasser* gelöste Phosphat in *Wochen bis Tagen* über das Phytoplankton (z. B. Algen), die Pflanzenfresser (Zooplankton) und Fleischfresser (z. B. Fische) wieder – nach Verwesung der betreffenden Organismen – zurück in Flüsse, Seen und Meere. Das Meer enthält pro Tonne ca. 90 mg $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} im Molverhältnis von ca. 7 : 1 : 0.1. Wegen der raschen Aufnahme des Phosphats durch das Phytoplankton nimmt die Phosphatkonzentration in Richtung Wasseroberfläche ab. „Überdüngte“ Gewässer (großer Zufluss von Phosphaten aus Dünge- und Waschmitteln) führen zu übermäßigem Wachstum u. a. von sauerstoffverbrauchenden Algen mit der Folge, dass z. B. die sauerstoffatmenden Fische absterben (Gegenmaßnahme: Zugabe von Al^{3+} zur Fällung des Phosphats).

Phosphat in der Biosphäre. Phosphat ist für lebende Organismen in Form von „*Hydroxylapatit*“ für den Aufbau der **Knochen** und **Zähne** wichtig (S. 744); auch spielt Phosphat in Form von „*Phosphorsäureestern*“ eine herausragende Rolle bei Prozessen der **Gen-** und **Proteinsynthese**, der **Energieübertragung** (s. u.), des **Stoffwechsels**, der **Stickstoffixierung** (S. 1664) und der **Photosynthese** (S. 1232).

Besonders wichtig als *biologischer Energiespeicher* für letztere Prozesse ist das **Adenosintriphosphat** (**ATP**), ein Adenosinester des *Hydrogentriphosphats* $HP_3O_{10}^{4-}$ (zur Struktur vgl. Fig. 341 auf S. 1693). Die bei seiner durch Enzyme und Mg^{2+} katalysierten Hydrolyse zu Adenosindi- und -monophosphat freigesetzten Energiemengen (pH 7.4, 10^{-4} mol/l, Mg^{2+}):



ermöglichen den Ablauf zahlreicher biologischer Vorgänge (vgl. Lehrbücher der Biochemie).

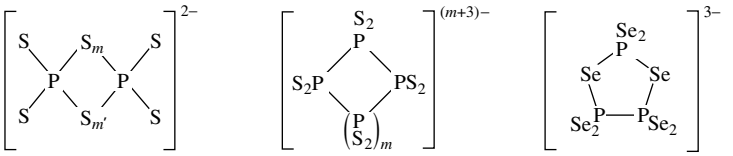
Einen *Monophosphatdiester* enthält **Desoxyribonucleinsäure** (**DNA**), die den *genetischen Informationsspeicher* der Organismen darstellt (Phosphat verknüpft in ihr die aus Adenin, Cytosin, Thymin bzw. Guanin und Desoxyribose zusammengesetzten „*Nucleoside*“ (vgl. Adenosin, S. 915) zu Strängen, wobei jeweils zwei Stränge über H-Brücken verknüpft sind und eine „Doppelhelix“ bilden (vgl. Lehrbücher der Biochemie). Nur jeweils einen Strang bilden die ähnlich strukturierten **Ribonucleinsäuren RNA** (Ribose anstelle von Desoxyribose; vgl. S. 1693), welche Syntheseprodukte der DNA darstellen und selbst als *Proteinerzeuger* wirken.

Weitere phosphathaltige Wirkstoffe sind „*Phosphocreatin*“ (= Phosphorsäureamid; zur *ATP-Regenierung*), „*Uridintriphosphat*“ (= Triphosphatmonoester; zur *Glykosesynthese*), „*Nicotinamid-adenindinucleotid*“ (= Diphosphatdiester; zum *Citronensäureabbau* zu Bernsteinsäure), „*Nicotinamid-adenindinucleotid-2-phosphat*“ (= Diphosphatdiester und Phosphatmonoester; zur *Photosynthese* in Gegenwart von Chlorophyll).

Derivate kondensierter Phosphorsäuren

Derivate kondensierter Phosphorsäuren leiten sich ähnlich wie jene der Phosphorsäure (S. 801) durch Ersatz von Wasserstoffatomen, Hydroxylgruppen oder Sauerstoffatomen gegen ein- oder zweiwertige Reste ab. Nachfolgend sei auf kondensierte Thio- und Selenophosphorsäuren sowie auf deren Halogenderivate kurz eingegegangen.

Kondensierte Thio- und Selenophosphorsäuren. Thio- und Selenooligophosphaten $[P_nY_{3n+1}]^{(n+2)-}$ (Y = S, Se) kommen Strukturen wie den Oligophosphaten (Y = O) zu. Demgegenüber weisen Oligometathio- bzw. -selenophosphate $(PY_3^-)_n$ im Unterschied zu den Oligometaphosphaten (Y = O), die bevorzugt mit sechs- bzw. achtgliederigen P_nO_n-Ringen existieren (n = 3, 4; s. dort), viergliederige Ringe auf (n = 2; vgl. Formelbild sowie Strukturen von SiO_2 und SiS_2). Auch planares PS_3^- (n = 1; Gegenion Ph_4As^+) ist isolierbar. Die Phosphate $(PS_4^-)_2$ und $(PS_5^-)_2$ leiten sich von $(PS_3^-)_2$ durch Einschieben weiterer S-Atome in die PSP-Gruppen ab (vgl. Formeln). $(PSe_4^-)_2$ ist analog $(PS_4^-)_2$ gebaut (ein $(PO_4^-)_2$ existiert nicht). $P_2S_6^{4-}$ sowie $P_6S_{12}^{6-}$ besitzen andererseits die gleiche Struktur wie $P_2O_6^{4-}$ (S. 810) und $P_6O_{12}^{6-}$ (S. 811). Statt des P_6-Ringes enthalten $P_5S_{10}^{5-}$ und $P_4S_8^{4-}$ einen fünf- bzw. viergliederigen Ring aus P-Atomen (vgl. Formeln). Beispiele für Ringe, die neben P—P-Gruppen auch Chalkogenatome enthalten stellen etwa die Selenophosphate $P_3Se_8^{3-}$ (Formel) oder $P_8Se_{18}^{6-}$ (= Se_6P_3—Se—PSe_2—Se—$P_3Se_6^{6-}$) dar. Die *Darstellung* der Anionen erfolgt u. a. durch Einwirkung von Sulfiden oder Seleniden $M_2^IY_n$ auf weißen Phosphor.

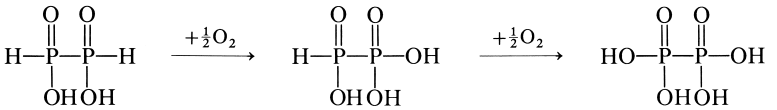


Halogenderivate kondensierter Chalgenophosphorsäuren. Wie Phosphorsäure H_3PO_4 bilden in gleicher Weise höhere Phosphorsäuren Halogenderivate. So leiten sich $P_2O_3F_4$ („*Pyrophosphorylfluorid*“, *farblose* Flüssigkeit, Smp. 0.1 °C, Sdp. 72.0 °C, gewinnbar aus $POF_3 + O_2$ in einer elektrischen Entladung) sowie $P_2O_3Cl_4$ („*Pyrophosphorylchlorid*“, ölige Flüssigkeit, Smp. −16.5 °C, Sdp. 215 °C; aus $PCl_5 + P_2O_5$) von der *Diphosphorsäure* $(HO)_2OP$—O—$PO(OH)_2$ ab und $(PO_2F)_4$ (Nebenprodukt der $P_2O_3F_4$-Gewinnung) sowie $(PO_2Cl)_x$ (aus $PCl_3 + N_2O$) von der *Cyclotetraphosphorsäure* (—PO(OH)—O—)$_4$ und der *Polyphosphorsäure* —PO(OH)—O—PO(OH)—O— ab (jeweils Ersatz aller OH-Gruppen durch Halogenatome). Als Halogenderivate höherer Thiophosphorsäuren seien genannt: $P_2S_4F_4$ (Sdp. 60 °C bei 13 mbar; gewinnbar durch Fluoridierung von P_4S_{10}; Struktur: $F_2(S)PSSP(S)F_2$), $P_2S_6Br_2$ (Smp. 118 °C; gewinnbar durch Bromierung von P_4S_7 in CS_2; Struktur: $Br(S)P(S_2)_2P(S)Br$ mit zentralem bootkonformiertem sechsgliederigem P_2S_4-Ring), $P_2S_5Br_4$ (Smp. 90 °C; gewinnbar durch Bromierung von P_4S_7 in CS_2). Man kennt auch $P_4S_3I_2$ sowie $P_4Se_3I_2$ (vgl. S. 788) und $P_2S_2I_4$ (Smp. 94 °C; aus P_2I_4 und S_8 in CS_2; Struktur $I_2(S)P$—$P(S)I_2$).

2.5.6 Niedere Phosphorsäuren

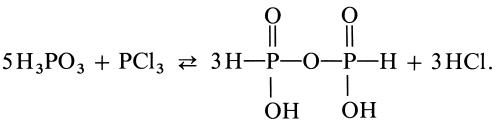
Als *niedere Phosphorsäuren* bezeichnet man Säuren mit Phosphor in der Oxidationsstufe < 5. Unter ihnen wurden die Phosphorsäuren H_3PO_3 (Phosphonsäure), H_3PO_2 (Phosphinsäure), $H_4P_2O_2$ (Phosphidophosphonsäure) und $H_5P_3O_2$ (Bis(phosphido)phosphorsäure) bereits behandelt (S. 794, 793, 804). Nachfolgend wird auf niedere *Di-* und *Hexa*phosphorsäuren eingegangen.

Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4$ („*Diphosphor(II,II)-säure*“; früherer Name Hypodiphosphorige Säure) bildet sich bei der Hydrolyse von *Diphosphortetraiodid* P_2I_4 in Kohlenstoffdisulfid bei 0 °C. Sie ist in wässriger Lösung bei pH = 7 in Abwesenheit von Sauerstoff beständig und bildet ein schwer lösliches Bariumsalz $BaH_2P_2O_4$. Bei pH < 7 disproportioniert sie in Phosphor und Phosphon- bzw. Phosphorsäure. Durch Sauerstoff wird sie zu Diphosphor(II,IV)-säure (s. unten) sowie Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ (s. unten) oxidiert:



Hypodiphosphonsäure **Diphosphor(II,IV)-säure** **Hypodiphosphorsäure**

Diphosphonsäure $H_4P_2O_5$ („*Diphosphor(III,III)-säure*“; früherer Name: Diphosphorige Säure). *Salze* der Diphosphonsäure erhält man durch Erhitzen von Phosphonaten $H_2PO_3^-$ auf 150 °C im Vakuum: $2H_2PO_3^- \rightarrow H_2P_2O_5^{2-} + H_2O$. Die *freie Säure* (Smp. 38 °C, Zers. 130 °C) lässt sich aus dem Bariumsalz mittels Schwefelsäure gewinnen. Auch bei der Reaktion von Phosphonsäure mit Phosphortrichlorid entsteht sie, sofern man den gebildeten Chlorwasserstoff zur Verschiebung des Gleichgewichts bindet:



Diphosphonsäure

Verwendet man statt PCl_3 Phosphortribromid oder -iodid, so bildet sich nicht die Diphosphor(III,III)-säure (P—O—P-Gerüst), sondern eine isomere **Diphosphor(II,IV)-säure** (P—P-Gerüst; Strukturformel s. oben). Die Diphosphonsäure *hydrolysiert* in neutraler wässriger Lösung langsam unter Bildung von Phosphonsäure $H_4P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$ ($\tau_{1/2}$ ca. 1000 h). Rasche Hydrolyse erfolgt in alkoholischer bzw. saurer Lösung (z. B. pH = 3, $\tau_{1/2}$ = 8 h).

Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ („*Diphosphor(IV,IV)-säure*“) entsteht bei der *Oxidation* von fein verteiltem *roten Phosphor* mit einer wässerigen *Natriumchlorit*-Lösung bei 15–18 °C:

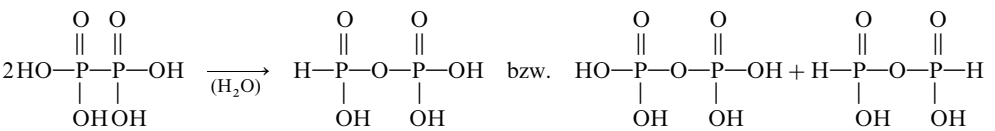
$$\tfrac{2}{n}P_n + 2NaClO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_6 + 2NaCl.$$

Beim Neutralisieren der erhaltenen Lösung mit Soda Na_2CO_3 kristallisiert das ziemlich schwerlösliche „*Natriumsalz*“ $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ in monoklinen Tafeln (bei pH 10: Dekahydrat) aus. Das Salz kann auch durch Oxidation von rotem Phosphor mit Wasserstoffperoxid in stark alkalischer Lösung mit guter Ausbeute gewonnen werden. Etwas schwerer löslich ist das „*Bariumsalz*“ $BaH_2P_2O_6$, unlöslich das „*Bleisalz*“ $Pb_2P_2O_6$ und „*Thoriumsalz*“ ThP_2O_6. Aus dem Ba-Salz lässt sich mittels verdünnter Schwefelsäure (Ausfällung von schwerlöslichem Bariumsulfat) eine wässrige Lösung der *freien Säure* herstellen:

$$BaH_2P_2O_6 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_4P_2O_6,$$

ebenso aus dem Na-Salz durch Ionenaustauscher.

Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert die vierbasige ($pK_{1/2/3/4}$ = 2.19/2.81/7.27/10.03), stärker als H_3PO_3 reduzierend wirkende Säure wasserhaltig in Form zerfließlicher Kristalle der Zusammensetzung $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O = [H_3O]_2H_2P_2O_6$ (Smp. 62 °C) aus. Trocknen des Hydrats im Vakuum über Phosphorpentaoxid führt zur wasserfreien Verbindung $H_4P_2O_6$ (Smp. 73 °C), die auch durch Reaktion des Pb-Salzes mit H_2S erhältlich ist ($Pb_2P_2O_6 + 2H_2S \rightarrow 2PbS + H_4P_2O_6$). Die Diphosphor(IV,IV)-säure $(HO)_2OP—PO(OH)_2$ ist nicht beständig, sondern wandelt sich allmählich in die mit ihr isomere **Diphosphor(III,V)-säure** $(HO)HPO—O—PO(OH)_2$ um und disproportioniert zugleich in Diphosphor- und Diphosphonsäure ($\tau_{1/2}$ = 180 Tage bei pH 0 und Raumtemp.):



Hypodiphosphorsäure **Diphosphor(III,V)-säure** **Diphosphorsäure** **Diphosphonsäure**

Die isomere Diphosphor(III,V)-säure entsteht auch gemäß $PCl_3 + 2H_2O + H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_6 + 3HCl$ in Wasser bei 50 °C, das zugehörige Trinatriumsalz gemäß $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + NaH_2PO_3 \cdot 2.5H_2O \rightarrow Na_3HP_2O_6 + 15.5H_2O$ bei 150 °C.

Hexametaphosphorige Säure $(HPO_2)_6$ („*Cyclohexaphosphor(III)-säure*“ $H_6P_6O_{12}$) existiert in Form von „*Alkalimetallhexametaphosphaten(III) (6P-P)*“ $M_6P_6O_{12}$ (M = Na, K, Rb, Cs). Die – u.a. durch Oxidation von rotem Phosphor mit Hypochloriten MOCl in stark alkalischer Lösung gewinnbaren – Salze enthalten das Anion $P_6O_{12}^{6-}$, mit P_6-Ring in Sesselkonformation (D_{3d}-Symmetrie; vgl. S. 792).

2.5.7 Peroxophosphorsäuren

Die Salze der vierbasigen **Peroxodiphosphorsäure $H_4P_2O_8$** ($pK_1 = -0.3$; $pK_2 = 0.5$; $pK_3 = 5.18$; $pK_4 = 7.67$), einem Derivat der Diphosphorsäure, lassen sich analog den Peroxo-disulfaten $M_2S_2O_8$ (S. 600) durch anodische Oxidation von Phosphaten gewinnen: $2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-} + 2\ominus$. Hieraus entsteht die dreibasige **Peroxomonophosphorsäure H_3PO_5** ($pK_1 = 1.1$; $pK_2 = 5.5$; $pK_3 = 12.8$) analog der Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 (S. 601) durch Hydrolyse. Durch Umsetzung von P_2O_5 mit Wasserstoffperoxid ist sowohl H_3PO_5 als auch **Diperoxomonophosphorsäure H_3PO_6** erhältlich:

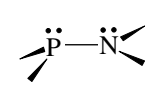
$$H_4P_2O_8 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_5 + H_3PO_4; \quad P_2O_5 + 2(3)H_2O_2 + 1(0)H_2O \rightarrow 2H_3PO_5(H_3PO_5 + H_3PO_6).$$

Die Säuren sind unbeständig und gehen leicht unter Sauerstoffabspaltung in Phosphorsäure über; demgemäß wirken sie als Oxidationsmittel. Auch „*Peroxophosphonsäure*“ OPH(OH)(OOH), ein Isomeres der Phosphorsäure $H_3PO_4 = OP(OH)_3$, ist bekannt (vgl. Peroxosalpetrige Säure HNO_3, S. 739).

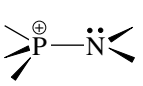
2.6 Stickstoffverbindungen des Phosphors[51,77]

2.6.1 Überblick

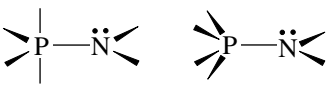
Phosphor bildet Stickstoffverbindungen, in welchen der Phosphan- bzw. Phosphoranphosphor P(III) bzw P(V) mit Amino- bzw. Iminogruppen oder einem Stickstoffatom verknüpft ist, wobei die P-gebundenen Amino- und Iminogruppen ihrerseits an weitere Phosphanyl- bzw. Phosphoranyl-Reste gebunden sein können:



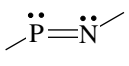
Aminophosphane



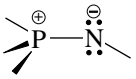
Aminophosphonium-Ionen



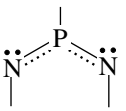
Aminophosphorane



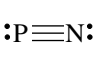
Imino-phosphane



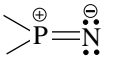
Imino-phosphorane



Diimino-phosphorane



Nitrido-phosphan



Nitrido-phosphorane

Die Aminoverbindungen werden auch als „*Phosphazane*“, die Iminoverbindungen als „*Phosphazene*“, die Nitridoverbindungen als „*Phosphazine*“ bezeichnet (jeweils Phosph(III)-,

[77] **Literatur.** H.R. Allcock: „*Phosphorus Nitrogen Compounds*“, Acad. Press, New York 1972. – Phosphornitride. W. Schnick: „*Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden*“, Angew. Chem. **105** (1993) 846–858; Int. Ed. **32** (1993) 806; R. Marchaud, W. Schnick, N. Stock: „*Molecular, Complex Ionic, and Solid-State PON Compounds*“, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 193–235; E. Kroke: „*Binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Hochdrucksynthese*“, Angew. Chem. **114** (2002) 81–85; Int. Ed. **41** (2002) 77. – Phosphoramide, -imide. S.S. Krishnamurphy, A.C. San: „*Cyclophosphazenes*“, Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 41–112; A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff: „*Azaphospholes*“, in H.W. Roesky: „Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements“, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 308–343; R. Keat: „*Phosphorus(III)-Nitrogen Heterocycles and Heterocyclophosph(III)azanes*“ sowie C.W. Allen: „*Cyclophosphazenes with Five- and Six-Coordinate Phosphorus*“, jeweils in I. Haiduc, D.B. Sowerby: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press, London 1987, S. 467–658; E. Niecke: „*Aminophosphane – unkonventionelle Hauptgruppenelement-Verbindungen*“, Angew. Chem. **103** (1991) 251–270; Int. Ed. **30** (1991) 217; A.H. Cowley, R.A. Kemp: „*Synthesis and Reaction Chemistry of Stable Two-Coordinate Phosphorus Cations (Phosphenium-Ions)*“, Chem. Rev. **85** (1985) 367–382; K. Dehnicke, F. Weller: „*Phosphorane imimato complexes of main group elements*“, Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 103–170; K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa: „*Phosphorane iminato complexes of transition metals*“, Coord. Chem. Rev. **182** (1999) 19–66; A.J. Elias, J.M. Shreeve: „*Perfluorinated Cyclic Phosphazenes*“, Adv. Inorg. Chem. **52** (2001) 335–358; H. Nakazawa: „*Transition Metal Complexes Bearing a Phosphenium Ligand*“, Adv. Organomet. Chem. **50** (2004) 108–144; V. Chandrasekhar, V. Krishnan: „*Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes*“, Adv. Inorg. Chem. **53** (2002) 159–212.

Phosph(V)-azane, -azene, -azine). Da Phosphor maximal nur vier kovalente Bindungen ausbilden kann (S. 153), stellen zwar Diiminophosphorane [—N=P(I)—N— ↔ —N—P(I)=N—], nicht aber Monoiminophosphorane [$\gtrless P^+—N^-$ ↮ $\gtrless P{=}N—$] Phosphazene dar (vgl. SO_2, SO_4^{2-}); tatsächlich werden sie ebenfalls zu den Phosphazenen gezählt. Ebenso sind Nitridophosphorane keine Phosphazine $\gtrdot P{\equiv}N$, sondern Isophosphazene $\gtrdot P{=}N$. (In den Imino- und Nitridophosphoranen bildet Phosphor vier kovalente und eine elektrovalente, also insgesamt fünf Bindungen aus; in den Aminophosphoranen liegen 2z2e- neben 3z4e-Bindungen vor.)

Strukturen. *Zweizähliger Phosphor* ist in den *Iminophosphanen gewinkelt, dreizähliger* in den Aminophosphanen *pyramidal* (P an der Pyramidenspitze) bzw. in den Diiminophosphanen *planar, vierzähliger* in den Aminophosphonium-Ionen sowie den Iminophosphoranen *tetraedrisch* und *fünfzähliger trigonal-bipyramidal* (selten quadratisch-pyramidal) von Bindungspartnern koordiniert (es existieren auch Aminophosphorane mit der Koordinationszahl *sechs*). *Stickstoff* hat in den Aminen einen *planaren* oder fast planaren, in den Iminen einen *gewinkelten* Bau. Die PN-Abstände der Amino-, Imino- und Nitrido-Verbindungen sind in der Regel kürzer als die für PN-Einfach-/Doppel-/Dreifachbindungen berechneten Längen von 1.80/1.60/1.50 Å, da P mit N außer durch kovalente zusätzlich durch elektrovalente Bindungen verknüpft ist (für Einzelheiten s. unten).

Nachfolgend werden zunächst nur aus Phosphor und Stickstoff zusammengesetzte *Nitride*, dann *Amino-* und *Iminophosphorane* sowie *-phosphane* behandelt. *Technisch* wichtig: „*Cyclo*“- und „*Polyphosphazene*“ $(—X_2P—N—)_n$.

2.6.2 Phosphornitride

Phosphor(V)-nitrid P_3N_5. Bei der *Ammonolyse* von PCl_5 oder $(PNCl_2)_3$ (s. u.) mit NH_4Cl bildet sich bei 780 °C im Laufe von 2 Tagen im abgeschlossenen Rohr ein Gemenge von α- und β-P_3N_5, wogegen bei der dreitägigen thermischen *Kondensation* von $P(NH_2)_4^+I^-$ (s. u.) bei 825 °C in einer Quarzampulle mit einer Öffnung für entweichendes Ammoniak nach raschem Abkühlen einphasiges α-P_3N_5 als feinkristallines, beiges in gängigen Medien sowie heißen Säuren und Basen unlösliches Pulver (Dichte = 2.77 g/cm³) entsteht, das sich ab 850 °C unter N_2-Eliminierung zersetzt (s. unten):

$$(PNCl_2)_3 + 2NH_4Cl \xrightarrow[-8HCl]{780\,^\circ C} \alpha\text{-, }\beta\text{-}P_3N_5 \text{ bzw. } 3P(NH_2)_4^+I^- \xrightarrow[-3NH_4I]{825\,^\circ C,\ -4NH_3} \alpha\text{-}P_3N_5 \xrightarrow[110\,kbar]{1500\,^\circ C} \gamma\text{-}P_3N_5\,.$$

α-P_3N_5 verwandelt sich bei 110 kbar und 1500 °C (bei hohem Druck ist P_3N_5 auch oberhalb 850 °C thermostabil) in kurzer Zeit (Minuten) in die Hochdruckphase γ-P_3N_5, welche nach Abschrecken der Probe auf Raumtemperatur und nach Entspannung auf Normaldruck als feinkristallines Pulver (Dichte = 3.65 g/cm³) ausfällt.

Strukturen. **α-P_3N_5** bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften PN_4-Tetraedern, wobei zwei Fünftel der N-Atome durch drei P-Atome planar (Winkelsumme 360°), die anderen drei Fünftel durch zwei P-Atome gewinkelt ($\gtrless$PNP 142–171°) koordiniert sind (PN-Abstände 1.51–1.74 Å). Und zwar treten Zweier-Einfachketten (a) auf (vgl. hierzu S. 964), in welchen PN_4-Tetraeder abwechselnd über Kanten und Ecken verbunden sind. Die Verknüpfung der Ketten (a) erfolgt über gemeinsame N-Atome mit PN_4-Tetraedern. Die Kristallstruktur von **β-P_3N_5** (offensichtlich eine geordnete Stapelvariante von α-P_3N_5) ist noch nicht im Detail bekannt. **γ-P_3N_5** bildet eine dreidimensionale Raumstruktur aus PN_4-Tetraedern (ein Drittel; PN-Abstände 1.59–1.70 Å) sowie aus verzerrten PN_5-Pyramiden (zwei Drittel; PN-Abstände 1.66–1.77 Å; P in Pyramidenmitte), wobei vier Fünftel der N-Atome durch drei P-Atome planar (Winkelsumme 360°), ein Fünftel durch zwei P-Atome gewinkelt ($\gtrless$ 111°) koordiniert sind. Stäbe aus *trans*-kantenverknüpften PN_5-Einheiten sind hierbei über Ecken zu Schichten verknüpft (b), welche mit – parallel zu den PN_5-Stäben orientierten – Einer-Einfach-Ketten (S. 964) eckenverknüpfter PN_4-Tetraeder über gemeinsame N-Atome verbunden sind. Die mit der Druckbehandlung von α-P_3N_5 erfolgende Volumenabnahme von 32% bewirkt also eine Erhöhung der Koordinationszahl eines Teils der P-Atome von 4 auf 5 bzw. eines zusätzlichen Teils der N-Atome von 2 auf 3 (in der Hochdruckphase γ-Si_3N_4 sowie in Nitridosilicaten $MYbSi_4N_7$ mit M = Sr, Ba ist N mit vier Si-Atomen tetraedrisch koordiniert; entsprechendes gilt wohl für eine Hochdruckphase von HPN_2 für P-Atome).

Nitridophosphate(V). Durch Umsetzung von P_3N_5 und Li_3N bei hohen Temperaturen (600–700 °C) entstehen – je nach dem Molverhältnis der Elemente P und N – die *Nitridophosphate* Li_7PN_4, $Li_{12}P_3N_9$,

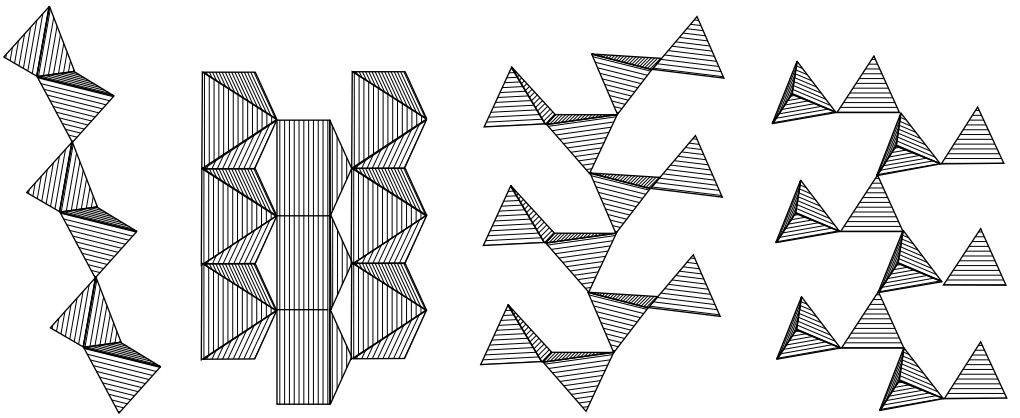


Fig. 184 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen (a) von **α-P_3N_5** (Zweier-Einfachketten kanten- und eckenverknüpfter PN_4-Tetraeder), (b) von **γ-P_3N_5** (eckenverknüpfte Stränge kantenverknüpfter verzerrter PN_5-Pyramiden), (c) **HP_4N_7** (kantenverzweigte (c′) und eckenverzweigte (c″) Zweier-Einfachketten. (Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Text.)

$Li_{10}P_4N_{10}$ oder $LiPN_2$. Die salzartig aufgebauten, als Li^+-Ionenleiter wirkende Verbindungen enthalten die Ionen **PN_4^{7-}, $P_3N_9^{12-}$, $P_4N_{10}^{10-}$** bzw. **$[PN_2^-]_x$**, welche wie die isoelektronischen Teilchen PO_4^{3-}, $P_3O_9^{3-}$ (vgl. α-Wollastonit, S. 963), P_4O_{10} bzw. SiO_2 (Cristobalitform, vgl. S. 952) aufgebaut sind. Als weitere Nitridophosphat-Ionen seien genannt (Alkali- bzw. Erdalkalimetallgegenionen; gewinnbar u. a. durch thermische Reaktionen von Metallamiden oder -aziden mit P_3N_5 bei erhöhten Drücken): **$[PN_4^{4-}]_x$** (Ketten eckenverknüpfter PN_4-Tetraeder, vgl. Polyphosphate, β-Wollastonit), **$[P_4N_7^-]_x$** (s. HP_4N_7, unten), **$[P_6N_{11}^{3-}]_x$** (Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften PN_4-Tetraedern; planare NP_3-, gewinkelte PN_2-Gruppen).

Die konjugierten Säuren der erwähnten Nitridophosphate, die „*Hydrogennitridophosphate*“ sind ebenfalls zum Teil bekannt. So lässt sich reines und kristallines **„Phospham“ HPN_2** = P(NH)N („*Phosphor(V)-imidnitrid*“) durch heterogene Druckammonolyse von P_3N_5 bei 6 kbar und 550 °C im Laufe von 14 Tagen gewinnen ($P_3N_5 + NH_3 \rightarrow 3HPN_2$). Es enthält wie dessen Lithiumsalz $LiPN_2$ das polymere, analog SiO_2 (Cristobalitform) strukturierte Gerüst $[PN_2^-]_x$, wobei die H-Atome kovalent an die Hälfte der N-Atome gebunden sind. Das Tetraphosphor(V)-imidhexanitrid **HP_4N_7** = P(NH)N_6 entsteht gemäß: $4P_3N_5 + NH_4Cl \rightarrow 3HP_4N_7 + HCl$ bei 820 °C sowie gemäß: $2(H_2N)_2SPNP(NH_2)_3 \rightarrow HP_4N_7 + 2H_2S + 5NH_3$ bei 750 °C, und zwar im letzteren Falle einphasig als mikrokristallines, in allen Medien, Säuren und Basen unlösliches *farbloses* Pulver, das unter Sauerstoffausschluss bis 800 °C stabil ist und oberhalb 800 °C unter NH_3-Eliminierung in P_3N_5 übergeht. Dem Nitrid liegt eine Raumnetzstruktur zugrunde, die in zwei verschiedene offen-verzweigte Zweier-Einfachketten (c′) und (c″) separierbar ist, deren Hauptstränge durch eckenverknüpfte PN_4-Tetraeder gebildet werden, wobei die Verzweigung in einem Falle durch Kanten-, in anderem Falle durch Eckenverknüpfung eines PN_4-Tetraeders erfolgt. Die alternierend angeordneten Stränge sind über gemeinsame N-Atome, welche teils mit zwei, teils mit drei P-Atomen koordiniert sind, miteinander verknüpft (polymeres „*Tetraphosphor(V)-hexanitrid-oxid*“ **P_4ON_6**, gewinnbar aus polymerem „*Phosphornitridoxid*“ PNO und NH_3 bei 850 °C, enthält wie isoelektronisches $P_4(NH)N_6$ neben ecken- auch kantenverknüpfte PN_4-Tetraeder).

Man kennt auch „*Nitridosodolithe*“ $M_7^{II}[P_{12}N_{24}]Cl_2$ (M^{II} z. B. Co, Ni, Zn), deren (Cl^--haltige) Baueinheit $P_{12}N_{24}^{12-}$ wie die isoelektronische Baueinheit $Al_6Si_6O_{24}^{6-}$ des Zeoliths $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ („*Sodalith*“; vgl. S. 971) aufgebaut ist.

Phosphor(III)-nitrid PN. Oberhalb 800 °C zersetzt sich P_3N_5 unter Stickstoffentwicklung gemäß $P_3N_5 \rightarrow 3PN + N_2$ in gasförmiges *monomeres Phosphor(III)-nitrid* **PN** („*Phosphazin*“, „*Nitridophosphan*“ P≡N; Bindungsabstand 1.491 Å; ber. für Dreifachbindung 1.50 Å; isovalenzelektronisch mit SiO), welches hinsichtlich seines Zerfalls in P_2 und N_2 bei 800 °C noch metastabil ist ($PN \rightarrow \frac{1}{2}P_2 + \frac{1}{2}N_2 + 98$ kJ), aber bei niedrigen Temperaturen in *farbloses,* auch aus Phosphortrichlorid und Ammoniak bei höheren Temperaturen erhältliches *polymeres „Phosphor(III)-nitrid*“ der angenäherten Formel **$(PN)_x$** unbekannter Struktur übergeht.

Sonstige PN-Verbindungen. Man kennt darüber hinaus hochschmelzende, *gelbe* bis *braune* Nitride mit Stöchiometrien zwischen PN und P_3N_5. Auch existieren noch weitere – ebenfalls nur aus Phosphor und Stickstoff zusammengesetzte – **Phosphorazide** der Stöchiometrie **$PN_9 = P(N_3)_3$** („*Phosphortriazid*“), **$PN_{15} = P(N_3)_5$** („*Phosphorpentaazid*“) und **$P_3N_{21} = [PN(N_3)_2]_3$** (trimeres „*Phosphornitriddiazid*“). Sie las-

sen sich durch Reaktion der Chloride PCl_3, PCl_5 bzw. $(PNCl_2)_3$ mit Natriumazid als explosive Verbindungen gewinnen. Von $P(N_3)_5$ leiten sich die Azidokomplexe $\mathbf{[P(N_3)_4]^+}$ und $\mathbf{[P(N_3)_6]^-}$ ab, wobei letzteres Ion auch als Salz $N_5^+\,P(N_3)_6^- = \mathbf{PN_{23}}$ (91 Gew.% N!) existiert.

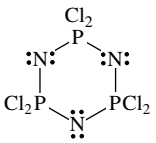
2.6.3 Imino- und Nitridophosphorane (Phosph(V)-azene, -azine)

Iminophosphorane ≥P—N— stellen N-Analoga der Phosphorsäure und ihrer Derivate ≥P—O sowie der Alkylidenphosphorane ≥P—C< *Nitridophosphorane* >$\overset{\oplus}{P}{=}\overset{\ominus}{N}$ Isomere der Phosphazene —P=N— dar. Insbesondere die „*Phosphornitrid-dichloride*“ $(—Cl_2P—N—)_n$ ($n = 3, 4, \ldots, \infty$) und ihre Derivate sind von *technischer Bedeutung*.

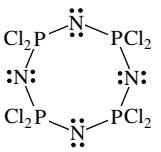
Cyclische und polymere Iminophosphorane $(—X_2P—N—)_n$ (X = anorganische oder organische Reste). Darstellung. Durch Erhitzen von PCl_5 mit NH_4Cl im Autoklaven auf 120 °C oder in *sym*-Tetrachlorethan (Sdp. 146.3 °C), Chlorbenzol (Sdp. 132 °C) bzw. 1,3-Dichlorbenzol (Sdp. 179 °C) auf 120–150 °C bilden sich gemäß

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow {}^1/_n(NPCl_2)_n + 4\,HCl$$

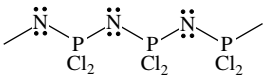
als Hauptprodukte das cyclische *trimere* bzw. *tetramere Phosphornitrid-dichlorid* („*Hexachlorcyclotriphosphazen*“, „*Octachlorcyclotetraphosphazen*“) $(NPCl_2)_3$ bzw. $(NPCl_2)_4$[78]:



trimeres



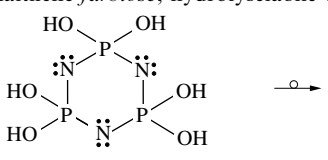
tetrameres Phosphornitridchlorid



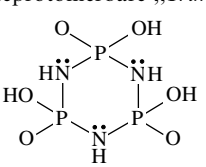
polymeres

Untergeordnet entstehen darüber hinaus *cyclische* Verbindungen *größerer Ringgliederzahl* ($n > 4$) sowie acyclisches $(NPCl_2)_n$. Phosphornitrid-dibromide erhält man gemäß $PBr_3 + NaN_3 \rightarrow {}^1/_n(NPBr_2)_n + NaBr + N_2$ ($n = 3, 4, 5$). Die erwähnten kettenförmigen *Polyphosphazene* $(NPCl_2)_n$ bilden sich in hoher Ausbeute bei mehrstündigem Erhitzen von $(NPCl_2)_3$ auf 150–300 °C. Cyclophosphazene $(X_2PN)_n$ *kleinerer Ringgliederzahl* ($n = 2$) entstehen durch Dimerisierung von **Nitridophosphoranen $\mathbf{X_2P{=}N}$**, die sich – als Isomere der Phosphazene XP=NX – im Zuge der *Photolyse* $X_2PN_3 + h\nu \rightarrow X_2PN + N_2$ als reaktive, di-, tri- und polymerisierende, durch MeOH, Me_2NH, Me_3SiCl, PhNCS abfangbare Intermediate bilden: $2\,X_2PN \rightarrow (NPX_2)_2$ (nach Berechnungen ist Singulett-Isophosphazen über 150 kJ/mol energieärmer als Phosphazen HP=NH und 25 kJ/mol energieärmer als H_2PN im Triplettzustand; vgl. $H_2N{=}N$ und energieärmeres HN=NH; S. 688).

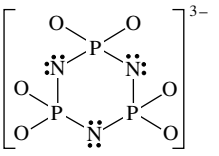
Die beiden phosphorgebundenen Cl-Atome der cyclischen und acyclischen Phosphornitrid-dichloride $(NPCl_2)_n$ können gegen zahlreiche andere einwertige Reste X wie F, Br, OH, SH, SCN, NH_2, NR_2, N_3, Organyl *ausgetauscht* werden. Angeführt seien etwa die *Difluoride* $(NPF_2)_n$ (bis mindestens $n = 17$ bekannt), gemischte *Chlorbrom*verbindungen $N_3P_3Br_nCl_{6-n}$ (Isomere im Falle $n = 2, 3, 4$) oder die beim Versetzen von $(NPCl_2)_3$ mit Wasser über das *Dihydroxid* $[NP(OH)_2]_3$ durch Protonenverschiebung erhältliche *farblose*, hydrolyselabile und deprotonierbare „*Trimetaphosphimsäure*“:



trimeres Phosphornitriddihydroxid



Trimetaphosphimsäure



Trimetaphosphimat

[78] **Geschichtliches.** Die Darstellung von $(NPCl_2)_n$ erfolgte erstmals 1834 durch J. Liebig sowie F. Wöhler aus PCl_5 und NH_3 und wurde 1924 durch R. Schenk und G. Römer methodisch verbessert. $(NPF_2)_n$ wurde erstmals 1956, $(NPBr_2)_n$ 1960 synthetisiert.

Strukturen. Der *sechsgliederige Ring* der Verbindung $(NPCl_2)_3$ ist *fast planar* gebaut (Sesselkonformation mit angenäherter D_{3h}-Symmetrie; Entsprechendes gilt für die Derivate $(NPX_2)_3$). Die – gleich langen – PN-Abstände sind mit 1.58 Å vergleichsweise kurz (vgl. Überblick S. 811). Die Winkel PNP/NPN betragen 131.4/118.4° (PCl-Abstand 1.97 Å, ⩤ClPCl 102°). Dem *achtgliederigen Ring* der Verbindung $(NPCl_2)_4$ liegt eine *Sattelform* zugrunde (S_4-Symmetrie), wobei die P-Atome in einer Ebene liegen und die N-Atome alternierend ober- und unterhalb dieser Ebene (PN-Abstände 1.56 Å, PNP/NPN-Winkel 135.6/120.6°; zum Vergleich $(PNF_2)_4$: 1.54 Å, 140.4/123.1°). Man kennt bei Derivaten $(NPX_2)_4$ zudem Sessel-, Boot- und Kronenformen. *Höhergliederige Ringe* der Verbindungen $(NPX_2)_n$ ($n > 4$) sind ebenfalls *nicht planar* strukturiert, während Verbindungen $(NPX_2)_2$ einen ebenen PNPN-Ring aufweisen. Die *kettenbildenden* Atome der Polyphosphazene $(NPCl_2)_n$ (n um 15000) sind wie im Falle des Schwefels (S. 552) oder der Polyphosphate (S. 808) *spiralig* angeordnet.

Eigenschaften. Die Schmelzpunkte der *farblos*-kristallinen Phosphornitrid-dichloride $(NPCl_2)_n$ steigen und fallen abwechselnd bei wachsendem n (z. B. $(NPCl_2)_{3/4/5/6/7/8}$: Smp.112.8/122.8/41.3/92.3/293/58 °C; Sdp. 256.5/328.5/224/262/293 °C; letzte drei Sdp. bei 13 mbar). Die Cyclophosphazene sind vergleichsweise *redoxstabil*. Das N-Atom wirkt *basisch* gegenüber starken *Brönsted-Säuren* HY wie $HClO_4$, HF: $(NPX_2)_n + HY \rightarrow HN_nP_nX_{2n}^+Y^-$ (pK_B für $n = 3$ und X = NEt_2/Et/Ph/OEt = 8.2/6.4/1.5/−0.2). Auch bilden viele *Lewis-Säuren* **Cyclophosphazen-Komplexe** (z. B. $[PtCl_2(\eta^2\text{-}N_4P_4Me_8)]$, $[CuCl(\eta^4\text{-}N_6P_6X_{12}]^+$ mit X = NMe_2).

Mechanismen der PCl_5-Ammonolyse. Der *Reaktionsverlauf* der zur Bildung von Phospornitrid-dichlorid führenden Ammonolyse von Phosphorpentachlorid ist weitgehend aufgeklärt. Bei Einwirkung von Ammoniak im *Überschuss bei niedrigen Temperaturen* (Eintragen von PCl_5 in flüssiges NH_3) entsteht unter Substitution von Cl durch NH_2 letztlich Tetraaminophosphoniumchlorid $P(NH_2)_4Cl$ (S. 817).

$$PCl_5 \xrightarrow[-NH_4Cl]{+2NH_3} [PCl_3(NH_2)]Cl \xrightarrow[-NH_4Cl]{+2NH_3} [PCl_2(NH_2)_2]Cl \xrightarrow[-NH_4Cl]{+2NH_3} [PCl(NH_2)_3]Cl \xrightarrow[-NH_4Cl]{+2NH_3} [P(NH_2)_4]Cl.$$

Da alle Substitutionsreaktionen sehr rasch ablaufen, lässt sich nur das Endglied der Reihe isolieren. Es bilden sich in kleinen Ausbeuten u. a. $[(H_2N)_3PNP(NH_3)_3]Cl$ sowie $PN(NH_3)_3$ wohl als Folge der Ammonolyse von zunächst gebildetem $[Cl_3PNPCl_3]Cl$ (s. u.) bzw. der Deprotonierung von $[P(NH_2)_4]Cl$.

Bei Einwirkung von Ammoniak im *Unterschuss bei hohen Temperaturen* entsteht durch Kondensation des zunächst gebildeten Aminotrichlorophosphonium-chlorids $[PCl_3(NH_2)]Cl$ (s. oben) mit Phosphorpentachlorid die Verbindung $[Cl_3NPCl_3]Cl$, die ihrerseits weiter mit $[PCl_3(NH_2)]Cl$ zu $[Cl_3PNPCl_2NPCl_3]Cl$ reagiert (isoliert als *farblose* PCl_6^--Salze).

$$PCl_5 \xrightarrow[-2HCl]{+[PCl_3(NH_2)]Cl} [Cl_3P{=}N{-}PCl_3]Cl \xrightarrow[-2HCl]{+[PCl_3(NH_2)]Cl} [Cl_3P{=}N{-}PCl_2{=}N{-}PCl_3]Cl.$$

Analog bilden sich durch Kondensation noch längere Ketten $[Cl_3P{-}N{-}(PCl_2{-}N)_{n-3}{-}PCl_3]Cl$, welche mit Ammoniak unter Ringschluss in Phosphornitrid-dichloride $(PNCl_2)_n$ übergehen, z. B.:

$$[Cl_3P{-}N{-}PCl_2{-}N{-}PCl_3]Cl + NH_3 \rightarrow [Cl_2P\overline{{-}N{-}PCl_2{-}N{-}PCl_2{-}N}] + 3HCl.$$

Lässt man Ammoniak und Phosphorpentachlorid im Molverhältnis von etwa 2 : 1 bei höheren Temperaturen miteinander reagieren, so erhält man gemäß $2NH_3 + PCl_5 \rightarrow {}^1/_n(NPNH)_n + 5HCl$ „Phospham“ $(NPNH)_n$ (S. 813).

Verwendung. Die *kautschukartigen Eigenschaften* des hochpolymeren Phosphornitrid-dichlorids („anorganischer Kautschuk“) sind wie beim normalen Kautschuk oder beim plastischen Schwefel (S. 545) auf die Kräfte zurückzuführen, die bei der durch Dehnung des Stoffes bewirkten Parallelrichtung der Ketten wirksam werden. Ersetzt man im polymeren Phosphornitrid-dichlorid das Chlor durch andere Reste (z. B. OR, NR_2, R) oder durch *kettenverbindende* Gruppen (z. B. —NR—, —O—), so resultieren hydrolysebeständige Materialien, die gummielastisch (zum Teil bis −90 °C) bis glashart sind, zu Fasern, Geweben, Folien, Schläuchen sowie Röhren (z. B. Erdöl) verarbeitet werden und zum wasserabstoßenden bzw. flammenhemmenden Imprägnieren anderer Stoffe dienen (Polymere des Typs $(NPR_2)_x$ mit R = Organylrest sind isoelektronisch mit den Siliconen $(OSiR_2)_x$, vgl. S. 992). Polymere Phosphornitride NPX_2 mit Substituenten X wie OCH_2CF_3 greifen organische Gewebe nicht an; aus ihnen lassen sich infolgedessen künstliche Herzklappen und andere Organersatzteile herstellen. Oligophosphazene wie $[NP(NHCH_2COOEt)_2]_n$ zersetzen sich im Organismus unter Bildung einigermaßen verträglicher Stoffe (Aminosäuren, Phosphate, Ammoniak) und werden deshalb zu chirurgischem Nähmaterial verarbeitet.

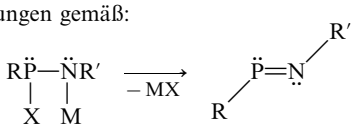
Monomere Iminophosphorane $R_3P{=}NR'$ (R, R′ = anorganische, organische Reste, „*Phosphazene*“ in weiterem Sinn) lassen sich u. a. durch Reaktion von *Phosphanen* PR_3 mit *Aziden* $R'N_3$ ($R_3P + R'N_3 \rightarrow R_3PNR' + N_2$; „*Staudinger Reaktion*“) oder von *Phosphoranen* R_3PHal_2 mit *Aminen* $R'NH_2$ ($R_3PHal_2 + R'NH_2 \rightarrow R_3PNR' + 2HHal$) gewinnen und zeichnen sich durch kurze PN-Abstände um

1.6 Å aus (vgl. Überblick S. 811). Man kennt „*Diphosphazene*" $R_3P{-}N{-}PR''_2$ (R″ z. B. Hal, OPh, Organyl) und davon ableitbare Kationen des Typus $R_3P{-}N{-}PR''^{+}_3$ („*Diphosphazenium-Kationen*") mit nicht linearer PNP-Gruppierung, in welchen R′ der Phosphazene $R_3P{-}NR'$ die Gruppen PR''_2 bzw. PR''^{+}_3 darstellen. Als Salze mit den betreffenden Kationen seien genannt: $[(H_2N)_3PNP(NH_2)_3]^+Cl^-$ (Produkt der Ammonolyse von PCl_5, s. oben), $[Ph_3PNPPh_3]^+Cl^-$ (das voluminöse Kation wird zur Stabilisierung zersetzlicher Anionen wie etwa NS_n^- mit $n = 3, 4$ genutzt (S. 611) sowie $[(Me_2N)_3PNP(NMe_3)_3]^+X^-$ (das Kation zeichnet sich durch besonders geringe Basizität aus; das Fluorid ist in organischen Medien löslich und dient als Salz mit extrem reaktivem „nacktem" Fluorid für synthetische Zwecke).

Diiminophosphorane R′N—PR—NR″ (R, R′, R″ = anorganische, organische Reste) werden meist durch Reaktion von *Iminophosphanen* R′N=PR (s. unten) und Aziden $R''N_3$ gewonnen: $RP{=}NR' + R''N_3 \rightarrow R'N{-}PR{-}NR'' + N_2$. Als Verbindungsbeispiele seien genannt: $Me_3SiP(NMes^*)_2$, $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$, $(Me_3Si)_2CHP(NSiMe_3)_2$, $HalP(NMes^*)_2$ (Mes* = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$). Die PN-Abstände in $RP(NR')_2$ sind gleich lang und vergleichsweise kurz (z. B. in $RP(NSiMe_3)_2$ mit $R = (Me_3Si)_2N$ 1.515 Å; ∢NPN/PNSi: 143.3/146.8°). Bromid lässt sich in $BrP(NMes^*)_2$ mit dem Donor D = p-Dimethylaminopyridin $NC_5H_5(NMe_2)$ in Methylenchlorid unter Bildung des donorstabilisierten „*Bis(imino)phosphonium*"-*Kations* $P(NMes)^+_2$ verdrängen: $BrP(NMes^*)_2 + 2D \rightarrow [D_2P(NMes^*)_2]^+Br^-$ (PN-Abstände 152.7 Å; ∢NPN 135.9°; vgl. hierzu $D_2PS^+_2$, S. 803).

2.6.4 Iminophosphane (Phosph(III)-azene)

Für die Darstellung der *reaktiven* Iminophosphane **RP=NR′** („*Phosphazene*" im engeren Sinne; R, R′ = anorganische oder organische Reste bzw. Teile eines Ringsymstems) haben vor allem thermische Eliminierungen gemäß:



(MX = LiHal, HHal, Me_3SiHal) präparative Bedeutung. Die ungesättigten Verbindungen weisen ein planares zentrales Atomgerüst auf und sind in der Regel *trans*-, in Ausnahmefällen fast *linear* oder *cis*-konfiguriert. Die PN-Bindungslängen hängen von den Substituenten R und R′ ab und liegen im Bereich 1.5–1.6 (vgl. Überblick, S. 811), die RPN/PNR′-Winkel betragen normalerweise 100–115/115–150° (z. B. *trans*-HP=NH (ber.)/ArP=N*t*Bu/Me_2NP=NMes*/ClP=NMes*: PN-Abstände 1.55/1.56/1.54/1.50 Å; ∢RPN 100/100.6/115.9/112.4°; ∢PNR′ 118/122.7/140.7/154.8 (Mes* = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$); *cis*-HPNH ist 6.3 kJ/mol energiereicher als *trans*-HPNH (Inversions-/Rotationsbarriere 62.9/184.4 kJ/mol)). Die Iminophosphane lassen sich, falls die Substituenten sperrig sind, unter normalen Bedingungen *isolieren*; anderenfalls stabilisieren sie sich durch *Dimerisierung*, und zwar unter [2+1]-Cycloaddition (R z. B. Organylgruppen) oder [2+2]-Cycloaddition (R z. B. Aminogruppen):



Unter *Addition* bilden die Iminophosphane mit Säuren HX Aminophosphane RXP—NHR′, mit Halogenen X_2 Iminophosphorane $RX_2P{-}NR'$, mit Chalkogenen Y_n Iminophosphanchalkogenide $Y{-}PR{-}NR'$, mit Aziden RN_3 (N_2-Eliminierung) Diiminophosphorane $RN{\cdots}PR{\cdots}NR'$, mit Verbindungen, die Mehrfachbindungen enthalten, Cycloaddukte. Darüber hinaus lassen sich elektronegativere Reste R wie Halogene oder Aminogruppen nucleophil *substituieren*, das Chlor in ClP=NMes* mit $AlCl_3$ *abionisieren* (Bildung eines *blassgelben* „*Phosphannitrilium-Kations*" Mes*N≡P^+, der ersten stabilen Verbindung mit PN-Dreifachbindung; PN-Abstand 1.475 Å, ∢CNP = 177.0°; vgl. Überblick). Das P-Atom der Iminophosphane (Phosphazene) wirkt schwach *Lewis-acid* (z. B. $RP{=}NR' + H^- \rightarrow RHP{-}NR'^-$ → Folgereaktion), das N-Atom *Lewis-basisch* (z. B. $RP{=}NR' + AlCl_3 \rightarrow RP{=}NR'AlCl_3$ → Folgereaktion). Erwähnt seien auch Phosphapentazole (Ersatz von N in RN_5 gegen P), z. B.: $GaCl_3$-Addukte von RN_3P_2 (R = $N(SiMe_3)_2$). **Iminophosphan-Komplexe** enthalten Komplexpartner ML_n (L = Ligand) teils „*end-on*" (η^1) über Phosphor oder Stickstoff, teils „*side-on*" über das π-System gebunden.

2.6.5 Aminophosphane, -phosphorane (Phosph(III und V)-azane)

Aminophosphane. Typische „*Phosph(III)-azane*" sind etwa R_2NPX_2, $(R_2N)_2PX$, $(R_2N)_3P$ (X = Halogen). Sie lassen sich u. a. durch Einwirkung von R_2NH auf PX_3 gewinnen und weisen verkürzte PN-Bindungslängen auf (z. B. 1.628 Å im „*Monoaminophosphan*" **Me_2NPX_2**; vgl. Überblick, S. 812), wobei die Rotation der planaren R_2N-Gruppen um die PN-Bindungen gehemmt ist (z. B. Rotationsbarriere in Me_2NPCl_2:

35 kJ/mol; in $(Me_2N)PhPCl$: 50 kJ/mol). Die „*Diaminophosphane*“ **$(R_2N)_2PX$** können in CH_2Cl_2 oder flüssigem SO_2 mit Halogenidakzeptoren in „*Diaminophosphenium-Kationen*“ $(R_2N)_2P^+$ verwandelt werden (z. B. $(iPr_2N)_2PCl + AlCl_3 \rightarrow (iPr_2N)_2P^+AlCl_4^-$: planares $C_2N{-}P{-}NC_2$-Gerüst mit gewinkeltem Phosphoratom (114.8°) und kurzen PN-Abständen (1.613 Å). Man kennt auch „*Monoaminophosphenium-Kationen*“ R_2NPX^+ (X = Halogen, Pseudohalogen, Organyl). Das „*Triaminophosphan*“ **$(Me_2N)_3P$** stellt eine wichtige Ausgangsverbindung der Phosphorchemie dar und reagiert etwa mit *Halogenen*, *Sauerstoff*, *Schwefel* zu $(Me_2N)_3PHal^+Hal^-$, $(Me_2N)_3PO$, $(Me_2N)_3PS$, mit *Chloramin*, *Iodmethan* zu $(Me_2N)_3PNH_2^+Cl^-$, $(Me_2N)_3PMe^+I^-$, mit *Phenylazid* zu $(Me_2N)_3PNPh$, mit *Phosphortrichlorid* zu $(Me_2N)_2PCl$, Me_2NPCl_2, mit *Diboran* zu $(Me_2N)_3PBH_3$ und mit *Cadmiumiodid* zu $\{(Me_2N)_3P\}_2CdI_2$. Das *farblose* „*Tetraammonium-phosphonium-Kation*“ **$P(NH_2)_4^+$** (tetraedrischer Phosphor) liegt etwa den durch Ammonolyse von PCl_5 (S. 815) oder von $[P(NH_2)_3SMe]^+I^-$ (gewinnbar aus $(NH_2)_3PS$ und MeI) erhältlichen Salzen $P(NH_2)_4^+X^-$ (X = Cl, I) zugrunde. Das Methylderivat $P(NMe_2)_4^+F^-$ ist in organischen Medien löslich und dient als starkes Fluoridierungsmittel (vgl. S. 450).

Setzt man PX_3 nicht mit R_2NH, sondern mit RNH_2 um, so bilden sich cyclische *Aminophosphane* $(RNPX)_2$ mit viergliederigem PNPN-Ring oder $P_4(NR)_6$ (R z. B. Me) mit P_4N_6-Adamantangerüst (vgl. S. 784). Setzt man $(t\text{BuNPCl})_2$ mit Magnesium in siedendem Tetrafuran um, so entsteht polycyclisches $P_4(NtBu)_4$, das sich von α-P_4S_4 durch Ersatz der S-Atome durch N*t*Bu-Gruppen ableitet.

Aminophosphorane. Beispiel: „*Phosph(V)-azan*“ $(Cl_3P{-}NMe)_2$ mit viergliederigem PNPN-Ring.

2.7 Organische Verbindungen des Phosphors[51, 79, 80, 81]

Überblick

Bisher kennt man kein unter Normalbedingungen isolierbares, nur aus Phosphor und Kohlenstoff zusammengesetztes *Phosphorcarbid* P_mC_n, doch lässt sich „*1,4-Diphospha-1,3-butadiin*“ **P≡C—C≡P** durch *Vakuumblitzthermolyse* erzeugen, indem man verdünntes $CH_3{-}CH_2{-}PCl_2$-Gas (10^{-4} mbar) kurzzeitig

---

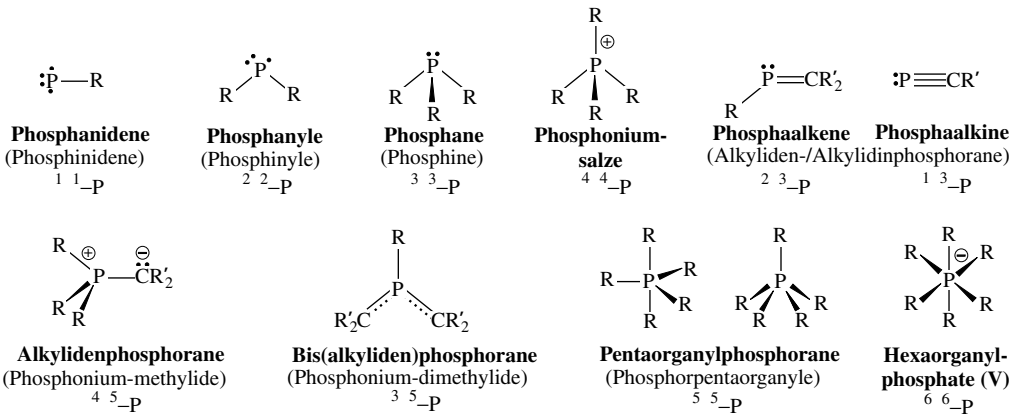
[79] **Literatur.** HOUBEN-WEYL: „*Organische Phosphorverbindungen*“ Bd. **12** (1963/64), **E1/E2** (1982); A.J. Kirby, S.G. Warren: „*The Organic Chemistry of Phosphorus*“, Elsevier, Amsterdam 1967; K.B. Dillon, F. Mathey, J.F. Nixon: „*Phosphorus: The Carbon Copy*“, Wiley, Chichester 1998; F. Mathey: „*Phosphororganische Chemie: Panorama und Perspektiven*“, Angew. Chem. **115** (2003) 1616–1643; Int. Ed. **42** (2003) 1578; R. Appel, F. Knoll. I. Ruppert: „*Phospha-alkene und Phospha-alkine, Genese und Charakteristika ihrer (p–p)$_\pi$-Mehrfachbindung*“, Angew. Chem. **93** (1981) 771–784; Int. Ed. **20** (1981) 731; R. Appel, F. Knoll: „*Double Bonds between Phosphorus and Carbon*“, Adv. Inorg. Chem. **33** (1989) 259–361; M. Regitz, P. Binger: „*Phosphaalkine – Synthesen, Reaktionen, Koordinationsverhalten*“, Angew. Chem. **100** (1988) 1541–1565; Int. Ed. **27** (1988) 1484; M. Regitz: „*Phosphaalkynes: New Building Blocks in Synthetic Chemistry*“, Chem. Rev. **90** (1990) 191–213; F. Mathey: „*Expanding the Analogy between Phosphorus-Carbon and Carbon-Carbon Double Bonds*“, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 90–96; L. Weber: „*The Chemistry of Diphosphenes and their Heavy Congeners: Synthesis, Structure, and Reactivity*“, Chem. Rev. **92** (1992) 1835–1906; L. Weber: „*Phosphaalkenes with Inverse Electron Density*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 2425–2441; „*Phosphorchemie weiter im Aufwind: cyclische Vierringsysteme mit vier π-Elektronen*“, Angew. Chem. **108** (1996) 2779–2782; Int. Ed. **35** (1996) 2618; „*Phosphorheterocyclen: von Laborkuriositäten zu Liganden in hocheffizienten Katalysatoren*“, Angew. Chem. **114** (2002) 583–592; Int. Ed. **34** (2002) 436; R. Streubel: „*Phosphaalken-Cyclooligomere: von Dimeren zu Hexameren – erste Schritte auf dem Wege zu Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen*“, Angew. Chem. **107** (1995) 478–480; Int. Ed, **34** (1995) 436; J.F. Nixon: „*Phosphaalkynes, RC≡P″: New Building Blocks in Inorganic and Metalorganic Chemistry*“, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 319–328; „*Recent developments in organometallic chemistry of phospha-alkynes RC≡P″*, Coord. Chem. Rev. **145** (1995) 201–258; G. Bertrand: „*Ylidische viergliederige Vier-π-Elektronen-λ^5-Phosphorheterocyclen: elektronische Heterocyclobutadien-Isomere*“, Angew. Chem. **110** (1998) 282–293; Int. Ed. **37** (1998) 270; C. Chuit, C. Reyé: „*Hypercoordinate P^{II}, P^{III}, and P^{IV} Phophorus Derivatives with Intramolecular Coordination by Donor Groups*“, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 1847–1857; L. Weber: „*Recent developments in the chemistry of metallophosphaalkenes*“, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 741–764; „*The Quest for Isophosphaalkynes (Isophosphacyanides) C≡P—R – Still an Elusive Class of Compounds*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 1843–1856.

[80] **Geschichtliches.** Phosphororganische Verbindungen wurden *in der lebenden Natur* erstmals 1811 durch N.-L. Vauquelin nachgewiesen (Lecithin aus Gehirnsubstanz) sowie *im Laboratorium* 1820 durch J.L. Lassaigne synthetisiert. Als einige wenige weitere Meilensteine in der Entwicklung der phosphororganischen Chemie seien genannt: die *Michaelis-Abusov-Reaktion* (A. Michaelis, 1898; A.E. Abusov, 1906: $P(OR)_3 + R'Hal \rightarrow R'PO(OR)_2 + RHal$), die *Wittig-Reaktion* (G. Wittig, 1953; Nobelpreis 1979: $R_3P{-}CR'_2 + R'_2CO \rightarrow R_3PO + R'_2C{=}CR'_2$; vgl. R.W. Hoffmann Angew. Chem. **113** (2001) 1457–1462; Int. Ed. **40** (2001) 1411); erstmalige Synthese eines isolierbaren *Phosphabenzols* ($2,4,6\text{-}PC_5H_2Ph_3$: G. Märkel 1966; PC_5H_5: A.J. Ashe III 1971), *Phosphalkene* $RP{=}Ct\text{Bu}(SiMe_3)$ mit R = Me, Ph; G. Becker, 1976; Diphosphene (Mes*P=PMes* mit Mes* = $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3C_6H_2$; M. Yoshifuji et. al., 1981), *Phosphaalkine* (tBuC≡P; G. Becker 1981; erster experimenteller Hinweis auf HC≡P: T.E. Grier 1961).

[81] **Physiologisches.** Viele phosphororganische Verbindungen wirken *toxisch und teilweise* tödlich. Sie werden demgemäß als Herbizide und Pestizide oder leider auch als Nervengase genutzt, welche zu biologischen Störungen, zur Paralyse, zum Tode führen können.

einer Temperatur von 950 °C aussetzt (u. a. Bildung von P≡CH sowie P≡C•) und das Reaktionsgas rasch auf − 200 °C abschreckt. Das hierbei gebildete dimere PC lässt sich durch Reaktanden, die gleichzeitig mit PC ausgefroren wurden, abfangen und dadurch sichtbar machen.

Anders als Phosphorcarbide kennt man eine große Anzahl *phosphororganischer Verbindungen* $\mathbf{P_nR_p}$ (R = Alkyl —CH_3 und Derivate, Alkyliden =CH_2 und Derivate, Alkylidin ≡CH und Derivate, Aryl —C_6H_5 und Derivate). Unter ihnen wurden die *Oligophosphororganyle* ($m > 1$) mit Ketten, Ringen, Käfigen aus miteinander einfach oder doppelt verknüpften P-Atomen bereits beschrieben (vgl. S. 767, 768, 769, 773). In den nachfolgend zu behandelnden *Monophosphororganylen* $\mathbf{PR_p}$ kommen dem Phosphor die Koordinationszahlen 1–6 zu, wie nachfolgendes Formelschema zum Ausdruck bringt (auch Verbindungen PR_n, in welchen einige Reste R anorganischer Natur sind, werden zu den phosphorganischen Verbindungen gezählt). Zur Klassifizierung des jeweils vorliegenden gebundenen Phosphors bezeichnet man dessen Koordinationszahl auch mit σ, die Zahl der vom Phosphor ausgehenden Bindungen (einschließlich Elektrovalenzen) mit λ (vgl. Formelschema; Phosphor bildet maximal vier kovalente Bindungen aus; siehe Iminophosphorane, S. 814). Größere Bedeutung haben insbesondere *Phosphane* und *Phosphoniumsalze* erlangt:



Organylphosphane und -phosphoniumsalze

Die organischen **Phosphane** werden in Analogie zu den organischen Aminen je nach der Zahl substituierter H-Atome in PH_3 als „*primäre*“, „*sekundäre*“ bzw. „*tertiäre Phosphane*“ R_nPH_{3-n} ($n = 1$, 2 bzw. 3) unterschieden. Ihre **Darstellung** erfolgt u. a. aus PCl_3 durch Reaktion mit RCl/Na bzw. RMgBr ($PCl_3 + 1/2/3$ RMgBr → $RPCl_2/R_2PCl/R_3P + 1/2/3$ MgBrCl), aus PH_3 durch Addition an Olefine ($PH_3 + 3H_2C{=}CHR'$ → $P(CH_2{-}CH_2R')_3$) sowie aus R_3PO durch Reduktion (z. B. $R_3PO + Si_2Cl_6$ → $PR_3 + Si_2OCl_6$). **Eigenschaften.** Die *farblosen* organischen Derivate des Phosphans sind wie PH_3 trigonal-pyramidal gebaut (z. B. selbstentzündliches „Trimethylphosphan“ Me_3P: *farblose* Flüssigkeit, Sdp. 37–39 °C, PC-Abstand 1.843 Å, CPC-Winkel 98.9°; luftstabiles „*Triphenylphosphan*“ Ph_3P: *farblose* Festsubstanz, Smp. 79–81 °C; „*Methylphosphan*“ $MePH_2$: *farbloses* Gas, Sdp. − 14 °C; „*Dimethylphosphan*“ Me_2PH: *farblose* Flüssigkeit, Sdp. 20 °C). Raumerfüllende Reste R können zu einer Planarisierung des Phosphors führen (z. B. planares $(iPr_3Si)_3P$). Die tertiären Phosphane R_3P lassen sich z. B. mit H_2O_2 zu Phosphanoxiden R_3PO *oxidieren*. Die *Brönsted-Basizität* von R_nPH_{3-n} ist von der des Grundkörpers PH_3 (pK_B ca. 27) stark verschieden (z. B. $MePH_2$: 14, Me_2PH: 10.1, Me_3P: 5.3), die *Brönsted-Acidität* sehr gering (die mit stark basischen Anionen wie R^- oder NR'^-_2 erhältlichen Anionen R_2P^- und RP^{2-} bilden mit den Gegenionen meist oligomere Strukturen aus; ein „nacktes“ Phosphanid liegt in $K(Krone)^+ArPH^-$ mit Ar = 2,6-$(CF_3)_2C_6H_3$ vor).

Organische Phosphane zeigen darüber hinaus mehr oder weniger große *Lewis-Basizität* und bilden als gute Liganden in der Regel leicht **Phosphan-Komplexe** $M(PR_3)_n$.[82] Und zwar führen Phosphane in

[82] **Literatur.** C.A. McAuliffe, W. Levason: „*Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*“, Elsevier, Amsterdam 1979; O. Stelzer: „*Transition Metal Complexes with Phosphorus Ligands*“, Topics Phosphorus Chem. **9** (1977) 1–229; R. Mason, D.W. Meek: „*Die Vielseitigkeit tertiärer Phosphane in der Koordinations- und Organometallchemie*“ Angew. Chem. **90** (1978) 195–206; Int. Ed. **17** (1978) 183; C.A. McAuliffe: „*Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth Ligands*“, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 989–1066; G. Huttner, K. Knoll: „*RP-verbrückte Carbometallcluster: Syntheses, Eigenschaften und Reaktionen*“, Angew. Chem. **99** (1987) 765–783; Int. Ed. **26** (1987) 743; F. Mathey: „*Die Entwicklung einer carbenartigen Chemie von Phosphiniden-Übergangsmetallkomplexen*“, Angew. Chem. **99** (1987) 285–296; Int. Ed. **26** (1987) 275; G. Huttner, K. Evertz: „*Phosphinidene*

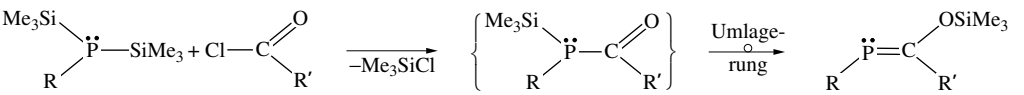
der Reihe $P(OPh)_3 < PF_3 < PH_3 < PPh_3/PMe_3 < P(OMe)_3 < PtBu_3$ zu zunehmend stärkeren *Kovalenzen* und in der Reihe $PtBu_3 < PPh_3/PMe_3 < P(OMe)_3 < PH_3 < P(OPh)_3 < PF_3$ zu zunehmend stärkeren *Elektrovalenzen* zwischen M und P, wobei ihre *Sperrigkeit* in Richtung $PH_3 < PF_3 < P(OMe)_3 < PMe_3 < P(OPh)_3 < PPh_3 < PtBu_3$ wächst. Ein Maß der Sperrigkeit eines komplexgebundenen Phosphans ist der Winkel („*Kegelwinkel*“, engl. **„cone angle“**) einer Hohlkugel, in welche das Fragment MPR_3 gerade hineinpasst (Metallatommitte = Kegelspitze). Der Kegelwinkel hängt etwas vom Metallatomradius ab und beträgt für Ni-gebundene Phosphane PR_3 (in Klammern R) 87 (H), 104 (F), 107 (OMe), 118 (Me), 145 (Ph), 160 (*i*Pr), 182(*t*Bu), 212 (Mes). Über ihre elektronischen und sterischen Effekte vermögen die Phosphane PR_3 (R = anorganischer oder organischer Rest, der gegebenenfalls weitere PR_2-Gruppen enthält) den Ablauf von Reaktionen an Metallzentren von $M(PR_3)_n$ zu steuern. Diese Eigenschaft wird in der Technik und im Laboratorium vielfach genutzt (vgl. S. 415, 1320).

Wie der Grundkörper bilden organische Phosphane „*quartäre*“ **Phosphoniumsalze** $R_4P^+X^-$ ($R_3P + RHal \rightarrow R_4P^+Hal^-$; R z. B. Me, Bu, Ph; man kennt auch $(Me_3E)_4P^+X^-$ mit E = Si, Ge, Sn), die als wertvolle *Fällungsreagenzien* für große Anionen dienen (Entsprechendes gilt für die Arsoniumsalze $R_4As^+Hal^-$ und Stiboniumsalze $R_4Sb^+Hal^-$). *Technisch* wichtig ist auch „*Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid*“ $P(CH_2OH)_4^+Cl^-$ ($PH_3 + 4CH_2{=}O + HCl \rightarrow P(CH_2OH)_4^+Cl^-$) als Bestandteil für Mittel zur feuerfesten Imprägnierung von Baumwolltextilien. Von Bedeutung sind darüber hinaus Phosphoniumsalze $R_3PCH_2R'^+Hal^-$ als Vorstufen für Alkylidenphosphorane (s. u.).

Raumerfüllende Gruppen R führen nicht nur zur Planarisierung des PR_3-Phosphors, sondern auch zu einer Stabilisierung von **Phosphanyl-Radikalen PR_2**. So bildet sich etwa gewinkeltes PR'_2 ($R' = CH(SiMe_3)_2$; ∢CPC 103.9°) beim Schmelzen oder Verdampfen des Diphosphans $R'_2P{-}PR'_2$ (PP-Abstand mit 2.31 Å länger als bei anderen Diphosphanen). **Phosphandiyl-Radikale** („*Phosphanidene*“; „*Phosphene*“) **PR** ließen sich bisher nur als Triplett-Intermediate z. B. als Folge der Thermolyse von Cyclophosphanen $(PR)_n$ erzeugen und durch geeignete Abfangreaktionen nachweisen (z. B. PMe: im Triplett-Zustand ($d_{PC} = 2.270$ Å) um ca. 140 kJ/mol energieärmer als im Singulett-Zustand ($d_{PC} = 2.249$ Å). Isolierbar sind **Phosphaniden-Komplexe** L_nMPR wie $(CpMe)_2WPMes^*$, die sich allerdings leicht in Folgeprodukte umwandeln. **Phosphenium-Kationen** R_2P^+ (gewinkelt, Singulett-Grundzustand, erhältlich aus R_2PHal und $AlHal_3$) werden mit raumerfüllenden Gruppen isolierbar (z. B. $tBu(C_5Me_5)P^+$) und stellen wie die isoelektronischen Silylene SiR_2 Komplexliganden dar.

Phosphaalkene und Phosphaalkine

Da die Bindung —P=C< hoch reaktiv ist, werden **Phosphaalkene** $RP{=}CR'_2$ nur nach Abschirmung der Doppelbindung durch raumerfüllende Gruppen R, R′ (z. B. $MesP{=}CPh_2$; Mes = 2,3,5-$Me_3C_6H_2$, Ph = C_6H_5) oder nach mesomerer Stabilisierung dieser Bindung durch elektronenliefernde Gruppen R′ (z. B. $PhP{=}CH{-}NMe_2$) isolierbar. Die Darstellung der Phosphaalkene kann in einfacher Weise durch Reaktion von $RP(SiMe_3)_2$ mit Carbonsäurederivaten wie R′COCl erfolgen (Nutzung der *Oxophilie* des Siliciums im zweiten Reaktionsschritt; erstmalige Phophaalkensyntheses auf diesem Wege[80]):

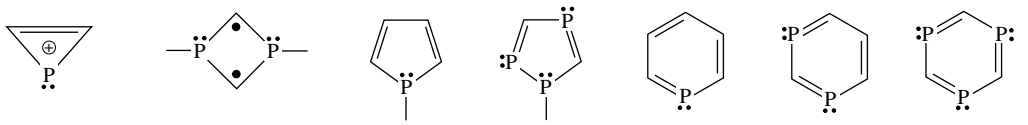


Die Bildung der Phosphaalkene durch „*Doppelbindungsverschiebung*“ gelingt auch ausgehend von Vinylphosphanen, z. B. $RHP{-}CMe{=}CH_2 \xrightarrow{\Delta} RP{=}CMe_2$. Weitere wichtige Methoden zur Phosphaalkengewinnung bestehen in der *Kondensation* von Phosphanen und Aldehyden ($RPH_2 + O{=}CHR' \rightarrow RP{=}CHR'$) sowie der basenkatalysierten *Eliminierung* von HCl aus Chlorphosphanen ($RClP{-}CHR'_2 \rightarrow RP{=}CR'_2 + HCl$). – Eigenschaften. In den Phosphaalkenen $RP{=}CR'_2$ (RPC-Gruppierung gewinkelt; P=C-Abstände typischerweise 1.6–1.7 Å; ber. für PC-Einfach-/Doppel-/Dreifachbindung 1.87/1.67/1.57 Å) ist der Phosphor normalerweise positiv, der Kohlenstoff negativ polarisiert ($P^{\delta+}{=}C^{\delta-}$); trägt der Kohlenstoff Aminoreste, so findet man eine inverse PC-Bindungspolarisation ($P^{\delta-}{=}C^{\delta+}$). Die *Addition* von HX (X = Hal, OR, NR_2) führt demgemäß im Falle „*normaler*“ („*inverser*“) Phosphaalkene zu $RXP{-}CHR'_2$ (zu $RHP{-}CXR'_2$). Die *Chalkogenierung* mit O_3, S_8, Se_8, liefert $RYP{=}CR'_2$ (Y = O, S, Se). Hinsichtlich *Cycloadditionen* verhalten sich die Doppelbindungen >C=C<, —P=C< und —P=P— ähnlich („*Schrägbeziehung*“). So entstehen [2+1]-Cycloaddukte mit Carbenen oder Schwefel (Bildung

Complexes and their Higher Homologues“, Acc. Chem. Res. **19** (1986) 406–413; H. Schmidbaur: „*Phosphor-Ylide in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Eine Bestandsaufnahme*“, Angew. Chem. **95** (1983) 980–1000; Int. Ed. **22** (1983) 907; A. Cotton, B. Hong: „*Polydentate Phosphines: Their Syntheses, Structural Aspects, and Selected Applications*“, Progr. Inorg. Chem. **40** (1992) 179–289; K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poë: „*Cone angles: Tolman's and Plato's*“, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 41–52.

von Verbindungen mit PCC- oder PCS-Dreiringen), [2+2]-Cycloaddukte als Folge der Phosphaalkenthermolyse („Kopf-Kopf-“ bzw. „Kopf-Schwanz“- Dimere mit PPCC- bzw. PCPC-Vierringen), [2+3]-Cycloaddukte mit Aziden (Bildung von PCNNN-Fünfringen), [2+4]-Cycloaddukte mit Verbindungen wie CH_2═CMe—CMe═CH_2 (Bildung von PCCCCC-Sechsringen). In **Phosphaalken-Komplexen** sind die Komplex-Fragment ML_n wie im Falle von Diphosphaalkenen (vgl. S. 774) teils „*end-on*“ an das P-Atom, teils „*side-on*“ an die PC-Doppelbindung gebunden (Gleichgewicht zwischen beiden Formen im Falle von MesP═CH_2 × $Pt(PPh_3)_2$). Wie Diphosphaalkene koordinieren Phosphaalkene ML_n-Fragmente nicht nur einmal, sondern auch zwei- oder dreimal.

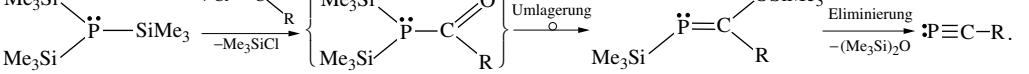
Doppelbindungen des Typs —P═C< enthalten auch **Phosphaaromaten**, d. h. ringförmige Kohlenwasserstoffe mit $(4n+2)$ π-Elektronen. Als Beispiele seien genannt: das Phosphirenylium-Kation (a) die Phosphole (c) und (d) sowie die Phosphinine (e), (f) und (g) (die durch Ecken symbolisierten C-Atome tragen in der Regel Substituenten):



Phosphirenylium-kation (a) **Phosphete** (b) **Phosphole** (c) **Triphosphole** (d) **Phosinin** (e) **Diphosphinin** (f) **Triphosphinin** (g)

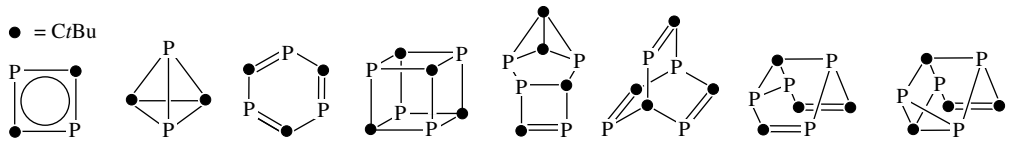
Das dreizählige P-Atom der *Phosphole* ist in Abhängigkeit von R (aber auch von α-Ringsubstituenten) mehr oder weniger pyramidal (z. B. beträgt die Winkelsumme an P in (c) für R = CN/CH_2Ph/2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$ 290/302/332°). Mit der Planarität des betreffenden P-Atoms wächst die Aromatizität des Phosphols (6π-Aromat) mit der Folge einer PC-Abstandsverkürzung. *Phospholide*, die aus dem Phosphol durch Deprotonierung des dreizähligen P-Atoms (R = H) hervorgehen, verhalten sich naturgemäß hocharomatisch und bilden mit ML_n **Phospholid-π-Komplexe** (vgl. hierzu Komplexe mit dem P_5-Ion, S. 774). Die Pyramidalisierung der beiden P-Atome der *Phosphete* (b) (*tiefrote* diamagnetische Feststoffe) verhindert eine signifikante Beteiligung der n-Elektronenpaare der P-Atome an einer 6π-Delokalisierung, sodass die Verbindung einen Singulett-Diradikalzustand einnimmt. Das unsubstituierte *Phosphinin* PC_5H_5 (e) weist wie homologes Pyridin NC_5H_5 hohe Aromatizität auf. Entsprechendes gilt für Phosphinine mit zwei und mehr P-Atomen (die Aromizität von (g) ist höher als die von Benzol). Anders als in Pyridin wirkt das freie Elektronenpaar von Phosphinin (e) nicht *Brönsted-basisch*. Die π-Elektronen der Phosphinine entwickeln aber gegenüber Metallfragmenten ML_n eine hohe *Lewis-Basizität*: Bildung von **Phosphinin-π-Komplexen** (vgl. hierzu Komplexe mit P_6, S. 752). Als *Lewis-Säure* addiert Phosphinin Organyl-Anionen an das P-Atom unter Störung der Aromatizität.

Metastabiler als die Phosphaalkene sind die **Phosphaalkine** RC≡P. Sie lassen sich demgemäß selbst mit wenig raumerfüllenden Gruppen R isolieren. Z. B. ist sogar HC≡P in Ether unterhalb −20 °C monatelang haltbar (Polymerisation bei Lösungsmittelabwesenheit zu einem *schwarzen* Feststoff); auch lassen sich Salze mit den Anionen C≡P$^-$, O—C≡P$^-$ (Homologe von Cyanid C≡N$^-$ bzw. Cyanat O—C≡N$^-$) gewinnen. Die Darstellung der Phosphaalkine kann analog der der Phosphaalkene (s. oben) durch Reaktion von $P(SiMe_3)_3$ mit Carbonsäurederivaten wie RCOCl auf dem Wege einer Kondensation, Umlagerung und Eliminierung erfolgen (erstmalige Phosphaalkinsynthese auf diesem Wege[80]):



Auch durch *doppelte Umlagerung* (z. B. RC≡C—PH_2 → RCH_2—C≡P) oder *doppelte* Eliminierung (z. B. F_3C—PH_2 → FC≡P; $(Me_3Si)_3$C—PCl_2 → Me_3Si≡P + 2Me_3SiCl) lassen sich Phosphaalkine gewinnen (beide Reaktionen basenkatalysiert). – Eigenschaften. Die *farblosen* Phosphaalkine RC≡P (R = u. a. H, Alkyl, Aryl, Hal, OR, NR_2) weisen ein lineares RCP-Gerüst mit kurzer CP-Bindung auf (typischerweise 1.5–1.6 Å; z. B. HC≡P: *farbloses* Gas, d_{CP} = 1.542 Å, Ionisierungsenergien 10.79 (π)/12.86 eV (n_p); tBuP≡C: *farblose* Flüssigkeit, Sdp. 61 °C, d_{CP} = 1.548 Å). Das n-Elektronenpaar des Phosphors zeigt nur geringe Basizität, sodass sich die *Addition* von MX gleich HX (X = Hal, OR, NR_2), R_3SnH oder RMgBr auf folgendem Wege abwickelt: RC≡P + MX → {RMC═P$^+$X$^-$} → RMC═PX; gegebenenfalls: RMC═PX + MX → RM_2C—PX_2. Die Phosphaalkine *cycloaddieren* wie die Phosphaalkene geeignete Reaktanden (z. B. Bildung von [2+1]-Cycloaddukten mit Carbenen, Silylenen, Phosphinidenen, von [2+2]-Cycloaddukten mit Phosphaalkenen, von [2+3]-Cycloaddukten mit Aziden, Diazoalkanen, Nitriloxiden, von [2+4]-Cycloaddukten mit Butadien und seinen Derivaten).

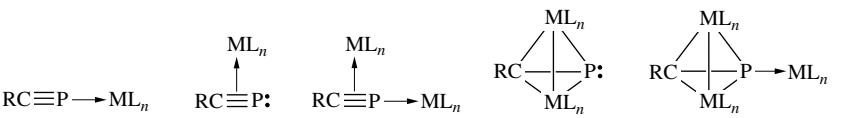
Ein hochinteressanter Aspekt der Phosphaalkinchemie ist die große Vielfalt *thermisch- oder metallinitiierter Oligomerisierungen* von RC≡P. Im Falle von *t*BuC≡P (das am besten studierte Phosphaalkin) führt etwa die Thermolyse bei 95°C zu den Tetrameren (m), (o) und (p), bei 180°C zu den Tetrameren (l) und (m). Offensichtlich erfolgt zunächst eine Dimerisierung unter Bildung von (h) sowie (i) (das Tetrahedran soll nach Berechnungen etwas stabiler sein als das Diphosphet). Das nur als Intermediat auftretende Dimere (h) lässt sich in den Koordinationssphären von Co, Ir, Rh isolieren ($CpM(C_2H_4)_2 + 2\,t\text{BuC}{\equiv}P \rightarrow CpM(\eta^4\text{-}P_2C_2t\text{Bu}_2) + 2\,C_2H_4$; es lassen sich mit anderen Komplexfragmenten auch Kopf-Kopf-Dimere stabilisieren), das Dimere (i) in der Koordinationssphäre von Zr ($Cp_2ZrCl_2 + Mg + 2\,t\text{BuC}{\equiv}P \rightarrow Cp_2Zr(\eta^2\text{-}C_2t\text{Bu}_2) + MgCl_2$; Zr überbrückt die CC-Kante des Tetraeders). Die Kombination von (h) mit (h) oder (i) könnte dann die Tetrameren (l), (m) und (p) liefern (das Tetramere (o) lagert sich thermisch in (p) um, (p) photochemisch in (o)):



Diphosphet (h) **Diphospha-tetrahedran** (i) **Tri-phosphin** (k) **Tetraphospha-cuban** (l) (m) **Tetraphospha-barrelen** (n) **Tetraphospha-semibullvalen** (o) (p)

Das Trimere (k) bildet sich aus *t*BuC≡P in Anwesenheit von $Cl_3V{=}N\,t\text{Bu}$, das Tetramere (n) in Anwesenheit von $Zr(C_8H_8)_2$. Ebenso ließen sich viele weitere mit (l)–(p) isomere Tetramere, aber auch ein Penta- und ein Hexameres von *t*BuC≡P unter geeigneten Bedingungen erzeugen.

Die Phosphaalkine RP≡C bilden **Phosphaalkin-Komplexe** mit „*end-on*" (r) oder „*side-on*" (s) gebundenen Komplexfragmenten ML_n, wobei letztere auch zweimal (t, u) oder dreimal (v) gebunden sein können.



(r) **RCP·ML$_n$** (s) **RCP·ML$_n$** (t) **RCP·2ML$_n$** (u) **RCP·2ML$_n$** (v) **RCP·3ML$_n$**

Organylphosphorane

Tetraorganylphosphonium-halogenide $[R_3P{-}CH_2R']^+X^-$ (R insbesondere Ph) bilden durch HX-Entzug mit starken Basen wie LiBu oder $NaNH_2$ **Alkylidenphosphorane** („*Phosphan*-Ylide") $R_3P{-}CHR'$ (der PC-Abstand beträgt in $Ph_3P{-}CH_2$ 1.66 Å; vgl. hierzu S. 819). Letztere spielen bei den *Wittig-Reaktionen*[80] zur Synthese von Olefinen aus Aldehyden oder Ketonen $R_2C{=}O$ z. B. gemäß $R_2C{=}O + Ph_3P{-}CHR' \rightarrow Ph_3PO + R_2C{=}CHR'$ eine Rolle. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang das *gelbe* Alkylidenphosphoran $Ph_3P{-}C{-}PPh_3$ mit nichtlinearer Diphosphaallen-Gruppierung ≥P—C̈—P≤ sowie die **Bis(alkyliden)phosphorane** („*Phosphan-Bisylide*") $R_2C{\cdots}PR{\cdots}CR'_2$, die u. a. durch Addition von Carbenen CR'_2 an Phosphaalkene $RP{=}CR'_2$ entstehen können und ein planares zentrales Atomgerüst mit verkürzten P—C-Bindungen enthalten.

Weisen Phosphonium-Verbindungen $R_4P^+X^-$ keine Gruppierungen mit α-ständigem Wasserstoff auf, so können sie mit Lithiumorganylen LiR zu **Pentaorganylphosphoranen** PR_5 abreagieren (z. B. „*Pentaphenylphosphoran*": *farblose* Kristalle vom Smp. 125°C; trigonal-bipyramidaler Bau mit $PC_{axial}/PC_{äquat.} = 1.99/1.85$ Å; Phosphoran $PPhR_2(OR)_2$ mit $R_2 = {-}Me_2CCHMeCMe_2{-}$ und $(OR)_2 = {-}OCH_2CH_2O{-}$: quadratisch-pyramidaler Bau mit axial angeordneter Ph-Gruppe). Beispiele für **Hexaorganylphosphate(V)** PR_6^- sind $PhPF_5^-$, $Ph_2PF_4^-$, $Ph_2HPF_3^-$, Tris(phenylen)phosphat $P(C_6H_4{-}C_6H_4)_3^-$ mit oktaedrisch koordiniertem Phosphor.

3 Das Arsen, Antimon und Bismut[83]

3.1 Die Elemente Arsen, Antimon, Bismut[83, 84, 85]

Nachfolgend werden zunächst *Vorkommen, Darstellung*, *Eigenschaften* und *Verwendung* von *Arsen*, *Antimon* und *Bismut*, dann *allotrope* und *ionogene Formen* dieser Elemente besprochen. Bezüglich der *Geschichte* und *Physiologie* von Arsen, Antimon und Bismut vgl. Anm.[84, 85].

3.1.1 Vorkommen

Als Nichtmetalle kommen Stickstoff und Phosphor in der Lithosphäre nur anionisch (in Form von Nitraten und Phosphaten) vor. Der vom Stickstoff zum Bismut hin zunehmende metallische Charakter äußert sich beim Arsen bereits darin, dass es nicht nur wie ein Nichtmetall anionisch (in Form von Metallarseniden), sondern wie ein Metall auch kationisch polarisiert (in Form von Arsensulfiden und -oxiden) auftritt. Das gleiche gilt für das höhere Elementhomologe, das Antimon, während das Bismut, das nur noch metallische Eigenschaften besitzt, in der Natur ausschließlich kationisch (in Form von Sulfiden und Oxiden) vorkommt.

In der Natur kommt **Arsen** gediegen nur gelegentlich vor, z. B. als *Scherbencobalt* (*Fliegenstein*) und vergesellschaftet mit Antimon als *Allemontit*. Unter den **Metallarseniden** ist das verbreitetste der *Arsenkies* (*Giftkies*, *Arsenopyrit*, *Misspickel*) Fe[AsS] (= „$FeAs_2 \cdot FeS_2$“), ein gemischtes Arsenid-Sulfid (Pyrit-Struktur). Ganz entsprechend zusammengesetzt sind *Glanzcobalt* Co[AsS] und *Arsennickelkies* (*Gersdorffit*) Ni[AsS]. Es gibt aber auch schwefelfreie Arsenide, z. B. *Arsenikalkies* (*Löllingit*) Fe[As_2], *Weißnickelkies* (*Chloanthit*) Ni[As_{2-3}], *Rotnickelkies* (*Nickelin*) Ni[As], *Rammelsbergit* Ni[As_2], *Speiscobalt* (*Smaltin*, *Skutterudit*) Co[As_{2-3}]. In der Natur vorkommende **Arsenchalkogenide** sind die „*Sulfide*“ *Realgar* (*Rauschrot*) As_4S_4 und *Auripigment* (*Rauschgelb*) As_2S_3, ferner *Arsensilberblende* (*Proustit*) Ag_3AsS_3 (= „$3Ag_2S \cdot As_2S_3$“), *Enargit* Cu_3AsS_4 (= „$3Cu_2S \cdot As_2S_5$“) und *Tennantit* (*lichtes Fahlerz*)

---

[83] **Literatur.** I. D. Smith: „*Arsenic, Antimony and Bismuth*“, Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973) 547–683; C. A. McAuliffe: „*Arsenic, Antimony and Bismuth*“, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 237–298; Gmelin: „*Arsenic*“, „*Antimony*“, „*Bismuth*“, Syst.-Nr. **17**, **18**, **19**; Ullmann (5. Aufl.): „*Arsenic and Arsenic Compounds*“, „*Antimony and Antimony Compounds*“, „*Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds*“, **A3** (1985) 113–141, 55–76, **A4** (1985) 171–189; N. C. Norman (Hrsg.): „*Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*“, Blackie Acad. and Professional, London 1998. Vgl. auch Anm. 87, 89, 92.

[84] **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Die Isolierung elementaren *Arsens* (ca. 1250) schreibt man bisweilen Albertus Magnus (1193–1280) zu. Die Erzeugung von *Antimon* wird in einem im 15. Jahrhundert erschienenen Buch „Triumphwagen des Antimons“ (Autor möglicherweise der Benediktinermönch Basilius Valentinus), die des *Bismuts* in Büchern von Georgius Agricola (1494–1555) sowie Theophrastus Bombastus Paracelsus (1493–1541) beschrieben. Tatsächlich waren letztere beide Elemente bereits in der Antike gewinnbar (elementares Bismut wurde in Deutschland erstmals um 1400 erzeugt). Die **Namen** der schon im Altertum z. B. in Form des medizinisch verwendeten gelben Auripigments As_2S_3 bzw. des kosmetisch genutzten Grauspießglanzes Sb_2S_3 bekannten Elemente Arsen und Antimon (Symbole As, Sb) leiten sich vom persischen Namen *az-zarnikh* (zar = Gold) bzw. von der griechischen Bezeichnung *arsenikon* für As_2S_3 sowie von der lateinischen Bezeichnung *antimonium* bzw. *stibonium* für Sb_2S_3 ab. Der frühere Name „Wismut“ (bis 1979) tauchte schon 1472 auf und bezog sich möglicherweise auf den ersten Ort der *Nutzung* (Ausbeutung) „in den Wiesen“ am Schneeberg (Erzgebirge). Agricola latinisierte den Namen zu „*bismutum*“, wovon sich die heutige Bezeichnung „*Bismut*“ (Symbol Bi) ableitet.

[85] **Physiologisches.** Das *essentielle Element* **Arsen** findet sich in allen organischen Geweben (z. B. menschliches Blut: ca. 0.008 Gew.-%) und wird bevorzugt in Haut und Haaren, gebunden an SH-Gruppen des Keratins abgelagert (es ist dort in Leichen bei As-Vergiftungen noch nach Jahrzehnten nachweisbar). *Biologisch* wirkt es wohl als Inhibitor für freie SH-Gruppen bestimmter Enzymsysteme und bewirkt eine Steigerung der Hämolysevorgänge, Vermehrung der Blutzellenbildung, Hemmung von Oxidationsreaktionen, Senkung des Grundumsatzes und Erhöhung des Kohlenhydratstoffwechsels („*Arsenikesser*“). *Elementares Arsen* und *schwerlösliche As-Verbindungen* (z. B. Sulfide) sind nahezu *ungiftig*, leicht *resorbierbare As(III)-Verbindungen* wie AsH_3, As_2O_3 *hoch toxisch* und *krebserregend* (TRK-Wert 0.1 mg/m^3); As(V)-Verbindungen wirken nach Reduktion zu As(III)-Verbindungen giftig. Akute *Arsen-Intoxikationen* haben blutige Brechdurchfälle, Graufärbung der Haut, Kollaps und Atemlähmung, *Arsen-Inhalationen* Schleimhautreizung („*Arsenschnupfen*“), Lungenödeme, Leber- und Nierenschädigung, *chronische Arsen-Vergiftungen* Hautkribbeln, Kopfschmerzen, polyneutritische Erscheinungen und Tumorbildung zur Folge (vgl. R. Sur, H. Hajimirajha, J. Bergerov, L. Dunemann: „Arsen Metabolismus in Menschen“, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 248–257). Die *Verbindungen* des **Antimons** wirken – ins Blut gespritzt – ähnlich giftig wie entsprechende Arsenverbindungen. Da sie aber schlechter resorbiert werden, sind akute Sb-Vergiftungen seltener als As-Vergiftungen. Zudem rufen Sb-Vergiftungen einen starken Brechreiz hervor, wodurch sie nach Einnahme rasch wieder ausgeschieden werden. *Elementares* **Bismut** gilt als *nichttoxisch*. Seine *Verbindungen haben* – wie seit alters her bekannt ist – *adstringierende, antiseptische* und *diuretische* Wirkung.

$(Cu, Fe, Zn)_3AsS_{3-4}$ (selten). Als Verwitterungsprodukt von Arsenerzen findet sich schließlich noch das „*Oxid*" As_2O_3 als *Arsenolith* und als *Claudetit*.

Das **Antimon** findet sich in der Natur in analogen Formen wie das Arsen. Das verbreitetste Erz unter den **Antimonchalkogeniden** ist der *Grauspießglanz* (*Antimonglanz*, *Antimonit*, *Stibnit*) Sb_2S_3. Andere „*Sulfide*" sind der *Tetraedrit* (*dunkles Fahlerz*, *Antimonfahlerz*) $(Cu,Zn,Fe,Ag,Hg)_3(Sb,As,Bi)S_{3-4}$, die *Antimonsilberblende* (*Pyrostilpnit*, *Feuerblende*) Ag_3SbS_3 (= „$3\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$"), der *Bournonit* $CuPbSbS_3$ (= „$Cu_2S \cdot 2\,PbS \cdot Sb_2S_3$"), der *Wolfsbergit* (*Kupferantimonglanz*, *Chalkostibit*) $CuSbS_2$ (= „$Cu_2S \cdot Sb_2S_3$"), der *Zinckenit* (*Bleiantimonglanz*) $Pb_6Sb_{14}S_4S_{27}$ (= „$6\,PbS \cdot 7\,Sb_2S_3$"), der *Jamesonit* $Pb_2Sb_2S_5$ (= „$2\,PbS \cdot Sb_2S_3$"), der *Boulangerit* $Pb_5Sb_4S_{11}$ (= „$5\,PbS \cdot 2\,Sb_2S_3$"), der *Stephanit* (*Melanglanz*, *Sprödglaserz*) Ag_5SbS_4 (= „$5\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$"), der *Polybasit* (*Mildglanzerz*) $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ (= $8\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$) und der *Silberantimonglanz* $AgSbS_2$ (= „$Ag_2S \cdot Sb_2S_3$"). Als Zersetzungsprodukt des Grauspießglanzes tritt das „*Oxid*" Sb_2O_3 als *Weißspießglanz* (*Valentinit*, *Antimonblüte*) und als *Senarmontit* auf. In Form des „*Sulfid-oxids*" Sb_2S_2O (= „$2\,Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$") kommt dieses Oxid auch als *Rotspießglanz* (*Kermesit*, *Pyrostibit*, *Antimonblende*) in der Natur vor. Unter den **Metallantimoniden** seien erwähnt: der *Breithauptit* NiSb (isomorph mit NiAs), der *Ullmannit* NiSbS (isomorph mit Pyrit FeS_2) und der *Dykrasit* (*Antimonsilber*) Ag_3Sb. Gelegentlich findet sich Antimon auch *gediegen* als **Element**, meist in isomorpher Mischung mit Arsen (*Allemontit*).

Das **Bismut** kommt in der Natur nicht in größeren Mengen vor. Es wird hauptsächlich in Südamerika (Mexiko, Peru, Bolivien) und Spanien gefunden, und zwar sowohl *gediegen* als **Element** wie auch *kationisch* in **Chalkogeniden**, so im „*Sulfid*" Bi_2S_3 (*Bismutglanz*, *Bismutin*), „*Selenid*" Bi_2Se_3 (*Selenbismutglanz*) und „*Oxid*" Bi_2O_3 (*Bismutocker*, *Bismit*) vor. Wie Arsen und Antimon kommt es weiterhin gelegentlich in Form von „*Doppelsulfiden*" vor, z. B. als *Galenobismutit* $PbBi_2S_4$ (= „$PbS \cdot Bi_2S_3$"), *Lillianit* $Pb_3Bi_2S_6$ (= „$3\,PbS \cdot Bi_2S_3$"), *Silberbismutglanz* (*Argentobismutit*, *Schapbachit*) $AgBiS_2$ (= „$Ag_2S \cdot Bi_2S_3$"), *Kupferbismutglanz* (*Emplektit*) $CuBiS_2$ (= „$Cu_2S \cdot Bi_2S_3$") und *Kupferbismutblende* (*Wittichenit*) $Cu_6Bi_2S_6$ (= „$3\,Cu_2S \cdot Bi_2S_3$"). Bekannt ist auch noch ein gemischtes „*Tellurid-Sulfid*" in Form von *Tellurbismut* (*Tetradymit*) Bi_2Te_2S (= „$2\,Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$") und ein **Silicat** in Form von *Eulytin* $Bi_4(SiO_4)_3$. Ein *anionisches* Vorkommen in Form von Bismutiden analog den Arseniden und Antimoniden beobachtet man beim Bismut nicht.

Isotope (vgl. Anhang III). *Natürlich vorkommendes* Arsen besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{75}_{33}As$ (für *NMR-Untersuchungen*). Unter den *künstlich gewonnenen* Isotopen werden $^{73}_{33}As$ (K-Einfang; $\tau_{1/2}$ = 80.3 Tage), $^{74}_{33}As$ (β^--, β^+-Strahler; $\tau_{1/2}$ = 17.9 Tage) und $^{76}_{33}As$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 26.5 Stunden) für Tracer-Experiments genutzt. *Natürlich vorkommendes* Antimon besteht zu 57.3 % aus dem Isotop $^{121}_{51}Sb$ und zu 42.7 % aus dem Isotop $^{123}_{51}Sb$ (für *NMR-Studien*). Als wichtige *künstlich gewonnene* Isotope seien $^{122}_{51}Sb$ (β^--, β^+-Strahler; $\tau_{1/2}$ = 2.80 Tage), $^{124}_{51}Sb$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 60.4 Tage) und $^{125}_{51}Sb$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 2.71 Jahre) genannt; sie werden für *Verbindungsmarkierungen* genutzt. *Natürlich vorkommendes* Bismut besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{209}_{83}Bi$ (für *NMR-Untersuchungen*). Es stellte bisher das schwerste der *stabilen* Elementnuklide dar; tatsächlich zerfällt es mit $\tau_{1/2} = 19 \times 10^{18}$ Jahre, also extrem langsam, sodass also die natürlichen Pb-Isotope die schwersten stabilen Elementnuklide darstellen. Die *künstlich dargestellten* Isotope $^{206}_{83}Bi$ (K-Einfang; $\tau_{1/2}$ = 6.3 Tage) und $^{210}_{83}Bi$ (β^--, α-Strahler; $\tau_{1/2}$ = 5.01 Tage) werden für *Tracerexperimente* genutzt.

3.1.2 Darstellung

Die *technische Darstellung* des **Arsens** erfolgt durch Erhitzen von Arsenkies oder Arsenikalkies auf 650–700 °C unter Luftabschluss in liegenden Tonröhren, wobei Arsen absublimiert und in kalten Vorlagen verdichtet wird:

$$FeAsS \rightarrow FeS + As; \qquad FeAs_2 \rightarrow FeAs + As.$$

Die Befreiung des so erhaltenen Arsens von As_2O_3- sowie As_2S_3-Verunreinigungen erfolgt durch Sublimation. Eine weitere wichtige Quelle für Arsen stellt As_2O_3 dar (Nebenprodukt der Arsengewinnung aus FeAsS sowie der Blei- und Kupfergewinnung; Röstprodukt von As_2S_3), das mit Aktivkohle bei 700–800 °C zu elementarem Arsen reduziert wird: $2\,As_2O_3 + 3\,C \rightarrow 4\,As + 3\,CO_2$.

Zur Gewinnung hochreinen Arsens für die Halbleitertechnik (vgl. S. 1421) wird es aus Lösungen in flüssigem Blei sublimiert (Pb hält den Schwefel in Form von PbS zurück) bzw. aus geschmolzenem Arsen bei hohen Temperaturen auskristallisiert bzw. in Arsan AsH_3 umgewandelt, welches nach dessen Reinigung bei 600 °C in Arsen und Wasserstoff zersetzt wird.

Metallisches **Antimon** wird *technisch* nach mehreren Verfahren aus Sb_2S_3 *gewonnen*. Sulfiderze mit 40–60 % Sb-Gehalt verschmilzt man mit *Eisen* in Tiegeln oder Flammöfen bei 550–600 °C („*Niederschlagsarbeit*“), wobei sich der Schwefel mit dem Eisen verbindet:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe \rightarrow 2\,Sb + 3\,FeS\,.$$

Sulfide mit geringerem Sb-Gehalt werden *geröstet*, wobei Sb_2S_3 unter Abdestillation von leicht flüchtigem As_2O_3 in das beständige, nichtflüchtige *Tetraoxid* Sb_2O_4 übergeht, das dann in Flammöfen durch Glühen mit *Koks* oder *Holzkohle* in Gegenwart von Alkalicarbonat oder -sulfat als *Flussmittel* zu Metall reduziert wird („*Röstreduktionsarbeit*“):

$$Sb_2S_3 + 5\,O_2 \rightarrow Sb_2O_4 + 3\,SO_2; \quad Sb_2O_4 + 4\,C \rightarrow 2\,Sb + 4\,CO.$$

Erfolgt das Abrösten bei *begrenzter Luftzufuhr*, so entsteht statt des Tetraoxids das in der Hitze flüchtige *Trioxid* Sb_2O_3, das in Kondensationseinrichtungen niedergeschlagen wird.

Das so erhaltene *Rohantimon* enthält meist noch Schwefel, Arsen, Kupfer, Blei und Eisen. Um diese Beimengungen zu entfernen, schmilzt man es mit Soda und Natriumnitrat, wobei die Verunreinigungen oxidiert werden und sich in der Schlacke ansammeln.

Grauspießglanzerze, welche größere Mengen an mineralischen Beiprodukten („*Gangart*“) enthalten, werden vor der Verarbeitung auf Antimon so weit erhitzt, dass das verhältnismäßig leicht schmelzende Antimonsulfid (Smp. 547 °C) auf schräger Unterlage ausfließt („*Seigerarbeit*“). Das so „*ausgeseigerte*“ Antimonsulfid (92–98 % Sb_2S_3) wird seit altersher „*antimonium crudum*“ genannt.

Zur *technischen Darstellung* des **Bismuts** kann man von den oxidischen oder von den sulfidischen Erzen ausgehen. Die oxidischen Erze werden in Tiegeln oder Flammöfen mit Kohle zu Bismut reduziert (Reduktionsarbeit):

$$2\,Bi_2O_3 + 3\,C \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,Bi.$$

Die sulfidischen Erze werden wie beim Antimon nach dem Niederschlagsverfahren ($Bi_2S_3 + 3\,Fe \rightarrow 2\,Bi + 3\,FeS$) oder dem Röstreduktionsverfahren ($Bi_2S_3 + 4\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Bi_2O_3 + 3\,SO_2$; $2\,Bi_2O_3 + 3\,C \rightarrow 4\,Bi + 3\,CO_2$) verarbeitet. Das so erhaltene Rohbismut wird von Beimengungen wie Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Schwefel durch oxidierendes Schmelzen befreit; Kupfer lässt sich durch Schmelzen mit Natriumsulfid (Überführung in Kupfersulfid), Silber bzw. Gold durch Extraktion des geschmolzenen Bismuts mit Zinn beseitigen (vgl. S. 1454).

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Festes Arsen, Antimon, Bismut (vgl. Tafel III) existieren wie Phosphor in mehreren kristallinen allotropen Modifikationen sowie in amorphen Formen (vgl. Fig. 185). Die *beständigsten Modifikationen* sind hierbei die hexagonal-rhomboedrisch kristallisierten (**„graues“** oder **„metallisches Arsen**, **Antimon**, **Bismut“**; Dichten 5.72, 6.69, 9.80 g/cm^3). Die *ungiftigen*[85] Kristalle (Smp./Sdp. für As: 817 °C (27.5bar)/616 °C (Sblp.); für Sb: 631/1635 °C; für Bi 271.3/1580 °C; in Schmelze und Gas liegen As_4, Sb_4 bzw. Bi_4 vor, vgl. Fig. 185) sind *glänzend-stahlgrau* (As), *-silberweiß* (Sb), *-rötlichsilberweiß* (Bi) und *leiten den Strom* als Halbmetalle (As, Sb) bzw. als Metall (Bi; elektrische Leitfähigkeit $9.36 \times 10^3\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Auffallend ist die große *Sprödigkeit* der Kristalle: sie lassen sich in einer Reibschale leicht pulverisieren, weshalb man sie auch als „*Sprödmetalle*“ bezeichnet.

Die Strukturen von grauem As, Sb und Bi gleichen einander, sie zeigen eine gewisse Verwandtschaft zur Struktur des schwarzen Phosphors (S. 747) und sind identisch mit der des rhomboedrischen Hochdruck-Phophors (S. 747). Und zwar liegen parallel übereinander angeordnete Atomdoppelschichten vor, die durch miteinander kondensierte sesselförmige sechsgliedrige Ringe gebildet werden (vgl. Fig. 186a). Die Packung der Doppelschichten ist außerordentlich dicht, sodass die drei nächstbenachbarten Atome einer darüber (bzw. darunter) liegenden Doppelschicht von einem gegeben As-, Sb- bzw. Bi-Atom nicht sehr wesentlich weiter entfernt sind als die drei nächstbenachbarten Atome innerhalb der gleichen Doppelschicht (vgl. Fig. 186a). Es müssen aber zwischen den Doppelschichten noch Kräfte wirksam sein, die zugleich für die hohe Lichtreflexion (den Glanz) und das elektrische Leitvermögen verantwortlich

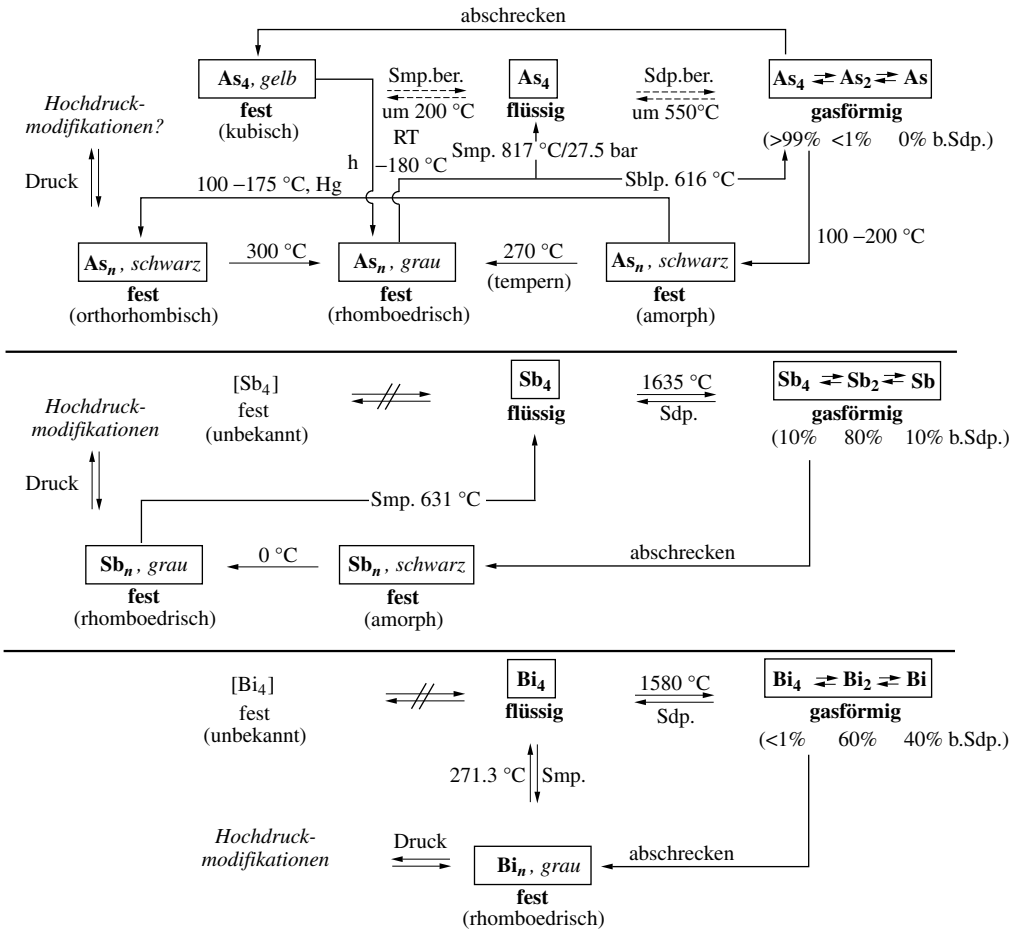
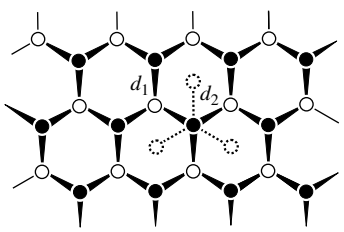
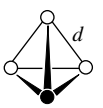


Fig. 185 Formen des Arsens (oben), Antimons (Mitte) und Bismuts (unten) in der kondensierten, flüssigen und gasförmigen Phase.



(a) $\mathbf{E}_n$

$\mathbf{E}_n$	d_1[Å]	d_2[Å]
N	–	–
P	2.231	3.324
As	2.517	3.120
Sb	2.908	3.355
Bi	3.072	3.529



(b) $\mathbf{E}_4$

	d[Å]
N	1.447(ber.)
P	2.210
As	2.435
Sb	2.871(ber.)
Bi	2.983(ber.)

●/○ Atome ober-/unterhalb Papierebene
◌ Atome der nächsten Schicht

Fig. 186 Strukturen (a) des arsenanalogen Hochdruckphosphors (S. 747) sowie des grauen Arsens, Antimons, Bismuts, (b) der tetraedrischen Pentelformen.

zu machen sind. In der verzerrt-oktaedrischen Anordnung von 6 As-Atomen um ein As-Atom (vgl. Fig. 186a) dokumentiert sich der beim rhomboedrischen Hochdruck-Phosphor begonnene und beim Antimon sowie Bismut fortgesetzte *Übergang* zu einer *einfach-kubischen Metallstruktur*, in welcher jedes Metallatom *oktaedrisch in gleichem Abstand* von sechs weiteren Metallatomen umgeben ist. Demgemäß verringert sich das Verhältnis $d_2 : d_1$ des kürzesten Element-Element-Abstands zwischen den Schichten (d_2) und innerhalb der Schichten (d_1) bzw. der Element-Element-Element-Winkel innerhalb der Schichten

in P_n, As_n, Sb_n, und Bi_n von 1.49 über 1.24 und 1.153 nach 1.149 bzw. von 105 über 96.7 und 96.6 nach 95.5° (vgl. hierzu Hochdruckmodifikationen, unten).

Schreckt man *Arsendampf* ab, z. B. durch Kühlung mit flüssiger Luft, so erhält man das **„gelbe Arsen“** als metastabile, nicht metallische, den elektrischen Strom nicht leitende Modifikation, welche sich in CS_2 leicht auflöst und aus dieser Lösung beim Abkühlen in durchsichtigen, stark lichtbrechenden, wachsweichen, kubischen Kristallen ausfällt (Dichte = 1.97 g/cm³). Das Molekül As_4 bildet wie das Molekül P_4 ein *Tetraeder* aus vier Atomen (vgl. Fig. 186b). Es ist instabiler als P_4 und geht schon bei Raumtemperaturen langsam in graues Arsen über (vgl. Fig. 186). Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird stark durch *Licht* beeinflusst. Lässt man z. B. im Dunkeln eine CS_2-Lösung von As_4 auf weißem Filterpapier verdunsten, so zeigt die verbleibende Festsubstanz nur für wenige Augenblicke eine *gelbe* Farbe, um sich dann sehr schnell *braun* und schließlich *grau* zu färben. Die Umwandlung unter dem Einfluss von Licht geht selbst bei −180 °C noch schnell vor sich. Eine dem *weißen Phosphor* und *gelben Arsen* entsprechende, aus Sb_4- bzw. Bi_4-Molekülen bestehende *feste Modifikation* gibt es nicht. Die in der flüssigen und Gasphase existierenden Sb_4- und Bi_4-Moleküle sind so instabil, dass selbst beim Abschrecken mit flüssiger Luft gleich eine Umwandlung in eine polymere amorphe Sb-Phase bzw. in graues Bi erfolgt (vgl. hierzu S. 828).

Kondensiert man Arsendampf auf Flächen, die 100–200 °C warm sind, oder Antimondampf auf gekühlte Flächen, so erhält man *schwarz*-glänzende amorphe Elementformen (**„amorphes schwarzes Arsen“** bzw. **„Antimon“**), die glashart und spröde sind (Dichte = 4.7–5.1 g/cm³ (As)) und möglicherweise dem roten Phosphor (S. 749) entsprechen. Sie leiten den elektrischen Strom nicht und wandeln sich oberhalb von 270 °C (As) bzw. 0 °C (Sb) in graues Arsen bzw. Antimon um. Erhitzt man das amorphe schwarze Arsen zusammen mit metallischem Quecksilber auf 100–175 °C, so entsteht eine metastabile, kristalline Arsenmodifikation (**„orthorhombisches schwarzes Arsen“**; „*ε-Arsen*“, Mineral „*Arsenolamprit*“), die die gleiche Kristallstruktur wie schwarzes Phosphor (S. 747) aufweist und mit diesem leicht Mischkristalle bildet. Eine entsprechende Sb-Modifikation ist unbekannt.

Setzt man Antimon bzw. Bismut unter *Druck*, so entstehen **Hochdruck-Modifikationen**. Und zwar bildet sich aus Sb_{grau} bei 85000 bar eine Form mit primitiv-kubischer Struktur, bei der jedes Sb-Atom regulär-oktaedrisch von sechs anderen Sb-Atomen im Abstand von 2.96 Å umgeben ist (vgl. α-Po, S. 619), und bei 100000 bar eine Form mit *hexagonal-dichtetester* Atompackung. Graues Bismut geht andererseits bei 9000 bar in eine Modifikation mit *kubisch-raumzentrierter* Anordnung der Bi-Atome über (BiBi-Abstände 3.291 Å). Hochdruckmodifikationen des Arsens sind bisher unbekannt.

Arsen, Antimon und Bismut bilden neben den erwähnten kristallinen und amorphen Formen wie Phosphor zudem „*Mischpolymerisate*“[86].

Flüssiges und gasförmiges Arsen, Antimon, Bismut. Ähnlich wie Phosphor *schmilzt* auch *Arsen* nur unter Druck ($P_{violett}$: 620 °C/43 bar; As_{grau}: 817°/36 bar), während beide Elemente bei 1 atm *sublimieren* ($P_{violett}$: 620 °C; As_{grau}: 616 °C); andererseits bilden Sb_{grau} und Bi_{grau} bei Normaldruck und 631 bzw. 271.3 °C eine *Schmelze*, die bei 1635 bzw. 1580 °C *verdampft* (vgl. Fig. 185). Der Schmelzvorgang ist bei Sb und Bi – ähnlich wie im Falle von Si, Ge, Ga (s. dort) – mit einer Volumenvergrößerung verbunden, sodass etwa mit Bi gefüllte Glaskugeln beim Schmelzen von Bi zersprengt werden. Die As-, Sb- und Bi-Schmelzen enthalten wohl hauptsächlich Moleküle As_4, Sb_4 und Bi_4, welche mit steigender Temperatur – und zwar in Richtung $As_4 \rightarrow Sb_4 \rightarrow Bi_4$ zunehmend leichter – in **Diarsen As_2** (As-As-Abstand = 2.10 Å), **Diantimon Sb_2** bzw. **Dibismut Bi_2** und schließlich in As-, Sb-, und Bi-Atome übergehen (*zitronengelber* As_4-Dampf spaltet ab 800 °C in As_2; vollständige Spaltung in As_2 und beginnende Spaltung in As ab 1700 °C; bezüglich der Zusammensetzung von As-, Sb- und Bi-Dampf beim Sdp. vgl. Fig. 185).

3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Bei gewöhnlichen Temperaturen verändert sich kristallines Arsen, Antimon bzw. Bismut an der *Luft* nicht. Beim Erhitzen verbrennt *Arsen* mit *bläulicher* Flamme unter Verbreitung eines

[86] **Mischpolymerisate.** Arsen. In dem bei der Reduktion von As-Verbindungen in wässeriger Lösung entstehenden **„braunen Arsen“** sind ein Teil der Valenzen des Arsens durch OH-Gruppen abgesättigt. – Antimon. So genanntes **„explosives Antimon“** entsteht bei der Elektrolyse von $SbCl_3$, $SbBr_3$ oder SbI_3 in salzsaurer Lösung bei tiefen Temperaturen. Es ist glasartig, amorph und geht beim Ritzen, Pulvern oder schnellen Erhitzen auf 200 °C unter Aufglühen und Versprühen explosionsartig in graues Antimon über. Das behandelte Antimon ist wie graues Sb aufgebaut, doch ist der Schichtabstand etwas größer, die Schichtübereinanderlagerung etwas anders, die Schichtausdehnung begrenzt, die Schichtrandvalenzen mit Halogen (bis zu 20 Atom-%) abgesättigt. Bei der Umwandlung zur kristallinen Phase verdampft die Hauptmenge des Halogens als $SbHal_3$.

knoblauchartigen Geruchs zu einem weißen Rauch von As_2O_3 und As_2O_5, *Antimon* mit *bläulich-weißer* Flamme zu Sb_2O_3 und höheren Oxiden sowie *Bismut* mit *bläulicher* Flamme zu *gelbem* Bi_2O_3 (oberhalb 300 °C ist die Oxidation von As mit Phosphoreszenz verbunden). In gleicher Weise vereinigen sich die Elemente mit *Fluor* bzw. *Chlor* schon ohne vorherige Erwärmung unter Feuererscheinung (Bildung von AsF_5, $AsCl_3$, SbF_5, $SbCl_5$, BiF_3, $BiCl_3$). Ebenso reagieren sie mit den übrigen *Halogenen* und *Chalkogenen*; dagegen vereinigen sie sich nicht unmittelbar mit Stickstoff oder Phosphor. In *nichtoxidierenden Säuren* wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure *lösen* sich die Elemente As, Sb und Bi entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe *nicht*:

$As + 3H_2O$	$\leftrightarrows H_3AsO_3 + 3H^+ + 3\ominus$	$\varepsilon_0 = +0.248\,V$	$As + 4H_2O$	$\leftrightarrows H_3AsO_4 + 5H^+ + 5\ominus$	$\varepsilon_0 = +0.373\,V$
$2Sb + 3H_2O$	$\leftrightarrows Sb_2O_3 + 6H^+ + 6\ominus$	$= +0.152\,V$	$2Sb + 5H_2O$	$\leftrightarrows Sb_2O_5 + 10H^+ + 10\ominus$	$= +0.360\,V$
$Bi + H_2O$	$\leftrightarrows BiO^+ + 2H^+ + 3\ominus$	$= +0.320\,V$	$2Bi + 5H_2O$	$\leftrightarrows Bi_2O_5 + 10H^+ + 10\ominus$	$= +1\quad V$

In *oxidierenden Säuren* (HNO_3, H_2SO_4 usw.) *lösen* sich As und Sb – je nach der Säurekonzentration – unter Bildung von Arseniger – bzw. Antimoniger Säure oder Arsen- bzw. Antimonsäure, Bi unter Bildung von Bismut(III)-Salzen BiX_3 (X = Säureäquivalent). In Alkalihydroxid-Schmelzen bilden sich Arsenit, Antimonit bzw. Bismutit.

Ähnlich wie Phosphor entwickeln auch Arsen, Antimon und Bismut in der *diatomaren Form* E_2 hinsichtlich bestimmter Lewis-saurer Komplex-Fragmente ML_n (L = geeigneter Ligand) Lewis-basische Eigenschaften und bilden **Komplexe**[51, 83] mit *zwei-* oder *dreifach side-on* verknüpftem ML_n (z. B. $\{(Ph_3P)_2Pd\}_2\mathbf{As_2}$, $\{(CO)_5W\}_3\mathbf{E_2}$ mit E = As, Sb, Bi, $\{(CO)_3Co\}_2\mathbf{As_2}$, $\{(C_5H_5)(CO)_2Mo\}_2\mathbf{Sb_2}$). Als Beispiele für Komplexe mit *monoatomarem* Pentel E seien $N_4W{\equiv}\mathbf{As}$ und $N_4W{\equiv}\mathbf{Sb}$ mit $N_4 = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$ genannt (vgl. S. 752). Auch kennt man *Sandwich-Komplexe* mit cyclo-As_n- und -Sb_n-Liganden (z. B. $(CO)_3Co\mathbf{As_3}$, $(C_5H_5)(CO)_2Mo\mathbf{Sb_3}$, $(CO)_2Nb\mathbf{As_4}$, $(C_5Me_5)Fe\mathbf{As_5}$, $\{(C_5H_5)Mo\}_2\mathbf{As_5}$, $\{(C_5Me_5)Mo\}_2\mathbf{As_6}$; vgl. S. 752). Erwähnt seien schließlich Komplexe mit As_6 in Dewar-Benzolform (z. B. $\{(C_5Me_5)Co\}_2\mathbf{As_6}$), mit As_7 in der Nor bornadienform (z. B. $(CO)_3Cr\mathbf{As_7^{3-}}$) sowie mit As_8 in der Cyclooctatetraenform (z. B. $\{C_5H_3tBu_2Nb\}_2\mathbf{As_8}$). Die Verbindungen lassen sich auch als Komplexe mit Anionen As^{3-}, As_2^{2-}, As_3^{3-}, As_5^-, As_6^{4-}, As_7^-, As_8^{8-} usw. beschreiben.

3.1.5 Verwendung, Legierungen

Verwendung. Arsen (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) nutzt man als *Legierungsbestandteil* (z. B. in Bi-Legierungen für Flintenschrot, Letternmetall, Bleiakkumulatoren; in CuSn-Legierungen für Spiegel) und zur Herstellung von GaAs- bzw. InAs-*Halbleitern* (für Leucht- und Tunneldioden, Laserfenster, IR-Strahler, Halleffekt-Geräten). *Arsenverbindungen* (insbesondere As_2O_3) dienen als Unkraut-, Schädlingsbekämpfungs- sowie Holzkonservierungsmittel (siehe bei As_2O_3, H_3AsO_4). Arsenpräparate in der Medizin haben heute nur noch untergeordnete Bedeutung (vgl. organische As-Verb.). – **Antimon** (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) wird hauptsächlich für *Legierungen* verwendet, da es die Eigenschaft besitzt, weiche Metalle wie Zinn oder Blei bedeutend zu *härten*. Einige wichtige Blei-Antimon-Legierungen (Hartblei, Letternmetall, Lagermetalle, Platten für Pb-Akkus) und Zinn-Antimon-Legierungen (Britanniametall, Lagermetalle) werden beim Blei (S. 1006) und Zinn (S. 1006) behandelt. Sb wird darüber hinaus wie As zur Herstellung von *Halbleitern* verwendet (AlSb, GaSb, InSb für IR- und Halleffekt-Geräte sowie Dioden). – **Bismut** (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) wird zur Herstellung *leichtschmelzender Legierungen* sowie gelegentlich als Zusatz zu Britanniametall (s. dort) und zu Lagermetallen (s. dort), gebundenes Bismut in pharmazeutischen Präparaten mit adstringierender, antiseptischer und diuretischer Wirkung verwendet. Von den leichtschmelzenden Legierungen seien hier erwähnt: das „*Rose'sche Metall*" (2 Gewichtsteile Bi, 1 Teil Pb, 1 Teil Sn) vom Schmelzpunkt 94 °C, das „*Wood'sche Metall*" (4 Teile Bi, 2 Teile Pb, 1 Teil Sn, 1 Teil Cd) vom Schmelzpunkt 70 °C und die „*Lipowitz-Legierung*" (15 Teile Bi, 8 Teile Pb, 4 Teile Sn, 3 Teile Cd) vom Schmelzpunkt 60 °C („*Eutektikum*", S. 1404). Alle diese Legierungen schmelzen schon in *heißem Wasser* und können z. B. für elektrische Sicherungen und Sicherheitsverschlüsse verwandt werden. Zur Anfertigung von Abgüssen (Münzen, Klischieren von Holzschnitten usw.) verwendet man zweckmäßig die bei 130 °C schmelzende Legierung aus 1 Teil Bi, 1 Teil Pb und 1 Teil Sn, die infolge ihrer Ausdehnung beim Erstarren auch die feinsten Konturen der Vorlage scharf wiedergibt. Weiterhin dient Bi als Wärmeübertragungsmittel in der Kerntechnik, als Katalysator in der Kunstfaserproduktion sowie im Bereich der Photo- und Thermoelektrizität.

3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Arsen, Antimon, Bismut. Pentelide[83,87]

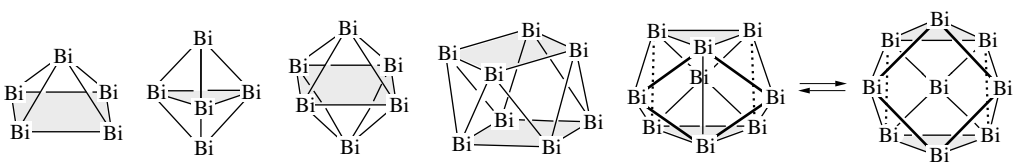
Allotrope

Alle isolierten Formen elementaren *Arsens* (gelbe, graue, schwarze kristalline Modifikationen, schwarze amorphe Form), *Antimons* (graue kristalline, schwarze amorphe Form; kubisch-primitive sowie hexagonal-dichtetste Hochdruckform) und *Bismuts* (graue kristalline Form; kubisch-innenzentrierte Hochdruckform) wurden bereits in Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Elemente abgehandelt. Weitere Modifikationen wie Sb_4, Bi_4 mit tetraedisch-molekularem oder wie E_n mit röhrenförmig-polymerem Bau (vgl. Phosphor) sollten sich unter besonderen Bedingungen (z. B. als Gäste in geeigneten Wirtssubstanzen) isolieren lassen. Tatsächlich konnten durch Aufdampfen von Sb_4 aus der Gasphase (330 °C, 4×10^{-11} mbar) auf gekühlte Oberflächen von MoS_2 bzw. $AuSb_2$ übereinanderliegende Schichten aus nebeneinander angeordneten Sb_4-Molekülen (**Tetrantimon**, Bau analog P_4, As_4) erhalten werden. Bei Vorliegen nur weniger Schichten (bis zu drei) bleibt die neue „Modifikation“ des Antimons selbst bei Raumtemperatur metastabil. Anderenfalls wandelt sie sich rasch in polymeres Antimon um. Fig. 186b auf S. 825 gibt zu Vergleichszwecken gefundene und berechnete Element-Element-Abstände in N_4, P_4, As_4, Sb_4 und Bi_4 wieder.

Kationen

Darstellung. Wie von *Phosphor* sind auch von *Arsen* bisher keine Verbindungen mit *kationischem* As bekannt (von *Stickstoff* existieren Salze $N_5^+X^-$ mit X^- z. B. $Sb_2F_{11}^-$, S. 657). Der im Vergleich zu P und As verstärkte metallische Charakter des *Antimons* und insbesondere des *Bismuts* dokumentiert sich darin, dass es im Falle von Sb erste Hinweise auf die Existenz von Sb_5^{3-} sowie $[Sb^-]_x$ gibt, des weiteren mit $Sb_8(GaCl_4)_2$ ein Salz mit dem Antimon-Kation Sb_8^{2+} synthetisiert wurde (aus $SbCl_3$ und $GaCl_3/Ga^+GaCl_4^-$ in Benzol) und im Falle von Bi eine Reihe von Verbindungen mit niedrigwertigen *Bismut-Kationen* Bi_n^{m+}, nämlich Bi^+, Bi_5^+, Bi_5^{3+}, Bi_6^{2+}, Bi_8^{2+} und Bi_9^{5+}, erhalten werden konnten (z. B. $[Bi_5^{3+}][AlCl_4^-]_3$; $[Bi_5^+]$ und $[Bi_6^{2+}]$ im Subbromid $Bi_{34}Ir_3Br_{37}$, $[Bi_8^{2+}][AlCl_4^-]$, $[Bi^+][Bi_9^{5+}][HfCl_6^{2-}]_3$; bezüglich der auf relativistische Effekte zurückgehenden Bildungstendenz des **Bismut-Monokations Bi^+** vgl. S. 340). Die Salze entstehen durch Reduktion von Bismuttrihalogeniden mit Bismut bei höheren Temperaturen (um 250 °C) in Anwesenheit von Lewis-Säuren wie AlX_3, BiX_3, ZrX_4, HfX_4 usw. als Halogenidionen-Akzeptoren.

Strukturen. Das **Pentabismut-Monokation Bi_5^+** (a) bildet eine quadratische Pyramide, das *rotbraune* **Pentabismut-Trikation Bi_5^{3+}** (b) eine trigonale Bipyramide, das **Hexabismut-Dikation Bi_6^{2+}** (c) ein Oktaeder, das *schwarze* **Octabismut-Dikation Bi_8^{2+}** (d) wie auch das *schwarzrote* **Octaantimon-Dikation Sb_8^{2+}** (Sb anstelle Bi in (d)) ein quadratisches Antiprisma und das *schwarze* **Nonabismut-Pentakation Bi_9^{5+}** (e) ein dreifach-überkapptes trigonales Prisma (bezüglich der aus den „*Wade-Clusterregeln*“ folgende Strukturen, vgl. Anm.[31] auf S. 926). Das Clusterkation Bi_9^{5+} ist fluktuierend: Unter *Einebnung* und *Quadratisierung* der fett ausgeführten Bi_4-Untereinheit in (e) geht das dreifach-überkappte trigonale Bi_6-Prisma in ein einfach-überkapptes quadratisches Bi_8-Antiprisma (f) über, welches sich seinerseits auf verschiedenen Wegen in (e) zurückverwandeln kann. Die mit Bi_9^{5+} isoelektronischen Anionen E_9^{4-} (E = Si, Ge, Sn, Pb; jeweils 40 Außenelektronen) besitzen die Struktur (f). In diesem Zusammenhang seien auch die metallzentrierten („*endohedralen*“) Käfige $Pd@Bi_{10}^{4+}$ (pentagonal-antiprismatische Anordnung der Bi-Atome) sowie $Rh@Bi_7Br_8$ (pentagonal-bipyramidale Anordnung der Bi-Atome mit „*exohedral*“ gebundenen Br-Atomen) und das Kation $[Bi_4Te_4]^{4+}$ (abwechselnd Bi und Te in Würfelecken) erwähnt.



[87] **Literatur.** D. Corbett: „*Polyatomic Zintl Anions of the Post-Transition Elements*“, Chem. Rev. **85** (1985) 383–397; „*Homopolyatomic Ions of the Post-Transition Elements-Synthesis, Structures and Bonding*“, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 140–149; „*Diverse Naked Clusters of the Heavy Main-Group Elements. Electronic Regularities and Analogies*“, Structure and Bonding **87** (1997) 157–193; R. Gillespie, J. Passmore: „*Hompolyatomic Cations of the Elements*“, Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 49–87.

Anionen. Arsenide, Antimonide, Bismutide

In Anwesenheit geeigneter Kationen (Alkalimetall-, Erdalkalimetallkationen, gegebenenfalls donorstabilisiert z. B. mit Ammoniak NH_3, Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$, Cryptanden (vgl. S. 1321)) ließen sich bisher folgende Anionen des *Arsens*, *Antimons* und *Bismuts* (s. unten) gewinnen bzw. nachweisen (bezüglich der nachgewiesenen Anionen des *Stickstoffs* und *Phosphors* vgl. S. 856 und 755):

Isolierte Pentelide: $\mathbf{E^{3-}}$ in $M^{I}_{3}E$, $M^{II}_{3}E_2$

Acyclische Pentelide: $\mathbf{E_2^{4-}}$ in CaAs, $Ca_{11}Sb_{10}$, $Ca_{11}Bi_{10}$; $\mathbf{E_4^{6-}}$ in Sr_3As_4; $\mathbf{E_6^{8-}}$ in $SrSb_3$, $BaSb_3$; $\mathbf{E_8^{10-}}$ in Ca_2As_3; $\mathbf{[E^-]}_\infty$ in $BaAs_2$, $M^{I}Sb$, $CaSb_2$; **Bi═Bi²⁻** in *grünblauem* $K[crypt]_2Bi_2$ ($d_{BiBi} = 2.838$ Å); **Bi⋯Bi⋯Bi³⁻** (gewinkelt, isovalenzelektronisch mit O_3) in $[Bi_3 \times 2Cr(CO)_3]^{3-}$; **AsAsAs⁷⁻** (linear, isovalenzelektronisch mit I_3^-) in $Sr_{13}NbAs_{11}$.

Cyclische Pentelide: $\mathbf{E_4^{4-}}$ (planar) in $Ca_{11}Sb_{10}$, $Ca_{11}Bi_{10}$; $\mathbf{E_5^{5-}}$ (twistförmig) in $[Li(NH_3)_4^+]_3[Sb_5^{5-} \times 2Li(NH_3)^+]$; $\mathbf{E_4^{2-}}$ (planar, Te_4^{2+}-analoge Struktur, s. dort) in $[K(crypt)]_2Sb_4$, $[K(crypt)]_2Bi_4$.

Käfigartige Pentelide: $\mathbf{E_7^{3-}}$ (P_7^{3-}-analoge Struktur, s. dort) in Be_3As_{14}, $[Na(crypt)]_3Sb_7$ (es existieren auch P_{7-n}, As_n^{3-}, As_6S^{2-}, $As_5S_2^-$); $\mathbf{E_{11}^{3-}}$ (P_{11}^{3-}-analoge Struktur, s. dort) in Na_3As_{11}, Na_3Sb_{11}.

Netzartige Pentelide: $\mathbf{[E_3^{2-}]}_\infty$ ($[P_3^{2-}]_\infty$-analoge Struktur, s. dort) in $SrAs_3$, $BaSb_3$.

Die erwähnten Pentelide werden in Richtung Arsenide, Antimonide, Bismutide deutlich metallartiger (z. B. sind LiBi bzw. NaBi Supraleiter unterhalb 2.47 bzw. 2.22 K). Die *Darstellung* der meist *gelben, roten* bis *schwarzen* **„salzartigen" Pentelide"** M_mE_n erfolgt durch Zusammenschmelzen von Alkali-, Erdalkali- und – gelegentlich – anderen elektropositiven Metallen mit E = As, Sb, Bi u. a. in flüssigem Ammoniak NH_3, in Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$, in cryptandenhaltigen Medien (vereinzelt auch durch Behandeln ternärer Phasen $M_mM'_pE_n$ mit den zuletzt erwähnten Medien).

Neben den „salzartigen" kennt man auch einige **„kovalente" Pentelide** (z. B. GeAs: Smp. 737 °C; $GeAs_2$: Smp. 732 °C; SnAs: Supraleiter bei 3.5 K; III/V-Verbindungen wie GaAs mit ZnS-Struktur: Halbleiter, S. 1199) und eine große Anzahl **metallartiger Pentelide** wie $\mathbf{ME_3}$ mit planaren E_4-Ringen in einer verzerrten ReO_3-Struktur (z. B. (Co,Rh,Ir)(As,Sb)$_3$; $CoAs_3$ kommt als Mineral Skutterudit vor), $\mathbf{ME_2}$ mit E_2-Inseln in einer mehr oder weniger verzerrten FeS_2-Struktur (z. B. (Fe,Ru,Os,Ni,Pd,Pt)(As,Sb)$_2$, $CrSb_2$, $AuSb_2$, $PtBi_2$), **ME** mit NiAs-Struktur (z. B. (Ti,Mn,Co,Ni)As; (Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ir,Ni,Pd,Pt) Sb) oder NaCl-Struktur (z. B. (Sc,Y,Ln,An)(As,Sb)).

3.1.7 Arsen, Antimon und Bismut in Verbindungen

Gegenüber *elektropositiven* Partnern betätigen die schweren Pentele E hauptsächlich die **Oxidationsstufe** −3 (z. B. Na_3E), gegenüber *elektronegativen* Partnern die Oxidationsstufen +3 (z. B. EF_3, H_3AsO_3, $Sb(OH)_3$, Bi_2O_3) und +5 (z. B. EF_5, H_3AsO_4, $HSb(OH)_6$, $KBiO_3$). Die fünfwertige Stufe von As und Bi bildet sich hierbei weniger leicht als jene von P oder Sb; bzgl. einer Erklärung vgl. S. 311). Man kennt aber auch Verbindungen mit As, Sb, Bi in Oxidationsstufen zwischen −3 und +3 (z. B. As_2H_4, As_2I_4, Sb_2H_4, Sb_2I_4, BiBr) und in der Oxidationsstufe +4 (z. B. As_2O_4, Sb_2O_4). Die am häufigsten anzutreffenden **Koordinationszahlen** sind *drei* (pyramidales E in $\mathbf{E}H_3$, $\mathbf{E}Cl_3$; trigonal-planares E in Ph**As**$\{Cr(CO)_5\}_2$), *vier* (tetraedisches E in $\mathbf{E}Ph_4^+$, wippenförmiges E in $\mathbf{As}F_4^-$, $Ph_2\mathbf{E}Br_2^-$), *fünf* (trigonal-pyramidales E in $\mathbf{E}F_5$(g), quadratisch-pyramidales E in $\mathbf{As}_2Br_8^{2-}$, $\mathbf{Sb}F_5^{2-}$, $\mathbf{Sb}Ph_5$, $\mathbf{Bi}_2Cl_8^{2-}$, $\mathbf{Bi}Ph_5$) und *sechs* (oktaedrisches E in $\mathbf{E}F_6^-$, $\mathbf{As}_2Br_9^{3-}$, $\mathbf{Sb}Br_6^{3-}$, $\mathbf{Bi}Br_6^{3-}$). Seltener beobachtet man die Koordinationszahlen *eins* (E in **E≡E**, Si**As**$_4^{8-}$, Ge**As**$_4^{8-}$), *zwei* (E in Arsa-, Stiba-, Bismabenzol $C_5H_5\mathbf{E}$), *sieben* und höher (zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatisches As in $[Rh_{10}\mathbf{As}(CO)_{22}]^{3-}$). **Bindungen.** Die Tendenz zur Ausbildung von *Mehrfachbindungen* nimmt in Richtung N, P, As, Sb, Bi ab (C_5H_5As ist polymerisationslabiler als C_5H_5P), ebenso die Tendenz zur Bildung von *Element-Element-Einfachbindungen* (As_2H_4 ist thermolabiler als P_2H_4). Demgegenüber nimmt die Tendenz zur *Element-Clusterbildung* zu.

3.2 Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts[83,88]

Die Zahl zugänglicher bzw. nachweisbarer *Pentelwasserstoffe* nimmt gemäß folgender Zusammenstellung in Richtung Phosphorwasserstoffe, ausgehend sowohl von den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs als auch Bismuts, zu:

[88] **Physiologisches.** AsH_3 ist so giftig, dass ein paar Atemzüge in arsanhaltiger Luft zum Tode führen können (MAK-Wert 0.05 mg/m³). Entsprechendes gilt für SbH_3 (MAK-Wert 0.5 mg/m³). Vgl. hierzu auch Anm.[85].

NH_3, N_2H_2, N_3H_5, N_4H_6, N_2H_2, N_3H_3, N_4H_4, N_3H; P_nH_p (ca. 100 Spezies);
AsH_3, As_2H_4, As_3H_5, $AsH_{<1}$; SbH_3, Sb_2H_4; BiH_3.

Hierin kommt die hohe Fähigkeit des Phosphors zur Bildung von Elementketten, -ringen, -käfigen usw. zum Ausdruck (vgl. Chalkogenwasserstoffe, S. 626). Nachfolgend werden „*Arsane*“, „*Stibane*“ und *Bismutane* näher besprochen.

Darstellung. Monoarsan, -stiban, -bismutan. Anders als die exothermen Verbindungen NH_3 ($\Delta H_f = -46\,kJ/mol$) und PH_3 ($\Delta H_f = -5\,kJ/mol$), stellen **AsH_3**, **SbH_3** und **BiH_3** zunehmend endotherme Verbindungen dar:

$$66\,kJ + As + 1.5\,H_2 \leftrightarrows AsH_3;\ 145\,kJ + Sb + 1.5\,H_2 \leftrightarrows SbH_3;\ 278\,kJ + Bi + 1.5\,H_2 \leftrightarrows BiH_3.$$

Eine Darstellung *aus den Elementen* erfolgt demgemäß zweckmäßig mit aktiviertem Wasserstoff, indem man etwa auf lösliche As-, Sb-, Bi-Verbindungen *naszierenden Wasserstoff* (z. B. aus Zink und Schwefelsäure) einwirken lässt (E = As, Si, Bi):

$$E(OH)_3 + 6H \rightarrow EH_3 + 3H_2O.$$

Von dieser, im Falle von Bi-Verbindungen wegen der Zersetzlichkeit von BiH_3 nicht praktikablen Bildungsweise, die der Erzeugung von NH_3 beim Nachweis von Nitraten mittels Zink in alkalischer Lösung entspricht (s. dort), macht man bei der „*Marsh'schen Probe*“ auf *Arsen* Gebrauch (wichtig bei Vergiftungsfällen). Zu diesem Zweck gießt man durch ein Trichterrohr die auf As zu prüfende Lösung in eine mit H_2SO_4/Zn gefüllte Woulf'sche Flasche (Fig. 187). Ist Arsen vorhanden, so bildet sich Arsan, das nach Anzünden des gebildeten Gases an der Oberfläche einer in den Gasstrom gehaltene Porzellanschale unter Abscheidung eines glänzenden *Arsenspiegels* zerfällt. Statt dessen kann man auch (Fig. 187) das Austrittsrohr mit einer Verengung versehen und hier auf Rotglut erhitzen. Arbeitet man unter stets gleichen Reaktionsbedingungen, so kann man aus Größe und Dicke des im Rohr abgeschiedenen Spiegels angenähert auf die Menge des vorhandenen Arsens schließen. Außer Arsen bildet auch Antimon und gegebenenfalls *Bismut* bei der geschilderten Arbeitsweise einen Metallspiegel. Der Sb- und Bi-Spiegel unterscheidet sich vom As-Spiegel durch seine Unlöslichkeit in NaClO-Lösung, der Bi-Spiegel vom Sb-Spiegel durch seine Unlöslichkeit in NH_4S_n-Lösung.

Darüber hinaus entstehen AsH_3, SbH_3 und BiH_3 bei der Einwirkung von *hydridischem Wasserstoff* ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) auf Trihalogenide EX_3 oder von *protischem Wasserstoff* (HCl, H_2SO_4) auf Pentelide wie Mg_3E_2, Zn_3E_2:

$$EX_3 + 3H^- \rightarrow EH_3 + 3X^-; \qquad M^{II}_3E_2 + 6H^+ \rightarrow 2EH_3 + 3M^{2+}.$$

Letztere Methode eignet sich besonders zur Herstellung größerer Mengen von Arsan (Zn_3As_2/H_2SO_4), erstere zur Herstellung von Stiban ($SbCl_3$/$NaBH_4$), während beide Wege für die Gewinnung von Bismutan ungeeignet sind. Die beste Methode zur Darstellung von BiH_3 ist die Disproportionierung des durch Hydrierung von $MeBiCl_2$ (Smp. 242 °C) mit $LiAlH_4$ gewinnbaren Bismutans $MeBiH_2$ (Sdp. extrapol. 72 °C) bei −45 °C:

$$3\,MeBiH_2 \rightarrow Me_3Bi + 2\,BiH_3.$$

Höhere Arsane, Stibane, Bismutane. Als *Nebenprodukt* entsteht bei der Protolyse von Zn_3As_2 das bei Raumtemperatur rasch in AsH_3 und $AsH_{<1}$ (rot, fest, hochmolekular) zerfallendes *Diarsan*

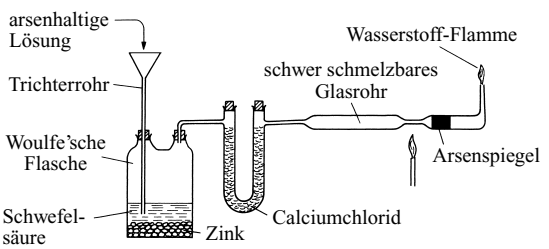


Fig. 187 Marsh'sche Arsenprobe.

As_2H_4 = H_2As-AsH_2 (Sdp. extrapol. 100 °C, AsAs-Bindungsenergie = 167 kJ/mol), das auch durch thermische oder elektrische Zersetzung von AsH_3 oder durch Reduktion von H_3AsO_3 mit BH_4^- gewonnen werden kann (bzgl. der thermostabilen Derivate As_2I_4 und As_2Me_4 vgl. S. 835, 858). Bei der sauren Hydrolyse einer Mg/P/As-Legierung entsteht spurenweise *Triarsan* **As_3H_5** = H_2As—AsH—AsH_2. Offensichtlich bildet Arsen außer diesen *acyclischen* Arsanen As_nH_{n+2} auch *cyclische* und *polycyclische Arsane* As_nH_{n+m} ($m = 0, -2, -4, -6, \ldots$), die strukturell den Phosphanen P_nH_{n+m} entsprechen (S. 758), aber wegen ihrer Instabilität nicht fassbar sind (es existieren jedoch isolierbare Organyl- und Silylderivate). Das *Distiban* **Sb_2H_4** = H_2Sb—SbH_2 (Bindungsenergie 128 kJ/mol) konnte analog As_2H_4 in kleinen Mengen gewonnen werden (bzgl. des thermostabilen Derivats Sb_2Me_4 vgl. S. 858). Ein *Dibismutan* **Bi_2H_4** = H_2Bi—BiH_2 existiert ebenso wie **AsH_5** („*Arsoran*"), **SbH_5** („*Stiboran*") und **BiH_5** („*Bismoran*") nicht. Man kennt jedoch organische Derivate (S. 855).

Physikalische Eigenschaften. *Arsan* ist ein *farbloses*, ausserordentlich *giftiges*,[88] unangenehm knoblauchartig *riechendes* Gas; Entsprechendes gilt für *Stiban* und wohl auch für das bereits bei tiefen Temperaturen zerfallende *Bismutan* (für $AsH_3/SbH_3/BiH_3$: Smp. −116.9/−88.5/?; Sdp. −62.5/−17.0/ extrapol. 16.8 °C; Dichten 1.640 g/cm³ bei −64 °C/2.204 g/cm³ bei −18 °C/?). AsH_3, BiH_3, SbH_3 sind wie NH_3, PH_3 pyramidal gebaut mit dem Pentel an der Pyramidspitze (Abstände NH/PH/AsH/SbH/BiH = 1.014/1.412/1.511/1.700/1.778 Å. Winkel HNH/HPH/HAsH/HSbH/HBiH = 107.3/93.42/92.07/91.56/90.32°).

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Beim Erhitzen zerfällt das metastabile *Arsan* in seine Bestandteile (vgl. Marsh'sche Probe, oben). Weniger stabiles *Stiban* zersetzt sich, wenn es an einer Stelle entzündet wird, explosionsartig. Auch bei gewöhnlicher Temperatur macht sich der SbH_3-Zerfall schon bemerkbar, und zwar ist die Zersetzungsgeschwindigkeit in reinen Glasgefäßen zunächst äußerst gering, um dann entsprechend der Menge des abgechiedenen Antimons zuzunehmen („*Autokatalyse*", S. 292). *Bismutan* zerfällt bereits bei Temperaturen > −45 °C. Redox-Verhalten. Bei Anwesenheit von *genügend Luft* verbrennt Arsan mit *fahlblauer* Flamme zu H_2O und AsO_3, *Stiban* mit *fahlgrüner* Flamme zu H_2O und Sb_2O_3; bei *mangelnder Luftzufuhr* oder beim *Abkühlen der Flamme* verbrennt nur der Wasserstoff, sodass es zur Ausscheidung von As bzw. Sb kommt (vgl. H_2S; S. 558):

$$2EH_3 + 3O_2 \rightarrow E_2O_3 + 3H_2O \text{ bzw. } 2EH_3 + 1.5O_2 \rightarrow 2/n\,E_n + 3H_2O\,.$$

AsH_3 sowie SbH_3 (Entsprechendes würde für BiH_3 gelten) wirken in wässriger Lösung *stark reduzierend* ($AsH_3/SbH_3 + 3H_2O \rightleftarrows As(OH)_3/Sb(OH)_3 + 6H^+ + 6\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.008/-0.180$ V) und fällen z. B. aus $AgNO_3$-Lösung metallisches Silber aus:

$$\overset{-3}{As}H_3/\overset{-3}{Sb}H_3 + 3H_2O + 6\overset{+1}{Ag}^+ \rightarrow \overset{+3}{As}(OH)_3/\overset{+3}{Sb}(OH)_3 + 6H^+ + 6\overset{\pm 0}{Ag}\,.$$

Mit *festem* $AgNO_3$ reagieren AsH_3 und SbH_3 dagegen unter Bildung von Silberarsenid und -antimonid ($AsH_3/SbH_3 + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3As/Ag_3Sb + 3H^+$). Die Silbersalze bilden mit überschüssigem $AgNO_3$ die Doppelsalze $Ag_3As{\cdot}3AgNO_3$ (*gelb*) und $Ag_3Sb{\cdot}3AgNO_3$ (*braungelb*), die beim Befeuchten mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber bzw. schwarzem Ag_3Sb zerlegt werden (**„Gutzeit'sche Arsenprobe"**): $Ag_3As{\cdot}3AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow As(OH)_3 + 3HNO_3 + 6Ag$). – Säure-Base-Verhalten. Im Gegensatz zu NH_3 und PH_3 besitzen Monoarsan und -stiban praktisch keine *Brönsted-Basizität*. *Arsoniumsalze* $AsH_4^+X^-$ (X = Br, I) bilden sich noch beim Zusammenkondensieren von AsH_3 und HBr bzw. HI bei −160 °C, *Stiboniumsalze* $SbH_4^+X^-$ (X = SbF_6, AsF_6) nur in der Supersäure HF/MF_5 (die *farblosen*, luft- und hydrolyseempfindlichen Salze $AsH_4^+AsF_6^-$, $AsH_4^+SbF_6^-$, $SbH_4^+SbF_6^-$ zerfallen ab −40/−75/−70 °C). Die *Brönsted-Acidität* von AsH_3 und insbesondere SbH_3 ist andererseits größer als die von NH_3 und PH_3, sodass Arsan und Stiban von starken Basen wie NH_2^- oder CH_3^- deprotoniert werden. In Wasser findet jedoch noch keine Dissoziation gemäß $AsH_3/SbH_3 + H_2O \rightleftarrows AsH_2^-/SbH_2^- + H_3O^+$ statt.

Ähnlich wie PH_3 und seine Derivate (s. dort) bilden auch EH_3, EH_2^-, EH^{2-}, E^{3-} (E = As, Sb) sowie entsprechende – auf S. 855 näher behandelte – organische Derivate ER_{3-n}^{n-} **Komplexe**[59,82] mit ML_n (M = Metall; L = geeigneter Ligand).

3.3 Halogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts[83,89]

3.3.1 Überblick

Systematik. Von Arsen, Antimon und Bismut sind *Trihalogenide* $\mathbf{EX_3}$ (alle Kombinationen) und *Pentahalogenide* $\mathbf{EX_5}$ (X = F, Cl; kein $BiCl_5$), darüber hinaus *Dihalogenide* $\mathbf{EX_2}$ (As_2I_4, Sb_2I_4), *Monohalogenide* **EX** (AsI, BiBr, BiI) und andere *niedrigwertige Halogenide* (Bi_6Cl_7, Bi_6Br_7, $Bi_{14}I_4$, $Bi_{18}I_4$) bekannt (vgl. Tab. 87).

Strukturen. Alle **Trihalogenide** EX_3 der Pentele N, I, As, Sb, Bi liegen in der *Gasphase* (NBr_3 und NI_3 sind nicht verdampfbar) als *molekulare*, *pyramidale* Spezies mit E an der Pyramidspritze vor, wobei die XEX-Winkel (90°–110°) mit abnehmender Masse von E und zunehmender Masse von X wachsen (vgl. S. 318). Auch in der *festen Phase* sind – abgesehen von

Tab. 87 Arsen-, Antimon-. Bismuthalogenide EX_n (Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C]/ΔH_f [kJ/mol]).

a)	EX_n	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
„+1“	EX	b)	b)	**$(AsBr)_6$**[b] als $As_6Br_6 \cdot 2Br^-$	**$(AsI)_6$**[b] als $As_6I_6 \cdot 2I^-$ **$(AsI)_x$** (?) *Gelbes* Pulv.
		b)	**$BiCl_{1.167}$**[b] *Metallisch schwarz*	**$BiBr_{1.167}$, BiBr**[b] *Metallisch schwarz*	**BiI**[b),c)] *Metallisch schwarz*
+2	EX_2	b)	b)	b)	**As_2I_4**[d] *Dunkelrot* Smp. 137° **Sb_2I_4**[d] Nicht isolierbar
+3	EX_3	**AsF_3**[d] *Farblose* Flüssigkeit[e] −6.0°/628°/−959.5 kJ	**$AsCl_3$**[d] *Farblose* Flüssigkeit[e] −16.2°/130.2°/−305.0 kJ	**$AsBr_3$**[d] *Farblose* Kristalle 31.1°/221°/−197.0 kJ	**AsI_3**[d] *Rote* Kristalle 140.4°/~400°/−58.2 kJ
		SbF_3 *Farblose* Kristalle −290°/~345°/−915.5 kJ	**$SbCl_3$** *Farblose* Kristalle 73.4°/223°/−382.2 kJ	**$SbBr_3$**[d] *Farblose* Kristalle 96.0°/288°/−259.4 kJ	**SbI_3**[d] *Rubinrote* Tafeln 170.5°/401°/−100.4 kJ
		BiF_3 *Farblose* Kristalle 649°/900°/−900 kJ	**$BiCl_3$** *Farblose* Kristalle 233.5°/441°/−379 kJ	**$BiBr_3$** *Gelbe* Kristalle 219°/462°/−276 kJ	**BiI_3** *Schwarzbraune* Subst. 408.6°/~542°/−150 kJ
+5	EX_5	**AsF_5**[f] *Farbloses* Gas −79.8°/−53.2°/−948.9 kJ	**$AsCl_5$**[f] *Farblose* Substanz Zers. > −50°C	**$AsBr_4^+$** $AlBr_4^-/AsF_6^-$ Zers. −78°C	**AsI_4^+** $AlCl_4^-$ Zers. −78°C
		SbF_5[f] *Farbloses* Öl 8.3°/141°/−908.8 kJ	**$SbCl_5$**[f] *Gelbe* Flüssigkeit 2.8°/140°/−438.5 kJ	**$SbBr_4^+$** $Sb(OTeF_5)_6^-$ stabil **$SbBr_6^-$**[g]	– –
		BiF_5 *Farblose* Kristalle 151°/230°/−887.0 kJ	–	– –	– –

a) Oxidationsstufe. – **b)** Moleküle **EX** (alle Kombinationen) entstehen durch Blitzlichtphotolyse aus EX_3 in der Gasphase bei niedrigen Drücken und zerfallen gemäß $2EX \rightarrow E_2 + X_2$. In entsprechneder Weise sind Moleküle $\mathbf{EX_2}$ zugänglich. – **c)** Man kennt auch $BiI_{0.275} = Bi_{14}I_4$ und $BiI_{0.222} = Bi_{18}I_4$. – **d) Gemischte Trihalogenide**. AsX_3 und AsX'_3 reagieren nur untergeordnet zu (nicht isolierbaren) Halogeniden $AsX_{3-n}X'_n$; $SbBrI_2$ (Smp. 88°C) soll gemäß $EtSbBr_2I_2 \rightarrow EtBr + SbBrI_2$ gewinnbar sein. – **e)** Dichten von $AsF_3/AsCl_3 = 2.666/2.205\ g/cm^3$ bei 0°C, von $SbCl_3$ 3.14 g/cm³ bei 20°C. – **f) Gemischte Pentahalogenide**: $AsCl_{5-n}F_n$ (n = 1–4, s. Text); $SbFCl_4$ (Smp. 83°C), $SbCl_{3.25}F_{1.75}$ (Smp. 50°C), SbF_2Cl_3 (Smp. 68°C), $SbCl_2F_3$ (Smp. 82°C), $SbCl_{1.33}F_{3.67}$. – **g)** Liegt der Verbindung $(NH_4)_2SbBr_6 = [NH_4^+]_4[Sb^{III}Br_6^{3-}][Sb^{V}Br_6^-]$ zugrunde.

[89] **Literatur.** L. Kolditz: „*Halides of Arsenic and Antimony*“, in Gutmann: „*Halogen Chemistry*“, **2** (1967) 115–168; R. Bohra, H.W. Roesky: „*Compounds of Pentacoordinated Arsenic(V)*“, Adv. Inorg. Chem. **28** (1984) 203–254; J.F. Sawyer, R.J. Gillespie: „*The Stereochemistry of Sb(III) Halides and Some Related Compounds*“, Progr. Inorg. Chem. **34** (1985) 65–113; M. Ruck: „*Vom Metall zum Molekül – ternäre Subhalogenide des Bismuts*“, Angew. Chem. **113** (2001) 1222–1234; Int. Ed. **40** (2001) 1182. Vgl. auch Anm. 67.

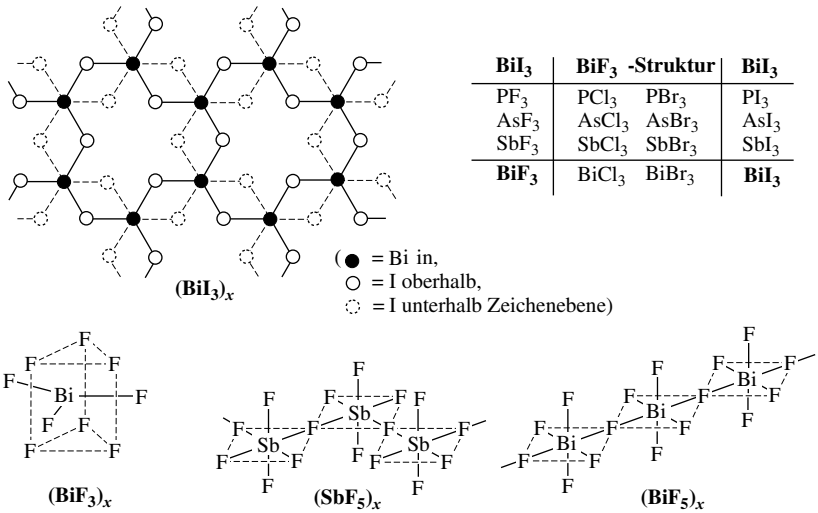


Fig. 188 Strukturen fester Arsen-, Antimon- und Bismuttrihalogenide sowie des flüssigen Antimon- und festen Bismutpentafluorids (in fester Phase liegt SbF_5 tetramer vor; vgl. S. 1751).

NI_3 (S. 702), BiF_3 und BiI_3 – *diskrete pyramidale* Moleküle erkennbar. **Bismuttrifluorid** (β-Form) besitzt wie TlF_3, YF_3 und LnF_3 eine verzerrte *UCl_3-Struktur* (vgl. S. 1970), in welcher Bi^{3+}-Kationen jeweils dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von neun F^--Anionen umgeben sind (Fig. 188). Eine „Fluorkappe" ist hierbei (möglicherweise als Folge der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaars) von Bi etwas weiter entfernt als die verbleibenden acht F-Atome (Koordinationszahl von Bi: 8 + 1). Analoge Strukturen weisen auch die *Trichloride* und *-bromide* des *Antimons* und *Bismuts* (sowie – näherungsweise – des *Arsens* und *Phosphors*) im Festzustand auf; nur sind die Elementatome an drei Nachbarn stärker, an fünf schwächer gebunden, während das neunte Halogenatom praktisch keine Bindungsbeziehung zum betreffenden Elementatom ausbildet (Koordinationszahl von E: 3 + 5). Das Verhältnis der mittleren EX-Abstände der fünf schwach und drei stark gebundenen Halogenatome wächst mit abnehmender Masse des Elementatoms und zunehmender Masse des Halogenatoms (Übergang zum Molekülgitter mit diskreten EX_3-Molekülen). Im festen **Bismuttriiodid** ist das Bi-Atom regulär-oktaedrisch von sechs I-Atomen umgeben (vgl. Fig. 188; Koordinationszahl von Bi: 6; keine stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars). Es zentriert 2/3 der oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer hexagonal-dichtesten I^--Packung. Bei den homologen, analog BiI_3 strukturierten Iodiden SbI_3, AsI_3, PI_3 (Entsprechendes gilt für SbF_3, AsF_3, PF_3) besetzen die Elementatome die oktaedrischen Lücken in der Weise asymmetrisch, dass sie jeweils dreien der sechs Halogenatome näher benachbart sind (Koordinationszahl von E: 3 + 3). Das Verhältnis der mittleren EX-Abstände der drei stärker und drei schwächer gebundenen Iod-Atome wächst mit abnehmender Masse des Elementatoms (Übergang zum Molekülgitter mit diskreten EI_3- (bzw. EF_3-) Molekülen). Dies lässt sich mit der Abnahme des Elementradius und /oder der Zunahme der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaars erklären. Bezüglich der Strukturzusammenhänge vgl. Fig. 188.

Die **Pentahalogenide** haben in der *Gasphase* (PBr_5 und $AsCl_5$ sind nicht verdampfbar) eine trigonal-bipyramidale Struktur mit E in der Mitte der Bipyramide. In der *flüssigen Phase* bilden PF_5, AsF_5, SbF_5, BiF_5, PCl_5 und $SbCl_5$ diskrete Moleküle und SbF_5 Kettenpolymere $(SbF_5)_n$ (n = meist 5–10), in denen jedes Sb-Atom oktaedrisch von sechs F-Atomen umgeben

ist und je zwei *cis*-ständige F-Atome eines mittleren Oktaeders mit den beiden links und rechts angrenzenden Oktaedern geteilt werden (vgl. Fig. 188). Selbst im Dampfzustand ist SbF_5 bei nicht allzu hohen Temperaturen oligomer (bei 152 °C liegt $(SbF_5)_3$, bei 252 °C $(SbF_5)_2$ vor). In analoger Weise ist flüssiges BiF_5 gebaut, nur mit einer *trans*-Verknüpfung der BiF_6-Oktaeder (Fig. 188). In der *festen Phase* sind PF_5, AsF_5 und wohl auch $AsCl_5$ monomer, SbF_5 tetramer (Schließung der in Fig. 188 wiedergegebenen SbF_5-Kette zum Ring), BiF_5 polymer (Fig. 188) und $SbCl_5$ möglicherweise dimer. PCl_5 bildet andererseits ein Ionengitter $PCl_4^+PCl_6^-$ (vgl. S. 781). Bezüglich der Strukturen niedrigwertiger Bismuthalogenide vgl. S. 838.

Darstellung, Eigenschaften. Die Darstellung der Halogenide von As, Sb, Bi erfolgt durch *Halogenierung* der Pentele, *Dehalogenierung* von Pentelhalogeniden sowie *Halogenidierung* von Pentelchalkogeniden, wobei in letzterem Falle Elementoxide mit Halogenwasserstoffen oder Pentelhalogenide mit geeigneten Elementhalogeniden umgesetzt werden (vgl. hierzu S. 494). Bezüglich einiger Kenndaten der Pentelhalogenide vgl. Tab. 87. Die Bildungstendenz von AsX_n, SbX_n und BiX_n nimmt wie die von PX_n in Richtung *Fluoride* > *Chloride* > *Bromide* > *Iodide* ab (vgl. ΔH_f von EX_3, Tab. 87). In Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass sich die höchsten Oxidationsstufen von Elementen der 4. und 6. Periode weniger leicht als solche von Elementen der 3. und 5. Periode bilden (vgl. hierzu S. 311, 465), existieren zwar PCl_5 und $SbCl_5$, während $AsCl_5$ sehr zersetzlich und $BiCl_5$ unbekannt ist. Als Säuren und Basen wirken die Tri- und Pentahalogenide als *Halogenidakzeptoren* (z. B. Bildung von EX_4^-, EX_5^{2-}, EX_6^{3-}, EX_6^-), die Pentahalogenide auch als *Halogeniddonatoren* (z. B. Bildung von EX_4^+ mit E = As, Sb; SbI_4^+ sowie BiX_4^+ bisher unbekannt).

Nachfolgend sei der Reihe nach auf *Tri-*, *Penta-* sowie niedrigwertige **Halogenide** und darüber hinaus auf entsprechende **Halogenidoxide** (u. a. EOX, EOX_3, EO_2X) eingegangen. Ein abschließendes Unterkapitel befasst sich noch mit **schwach koordinierenden Anionen**, zu denen das Hexafluoroarsenat und -antimonat EX_6^- zählen, und welche als *Gegenanionen* die Stabilisierung hochacider Kationen sowie deren Addukt mit schwachen Donoren ermöglichen.

3.3.2 Trihalogenide EX_3

Darstellung. Die *zwölf* ***Trihalogenide*** **AsX_3**, **SbX_3** und **BiX_3** (X jeweils F, Cl, Br, I) lassen sich *aus den Elementen* gemäß Gleichung (1a) gewinnen (z. B. Verbrennung von As im Cl_2-Gas), wobei sich die Methode zur Darstellung der Trifluoride wegen der leicht erfolgenden Weiterfluorierung zu Pentafluoriden (s. unten) weniger eignet. Besonders einfach erhält man Trichloride aus den *Elementoxiden durch Halogenidierung* (1b), indem man *trockene Halogenwasserstoffe* über die erhitzten Oxide E_2O_3 leitet (z. B. HCl über As_2O_3 bei 180–200 °C; im Falle des Antimons verwendet man anstelle von Sb_2O_3 auch den in der Natur vorkommenden *Grauspießglanz* Sb_2S_3), die Oxide E_2O_3 in den *konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren* auflöst (insbesondere Synthese von BiX_3) oder die Trihalogenide ECl_3 mit *Bortribromid* bzw. *-iodid* behandelt (1c) (insbesondere zur Synthese von $SbBr_3$ bzw. SbI_3):

$$\underset{(X = Cl,\ Br,\ I)}{E + 1.5X_2 \rightarrow EX_3}; \quad \underset{(X = F,\ Cl,\ Br)}{E_2O_3 + 6HX \leftrightarrows 2EX_3 + 3H_2O}; \quad \underset{(X = Br,\ I)}{SbCl_3 + BX_3 \rightarrow SbX_3 + BCl_3}. \qquad (1)$$

(a) (b) (c)

Man muss konz. HX verwenden, da die Trihalogenide von H_2O umgekehrt hydrolysiert werden (s. unten). So führt die Reaktion von As_2O_3 mit verd. HCl nur zu einem Gleichgewicht (1b). Verwendet man dagegen einen genügenden *Überschuss* an konz. HCl, so kann man das im Gleichgewicht befindliche $AsCl_3$ (zusammen mit Salzsäuredämpfen) durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht entfernen, sodass schließlich Arsenige Säure vollständig in $AsCl_3$ übergeht. Man benutzt diese Methode zur *analytischen Abtrennung* des Arsens von Antimon und Zinn.

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten (Farbe, Smp., Sdp. ΔH_f, Dichte) der Trihalogenide vgl. Tab. 87, bezüglich ihrer Strukturen den vorstehenden Überblick. Bis auf *rotes* AsI_3, *rubinrotes* SbI_3, *gelbes* $BiBr_3$ und *schwarzbraunes* BiI_3 sind die Trihalogenide farblos. BiF_3 und BiI_3 schmelzen – wohl als Folge ihrer „ausgeglichenen“ Kristallstrukturen – sehr hoch (> 400 °C), die übrigen Trihalogenide haben zum

Teil sehr niedrige Schmelzpunkte (AsF_3 und $AsCl_3$ sind sogar flüssig, $SbCl_3$ bildet als „Antimonbutter" eine durchscheinende, kristallin-blätterige, weiche Masse). Mit *Wasser* reagieren die *Trihalogenide* mehr oder weniger rasch unter *Hydrolyse* letztendlich zu E_2O_3 bzw. H_3EO_3 (Umkehrung von (1b); $AsCl_3$ ist eine an Luft rauchende Flüssigkeit; $SbCl_3$ löst sich in wenig Wasser anders als PCl_3 und $AsCl_3$ klar auf; BiF_3 und BiI_3 sind wasserunlöslich und werden erst beim Kochen angegriffen). Als *Hydrolysezwischenprodukte* bilden sich **Halogenidoxide EOX**, wie z. B. *farbloses* AsOCl (in Substanz gewinnbar nach $As_2O_3 + AsCl_3 \rightarrow 3\,AsOCl$; im Gegensatz zu monomerem NOCl (S. 726) polymer: $[—AsCl—O—]_x$), *farbloses* SbOCl bzw. $2\,SbOCl \cdot Sb_2O_3 = Sb_4O_5Cl_2$ (es wechseln sich $Sb_6O_6Cl_4^{2+}$- bzw. $Sb_4O_5^{2+}$-Schichten mit Cl^--Schichten ab) oder BiOX (Schichtstrukturen; BiOF: *farbl.* Krist.; BiOCl/BiOBr: *farbl.* Krist: Zers. 575/560 °C, $\Delta H_f = -367/-297$ kJ/mol; BiOI: *ziegelrotes* Pulver; Zers. 300 °C).

Redox-Verhalten. Die Trifluoride EF_3 und Trichloride ECl_3 (ohne $BiCl_3$) lassen sich zu Pentahalogeniden EX_5 halogenieren ($AsCl_3$ nur mit Cl-Atomen bei tiefer Temperatur), Cl_2O wirkt auf $AsCl_3$ bzw. $SbCl_3$ gemäß $ECl_3 + 2\,Cl_2O \rightarrow EO_2Cl + 3\,Cl_2$ unter Bildung von EO_2Cl, O_3 auf $AsCl_3$ in inerten Lösungsmitteln unter Bildung von $AsOCl_3$ ein (s. u.).

Säure-Base-Verhalten. Die **Trifluoride** EF_3 sind *Lewis-Säuren* sowie *-Basen* (die Lewis-Acidität wächst in Richtung $PF_3 < AsF_3 < SbF_3 < BiF_3$) und bilden sowohl mit Donorfluoriden wie M^IF (M^I = Alkalimetall) als auch mit Akzeptorfluoriden wie SbF_5 anionische bzw. kationische Komplexe des Typus EF_4^-, EF_5^{2-}, BiF_6^{3-} (s. u.) bzw. AsF_2^+, SbF_2^+, sodass sich etwa bei Zugabe von KF oder SbF_5 zu flüssigem EF_3 (E = As, Sb) die elektrische Leitfähigkeit wesentlich erhöht. Auch flüssiges EF_3 selbst besitzt wegen Autoionisation gemäß $2\,EF_3 \leftrightarrows EF_2^+ + EF_4^-$ elektrisches Leitvermögen (EF_2^+ isovalenzelektronisch mit GeF_2; EF_4^- isovalenzelektronisch mit SeF_4). Die EF_2^+-Kationen werden hierbei durch EF_3 stabilisiert: $EF_2^+ \cdot nEF_3$. *Kationen* des Typus $SbF_2^+ \cdot SbF_3 = Sb_2F_5^+$ (Struktur: $F_2Sb—F—SbF_2$; pyramidale Sb-Atome und symmetrische SbFSb-Brücken; $\sphericalangle$ SbFSb ca. 150 °C) und $2\,SbF_2^+ \cdot SbF_3 = Sb_3F_7^{2+}$ (Struktur: $F_2Sb—F—SbF—F—SbF_2$; pyramidale Sb-Atome und asymmetrische SbFSb-Brücken; $\sphericalangle$ SbFSb nahe 180 °C) treten u. a. in Sb_2F_8, Sb_3F_{11}, Sb_4F_{14}, Sb_7F_{29}, Sb_8F_{30}, $Sb_{11}F_{43}$ auf (Gegenionen: SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$). Die Lewis-Acidität von SbF_3 dokumentiert sich in der Bildung des Doppelsalzes $(NH_4)_2[SbF_3(SO_4)]$, das unter dem Namen „*Antimonsalz*" als Beize in der Färberei verwendet wird. Ähnlich wie die Trifluoride wirken auch die **Trichloride** ECl_3 (Entsprechendes gilt für EBr_3 und EI_3) als *Lewis*-Säuren und bilden mit Donorchloriden wie M^ICl anionische Komplexe des Typus ECl_4^-, ECl_5^{2-} und ECl_6^{3-}, während kationische Komplexe des Typus ECl_2^+ unbekannt sind. Demgemäß ist die Eigendissoziation $2\,ECl_3 \leftrightarrows ECl_2^+ + ECl_4^-$ vernachlässigbar klein. Von Interesse im Zusammenhang mit kationischen Komplexen ist z. B. die Verbindung $SbCl_3 \cdot$dipy, die in Nitrobenzol gemäß $SbCl_3$bipy $\leftrightarrows SbCl_2(bipy)^+ + Cl^-$ dissoziiert ist (bipy = Dipyridyl), sowie das Addukt $SbCl_3$ [15-Krone-5], das mit $SbCl_5$ in SbCl [15-Krone-5]$^{2+}$ $2\,SbCl_6^-$ (pentagonal-pyramidales Sb) übergeführt werden kann (15-Krone-5 = $(—CH_2CH_2O—)_5$). Bezüglich der Wirkung von EX_3 als *Komplexliganden für Metallionen* und *Aromaten* vgl. S. 1794, 1204.

Verwendung. AsF_3 wird zur Gewinnung *hochsiedender Fluoride* gemäß $R_mECl_n + n/3\,AsF_3 \rightarrow R_mEF_n + n/3\,AsCl_3$ genutzt (Abdestillation von gebildetem $AsCl_3$), SbF_3 zur Gewinnung *niedrig-schmelzender Fluoride* („*Swarts-Reaktion*", z. B. $C_2Cl_6 \rightarrow C_2Cl_4F_2$; $SiCl_4 \rightarrow SiCl_{4-n}F_n$, $CF_3PCl_2 \rightarrow CF_3PF_2$; Abdestillation des Fluorids). $AsCl_3$ und $SbCl_3$ dienen als *nichtwässrige Lösungsmittel* (Flüssigkeitsbereiche: −16 bis +130 °C bzw. 73 bis 223 °C) für Cl^--Übertragungen. Beide Halogenide sind Ausgangsprodukte für viele arsen- und antimonhaltige Stoffe, da sich das Verbindungschlor leicht durch andere Gruppen wie OH, NR_2 ersetzen lässt (Bildung von Estern $ECl_{3-n}(OR)_n$ und Amiden $ECl_{3-n}(NR_2)_n$).

Halogenokomplexe. Die Trihalogenide EX_3 (E = As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, I) bilden mit Halogeniden M^+X^- (M^+ u. a. Alkali-, ½ Erdalkalimetallkation, Organylnichtmetallkation wie R_4N^+, R_4P^+) eine faszinierende Vielzahl *ein-* und *mehrkerniger Halogenoarsenate(III)*, *-antimonate(III)* und *-bismutate(III)* („*Halogenoarsenite*", „*-antimonite*", „*-bismutite*") $E_mX_n^{p-}$. Letztere sind – wohl als Folge eines gewissen „Symmetriebewusstseins" der Anionen – vergleichsweise regelmäßig gebaut, wie aus Fig. 189 hervorgeht, welche die Strukturen einiger Halogenokomplexe wiedergibt (bei gleicher Zusammensetzung findet man vielfach mehrere Strukturmöglichkeiten verwirklicht, vgl. Fig. 189e, m, n und k, l). Bedeutung für die Zusammensetzung der komplexen Anionen (E- zu X-Verhältnis, Nuklearität) und deren Strukturen haben – abgesehen vom Verhältnis der eingesetzten Eduktmengen – die *Art des Zentralelements* und des *Halogenliganden* sowie die *Raumerfüllung des Gegenkations*, wobei einerseits die Partner in den *mehrkernigen Fluorokomplexen* bevorzugt über *eine*, in den *Chloro-*, *Bromo-* sowie *Iodokomplexen* vielfach über *zwei* oder gar *drei* gemeinsame *Halogenatome verbrückt* sind, andererseits Bismut(III) in seinen Halogenokomplexen die *Koordinationszahl sechs* bevorzugt.

Unter den einkernigen Komplexionen EX_{3+n}^{n-} ($n = 1, 2, 3$) ist das Anion $\mathbf{EX_4^-}$ wippenförmig, d. h. pseudo-trigonal-bipyramidal gebaut (vgl. Fig. 189a; z. B. M^IAsX_4, $NaSbF_4/SbF_3$, weitere Verbindungsbeispiele wohl nur mit sehr raumerfüllenden Kationen zugänglich). Die Anionen $\mathbf{EX_5^{2-}}$ haben eine quadratisch-pyramidale, d. h. pseudo-oktaedrische Gestalt mit E unterhalb der Basisfläche (Fig. 189b, z. B. $M_2^ISbF_5$, K_2SbCl_5), die Anionen $\mathbf{EX_6^{3-}}$ eine oktaedrische Struktur (Fig. 189c; keine wesentliche stereo-

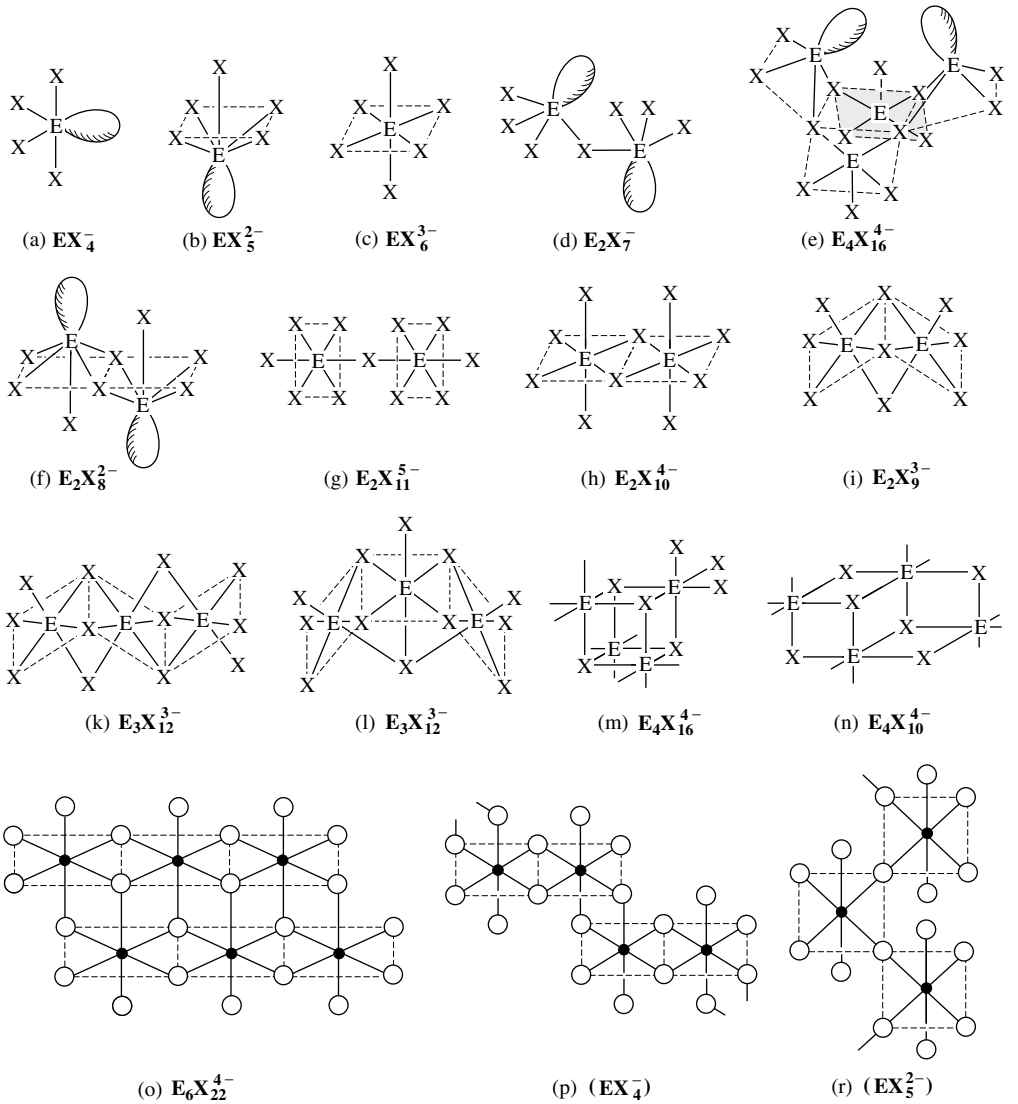


Fig. 189 Strukturen von Halogenoarseniten, -antimoniten, -bismutiten (● = E; ○ = X).

chemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars; z. B. $[Co(NH_3)_6]SbCl_6$, $(NH_4)_4(Sb^{III}Br_6)(Sb^{V}Br_6)$, Rb_3BiX_6 mit X = F, Cl, Br, I).

Die mehrkernigen niedermolekularen Komplexionen $E_mX_n^{p-}$ $(1 < m < \infty)$ gehen aus den einkernigen Spezies durch Verknüpfung über eine, zwei oder drei gemeinsame Halogenatome bei gleichzeitiger Verminderung der Ladung um eine, zwei oder drei Einheiten hervor („*Ecken*“-, „*Kanten*“-, *Flächenverknüpfung* von EX_{3+n}^{n-}). *Eckenverknüpftes* EX_4^- liegt etwa in $CsSb_2F_7$ mit dem *kettenförmigen* Ion $\mathbf{Sb_2F_7^-} = SbF_4^- \cdot SbF_3$ vor (Fig. 189d; man kennt auch $M^ISb_3F_{10}$ bzw. $M^ISb_4F_{13}$ mit den Kettenanionen $SbF_4^- \cdot 2SbF_3 = F_3Sb{-}F{-}SbF_2{-}F{-}SbF_3^-$ bzw. $SbF_4^- \cdot 3SbF_3 = F_3Sb{-}F{-}SbF_2{-}F{-}SbF_2{-}F{-}SbF_3^-$; kantenverknüpftes EX_4^- ergäbe formal $E_2X_6 = 2EX_3$ (s. oben)). *Eckenverknüpftes* EX_5^{2-} enthalten $[Co(NH_3)_6]Sb_2F_9$ mit dem *kettenförmigen* Ion $\mathbf{Sb_2F_9^{3-}} = F_4Sb{-}F{-}SbF_4^{3-}$ und $M_4Sb_4F_{16}$ (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4) mit dem *ringförmigen* Ion $\mathbf{Sb_4F_{16}^{4-}} = (SbF_4^-)_4$ (Fig. 189e), *kantenverknüpftes* EX_5^{2-} $(Bu_4N)_2As_2X_8$ (X = Cl, Br, I), $Na_2Sb_2F_8$, $(Ph_4P)_2Sb_2Br_8$ und $[Bi_9^{5+}][BiX_5^{2-}][Bi_2X_8^{2-}]$ (X = Cl, Br) mit den Ionen $\mathbf{E_2X_8^{2-}} = (EX_4^-)_2$ (Fig. 189f; die freien – stereochemisch wirksamen – Elektronenpaare weisen in entgegengesetzte Richtungen; flächenverknüpftes EX_5^{2-} ergäbe formal $E_2X_6 = 2EX_3$ (s. oben)). *Eckenverknüpftes* EX_6^{2-} findet sich in $(MeNH_3)_5Bi_2X_{11}$ (X = Cl, I) mit dem Ion $\mathbf{Bi_2X_{11}^{5-}}$ (Fig. 189g), *kanten-*

verknüpftes EX_6^{3-} z. B. in $(NH_4)_4Bi_2Br_{10}$ mit dem Ion $\mathbf{Bi_2X_{10}^{4-}} = (BiX_5^{2-})_2$ und *flächenverknüpftes* EX_6^{3-} z. B. in $(Rb, Cs)_3As_2X_9$ (X = Cl, Br), $(Me_4N)_3Sb_2Br_9$, $(Et_2NH_2)_3Bi_2X_9$ (X = Br, I) mit den Ionen $\mathbf{E_2X_9^{3-}}$ (Fig. 189i; die freien Elektronenpaare sind stereochemisch wirksam). Letztere Salze lassen sich auch im Sinne von $EX_6^{3-}\cdot EX_3$ beschreiben. In gleicher Weise existieren Addukte $EX_6^{3-}\cdot nEX_3$ ($n = 2$, 3, 4) mit den *Kettenionen* $\mathbf{E_3X_{12}^{3-}} = (EX_4^-)_3$ (vgl. Fig. 189k; z. B. $(Bu_4N)_3Bi_3I_{12}$) oder $\mathbf{E_5X_{18}} = X_3E(X)_3EX(X)_3EX(X)_3EX(X)_3EX_3$ (z. B. $(Ph_4P)_3Bi_5I_{18}$). Die Addition von EX_3 an $EX_6^{3-}\cdot EX_3$ kann allerdings auch zu einem *käfigartigen* Ion $\mathbf{E_3X_{12}^{3-}}$ führen (Fig. 189l; z. B. in $(R_3NH)_3As_3X_{12}$ mit R/X = Et/Br, Me/I). Ein *käfigartiges* Ion $\mathbf{Sb_3I_{11}^{2-}}$ mit drei über drei Flächen verknüpfte SbI_6-Oktaedern (vgl. $Cs_{11}O_3$, S. 1285) liegt dem Salz $[Cu(CH_3CN)_4]_2Sb_2I_{11}$ zugrunde ($Sb_3I_{11}^{2-}$ entsteht formal aus $Sb_2I_9^{3-}$ (Fig. 189i) durch Anlagerung von SbI_2^+ an die beiden nach oben gerichteten sowie die beiden brückenständigen I-Atome von $Sb_2I_9^{3-}$). In analoger Weise kann EX_6^{3-} auch Kantenverknüpfungen zu mehreren EX_6^{3-}-Oktaedern ausbilden. Als Beispiele seien Anionen $\mathbf{E_4X_{16}^{4-}} = (EX_4^-)_4$ genannt (teils isostrukturell mit Se_4Cl_{16}: vgl. S. 629 und Fig. 189m, z. B. $(S_5N_5)_4As_4Cl_{16}/4AsCl_3$, teils isostrukturell mit Te_4I_{16}: vgl. S. 632 und Fig. 189n, z. B. $[Mg(CH_3CN)_6]_2Bi_4Cl_{16}$, $(Cp_2Fe)_4Bi_4Br_{16}$), des weiteren Anionen $\mathbf{E_6X_{22}^{4-}}$ (Fig. 189o; z. B. $(Cp_2Fe)_4Sb_6I_{22}$; $(Et_4P)_4Bi_6I_{22}$). Die Ionen Fig. 189h,n,o gehören zu einer homologen Reihe des Formeltypus $[E_nX_{3n+4}]^{4-}$ ($n \neq 1$) und leiten sich von $E_6X_{22}^{4-}$ u. a. dadurch ab, dass man EX_3-Moleküle vom Verbindungsrand wegnimmt oder an diesen addiert. Beispiele sind $\mathbf{E_5X_{19}^{4-}}$ in $(R_4P)Bi_5I_{19}$, $\mathbf{E_4X_{16}^{4-}}$ (s. oben), $\mathbf{E_3X_{13}^{4-}}$ (bisher unbekannt), $\mathbf{E_2X_{10}^{4-}}$ (s. oben), $\mathbf{E_7X_{25}^{4-}}$ (bisher unbekannt), $\mathbf{E_8X_{28}^{4-}}$ in $(Et_3NH)_4As_8I_{28}$, $(Ph_4P)_4SbI_{28}$. Als weitere niedermolekulare Halogenokomplexe seien genannt: $\mathbf{Bi_4X_{18}^{6-}}$ in $(pyH)_6Bi_4Cl_{18}$ (zwei E_2X_{10}-Einheiten (Fig. 189h) mit zwei gemeinsamen axialen X-Atomen) und $\mathbf{Sb_5X_{18}^{3-}}$ in $(Me_4N)_3Sb_5I_{18}$ (käfigartiger Bau). Die mehrkernigen hochmolekularen Komplexionen $\mathbf{(EX_4^-)_\infty}$ bzw. $\mathbf{(EX_5^{2-})_\infty}$ mit kanten- bzw. eckenverknüpften EX_6^{3-}-Ionen enthalten Salze $(pyH)SbCl_4$, $(Et_2NH_2)BiCl_4$, (2-Picolinium)BiX_4 mit X = Br, I (vgl. Fig. 189p; BiF_4^- bildet in $(NH_4)BiF_4$ über gemeinsame Kanten und Flächen anellierte BiF_9-Polyeder) bzw. (Piperdinium)$_2BiBr_5$ (Fig. 189o), darüber hinaus viele andere Salze wie z. B. $M_3^ISb_2X_9$ mit (X = F, Cl), $Cs_3Bi_2Cl_9$, $(Ph_4P)Sb_3I_{10}$ mit den Ionen $\mathbf{(E_2X_9^{3-})_\infty}$ und $\mathbf{(E_3X_{10}^-)_\infty}$, denen Baugruppen vom Typ Fig. 189n zugrunde liegen.

3.3.3 Pentahalogenide EX_5

Arsenpentahalogenide. Das Pentafluorid $\mathbf{AsF_5}$ ist u. a. aus den Elementen als *farbloses* Gas gewinnbar (Tab. 87; trigonal-bipyramidaler Bau mit $AsF_{ax/äq} = 1.711/1.656$ Å). Es ist eine starke Lewis-Säure und bildet mit Donorfluoriden *Hexafluoroarsenate* wie $M^+[AsF_6]^-$, $SF_3^+[AsF_6]^-$ oder $AsCl_4^+[AsF_6]^-$ (AsF_6^-, oktaedrisch, isoelektronisch mit SeF_6 und GeF_6^{2-}). Mit starken Fluoridakzeptoren erhält man Salze mit dem tetraedischen Kation AsF_4^+ ($AsF_4^+PtF_6^-$ entsteht aus AsF_5 und F_2 an einem auf Rotglut erhitzten Pt-Draht). Das Pentachlorid $\mathbf{AsCl_5}$ erhält man durch photochemische Chlorierung von $AsCl_3$ bei $-105\,^\circ C$ als oberhalb $-50\,^\circ C$ in $AsCl_3$ und Cl_2 zerfallende Substanz (Tab. 87):

$$AsCl_3 + Cl_2 \underset{> -50\,^\circ C}{\overset{-105\,^\circ C,\ h\nu}{\rightleftharpoons}} AsCl_5\,.$$

$AsCl_5$ ist somit viel instabiler als das leichtere Homologe PCl_5 sowie das schwerere Homologe $SbCl_5$. Stabiler sind Doppelverbindungen mit dem oktaedrischen $AsCl_6^-$- bzw. tetraedischen $AsCl_4^+$-Ion, z. B.: $PCl_4^+[AsCl_6]^-$, $Et_4N^+[AsCl_6]^-$, $[AsCl_4]^+SbCl_6^-$, $[AsCl_4]^+AlCl_4^-$. Beim Zusammenbringen von $[AsCl_4]^+$ und $[AsCl_6]^-$ erhält man bei Raumtemperatur $AsCl_3$ und Cl_2: $[AsCl_4]^+[AsCl_6]^- \rightarrow 2\{AsCl_5\} \rightarrow 2AsCl_3 + Cl_2$. $\mathbf{AsBr_5}$ und $\mathbf{AsI_5}$ existieren nur in Form der tetraedisch gebauten Ionen $[AsBr_4]^+$ (gewinnbar aus $AsBr_3/Br_2$ und AsF_5 bzw. $AlBr_3$) sowie $[AsI_4]^+$ (gewinnbar aus AsI_3/ICl und $AlCl_3$). Die bei tiefen Temperaturen metastabilen Salze zersetzen sich oberhalb $-78\,^\circ C$ irreversibel (in letzterem Falle gegebenenfalls explosionsartig) nach: $AsBr_4^+AsF_6^- \rightarrow 2Br_2 + 2AsF_3$; $3AsI_4^+AlCl_4^- \rightarrow 3I_2 + 2AsI_3 + AsCl_3 + 3AlCl_3$. Stabiler als $AsCl_5$ ist das *Arsenhalogenidoxid* $\mathbf{AsOCl_3}$, das aus $AsCl_3$ und O_3 in CH_2Cl_2 als oberhalb $-25\,^\circ C$ nach $3AsOCl_3 \rightarrow AsCl_3 + Cl_2 + As_2O_3Cl_4$ zerfallende Substanz entsteht. Die Verbindung ist in CH_2Cl_2-Lösung wie $POCl_3$ monomer, in der festen Phase dimer: $Cl_3As(O)_2AsCl_3$ (trigonal-bipyramidales As mit O in äquatorialer sowie axialer Stellung; $AsO_{äq/ax} = 1.724/1.899$ Å). Das zu $AsOCl_3$ homologe, durch Fluorierung eines Gemischs von $AsCl_3$ und As_2O_3 erhältliche $\mathbf{AsOF_3}$ (Sdp. 25.6 °C) ist polymer. Von $AsOF_3$ leiten sich die Halogenokomplexe $AsOF_4^-$ (dimer mit oktaedrischer As-Koordination: $F_4As(O)_2AsF_4^{2-}$) und $AsOF_5^{2-}\cdot AsF_5 = F_5As{-}O{-}AsF_5^{2-}$ ab. Dichloroxid wirkt auf $AsCl_3$ gemäß $AsCl_3 + 2Cl_2O \rightarrow AsO_2Cl + 3Cl_2$ unter Bildung von $\mathbf{AsO_2Cl}$ ein, das zum Unterschied vom homologen monomeren Nitrylchlorid NO_2Cl (s. dort) oligomer ist und sich ab 130 °C zersetzt.

Antimonpentahalogenide. Das Pentafluorid $\mathbf{SbF_5}$ ist durch Fluoridierung von $SbCl_5$ mit HF als *farblose*, ölige Flüssigkeit gewinnbar (Tab. 87; zur Struktur vgl. Überblick). SbF_5 ist eine der *stärksten Lewis-Säuren* (vgl. Supersäuren, S. 250) und bildet als sehr starker Fluoridakzeptor *Hexa-* und *Heptafluoroantimonate* $MSbF_6$ (M = Li—Ls) und M_2SbF_7 (M = K—Cs, NMe_4) mit den oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal

gebauten Ionen $[SbF_6]^-$ (isoelektronisch mit SnF_6^{2-}, TeF_6, IF_6^+; AsF_6^- ist thermolabiler) und $[SbF_7]^{2-}$ (isoelektronisch mit TeF_7^-, IF_7; AsF_7^{2-} ist unbekannt). Analog F^- vermag sich SbF_5 an SbF_6^- unter Bildung der Komplexe $M^+[SbF_6 \cdot n SbF_5]^-$ mit kettenförmigen Anionen wie $Sb_2F_{11}^- = [F_5Sb—F—SbF_5]^-$ und $Sb_3F_{16}^- = [F_5Sb—F—SbF_4—F—SbF_5]^-$ anzulagern. Die *starke Lewis-Acidität* von SbF_5 dokumentiert sich weiterhin in der Bildung der *farblosen* Addukte $SbF_5 \cdot SO_2 = F_5Sb—OSO$ (Smp. 57 °C) oder $SbF_5 \cdot NO_2$ (Zers. > 150 °C), die *geringe Lewis-Basizität* von SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ bzw. $Sb_3F_{16}^-$ in der Existenz von Salzen wie $O_2^+[SbF_6^-]$, $S_4^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2$, $Me_3C^+[SbF_6^-]$, $Br_2^+[Sb_3F_{16}^-]$.

Das Pentachlorid **$SbCl_5$** entsteht bei der Behandlung von $SbCl_3$ mit Cl_2:

$$SbCl_3 + Cl_2 \leftrightarrows SbCl_5 + 5.82\,kJ\,.$$

Es stellt eine in reinem Zustande e*igelbe* rauchende Flüssigkeit dar (vgl. Tab. 87 und zur Struktur den Überblick), welche bei 140 °C unter beginnender Zersetzung in $SbCl_3$ und Cl_2 siedet. Man verwendet es daher in der organischen Chemie als kräftiges Chlorierungsmittel, wobei es durch Zuleiten von Chlor immer wieder regeneriert werden kann. Mit kleinen Mengen *Wasser* bildet $SbCl_5$ Hydrate wie $SbCl_5 \cdot H_2O$ und $SbCl_5 \cdot 4H_2O$; von überschüssigem Wasser wird es zu Antimonsäure und Salzsäure hydrolysiert. Mit zahlreichen *Chloriddonatoren* wie MCl oder PCl_5 vereinigt es sich zu *Hexachloroantimonaten* $M^+[SbCl_6]^-$ oder $PCl_4^+[SbCl_6]^-$, mit starken *Chloridakzeptoren* wie SbF_5 zu *Tetrachloridoantimon-Salzen* $[SbCl_4]^+Sb_2F_{11}^-$ (oktaedrisches $SbCl_6^-$-, tetraedisches $SbCl_4^-$-Ion). **$SbBr_5$** existiert nur in Form des tetraedisch gebauten Ions $[SbBr_4]^+$, das dem gemäß $2Sb(OTeF_5)_3 + 2Br_2 \rightarrow SbBr_4^+\ Sb(OTeF_5)_6^-$ gewinnbaren Salz zugrunde liegt. Salze mit dem Anion $[SbBr_6]^-$ sind ebenso unbekannt, wie **SbI_5** und davon abgeleitete Ionen $[SbI_4]^+$ und $[SbI_6]^-$. Was die **Halogenidoxide** betrifft, so entsteht bei der Umsetzung von $SbCl_3$ mit Cl_2O in Analogie zur entsprechenden Reaktion von $AsCl_3$ *blassgelbes*, polymeres, sich bei 300 °C zersetzendes **SbO_2Cl**. Von **$SbOF_3$** leiten sich die Halogenokomplexe $SbOF_4^-$ (trimer über O-Brücken mit oktaedrischer Sb-Koordination) und $SbOF_5^{2-} \cdot SbF_5 = F_5Sb—O—SbF_5^{2-}$ ab.

Bismutpentahalogenide. Als einziges Pentahalogenid des Bismuts lässt sich **BiF_5** durch Fluorierung von BiF_3 mit F_2 bei 500 °C gewinnen (vgl. Tab. 87 und zur Struktur den Überblick). BiF_5 stellt ein extrem starkes *Fluorierungsmittel* dar und bildet mit *Fluoriddonatoren* MF thermostabile *Hexa* und *Heptafluorobismutate* $MBiF_6$ (M = Li—Ls) und M_2BiF_7 (M = Na—Cs, NMe_4) mit den oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal gebauten Ionen $[BiF_6]^-$ und $[BiF_7]^{2-}$. Salze mit den Ionen BiF_4^+ sind ebenso wie solche mit den Ionen BiX_6^- bzw. BiX_4^+ (X = Cl, Br, I) unbekannt.

Arsen(V)-chloridfluoride $AsCl_{5-n}F_n$ (Tab. 87). Chlorierung von AsF_3 mit Chlor ergibt trigonal-bipyramidal gebautes, sublimierbares **$AsCl_2F_3$** (C_{2v}-Symmetrie; äquatorial gebundene Cl-Atome), das in polaren Lösungsmitteln und gegebenenfalls beim längeren Stehen in die ionogene Form **$AsCl_4^+AsF_6^-$** (Smp. 130 °C) mit tetraedrisch gebautem Kation und oktaedrisch gebautem Anion übergeht (vgl. gemischte P(V)-halogenide). Beim Sublimieren des Salzes bildet sich zunächst trigonal-bipyramidales **$AsCl_4F$** und AsF_5 ($AsCl_4F$ ist nach Abtrennung von AsF_5 mit KF als $KAsF_6$ bei tiefen Temperaturen isolierbar; C_{3v}-Symmetrie; axiales F), dann – bei längeren Sublimationswegstrecken – wieder das molekulare Halogenid $AsCl_2F_3$ durch F/Cl-Austausch zurück ($AsCl_4^+AsF_6^- \rightleftarrows AsCl_4F + AsF_5 \rightleftarrows 2AsCl_2F_3$). Zugleich führt der F/Cl-Austausch zu trigonal-bipyramidalem **$AsClF_4$** (C_{2v}-Symmetrie; äquatoriales Cl; isolierbar bei tiefen Temperaturen). **$AsCl_3F_2$** (D_{3h}-Symmetrie; trigonal-bipyramidal; axiale F-Atome; isolierbar bei tiefen Temperaturen) entsteht beim Überleiten von $AsCl_2F_3$-Gas über $CaCl_2$. $AsCl_4F$ zersetzt sich in fester Phase oberhalb −100 °C, $AsCl_3F_2$ bzw. $AsClF_4$ in flüssiger Phase oberhalb −90 bzw. −75 °C u. a. unter Bildung von $AsCl_4^+AsF_6^-$ (z. B. $6AsCl_4F \rightarrow AsCl_4^+AsF_6^- + 4AsCl_3/Cl_2$).

Antimon(V)-chloridfluoride $SbCl_nF_{5-n}$ (vgl. Tab. 87). Setzt man SbF_5 eine kleine Menge $SbCl_5$ zu, so nimmt die Viskosität des Pentafluorids als Folge der mit dem F/Cl-Austausch verbundenen Spaltung von SbFSb-Brücken ab. Auch steigt die elektrische Leitfähigkeit als Folge der Bildung ionischer Spezies. Solche Mischungen sind wirksamere Fluoridierung- und Fluorierungsmittel als SbF_5 (z. B. $SOCl_2 \rightarrow SOF_2$; $POCl_3 \rightarrow POCl_2F$; $C_4Cl_6 \rightarrow C_4Cl_2F_6$; letztere Verbindung lässt sich mit Permanganat in *Trifluoressigsäure* CF_3COOH überführen). **$SbCl_4F$** (gewinnbar aus $SbCl_5$ und AsF_3) und **$SbCl_3F_2$** (gewinnbar aus $SbCl_5$ und HF) bilden wie $SbCl_{3.25}F_{1.75} \triangleq \frac{1}{4}Sb_4Cl_{13}F_7$ Tetramere analog SbF_5 (Fig. 188; Ersatz terminaler F-Atome durch Cl-Atome), wogegen **$SbCl_2F_3$** (aus $SbCl_5 + HF$) und $SbCl_{1.33}F_{3.67} = \frac{1}{3}Sb_3Cl_4F_{11}$ (aus $SbCl_4F + SbF_5$) im Sinne von $SbCl_4^+Sb_2Cl_2F_9^-$ und $SbCl_4^+Sb_2F_{11}^-$ ionisch gebaut sind (Anionenstruktur: $ClF_4SbFSbF_4Cl$ bzw. $F_5SbFSbF_5$ mit schwach gewinkelter SbFSb-Gruppe).

3.3.4 Niedrigwertige Halogenide $EX_{<3}$

Durch Enthalogenierung der Trihalogenide EX_3 mit den Elementen E = As, Sb, Bi oder – gleichbedeutend – durch Reaktion der betreffenden Elemente mit Halogenen im Unterschuss lassen sich in einigen Fällen Halogenide $EX_{<3}$ erzeugen. So erhält man das luft- und hydrolyseempfindliche **Dihalogenid $(AsI_2)_2 = As_2I_4$**

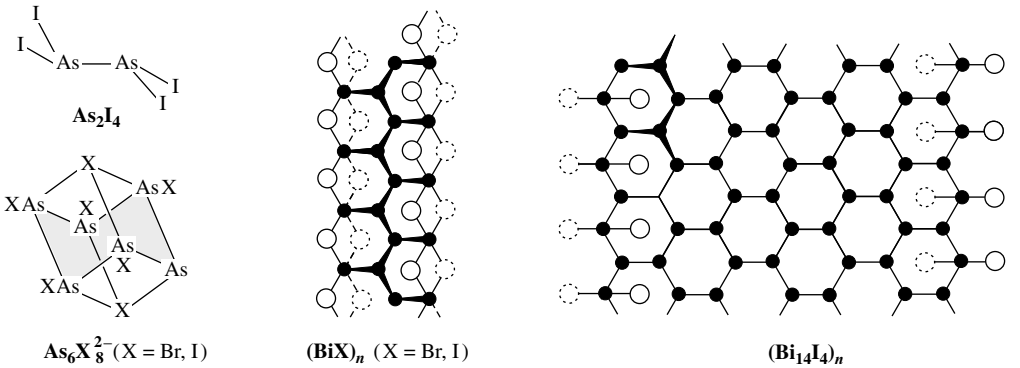


Fig. 190 Strukturen niedrigwertiger Arsen- und Bismuthhalogenide (● = Bi; ○ = I oberhalb, ◌ = I unterhalb der Zeichenebene).

(Struktur analog P_2I_4, Fig. 190) aus den Elementen im geschlossenen Rohr, unter Druck bei 240–260 °C. Es lässt sich – nach Abkühlen des Rohrs – aus CS_2 in *dunkelroten*, bei 137 °C schmelzenden Prismen auskristallisieren und disproportioniert bei 400 °C vollständig gemäß: $3As_2I_4 \rightarrow 4AsI_3 + 2As$ (die Zersetzung erfolgt im offenen System bereits ab 150 °C). In analoger Weise wie As_2I_4 entsteht $\mathbf{Sb_2I_4}$ in geschmolzenem Antimontriiodid nach $4SbI_3 + 2Sb \leftrightarrows 3Sb_2I_4$ bei 230 °C, konnte aber bisher nicht isoliert werden (in der Kälte Verschiebung des Gleichgewichts nach links).

Die **Monohalogenide** $\mathbf{(AsX)_6 = As_6X_6}$ (X = Br, I; Strukturen wohl analog sesselförmig gebautem P_6X_6, S. 779) konnten bisher nur als Halogenidaddukte $[As_6X_8]^{2-}$ in Form der Salze $(Ph_4P)_2As_6Br_8$ und $[(triphos)NiI]_2As_6I_8$ gewonnen und isoliert werden (bzgl. der Strukturen vgl. Fig. 190). Während Monohalogenide des Antimons noch unbekannt sind, kennt man solche des Bismuts. Und zwar entstehen die Halogenide $(BiX_{1.167})_6 = \mathbf{Bi_6X_7}$ (X = Cl, Br) beim langsamen Abkühlen (2 Wochen) einer Bi/BiX_3-Schmelze von 325 auf 270 °C, das Chlorid $(BiCl_{1.43})_7 = Bi_7Cl_{10}$ durch langsames Abkühlen einer $Bi/BiCl_3$-Schmelze von 500 °C auf Raumtemperatur, die Halogenide **BiX** (X = Br, I) durch Gasphasentransport (S. 1409) von Bi mit HgX_2 in einer mit wenig Argon gefüllten Ampulle von 272 nach 165 °C ($xBi + HgX_2 \rightarrow 2BiX + HgBi_{x-2}$) und die **Subhalogenide** $\mathbf{Bi_{14}I_4}$ sowie $\mathbf{Bi_{18}I_4}$ nebeneinander beim Abkühlen von BiI-Gas (aus $Bi + BiI_3$). Bi_6X_7 weist hierbei die Zusammensetzung $Bi_9^{5+}[BiX_5^{2-}][Bi_2X_8^{2-}] = Bi_9^{5+}[Bi_3X_{14}]^{5-}$, Bi_7Cl_{10} die Zusammensetzung $Bi_9^{5+}[B_5Cl_{20}]^{5-}$ auf (vgl. S. 828). In den diamagnetischen, hochmolekularen Monohalogeniden BiX (Molverhältnis Bi zu X exakt 1) sind gemäß Fig. 190 Bi-Atome zu eindimensional-unendlichen Zick-Zack-Ketten verknüpft. Jedes Kettenatom ist zusätzlich mit einem exoständigen Bi-Atom verbunden. Erstere Bi-Atome (Oxidationsstufe: 0) sind pyramidal von jeweils drei Bi-Atomen umgeben, die verbleibenden Bi-Atome (Oxidationsstufe: + 2) weisen quadratisch-pyramidalen Bau auf und haben jeweils einen Bi- und vier X-Nachbarn (das freie Elektronenpaar ist im Falle aller Bi-Atome stereochemisch wirksam). Hochmolekularer Bau liegt auch $Bi_{14}I_4$ bzw. $Bi_{18}I_4$ zugrunde (Bi-Sechseckwabennetze mit 7 bzw. 9 nebeneinander liegenden Bi-Atomketten, wobei die Bi-Randatome, welche nur zwei Bi-Nachbarn haben, zusätzlich mit jeweils zwei I-Atomen abgesättigt sind, vgl. Fig. 190).

3.4 Chalkogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts[83]

3.4.1 Überblick

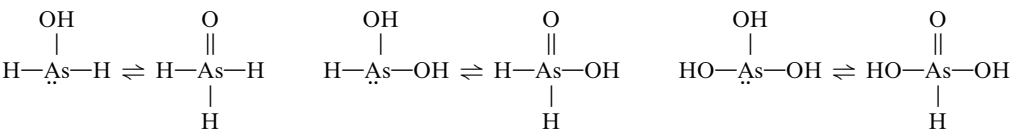
Systematik. Von Arsen, Antimon und Bismut (E) existieren, wie aus Tab. 88 hervorgeht, *hochmolekulare* **Di-**, **Tri-**, **Tetra-** und **Pentachalkogenide** $\mathbf{E_2Y_2}$ = EY (einige Verbindungsbeispiele), $\mathbf{E_2Y_3}$ (alle Kombinationen), $\mathbf{E_2Y_4}$ = EY_2 einige Beispiele und $\mathbf{E_2Y_5}$ (einige Beispiele), darüber hinaus *niedermolekulare* Verbindungen $\mathbf{E_4Y_n}$ ($E \neq Bi$; $n = 3$ bis 6). Die *Trioxide* E_2O_3 stellen Anhydride der **Arsenigen**, **Antimonigen** sowie **Bismutigen Säure** H_3EO_3 (des *Arsen-*, *Antimon-*, *Bismuttrihydroxids* $E(OH)_3$) dar, die *Pentaoxide* E_2O_5 Anhydride der **Arsen-**, **Antimon** und **Bismutsäure** H_3EO_4, die *Tetraoxide* E_2O_4 gemischte Anhydride von H_3EO_3 und H_3EO_4 ($E_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3EO_3$; $E_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3EO_4$; $E_2O_4 + 3H_2O \rightarrow H_3EO_3 + H_3EO_4$).

Tab. 88 Hochmolekulare und niedermolekulare (*kursiv*) Arsen-, Antimon-, Bismutchalkogenide (Kenndaten der Feststoffe: Smp. [°C], ΔH_f [kJ/mol], Dichte [g/cm^3], Z = Zersetzung).

a)	Oxide	Sulfide	Selenide	Telluride
< +3	–	***$As_4S_{3/4/5}$***[b,c] *Orangegelb* bis *rot*	***$As_4Se_{3/4}$***[c] *rot* **AsSe** Smp. 300°	– **AsTe**[d] Smp. 362°
	BiO, *schwarz*	–	**BiSe**[d]	**SbTe** **BiTe**[d]
+3	**As_2O_3** *Farblos* 313°/−655 kJ 4.23 g/cm^3 ***As_4O_6***[e] 279°/−657 kJ 3.98 g/cm^3	**As_2S_3** *Gelb* 320°/−169 kJ 3.49 g/cm^3 ***As_4S_6*** Schmelze, Gas	**As_2Se_3** *Braun* 380°/Halbleiter 4.80 g/cm^3	**As_2Te_3** *Grau* 360 °/Halbleiter 6.25 g/cm^3
	Sb_2O_3 *Farblos* 655°/−690 kJ 5.79 g/cm^3 ***Sb_4O_6*** 570° 5.20 g/cm^3	**Sb_2S_3** *Schwarz* 546°/−160 kJ 4.64 g/cm^3 –	**Sb_2Se_3** *Grau* 612°/Halbleiter 5.81 g/cm^3	**Sb_2Te_2** *Grau* 620°/Halbleiter 6.50 g/cm^3
	Bi_2O_3 *Gelb* 825°/−573 kJ 8.5 g/cm^3 –	**Bi_2S_3** *Braunschwarz* 850°/−143 kJ 6.78 g/cm^3 –	**Bi_2Se_3** *Schwarz* 706°/Halbleiter 7.50 g/cm^3	**Bi_2Te_3** *Grau* 585°/Halbleiter 7.64 g/cm^3
„+4“	**As_2O_4**[e] *Farbl.* **Sb_2O_4** *Gelb* **Bi_2O_4** *Dunkel*	–[f] **Sb_2S_4** *Gelb* **Bi_2S_4** *Grau*	–	–
+5	**As_2O_5** *Farbl.* 315°Z 4.32 / **Sb_2O_5** *Gelb* 300°Z 3.78 **Bi_2O_5** *Braun* 150°Z 5.10 g/cm^3	**As_2S_5** *Gelb* 95°C ? **„Sb_2S_5“** *Orange* 135°C 4.12 g/cm^3 – – –	**As_2Se_5** **„Sb_2S_5“**? *Schwarz* –	–

a) Oxidationsstufe. – **b)** Neben α- und β-As_4S_4 (Smp./Sdp. 307/565°C) kennt man auch konstitutionsisomeres γ-As_4S_4. – **c)** As lässt sich sukzessive durch P ersetzen. – **d)** Man kennt auch As_8Te_3, Sb_2Te, Bi_2Te, Bi_7Te. – **e)** Die durch Abschrecken des mit viel N_2 vermischten Dampfes über As_2O_5 bei 730°C auf 12 K erhältliche Tieftemperaturmatrix enthält monomolekulare Spezies ***$As_4O_{6/7/8/9/10}$*** (Strukturen analog $P_4O_{6/7/8/9/10}$, vgl. S. 785). – **f)** Verbindungen der Zusammensetzung As_4S_7, As_4S_8 = As_2S_4, As_4S_9 sind bisher unbekannt; es existieren jedoch $As_2P_2S_7$ (monomer) und $As_2P_2S_8$ (polymer).

Strukturen. Die *niedermolekularen Chalkogenide* weisen den gleichen Bau wie entsprechend zusammengesetzte Chalkogenide des Phosphors auf (S. 785), die *hochmolekularen Chalkogenide* vielfach Schichtstrukturen (für Einzelheiten s. unten). Die *Arsen(III)-säure* H_3AsO_3 lässt sich wie die unbekannte Arsen(I)-Säure H_3AsO_2 (vgl. H_3PO_2, S. 793) und die ebenfalls unbekannte Arsen(-I)-säure H_3AsO (vgl. H_3PO, H_3NO; S. 801, 719) durch zwei *tautomere Formen* beschreiben, während für die *Arsen(V)-säure* H_3AsO_4 nur eine Form existiert (vgl. hierzu Phosphorsäuren und das dort über Oxidationsstufen Besprochene).



Arsinige Säure **Arsanoxid** **Arsonige Säure** **Arsinsäure** **Arsenige Säure** **Arsonsäure**

Das Tautomeriegleichgewicht liegt im Falle der Arsen(III)-säure H_3AsO_3 und wohl auch der Arsen(I)- sowie Arsen(-I)-säure) ganz auf der Seite der Arsenigen bzw. Arsonigen bzw. Arsinigen Säure (da Phosphor ausgesprochen zur Bildung einer PO-Gruppe tendiert, kommen den Phosphor(III, I,-I)-säuren die Formen $HPO(OH)_2$, $H_2PO(OH)$ und H_3PO zu). Von allen wiedergegebenen Säureformen kennt man organische Derivate („Ester“; vgl. S. 843, 855, 856). Die *Sauerstoffsäuren des Antimons und Bismuts* H_3EO_3 und H_3EO_4 existieren in wässeriger Lösung – falls überhaupt – nur in wasserreicheren Formen als $H_3SbO_3 \cdot H_2O = H[Sb(OH)_4]$, $H_3BiO_3 \cdot 3H_2O = H[Bi(OH)_4(H_2O)_2]$ und $H_3EO_4 \cdot H_2O = H[E(OH)_6]$. Man kennt jedoch in jedem Falle Salze der betreffenden Säuren.

Darstellung. Man gewinnt die Chalkogenide meist *aus den Elementen* bei erhöhten Temperaturen sowie durch *Chalkogenidierung* (S. 649) geeigneter Ausgangsverbindungen (z. B. Hydrolyse von Halogeniden, Anhydridbildung der Säuren). Die Darstellung der Sauerstoffsäuren kann durch *Auflösen der Oxide* in Wasser – gegebenenfalls in Anwesenheit von *Oxidationsmitteln* – erfolgen.

Eigenschaften. Redox-Verhalten. Nachfolgend sind **Potentialdiagramme** der Oxidationsstufen $+5$, $+3$, $+0$ und -3 der Pentele N, P, As, Sb, Bi in saurer und alkalischer Lösung wiedergegeben. Wie aus ihnen hervorgeht ist die *Oxidationskraft* der Pentelsauerstoffsäuren ähnlich wie die der Chalkogen- und Halogensauerstoffsäuren (S. 638, 463) in *saurer Lösung größer* (stärkstes Oxidationsmittel Bi_2O_5, gefolgt von HNO_2), die *Reduktionskraft* in *alkalischer Lösung* (stärkstes Reduktionsmittel P_4, gefolgt von HPO_3^{2-}). Eine *Disproportionierung* nullwertiger Pentele ist nur im Falle von P_4, eine Disproportionierung dreiwertiger Pentele nur im Falle von HNO_2 bzw. NO_2^- möglich. In den übrigen Fällen erfolgt umgekehrt Komproportionierung.

pH = 0

$\overset{+5}{NO_3^-}$	$+0.94$	$\overset{+3}{HNO_2}$	$+1.45$	$\overset{\pm 0}{N_2}$	$+0.28$	$\overset{+3}{NH_4^+}$
H_3PO_4	-0.276	H_3PO_3	-0.502	P_4	-0.063	PH_3
H_3AsO_4	$+0.560$	H_3AsO_3	$+0.234$	As_n	-0.608	AsH_3
Sb_2O_5	$+0.581$	SbO_{aq}^+	$+0.212$	Sb_n	-0.510	SbH_3
Bi_2O_5	$+2$	Bi_{aq}^{3+}	$+0.317$	Bi_n	-0.97	BiH_3

pH = 14

$\overset{+5}{NO_3^-}$	$+0.01$	$\overset{+3}{NO_2^-}$	$+0.41$	$\overset{\pm 0}{N_2}$	-0.74	$\overset{-3}{NH_3}$
PO_4^{3-}	-1.12	HPO_3^{2-}	-1.73	P_4	-0.89	PH_3
AsO_4^{3-}	-0.71	$H_2AsO_3^-$	-0.68	As_n	-1.37	AsH_3
$Sb(OH)_6^-$	-0.59	$Sb(OH)_4^-$	-0.66	Sb_n	-1.338	SbH_3
$Bi(OH)_6^-$	$(<+2)$	$Bi(OH)_4^-$	-0.452	Bi_n	(<-1)	BiH_3

Die Redoxpotentiale der Systeme Pentel(V)-/Pentel(III)-säure werden in Richtung Nitrat(V/III), Phosphat(V/III), Arsenat(V/III), Antimonat(V/III), Bismutat(V/III) *negativer*/*positiver*/ nur *wenig positiver*/*stark positiver* (saure Lösung). Wie im Falle der entsprechenden Systeme Chalkogen(VI/IV)- und Halogen(VII/V)-säuren bereits eingehend besprochen wurde (S. 465, 639), bringen die Potentiale die *Willigkeit des s-Elektronenpaars zur Betätigung einer chemischen Bindung* zum Ausdruck, die durch Vergrößerung des mittleren Kern-/Elektronen-Abstands (wichtig bei N(III) → P(III), As(III) → Sb(III)) zunimmt und mit wachsender Kernladung (wichtig bei P(III) → As(III)) sowie zusätzlich wachsendem relativistischem Effekt (vgl. S. 340; wichtig bei Sb(III) → Bi(III)) abnimmt.

Säure-Base-Verhalten. Die **Acidität** der Sauerstoffsäuren nimmt innerhalb der Penteligen und Pentelsäuren mit steigender Ordnungszahl des Pentels ab, wobei Pentelsäuren stärker sind als entsprechende Pentelige Säuren. Für die **Basizität** gilt das Umgekehrte (vgl. hierzu S. 247 und das bei den Phosphorsäuren Besprochene).

Nachfolgend sei auf **Oxide** und **Sulfide** sowie zugehörige **Säuren** zunächst des Arsens dann des Antimons und schließlich des Bismuts eingegangen. Einem Teil der betreffenden Spezies kommt unter den Verbindungen des Arsens, Antimons und Bismuts wegen ihres *natürlichen Vorkommens* und ihrer *praktischen Verwendungsmöglichkeiten* besonderes Interesse zu. Bezüglich der **Selenide** und **Telluride** von As, Sb, Bi vgl. Tab. 88. Unter ihnen sind die Verbindungen E_2Y_3 als *Halbleiter* (S. 1421) von einiger Bedeutung (die Bandlücken nehmen ab in Richtung $As > Sb > Bi$ hinsichtlich eines bestimmten Chalkogens und in Richtung $S > Se > Te$ hinsichtlich eines bestimmten Pentels; durch geeignete Dotierung erhält man n- oder p-Halbleiter). Bezüglich der **Halogenidoxide** vgl. bei den Halogenverbindungen von As, Sb und Bi.

3.4.2 Oxide und Sauerstoffsäuren des Arsens

Diarsentrioxid As_2O_3 („*Arsentrioxid*“, „*Arsenik*“) kommt in der Natur niedermolekular als kubischer *Arsenolith* („*Arsenikblüte*“) und hochmolekular als monokliner *Claudetit* (2 Formen) vor. – Darstellung. As_2O_3 entsteht bei der *Verbrennung* von *Arsen* an der Luft oder durch *Oxidation* mit verdünnter *Salpetersäure* sowie durch *Hydrolyse* von *Arsentrichlorid*:

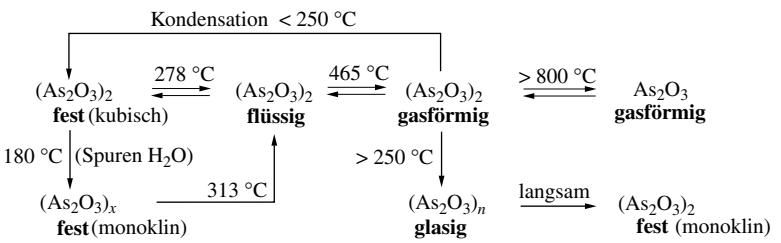
$$2\,As + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow As_2O_3 + 657.4\,kJ \quad \text{bzw.} \quad 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow As_2O_3 + 6\,HCl.$$

Die *technische Darstellung* erfolgt durch *Abrösten arsenhaltiger Erze*:

$$2\,FeAsS + 5\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + As_2O_3\,.$$

Hierbei verflüchtigt es sich („*Hüttenrauch*“) und wird in lange, gemauerte Kanäle („*Giftfänge*“) geleitet, in denen sich die zunächst noch unreine Substanz zu einem weißen Pulver verdichtet. Die Reinigung durch Sublimation liefert je nach der Temperatur, bei der die Kondensation erfolgt, ein lockeres weißes Pulver („*Giftmehl*“) oder ein farbloses, glasiges Produkt („*Arsenikglas*“). In den Handel gelangt Arsentrioxid gewöhnlich in der letztgenannten, durchsichtigen, *amorphen* Form (Dichte = 3.70 g/cm^3). Bewahrt man diese längere Zeit auf, so wird sie allmählich porzellanartig undurchsichtig, weil sie sich in ein Agglomerat regulär-oktaedrischer Kriställchen verwandelt. Besser erhält man diese *kubische* Form des Arsentrioxids, wenn man die amorphe Form in Wasser oder Salzsäure löst und wieder auskristallisieren lässt. Bei dieser Kristallisation beobachtet man im Dunkeln ein deutliches Leuchten: „*Triboluminezenz*“(die Erscheinung der Triboluminezenz beobachtet man häufig, wenn sich Kriställchen aneinander reiben und dabei zerbrechen: tribo von griech. = ich reibe).

Physikalische Eigenschaften (Tab. 88). Arsentrioxid ist im festen, flüssigen und dampfförmigen Zustand *farb-* und *geruchlos*. Seine Löslichkeit in Wasser ist mäßig (0.1 mol/l). Es stellt ein starkes *Gift* dar[85,90]. Beim Erhitzen auf 180 °C in Anwesenheit von Spuren Wasser geht die bei 278 °C im metastabilen Zustande schmelzende *kubische* Modifikation („Arsenolith“; $\Delta H_f = -656.9$ kJ/mol; Dichte = 3.890 g/cm^3) in eine andere, um 2.1 kJ/mol energiereichere, bei 313 °C schmelzende *monokline Modifikation* („Claudetit“; $\Delta H_f = -654.8$ kJ/mol; Dichte = 4.230 g/cm^3) über, die ihrerseits bei 465 °C siedet:



Die monokline Form entsteht direkt, wenn man die Kristallisation des Arsentrioxids nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern oberhalb von 180 °C vornimmt. Erhitzt man z. B. Arsentrioxid in einem geschlossenen Glasrohr am unteren Ende auf 400 °C, so befindet sich nach dem Erkalten im unteren, vorher erhitzten Teil glasiges, im mittleren monoklines, im oberen kubisches Arsentrioxid. Der Siedepunkt liegt bei 465 °C. Im offenen Gefäß sublimiert Arsentrioxid ohne zu schmelzen, weil dann der Dampf so schnell entweicht, dass sein Partialdruck die Schmelzpunktsdampfdrücke (28 mbar bei 278 °C, 67 mbar bei 313 °C) nicht erreicht. Kondensiert man gasförmiges Arsentrioxid unterhalb/oberhalb 250 °C, so bildet sich kubisches/glasiges As_2O_3; letztere Form verwandelt sich bei Raumtemperatur langsam in die kubische Modifikation.

Strukturen. Bis 800 °C entspricht die *Dampf*dichte von As_2O_3 der Molekülformel As_4O_6 (P_4O_6-Struktur; vgl. S. 785). Oberhalb dieser Temperatur findet zunehmende Dissoziation statt, und bei 1800 °C besitzen die Moleküle die Formel As_2O_3 (Struktur: W-förmiges O═As—O—As═O; vgl. Formel (a) auf S. 713). Auch die *Kristalle* der kubischen Form sind aus As_4O_6-Einheiten (AsO-Abstand 1.78 Å; ber. für Einfachbindung 1.87 Å) aufgebaut, während die monokline Form hochmolekular ist und aus Schichten besteht, die sich aus pyramidalen, über gemeinsame O-Atome verbrückten AsO_3-Einheiten aufbauen, wobei die As-Atome der miteinander kondensierten AsO_3-Pyramiden sowohl ober- wie auch unterhalb der Schichten lokalisiert sein können. Monoklines As_2O_3 besitzt in einer Form (Claudetit-I) die Struktur Fig. 191 a in einer anderen Form (Claudetit-II) die Struktur Fig. 191 b, während die Struktur Fig. 191 c bisher nur für As_2S_3 aufgefunden wurde.

Chemische Eigenschaften. Arsentrioxid ist leicht (leichter als die homologen Oxide P_2O_3 und Sb_2O_3; vgl. Potentialdiagramm, S. 841) zum Element *reduzierbar*. Erhitzt man es z. B. in einem Glührörchen mit Kohle oder mit Kaliumcyanid, so scheidet sich das durch Reduktion entstehende Arsen:

[90] **Physiologisches.** Schon weniger als 0.1 g As_2O_3 können vom Magen aus tödlich wirken, falls es nicht durch Erbrechen oder durch Reaktion mit frisch gefälltem Eisenhydroxid oder Magnesiumoxid unschädlich gemacht wird (bzgl. des As-Nachweises vgl. S. 830). Durch regelmäßige kleinere Dosen kann der menschliche Organismus an das Gift gewöhnt werden; in diesem Falle werden bis zu 0.5 g auf einmal vertragen („*Arsenikesser*“).

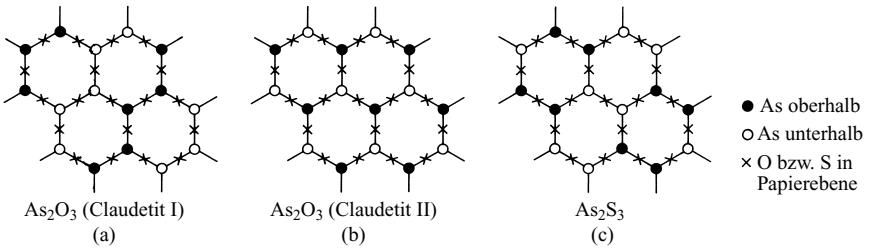


Fig. 191 Strukturen von monoklinen As_2O_3 (2 Formen) sowie As_2S_3.

$$2\,As_2O_3 + 3\,C \rightarrow 4\,As + 3\,CO_2 \qquad As_2O_3 + 3\,KCN \rightarrow 2\,As + 3\,KOCN$$

im kälteren Teil des Glasröhrchens als schwarzer *Arsenspiegel* ab („*Arsenprobe nach Berzelius*"). Ein Gemisch von As_2O_3 und Mg verbrennt bei Entzündung äußerst heftig mit heißer, intensiv weißer Flamme:

$$As_2O_3 + 3\,Mg \rightarrow 2\,As + 3\,MgO + 1149.3\,kJ.$$

Andererseits lässt sich Arsentrioxid auch zur fünfwertigen Stufe *oxidieren*, z. B. mit konzentrierter Salpetersäure (S. 732). Schwefel vermag As_2O_3 nicht zu oxidieren.

In *Wasser* ist Arsentrioxid mäßig löslich (0.104 mol/l bei 25 °C). Die Lösung hat süßlich metallischen Geschmack und rötet blaues Lackmuspapier eben noch deutlich, enthält also eine *schwache Säure* („*Arsenige Säure*"):

$$As_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3AsO_3.$$

In gleicher Weise reagieren *Alkohole* mit As_2O_3 zu *Estern der Arsenigen Säure*: $As_2O_3 + 6\,ROH \rightarrow 2\,As(OR)_3 + 3\,H_2O$. In *basischer* Lösung steigt die Löslichkeit von As_2O_3 wegen der Bildung von „*Arseniten*" (s. u.; in entsprechender Weise entstehen in alkalischer alkoholischer Lösung Arsenitester, z. B.: $As_2O_3 + 2\,ROH + 4\,NaOH \rightarrow 2\,Na_2AsO_2(OR) + 3\,H_2O$). In *saurer* Lösung nimmt andererseits die Löslichkeit von As_2O_3 mit sinkendem pH-Wert ab und erreicht in 3-molarer HCl-Lösung (pH ca. -0.5) ein Minimum (0.075 mol/l bei 25 °C). In stärker salzsaurer Lösung nimmt sie wegen der Bildung von Chlorarseniten wieder zu ($As(OH)_3 + 3\,HCl \rightarrow AsCl_3 + 3\,H_2O$; $AsCl_3 + HCl \rightleftarrows H^+ + AsCl_4^-$; vgl. Gewinnung von $AsCl_3$, S. 834). Ähnlich wie durch Chlorid lässt sich das Oxid-Ion in As_2O_3 auch durch Sulfid ersetzen (vgl. Oxosysteme, S. 508):

$$As_2O_3 + 3\,H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3\,H_2O\,.$$

Mit der Anhydrosäure SO_3 reagiert As_2O_3 als Anhydrobase unter Bildung von „*Arsen(III)-sulfat*" $As_2(SO_4)_3$. Verwendung. Arsenik findet vielseitige Verwendung zum Vertilgen von Mäusen, Ratten, Fliegen, zum Konservieren von Häuten, Fellen, Vogelbälgen und in der Glasfabrikation als Läuterungs- und Entfärbungsmittel.

Arsenige Säure H_3AsO_3 ist nur in *wässriger Lösung*, aber *nicht* in *freiem Zustand* bekannt. Dampft man die wässerige Lösung von As_2O_3 (s. o.) ein, so scheidet sich nicht die Säure, sondern ihr *Anhydrid* As_2O_3 in Form kubischer Kristalle der Molekulargröße As_4O_6 (s. oben) ab.

Säure-Base-Verhalten. Arsenige Säure besitzt etwa die Stärke der Borsäure: $pK_S = 9.23$ für $H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H^+$. Ihr kommt im Gegensatz zur homologen Phosphonsäure $HPO(OH)_2$ die Konstitution $As(OH)_3$ zu (s. oben). Demgemäß wirkt sie als dreibasige Säure, sodass sich von ihr *primäre, sekundäre* und *tertiäre* **Arsenite** $As(OH)_2O^-$, $As(OH)O_2^{2-}$ und AsO_3^{3-} (pyramidaler Bau) ableiten. Die – durch Säuren leicht zersetzbaren – Alkali- und Erdalkaliarsenite leiten sich meist von der Form $As(OH)_2O^-$

(z. B. KH_2AsO_3, $Ba(H_2AsO_3)_2$), die Schwermetallarsenite von der Form AsO_3^{3-} (z. B. Ag_3AsO_3, $Pb_3(AsO_3)_2$) ab. Alkalimetallarsenite sind gut, Erdalkalimetallarsenite weniger gut, Schwermetallarsenite praktisch nicht wasserlöslich. Kondensierte Säureanionen („*Diarsenite*" $As_2O_5^{4-}$, „*Triarsenite*" $As_3O_7^{5-}$ usw.) bilden sich in alkalischen Medien nicht. Kondensation erfolgt jedoch beim Erhitzen primärer und sekundärer Arsenite, z. B.: $n\,M^I H_2AsO_3 \rightarrow (M^I AsO_2)_n + n\,H_2O$ (M^I = Alkalimetall). In den „*Metaarseniten*" $M^I AsO_2$ bestehen die durch die Kationen zusammengehaltenen Anionenketten aus AsO_3-Pyramiden mit gemeinsamen O-Atomen: —O—As(O^-)—O—As(O^-)—O—As(O^-)—.

Wie die oben erwähnte Bildung von Chloroarseniten aus As_2O_3 in stark salzsaurer Lösung andeutet, verhält sich Arsenige Säure in wässeriger Lösung *amphoter*. Ihre Basedissoziation ist allerdings viel geringer als ihre Säuredissoziation: pK_B ca. 14 für $As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + OH^-$ (Bildung von Spezies wie $As(OH)(HSO_4)_2$ oder $As(OH)(HSO_4)^+$ in konzentrierter H_2SO_4 und von Spezies wie $As(HSO_4)_3$ oder $As(HSO_4)_2^+$ in Oleum).

Redox-Verhalten. Die Arsenige Säure wirkt wie Arsentrioxid *oxidierend* und *reduzierend*, wobei sie in *Arsen* bzw. *Arsensäure* übergeht (vgl. Potentialdiagramm, oben):

$$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3\ominus \rightleftarrows As + 3H_2O \qquad (\varepsilon_0 = +0.240\ V);$$
$$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\ominus \qquad (\varepsilon_0 = +0.560\ V).$$

Die Oxidationswirkung ist dabei stärker, die Reduktionswirkung schwächer als die der homologen Phosphorsäure ($\varepsilon_0 = -0.502$ bzw. -0.276 V). So wird z. B. Arsenige Säure aus salzsauren Lösungen durch Zinn(II)-chlorid ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = +0.154$ V) als braunes Arsen ausgefällt („*Bettendorf'sche Arsenprobe*"). Gleiches erfolgt durch Kupfer in HCl-Lösung ($Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + \ominus$; $\varepsilon_0 = +0.137$ V). Naszierender Wasserstoff ($H \rightarrow H^+ + \ominus$; $\varepsilon_0 = -2.1065$ V) reduziert noch weiter bis zu Arsenwasserstoff ($H_3AsO_3 + 6H^+ + 6\ominus \rightarrow AsH_3 + 3H_2O$; $\varepsilon_0 = -0.180$ V) („*Marsh'sche Arsenprobe*", S. 830; in analoger Weise wird H_3AsO_3 durch $NaBH_4$ in AsH_3 umgewandelt). Umgekehrt führen *Oxidationsmittel* wie Iod ($I_2 + 2\ominus \rightarrow 2I^-$; $\varepsilon_0 = +0.5355$ V), Salpetersäure ($NO_3^- + 4H^+ + 3\ominus \rightarrow NO + 2H_2O$; $\varepsilon_0 = +0.959$ V), $Cr_2O_7^{2-}$ (+1.38 V), H_2O_2 (+1.763 V) oder Ozon (+2.075 V) die Arsenige Säure in Arsensäure über. Die Reaktion zwischen Iod und Arseniger Säure wird zur *iodometrischen Bestimmung* des Arsengehalts von Arseniklösungen benutzt:

$$H_3AsO_3 + H_2O + I_2 \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2H^+ + 2I^-. \qquad (1)$$

Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt (ähnliche Potentiale der beiden Redoxpaare), muss die entstehende Säure dabei durch Hydrogencarbonat ($H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2$) aus dem Gleichgewicht entfernt werden (zum Mechanismus vgl. S. 473; bei der stärker reduzierenden homologen Phosphonsäure H_3PO_3 ist die Reaktion auch ohne Hydrogencarbonat-Zusatz schon quantitativ). Die Einwirkung von Salpetersäure auf Arsenige Säure benutzt man zu Darstellung von N_2O_3 (S. 712).

Verwendung. Lösungen von Natriumarsenit (Analoges gilt für $Ca_3(AsO_3)_2$, $Na_2AsO_2(OMe)$ bzw. $Me_2AsO(OH)$) dienen zur Vernichtung von Unkraut und Pflanzenschädlingen sowie zur Dämmung des Wachstums von Wasserpflanzen. Die giftige Farbe „*Schweinfurter Grün*" $Cu_2AsO_3(Ac)$ ist eine Verbindung aus Kupferarsenit $Cu_3(AsO_3)_2$ und Kupferacetat $CuAc_2$. Auch sekundäres Kupferarsenit $CuHAsO_3$ („*Scheeles Grün*") war früher als Farbe in Gebrauch.

Diarsenpentaoxid As_2O_5 („*Arsenpentaoxid*"). Darstellung. As_2O_5 kann *nicht* wie P_2O_5 durch *Verbrennung des Elements* an der Luft erhalten werden ($2As + 2\frac{1}{2}O_2 \rightarrow As_2O_5 + 925.49$ kJ), da die Oxidation hier nur bis zum Trioxid As_2O_3 führt. Dies wird dadurch bedingt, dass das exotherme Gleichgewicht $As_2O_3 + O_2 \rightleftarrows As_2O_5 + 268.08$ kJ bei der mit der As_2O_3-Bildung verknüpften hohen Verbrennungstemperatur ($\Delta H_f = -657.41$ kJ/mol) bereits ganz auf der linken Seite liegt. Bei niedrigeren Temperaturen (z. B. 200 °C) ist die Oxidation zu As_2O_5 selbst bei hohen Drücken (3000 bar) gehemmt (vgl. hierzu SO_2-Oxidation, S. 583). Arsenpentaoxid lässt sich jedoch durch Entwässern von *Arsensäure* (Erhitzen auf 300 °C bzw. Behandeln mit P_2O_5 bei 10^{-2} mbar und 50 °C) *gewinnen*:

$$2H_3AsO_4 \rightleftarrows As_2O_5 + 3H_2O. \qquad (2)$$

Eigenschaften (Tab. 88). As_2O_5 fällt gemäß (2) als weiße, feinpulverige, an feuchter Luft unter Bildung von H_3AsO_4 (Umkehrung von (2)) zerfließliche Masse an, die durch längeres Tempern bei 600 °C unter Sauerstoffdruck (1600 bar) in kleine nadelige Kriställchen übergeführt werden kann.

Arsenpentaoxid ist zum Unterschied von monomolekularem Stickstoffpentaoxid N_2O_5 sowie von dimolekularem Phosphorpentaoxid $(P_2O_5)_2$ *hochmolekular*. Während Stickstoff in N_2O_5 trigonal-planar von 3 und Phosphor in P_4O_{10} tetraedrisch von 4 O-Atomen umgeben ist, befindet sich Arsen in $(As_2O_5)_x$

zur Hälfte im Zentrum von Sauerstoff*oktaedern* (im Mischoxid $PAsO_5$ durch P ersetzt) zur Hälfte im Zentrum von Sauerstoff*tetraedern* (im Mischoxid $AsSbO_5$ durch Sb ersetzt). Und zwar sind AsO_6-Oktaeder in cis-Stellung über Ecken zu Oktaederketten verknüpft. Jeder Oktaederstrang ist von vier weiteren, parallel verlaufenden Strängen in der Weise umgeben, dass zwischen den Strängen Sauerstofftetraeder resultieren, deren Zentren von Arsenatomen besetzt sind.

Beim Erhitzen auf 300 °C *zerfällt* Arsenpentaoxid in *Arsentrioxid* und *Sauerstoff*:

$$268.1\ \text{kJ} + As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$$

und wirkt dementsprechend zum Unterschied von viel beständigerem Phosphorpentaoxid als Oxidationsmittel (z. B. Oxidation von HCl zu Cl_2). Unter Sauerstoffdruck lässt es sich jedoch bis in die Nähe seines Smp. (740 °C) unzersetzt erwärmen. Wie As_2O_3 wird auch As_2O_5 durch *Erhitzen* mit *Kohle* leicht zu *Arsen* reduziert.

Arsensäure H_3AsO_4. Darstellung. Die von Arsenpentaoxid abgeleitete Arsensäure H_3AsO_4 erhält man durch Oxidation von *Arsen* oder *Arsentrioxid* mit *konzentrierter Salpetersäure*:

$$3\,As_2O_3 + 4\,HNO_3 + 7\,H_2O \rightarrow 6\,H_3AsO_4 + 4\,NO\,.$$

Sie scheidet sich bei starkem Einengen der wässerigen Lösung in Form kleiner, zerfließlicher Kristalle der Zusammensetzung $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (Smp. 36.14 °C) ab. Bei niedriger Temperatur (−30 °C) ist noch ein höheres Hydrat $H_3AsO_4 \cdot 2\,H_2O$ erhältlich. Beim Erhitzen auf 100 °C geht sie in $As_2O_5 \cdot \frac{5}{3}H_2O$, beim Erhitzen auf 300 °C in As_2O_5 über.

Säure-Base-Verhalten. Die Arsensäure ist eine *dreibasige, mittelstarke Säure*:

$$H_3AsO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + HAsO_4^{2-} \rightleftarrows 3H^+ + AsO_4^{3-}$$

und etwa so stark wie Phosphorsäure ($pK_1 = 2.19$, $pK_2 = 6.94$, $pK_3 = 11.50$). Dementsprechend leiten sich von ihr *primäre* (MH_2AsO_4), *sekundäre* (M_2HAsO_4) und *tertiäre* (M_3AsO_4) Salze (**Arsenate**) ab. Der AsO-Abstand im tetraedrisch gebauten AsO_4^{3-}-Ion beträgt 1.74 Å (ber. für AsO-Einfachbindung 1.87 Å). In ihren Löslichkeitsverhältnissen entsprechen die Arsenate im Allgemeinen den Phosphaten. So fällt z. B. bei Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Magnesiumsalz zu einer Arsenatlösung das mit dem Ammonium-magnesium-phosphat (S. 798) isomorphe weiße, kristalline „*Ammonium-magnesium-arsenat*" NH_4MgAsO_4 aus ($HAsO_4^{2-} + NH_4^+ + Mg^{2+} \rightarrow NH_4MgAsO_4 + H^+$), das analog ersterem beim Glühen in Magnesiumdiarsenat übergeht ($2\,NH_4MgAsO_4 \rightarrow Mg_2As_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O$) und sich damit ausgezeichnet zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Arsensäure eignet. Mit Ammoniummolybdat entsteht in stark salpetersaurer Lösung ein gelber, feinkristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$ (vgl. S. 1598). Das Silbersalz Ag_3AsO_4 ist zum Unterschied vom *gelben* Ag_3PO_4 *rotbraun*. *Dehydratisierung* der primären Arsenate MH_2AsO_4 führt wie im Falle der homologen primären Phosphate MH_2PO_4 (vgl. S. 798) zu kondensierten „*Poly*"- und „*Metaarsenaten*" (Strukturen analog Poly- und Metaphosphaten, S. 807), die viel weniger hydrolysestabil als die kondensierten Phosphate sind.

Redox-Verhalten. Die Arsensäure unterscheidet sich von der Phosphorsäure charakteristisch durch ihr *Oxidationsvermögen* (vgl. Potentialdiagramm, oben). So führt sie z. B. Schweflige Säure in Schwefelsäure über und macht in Umkehrung von (1) aus angesäuerter Kaliumiodidlösung Iod frei.

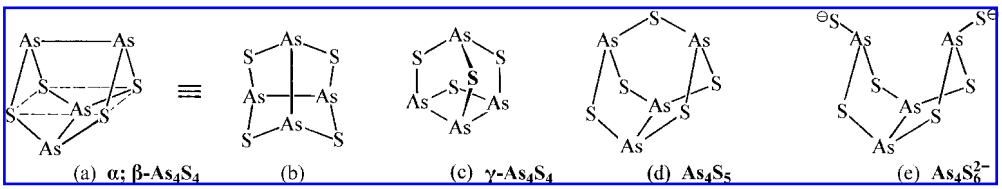
Verwendung. H_3AsO_4 wird als Mittel zur Holzkonservierung sowie Baumwollkapselentblätterung eingesetzt.

Diarsentetraoxid As_2O_4 („*Arsendioxid*") bildet sich im Autoklaven durch 14-tägige Reaktion von As_4O_6 mit Sauerstoff (50–500 bar) bei 260 °C in Form hygroskopischer, zu H_3AsO_3 und H_3AsO_4 hydrolysierender, *farbloser* Kristalle $As_2O_4 = As^{III}As^{V}O_4$. Das Oxid ist *hochmolekular* und besteht aus Schichten, die sich aus pyramidalen $As^{III}O_3$- und tetraedrischen $As^{V}O_4$-Einheiten mit gemeinsamen O-Atomen aufbauen (vgl. Fig. 191: die Hälfte der As-Atome in As_2O_3 ist mit einem zusätzlichen O-Atom verknüpft). Bezüglich der *niedermolekularen* Oxide $As_2O_{7,8,9}$ vgl. Tab. 88.

3.4.3 Sulfide und Thiosäuren des Arsens

Tetraarsentrisulfid As_4S_3 wird natürlich in Form von „*α- und β-Dimorphit*" (Umwandlungspunkt 130 °C) aufgefunden und bildet sich künstlich beim Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im richtigen Mengenverhältnis. Die Struktur entspricht der von P_4S_3 (C_{3v}-Symmetrie; analog gebaut ist As_4Se_3). Mit Schwefel reagiert As_4S_3 in CS_2 zu As_4S_4 und As_4S_5 (s. unten).

Tetraarsentetrasulfid As_4S_4 („*Realgar*“, „*Rauschrot*“, „*rote Arsenblende*“, „*Rubinschwefel*“, „*Sandarach*“). Darstellung. As_4S_4 kann durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im entsprechenden Mengenverhältnis gewonnen werden. *Technisch* stellt man As_4S_4 durch Sublimieren eines Gemenges von Arsenkies FeAsS ($FeAsS \rightarrow FeS + As$) und Schwefelkies FeS_2 ($FeS_2 \rightarrow FeS + S$) her: $4As + \frac{1}{2}S_8 \rightarrow As_4S_4 + 269.2$ kJ. Er bildet eine *rote*, glasige Masse („*Rotglas*“) und gibt beim Verreiben ein *orangefarbenes* Pulver. Beim Erhitzen geht das rote α-As_4S_4 in *schwarzes* β-As_4S_4 über (Ump. 267 °C), das bei 318 °C schmilzt und bei 565 °C unzersetzt siedet. Der Dampf besteht im wesentlichen aus As_4S_4-Molekülen; bei höheren Temperaturen (1000 °C) enthält er zusätzlich As_2S_2. Die Struktur des Realgars As_4S_4 (a) entspricht der des Schwefelstickstoffs N_4S_4, nur bilden in diesem Falle die vier S-Atome wie in α-P_4S_4 (S. 785) das Quadrat und die vier As-Atome das Tetraeder (analog gebaut ist As_4Se_4). Der AsS-Abstand beträgt 2.237, der AsAs-Abstand 2.569 Å (ber. für AsS-/AsAs-Einfachbindungen 2.25/2.42 Å). Die As_4S_4-Struktur lässt sich auch im Sinne der Formel (b) von einem As_4-Tetraeder ableiten, bei dem in vier der sechs As—As-Bindungen Schwefel eingelagert ist. Außer α- und β-As_4S_4 (D_{2d}-Symmetrie) kennt man noch γ-As_4S_4 mit β-P_4S_4 Struktur (c) (C_s-Symmetrie; gewinnbar durch Abschrecken einer As_4S_4-Schmelze; Umkristallisation aus CS_2).



Eigenschaften. Mischungen mit *Salpeter* setzen sich beim Erhitzen unter starker *Wärmeentwicklung* und blendend weißer *Lichterscheinung zu Arsenik* und *Schwefeldioxid* um ($As_4S_4 + 14O \rightarrow 2As_2O_3 + 4SO_2$). Bei der Behandlung von As_4S_4 mit Piperidin entsteht das Piperidiniumsalz des Ions $As_4S_6^{2-}$ (e), das sich von As_4S_4 (a) durch Ersatz einer AsAs-Gruppe gegen zwei AsS^--Reste ableitet (analog gebaut ist $As_4Se_6^{2-}$). Es geht beim Ansäuern mit Salzsäure in As_4S_5 (d) über: $As_4S_6^{2-} + 2H^+ \rightarrow As_4S_5 + H_2S$. Von MF_5 (M = As, Sb) wird As_4S_4 in flüssigem Schwefeldioxid zu $As_3S_4^+$ oxidiert (isoliert in Form von gelbem $[As_3S_4]^+[SbF_6]^-$). Die Struktur des Kations entspricht der des isoelektronischen Moleküls As_4S_3 (Ersatz eines As-Atoms des As_3-Dreirings durch S^+). Analog gebaut ist $As_3Se_4^+$. Verwendung. Rotglas wird hauptsächlich in der Gerberei zur Enthaarung von Fellen (weißes Handschuhleder), in kleineren Mengen in der Malerei und bei Feuerwerksätzen (Weißfeuer) verwendet.

Tetraarsenpentasulfid As_4S_5 bildet sich durch *Sulfurierung* von As_4S_3 mit Schwefel, sowie bei der Behandlung von As_4S_4 zunächst mit Piperidin, dann mit Salzsäure (s. oben) und besitzt die Struktur (d) (analog ist β-P_4S_5 gebaut; C_{2v}-Symmetrie; vgl. S. 785).

Diarsentrisulfid As_2S_3 („*Auripigment*“, „*Rauschgelb*“, „*gelbe Arsenblende*“, „*Orpigment*“; häufig kurz „*Arsentrisulfid*“ genannt). Darstellung. As_2S_3 lässt sich durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in dem der Formel entsprechenden Mengenverhältnis darstellen: $2As + 3S \rightarrow As_2S_3 + 169$ kJ. Auch entsteht es beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von Arseniger Säure: $2As(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O$ (beim Einleiten von H_2S in eine nicht angesäuerte $As(OH)_3$-Lösung fällt As_2S_3 nicht aus, sondern bildet eine intensiv gelbe, kolloide Lösung; vgl. S. 166). Das in der Technik durch Sublimieren von Arsenik und Schwefel erhaltene „*Operment*“ („*Gelbglas*“) enthält nur geringe Mengen Trisulfid und besteht im wesentlichen aus unverändertem Trioxid; daher ist es zum Unterschied vom reinen Trisulfid (s. unten) giftig. – Eigenschaften. Arsentrisulfid As_2S_3 stellt eine *zitronengelbe* Verbindung dar, die bei 170 °C in eine *rote* Modifikation übergeht, bei 327 °C zu einer roten Flüssigkeit schmilzt und bei Ausschluss von Luft bei 710 °C siedet. Es sublimiert wie As_2O_3 (s. dort) bereits weit unterhalb des Schmelzpunktes. Der Dampf besteht aus As_4S_6-Molekülen, die die gleiche Gestalt wie die As_4O_6-Moleküle (S. 842) besitzen (AsS-Abstand 2.25 Å; ber. für Einfachbindung 2.25 Å). Kristallisiertes As_2S_3 bildet wie das monokline As_2O_3 ein Schichtengitter (vgl. Fig. 191 c; analog gebaut ist As_2Se_3). Unter dem Namen „*Königsgelb*“ (reines Arsentrisulfid) und „*Operment*“ (verballhornt aus Auripigment) wird es als Malerfarbe verwendet. Das in der Natur vorkommende Auripigment weist eine schöne goldglänzende Farbe auf. An der Luft brennt As_4S_6 unter Bildung von As_4O_6 ($As_4S_6 + 9O_2 \rightarrow As_4O_6 + 6SO_2$). Da Arsentrisulfid in Wasser und Säuren unlöslich ist, wird es von der Magensäure nicht gelöst, so dass es vom menschlichen Organismus nicht in nennenswerten Mengen aufgenommen wird und daher auch nicht giftig wirkt. Leichtlöslich ist es in Alkalisulfid und Ammoniumsulfidlösungen unter Bildung von *Thioarseniten* (s. unten).

Diarsenpentasulfid As_2S_5 (häufig kurz „*Arsenpentasulfid*“ genannt). Leitet man bei Zimmertemperatur in eine stark salzsaure Lösung von Arsensäure in raschem Strome Schwefelwasserstoff ein, so fällt

alles Arsen als hellgelbes Pulver der Zusammensetzung As_2S_5 aus: $2H_3AsO_4 + 5H_2S \rightarrow As_2S_5 + 8H_2O$. Das rasche Einleiten von H_2S ist erforderlich, damit die primär gemäß $H_3AsO_4 + H_2S \rightarrow H_3AsO_3S + H_2O$ entstehende Thioarsensäure H_3AsO_3S weiter zu H_3AsS_4 ($2H_3AsS_4 \rightarrow 3H_2S + As_2S_5$) sulfuriert wird, bevor sie gemäß $H_3AsO_3S \rightarrow H_3AsO_3 + S$ zerfällt und damit zur Bildung von $As_2S_3 + 2S$ an Stelle von As_2S_5 Veranlassung gibt: $H_3AsO_3 + 3H_2S \rightarrow 3H_2O + H_3AsS_3$ ($2H_3AsS_3 \rightarrow 3H_2S + As_2S_3$). Das bei 100 °C in As_2S_3 und Schwefel zerfallende As_2S_5 ist in Wasser und Säuren unlöslich. In Alkalisulfidlösungen ist es analog dem Arsentrisulfid leicht unter Bildung von *Thioarsenaten* löslich (s. nachfolgend).

Thioarsenite und Thioarsenate. Arsentrioxid und Arsenpentaoxid setzen sich als Säureanhydride leicht mit Alkalien unter Bildung löslicher Arsenite und Arsenate um:

$$As_2O_3 + 6OH^- \rightarrow 2AsO_3^{3-} + 3H_2O; \qquad As_2O_5 + 6OH^- \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3H_2O.$$

Noch stärker ausgeprägt ist dieser „saure Charakter" bei den entsprechenden Sulfiden. So lösen sich diese z. B. in Sulfidlösungen ganz entsprechend unter Bildung von *Thioarseniten* $\mathbf{AsS_3^{3-}}$ und *Thioarsenaten* $\mathbf{AsS_4^{3-}}$ auf (mit Alkalien M^IOH entstehen „*Oxothioarsenite*" bzw. „*Oxothioarsenate*" $AsOS_2^{3-}$, AsO_2S^{3-} bzw. $AsOS_3^{3-}$, $AsO_2S_2^{3-}$, AsO_3S^{3-}):

$$As_2S_3 + 6SH^- \rightarrow 2AsS_3^{3-} + 3H_2S; \qquad As_2S_5 + 6SH^- \rightarrow 2AsS_4^{3-} + 3H_2S.$$

Behandelt man Arsentrisulfid mit schwefelhaltigen Sulfidlösungen (z. B. „*gelbem Schwefelammon*", d. h. Polysulfidlösungen), so bilden sich infolge Anlagerung von Schwefel nicht Thioarsenite, sondern Thioarsenate:

$$As_2S_3 + 6SH^- + 2S \rightarrow 2AsS_4^{3-} + 3H_2S.$$

Der AsS-Abstand im tetraedrischen Thioarsenat-Ion AsS_4^{3-} beträgt 2.22 Å und entspricht damit einer Einfachbindung. Das AsS_3^{3-}-Ion bildet wie das AsO_3^{3-}-Ion eine trigonale Pyramide (As an der Spitze).

Vom Thioarsenit leiten sich *Polythioarsenite* $\mathbf{[AsS_2^-]_x}$ ab (Struktur: —S—AsS—S—AsS—S—AsS—; auch geschlossen zum 6gliederigen Ring), vom Thioarsenat *Metathioarsenate* $\mathbf{[AsS_3^-]_n}$ mit sechs- und achtgliederigen As_nS_n-Ringen ($n = 3, 4$; Sessel- bzw. Kronenform; analog: $[AsSe_2^-]_x$, $[AsSe_3^-]_x$). Als *weitere Thioarsenite* seien genannt: $\mathbf{As_8S_{13}^{2-}}$ (K-, Rb-Salz: As_3S_3-Ringe enthaltende Doppelkette; Cs-Salz: As_4S_4-Ringe enthaltende Schicht), $\mathbf{SAsS_7^-}$ (Alkalimetallsalze: abgeleitet von S_8 durch Ersatz eines S-Atoms gegen eine SAs-Gruppe), $\mathbf{As_2S_6^{2-}}$ (sesselförmiger $As(S_2)_2As$-Ring; die As-Atome tragen exoständige S-Atome), $\mathbf{As_2S_4^{2-}}$ (planarer $As(S)_2As$-Ring; die As-Atome tragen exoständige S-Atome in *cis*-Stellung).

Die aus den Thioarseniten und Thioarsenaten bei der Umsetzung mit HCl in Et_2O entstehnden etherischen Lösungen der freien Säuren $\mathbf{H_3AsS_3}$ und $\mathbf{H_3AsS_4}$ sind nicht sehr beständig, sondern zerfallen schon bei tiefen Temperaturen unter Schwefelwasserstoffabspaltung und Bildung der „Anhydrosulfide" As_2S_3 und As_2S_5:

$$2H_3AsS_3 \rightleftarrows 3H_2S + As_2S_3; \qquad 2H_3AsS_4 \rightleftarrows 3H_2S + As_2S_5.$$

Der Vorgang entspricht der – weniger leicht erfolgenden – Abspaltung von Wasser aus den wässrigen Lösungen der Sauerstoffsäuren unter Bildung der Anhydride As_2O_3 und As_2O_5:

$$2H_3AsO_3 \rightleftarrows 3H_2O + As_2O_3; \qquad 2H_3AsO_4 \rightleftarrows 3H_2O + As_2O_5.$$

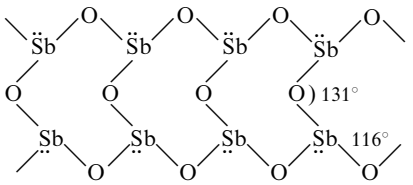
3.4.4 Oxide und Sauerstoffsäuren des Antimons

Diantimontrioxid $\mathbf{Sb_2O_3}$ („*Antimontrioxid*") kommt in der Natur sowohl als niedermolekularer kubischer *Senarmontit* wie als hochmolekularer orthorhombischer *Valentinit* (*Antimonblüte*, *Weißspießglanz*) vor. Die Darstellung kann durch *Verbrennen von Antimon* an der Luft ($2Sb + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow Sb_2O_3 + 721.0$ kJ) sowie durch *Hydrolyse von Antimontrichlorid* in siedender Sodalösung ($2SbCl_3 + 3HOH \rightleftarrows Sb_2O_3 + 6HCl$; $6HCl + 3Na_2CO_3 \rightarrow 6NaCl + 3CO_2 + 3H_2O$) erfolgen. Das in letzterem Falle entstehende „*Algarotpulver*" wurde früher als Heilmittel verwandt.

Physikalische Eigenschaften (Tab. 88). Antimontrioxid stellt ein *weißes*, beim Erhitzen *gelb* und beim Erkalten wieder weiß werdendes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver (es lösen sich nur 10^{-5} mol/l) vom Schmelzpunkt 655 °C und Siedepunkt 1425 °C dar. Wie Arsentrioxid existiert es in zwei enantiotropen Modifikationen, einer kubischen ($\Delta H_f = -720.3$ kJ/mol) und einer nur 12.0 kJ/mol energiereicheren orthorhombischen Form ($\Delta H_f = -708.5$ kJ/mol), deren Umwandlungspunkt bei 606 °C liegt:

$$(Sb_2O_3)_2 \underset{\text{fest (}kubisch\text{)}}{\overset{606\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} (Sb_2O_3)_x \underset{\text{fest (}orthorhombisch\text{)}}{\overset{655\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} (Sb_2O_3)_2 \underset{\text{flüssig}}{\overset{1425\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} (Sb_2O_3)_2 \underset{\text{gasförmig}}{\overset{\text{hohe Temp.}}{\rightleftharpoons}} Sb_2O_3\,.$$
gasförmig

Strukturen. Antimontrioxid-Dampf besteht nach Dampfdichtebestimmungen bei 1560 °C überwiegend aus Sb_4O_6-Molekülen, die analog P_4O_6 und As_4O_6 (s. dort) strukturiert sind (SbO-Abstand 2.00 Å, ber. für Einfachbindung 2.07 Å). Aus ebensolchen Molekülen ist die kubische Senarmontit-Form $(Sb_2O_3)_2$ (Dichte = 5.20 g/cm³) aufgebaut, während die orthorhombische Valentinit-Form $(Sb_2O_3)_x$ (Dichte = 5.79 g/cm³) wie die monokline Arsentrioxid-Form hochmolekular ist, aber – anders als blattförmiges $(As_2O_3)_x$ (in zwei Richtungen miteinander kondensierte 12gliederige As_6O_6-Ringe, Fig. 101) – Bandmoleküle nachfolgenden Typs bildet (in einer Richtung miteinander anellierte achtgliederige Sb_4O_4-Ringe):



Jedes Antimonatom der pyramidalen SbO_3-Gruppen (SbO-Abstand 2.01 Å; OSbO-Winkel 80, 92, 98°) ist hierbei zusätzlich schwach mit jeweils einem weiteren O-Atom aus dem gleichen und einem benachbarten Sb_2O_3-Band verknüpft (SbO-Abstände 2.62, 2.52 Å; Koordinationszahl von Sb: 3 + 2).

Chemische Eigenschaften. Beim Glühen an der Luft (700–1000 °C) nimmt – amphoter wirkendes – Antimontrioxid weiteren Sauerstoff unter *Oxidation* zu Antimontetraoxid Sb_2O_4 auf (s. u.). Andererseits lässt es sich leicht zum Metall *reduzieren*, z. B. durch Erhitzen mit Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxid oder Kaliumcyanid. In *Weinsäure* ist Sb_2O_3 unter *Komplexsalzbildung* löslich; mit dem Kaliumsalz der Weinsäure HOOC—CHOH—CHOH—COOH (S. 410) bildet es etwa „*Brechweinstein*“ (Kalium-antimon-tartrat): $K[C_4H_5O_6] + \frac{1}{2}Sb_2O_3 \rightarrow K[C_4H_2O_6Sb(OH_2)] \cdot \frac{1}{2}H_2O$. – Verwendung. Sb_2O_3 wird u. a. als Flammschutzmittel für Kunststoffe, Papier, Bilder usw. sowie als Trübungsmittel bei farblosem Email genutzt.

Antimonige Säure H_3SbO_3/Antimonhydroxid $Sb(OH)_3$. Als *amphoteres* Oxid bildet Sb_2O_3 sowohl mit starken Basen als auch mit starken Säuren salzartige Verbindungen. Sie leiten sich von einer (hypothetischen) wasserreicheren Form der Antimonigen Säure $H_3SbO_3 \cdot H_2O = \mathbf{HSb(OH)_4}$ („*Tetrahydroxoantimon(III)-säure*“) bzw. vom (hypothetischen) Antimontrihydroxid $\mathbf{Sb(OH)_3}$ ab. Das Oxid Sb_2O_3 wirkt *amphoter*. Der *saure Charakter* des Antimontrioxids zeigt sich etwa in der Löslichkeit in *Alkalilaugen*, worin **Antimonite $\mathbf{M^ISb(OH)_4}$** gebildet werden ($Sb_2O_3 + 2MOH + 3H_2O \rightarrow 2MSb(OH)_4$), die ihrerseits zu „*Metaantimoniten*“ $\mathbf{M^ISbO_2}$ entwässert werden können (vgl. Metaarsenite, S. 844). Der *basische Charakter* ist nur schwach ausgeprägt. So löst sich Antimontrioxid nicht in verdünnter, wohl aber in konzentrierter *starker Säure* HX (X = Äquivalent eines Säurerestes) unter Bildung von **Antimonoxid-Salzen** (früher „*Antimonyl-Salze*“) **SbOX** bzw. **Antimon-Salzen $\mathbf{SbX_3}$** ($Sb_2O_3 + 2HX \rightarrow 2SbOX + H_2O$; $SbOX + 2HX \rightarrow SbX_3 + H_2O$) wie z. B.: $(SbO)_2SO_4$, $Sb_2(SO_4)_3$, $SbONO_3$, $Sb(NO_3)_3$, $SbCl_3$, $SbCl_4^-$. Die Existenz von Antimoniten und Antimonoxid-Salzen zeigt, dass die Antimonige Säure (Antimontrihydroxid) wie das zugrunde liegende Anhydrid Sb_2O_3 als *Säure* und *Base* zu wirken imstande ist ($pK_S = 11$; $pK_B < 14$); schematisch:

$$H^+ + Sb(OH)_4^- \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Sb(OH)_3} \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} SbO^+ + OH^-\,.$$

Ob $Sb(OH)_3$ tatsächlich in *wässeriger Lösung* existiert, ist fraglich (vgl. hierzu $Bi(OH)_3$, S. 851). Versucht man $Sb(OH)_3$ durch Ansäuern von Antimonit-Lösung oder durch hydrolytische Zersetzung von Antimonoxid-Salzlösungen herzustellen ($Sb(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Sb(OH)_3 + H_2O$; $SbO^+ + H_2O + OH^- \rightarrow Sb(OH)_3$), so erhält man voluminöse, weiße, gelartige Niederschläge („*Antimon(III)-oxid-Hydrate*“) $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$, die wechselnde Mengen Wasser enthalten und allmählich, selbst unter Wasser, in das kristalline Oxid Sb_2O_3 übergehen. Hierbei treten als Stufen zwischen der Antimonigen Säure $Sb_2O_3 \cdot 3H_2O = 2H_3SbO_3$ und dem Antimontrioxid $(Sb_2O_3)_x$ auch Polyantimonige Säuren $(Sb_2O_3)_n \cdot H_2O = H_2Sb_{2n}O_{3n+1}$ auf, wie die Isolierung von Natriumpolyantimoniten des Typus $Na_2Sb_4O_7$ ($n = 2$) oder $Na_2Sb_6O_{10}$ ($n = 3$) aus solchen Lösungen zeigt.

Diantimonpentaoxid $\mathbf{Sb_2O_5}$ („*Antimonpentaoxid*“) kann durch Dehydratisierung seines farblosen Hydrats $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ gewonnen werden, das ausfällt, wenn man etwa *Antimonpentachlorid* mit *Wasser* hydrolytisch zersetzt ($2SbCl_5 + (5 + x)H_2O \rightarrow Sb_2O_5 \cdot xH_2O + 10HCl$) oder *Antimon* mit konzentrierter *Salpetersäure* oxidiert ($2Sb + 5O + xH_2O \rightarrow Sb_2O_5 \cdot xH_2O$). Die bei 600–700 °C durchgeführte Entwässerung muss hierbei zur Unterdrückung des bei hohen Temperaturen einsetzenden Zerfalls des Pentaoxids

($Sb_2O_5 \rightarrow Sb_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$) bei hohem Sauerstoffdruck (2000 bar) durchgeführt werden. Auch aus Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_4 ist Sb_2O_5 unter den angegebenen Bedingungen (600 °C, 2000 bar O_2) zugänglich. Man erhält hierbei Sb_2O_5 zunächst in Form eines *gelben* mikrokristallinen Pulvers und nach wochenlangem Tempern unter Sauerstoffdruck in Form kleiner Kriställchen (Dichte = 6.7 g/cm³; vgl. Tab. 88).

Während Phosphor in $(P_2O_5)_x$ nur tetraedrisch und Arsen in $(As_2O_5)_x$ zur Hälfte tetraedrisch, zur Hälfte oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist (S. 787 und 844), ist Antimon in $(Sb_2O_5)_x$ durchgehend oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, wobei die SbO_6-Oktaeder über gemeinsame O-Atome ecken- und kantenverknüpft sind.

Antimonsäure H_3SbO_4. In Wasser ist Antimonpentaoxid ($\Delta H_f = -972.6$ kJ/mol) sehr schwer löslich. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier und enthält wohl eine wasserreichere Form der **Antimonsäure** $H_3SbO_4 \cdot 2H_2O = \mathbf{HSb(OH)_6}$ („*Hexahydroxoantimon(V)-säure*"). Diese ist eine *einbasige* Säure von der Stärke etwa der Essigsäure ($pK_S = 2.55$) und bildet *Salze* („*Hexahydroxo-antimonate(V)*") des Typus $\mathbf{M^I[Sb(OH)_6]}$. Das lösliche Kaliumsalz $K[Sb(OH)_6]$ dient in der analytischen Chemie als Reagens auf Natrium-Ionen, da Natrium-hexahydroxo-antimonat $Na[Sb(OH)_6]$ schwer löslich ist. Die durch Zusammenschmelzen von Antimonpentaoxid und Metalloxid erhältlichen **Antimonate** leiten sich großenteils von der wasserärmeren, formelmäßig der Phosphorsäure H_3PO_4 entsprechenden Orthoform H_3SbO_4 bzw. einer noch wasserärmeren Pyroform $H_4Sb_2O_7$ bzw. Metaform $HSbO_3$ ab, die alle in freiem Zustand nicht bekannt sind. Erwähnt sei hier etwa das durch Zusammenschmelzen von Brechweinstein, Bleinitrat und Kochsalz entstehende basische Bleiantimonat $Pb_3(SbO_4)_2$, das unter dem Namen „*Neapelgelb*" als licht-, temperatur- und alkalibeständige, aber säurelabile Künstler- und Zementfarbe dient. Als weitere Antimonate seien erwähnt: $LiSbO_3$ (kantenverknüpfte SbO_6-Oktaeder), $NaSbO_3$ (Ilmenit-Struktur, S. 1528), Li_3SbO_4 (NaCl-Struktur mit Li^+, Sb^{IV} anstelle von Na^+ und O^{2-} anstelle Cl^-), $AlSbO_4$ (Rutil-Struktur, S. 126).

Die Antimonsäure $HSb(OH)_6$ ist ein Glied in der Reihe der Säuren $H_{12-n}EO_6$ (n = Wertigkeit des Elements E) von Zinn bis Xenon in der 5. Periode des Periodensystems: H_8SnO_6 ($= H_2[Sn(OH)_6]$) (S. 1021); H_7SbO_6 ($= H[Sb(OH)_6)$ (s. oben); H_6TeO_6 ($= Te(OH)_6$) (S. 642); H_5IO_6 ($= IO(OH)_5$) (S. 476); H_4XeO_6 ($= XeO_2(OH)_4$ (S. 427). Sie unterscheiden sich wegen ihres andersartigen Baus in ihren Eigenschaften wesentlich von den leichteren Homologen, der Germanium-, Arsen-, Selen- und Perbromsäure. Auch die von den wasserärmeren Formen der Antimonsäure, wie H_3SbO_4, $H_4Sb_2O_7$, $H_5Sb_3O_{10}$ und $H_nSb_nO_{3n}$, abgeleiteten Antimonate sind ganz anders gebaut als die entsprechenden Phosphate, da Sb in diesen Oxosalzen zum Unterschied von P nicht die Koordinationszahl 4, sondern die Koordinationszahl 6 anstrebt, sodass z. B. bei den Polyantimonaten keine kettenförmige Aneinanderreihung von SbO_4-Einheiten, sondern eine Raumnetzverknüpfung von SbO_6-Baugruppen vorliegt.

Diantimontetraoxid Sb_2O_4 („*Antimondioxid*"). Sb_2O_5 geht beim *Erhitzen* auf über 800 °C ohne zu schmelzen in Sb_2O_4 über, das auch aus Sb_2O_3 bei 500 °C an der *Luft* entsteht:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4 + 187\,kJ; \qquad 64\,kJ + Sb_2O_5 \rightarrow Sb_2O_4 + \tfrac{1}{2}O_2.$$

Antimontetraoxid (in der Natur als orthorhombischen *Cervantit*) fällt als *weißes*, in der Hitze *gelb* und beim Erkalten wieder weiß werdendes, in Wasser unlösliches Pulver an, das sich durch Glühen mit Kohle ($Sb_2O_4 + 4C \rightarrow 2Sb + 4CO$) oder Kaliumcyanid ($Sb_2O_4 + 4KCN \rightarrow 2Sb + 4KOCN$) zu metallischem Antimon reduzieren lässt. Sb_2O_4 (Dichte = 6.59 g/cm³) ist ein Mischoxid aus Sb_2O_3 und Sb_2O_5 und bildet eine mit dem Antimon(III)-niobat(V) $SbNbO_4$ bzw. -tantalat(V) $SbTaO_4$ isotype Struktur $Sb^{III}Sb^{V}O_4$, die sich aus *Schichten* von miteinander eckenverknüpften $Sb^{V}O_6$-Oktaedern aufbaut, wobei die Schichten ihrerseits über Sb(III)-Atome zusammengehalten werden. Die Sb(III)-Atome bilden hierbei mit vier O-Atomen (je zwei aus einer oberen und einer unteren Sb(V)-haltigen Sauerstoffschicht) eine stark verzerrte quadratische Pyramide SbO_4 (Sb an der Pyramidenspitze).

3.4.5 Sulfide und Thiosäuren des Antimons

Diantimonpentasulfid Sb_2S_5 („*Antimonpentasulfid*", Tab. 88). Die *technische Darstellung* von Sb_2S_5 erfolgt durch Zersetzung von *Natriumthioantimonat* („*Schlippesches Salz*", s. unten) mit *Säuren*:

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

Das Pentasulfid, dessen Struktur und wahre Identität unbekannt sind, diente früher als „*Goldschwefel*" zum Vulkanisieren von Kautschuk und gab den so erhaltenen Gummiwaren die charakteristische *rote* Farbe. Heute vulkanisiert man mit anderen Stoffen und erzeugt die *orangerote* Farbe durch Fe_2O_3 oder organische Farbstoffe. „Sb_2S_5" findet noch Verwendung bei der Zündholzfabrikation sowie bei Feuerwerken. Die durch Umsetzung von Antimon mit überschüssigem Schwefel bei 500–900 °C erhältlichen *goldenfarbigen* bis *hochroten* Produkte enthalten neben Sb_2S_3 und Sb_2OS_3 offensichtlich **Diantimontetra-**

sulfid $Sb_2S_4 = Sb^{III}Sb^{V}S_4$ („*Antimondisulfid*“, Tab. 88). Das Produkt dient als Flammschutzmittel für Kunststoffe und Gummiwaren.

Thioantimonite und Thioantimonate. Wie die entsprechenden Arsensulfide lösen sich Sb_2S_3 und Sb_2S_5 in Alkalimetall- bzw. Ammoniumsulfid-Lösungen unter Bildung von „*Thioantimoniten*“ und „*-aten*“ auf:

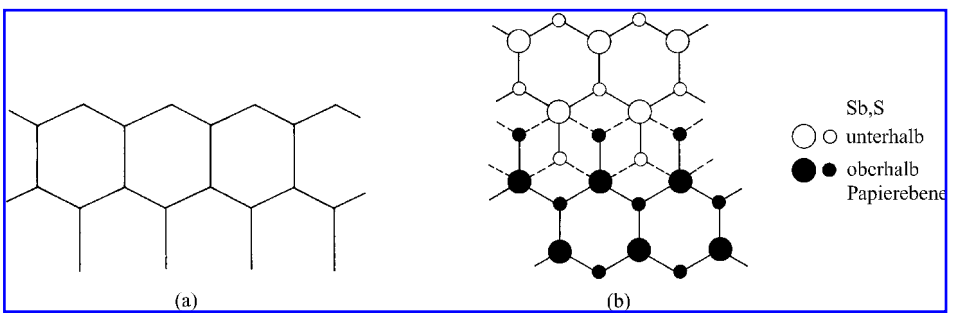
$$Sb_2S_3 + 6SH^- \rightarrow 2SbS_3^{3-} + 3H_2S; \qquad Sb_2S_5 + 6SH^- \rightarrow 2SbS_4^{3-} + 3H_2S\,.$$

Vom *Thioantimonit* $\mathbf{SbS_3^{3-}}$ (pyramidal) leiten sich *Polythioantimonite* $[SbS_2^-]_x$ ab, die teils kettenförmig (z. B. $KSbS_2$; analog $KSbSe_2$), teils schichtförmig gebaut sind (z. B. $NaSbS_2$). Als weitere Thioantimonite seien genannt $[Sb_3S_5^-]_x$, $[Sb_4S_7^{2-}]_x$, $[Sb_5S_9^{3-}]_x$ und $[Sb_8S_{13}^{3-}]_x$ (jeweils mit Ketten-, Schicht- und/oder Raumstruktur; analog: Selenantimonite)

Thioantimonat $\mathbf{SbS_4^{3-}}$ (tetraedrisch) liegt dem *hellgelben „Schlippe'schen Salz*“ $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ (Smp. 87 °C; Sdp. 234 °C, Zers.) zugrunde, das als Verstärker in der Photographie und als Einkristall in der Elektronik genutzt wird. Seine *Darstellung* erfolgt durch Kochen von *Grauspießglanz*-Pulver mit *Schwefel* und *Natronlauge*; hierbei setzen sich S_8 und NaOH teilweise zu Natriumsulfid um, welches dann mit Sb_2S_3 bei gleichzeitiger Einwirkung von S_8 Thioantimonat bildet: $Sb_2S_3 + 3S^{2-} + 2S \rightarrow 2SbS_4^{3-}$. $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ kristallisiert aus der Lösung bei Erkalten aus.

Die aus den Thioantimoniten und -antimonaten durch Umsetzung mit HCl in Et_2O zugänglichen etherischen Lösungen der Säuren $\mathbf{H_3SbS_3}$ und $\mathbf{H_3SbS_4}$ sind nicht sehr beständig und zerfallen schon bei tiefen Temperaturen unter H_2S-Abspaltung und Bildung der „*Anhydrosulfide*“ Sb_2Sb_3 und Sb_2S_5 (vgl. H_3AsS_3 und H_3AsS_4).

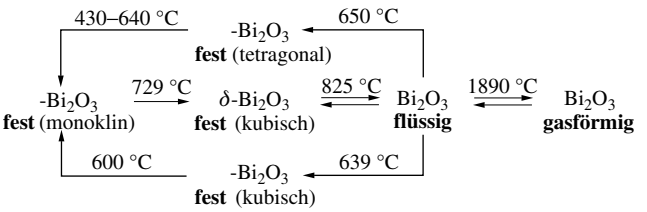
Diantimontrisulfid $\mathbf{Sb_2S_3}$ („Antimontrisulfid; Tab. 88) entsteht durch Zusammenschmelzen der Elemente oder beim Einleiten von H_2S in angesäuerte Lösungen des dreiwertigen Antimons als *orangerote* Verbindung: $2Sb + 3S \rightarrow Sb_2S_3 + 147\,kJ$, die bei 547 °C siedet und sich beim Erhitzen unter Luftabschluss in die beständigere *grauschwarze* Modifikation (*Grauspießglanz*) umwandelt: Sb_2S_3 (orangerot) → Sb_2S_3 (grauschwarz) + 28 kJ. Die Grauspießglanz-Form Sb_2S_3 bildet in Übereinstimmung mit ihrer spießförmigen Kristallstruktur Bandmoleküle, deren Atomanordnung sich von der des Weißspießglanzes Sb_2O_3 (S. 848) unterscheidet, und zwar sind jeweils zwei Bänder des Typs (a) über die exocyclischen S-Atome und die benachbarten Sb-Atome im Sinne von (b) so verknüpft, dass die betreffenden Sb-Atome quadratisch-pyramidal von Schwefel umgeben sind. Die verbleibenden Sb-Atome bilden mit drei S-Atomen eine trigonale Pyramide.



Zum Unterschied von weniger basischem As_2S_3 ist Sb_2S_3 in starken Säuren löslich (vgl. S. 847). Man verwendet Sb_2S_3 für die Produktion von Streichhölzern (s. dort), Munition, Explosivstoffen, Pyrotechnika, rubinrotem Glas, als Farbstoff für Kunststoffe sowie als Flammenschutzmittel.

3.4.6 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bismuts

Dibismuttrioxid $\mathbf{Bi_2O_3}$ („*Bismuttrioxid*“) findet sich in der Natur hochmolekular als monokliner „*Bismit*“ und niedermolekular als kubischer „*Sillenit*“. Darstellung. Versetzt man eine „*Bismut-Salzlösung*“ (s. unten) mit einer *Alkali-Hydroxid-Lösung*, so fällt *Bismut(III)-oxid-Hydrat* $Bi_2O_3 \cdot xH_2O$ als *weißer*, flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen entsteht hieraus das *wasserfreie*, in der Kälte *gelbe*, in der Hitze *rotbraune*, monokline α-Bi_2O_3 ($\Delta H_f = -574.26\,kJ/mol$), das auch durch *Verbrennen von Bismut* an der Luft und durch *Erhitzen von Bismut(III)-nitrat* und *-carbonat* gewonnen werden kann. – Physikalische Eigenschaften. Monoklines $\mathbf{\alpha\text{-}Bi_2O_3}$ geht bei 729 °C in kubisches $\mathbf{\delta\text{-}Bi_2O_3}$ über, das bei 824 °C schmilzt und bei 1890 °C siedet. Durch rasches Abkühlen der Schmelze auf 650 bzw. 639 °C bilden sich als metastabile Phasen $\mathbf{\beta\text{-}Bi_2O_3}$ bzw. $\mathbf{\gamma\text{-}Bi_2O_3}$, die sich beim Tempern um 600 °C in α-Bi_2O_3 zurückverwandeln.



Strukturen. In α-Bi_2O_3 sind BiO_6-Oktaeder (verzerrt wegen des freien Bi-Elektronenpaars) und **:**BiO_5-Pseudooktaeder über gemeinsame Ecken und Kanten zu einer *Schichtstruktur* verknüpft. **δ**-Bi_2O_3 besitzt eine *Raumstruktur*, und zwar eine Fluorit-(CaF_2-)Struktur mit statistisch verteilten O-Atomlücken: $Bi_2O_3\square$ (wegen seiner Fehlstellen ist δ-Bi_2O_3 bei höheren Temperaturen ein Leiter für O^{2-}-Ionen). Die gleiche Struktur – aber mit geordneten Atomlücken – kommt β-Bi_2O_3 zu, wogegen **γ**-Bi_2O_3 eine komplizierte Struktur aufweist. – Chemische Eigenschaften. Die *Oxidation* von Bi_2O_3 gelingt nur mit starken Oxidationsmitteln (vgl. Potentialdiagramm, S. 841). Sauerstoff führt Bi_2O_3 bei 800 °C in Oxide $\mathbf{Bi_2O_{3+x}}$ über (x bis 0.5), die beim langsamen Abkühlen unter O_2-Abgabe schließlich in **γ**-Bi_2O_3 übergehen. In den sauerstoffreichen Bi_2O_3-Formen sind einige Leerstellen in **δ**-Bi_2O_3 (s. o.) durch O-Atome besetzt (partielle Oxidation einiger Bi(III)- zu Bi(V)-Ionen; bezüglich der Oxidation von Bi_2O_3 zu Bi_2O_5 vgl. weiter unten). Bismuttrioxid (unlöslich in Wasser) ist zum Unterschied von den *sauren* Trioxiden des Stickstoffs und Phosphors sowie *amphoteren* Trioxiden des Arsens und Antimons ein ausgesprochen *basisches* Oxid. Es löst sich daher nur in *Säuren* und praktisch nicht in *Basen* (s. unten). Jedoch kann man es durch *Zusammenschmelzen* mit *basischen Oxiden* in **Bismutite** überführen. So bildet sich etwa beim 20stündigen Erhitzen eines Gemischs von Li_2O und Bi_2O_3 *farbloses*, kristallines Li_3BiO_3, welches neben Li^+-Kationen isolierte pyramidale BiO_3^{3-}-Anionen enthält. In entsprechender Weise lassen sich aus Ag_2O und Bi_2O_3 unter O_2-Druck (1000 bar) bei 500–530 °C *farblose* Kristalle von Ag_5BiO_4 und Ag_3BiO_3 gewinnen. In ersterem Salz liegen isolierte $Bi_2O_8^{2-}$-Anionen vor (quadratische BiO_4-Pyramiden mit gemeinsamer Kante und *trans*-ständigen Pyramidenspitzen), welche in letzterem Salz über gemeinsame O-Atome zu einem dreidimensionalen Polymeren verknüpft sind.

Bismutige Säure H_3BiO_3/Bismuttrihydroxid $Bi(OH)_3$. Löst man Bi_2O_3 oder Bi in Salpetersäure auf, so scheiden sich aus der eingedampften Lösung große, durchscheinende, farblose Kristalle der Zusammensetzung $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ aus, die mit Metallnitraten Doppelsalze des Typus $M_3[Bi(NO_3)_6] \cdot 24H_2O$, mit Thioharnstoff Dikationen $Bi(NO_3)\,[SC(NH_2)]_5^{2+}$ zu bilden vermögen. Aus der Lösung von Bismuttrioxid (oder Bismut) in heißer konzentrierter Schwefelsäure erhält man feine weiße Nadeln von $Bi_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, aus der Lösung von Bi_2O_3 in Trifluormethansulfonsäure $HOSO_2CF_3$ = HOTf *farblose* Stäbchen $Bi(OTf)_3 \cdot 9H_2O = Bi(H_2O)_9^{3+}\,[OTf^-]_3$ mit dem $Bi(H_2O)_9^{3+}$-Ion (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch; in ersteren beiden Salzen ist Bi^{3+} durch H_2O und NO_3^- bzw. SO_4^{2-} ebenfalls neunfach koordiniert). Durch Wasser werden diese Salze zu basischen Salzen wie $BiO(NO_3) \cdot H_2O$ (s. unten) hydrolysiert. Ein solches basisches Nitrat dient unter dem Namen „*Magisterium bismuti*“ („*Bismutum subnitricum*“) seit langem als gelindes Darmdesinfiziens sowie in der Wund- und Hautbehandlung. Mit $EDTA^{4-}$ bildet Bi(III) einen Komplex $Bi(EDTA)^-$, der zur komplexometrischen Bestimmung von Bismut herangezogen werden kann.

Wässrige Bismut-Salzlösungen (bevorzugt Lösungen des Perchlorats $Bi(ClO_4)_3$, da ClO_4^- anders als etwa NO_3^- nicht zur Komplexbildung mit Bi^{3+} neigt) enthalten – in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen- und der Salzkonzentration – unterschiedliche Mengen verschiedener einkerniger („*mononuklearer*“) bzw. mehrkerniger („*polynuklearer*“), hydratisierter bismuthaltiger Spezies u.a. des Typus Bi^{3+}, $Bi(OH)^{2+}$, $Bi(OH)_2^+$, $Bi(OH)_3$, $Bi(OH)_4^-$, $\mathbf{Bi_6O_4(OH)_4^{6+}}$, $Bi_9O_n(OH)_m^{\mathbf{5+}/6+/7+/}$ (fett: wichtigste Spezies). Hierbei existieren die mononuklearen Teilchen in nennenswertem Ausmaße nur in sehr verdünnten *Lösungen* (< 0.0001-molar). Sie stehen wie folgt miteinander im Gleichgewicht (die Summe der Bi^{3+}-Liganden H_2O = aq und OH^- ist jeweils neun, die pH-Angaben beziehen sich auf 10^{-5}-molare Lösungen):

$$[Bi^{3+}]_{aq} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Bi(OH)^{2+}]_{aq} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Bi(OH_2)^+]_{aq} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Bi(OH)_3]_{aq} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Bi(OH)_4^-]_{aq}$$

pH:	< 3	0–4	1–5	5–14	> 14

In *konzentrierteren Lösungen* (0.1-molar) liegt hydratisiertes Bi^{3+} in stark saurem (pH < 0), $Bi(OH)_4^-$ in stark alkalischem Medium (pH > 14) vor, während im Zwischenbereich (pH = 0–14) im Wesentlichen nur polynukleare Teilchen beständig sind (pH = 0–3: fast ausschließlich $Bi_6O_4(OH)_4^{6+} \cdot aq$; pH = 3–13: fast ausschließlich $Bi_9O_n(OH)_m^{5+}$; vgl. Aluminiumsalzlösungen S. 1158). Im Kation $Bi_6O_4(OH)_4^{6+} \cdot aq$, welches früher als „*Bismutyl-Ion*“ BiO^+ bezeichnet wurde ($Bi_6O_4(OH)_4^{6+} \triangleq$

$6\,BiO^+ + 2\,H_2O$) und in vielen basischen Bismutsalzen wie $BiO(NO_3) \cdot H_2O$ (s. oben) vorliegt, sind die sechs Bismutatome oktaedrisch angeordnet und durch OH^- sowie O^{2-}-Ionen, die abwechselnd oberhalb jeder der acht Oktaederflächen lokalisiert vorliegen, miteinander verbunden (das Kation lässt sich auch als Bi_6^{18+}-zentrierter Würfel mit abwechselnd OH^- und O^{2-} in den Würfelecken beschreiben). Aus den Bi(III)-haltigen Lösungen fällt Bi_2O_3 (nicht $Bi(OH)_3$) trotz seiner Unlöslichkeit relativ langsam aus, da die Bi_2O_3-Bildung stark gehemmt ist (Bi_2O_3 sollte bereits aus einer 10^{-5}-molaren Lösung bei pH-Werten > 7 und aus einer 10^{-1}-molaren Lösung bei pH-Werten > 0 ausfallen).

Dibismutpentaoxid Bi_2O_5 („*Bismutpentaoxid*“) lässt sich – in unreinem Zustand – durch Einwirkung starker Oxidationsmittel wie H_2O_2 auf wässrige Suspensionen von Bi_2O_3 durch Entwässerung des hierbei gebildeten Bi_2O_5-Hydrats bei 80–200 °C in verschiedenen Modifikationen (*graubraune* α-, *dunkelbraune* β- und γ-, *hellrote* δ-Form) gewinnen, welche unter Sauerstoffabgabe bei 150–180 °C in *orangerotes* Bi_2O_4 (wohl $Bi^{III}Bi^{V}O_4$) und bei 350 °C in *gelbes* α-Bi_2O_3 übergehen. **Dibismuttetraoxid Bi_2O_4** („*Bismutdioxid*“) entsteht auch beim 10-stündigen Behandeln von $KBiO_3$ mit heißer 10%iger $HClO_4$ ($2\,KBiO_3 + 2\,HClO_4 \rightarrow 2\,KClO_4 + Bi_2O_4 + O_2$).

Bismutsäure „H_3BiO_4“. In stark alkalischer Lösung kann Bi_2O_3 (in Spuren gelöst als $Bi(OH)_4^-$, s. oben) durch *starke Oxidationsmittel* (Cl_2, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$) zu **Bismutaten** (wohl *Hexahydroxobismutaten* $Bi(OH)_6^-$) oxidiert werden. Man erhält Bismutate der Formeln $NaBiO_3$ (*gelb*), $KBiO_3$ (*violettrot*), Na_3BiO_4 (*braun*), Li_5BiO_5 und Li_7BiO_6 auch durch Zusammenschmelzen von Alkalioxiden (bzw. -peroxiden) mit Bi_2O_3 um 650 °C in Anwesenheit von Sauerstoff:

$$Bi_2O_3 + Na_2O + O_2 \rightarrow 2\,NaBiO_3 \quad \text{bzw.} \quad Bi_2O_3 + 5\,Li_2O + O_2 \rightarrow 2\,Li_5BiO_5$$

Li_5BiO_5 weist hierbei eine defekte NaCl-Struktur auf $(Li_5Bi)O_5$; die Ionenradien von Li^+ und Bi^{3+} sind mit 0.760 Å gleich groß). Die Bismutate lösen sich in 0.5 molaren $HClO_4$ wohl unter Bildung von **Bismutsäure** $H[Bi(OH)_6]$ auf (vgl. $H[Sb(OH)_6]$, S. 849) und stellen dann sehr kräftige Oxidationsmittel dar (vgl. Potentialdiagramm, S. 841).

Dibismuttrisulfid Bi_2S_3 und Thiobismutite. BiS_2S_3, das in der Natur als stahlgrauer bis zinnweißer, kristalliner, dem Grauspießglanz Sb_2S_3 im Aussehen sehr ähnlicher *Bismutglanz* (*Bismutin*) vorkommt, kann durch Erhitzen von Bismut mit Schwefel ($2\,Bi + 3\,S \rightarrow Bi_2S_3 + 143\,kJ$) oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung eines Bismutsalzes ($2\,Bi^{3+} + 3\,S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3$) als *dunkelbrauner amorpher* Niederschlag erhalten werden. Zum Unterschied von Arsen- und Antimontrisulfid löst es sich nicht in Alkalilaugen oder Alkalisulfidlösungen, zeigt also keine sauren Eigenschaften mehr. Bei längerem Stehen (schneller beim Kochen mit Alkalimetallsulfidlösung) geht das gefällte Bi_2S_3 allmählich in die *graue kristalline* Form (Smp. 850 °C) über. Ein Polysulfidbismutat $Bi_2S_{34}^{4-}$ entsteht als $AsPh_4^+$-Salz durch Reaktion von Polysulfiden mit $BiCl_3$ in Acetonitril in Form *braunroter* Kristalle (Struktur: zwei über eine S_6^{2-}-Kette miteinander verknüpfte quadratisch-pyramidale Bi^{3+}-Ionen, an die noch zwei S_7^{2-}-Liganden zweizähnig koordiniert sind: $(S_7)_2BiS_6Bi(S_7)_2^{4-}$).

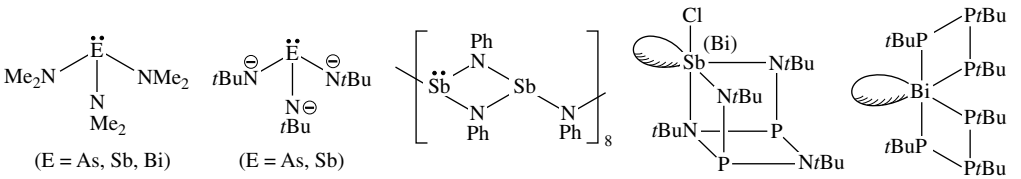
Dibismuttetrasulfid Bi_2S_4 („*Bismutdisulfid*“). $Bi^{III}Bi^{V}S_4$ bildet sich in Form grauer Nadeln aus den Elementen bei 1250 °C/50 kbar.

3.5 Interpentele[83]

Anders als die *Interhalogene* (S. 457) und *Interchalkogene* (S. 634) sind die *Interpentele*, d. h. binäre Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut untereinander, noch wenig untersucht worden, sieht man von den Elementmodifikationen ab. Offensichtlich existieren – abgesehen von Pentelaziden (s. u.) – folgende Verbindungen: **PN** (noch wenig charakterisiert, S. 813) und **P_3N_5**, S. 812); **AsN** (gewinnbar in der Gasphase durch Mikrowellenentladung in $AsCl_3/N_2$-Gemischen; festes AsN ist wohl analog grauem Arsen aufgebaut, in welchem die Hälfte der As- gegen N-Atome ersetzt ist; ein durch Cl-Atome und $AsCl_2$-Gruppen am Rande abgesättigter $(AsN)_x$-Ausschnitt liegt der aus $AsCl_3$ und $N(SiMe_3)_3$ erhältlichen Verbindung $(AsN)_{27}(AsCl_2)_6Cl_6$ zugrunde); **AsP** (gewinnbar durch Mikrowellenentladung in $AsCl_3/PCl_3$-Gemischen sowie aus den Elementen bei 380–550 °C und aus AsH_3 und PCl_3 bei -20 °C als *braunes* bis *rotes*, in CS_2 lösliches und EtOH sowie Et_2O unlösliches, leicht zu As_2O_3 und P_2O_5 an Luft oxidierbares Pulver; $\Delta H_f = 187$ kJ/mol); **BiSb** (gewinnbar aus den Elementen, Smp. 475 °C, Halbleiter). Bisher bekannt gewordene Pentelazide sind: **$E(N_3)_3$** und **$E(N_3)_5$** (E = P, As, Sb; die Arsen- und Antimonpentaazide sind sehr zersetzlich und lassen sich selbst bei -70 °C nicht isolieren). Von den Aziden leiten sich die Azidokomplexe $As(N_3)_4^-$, $E(N_3)_4^+$ und $E(N_3)_6^-$ (E = P, As) ab.

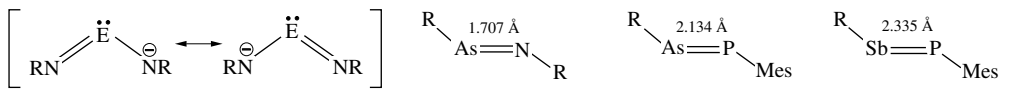
Arsen, Antimon sowie Bismut bilden darüber hinaus Pentelverbindungen, in welchen die Zentralelemente des Arsans, Stibans sowie Bismutans EH_3 *einfach* oder *doppelt* mit pentelhaltigen Gruppen —E′R_2 oder =E′R verknüpft sind. Dimethylamino-Verbindungen (a) vom Typus $\rangle$**E—E′**$\langle$ sind durch Amidie-

rung von AsX_3, SbX_3 oder BiX_3 leicht zugänglich. Sie stellen vielfach Ausgangsprodukte für andere Arsane, Stibane und Bismutane mit N-, P-, As- bzw. Sb-haltigen Substituenten dar wie etwa N-Analoga (b) des Arsenits bzw. Antimonits oder der aus verbrückten SbNSbN-Vierringen aufgebaute Cyclus (c) sowie die bicyclischen Verbindungen (d) (starr) und (e) (fluktuierend).



(E = As, Sb, Bi) (E = As, Sb)

(a) **$E(NR_2)_3$** (b) **$[E(NR)_3]^{3-}$** (c) **$[Sb_2(NPh)_3]_8$** (d) **$[EP_2(NR)_4Cl]$** (e) **$Bi(PR)_6$**



(R = *c*Hex, *t*Bu; E = As, Sb, Bi) (R = 2,4,6–$(CF_3)_3C_6H_2$) (R = 2,6–[2,4,6–$iPr_3C_6H_2$]$_2C_6H_3$

(f) **$[E(NR)_2]^-$** (g) **RAsNR** (h) **RAsPR** (i) **RSbPR**

Verbindungen des Typus —**E═E′**— werden in der Regel erst mit sperrigen E- und E′-gebundenen Resten isolierbar. Beispiele sind N-Derivate (f) des nicht zugänglichen, mit Nitrit vergleichbaren Metaarsenits, -antimonits sowie Bismutits EO_2^- sowie die Verbindungen (g), (h) und (i) mit AsN, AsP- sowie SbP-Doppelbindung (die Winkel an den doppelt gebundenen Pentelatomen nehmen mit der Ordnungszahl letzterer ab: ca. 126° an N, 101° an P, 97° an As, 96° an Sb in (g), (h), (i)).

3.6 Organische Verbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts[83, 91, 92, 93]

3.6.1 Überblick

Systematik. Bisher sind keine unter Normalbedingungen isolierbare, nur aus Arsen, Antimon oder Bismut (E) und Kohlenstoff zusammengesetzte *Carbide* E_mC_n charakterisiert worden. Doch kennt man eine große

[91] **Literatur.** HOUBEN-WEYL: „*Metallorganische Verbindungen: As, Sb, Bi*“, Bd. **13**/**8** (1978); GMELIN: „*Organoarsenic Compounds*“, „*Organoantimony Compounds*“, „*Organobismuth Compounds*“, System-Nr. **17**, **18**, **47**; S. Patai (Hrsg.): „*The chemistry of functional groups*“, Wiley, Chichester 1994; COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Arsenic, Antimony, Bismuth*“ (vgl. Vorwort); N.C. Norman: „Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth“, Blackie Academic and Professional, London 1998, S. 206–343; B.J. Aylett: „*Organometallic Compounds. Group IV and V*“, Chapman and Hall, London 1979; I. Haiduc, D.W. Sowerby: „*Cycloarsanes*“, „*Arsenic-Nitrogen, -Oxygen, -Sulphur and -Selenium Heterocycles*“, „*Antimony and Bismuth Homocycles and Heterocycles*“, in „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press, London 1987, S. 701–736; A.J. Ashe III: „*The Group V Heterobenzenes Arsabenzene, Stibabenzene and Bismabenzene*“, Topics Curr. Chem. **105** (1982) 125–155; „*Thermochromic Distibines and Dibismutines*“, Adv. Organomet. Chem. **30** (1990) 77–97; D. Hellwinkel: „*Penta- and Hexaorganyl Derivatives of the Main Group V Elements*“, Topics Curr. Chem **109** (1983) 1–63; A.H. Cowley: „*Stable Compounds with Double Bonding between Heavier Main-Group Elements*“, Acc. Chem. Res. **17** (1984) 386–392; A.H. Cowley, N.C. Norman: „*The Synthesis, Properties and Reactivities of Stable Compounds Featuring Double Bonding Between Heavier Group* 14 *and* 15 *Elements*“, Progr. Inorg. Chem. **34** (1986) 1–63; O.J. Soherer „*Niederkoordinierte Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Mehrfachbindungssysteme als Komplexliganden*“, Angew. Chem. **97** (1985) 905–924; Int. Ed. **24** (1985) 924; H.J. Breunig; R. Rösler: „*New developments in the chemistry of organoantimony and -bismuth rings*“, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 403–410; „*Organoantimony compounds with element-element bonds*“, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 33–54; L.F. Freedman, G.O. Doak: „*Preparations, Reactions and Physical Properties of Organobismuth Compounds*“, Chem. Rev. **82** (1982) 15–57; K. Seppelt: „*Structure, Color, and Chemistry of Pentaaryl Bismuth Compounds*“, Adv. Organomet. Chem. **34** (1992) 207–217; C. Silvester, H.J. Breunig, H. Althaus: „Structural Chemistry of Bismuth Compounds, I: *Organobismuth Derivatives*“, Chem. Rev. **98** (1998) 3277–3327; C. Jones: „*Recent developments in low coordination organoantimony and bismuth chemistry*“, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 151–170; G.G. Bricaud, N. Burford: „*Coordination Complexes of Bismuth (III): Involving Organic Ligands with Prictogen or Chalkogen Donors*“, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 286–358; P.P. Power: „*π-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements*“, Chem. Rev. **99** (1999) 3463–3503; L. Balázs, H.J. Breunig: „*Organometallic Compounds with Sb-Sb and Bi-Bi bonds*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 603–621; H.J. Breunig, I. Ghesner: „*Coordination Compounds with organoantimony and Sb_n Ligands*“, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 95–132.

Anzahl *arsen-*, *antimon-* bzw. *bismutorganischer Verbindungen* $\mathbf{E_mR_n}$. In den Monoarsen-, -antimon- und Bismutorganylen ($m = 1$) kommen As, Sb und Bi die *Koordinationszahlen* 1–6 und im wesentlichen die *Oxidationsstufen* +3 und +5 zu, wobei die C-Atome *einfach*, *doppelt* oder *dreifach* mit E verknüpft sein können (bezüglich der Strukturformeln vgl. Monophosphororganyle (S. 818) mit As, Sb, Bi anstelle von P). Auch Verbindungen ER_n, in welchen einige Reste R anorganischer Natur sind – wie z. B. Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl – werden zu den As-, Sb- und Bi-Organylen gezählt (Summenformeln R_nEX_{3-n} mit X = H, Hal, OH usw.). Es existieren zudem *Oligo-* und *Polyarsane*, *-stibane* und *-bismutane* E_mR_n ($m > 1$) mit Ketten, Ringen, Käfigen aus miteinander einfach oder doppelt verknüpften As-, Sb- bzw. Bi-Atomen. – **Stabilitäten.** In der *dreiwertigen Pentelstufe* erniedrigt sich die EC-*Bindungsenergie* mit zunehmender Ordnungszahl des Pentels E (Analoges gilt für die EH- und EE-Bindungsenergie). Sie beträgt für EMe_3 314(N), 267(P), 229(As), 214(Sb), 141 kJ/mol (Bi) und für EPh_3 280(P), 267(As), 244(Sb), 177 kJ/mol (Bi). Obwohl die EPh-Bindungen im Mittel stärker sind als die EMe-Bindungen, werden sie durch Säuren in der Regel rascher als letztere gemäß: $>E—R + HX \rightarrow >E—X + H—R$ gespalten (kinetischer Effekt). In der *fünfwertigen Pentelstufe* ändert sich die *Stabilität* von ER_5 wie folgt: NR_5 (unbekannt) $\ll PR_5 > AsR_5 < SbR_5 > BiR_5$ (bezüglich einer Erklärung vgl. S. 311; z. B. $AsMe_5/SbMe_5/BiMe_5$: Zersetzung um 100 °C/Zersetzung über 100 °C/Zersetzung unterhalb Raumtemperatur). Für Verbindungen R_nEX_{5-n} (X = H, Halogen) erhöht sich die Stabilität mit der Zahl der Organylgruppen (z. B. R_4BiCl und R_3BiCl_2 gewinnbar, R_2BiCl_3 und $RBiCl_4$ nicht) und mit abnehmender Ordnungszahl des Halogens. – Die **praktische Bedeutung** von E_mR_n ist wegen der *schwierigen Handhabung* und *hohen Toxizität* vieler Verbindungen gering (das Interesse an den *pharmakologischen Wirkungen* einiger Arsenorganyle ist nach Entdeckung der Antibiotika geschwunden). Arsenorganyle spielen als Liganden in katalytisch wirksamen Komplexen sowie als Komponenten des MOCVD-Verfahrens (**m**etal-**o**rganic **c**hemical **v**apor **d**eposition) eine gewisse Rolle.

Organylarsane, -stibane, -bismutane und Derivate R_nEX_{3-n}

In Analogie zu NH_3 und PH_3 leiten sich von AsH_3, SbH_3 und BiH_3 organische Verbindungen R_nEH_{3-n} ab, die als *primäre* ($n = 1$), *sekundäre* ($n = 2$) und *tertiäre* ($n = 3$) *Arsane*, *Stibane* und *Bismutane* bezeichnet werden. Die **Darstellung von R_nEH_{3-n}** sowie der Halogenderivate **R_nEHal_{3-n}** erfolgt hauptsächlich durch *Organylidierung* von $EHal_3$ (bzw. E_2O_3) mit Grignard-Verbindungen RMgBr bzw. anderen R^--Überträgern (z. B. LiR, AlR_3, $PhSi(OEt)_3$, $CpSiMe_3$), durch *Hydrierung* von R_nEHal_{3-n} bzw. $R_nEO(OH)_{2-n}$ (s. u.), durch *Substitution* von R in ER_3 gegen Halogen (Einwirkung von Hal_2, HHal, $EHal_3$), durch *Direktsynthese* (z. B. $2As + 3MeBr \rightarrow Me_2AsBr + MeAsBr_2$) bzw. durch *Zersetzung* fünfwertiger Verbindungen R_nEHal_{5-n} (s. weiter unten)

$$EHal_3 \xrightarrow[-n\text{MgBrHal}]{+n\text{RMgBr}} R_nEHal_{3-n}; \quad R_nEHal_{3-n} \xrightarrow[-\text{LiAlHal}_4]{+\text{LiAlH}_4} R_nEH_{3-n};$$

$$ER_3 \xrightarrow[-n\text{RHal}]{+n\text{HHal}} R_2EHal/REHal_2; \quad R_3EHal_2/R_2EHal_3 \xrightarrow[-\text{RHal}]{} R_2EHal/REHal_2.$$

Auch lassen sich die aus R_2EH mit Na in THF erzeugbaren Natriumverbindungen R_2ENa gemäß $R'Hal + R_2ENa \rightarrow R_2ER' + NaHal$ weiter umsetzen.

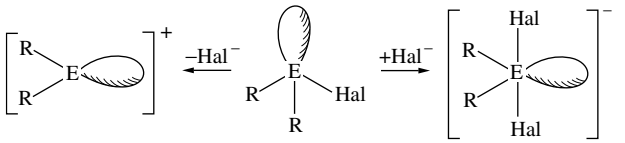
Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten von H-haltigen und -freien *Methyl-*, *Phenyl-* sowie *Cyclopentadienylarsanen*, *-stibanen* und *-bismutanen* vgl. Tab. 89. Die **Hydride R_nEH_{3-n}** ($n = 1, 2, 3$) sind (i) mehr oder weniger *luftempfindlich* (R_2EH, $REH_2 > EMe_3 > EPh_3$; $BiR_3 > SbR_3 > AsR_3$; $SbMe_3$ und $BiMe_3$ verhalten sich pyrophor), (ii) *giftig*[93] (flüchtige > nicht flüchtige Spezies; $ClHC{=}CH—AsCl_2$, gewinnbar aus $AsCl_3$ und $HC{\equiv}CH$, wurde im 1. Weltkrieg als Kampfgas „*Lewisit*“ eingesetzt), (iii) meist *wasserbeständig* und (iv) *thermostabil* (ER_3) bis *-labil* (R_nEH_{3-n}; Dismutierung und Zerfall, z. B.: $3Me_{3-n}BiH_n \rightarrow \{nBiH_3 + (3\text{-}n)BiMe_3\} \rightarrow nBi + {}^3/_2n\,H_2 + (3\text{-}n)BiMe_3$; $Cp_3Bi \rightarrow Cp_2 + 1/x(CpBi)_x$). Sie wir-

[92] **Geschichtliches.** Durch Erhitzen von Arsenik mit Kaliumacetat erhielt der französische Chemiker und Apotheker Louis Claude Cadet de Gassicourt (1731–1799) 1760 gemäß $As_2O_3 + 4CH_3CO_2K \rightarrow (CH_3)_2As—O—As(CH_3)_2 + 2K_2CO_3 + 2CO_2$ mit dem äußerst unangenehm riechenden, selbstentzündlichen, flüssigen Bis(dimethylarsanyl)oxid $(Me_2As)_2O$ („*Kakodyloxid*“; Smp. −25 °C, Sdp. 120 °C; Dimethylarsanyl Me_2As = „*Kakodyl*“ von kakados (griech.) = stinkend) erstmals eine arsenorgansiche Verbindung (zugleich *erste metallorganische Verbindung*). Die Reaktion, bei der auch andere Organoarsen-Verbindungen entstehen wie widerlich riechendes giftiges „*Dikakodyl*“ $Me_2As—AsMe_2$ („*Cadet'sche Flüssigkeit*“), dient heute zum analytischen Nachweis von Arsen und Essigsäure (**„Kakodyloxid-Probe“**).

[93] **Physiologisches.** Flüchtige Arsen-, Antimon- und Bismutorganyle sind *giftig*[85]. Vergiftungserscheinungen in Räumen, deren Tapeten in früheren Zeiten Schweinfurter Grün $Cu_2(AsO_3)(CH_3CO_2)$ enthielten, wurden durch $AsMe_3$ verursacht, das als Stoffwechselprodukt tätiger Schimmelpilze (Penicillium brevicaule) entsteht.

ken als *extrem schwache Brönsted-Basen* (die Reaktion mit starken Säuren führt zur Abspaltung von H_2 bzw. RH) sowie *schwache Brönsted-Säuren* (Bildung von R_2EM bei Einwirkung von MNR_2 bzw. MR, aber auch von Alkalimetallen M auf R_2EH). Sie stellen *keine Lewis-Säuren* dar (keine Bildung von ER_4^- aus $ER_3 + R^-$), bilden aber als *gute Lewis-Basen* **Onium**-Verbindungen $\mathbf{ER_4^+}$ sowie **Komplexe** $\mathbf{L_nMER_3}$ (R_2EH sowie REH_2 wirken insbesondere in deprotonierter Form als Liganden). Die Komplexe werden in der *Technik* zum Teil (E = As) als Liganden in katalytisch wirksamen Katalysatoren verwendet (z. B. zur Olefinhydrierung, -hydroformylierung, -carbonylierung; zur Isoprenisomerisierung). Entsprechend der Abnahme der Basizität in Richtung $PR_3 > AsR_3 > SbR_3 > BiR_3$ sinkt die Komplexbildungstendenz in gleicher Richtung (Bismutan-Komplexe sind selten, z. B. $(CO)_5CrBiPh_3$). Besonders stabile Komplexe erhält man naturgemäß mit mehrzähnigen Liganden wie „*o-Phenylen-bis*(*dimethylarsan*)" $Me_2As—C_6H_4—AsMe_2$. Die *Oxidation* von ER_3 führt mit Sauerstoff bzw. Halogenen u. a. zu R_3EO bzw. R_3EHal_2, die *Reduktion* mit Alkalimetallen zu R_2EM.

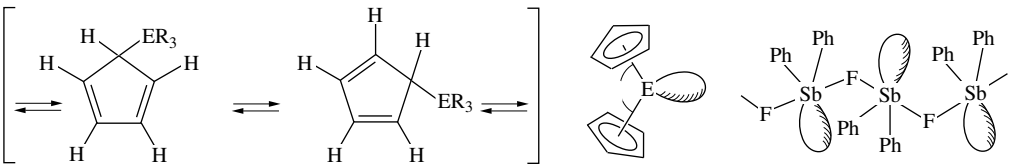
Die **Halogenide** $\mathbf{R_nEHal_{3-n}}$ ($n = 1, 2$) vermögen als *Lewis-Säuren* Halogenide von Donoren aufzunehmen (die Acidität wächst in Richtung $R_nAsHal_{3-n} < R_nSbHal_{3-n} < R_nBiHal_{3-n}$ und in Richtung $R_2EHal < REHal_2$) und als *Lewis-Basen* Halogenid an Akzeptoren abzugeben:



(meist donorstabilisiert; vgl. S. 835) (pseudo-trigonal-bipyramidal)

Die *Reduktion* von R_nEHal_{3-n} mit Alkalimetallen führt auf dem Wege über Verbindungen mit E—E-Bindungen (S. 857) zu Alkalimetallsalzen wie R_2EM, die *Oxidation* mit Hal_2 zu R_nEHal_{5-n}. Die Halogenide *hydrolysieren* auf dem Wege über wenig charakterisierte **Hydroxide** $\mathbf{R_nE(OH)_{3-n}}$ ($n = 1, 2$) unter Bildung von Kondensationsprodukten $R_2E—O—ER_2$ (vgl. **„Kakodyloxid"**[93]) und $(REO)_x$. Die **Ester** $\mathbf{R_nE(OR)_{3-n}}$ der betreffenden Hydroxide (*Arsonige*, *Stibonige Säuren* $RE(OH)_2$, *Arsinige, Stibinige Säuren* R_2EOH) entstehen durch *Alkoholyse* von R_nEHal_{3-n}. In einigen Fällen erhält man die Ester auch durch Oxidation von ER_3 mit Sauerstoff.

Strukturen. Die Spezies R_nEX_{3-n} (E = As, Sb, Bi) weisen pyramidalen Bau auf mit E an der Pyramidspitze (z. B.: $\measuredangle$CEC in $AsR_3/SbR_3/BiR_3$ (R = *para*-ClC_6H_4) = 102/97/93°; chirale Moleküle sind konfigurationsstabil). In *Cyclopentadienylverbindungen* R_2ECp (Cp = C_5H_5) erfolgen im Sinne von (a) 1,2-Umlagerungen der R_2E-Reste um die η^1-gebundenen Cp-Reste (trifft für alle Cp-Reste in ECp_3 zu; die Umlagerungsgeschwindigkeit wächst in Richtung $AsCp_3 < SbCp_3 < BiCp_3$). Im Kation Cp_2E^+ liegen die Cp-Reste gemäß (b) η^5-gebunden vor, wobei der Winkel α mit wachsendem Raumbedarf der substituierten Cp-Reste zunimmt (z. B. $(C_5Me_5)_2Sb^+/(C_5H_5tBu_3)_2Sb^+$: α = 154/179°, vgl. S. 1037). Ph_2SbF bildet ein Kettenpolymeres (c) mit pseudo-trigonal-bipyramidalem Sb- und axialen F-Atomen (SbFSb-Winkel 140°).



(a) **$CpER_3$** (E = As, Sb, Bi) (b) **Cp_2E+** (c) **$[Ph_2SbF]_x$**

Organylarsorane, -stiborane, -bismorane und Derivate R_nEX_{5-n}

Die **Darstellung** der *organischen Arsorane*, *Stiborane* und *Bismorane* sowie ihrer *Halogenderivate* $\mathbf{R_nEHal_{5-n}}$ (E = As, Sb, Bi; die Halogenderivate R_2BiHal_3 und $RBiHal_4$ sowie Wasserstoffderivate R_nEH_{5-n} sind noch unbekannt) erfolgt durch *Addition von Halogenen* oder *Organylhalogeniden* an R_nEHal_{3-n} (anstelle von RHal dienen auch andere Organylierungsmittel) sowie *Organylidierung* der fünfwertigen Halogenverbindungen z. B. mit *Lithiumorganylen:*

$$R_nEHal_{3-n} \xleftarrow[(n = 3,2,1)]{\pm\, Hal_2 \text{ od. } \pm\, RHal} R_nEHal_{5-n} \xrightarrow[(n = 3,4)]{+\,LiR;\ -\,LiHal} ER_5.$$

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten von *Pentamethyl-* bzw. *Pentaphenylarsoran*, *-stiboran*, *-bismoran* vgl. Tab. 89. Die Verbindungen R_nEHal_{5-n} mit fünfwertigem As, Sb, Bi *thermolysieren* mehr oder

weniger leicht unter Eliminierung von Organylgruppen (ER_5) bzw. Halogen oder Organylhalogenid (Umkehrung der Bildung von R_nEHal_{5-n}) zu Arsanen, Stibanen, Bismutanen R_nEHal_{3-n} mit dreiwertigen Pentelen, d. h. unter *Reduktion* (Stabilitäten: $AsR_5 > SbR_5 \gg BiR_5$; $E(Aryl)_5 > E(Alkyl)_5$). Die *Luftempfindlichkeit* von ER_5 ist deutlich geringer, die *Wasserempfindlichkeit* größer als die von ER_3 (z. B. $AsMe_5 + H_2O \rightarrow Me_4As^+OH^- + MeH$).

Die Pentaorganyle wirken sowohl als *Lewis-Säuren* wie *-Basen* und bilden mit Donoren bzw. Akzeptoren für Organylanionen *Hexaorganylarsenate(V)*, *-antimonate(V)*, *-bismutate(V)* $\mathbf{ER_6^-}$ bzw. *Tetraorganylarsonium*, *-stibonium*, *-bismutonium* $\mathbf{ER_4^+}$ (z. B. $EPh_5 + LiPh \rightarrow Li^+EPh_6^-$; $EPh_5 + BPh_3/Cl_2/HCl \rightarrow Ph_4E^+BPh_4^-/Cl^- + PhCl/PhH$):

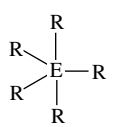
$$ER_4^+ \xleftarrow{-R^-} ER_5 \xrightarrow{+R^-} ER_6^-.$$

In entsprechender Weise lassen sich Halogenide R_nEHal_{5-n} mit Halogendonatoren oder -akzeptoren in $R_nEHal_{6-n}^-$ oder $R_nEHal_{4-n}^+$ überführen (R_4EHal liegt bereits ionogen vor). Die *quartären Arsoniumhalogenide* $R_4As^+Hal^-$ dienen wie die entsprechenden Phosphoniumsalze (S. 819) als wertvolle *Fällungsreagenzien* für große Anionen (wichtig: $Ph_4As^+Hal^-$) sowie als Edukte für die zu *Wittig-Reaktionen* befähigten *Alkylidenarsane* („*Arsen-Ylide*“) $\mathbf{R_3As{-}CR'_2}$ (z. B. $Ph_3AsCH_3^+Br^- + NaNH_2 \rightarrow Ph_3As{-}CH_2$ (Smp. 74 °C) + NaBr + NH_3). Es lassen sich auch *Alkylidenstiborane* und *-bismorane* $R_3E{-}CR'_2$ erzeugen. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang auch die Verbindung $MePh_2As{-}C{-}AsPh_2Me$ (gewinkelt) und $(Me_3Si)_2C{\cdots}As(Ph){\cdots}C(SiMe_3)_2$ (planar).

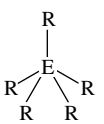
Die *Hydrolyse* von ER_5 und R_4EHal führt zu *Tetraorganylarsonium*, *-stibonium*, *-bismutoniumhydroxiden* $\mathbf{R_4E^+OH^-}$ (z. B. $EMe_5 + H_2O \rightarrow Me_4E^+OH^- + MeH$; $R_4E^+Hal^- + H_2O \leftrightarrows R_4E^+OH^- + HHal$), die von R_3EX_2, R_2EX_3 und REX_4 (E = As, Sb) in mehr oder weniger reversiblen Reaktionen zu organischen Derivaten $\mathbf{R_3EO}$, $\mathbf{R_2EO(OH)}$ (amphoter) und $\mathbf{REO(OH)_2}$ (polymer für E = Sb, Bi) der unbekannten *Arsan-*, *Stiban-*, *Bismutanoxide* H_3EO, der unbekannten *Arsin-*, *Stibin-*, *Bismutinsäuren* $H_2EO(OH)$ und der unbekannten *Arson-*, *Stibon-*, *Bismutonsäure* $HE(OH)_2$ (organische Derivate der Arsonsäure bilden sich auch durch Einwirkung von RHal („Meyer-Reaktion“) oder $ArN_2^+Cl^-$ („Bart-Reaktion“) auf As_2O_3 in alkalischer Lösung, d. h. auf Arsenit: $AsO_3^{3-} + R{-}Br \rightarrow RAsO_3^{2-} + Br^-$).

Verwendung. *Substituierte Arylarsonsäuren* werden in begrenztem Umfang zur Behandlung der Spätstadien der Schlafkrankheit eingesetzt („*Atoxyl*“ p-$H_2NC_6H_4AsO(OH)(ONa)$ wurde früher zur Bekämpfung der Trypanosomen, der Erreger der afrikanischen Schlafkrankheit, genutzt (H. W. Thomas 1905)). Die betreffenden Säuren dienen zudem als Herbizide, Fungizide, Bakterizide (gegen Amöbenruhr). Auch findet die mäßig starke *Phenylarsonsäure* $PhAsO(OH)_2$ als *Fällungsreagens* für vierwertige Metallionen wie Sn(IV), Zr(IV), Th(IV) Verwendung.

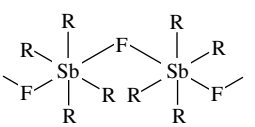
Strukturen. Die Verbindungen $\mathbf{ER_5}$ (E = As, Sb, Bi) sind teils *trigonal-bipyramidal* (d), teils *quadratisch-pyramidal* (e) strukturiert, wobei die axialen Bindungen E-C_{ax} in ersteren Fällen (D_{3h}-Symmetrie) länger, in letzteren Fällen (C_{4v}-Symmetrie) kürzer sind als die äquatorialen (basalen) Bindungen E-$C_{äq}$ (z. B. $EC_{ax}/EC_{äq}$ in $SbMe_5$ 2.264/2.140 Å, in $BiMe_5$ 2.30/2.27 Å, in $SbPh_5$ 2.115/2.216 Å, in $BiPh_5$ 2.221/2.321 Å). Der Energieunterschied zwischen der TBP- und der QP-Struktur ist gering (laut Berechnung für gasförmiges $SbMe_5$ ca. 7 kJ/mol), sodass Pentaarylstiborane sowie -bismorane zum Teil TBP-Konformation aufweisen (z. B. festes $SbPh_5 \cdot \frac{1}{2} C_6H_{12}$, $Sb(p\text{-Tol})_5$, $Bi(p\text{-Tol})_5$), zum Teil QP-Konformation (festes $SbPh_5$, $BiPh_5$; $BiPh_5$ bildet in Lösung eine Mischung beider Konfomeren). Auch verhalten sich die Pentaorganyle *fluktuierend* (vgl. Berry-Pseudoreaktion, S. 782). Die von ER_5 abgeleiteten Ionen $\mathbf{ER_4^+}$ bzw. $\mathbf{ER_6^+}$ weisen tetraedischen bzw. oktaedrischen Bau auf. Chirale Arsonium- und Stiboniumionen sind *konfigurationsstabil*.



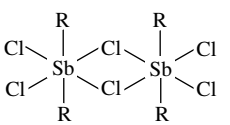
(d) **EMe_5, $AsPh_5$**



(e) **$SbPh_5$, $BiPh_5$**



(f) **$[R_4SbF]_x$** (R z.B.Me)



(g) **$[R_2SbCl_3]_2$** (R z.B.Me, Ph)

Die Halogenide $\mathbf{R_4EHal}$ sind gemäß $R_4E^+Hal^-$ *ionisch* gebaut (Hal = Cl, Br, I), gelegentlich aber auch *polymer* (Hal = F) wie im Falle von Me_4SbF (f). $\mathbf{R_3EHal_2}$ und wohl auch viele Halogenide $\mathbf{R_2EHal_3}$ weisen trigonal-bipyramidale Struktur (d) mit axial gebundenen Hal-Atomen auf. Die Verbindungen Me_2SbCl_3 und Ph_2SbCl_3 sind im Kristall *dimer* (g), in Lösung *monomer*.

Farbe von Bismoranen. Erwähnenswerterweise ist $BiPh_5$ im Unterschied zum *farblosen* $SbPh_5$, $AsPh_5$ und PPh_5 *violett* bei quadratisch-pyramidalem Bau bzw. *orangefarben* bei trigonal-bipyramidalem Bau

Tab. 89 Kenndaten einiger Verbindungen E_mR_n (zum Vergleich EH_3) des Arsens, Antimons und Bismuts (E) (K = Kristall, Fl. = Flüssigkeit, Z = Zersetzung, RT = Raumtemperatur).

E_mR_n	E = As Farbe	Smp./Sdp. [°C]	a)	b)	E = Sb Farbe	Smp./Sdp. [°C]	a)	b)	E = Bi Farbe	Smp./Sdp. [°C]	a)	b)
EH_3	*Farbl.* Gas	−117/−62.5	+	−	*Farbl.* Gas	−88.5/−17.0 Z	+	−	*Farbl.* Gas	Z RT/16.8[e)]	+	−
$MeEH_2$	*Farbl.* Gas	−143/2	+	−	*Farbl.* Gas	−/41.0	+	+	*Farbl.* Fl.	Z −45/72.0[e)]	+	+
Me_2EH	*Farbl.* Fl.	−136/37	+	−	*Farbl.* Fl.	Z 30/678[e)]	+	+	*Farbl.* Fl.	Z −15/103[e)]	+	+
EMe_3	*Farbl.* Fl.	−87.3/52	+	−	*Farbl.* Fl.	−62/80.6	+	−	*Farbl.* Fl.	−68/109[e)]	+	+
EPh_3	*Farbl.* K.	60.8/233	−	−	*Farbl.* K.	53.5/>230	−	−	*Farbl.* K.	77.6/242	+	+
ECp_3[d)]	*Hellgelbe* K.	49/–	+	−	*Gelbe* K.	56/–	+	−	*Rote* K.[e)]	RTZ/–	+	+
EMe_5[f)]	*Farbl.* Fl.	−6/100	−	+	*Farbl.* Fl.	−19/127	+	+	*Violette* K.	RTZ/–	+	+
EPh_5[f)]	*Farbl.* K.	139.5/–	−	−	*Farbl.* K.	171/–	−	+	*Orangef.* K.[g)]	RTZ/–	+	+
$Me_2E{-}EMe_2$	*Farbl.* Fl.	−6/165	+	−	*Gelbe* Fl.[h)]	17.5/160 Z	+	−	*Rote* Fl.[h)]	−12.5/RTZ	+	−
$Ph_2E{-}EPh_2$	*Farbl.* K.	127/–	+	−	*Gelbe* K.	122/–	+	−	*Orangef.* K.	100 Z/–	+	−
$RE{=}ER$[i)]	*Blassgelbe* K.	186/–	+	−	*Orangef.* K.	210/–	+	+	*Rote* K.	219 Z/–	+	+

a) Luftempfindlichkeit. – **b)** Wasserempfindlichkeit. – **c)** Extrapoliert. – **d)** Cp = C_5H_5; fluktuierend. – **e)** Verwandelt sich bei 15°C reversibel. – **f)** Fluktuierend selbst bei −95°C. – **g)** Bei trigonal-bipyramidalem Bau; *violett* bei quadratisch-pyramidalem Bau. – **h)** Thermochrom. – **i)** R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$; P_2R_2 ist *farblos*.

(Tab. 89). Nach quantenmechanischen Berechnungen halten sich die Elektronen im *obersten elektronenbesetzten Molekülorbital* (HOMO) von quadratisch-pyramidal- bzw. trigonal-bipyramidal-gebautem – hypothetischem – BiH_5 (C_{4v}- bzw. D_{3h}-Symmetrie) bevorzugt am Wasserstoff (Liganden-MO), im *untersten elektronenleeren Molekülorbital* (LUMO) bevorzugt am Bismut auf (Bismut-MO mit vorwiegend 6s und 6p Charakter). Die langwelligste Elektronenanregung von BiH_5 entspricht somit gemäß $BiH_5 + h\nu \rightarrow BiH_4^- H^+$ einer Ladungsübertragung (charge-transfer) auf Bismut. Der HOMO/LUMO-Energieabstand liegt für beide BiH_5-Konformationen außerhalb des sichtbaren Bereichs im Ultravioletten (in Richtung BiH_5, SbH_5 sowie in Richtung BiH_5, BiF_5 vergrößert sich der HOMO/LUMO-Abstand). *Relativistische Effekte* (vgl. S. 340) führen zu einer LUMO-Absenkung und damit insgesamt zu einer HOMO/LUMO-Energieannäherung, was *Farbe* für BiH_5 und organische Bismorane zur Folge hat. Der HOMO/LUMO-Energieabstand ist für quadratisch-pyramidale Bismorane kleiner, das Ausmaß der relativistischen HOMO/LUMO-Energieannäherung größer als für trigonal-bipyramidale, sodass Bismorane mit C_{4v}-Symmetrie tiefer farbig sind als solche mit D_{3h}-Symmetrie. Wachsende elektronenschiebende Effekte der Bismoran-*Substituenten* (Ph < Me) führt naturgemäß ebenfalls zur HOMO/LUMO-Energieannäherung und damit zur Farbvertiefung (trigonal-bipyramidal gebautes $BiPh_5$/$BiMe_5$: *orangefarben*/*violett*).

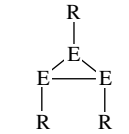
Höhere gesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane

Während von Phosphor sehr viele Wasserstoffverbindungen P_nH_{n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, \ldots$) erzeugt und nachgewiesen werden konnten (S. 758), ist die Zahl charakterisierter Arsen-, Antimon- und Bismutwasserstoffe (AsH_3, As_2H_4, As_3H_5, SbH_3, Sb_2H_4, BiH_3) klein. Entsprechendes gilt nicht für die deutlich thermostabileren Organylderivate E_nR_{n+m} der „*höheren*" Arsane, Stibane und Bismutane E_nH_{n+m} (E = As, Sb, Bi; $m = 0, -2, -4, \ldots$). Ihre **Darstellung** erfolgt ähnlich wie die der höheren Organylphosphane (s. dort) u. a. auf dem Wege einer *Enthalogenierung* (*Reduktion*) geeigneter organylgruppenhaltiger Vorstufen mit Alkali-, Erdalkali-, Zinkgruppenmetallen und anderen Reduktionsmitteln wie $Na_2S_2O_4$ in organischen Medien oder flüssigem Ammoniak. Hierbei entstehen aus Monohalogeniden R_2EHal gemäß

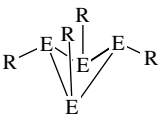
$$2R_2EHal + 2M \rightarrow R_2E{-}ER_2 + 2MHal$$

(R z. B. Me, Ph; E = As[93], Sb, Bi; M = Li, Na, ½ Mg) *Diarsane*, *Distibane* und *Dibismutane*, aus Gemischen von Mono- und Dihalogeniden R_2EHal/$REHal_2$ *acyclische* Verbindungen $R_2E(ER)_pER_2$ ($p = 1, 2, 3 \ldots$), aus Dihalogeniden $REHal_2$ *cyclische* Spezies $(ER)_p$ ($p = 3, 4, 5, 6, \ldots$; wachsender Raumbedarf von R führt zur Bildung kleinerer Ringe), aus Gemischen von Di- und Trihalogeniden $REHal_2$/$EHal_3$ *oligocyclische* (*käfigartige*) Verbindungen. Das durch Reduktion von $ArAsO(OH)_2$ (Ar = 3-Nitro-4-hydroxyphenyl) in Wasser mit $Na_2S_2O_4$ bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts hergestellte Verbindungsgemisch $(AsAr)_p$ ($p = 5, 6, 7$) wurde früher als *Salvarsan* (= „heilendes Arsen") gegen den Erreger der Syphilis eingesetzt (P. Ehrlich, 1909). Zu höheren Arsanen, Stibanen und Bismutanen führen darüber hinaus viele weitere Methoden, z. B. die *Oxidation* der Hydride R_2EH, REH_2 bzw. der Anionen R_2E^-, REH^-, RE^{2-} mit Sauerstoff, Halogenspendern wie $ClCH_2CH_2Cl$ und anderen Oxidationsmitteln (z. B. $5MeEH_2 + 5R_2Hg \rightarrow (EMe)_5 + 10RH + 5Hg$ mit E = As, Sb); des weiteren liefern *Komproportionierun-*

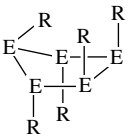
gen wie $Me_2AsCl + HAsMe_2 \rightarrow Me_2As{-}AsMe_2 + HCl$ höhere Pentelane. Einige neben *acyclischen* Verbindungen $R_2E(ER)_pER_2$ ($p = 0, 1, 2, \ldots$) auf diese Weise erzeugte *cyclische* Spezies E_nR_{n+m} sind in nachfolgendem Formelschema wiedergegeben: *monocyclisch* und *polymer* für $m = 0$: (h), (i), (k), (l), (m); *bicyclisch* für $m = -2$: (n), (o), (p); *tricyclisch* für $m = -4$ (q), (r) (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$).



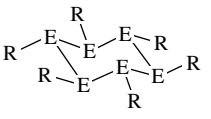
z.B. **As_3tBu_3, Sb_3Dsi_3, Bi_3Dsi_3**
(h)



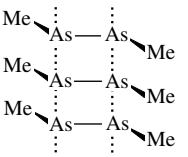
z.B. **As_4tBu_4, Sb_4tBu_4, Bi_4Dsi_4**
(i)



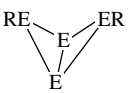
z.B. **As_5Me_5, Sb_5tBu_5**
(k)



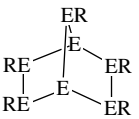
z.B. **As_6Ph_6, Sb_6Ph_6**
(l)



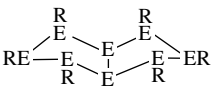
$(AsMe)_x$
(m)



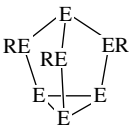
As_4tBu_2
(n)



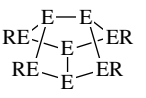
Sb_7Dsi_5
(o)



As_8tBu_6, $Bi_8\{Sn(SiMe_3)_3\}_6$
(p)



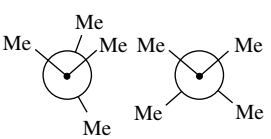
$As_7(SiMe_3)_3$
(q)



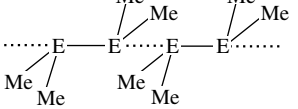
Sb_8Dsi_4
(r)

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten von *Tetramethyl-* sowie *Tetraphenyldiarsan*, *-distiban* und *-dibismutan* vgl. Tab. 89. Zentrum der chemischen Reaktion der höheren Arsane, Stibane und Bismutane sind die schwachen, in Richtung As—As > Sb—Sb > Bi—Bi schwächer werdenden E—E-Bindungen. Demgemäß führt die Umsetzung von $Me_2As{-}AsMe_2$ mit Natrium, dem Acetylen $RC{\equiv}CR$ ($R = CF_3$) oder dem Carbonyl $(CO)_4Mn{-}Mn(CO)_4$ zur Spaltung der AsAs-Bindung (Bildung von $NaAsMe_2$, $(Me_2As)RC{=}CR(AsMe_2)$, $(CO)_4Mn(AsMe_2)Mn(CO)_4$); auch liegen Diarsane As_2R_4 mit voluminösen Organylgruppen wie $R = CH(SiMe_3)_2$ gespalten als Arsanylradikale AsR_2 vor. Die Reaktivität der E—E-Bindungen zeigt sich auch darin, dass sich cyclische Verbindungen $(ER)_p$ bestimmter Ringgröße in Lösung – nach bisher unbekannten Mechanismen (vgl. Schwefelringe, S. 554) – rasch in ein *Gleichgewichtsgemisch* von Cyclen unterschiedlicher Gliederzahl bzw. in Polymere umwandeln (z. B. $(AsMe)_p$: $p = 3$, 4, **5**; (SbEt)p: $p = 4$, **5**, *x*; $(Sb\textit{para}\text{-}Tol)_p$: $p = 6$, **5**; $(AstBu)_p$: $p = 3$, **4**, 5; $(SbtBu)_p$: $p = \mathbf{4}$, 5; $Bi(CH_2SiMe_3)_p$: $p = \mathbf{3}$, 4, **5**; $Bi\{CH(SiMe_3)_2\}_p$: $p = \mathbf{3}$, **4**). *Rote* bis *schwarze Polymere* $(AsMe)_x$, $(SbR)_x$ bilden sich aus *gelben* $(ER)_p$-Lösungen u. a. nach Abkondensieren des Lösungsmittels, *acyclische* Verbindungen $R_2E(ER)_pER_2$ (E = As, Sb) in Lösung durch Reaktion von $(EMe)_5$ mit $Me_2E{-}EMe_2$. Ähnlich wie Monoarsane sind die höheren organischen Arsane gute Liganden und bilden **Komplexe** wie $(CO)_3M(\eta^3\text{-}As_5Me_5)$ (M = Cr, Mo, W) oder $\{(CO)_3Fe\}_2(\eta^2\text{-}As_4Me_4)$. Entsprechendes gilt für höhere Stibane und wohl auch Bismutane.

Strukturen. Die Dipentelane $Me_2E{-}EMe_2$ (E = As, Sb, Bi) sind in Lösung sowohl *gauche-* wie *trans-*konformiert (s) und in der Festphase über schwache Bindungsbeziehungen zu Ketten verknüpft (t).



gauche- *trans-* **E_2Me_4**
(s)



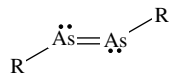
E_2Me_4 im Kristall
(t)

Die angesprochenen Wechselwirkungen werden auch bei höheren Arsanen, Stibanen und Bismutanen beobachtet. Sie nehmen bei wachsendem Raumbedarf der E-gebundenen Organylgruppen ab und sind etwa zwischen den (*trans*-konformierten) Dipentelanen $Ph_2E{-}EPh_2$ sehr klein, zwischen den $(AsMe)_4$-Ringen so groß, dass im Sinne des Formelbildes (m) einige intramolekulare Bindungen gleich stark den intermolekularen Bindungen werden. Ist das Verhältnis $d_{E-E}/d_{E\cdots E}$ der Abstände intra- und intermolekularer Bindungen kleiner ca. 1.4, so bezeichnet man die zwischenmolekularen Beziehungen als *van-der-Waals*-Bindungen, ansonsten als *Sekundär-Bindungen*. Die Ausbildung letzteren Typs von Bindungen ist mit einer bathochromen Verschiebung der **Verbindungsfarbe** verbunden. Z. B. sind $Me_2Sb{-}SbMe_2$/$Me_2Bi{-}BiMe_2$ in Lösung oder in der Schmelze *blassgelb*/*rot*, als Festkörper (Smp. 17.5/−12.5 °C) dem-

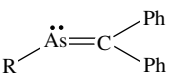
gegenüber *rot*/*violett* (As_2Me_4 sowie E_2Ph_4 sind nicht *thermochrom*). Bezüglich der Strukturen einiger höherer Organylarsane, -stibane und -bismutane, in welchen die Organylgruppen bevorzugt *trans*-Position zueinander einnehmen, vgl. die Formelbilder (h)–(r) ($MeC(CH_2E)_3$ mit E = As, Sb weist E_3-Ringe mit *all-cis*-Konfiguration der Organylnachbarn auf).

Ungesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane

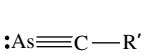
Die Titelverbindungen sind hinsichtlich einer Oligomerisierung nur dann metastabil, wenn die vom Pentel ausgehenden Bindungen wie im Falle der „*Diarsaethene*" („*Diarsene*") (u), „*Distibaethene*" („*Distibene*") (x), „*Dibismaethene*" („*Dibismutene*") (z), „*Arsaethene*" („*Alkylidenarsane*") (v), „*Stibaethene*" („*Alkylidenstibane*") (y), „*Arsaethine*" („*Alkylidenarsane*") (w) *sterisch abgeschirmt* oder wie im Falle der „*Arsa*"-, „*Stiba*"-, „*Bismacyclopentadienide*" (bb) bzw. „*Arsa*", „*Stiba*", „*Bismabenzole*" („*Arsenine*", „*Stibinine*", „*Bismine*") (dd) *Teil eines aromatischen Systems* sind. Eine Stabilisierung der ungesättigten Systeme kann darüber hinaus durch *Komplexbildung* erfolgen (z. B. $(CO)_4Fe(\pi\text{-DsiSb}{=}\text{SbDsi})$, mit $Dsi = CH(SiMe_3)_2$, $Cp(CO)Rh(\pi\text{-PhAs}{=}CH_2)$.



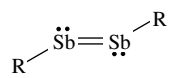
(R = Tsi, Btp, Dmp)
(u) **As_2R_2**



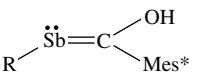
(R = Mes, *i*Pr)
(v) **$RAsCR'_2$**



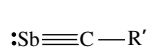
(R = Mes*)
(w) **AsCR′**



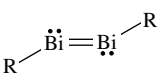
(R = Tbt, Btp, Dmp)
(x) **Sb_2R_2**



(R = Mes*CO)
(y) **$RSbCR'_2$**

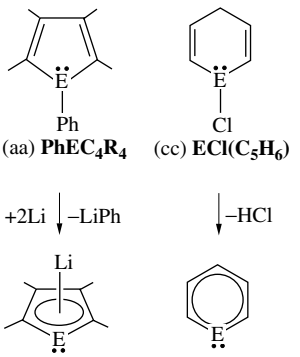


(unbekannt)
SbCR′



(R = Tbt, Dmp)
(z) **Bi_2R_2**

für Abkürzungen vgl. S. 917



(E = N, P, As, Sb, Bi)
(aa) **$PhEC_4R_4$** (cc) **$ECl(C_5H_6)$**
(bb) **$[EC_4R_4]^-$** (dd) **EC_5H_5**

Die **Darstellung** der ungesättigten Systeme erfolgt, ausgehend von gesättigten Vorstufen, durch Eliminierung u. a. von HX, MX, Me_3SiX (X = Halogen, Sauerstoffrest; z. B. $(Me_3Si)_2As{-}C(O)Mes^* \rightarrow (Me_3Si)As{=}C(OSiMe_3)Mes^* \rightarrow As{\equiv}CMes^* + Me_3SiOSiMe_3$). Zur Gewinnung der aromatischen Systeme (bb) setzt man *Phosphole*, *Arsole*, *Stibole*, *Bismole* (aa) (erzeugbar gemäß $Cp_2ZrC_4Me_4$ (mit ZrC_4-Fünfring) + $PhECl_2$ → (aa) + Cp_2ZrCl_2) mit Lithium in $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ um, zur Gewinnung der aromatischen Systeme (dd) eliminiert man HCl mit Basen aus (cc) (erzeugbar gemäß: $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + Bu_2SnH_2 \rightarrow C_5H_6SnBu_2$; $C_5H_6SnBu_2 + ECl_3 \rightarrow$ (cc) + Bu_2SnCl_2).

Eigenschaften, Strukturen. Die *Farbe* der oxidations- und hydrolyselabilen *Diarsene*, *Distibene*, *Dibismutene* **RE═ER** (*trans*-konfiguriert), die nur bei geeignet großem Raumbedarf von R metastabil sind (vgl. MeAsAsMe (m)), vertieft sich in Richtung RP═PR, RAs═AsR, RSb═SbR, RBi═BiR (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$: *farblos*, *blassgelb*, *orangefarben*, *rot*; vgl. Tab. 89). In gleicher Richtung verlängert sich der EE-Abstand (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$: 1.985, 2.276, 2.656, 2.833 Å), wobei die Doppelbindungen jeweils ca. 0.2 Å kürzer sind als die betreffenden EE-Einfachbindungen); auch verkleinert sich der REE-Winkel (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$: 103.7, 98.5, 94.1, 92.5°), was auf wachsenden s-Charakter der an E lokalisierten freien Elektronenpaare deutet.

Aus der Gruppe der *acyclischen* Spezies **RE═CR′$_2$** konnten eine Reihe von *Arsaethenen*, aber nur wenige *Stibaethene* und bisher kein *Bismaethen* in Substanz isoliert werden (E═C-Abstand in (v) ca. 1.83 Å, in (y) 2.078 Å). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die isolierbaren Allene Mes*P═C═AsMes* und Mes*As═C═AsMes* (gewinkelt) sowie die Butadiene $R'(Me_3SiO)C{=}Sb{-}Sb{=}C(OSiMe_3)R'$ mit R′ = Mes, Mes*). *Cyclische* Spezies mit dem Strukturelement **—E═CR′—** ließen sich mit E = As, Sb, Bi verwirklichen. So kennt man außer Pyridin und Phosphabenzol (S. 820) oxidations- und hydrolyseempfindliche *Arsa*-, *Stiba*- und *Bismabenzole* **C_5H_5E** (dd), deren sechsgliedrige Ringe mit steigender Ordnungszahl des Pentels zunehmend verzerrt werden (Winkel CNC/CPC/CAsC/CSbC/CBiC = 117/101/97/93/90°; Abstände NC/PC/AsC/SbC/BiC = 1.37/1.73/1.85/2.05/2.17 Å; CC-Abstände ca. 1.40 Å); auch steigt ihre Thermolabilität in gleicher Richtung: Arsabenzol ist bei Raumtemperatur wie Phosphabenzol und Pyridin stabil, Stiba- sowie Bismabenzol polymerisieren leicht und liegen in Lösung als Gleichgewichtsgemisch aus Monomeren und Dimeren vor (außer Arsabenzol kennt man auch ein *Arsanaphthalin*

sowie -*anthracen*). In *Phosphol*, *Arsol*, *Stibol* und *Bismol* (aa) sind die Pentelatome – anders als im Phenylpyrol C_4H_4NPh mit planarem N-Atom – pyramidal; die Verbindungen sind demgemäß nicht aromatisch. Doch kommen ihnen vergleichsweise kleine Inversionsbarrieren zu. Die Überführung der Spezies (aa) in (bb) ist mit einer Ringaromatisierung verbunden.

Unter den Spezies **E≡CR′** lässt sich das *Arsaethin* As≡CMes* (w) in Form *blassgelber*, bei 116 °C schmelzender Kristalle isolieren (AsC-Abstand = 1.657 Å; AsCR′-Winkel = 175.9°), während sich As≡C*t*Bu bei Raumtemperatur tetramerisiert (vgl. S. 821) und As≡CMe nur in Lösung bei − 60 °C haltbar ist. Das Arsacyanid **C≡As**$^-$ lässt sich in Form eines Addukts $[(CF_3)_3B{-}C{\equiv}As]^-$ mit $B(CF_3)_3$ isolieren. *Stiba-* und *Bismaethine* sind bisher unbekannt.

Kapitel XV

Die Kohlenstoffgruppe („Tetrele")

Zur Kohlenstoffgruppe (**„Tetrele"**; 14. Gruppe bzw. IV. Hauptgruppe des Periodensystems) gehören die Elemente *Kohlenstoff* (C), *Silicium* (Si), *Germanium* (Ge), *Zinn* (Sn) *Blei* (Pb) und *Eka-Blei* (Element 114). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (C), auf S. 918 (Si) sowie S. 1002 (Ge, Sn, Pb) und im Kap. XXXVII (Eka-Pb) besprochen. Am Aufbau der uns zugänglichen Erdhülle (Erdrinde, Wasser- und Lufthülle) beteiligen sich die Elemente der Kohlenstoffgruppe mit 0.02 (C), 26.3 (Si), 1.4×10^{-4} (Ge), 2×10^{-4} (Sn) und 12×10^{-4} Gew.-% (Pb), entsprechend einem Massenverhältnis von rund 100 : 130000 : 1 : 1 : 6. Wie in den anderen Hauptgruppen (mit Ausnahme der Sauerstoffgruppe) macht man also die Beobachtung, dass die Elemente der *zweiten* Achterperiode in der Erdhülle *häufiger* sind als die der *ersten*, während bei den Elementen der *nachfolgenden* Perioden die Häufigkeit stark *abnimmt*.

In keiner Gruppe des Periodensystems ist die Verschiedenheit der Glieder einer chemischen Familie so ausgeprägt wie in dieser IV. Hauptgruppe. So hat das *Anfangsglied*, der *Kohlenstoff*, in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum noch Ähnlichkeit mit dem *Endglied*, dem *Blei*. Dies hängt mit der starken *Zunahme des metallischen Charakters* vom Nichtmetall C zum Metall Pb zusammen, da die diagonale Trennungslinie zwischen Nichtmetallen und Metallen der Hauptgruppenelemente – die im Periodensystem von links oben nach rechts unten verläuft (S. 202) – die Kohlenstoffgruppe in der Mitte durchschneidet. Je weiter man sich von der IV. Hauptgruppe nach links oder nach rechts entfernt, um so geringer werden dementsprechend die Unterschiede in den Eigenschaften der zu einer Gruppe gehörigen Elemente, wie etwa die einander so ähnlichen Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs, Fr in der I. und die einander so ähnlichen Halogene F, Cl, Br, I, At in der VII. Hauptgruppe des Periodensystems zeigen.

1 Der Kohlenstoff[1, 2]

Der Kohlenstoff besitzt vergleichbare Affinitäten zu *elektropositiven* und *elektronegativen* Elementen. Diese Fähigkeiten, die bei den Nachbarelementen viel *einseitiger* ausgebildet sind (Li, Be, B hauptsächlich Affinität zu elektronegativen, N, O, F hauptsächlich Affinität zu

[1] **Literatur.** A. K. Holliday, G. Hughes, S. M. Walker: „*Carbon*", Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 1173–1321; Ullmann: „*Carbon*", **A5** (1986) 95–163; Gmelin: „*Carbon*", Syst.-Nr. **14**; P. L. Walker: „*Chemistry and Physics of Carbon*", Bd. **1** (1966) – **23** (1991), Dekker, New York; G. Urry: „*Elementary Chemistry of Carbon*", Wiley, New York 1989; Kirk-Othmer: „*Carbon and artificial graphite*, ...", **4** (1992) 949–1117; **5** (1993) 1–19. – Graphit und graphitischer Kohlenstoff. L. C. F. Blackman (Hrsg.): „*Modern Aspects of Graphite Technology*", Elsevier, Amsterdam 1968; M. Smišek, S. Černý: „*Active Carbon, Manufacture, Properties and Applications*", Elsevier, Amsterdam 1970; A. Hérold: „*Crystallo-Chemistry of Carbon Intercalation Compounds*" und J. E. Fischer: „*Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds*", in F. Levy: „Intercalated Materials", Reidel, Dordrecht 1979, S. 323–421 und 481–532; H. Selig, L. B. Ebert: „*Graphite Intercalation Compounds*", Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **23** (1980) 55–87; R. Csuk, B. I. Glänzer, A. Fürstner: „*Graphite-Metal-Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **28** (1988) 85–137; R. C. Bausch, J.-B. Bonnet, F. Stoeckli: „*Active Carbon*", Dekker, New York 1988. – Diamant. S. Tolansky: „*The History and Use of Diamant*", Methuen London 1962; R. Berman (Hrsg.): „*Physical Properties of Diamond*", Pergamon Press, Oxford 1965; R. Sappok: „*Diamantsynthese*", Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 145–151; J. E. Field (Hrsg.): „*The Properties of Diamond*", Acad. Press, London 1979; U. Schwarz: „*Diamant: naturgewachsener Edelstein und maßgeschneidertes Material*", Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 212–223; K.-J. Range: „*Festkörperchemie bei hohen Drücken*", Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 180–188. – Fullerene. H. W. Kroto: „C_{60}: *Buckminsterfulleren,*

elektropositiven Elementen), sind bei ihm zu harmonischer Vollendung vereint und prädestinieren damit dieses Element zum *Träger des organischen Lebens* mit seinen vielseitigen Wandlungen der Oxidationsstufen und Verbindungsformen. Hinzu kommt die Allgegenwart des gasförmigen *Kohlendioxids*, die den Pflanzen (und damit auch der Tierwelt) die Möglichkeit für den Aufbau von Kohlenstoffverbindungen im Ablauf der „*Assimilation*“ gibt, zum Unterschied vom nichtflüchtigen *Siliciumdioxid*, das infolge seines polymeren Charakters (S. 952) nicht für eine analoge Assimilation zur Verfügung steht und daher als *Träger des anorganischen* „*Lebens*“ zur „*Petrifizierung*“ (Gesteinsbildung) führt. Zum näheren Vergleich des Kohlenstoffs mit seinem nächsthöheren Homologen, dem Silicium, vgl. S. 828.

1.1 Das Element Kohlenstoff[1, 2]

1.1.1 Vorkommen

Kohlenstoff findet sich in der Natur sowohl **elementar** in Form des *Diamanten* (Fundstätten: Kongogebiet, Goldküste, Süd- und Westafrika, Brasilien, Sibirien) und des *Graphits* (Fundstätten: Sri Lanka, Madagaskar, Korea, Zimbabwe, Norwegen, Ostsibirien; geringere Mengen bei Passau in Deutschland) als auch **gebunden**. In letzterem Zustande kommt er teils im Mineralreich („*Lithosphäre*“) in Form von Carbonaten, teils im Pflanzen- und Tierreich („*Biosphäre*“), in der Luft („*Atmosphäre*“) und im Wasser („*Hydrosphäre*“) in Form von Carbonaten, Kohlendioxid sowie organischen Verbindungen vor.

---

die Himmelssphäre, die zur Erde fiel“, Angew. Chem. **104** (1992) 113–133; Int. Ed. **31** (1992) 111; F. Diedrich, Y. Rubin: „*Strategien zum Aufbau molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope*“, Angew. Chem. **104** (1992) 1123–1146; Int. Ed. **31** (1992) 1101; F. M. McLafferty (Hrsg.): „*Fullerenes*“, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 97–175; J. R. Browser: „*Organometallic Derivatives of Fullerenes*“, Adv. Organomet. Chem. **36** (1994) 57–94; W. E. Billups, W. E. Ciufolini (Hrsg.): „*Buckminsterfullerenes*“, VCH, New York 1993; H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox (Hrsg.): „*The Fullerenes*“, Pergamon Press, Oxford 1993; H. Aldersly-Williams: „*The Most Beautiful Molecule*“, Aurum Press, London 1995; P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos: „*An Atlas of Fullerenes*“, Clarendon Press, Oxford 1995; H. Terrones, M. Terrones, W. K. Hsu: „*Beyond C_{60}: Graphite Structures for the Future*“, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 341–350; H. H. Stephens, M. L. Green: „*Organometallic Complexes of Fullerenes*“, Adv. Inorg. Chem. **44** (1996) 1–43; R. F. Curl: „*Ausbruch der Fullerenchemie: Hypothese und Experiment*“, H. W. Kroto: „*Symmetrie, Weltall, Sterne und C_{60}*“, R. M. Smally: „*Das Entdecken der Fullerene*“ (Nobelpreisvorträge), Angew. Chem. **109** (1997) 1636–1673; Int. Ed. **36** (1997) 1594; C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich: „*Die kovalente Chemie der höheren Fullerene C_{70} und jenseits davon*“, Angew. Chem. **109** (1997) 2362–2374; Int. Ed. **36** (1997) 2286; K.-H. Homans: „*Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen*“, Angew. Chem. **110** (1998) 2572–2590; Int. Ed. **37** (1998) 2434; A. Hirsch (Hrsg.): „*Fullerenes and Related Structures*“, Topics Curr. Chem. **199** (1999) 1–234; N. Martin, J. L. Segura: „[60] *Fullerene dimers*“, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 13–25; Ch. A. Reed, R. D. Bolskar: „*Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations*“, Chem Rev. **100** (2000) 1075–1120; A. Hirsch: „*Neue Käfige und ungewöhnliche Gäste: Die Fullerenchemie bleibt spannend*“, Angew. Chem. **113** (2001) 1235–1237; Int. Ed. **40** (2001) 1195; M. Bühl, A. Hirsch: „*Spherical Aromaticity of Fullerenes*“, Chem. Rev. **101** (2001) 1153–1184; K. Lee, H. Song, J. T. Park: „[60] *Fullerene – Metallcluster Complexes: Novel Bonding Modes and Electronic Communication*“, Acc. Chem. Res. **36** (2003) 78–86; L. T. Scott: „*Methoden zur chemischen Synthese von Fullerenen*“, Angew. Chem. **116** (2004) 5102–5116. Int. Ed. **43** (2004) 4994; E. Nakamura, H. Isobe: „*Functionalized Fullerenes in Water. The First* 10 *Years of Their Chemistry, Biology and Nanoscience*“. Acc. Chem. Res. **36** (2003) 807–815. – Kohlenstoff-Nanoröhren. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund: „*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*“, Accad. Press, New York 1996; T. W. Ebbessen: „*Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*“, CRC-Press, Boca Raton, Florida 1997; P. M. Ajayan: „*Nanotubes from Carbon*“, Chem. Rev. **99** (1999) 1787–1799; M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton: „*Nanotubes: A Revolution in Materials, Science and Electronics*“, Topics Curr. Chem. **199** (1999) 189–234; M. Ouyang, J.-L. Huang, C. M. Lieber: „*Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes*“, Acc. Chem. Res. **35** (2002) 1018–1025; A. Hirsch: „*Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren*“, Angew. Chem. **114** (2002) 1933–1939; Int. Ed. **41** (2002) 1853; K. Balasubramanion, M. Burghard: „*Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren*“, Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 16–25; J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, M. L. H. Green: „*Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes*“, Chem. Commun. (2002) 1319–1333. – Sonstige Kohlenstoffformen. S. Szafert, J. A. Gladysz: „*Carbon in One Dimension: Structural Analysis of the Higher Conjugated Polymers*“, Chem. Rev. **103** (2003) 4175–4206. – Kohlenstoff-Verbindungen. Vgl. Anm. 11, 12, 17, 21, 24.

[2] **Geschichtliches.** Kohlenstoff war schon zu prähistorischen Zeiten als Holzkohle oder Ruß *bekannt*. Die *Element*- und *Kohlenstoffnatur* des „*Graphits*“ (vom griech. graphein = schreiben) erkannte 1779 C. W. Scheele, die des „*Diamanten*“ (vom griech. diaphanes = transparent und adamas = unbezwingbar) 1796 S. Tennant. 1985 und 1991 wurden mit den „*Fullerenen*“ (u. a. R. F. Curl, H. W. Kroto, R. M. Smally)[8)] und „*Kohlenstoff-Nanoröhren*“ (S. Ijima) weitere Kohlenstoffmodifikationen aufgefunden. Den (französischen) **Namen** „*carbone*“ für Kohlenstoff (vom lat. carbo für Holzkohle) prägte 1789 A. L. Lavoisier. Die *Verbindungen* des Kohlenstoffs waren von großer Bedeutung für die *Entwicklung der Bindungstheorien*, z. B. Benzolstruktur (F. Kekulé, 1858), Tetraedermodell (J. N. van't Hoff, 1890), Nickeltetracarbonyl (L. Mond, 1890), Ferrocen- und Dibenzolchromstruktur (G. Wilkinson, E. O. Fischer, ab 1952).

Im **Mineralreich** treffen wir den Kohlenstoff in der Hauptsache in Form von **Carbonaten**, den Salzen der Kohlensäure H_2CO_3 an. Wichtige derartige Carbonate sind: Calciumcarbonat $CaCO_3$ („*Kalkstein*“, „*Marmor*“, „*Kreide*“), welches ganze Gebirge bildet, Calciummagnesium-carbonat $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ („*Dolomit*“), Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ („*Magnesit*“), Eisencarbonat $FeCO_3$ („*Eisenspat*“), Mangancarbonat $MnCO_3$ („*Manganspat*“) und Zinkcarbonat $ZnCO_3$ („*Zinkspat*“). Der Gesamtgehalt der Lithosphäre an Kohlenstoff beträgt 2.9×10^{16} t.

Im **Pflanzen-** und **Tierreich** bildet der Kohlenstoff einen grundwesentlichen Bestandteil aller Organismen. Daher nennt man die Kohlenstoffverbindungen auch „*organische Verbindungen*“. Da die Zahl der bis jetzt bekannten, definierten – natürlichen und künstlichen – organischen Verbindungen (viele Millionen) im Verhältnis zur Zahl der Verbindungen aller übrigen Elemente (einige 100000) sehr groß ist, pflegt man die Kohlenstoffchemie als „*Organische Chemie*“ von der „*Anorganischen Chemie*“ abzutrennen und gesondert zu behandeln, obwohl anorganische und organische Molekülchemie bezüglich Darstellung, Aufbau und Eigenschaften der Einzelverbindungen nicht wesensverschieden und viele „anorganische Elemente“ für die Lebensvorgänge von tiefgreifender Bedeutung sind. Als Produkte der Umwandlung urweltlicher pflanzlicher und tierischer Organismen finden sich in der Natur die *Kohlen*, die *Erdöle* und die *Erdgase*[3]. Von den insgesamt in der Biosphäre vorhandenen 2.7×10^{11} t Kohlenstoff entfallen mehr als 99% auf die Pflanzenwelt („*Flora*“) und weniger als 1% auf die Tierwelt („*Fauna*“).

Der Gehalt der **Luft** an Kohlendioxid beträgt zwar durchschnittlich nur 0.03 Vol.-%. Wegen der großen räumlichen Ausdehnung der Atmosphäre übersteigt aber der in dieser Form vorhandene Kohlenstoff (6.7×10^{11} t) den im Tier- und Pflanzenreich enthaltenen (s. oben) um mehr als 100%. In noch stärkerem Maße gilt dies vom **Meerwasser**, das durchschnittlich 0.005 Gew.-% Kohlendioxid enthält, entsprechend einer Gesamtmenge von 2.7×10^{13} t Kohlenstoff, d.h. dem Hundertfachen des im Tier- und Pflanzenreich gespeicherten Kohlenstoffvorrats.

Die zusammengenommen in der Biosphäre, Atmosphäre und Hydrosphäre vorhandene Kohlenstoffmenge macht weniger als $^1/_{1000}$ des Kohlenstoffgehalts der Lithosphäre aus. Der anorganisch gebundene Kohlenstoff (Lithosphäre + Atmosphäre + Hydrosphäre) verhält sich mengenmäßig zum organisch gebundenen (Biosphäre) wie 100000 : 1.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommender* Kohlenstoff hat die Isotopenzusammensetzung $^{12}_{6}C$ (98.90%) und $^{13}_{6}C$ (1.10%), neben Spuren von $^{14}_{6}C$ (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 5730$ Jahre). Letzteres Isotop lässt sich *künstlich* aus $^{14}_{7}N$ herstellen (S. 1910). Es ist spurenweise in Form von CO_2 in der Atmosphäre enthalten und bildet die Grundlage für die Erforschung organischer Reaktionsmechanismen mittels ^{14}C-*Markierung* und für die *Radiokohlenstoff-Datierungsmethode* (S. 1914). Das Isotop $^{13}_{6}C$ eignet sich zum *NMR-spektroskopischen Nachweis*.

1.1.2 Gewinnung, Physikalische Eigenschaften, Strukturen, Verwendung

Überblick

Systematik. Kohlenstoff kommt in *mehreren* Modifikationen vor. So kennt man zwei *hochmolekulare* Formen $\mathbf{C}_\infty$: *farbloser* **Diamant** der Dichte 3.514 g/cm³ mit *Raumstruktur* und *graumetallisch-glänzender* **Graphit** der Dichte 2.26 g/cm³ mit *Schichtstruktur*. Darüber hinaus existieren eine Reihe *niedermolekularer*, *farbiger* Formen $\mathbf{C}_n$ mit kleinerer Dichte als der von Graphit, die man als **Fullerene** (n = gerade; u.a. C_{20}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84}, C_{90}, C_{94};

[3] **Kohle** ist ein aus C, O, H, N und S bestehendes kompliziertes Gemisch kohlenstoffreicher Verbindungen (*Braunkohle*: 65–75% C, *Steinkohle*: 75–90% C, *Anthrazit*: > 90% C), das durch Erhitzen unter Luftabschluss zu gasförmigen („*Kokereigas*“), flüssigen („*Teer*“) und festen Produkten („Koks“) „verkokt“ werden kann (vgl. S. 263). Die Weltvorräte an Kohle werden auf über 10 Billionen Tonnen geschätzt, die bei Annahme einer laufenden Wachstumsrate des Verbrauchs noch rund 250 Jahre ausreichen. Hauptvorkommen: Rußland, USA. **Erdöl** besteht aus einer Vielzahl höherer, gerad- und verzweigtkettiger Kohlenwasserstoffe C_xH_y und wird durch Rohöldestillation in Fraktionen zerlegt: „*Leichtbenzin*“ (30–100 °C), „*Schwerbenzin*“ (100–200 °C), „*Leichtöl*“ (200–250 °C), „*Diesel*“, „*Heizöl*“ (250–350 °C). Die Weltvorräte an Erdöl werden auf über 90 Milliarden Tonnen geschätzt, die bei Annahme einer laufenden Wachstumsrate des Verbrauchs rund 40 Jahre lang ausreichen. Hauptvorkommen: Naher und Mittlerer Osten (Saudiarabien, Kuwait, Iran, Libyen, Irak), Rußland (Ostsibirien), USA (Alaska), Mexiko, Nordsee. **Erdgas** besteht aus den niedrigen Homologen der gesättigten Kohlenwasserstoffe (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, wobei das „*Methan*“ CH_4 meist mit 80% überwiegt), neben unterschiedlichen Mengen an H_2S, CO_2, N_2, bisweilen auch He. Die Weltvorräte werden auf mehr als 50 Billionen m³ (70 Milliarden Tonnen) geschätzt, die bei Annahme einer laufenden Wachstumsrate des Verbrauchs rund 60 Jahre ausreichen. Hauptvorkommen Rußland (Westsibirien, Südural), Ukraine, USA (Alaska), Kanada.

hohlkugelförmiger Molekülbau) und **Kohlenstoff-Nanoröhren** („*carbon-tubes*“; n = groß, aber endlich; *röhrenförmiger* Molekülbau) bezeichnet.

Unter den hochmolekularen Kohlenstoffmodifikationen C_∞ existiert neben *dreidimensionalem Diamant* und *zweidimensionalem Graphit* möglicherweise noch eine *eindimensionale Kohlenstoffform*, in die sich Graphit bei Temperaturen um 4000 °C und Drücken um 100 kbar umwandeln soll (bei Temperaturen um 3000 °C und Drücken um 150 kbar verwandelt sich Graphit in Diamant, s. unten). Bei Temperaturen um 1000 °C und Drücken größer 650 kbar geht Graphit auf dem Wege über Diamant in **„metallischen Kohlenstoff“** über (ähnlich verhalten sich unter diesen Bedingungen auch Phosphor, Schwefel, Selen, Iod und viele andere Nichtmetalle).

Auch unter den niedermolekularen Kohlenstoffmodifikationen C_n kennt man neben den *Fulleren-Hohlkugeln* und *Kohlenstoff-Nanoröhren* weitere, vielfach nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen existierende Formen C_n, nämlich: *Ketten* aus C-Atomen ($n = 2–10$), *Ringe* aus C-Atomen ($n = 7–36$), *anellierte Ringe* aus C-Atomen ($n = 21–61$).

Vom Graphit abgeleiteter graphitischer Kohlenstoff (**„mikrokristalliner Kohlenstoff“**) liegt im „*Retorten-*“, „*Pyro-*“, „*Folien-*“, „*Membran-*“, „*Faserkohlenstoff*“, im „*Koks*“, „*Ruß*“, in den „*Holz-*“ und „*Tierkohlen*“ sowie in den „*Aktivkohlen*“ vor. Im Ruß, in der Holz- sowie der Tierkohle sind neben mikrokristallinem Graphit auch *amorphe Bereiche* vorhanden, die viele Beimengungen enthalten (insbesondere Sauerstoff und Wasserstoff), sodass man hier auch von einem „*Mischpolymerisat*“ mit Kohlenstoff als Hauptkomponente sprechen kann. Die einzelnen in ihren Erscheinungsformen recht verschiedenartigen graphitischen Kohlenstoffsorten unterscheiden sich voneinander in der *Größe* der *Graphitkristalle* sowie der gegenseitigen *Anordnung* der als „*Graphenschichten*“ bezeichneten Kohlenstoffschichten (letztere sind in schlecht kristallisierten Kohlenstoffen wie Ruß zwar *parallel gestapelt*, aber im Übrigen regellos gegeneinander *verschoben* und *verdreht* (**„turbostratische Ordnung“**). Die *Dichte* der graphitischen Kohlenstoffsorten variiert zwischen 1.85 (Ruß) und 2.26 g/cm^3 (Graphit), die *Verbrennungsenthalpie* zwischen 34.03 (Ruß) und 32.79 kJ/g (Graphit), die *Farbe* zwischen *schwarz* (Ruß) und *grau* (Graphit). Zum Vergleich Diamant: 3.51 g/cm^3, 32.95 kJ/g, *farblos*.

Die **Gewinnung** von Kohlenstoff erfolgt aus *natürlichem Vorkommen* (→ Diamant, Graphit), des Weiteren durch *Graphitumwandlung* unter Druck und Temperatur (→ Diamant) bzw. *Graphitverdampfung* im elektrischen Lichtbogen, im Hochfrequenzofen oder durch Laserstrahlen (→ Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren) und schließlich durch *thermische Zersetzung* von Kohle, Erdöl, Erdgas sowie *partielle Verbrennung* von Kohlenwasserstoffen (→ graphitischer Kohlenstoff, Kunstgraphit).

Graphit und graphitischer Kohlenstoff[1, 2]

Struktur und Bindungsverhältnisse. Graphit setzt sich aus übereinandergelagerten ebenen Kohlenstoff*schichten* (**„Graphenschichten“**) zusammen, die ihrerseits aus miteinander anellierten C_6-Ringen (Kantenlänge 1.4215 Å) bestehen. Die ausgezogenen Linien in Fig. 192a geben – von oben gesehen – das „Wabennetz“ einer solchen Kohlenstoffschicht wieder. Die über bzw. unter dieser Ebene gelegene nächste Sechseckebene (gestricheltes Wabennetz in Fig. 192a) ist so angeordnet, dass über und unter der Mitte eines jeden Sechsecks sowie über und unter jedem zweiten Kohlenstoffatom der Ausgangsschicht ein Kohlenstoffatom der oben und unten benachbarten Schicht zu liegen kommt. Dasselbe wiederholt sich bei der folgenden Schicht, sodass in summa eine „*Schichtenstruktur*“ entsteht (Schichtabstand 3.354 Å) welche – von der Seite gesehen – das in Fig. 192c wiedergegebene Aussehen hat.

Jedes Kohlenstoffatom ist im Graphit sp^2-hybridisiert und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen drei lokalisierte σ-Bindungen zu seinen drei Atomnachbarn aus. Die „vierten“ Valenzelektronen der Kohlenstoffatome sind in delokalisierten π-Molekülorbitalen untergebracht, die aus einer Kombination der an der Hybridisierung nicht beteiligten, zu den sp^2-Hybridorbitalen senkrecht orientierten p-Atomorbitalen der Kohlenstoffatome resultieren (vgl. hierzu die Bindungsverhältnisse des Ethylens sowie Ozons, S. 369 und 370). Somit sind die Kohlenstoffatome des Graphits wie in Fig. 192b schematisch veranschaulicht, sowohl durch σ- als auch π-Bindungen miteinander verknüpft. Die Valenzstrichformel in Fig. 192b stellt dabei nur eine von vielen denkbaren Grenzstrukturen dar. Erst aus der durch Kombination aller Grenzstrukturen resultierenden Mesomerieformel folgen die Bindungsver-

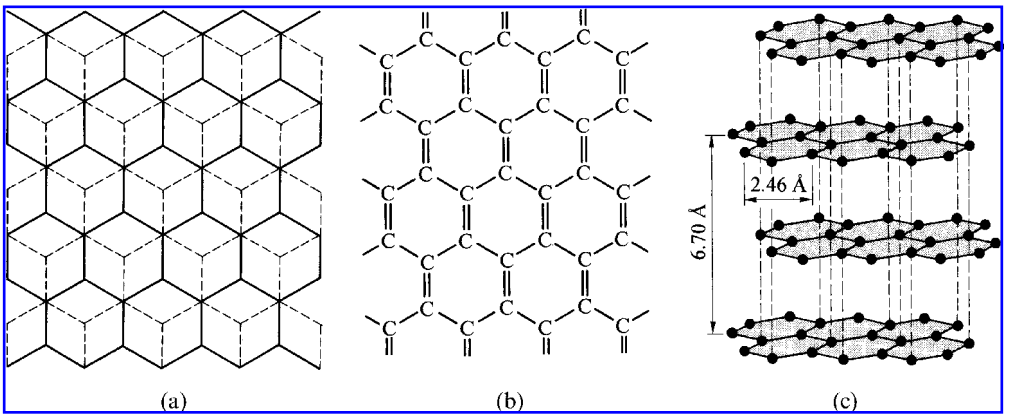


Fig. 192 Graphit: (**a**) Sechseckanordnung der Kohlenstoffatome innerhalb einer Graphenschicht (ausgezogene Linien: Ausgangsschicht; gestrichelte Linien: darunter- bzw. darüber befindliche Schicht). (**b**) Valenzstrichformel einer Graphenschicht (eine von mehreren möglichen Grenzstrukturen). (**c**) Kristallstruktur (hexagonaler oder α-Graphit).

hältnisse des Graphits – also etwa die Gleichartigkeit aller CC-Bindungen (Bindungsordnung jeweils $1\frac{1}{3}$) – in der richtigen Weise (CC-Abstand: 1.415 Å; ber. für Einfachbindung: 1.54, für Doppelbindung: 1.34 Å). Die Graphenschichten werden durch van-der-Waals-Kräfte und schwache π-Wechselwirkungen zusammengehalten, was den relativ großen Schichtabstand sowie eine leichte Spalt- und Verschiebbarkeit längs der Graphenschichten bedingt.

Die in Fig. 192 wiedergegebene Graphitform, bei der jede dritte Schicht in ihrer Lage der ersten entspricht (Schichtenfolge A, B; A, B; ...), ist die stabile und gibt die Struktur der gewöhnlich vorkommenden Form des Graphits wieder (**„hexagonaler-** oder **α-Graphit"**). Daneben existiert noch eine andere Form (**rhomboedrischer** oder **β-Graphit**), bei der erst jede vierte Schicht in ihrer Lage der ersten gleicht (Schichtenfolge A, B, C; A, B, C; ...) und die häufig in fein gemahlenem (scherbeanspruchtem) Graphit anwesend ist. Solche Bereiche der rhomboedrischen Struktur können neben statistischen Stapelfehlern durch mechanische Deformation von hexagonalen Kristallen entstehen und durch Hitzebehandlung wieder verschwinden. Eine Graphitform, bei der alle übereinanderliegenden Kohlenstoffschichten lagegleich sind (Schichtenfolge A; A; ...), ist nicht bekannt (vgl. hierzu aber die Struktur des isoelektronischen Bornitrids BN, S. 1113).

Eigenschaften (vgl. Tafel III). Natürlicher Graphit bildet eine graue, undurchsichtige, schuppige leicht spaltbare Masse (Dichte 2.26 g/cm^3), die sich fettig anfühlt, schwachen Metallglanz aufweist und stark abfärbt. Er ist ein geruch- und geschmackloser Stoff, der unter 127 bar bei 3750 °C schmilzt und bei 3370 °C unter Bildung eines C_n-Dampfes (n hauptsächlich 3, aber auch 2, 4 ..., untergeordnet 1; Atomisierungsenergie: 717 kJ/mol) sublimiert.

$$C_x \xrightleftharpoons{3750\,^\circ C/127\ bar} C_\infty \xrightleftharpoons{3370\,^\circ C} [C{=}C{=}C{=}C \rightleftarrows C{=}C{=}C \rightleftarrows C{=}C \rightleftarrows C]$$

flüssig **fest** (Graphit) **gasförmig**

Offensichtlich wandelt sich Graphit bei höheren Temperaturen unter Druck auf dem Wege zur Schmelze in eine Modifikation um, welche *Polycarbin-Bauelemente* des Typs —C≡C—C≡C—C≡C— enthalten. Nachgewiesen wurde bisher *farbloser* „*Chaoit*" (gewinnbar durch Sublimation von Pyrographit (s. u.) oberhalb 2000 °C) sowie „*Carbon* (*VI*)" (gewinnbar neben Chaoit durch Erhitzen von Graphit mit Laserstrahlen auf 2300 °C in Argonatmosphäre).

Die delokalisierten π-Elektronen bedingen eine metallische Leitfähigkeit des (stark diamagnetischen) Graphits *parallel* zu den Kohlenstoffschichten („zweidimensionales Elektronengas"). Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Graphits beträgt hierbei $2.6 \times 10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Sie nimmt – wie bei Metalleitern üblich – mit steigender Temperatur ab (negativer Temperaturkoeffizient). Senkrecht zu den Schichten ist die Leitfähigkeit um den Faktor 10^4 kleiner. Sie nimmt hier in einer für Halbleiter

typischen Weise mit steigender Temperatur zu (positiver Temperaturkoeffizient). Letzterer Effekt ist allerdings nur schwach ausgeprägt. Der metallische Charakter des Graphits zeigt sich außer in der elektrischen Leitfähigkeit auch in seiner guten Wärmeleitfähigkeit, seiner starken Lichtabsorption sowie seinem metallischen Glanz.

Naturgraphit. Die Aufbereitung von *natürlichem Graphit* (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich) aus gemahlenem, graphithaltigem Gestein mit 25 bis über 50 Gew.-% Kohlenstoff erfolgt durch Flotation (Öle als Medien) sowie Behandlung des C-haltigen Flotationsanteils mit einer Sodaschmelze.

Verwendung. Wegen seiner Beständigkeit gegenüber Hitze und Temperaturwechsel sowie wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit dient Naturgraphit zur Herstellung feuerfester Produkte (z. B. Tiegel zum Schmelzen von Metallen). Wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit verwendet man ihn für Schutzanstriche (z. B. für Hochöfen, Kessel). Die Eigenschaft, elektrisch zu leiten, benutzt man bei der Herstellung von Bürsten und in der Galvanoplastik, die Eigenschaft, anzufärben, bei der Herstellung von Bleistiften[4] (Variierung der Bleistifthärte durch Tonzusatz). Schließlich wird Graphit wegen der leichten Spalt- und Verschiebbarkeit der ihn aufbauenden Kohlenstoffschichten (in reiner Form oder mit Fetten vermischt) als Schmiermittel verwendet. Auf der Fähigkeit, schnelle Neutronen abzubremsen, beruht seine Verwendung als Moderator und Reflektor in Kernreaktoren.

Kunstgraphit (**Elektrographit**; Weltjahresproduktion einschließlich graphitischen Kohlenstoff: 10 Gigatonnenbereich) entsteht durch Pyrolyse von Kohlenstoffverbindungen bei sehr hoher Temperatur. In der Praxis werden weniger gut kristallisierte Kohlenstoffe (insbesondere Petrolkokse, s. unten) bei Temperaturen von 2600–3000 °C im elektrischen Ofen „*graphitiert*“. Zu diesem Zweck wird etwa Petrolkoks zunächst auf 1300–1400 °C erhitzt, wobei flüchtige Bestandteile entweichen, dann – nach Mahlung – mit Bindemitteln wie Pech (= Bestandteil des Teers[3]) zu einer in der Wärme plastischen Masse angeteigt, mittels Strangpressen geformt und bei 800–1300 °C vorgebrannt, wobei das Bindemittel verkokt und die einzelnen Kokskörnchen verbindet. Die hierbei gebildeten **„Kunstkohlenstoffe“** lassen sich bereits vielseitig verwenden (z. B. als Elektroden für Bogenlampen oder als Innenauskleidung für Hochöfen). Zur eigentlichen Graphitierung wird im Falle des „*Acheson-Verfahrens*“ als wichtigstem Graphitierungsverfahren ein bis zu 20 m langes Bett aus den erhaltenen Kunstkohlenstoff-Formkörpern in pulverisierten Koks eingebettet und mit Sand abgedeckt. Durch diese Koks-Packung wird zur Erwärmung auf die gewünschte hohe Temperatur elektrischer Strom geleitet. Beim „*Castner-Verfahren*“ wird die Wärme ausschließlich in den – zwischen Elektroden eingespannten – Kohlenstoff-Formkörpern selbst durch Widerstandsheizung erzeugt. Verwendung. Kunstgraphit dient wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit in großem Umfange als Material für Elektroden u. a. in Elektrostahlöfen (Fe-Gewinnung), Carbidöfen (CaC_2-, SiC-Gewinnung), Reduktionsöfen (z. B. Zn-, P-Gewinnung), wässerigen Elektrolyseanlagen (z. B. Erzeugung von H_2, Cl_2, NaOH, H_2O_2) und Schmelzflusselektrolyseanlagen (z. B. Erzeugung von Alkali- und Erdalkalimetallen, Aluminium, Landthanoiden, Fluor). Auch zur elektrischen Widerstandsheizung (z. B. Tamman-Ofen) sowie zur Herstellung von Apparateteilen in der Elektrotechnik (Lichtbogenkohle, Röhrenanoden, Mikrophongrieß, Stromabnehmerkohlen und Bürsten) wird er genutzt. Der kleine Wärmeausdehnungskoeffizient, die Nichtbenetzbarkeit durch Metalle sowie die Korrosionsbeständigkeit macht ihn für Gießformen (z. B. zum Guss von Mg, Al, Fe, Cu), als Auskleidungsmaterial für Öfen, zur Metallherstellung (s. oben) sowie im chemischen Apparatebau (Wärmeaustauscher, Pumpen, Ventile) besonders geeignet. Schließlich verwendet man ihn wie Naturgraphit (s. oben) für Moderatoren und Reflektoren im Kernreaktor.

Graphit-Folien entstehen durch Verpressen von „*Blähgraphit*“, der durch thermische Zersetzung von Graphithydrogensulfatnitrat (gewinnbar durch Oxidation von Flocken- oder Pyrographit mit Schwefelsäure und Salpetersäure) erzeugt wird. Zur Herstellung von **Graphit-Membranen** trocknet man ein Gel (S. 169) von Graphitoxid auf einer polierten Oberfläche, reduziert mit Wasserstoff bei 500 °C und graphitiert die Membran oberhalb 2500 °C. Verwendung finden die Folien und Membranen in Maschinen- und Apparatebau, in der Metallurgie, Elektrotechnik, Meerwasserentsalzung.

Koks (ca. 98 %iger Kohlenstoff; Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) entsteht als Rückstand beim starken *Erhitzen* („Verkokung“) von Steinkohlen in feuerfesten Retorten. **Gaskoks** wird bei der Heizgasherstellung, also beim Erhitzen „gasreicher“ Kohlen („*Gaskohlen*“) gewonnen (vgl. S. 263) und ist meist locker, sodass man ihn in der Regel nur zu Feuerungszwecken verwendet. **Hüttenkoks** entsteht beim Erhitzen „gasarmer“ Kohlen („*Kokskohlen*“) und ist verhältnismäßig dicht und fest, sodass er in

[4] Der **Name** „*Bleistift*“ rührt daher, dass man früher einmal mit einem aus Blei (+ Zinn) gegossenen Stift schrieb, der ebenso wie Graphit die Eigenschaft besitzt, grau abzufärben. Die Verwendung des Graphits zum Schreiben hat ihm seinen Namen gegeben: graphein (griech.) = schreiben.

Hochöfen (S. 1638) zu gebrauchen ist. Durch Verkokung der Rückstände der *Erdöldestillation* entsteht der **Petrolkoks**, der zum Unterschied von vielen anderen Koksarten sehr gut graphitiert und deshalb hauptsächlich zur Herstellung von Kunstgraphit (s. oben) dient. Bei der *Heizgasfabrikation* und *Koksgewinnung* scheidet sich der **Retortenkoks** (**Retortengraphit**) in dichten, festen Massen ab, indem die beim Erhitzen der Steinkohle entweichenden kohlenstoffhaltigen Gase an den sehr heißen (1500 °C) Retortenwänden teilweise unter Kohlenstoffbildung zerfallen (vgl. hierzu auch Rußbildung). Retortengraphit ist zum Unterschied vom gewöhnlichen Graphit sehr hart, da in ihm die submikroskopischen Kriställchen (ca. 40 Å Durchmesser) dicht und regellos miteinander verwachsen sind, sodass keine regelmäßig orientierten größeren Graphenschichten wie beim Graphit vorliegen, längs derer ja allein eine leichte Spaltung und Parallelverschiebung möglich ist. Verwendung. Wie Graphit, leitet auch der Retortengraphit gut den elektrischen Strom, weshalb er zur Herstellung von Kohlestiften für Bogenlampen und von Elektroden benutzt wird.

Kohlenstoff-Fasermaterial (vgl. hierzu S. 967). Durch kontrollierte Pyrolyse organischer Fasern (z. B. Fasern aus Polyacrylnitril oder Mesophasen-Pech) lassen sich „*Kohlenstoff-Fasern*“ herstellen (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab). Stehen hierbei die Fasern während der Thermolyse unter Zugspannung, so richten sich die Graphenschichten parallel zur Faserachse aus. Bei hoher Temperatur (2500–3000 °C) entstehen „*Graphitfasern*“, in denen die Graphitstruktur bei Verwendung von Polyacrylfasern allerdings noch nicht gut ausgebildet ist. Da die Verknüpfung der C-Atome in Faserrichtung über die festen CC-Bindungen innerhalb der Schichten erfolgt, weisen die erwähnten Fasern eine sehr hohe Zugfestigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul auf. Bezogen auf ihre Masse sind sie fester als Stahldrähte. Pyrolysiert man anstelle von Kunststoffasern ungeschäumte bzw. geschäumte organische Polymere, so erhält man in ersterem Falle sehr harten und spröden, nur mit Diamantwerkzeugen bearbeitbaren **Glaskohlenstoff**, in letzterem Falle mechanisch leichter bearbeitbaren **Schaumkohlenstoff**. Verwendung. Das Kohlenstoff-Fasermaterial wird mit Kunststoffen bzw. Kunstkohlenstoff zu Verbundwerkstoffen verarbeitet, die u. a. beim Bau von Flugzeugen, Skiern und Tennisschlägern Verwendung finden. Ihre Anwendung im Automobilbau ist geplant. Glas- und Schaumkohlenstoff findet Verwendung in der Metallurgie, Halbleiterindustrie, Medizin, Luft- und Raumfahrt, Gießereitechnik usw.

Pyrokohlenstoff (früher: *Glanzkohlenstoff*) wird durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen oberhalb 700 °C an glatten Oberflächen (z. B. glasiertem Porzellan) bei niedrigem Gasdruck (z. B. 10 mbar) gewonnen („**C**hemical **V**apor **D**eposition, **CVD**; s. unten). Seine Feinstruktur ist der der analog – aber bei höheren Drücken erzeugten – Ruße (s. unten) ähnlich. Alle Kohlenstoffschichten sind mehr oder weniger parallel zur Abscheidungsfläche ausgerichtet. Erfolgt die C-Abscheidung bei ca. 2000 °C und graphitiert man bei ca. 3000 °C nach, so erhält man **„Pyrographit“**.

Verwendung. Pyrokohlenstoff dient zur Imprägnierung des (porösen) Elektrographits („Veredelung der Graphit-Formkörper“). Wegen ihrer hohen Biokompatibilität finden Pyrokohlenstoffkörper darüber hinaus in der Medizin als Herzklappen sowie -ventile, als Knochenplatten und als Prothesen Verwendung. Mit Pyrokohlenstoff beschichtete Keramikröhrchen werden als hochohmige Widerstände verwendet. Wegen der hervorragenden parallelen Ausrichtung der Kohlenstoffschichten und der damit verbundenen extremen Anisotropie der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom und für die Wärme, verwendet man Pyrographit für Raketenmotoren und für den Hitzeschild von Raumfahrzeugen, aber auch als Brems- und Kupplungsscheiben für Flugzeuge. Durch Scherbeanspruchung bei mehr als 3000 °C lässt sich die Orientierung der Schichten nochmals verbessern. Der hierdurch gebildete „*hochorientierte Pyrographit*“ (HOPG), in dem die Normalen der einzelnen Kohlenstoffschichten nicht mehr als 1° voneinander abweichen, wird für Röntgenmonochromatoren verwendet.

Ruß („*carbon black*“; Weltjahresproduktion: Gigatonnenmaßstab) entsteht aus Kohlenwasserstoffen entweder durch unvollständige Verbrennung („*Verbrennungsruß*“) oder thermische Zersetzung („*Spaltruß*“; „*thermal black*“). Unter den **Verbrennungsrußen** (Flamm-, Gas- und Furnace-Ruße) entfällt der größte Produktionsanteil auf den „*Furnace-Ruß*“ („*furnace black*“; C-Gehalt um 95 %), der durch Verbrennung von Erdöl bei ungenügendem Luftzutritt und Abschrecken der kohlenstoffhaltigen Verbrennungsgase (z. B. durch Einspritzen von Wasser) gewonnen wird. Der „*deutsche Gasruß*“ entsteht durch Abkühlen des in einer leuchtenden Anthracenölflamme gebildeten Kohlenstoffs an gekühlten Eisenflächen (vgl. hierzu auch Bunsenbrenner, S. 890). Die Ausgangsprodukte der **Spaltruß**-Gewinnung sind Methan, Erdgas und Acetylen. In letzterem Falle erhält man den so genannten „*Acetylenruß*“ der zu 98–100 % aus Kohlenstoff besteht.

Die Ruße lassen im Elektronenmikroskop lockere Aggregate von sehr kleinen kugelähnlichen Teilchen erkennen (mittlerer Kugeldurchmesser 50–1000 Å). Diese Teilchen entstehen dadurch, dass sich bei der hohen Verbrennungstemperatur (kurzzeitig ca. 2000 °C) entstandene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe an Kondensationskeimen mit ihren breiten Flächen anlagern, um dann – mehr oder weniger unregelmäßig – zusammenzukondensieren. (Arbeitet man bei erniedrigtem Druck, so nimmt

die Zahl der Kondensationskeime ab und infolgedessen der Teilchendurchmesser zu; vgl. Pyrokohlenstoff, oben, bei dem die Wand als Kondensationskeim wirkt.) Die röntgenographisch erfassbaren, kohärent streuenden (kristallisierten) Bereiche haben sehr kleine Abmessungen von etwa 30 Å in Schicht- und 20 Å senkrecht zur Schichtrichtung. Wegen ihres hohen Zerteilungsgrades entwickeln die Ruße eine große massenbezogene äußere Oberfläche (ca. 80–100 m^2/g; bei nachträglicher Aktivierung bis zu 1000 m^2/g). Verwendung. Ruß dient im großen Umfang als verstärkender Gummifüllstoff für stark beanspruchte technische Gummiartikel (Autoreifen, Förderbänder usw.). Ferner findet er Anwendung als Schwarzpigment für Lacke, Druckfarben, Tusche usw. Etwa 95% der Rußproduktion werden von der Autoreifenindustrie verbraucht.

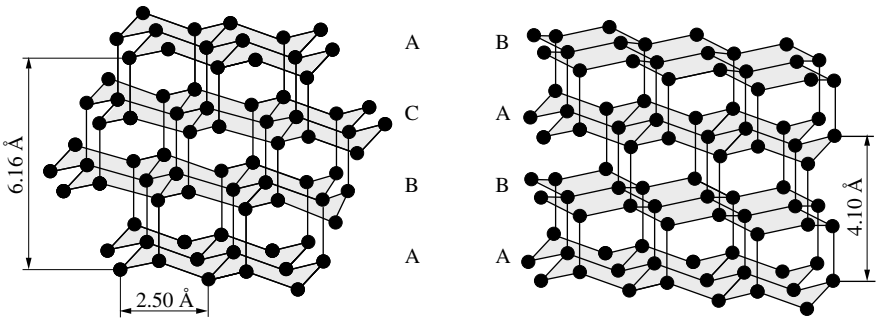
Aktivkohlenstoffe (häufig *unkorrekt* als Aktivkohlen bezeichnet) stellen mikrokristalline, porenreiche Kohlenstoffsorten dar, die eine außerordentlich große innere Oberfläche entwickeln und deshalb ähnlich wie andere oberflächenreiche Stoffe (z. B. Kieselgur, S. 962) als wertvolle „*Adsorptionsmittel*“ für chemische Stoffe dienen[5]. Sie lassen sich durch verhältnismäßig gelindes Erhitzen von organischen Stoffen wie Holz, Kokosschalen, Torf, Steinkohle (früher auch Knochen, Blut, Zucker usw.) darstellen. Die für die Verwendung als Adsorptionsmittel erforderliche große Oberflächenentwicklung (Porenstruktur) des Kohlenstoffs erreicht man dabei z. B. dadurch, dass man vor dem Erhitzen Fremdstoffe wie Zinkchlorid hinzusetzt, die das Zusammensintern der Kohle verhindern und nachträglich leicht herausgelöst oder verflüchtigt werden können, oder dadurch, dass man die Oberfläche des Kohlenstoffs nachträglich durch Überleiten von Wasserdampf ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$), Luft ($C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$) oder kohlendioxidhaltigen Gasen ($C + CO_2 \rightarrow 2\,CO$) bei 700–900 °C „anoxidiert“ und hierbei Poren hineinbrennt („*Aktivierung*“). Gute Aktivkohlenstoffe haben scheinbare Oberflächen von mehr als 1000 m^2/g (erzielbare Porenradien von < 10 bis > 50 Å) und können bis zu 50% ihrer Masse an organischen Substanzen aufnehmen. Verwendung. Aktivkohlenstoffe (im Handel mit Korngrößen von < 0.1 mm bis > 5 mm je nach Anwendungszweck) werden u. a. zur Entfuselung von Spiritus, zur Entfernung von Farbstoffen und Verunreinigungen aus Lösungen (z. B. zur Entfärbung von Rohrzuckerlösungen, Geschmacksverbesserungen von Flüssigkeiten, zur Rückgewinnung verunreinigter Lösungsmittel in der Industrie), zur Reinigung von Gasen[6], in zunehmendem Maße auch zur Luftzerlegung (S. 499) sowie in der Medizin zur Entgiftung und Entgasung des Darmkanals verwendet. Darüber hinaus benutzt man Holzkohle auch für metallurgische Zwecke (z. B. Raffination von Kupfer) und als Bestandteil des „*Schwarzpulvers*“ („*Schießpulver*“). Als Schießpulverbestandteil verwendet man die bei relativ niedriger Temperatur hergestellte Holzkohle aus dem Holz des Faulbaumes (frangula alnus).

Diamant[1, 2]

Struktur und Bindungsverhältnisse. Die Struktur des Diamanten unterscheidet sich von der des Graphits dadurch, dass die beim Graphit freibeweglichen vierten Elektronen der Kohlenstoffatome einer Ebene mit den vierten Elektronen der beiden benachbarten Ebenen – abwechselnd nach oben und unten – zu Elektronenpaar-Bindungen zusammentreten, wobei die π-Bindungen des Graphits verschwinden. Dies führt zu der aus Fig. 193 ersichtlichen „Wellung“ (Sesselform der Sechsringe), Parallelverschiebung und engeren Packung der ursprünglichen Graphitebenen; denn nur auf diese Weise findet jedes Kohlenstoffatom einer

[5] Feste Stoffe sind befähigt viele Gase oder gelöste Stoffe an ihrer Valenz-ungesättigten Oberfläche anzureichern. Man nennt diese Verdichtung an der Oberfläche **„Adsorption“** (adsorbere (lat.) = an sich ziehen), den zu adsorbierenden Stoff **„Adsorptiv“**, den adsorbierenden Stoff **„Adsorbens“** und den adsorbierten Stoff **„Adsorbat“**. Die Adsorption beschränkt sich auf die Bildung einer *einmolekularen Oberflächenschicht* (unterhalb ihrer krit. Temp. können Gase aber auch höhermolekulare Adsorptionsschichten bilden). Daher nähert sich bei gegebener Temperatur die je Flächeneinheit des Adsorbens adsorbierte Stoffmenge a mit steigendem Druck einem bestimmten *Sättigungswert* a_{max}, nämlich dem der maximalen Oberflächenbesetzung: $a/a_{max} = kc/(1 + kc)$ (**„Langmuir'sche Adsorptionsisotherme“**; c = Konzentration bzw. Partialdruck des Adsorbens; k = temperaturabhängige Konstante). Für *kleine* Konzentrationen c ($kc \ll 1$) geht die Gleichung über in $a/a_{max} = k \cdot c$ („*Henry'sches Gesetz*“), sodass die adsorbierte Stoffmenge einfach proportional der Konzentration des Stoffes ist; für *große* Konzentrationen c ($kc \gg 1$) wird $a/a_{max} = k$, d. h. konstant. Nach einer Faustregel werden Gase um so leichter adsorbiert, je leichter sie zu verflüssigen sind, also je höher ihr Siedepunkt liegt. Die Auswertung der N_2-Adsorptionsisothermen bei 77 K wird zur Bestimmung spezifischer Oberflächen genutzt (**B**runauer-**E**mmett-**T**eller-(**BET**-)Methode).

[6] Auf der Fähigkeit viele giftige Gase bevorzugt aus der Luft zu adsorbieren, beruht die Verwendung der Aktivkohlenstoffe in **Gasmasken**. Der Gasmaskeneinsatz enthält hinter einem zum Zurückhalten feinzerstäubter Nebelteilchen dienenden Cellulosefilter u. a. eine Schicht von Aktivkohlenstoffen zur Adsorption giftiger Gase aus der Luft. Kohlenmonoxid wird von den Gasmaskenfiltern nur dann zurückgehalten, wenn sie besondere Oxidationsmittel (z. B. Silberpermanganat $AgMnO_4$ oder ein Oxid-Peroxid-Gemisch von Mangan, Silber, Cobalt und Kupfer) enthalten, welche das Kohlenoxid zu adsorbierbarem Kohlendioxid oxidieren. Aktivkohlenstoffe dienen auch zur Rauchgasentschwefelung (S. 570) und darüber hinaus zur Entfernung von NO_x aus Rauchgas (S. 711).



(a) **Hexagonaler Diamant** (b) **Kubischer Diamant**

Fig. 193 Kristallstruktur des Diamanten: (**a**) Kubischer Diamant. (**b**) Hexagonaler Diamant. Die Schraffierung von Ebenen im Diamantengitter erfolgte nur zwecks leichteren Vergleichs mit dem Graphitgitter der Fig. 192. In Wirklichkeit ist die Diamantstruktur zum Unterschied von der Graphitstruktur naturgemäß keine Schichtenstruktur, sondern eine dreidimensionale, durch σ-Bindungen zusammengehaltene Netzstruktur, in der alle Kohlenstoff-Abstände gleich groß sind.

Ebene in der darüber- bzw. darunterliegenden Ebene einen Bindungspartner, während im Graphit (Fig. 192) jedes zweite Kohlenstoffatom einer gegebenen Ebene über und unter einer Sechseckmitte der benachbarten Ebene liegt. Da jedes Kohlenstoffatom jetzt vier homöopolare Valenzen betätigt (sp^3-Hybridisierung), ist jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch – im Abstand von je 1.5445 Å, entsprechend einer CC-Einfachbindung – von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben, wie aus Fig. 193 hervorgeht, während es im Graphitgitter im Abstand von 1.4210 Å triangular von drei anderen C-Atomen umgeben ist. Der mittlere Abstand der in Fig. 193a schraffierten Ebenen voneinander beträgt im Diamanten nur noch 2.05 Å (an Stelle von 3.35 Å im Graphit).

Wie im Falle des Graphits kennt man auch beim Diamanten neben der normalen Form (**„kubischer Diamant“**, Schichtenfolge A, B, C; A, B, C; …; vgl. Fig. 193a) noch eine zweite Form (**„hexagonaler Diamant“**, Schichtenfolge A, B; A, B; …; Fig. 193b), die sich von der normalen Diamantform unterscheidet wie das Wurtzitgitter vom Zinkblendegitter (vgl. hierzu S. 1494). Man hat die hexagonale Diamantform („*Lonsdaleit*“) in winzigen Kriställchen in Meteoriten und bei Schockwelleneinwirkung auf Graphit gefunden.

Eigenschaften (vgl. Tafel III). In Form des reinen Diamanten bildet der Kohlenstoff äußerst harte, jedoch ziemlich spröde, farblose, glänzende, wasserklare, geruch- und geschmacklose, sehr stark lichtbrechende und -dispergierende Kristalle der (vergleichsweise hohen) Dichte 3.514 g/cm^3, die nach Umwandlung in Graphit unter 127 bar bei 3750 °C (Punkt 1 der Fig. 194) oder ohne Umwandlung z. B. unter 130 000 bar bei 3800 °C (Punkt 2 der Fig. 194) schmelzen[7]. Diamant besitzt die höchste Wärmeleitfähigkeit aller bekannten Substanzen (fünfmal höher als die von Kupfer) und einen der niedrigsten Ausdehnungskoeffizienten. Das Fehlen der π-Bindungen macht den Diamanten zum Nichtleiter und bedingt seine Festigkeit und außerordentliche Härte nach allen drei Richtungen des Raumes hin. Erhitzt man Diamanten unter Luftabschluss auf über 1500 °C, so gehen sie unter geringer Wärmeentwicklung in Graphit über (der bei Zimmertemperatur metastabile Diamant ist unter diesen Bedingungen – vgl. Fig. 194 – instabil):

$$C_{Diamant} \rightleftarrows C_{Graphit} + 1.899\,kJ.$$

Bei Anwesenheit geringer Beimengungen können die Diamanten statt *farblos* auch *gelb* (N auf C-Plätzen), *blau* (B auf C-Plätzen), *violett* oder *grün* aussehen. Auch *tiefschwarze* polykristalline Diamanten („*Car-*

[7] Das Gewicht von Diamanten wird in **„Karat“** angegeben: 1 Karat = 0.2 g (ursprünglich das Gewicht eines getrockneten Johannisbrotkerns). Der größte je aufgefundene Diamant ist der „*Cullinan*“ mit 3106 Karat = 621.2 g.

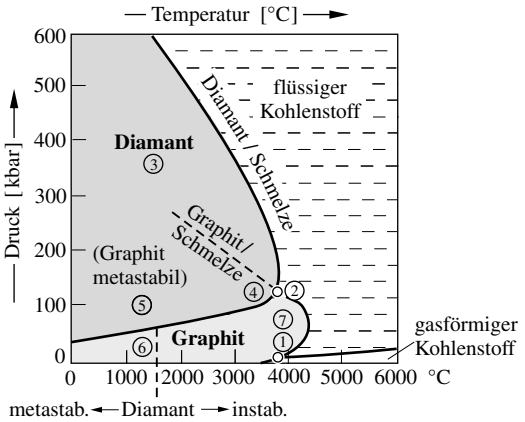


Fig. 194 Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (*Tripelpunkte*: Graphit/Schmelze/Dampf ① bei 3750 °C/127 bar, Grpahit/Diamant/Schmelze ② bei 3800 °C/130000 bar; *Umwandlung* Graphit → Diamant durch *Schockwellen* ③, durch *Temp./Druck* ④, durch *Temp./Druck/Katalysator* ⑤, durch CVD ⑥; Existenzbereich von Modifikationen mit C-Atomketten ⑦.

bonados“) kommen vor. Wegen des lebhaften Farbenspiels und hohen Glanzes sind die geschliffenen reinen Diamanten („*Brillanten*“) als besonders kostbare Edelsteine geschätzt. Die meisten gefundenen Diamanten (~ 95 %) eignen sich aber nicht zur Verarbeitung auf Schmuckstücke, sondern dienen technischen Zwecken: zum Schleifen besonders harten Materials (insbesondere des Diamanten selbst), in Form von Bohrerspitzen zum Bohren besonders harter Gesteine, in Form von Trennscheiben zum Schneiden von Glas, als Achsenlager für Präzisionsapparate, als Ösen zum Ziehen feinster Drähte harter Metalle.

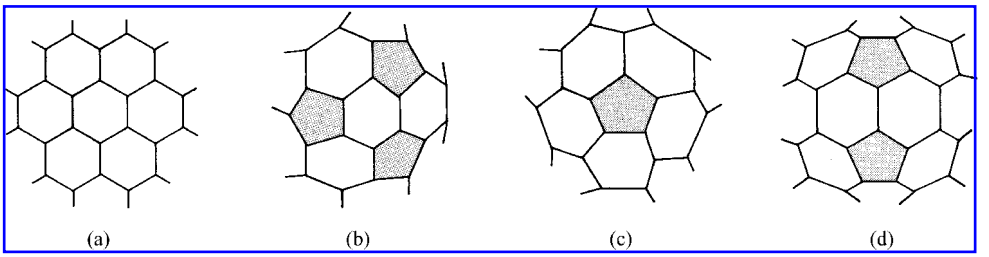
Gewinnung. Natürliche Diamanten (Weltjahresproduktion: 10 Tonnenmaßstab)[7] gewinnt man aus diamanthaltigem zerkleinertem Gestein („Kimberlit“) durch Auswaschen und Leiten der Diamantfraktion über eingefettete Bänder, an denen die Diamanten haften bleiben.

Die Verwandlung von Graphit in künstliche Diamanten ist seit 1955 bekannt. Wie aus den Kristallstrukturen von Diamant und Graphit hervorgeht (Fig. 192 und 193) hat der Diamant eine höhere Dichte als der Graphit. Zur Umwandlung in Diamant muss daher der Graphit einem hohen Druck ausgesetzt werden. In Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (Fig. 194) konnte man Graphit z. B. bei 1000 bis 2000 °C und Drücken über 300000 bar (*Schockwellen*, Punkt 3 in Fig. 194) oder bei 3000 °C und 130000 bar (Punkt 4 in Fig. 194) in Diamant umwandeln (auf ähnliche Weise dürfte der natürlich vorkommende Diamant entstanden sein). Praktisch arbeitet man jedoch in Anwesenheit von Katalysatoren (Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Legierungen und Carbiden dieser Metalle) bei 1500–1800 °C und 53000–100000 bar (Punkt 5 in Fig. 194). Die „Katalysatorwirkung“ der Metalle beruht darauf, dass sich der Graphit mit einem dünnen Film von geschmolzenem Metall überzieht, in welchem der – im oben genannten Zustandsbereich thermodynamisch instabile – Graphit leichter löslich ist als der stabile Diamant, sodass sich Graphit bis zur Sättigung auflöst und Diamant aus der für ihn übersättigten Lösung ausfällt. Heute werden auf diese Weise schon jährlich über 100 Millionen Karat, also über 20 Tonnen künstliche Diamanten (Durchmesser bis zu 1 mm) für industrielle Zwecke (hauptsächlich Herstellung von Schleifscheiben für die Bearbeitung sehr harter Werkstoffe) erzeugt. Auch Größen bis über 5 mm sind schon erhältlich. Selbst farbige, insbesondere N-haltige *gelbe* künstliche Diamanten von *Schmuckqualität* werden gewonnen.

Diamant kann man in Form dünner Schichten durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (**C**hemical **V**apor **D**eposition; **CVD**) auch bei Normaldruck und darunter als metastabile Phase herstellen (Punkt 6 in Fig. 194). Hierzu werden kohlenstoffhaltige Gase, z. B. Methan, in Gegenwart von Wasserstoff bei 1000–2000 °C oder in Plasmaentladungen zersetzt und die Zersetzungsprodukte auf geeignete Flächen kondensiert. Je nach Reaktionsbedingungen scheidet sich kristalliner Diamant oder ein amorpher, aber sehr harter Film von wasserstoffhaltigem „diamantartigem Kohlenstoff“ ab („*diamond-like carbon*“). Die CVD-Synthese beruht auf den Reaktionen $CH_4 \leftrightarrows C_{Graphit} + 2\,H_2$ (rasche Gleichgewichtseinstellung) und $CH_4 \leftrightarrows C_{Diamant} + 2\,H_2$ (langsame Gleichgewichtseinstellung). Gebildete Graphitkeime werden wieder rasch hydriert, Diamantkeime – zunächst recht selten erzeugt – werden andererseits durch Hydrierung langsamer verkleinert als durch Aufwachsvorgänge vergrößert.

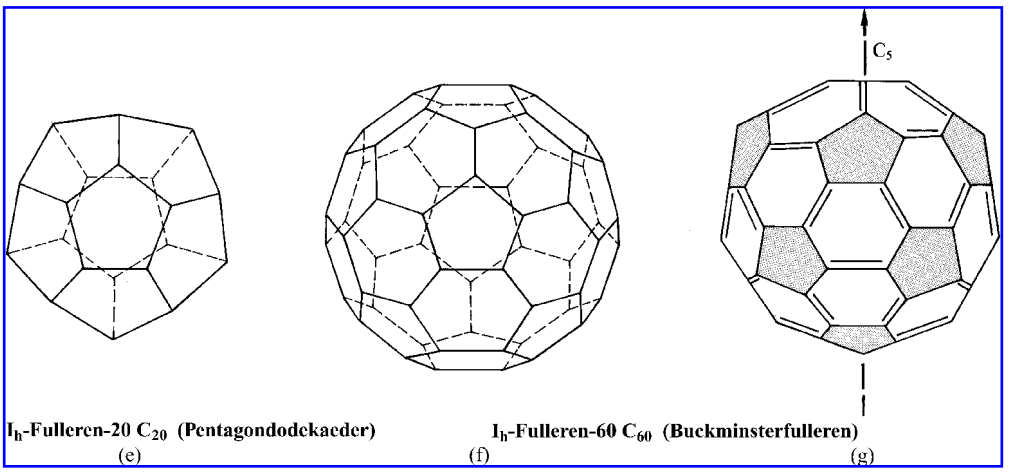
Fullerene[1, 2]

Strukturen. Ersetzt man in einer Graphenschicht (a) einige C_6- durch C_5-Ringe, so erzwingen letztere eine *Krümmung* der zuvor ebenen Schicht (vgl. (b), (c), (d)):



Verknüpft man ausschließlich C_5-Ringe über gemeinsame Kanten, so gelangt man bei Kombination von zwölf derartigen Einheiten zu einem *kugelähnlichen* Molekül C_{20}, in welchem die Kohlenstoffatome an den *zwanzig Ecken* eines *dreißigkantigen Pentagondodekaeders* (e) mit der Molekülsymmetrie I_h lokalisiert sind (vgl. S. 157, 182). Bei „Hinzukondensieren" von C_6-Ringen bleibt der käfigartige Bau des C_{20}-Moleküls erhalten; es ändert sich jedoch die Größe, Form, Spannung und – gegebenenfalls – Symmetrie der Käfigoberfläche, die dann Baumotive u. a. des Typs (b), (c) und (d) aufweist.

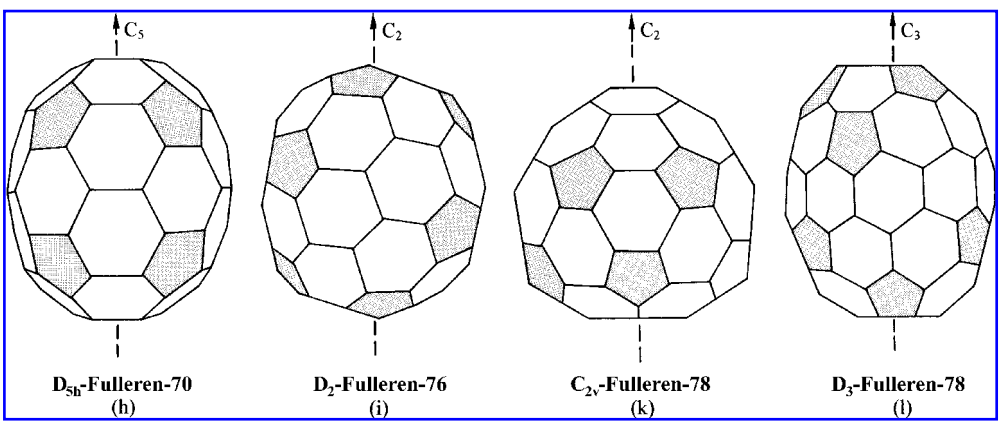
Das kleinste bisher aus Graphit unter geeigneten Bedingungen (s. unten) gewonnene und isolierte, nur aus C-Atomen zusammengesetzte Kugelmolekül stellt C_{60} dar (die beschriebene Isolierung von C_{36} ließ sich nicht reproduzieren, bzgl. C_{20} s. unten). In dieser Kohlenstoffmodifikation besetzen die einzelnen Atome die *sechzig Ecken* des im Formelbild (f) wiedergegebenen Polyeders aus miteinander kondensierten C_5- und C_6-Ringen (Molekül in Richtung einer fünfzähligen Drehachse gesehen). Ihm kommt als „eckenabgestumpftes Pentagondodekaeder" ebenfalls I_h-Symmetrie zu. Man bezeichnet C_{60} zu Ehren des amerikanischen Ingenieurs und Architekten Richard Buckminster Fuller (1895–1983), der geodätische Kuppeln nach dem Bauprinzip (f) konstruierte, als **Buckminsterfulleren** oder **I_h-Fulleren-60**[8].



[8] **Geschichtliches.** Eine Möglichkeit für die Existenz eines „hohlen Moleküls" aus „zusammengerollten Graphitschichten" sah 1966 erstmals D. E. H. Jones. Kurze Zeit darauf (1970) sagten E. K. Osawa und Z. Yoshida eine besondere (aromatische) Stabilität des gemäß (f) strukturierten Moleküls C_{60} voraus (das eckenabgestumpfte Dodekaeder wird als archimedischer halbregulärer Körper bereits von Leonardo da Vinci erwähnt). Die Bildung von C_{60} in kleinen, nicht isolierbaren Mengen (Laserbestrahlung von Graphit im He-Strom) wiesen 1985 erstmals H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley in USA nach, die Gewinnung wägbarer C_{60}-Mengen (Graphitverdampfung im elektrischen Lichtbogen) erfolgte 1990 erstmals durch W. Krätschmer und F. Fostiropolous in Deutschland, die mit L. D. Lamb und D. R. Huffman (USA) zusammenarbeiteten. Es folgte 1991 die Isolierung von C_{70}, C_{76}, C_{78} und C_{84} (Nobelpreise für R. F. Curl, H.-W. Kroto, R. M. Smalley, 1996). Die **Bezeichnung** niedermolekularer, vom Pentagondodekaeder durch Hinzufügen von C_6-ringbildenden C-Atomen abgeleiteter Kohlenstoffformen kann durch den Namen *Fulleren* erfolgen, dem man die Molekülsymmetrie voran-, die C-Atomzahl nachstellt.

In Buckminsterfulleren (f) liegen Baueinheiten des Typs (b) und (c) bzw. (d) so miteinander verknüpft vor, dass alle C_5-Ringe des Pentagondodekaeders (e) durch C_6-Ringe voneinander getrennt sind. Die Packung der resultierenden C_{60}-Hohlkugeln im Kristall ist bei Raumtemperatur *kubisch-innenzentriert* und unterhalb $-24\,^{\circ}C$ *kubisch-einfach* (die C_{60}-Moleküle ordnen sich dann so an, dass die Mitte einer Baueinheit des Typs (d) eines Moleküls neben die Mitte einer Baueinheit des Typs (b) oder (c) eines benachbarten Moleküls zu liegen kommt). Der resultierende Kohlenstoffcluster ist unter den bisher aufgefundenen hochsymmetrischen, ungeladenen Clustermolekülen der „rundeste“. Dies zeigt sich etwa darin, dass sich die C_{60}-Teilchen im Kristallverband bei Raumtemperatur wie Kreisel ca. 100 Millionen mal in der Stunde drehen (die Rotation friert bei $-24\,^{\circ}C$ ein). Die Struktur des aus miteinander kondensierten *zwölf* C_5- und *zwanzig* C_6-Ringen aufgebauten C_{60}-Clusters erinnert hierbei an das Oberflächenmuster eines *Fußballs* (vgl. (g); Molekül in Richtung einer dreizähligen Drehachse gesehen). Die einzelnen *Ringe* des *sechzigeckigen* und *achtzigkantigen* „*32 Flächners*“ sind *planar*, die *Kohlenstoffatome* alle *äquivalent*. Demgegenüber treten *zwei Bindungsarten* auf: längere, durch einfache Striche in (g) gekennzeichnete Bindungen innerhalb der C_5-Ringe (ca. 1.45 Å) und kürzere, durch doppelte Striche hervorgehobene Bindungen zwischen den C_5-Ringen (ca. 1.39 Å). Der Radius einer C_{60}-Kugel beträgt 3.51 Å (Durchmesser 7.02 Å), die Entfernung zwischen Kugelmittelpunkten in C_{60}-Kristallen 10.02 Å, der kleinste CC-Abstand zwischen C_{60}-Einheiten ca. 3.2 Å (zum Vergleich: Abstand der Schichten im Graphit: 3.35 Å).

Außer C_{60} wurden noch *weitere Fullerene*[8] aus Graphit unter geeigneten Bedingungen gewonnen und isoliert, z. B.: C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84}, C_{90} und C_{94} (laut Massenspektrum existieren in der Gasphase alle Fullerene C_n mit geradzahligem n zwischen C_{30} bis $C_{>600}$). Das *Rugbyball*-ähnliche **D_{5h}-Fulleren-70** ($12\,C_5$-, 25 C_6-Ringe) leitet sich von I_h-Fulleren-60 (f) durch Hinzufügen zusätzlicher fünf C_6-Ringe entlang eines Clusterumfangs ab. Hierdurch verformt sich der C_{60}-Fußball länglich und nimmt D_{5h}-Symmetrie an (Formel (h); Molekül in Richtung einer zweizähligen Drehachse gesehen; die fünfzählige Drehachse verläuft in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitten gegenüberliegender Baueinheiten des Typs (c)). Das *Ellipsoid*-ähnliche **D_2-Fulleren-76** (12 C_5-, 28 C_6-Ringe) stellt entsprechend seiner Molekülsymmetrie D_2 eine *chirale* (!) *Kohlenstoffform* dar (vgl. S. 406), welche in enantiomere Modifikationen aufspaltbar sein sollte (Formel (i); Molekül in Richtung einer zweizähligen Drehachse gesehen; eine zweite C_2-Drehachse verläuft hierzu senkrecht in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitte gegenüberliegender Baueinheiten des Typs (d)). Von C_{78} existieren *konstitutionsisomere Kohlenstoffformen:* **C_{2v}-Fulleren-78** (zwei unterschiedliche Formen) und **D_3-Fulleren-78** (jeweils 12 C_5-, 29 C_6-Ringe). Moleküle einer der C_{2v}-Formen sind *Feuerwehrhelm*-ähnlich und besitzen gemäß Formel (k) eine aus einer Baueinheit (d) gebildete *stark gekrümmte* und eine aus einer Baueinheit (a) bestehende *fast ebene* Seite (die zweizählige Drehachse verläuft in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitten gegenüberliegender Baueinheiten des Typs (d) und (a)). Moleküle der D_3-Form sind entsprechend ihrer Symmetrie *chiral* und bilden demgemäß Enantiomere (Formel (l); die dreizählige Drehachse verläuft in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitten gegenüberliegender Baueinheiten des Typs (b)). Auch von **Fulleren-84**, **-90** und **-94** existieren achirale und chirale Isomere.

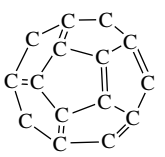


Bindungsverhältnisse. Beim Ersatz von C_6-Ringen in Graphitschichten durch C_5-Ringe ändert sich im Prinzip nichts am Bindungszustand der Kohlenstoffatome: Von jedem (sp^2-hybridisierten) C-Atom gehen nach wie vor *drei lokalisierte* σ-Bindungen in der Kohlenstoffatomebene aus, und *alle* Kohlenstoffatome sind zusätzlich durch *delokalisierte* π-Bindungen miteinander verknüpft, wobei die p_π-Orbitale senkrecht zur Kohlenstoffatomebene ausgerichtet

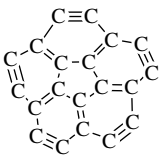
sind (zu den σ-Bindungen steuert jedes C-Atom drei Valenzelektronen, zu den π-Bindungen eines bei). Allerdings unterscheidet sich das π-System der Fullerene dadurch wesentlich von dem des Graphits oder der „aromatischen" Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, S. 888), dass sich ersteres nicht zwei- sondern *dreidimensional* im Raume ausdehnt („*dreidimensionale Aromatizität*"). Die π-*Bindungen* der Fullerene sind *weniger delokalisiert* als die des Graphits, die σ-Bindungen „gespannter", sodass Fullerene hinsichtlich Graphit u. a. deshalb thermodynamisch instabil sind (s. u.). Auch bedingt die für einzelne Fullerene *unterschiedliche Spannung* im σ-Bindungsbereich und *unterschiedliche Elektronendelokalisation* im π-Bindungsbereich, dass Fullerene bestimmter Molekülgröße und -struktur thermodynamisch auffallend stabiler als andere sind (stabil sind z. B. C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78} mit den Strukturen (g) –(l)). Dies sei nachfolgend näher ausgeführt:

σ-Bindungsbereich. Da die Verknüpfung zweier „aromatischer" C_5-Ringe über eine gemeinsame Kante zu beachtlichen Spannungen im σ-Bindungsbereich führt, ist die thermodynamische Stabilität der aus C_5- und C_6-Ringen aufgebauten Fullerene dann vergleichsweise *hoch*, wenn *keine* zwei C_5-Ringe aneinander grenzen („*Fünfeckregel*"); „**i**solated **p**entagon **r**ule; IP-Regel). Das kleinste Fulleren, in welchem keine zwei C_5-Ringe aneinander grenzen, stellt Buckminsterfulleren $\mathbf{C_{60}}$ (f) dar. Da es zudem ein π-System hoher Delokalisation aufweist (s. u.), kommt ihm unter allen Fullerenen eine herausragende Stabilität zu.

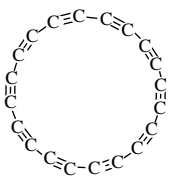
Das Fulleren $\mathbf{C_{20}}$ (m), das ausschließlich aus miteinander kondensierten C_5-Ringen besteht (vgl. auch (e)), ist andererseits hinsichtlich Graphit thermodynamisch relativ instabil und bildet sich demgemäß nicht wie C_{60} und höhere Fullerene beim Abschrecken von Graphitdampf (s. unten). Es lässt sich jedoch aus $C_{20}H_{20}$, einem Kohlenwasserstoff, in welchem die Ecken eines Pentagondodekaeders (e) mit CH-Gruppen besetzt sind, durch Bromierung mit anschließender thermischer Eliminierung von Br_2 und HBr aus den gebildeten Produkten $C_{20}H_{0-3}Br_{14-11}$ in der Gasphase erzeugen, massenspektroskopisch nachweisen ($\tau_{1/2} > 0.4$ ms) und photoelektronenspektroskopisch eindeutig als neue Spezies neben bisher bekannten C_{20}-Isomeren mit anellierten Ringen (n) oder einem Ring (o) von Kohlenstoffatomen identifizieren.



(m) $\mathbf{C_{20}}$ (vgl.e)



(n) $\mathbf{C_{20}}$ (Corannulen)



(o) $\mathbf{C_{20}}$

Für $\mathbf{C_{60}}$, $\mathbf{C_{70}}$ und $\mathbf{C_{76}}$ erfüllt nur eine der vielen denkbaren Molekülkonstitutionen (vgl. Formeln (g), (h), (i)) die Fünfeckregel, für kohlenstoffreichere Fullerene wächst aber die Zahl „erlaubter" Konstitutionen drastisch mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül. So sind etwa für C_{78} fünf, die Fünfeckregel erfüllende Strukturisomere denkbar. Tatsächlich wurden bisher nur drei Formen aufgefunden (s. oben), was damit zusammenhängt, dass sich vier der fünf möglichen Isomeren leicht ineinander umwandeln können (kleine Umlagerungsbarrieren). Man isoliert infolgedessen nur die spannungsärmste, thermodynamisch stabilste Form dieser vier Isomeren (k) sowie zusätzlich zwei etwas gespanntere Formen.

Noch größere Spannungen in σ-Bindungsbereich der Fullerene bewirkt ein Ersatz von C_6-Ringen des Graphits nicht nur durch C_5-Ringe („*klassische Fullerene*"), sondern zusätzlich durch C_4-, C_7-Ringe usw. („*nichtklassische Fullerene*"). Ihre Bildung durch Abschrecken von Kohlenstoffdämpfen ist daher nicht zu erwarten. Ein kurzlebiges Fulleren $\mathbf{C_{62}}$ mit einem C_4-Ring neben C_5- und C_6-Ringen konnte durch Thermolyse eines C_{60}-Derivats in der Gasphase erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

π-Bindungsbereich. Die π-*Elektronendelokalisation* lässt sich wie im Falle des Graphits mittels einer Mesomerieformel, die aus einer Kombination denkbarer Grenzstrukturen unterschiedlichen Gewichts resultiert (S. 137), veranschaulichen. Eine „gewichtige" Grenzstruktur des Buckminsterfullerens stellt etwa die Valenzstrichformel (g) dar. Sie bringt die aus Berechnungen folgende *größere* π-Elektronendichte der (kürzeren) Bindungen *zwischen* und *kleinere* π-Elektronendichte der (längeren) Bindungen *in* den C_5-Ringen zum Ausdruck. Besser als in dieser Weise durch die Valenzbond-Methode lässt sich die π-Bindungsdelokalisation der Fullerene, d. h. der auf „dreidimensionaler Aromatizität" beruhende Anteil der Fullerenstabilität, durch die Molekülorbital-Methode beschreiben. Und zwar kommt den C_n-Molekülen immer

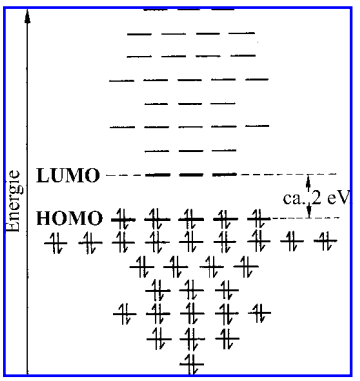


Fig. 195 MO-Energieniveauschema besetzter π- und leerer π^*-MOs von C_{60}.

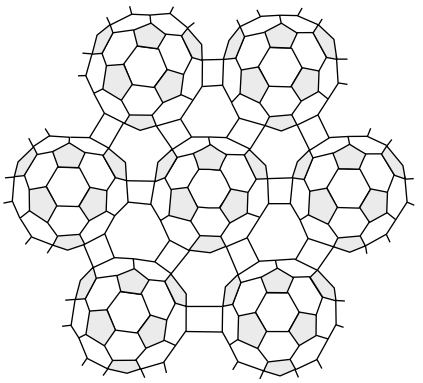


Fig. 196 Zweidimensional unendlich vernetzte C_{60}-Fullerene.

dann hoher *aromatischer Charakter* zu, wenn alle bindenden π-Molekülorbitale mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind („*abgeschlossene Elektronenschalen*“), die bindenden π-MOs energiearm sind („*starke π-Elektronendelokalisation*“) und der Energieunterschied zwischen dem obersten elektronenbesetzten Orbital (HOMO) und untersten elektronenleeren Orbital (LUMO) deutlich ist. Derartige Fullerene stellen etwa die Modifikation C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84} mit den „magischen“ Zahlen 60, 70, 76, 78, 84 dar, aber auch kohlenstoffärmere und -reichere Formen wie C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{50}, C_{90}, C_{94} …[9].

Beispielsweise führt die Kombination der sechzig p_π-Atomorbitale von Buckminsterfulleren zu sechzig Molekülorbitalen, von denen dreißig bindenden Charakter haben und mit den sechzig π-Molekülelektronen vollständig besetzt sind, während die verbleibenden dreißig antibindenden π*-Orbitale elektronenleer bleiben (Fig. 195). Der Energieabstand zwischen fünffach-entartetem HOMO und dreifach-entartetem LUMO beträgt ca. 2 eV (Fig. 195).

Eigenschaften. Die luft- und wasserstabilen Fullerene bilden je nach Typ und Kristallausmaß *gelbbraune* bis *schwarzbraune, graphitweiche* Kristalle, die erst bei hohen Temperaturen sublimieren (C_{60}/C_{70} ab ca. 300/350 °C im Hochvak. und ab 600/650 °C bei Normaldruck; Smp. von $C_{60} > 360$ °C), *weniger dicht* als Graphit sind (z. B. 1.65 g/cm³ für C_{60}) und sich in Wasser *nicht*, in organischen Medien wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff bzw. in Amin-haltigem Wasser *mäßig lösen* (in Grammengen pro Liter; z. B. 5 g C_{60} pro Liter Benzol)[10]. In sehr *dünnen Schichten* (Filmen) erscheinen sie gelb bis gelbgrün. *Verdünnte Lösungen* von C_{60} sind als Folge von $\pi \rightarrow \pi^*$-Elektronenübergängen (S. 175) *purpur-* bis *violettrot*, von C_{70} *tieforangerot*, von C_{76} *hellgelbgrün*, von C_{2v}-C_{78} *kastanienbraun*, von D_3-C_{78} *goldgelb* und von C_{84} *olivgrün*. Die *Elektronenaffinität* von C_{60} liegt mit ca. − 2.7 eV zwischen der von Schwefelatomen (− 2.07 eV) und Iodatomen (− 3.063 eV). Das Elektron wird hierbei in ein LUMO eingebaut (vgl. Fig. 195; insgesamt kann C_{60} bis zu 6 Elektronen in den LUMO-Zustand aufnehmen, S. 883). Die *Ionisierungsenergie* von C_{60} beträgt ca. 7.6 eV (zum Vergleich: C-/Si-/Ge-/Sn-Atome: 11.26/8.15/7.90/7.34 eV). Im Kristallverband tritt eine schwache Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen benachbarter C_{60}-Moleküle ein, die der zwischen dem π-System benachbarten Graphitschichten gleicht (s. dort). Dies führt, wie auf S. 1421 noch zu besprechen sein wird, zur Ausbildung eines π-Valenzbandes (hervorgegangen aus den HOMO-Zuständen) und π-Leitungsbandes (hervorgegangen

[9] Ebene Moleküle („*Annulene*“) weisen **aromatischen Charakter** auf, sofern sie $(4n + 2)$ π-Elektronen aufweisen (2, 4, 10, 14 π-Elektronen im Falle $n = 0, 1, 2, 3$; vgl. S. 888), *sphärische Moleküle* („*Fullerene*“), wenn ihnen $2(n + 1)^2$ π-Elektronen zukommen (2, 8, 18, 32, 50, 72, 98 π-Elektronen im Falle $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Abgeschlossene Elektronensysteme der Fullerene haben somit gleich viele Elektronen wie Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen (2, 6, 10, 14, 18, 22 Elektronen im Falle der s-, p-, d-, f-, g-, h-Schale; energetisch günstig sind somit Systeme mit $2, 2 + 4 = 8, 2 + 6 + 10 = 18$ Elektronen usw.). Abweichungen von der idealen Elektronenzahl bedingen Fullerenverzerrungen. So weist das Fulleren C_{60} (60 π-Elektronen) zwei unterschiedliche Bindungslängen auf (für C_{60}^{10+} oder C_{60}^{12-} erwartet man gleichlange CC-Bindungen). Auch kommen den Fullerenen C_{20} bzw. C_{80} (20 bzw. 80 π-Elektronen), für die ähnlich wie für C_{60} Strukturen mit I_h-Symmetrie möglich sind, nur C_2- bzw. D_2-Symmetrie zu (das C_{80}-Gerüst des endohedralen Fullerens $Sc_3N^{6+}@C_{80}^{6-}$ (vgl. Formel (q)) mit 86 π-Elektronen weist I_h-Symmetrie auf.

[10] **Physiologisches.** Fullerene sind wohl – ähnlich wie Graphit und Diamant – nicht sehr giftig (ob sie cancerogen sind, wird derzeit überprüft). Eine gewisse Gefahr stellt Singulett-Sauerstoff (S. 510) dar, der sich an Fullerenoberflächen in Anwesenheit von Licht und Triplett-Sauerstoff bildet.

aus den LUMO-Zuständen) mit einer Bandlücke von nur 1.5 eV (Bandbreiten ca. 0.5 eV). Als Folge hiervon wirkt C_{60} – ähnlich wie Graphit senkrecht zu den Schichten – richtungsunabhängig als Halbleiter. Nach Aufnahme von bis zu drei Elektronen wird C_{60} zum metallischen Leiter (bei tiefen Temperaturen zum Supraleiter), nach weiterer Aufnahme von drei Elektronen zum Nichtleiter.

Erhitzt man Fullerene unter *Luftabschluß* auf über 1500 °C, so verwandeln sich diese unter Wärmeabgabe in *Graphit*, z. B.:

$$\tfrac{1}{60}\,C_{60}\ (f) \rightarrow C_{Graphit} + 38.78\ kJ\,; \quad \tfrac{1}{70}\,C_{70}\ (f) \rightarrow C_{Graphit} + 36.50\ kJ\,.$$

Unter hohem Druck und erhöhter Temperatur *polymerisiert* C_{60} (Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen C_{60}-Einheiten, die zu C_4-Ringen führen; vgl. Fig. 196). Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen hierbei *zwei-* oder *dreidimensional* vernetzte Strukturen (Fig. 196). Bereits beim Verreiben von C_{60}, d. h. durch „tribochemische" Bearbeitung (griech. tribein = reiben) entsteht in Anwesenheit von KCN das als Polymerisationsvorstufe deutbare hantelförmige Dimer $C_{60}{=}C_{60}$. Die Polymerisationsneigung wächst bei den „gespannteren" Fulleren $C_{<60}$ so stark an, dass sich letztere Spezies unter Normalbedingungen nicht mehr isolieren lassen, es sei denn, man mindert die Spannung durch Addition geeigneter Reaktanden an einigen Doppelbindungen. So konnte etwa $C_{50}Cl_{10}$ isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden. Die C_{60}-Polymeren zeichnen sich durch sehr große Härte aus. Es sei hier noch erwähnt, dass Laserbestrahlung von C_{60} bzw. C_{70} zu Fullerenen C_{120} bzw. C_{140} führt.

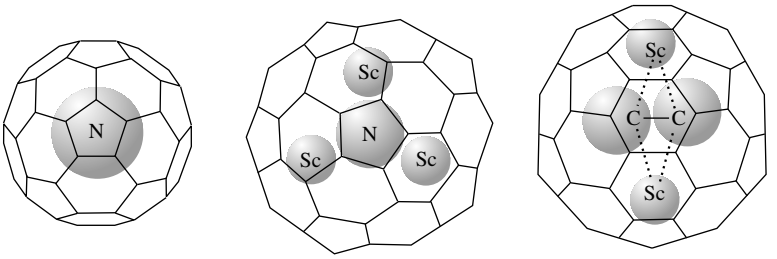
Gewinnung. Will man Graphit in **Fullerene** umwandeln, so muss man diesen durch starkes Erwärmen zunächst unter Bildung kleiner Kohlenstoffcluster (C_2, C_3, C_4 usw.) *verdampfen*. Beim anschließenden Abkühlen des Clusterdampfes bilden sich dann Fullerene als Zwischenstufen, deren weitere Umwandlung in Graphit durch *thermisches Abschrecken* verhindert wird (Überführung in den *metastabilen Zustand*).

In der Praxis erfolgt die Verdampfung von Graphit durch *Widerstandsheizung*. Hierzu schickt man durch zwei separierte oder in Kontakt stehende Graphitstäbe in einem abgeschlossenen, mit Helium oder Argon von 100–200 mbar Druck gefüllten Gefäß elektrischen Strom (in ersterem Falle Ausbildung eines elektrischen Lichtbogens). Gebildete Fullerene setzen sich dann zusammen mit Ruß (s. oben) und Kohlenstoff-Nanoröhren (s. unten) an den Gefäßwänden ab. Aus dem Ruß lassen sich die Fullerene mit siedendem Benzol, Toluol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff oder anderen organischen Medien als braunrote Lösung *extrahieren* oder im Hochvakuum bei 400 °C und darüber *absublimieren*. Die Aufspaltung des Fullerengemischs in einzelne Kohlenstoffmodifikationen erfolgt mit Vorteil durch *Chromatographie* (Vortrennung in Aktivkohle/SiO_2-haltigen Säulen; Feinreinigung in Säulen mit Polystyrolgel oder durch HPLC; vgl. S. 10). Unter günstigsten Bedingungen erhält man auf diese Weise C_{60}, C_{70} und höhere Fullerene in 14 %iger Gesamtausbeute, bezogen auf gebildeten Ruß; der Hauptanteil besteht dabei aus den – auch im Handel erhältlichen – Formen C_{60} und C_{70}, die im Molverhältnis ca. 5 : 1 entstehen. Im Extrakt eines mit siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol (Sdp. 214 °C) behandelten Rußes wurden auch höhere Fullerene mit bis zu 200 Kohlenstoffatomen nachgewiesen.

Die auch in rußenden Flammen (insbesondere Benzolflammen) anzutreffenden Fullerene bilden sich auf dem Wege über C_n-Schichtfragmente, die aus kleineren linearen C_n-Bruchstücken (C═C, C═C═C, C═C═C═C usw.) durch „*Cycloadditionsprozesse*" entstehen und durch „*Abrollprozesse*" in die „hohlen" Kohlenstoffmodifikationen übergehen. Bei den *Schichtfragmenten* handelt es sich hierbei weniger um Graphitbruchstücke (miteinander kondensierte C_6-Ringe), als vielmehr um *Fullerenausschnitte* (miteinander kondensierte C_6- und C_5-Ringe; vgl. z. B. Formel (n)), da sich erstere – wie leicht gezeigt werden kann – unter Verminderung der Zahl valenzmäßig ungesättigter C-Atome am Schichtrand in letztere umlagern können, was insgesamt die Systemstabilität erhöht. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen enthält Kohlenstoffdampf (erzeugt durch Laserbestrahlung) C_n-Cluster mit n bis über 600. Hierbei ist n im Bereich bis ca. 24 (lineare und schichtförmige C_n-Fragmente) sowohl gerad- wie ungeradzahlig, im Bereich ab ca. 36 (Fullerene) nur noch geradzahlig (Cluster mit ca. 25 bis 35 C-Atomen bilden sich nur in verschwindend kleinen Mengen).

Auf ähnlichen Wegen wie Fullerene entstehen auch **Heterofullerene**, z. B. aus BN-haltigem Graphit die borhaltigen Verbindungen $C_{60-n}B_n$ ($n = 1 - 6$), die als Lewis-Säuren ein Molekül NH_3 pro B-Atom aufzunehmen imstande sind. Es konnten auch stickstoffhaltige Spezies $C_{59}N_x$ ($x = 1, 2, 4, 6$; $C_{59}N$ dimerisiert in kondensierter Phase: $C_{59}N{-}NC_{59}$) sowie $C_{70}N_2$, sauerstoffhaltige Spezies $C_{60}O_x$ ($x = 1, 2$) sowie $C_{70}O$ und andere Heterofullerene (z. B. Ti_8C_{12}) gewonnen werden. In Anwesenheit von Alkali-, Erdalkali-, frühen Übergangsmetallen bzw. von Übergangsmetalloxiden sowie Edelgasen bilden sich darüber hinaus Fullerene, in deren Hohlraum die betreffenden Metall- sowie Edelgasatome eingeschlossen vorliegen. Durch Beschuss dünner Fullerenschichten auf einer Kathode mit energiereichen Kationen N^+ bzw. P^+ ließen sich des weiteren Fullerene mit N- und P-Atomen im Käfiginneren gewinnen. Man be-

zeichnet derartige „*Einschlussverbindungen*“ als **endohedrale Fulleren-Komplexe** (vgl. Formeln (p), (q), (r)) und unterscheidet sie so von den **exohedralen Fulleren-Komplexen** (z. B. $(P_4)_2C_{60}$, $(S_8)_2C_{60}$, Na_3C_{60}), in welchen sich eine Nichtmetallgruppe oder das Metall außerhalb des Fullerenkäfigs aufhält. Erstere Komplexe werden durch das Symbol @ zwischen der Formel der eingeschlossenen Spezies und dem betreffenden Fulleren C_n gekennzeichnet, z. B.: $M@C_{28}$ mit M = Ti, Zr, Hf, U; $La@C_n$ mit $n = 60$, 70, 74, 82; $Ba@C_{74}$; $M@C_{82}$ mit M = Sc, Y, La, Lanthanoide; $Sc_2@C_n$ mit $n = 66$, 82, 84; $La_2@C_{80}$; $M_2@C_{80}$ mit M = Ce, Tb, La; $M_2@C_{82}$ mit M = Sc, Y, La; $La_3@C_n$ mit $n = 106$, 112; $Sc_3N@C_n$ mit $n = 68$, 78, 80 (q); $Sc_2C_2@C_{84}$ (r) ≠ $Sc_2@C_{86}$; $Eg@C_n$ mit Eg = Edelgas; $H_2@C_n$; $He_2@C_n$; $N@C_n$ mit $n = 60$ (p), 70; $P@C_{60}$. Die *Metalle geben* hierbei an die Fullerene *Elektronen ab* (z. B. $La_2@C_{80} = 2La^{3+}@C_{80}^{6-}$; $Sc_3N@C_{80} = Sc_3N^{6+}@C_{80}^{6-}$ (q) (analog: $Y_3N@C_{80}$, $Ln_3N@C_{80}$ mit Ln = Gd—Lu), die *Nichtmetalle übernehmen* jedoch *keine Elektronen* von den Fullerenen ($N@C_{60} = N@C_{60}$ (p)). Mehratomige Einschlüsse führen im Fullereninneren *kreisförmige* Bewegungen aus.



(p) **$N@C_{60}$** (q) **$Sc_3N@C_{80}$** (r) **$Sc_2C_2@C_{84}$**

Kohlenstoff-Nanoröhren

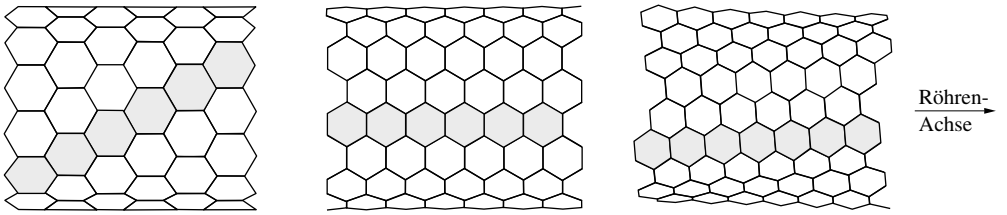
Strukturen. Neben Ruß, ungeordneten Kohlenstoffclustern („*Kohlenstoffzwiebeln*“) und Fullerenen werden im weiter oben beschriebenen Fulleren-Generator auch „*Kohlenstoff-Nanoröhren*“ gebildet[2]. Die einzelnen Röhren bestehen typischerweise aus 1–50 ineinander geschobenen Hohlzylindern aus gebogenen Graphenschichten, deren Enden häufig durch „halbe“ Fullerenmoleküle (enthalten jeweils sechs C_5-Ringe) abgeschlossen sind. Meistens haben diese **mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren** („*multi-walled carbon nano tubes*“, MWNT) einen äußeren Durchmesser von einigen zig Nanometern (nm) bei einer Länge von einigen Mikrometern (μm), wobei der Hohlraumdurchmesser des innersten Zylinders 1–3 nm beträgt. In Gegenwart von Übergangs- oder Lanthanoidmetallen als Katalysatoren entstehen auch **einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren** („*single-walled carbon nanotubes*“, SWNT), deren Durchmesser meist 1–2 nm bei einer Länge von mehreren μm beträgt (s). Sie lagern sich als Folge von van-der-Waals- und μ-Bindungs-Attraktionen zu bis zu 100 μm langen *Bündeln* („*ropes*“) trigonal-dichtgepackter Stränge aus hintereinander angeordneten Einzelröhren zusammen.

Bei den einwandigen Röhren spielt die Orientierung des Kohlenstoff-Netzwerks relativ zur Röhrenachse eine wesentliche Rolle. Die offenen Nanoröhren können durch einen Zick-Zack-Rand („*Zick-Zack-Röhren*“; (t)) bzw. einen Armsesselrand („*Armsesselröhren*“) begrenzt sein. In erstem Falle erfolgt eine Wicklung der auf S. 865 in Fig. 192 a wiedergegebenen Graphenschicht von unten nach oben, im zweiten Falle von rechts nach links (Winkel zwischen den Achsen der in (t) bzw. (u) schraffierten anellierten C_6-Ringe mit der Röhrenachse 30° bzw. 0°). Es gibt aber auch Orientierungen zwischen beiden Möglichkeiten („*Helicale Röhren*“, z. B. (v)), wodurch die betreffenden Moleküle chiral werden (Winkel zwischen der Achse der in (v) schraffierten anellierten C_6-Ringe mit der Röhrnachse im Bereich $> 0°$ bis $< 30°$). Bei mehrwandigen Röhrengebilden sind die einzelnen Röhren teils achiral, teils chiral.

Bindungsverhältnisse. In den Kohlenstoff-Nanoröhren liegen wie im Graphit sp^2-hybridisierte C-Atome vor, doch sind die CC-Bindungen wegen der Krümmung der Schichten schwächer und demgemäß reaktiver als die von Graphit. Der gegenseitige Abstand der ineinander gestellten Röhren (3.40 Å) ist etwas größer als der der Graphenschichten in Graphit (3.35 Å).

Eigenschaften. Einwandige – zur Zeit intensiv erforschte – Kohlenstoff-Nanoröhren zeichnen sich durch sehr große *mechanische Festigkeit* aus. Bei Röhrenbündeln wurde eine Zugfestigkeit von 37 GPa, bei Einzelröhren zum Teil eine solche von 68 GPa aufgefunden (bisher größter Wert für ein Material). Darüber

(s) Linie entspricht mittlerem Ausmaß einer **Kohlenstoff-Nanoröhre**



(t) **Zick-Zack Röhre** (u) **Armsessel-Röhre** (v) **Helicale Röhre**

hinaus weisen die Kohlenstoff-Nanoröhren eine sehr *hohe Elastizität* auf (bei starker Beanspruchung knicken die Röhren unter Verformung der Wand ein). Des weiteren kommt den Nanoröhren *elektrisches Leitvermögen* zu; und zwar zeigen alle Armsesselröhren *metallisches Verhalten*, während Zick-Zack- oder Helicale Röhren teils *metallische Leiter*, teils *Halbleiter* sind. Bei der Synthese werden etwa dreimal so viele halbleitende Nanoröhren wie metallisch leitende erhalten. Bei mehrwandigen Nanoröhren überlagern sich halbleitendes und metallisches Verhalten der Einzelröhren. Die Enden der Nanoröhren haben im elektrischen Feld ein gutes *Elektronen-Emissionsvermögen*. Entsprechend ihrer elektrischen Leitfähigkeit sind die Röhren gute *Wärmeleiter*.

Gewinnung. Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren werden – wie erwähnt – meist mit Apparaturen gewonnen, die denen für die Herstellung von Fullerenen entsprechen (S. 875). Die Röhren sind in den Ablagerungen zusammen mit Ruß, schlecht geordnetem Kohlenstoff und Fullerenen enthalten. Für die Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet man hohle Graphitstäbe als Kathode, die mit einem Pulvergemisch aus Graphit und Übergangsmetallen wie Fe, Co, Ni und zusätzlich Lanthanoiden wie Y, La, Gd, Nd gefüllt werden. Wesentlich weniger Nebenprodukte erhält man bei der Verdampfung von auf 1200 °C vorgeheizten Preßlingen aus Graphitpulver und feinteiligen Metallen mit intensiven Laserstrahlen. Die hierbei in der Gasphase gebildeten Spezies werden – nach Verlassen des Reaktors – entweder abgeschieden oder aus dem Gasstrom herausgefiltert. Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung einwandiger Röhren besteht in der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan, Ethylen, Acetylen) an sehr kleinen katalytisch wirkenden Metallteilchen. Letztere werden meist auf keramischem Material aufgetragen, können aber auch in der Gasphase durch Thermolyse geeigneter metallorganischer Verbindungen erzeugt werden.

Zur *Reinigung* extrahiert man aus dem abgeschiedenen Material die Fullerene mit Toluol oder Schwefelkohlenstoff und löst die Metalle in Säuren auf bzw. trennt letztere durch Mikrofiltration ab. Ungeordneter Kohlenstoff ist reaktiver als die Kohlenstoff-Nanoröhren; er kann demzufolge durch Oxidation mit heißer Salpetersäure entfernt werden, wobei man allerdings auch vorhandene Kappen an den Enden der Nanoröhren zerstört und durch sauerstoffhaltige Endgruppen wie —COOH ersetzt.

1.1.3 Chemische Eigenschaften

Allgemeines

Redox-Reaktionen. Kohlenstoff ist ein reaktionsträges Element, das erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen oder bei sonstiger Energiezufuhr mit anderen Elementen in Reaktion tritt und von nichtoxidierenden Säuren und Basen nicht angegriffen wird. Hierbei ist *Diamant noch reaktionsträger als Graphit*, die *Fullerene* oder die *Kohlenstoff-Nanoröhren*.

So vereinigt sich z. B. der Wasserstoff mit Kohlenstoff nur dann zum Acetylen C_2H_2, wenn man zwischen Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre einen Lichtbogen brennen lässt:

$$226.9\,\mathrm{kJ} + 2\,\mathrm{C} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C_2H_2}$$

(die Bindungsenthalpie ΔH_f von Kohlenwasserstoffen C_nH_m ist teils negativ wie bei Methan CH_4, teils positiv wie bei Acetylen C_2H_2).

Von den Halogenen reagiert das reaktionsfähige Fluor bereits bei gewöhnlicher Temperatur. So kommt Ruß im Fluorgas ins Glühen und verbrennt bei Gegenwart überschüssigen Fluors zu Kohlenstofftetrafluorid CF_4:

$$C + 2F_2 \rightarrow CF_4 + 925.3\ kJ.$$

Dagegen vereinigt sich Kohlenstoff mit Chlor nur unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie bei der oben erwähnten Acetylensynthese unter Bildung von Hexachlorethan C_2Cl_6 und Hexachlorbenzol C_6Cl_6. Das dem Kohlenstofftetrafluorid entsprechende Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 muss auf anderem Wege (z. B. Chlorieren von Kohlenstoffdisulfid: $CS_2 + 2Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 2S$) gewonnen werden.

Mit Sauerstoff (S. 896) und Wasserdampf (S. 896) reagiert Kohlenstoff je nach der Sauerstoff-(Wasserdampf-)Menge und Temperatur unter Bildung von Kohlenmonoxid CO oder Kohlendioxid CO_2 (die wiedergegebenen Reaktionsenthalpien beziehen sich hier wie in anderen Fällen auf Graphit, der um 1.899 kJ/mol C energieärmer als Diamant und um 38.8 kJ/mol energieärmer als Buckminsterfulleren ist):

$$\begin{array}{rcl} C + \tfrac{1}{2}O_2 & \rightarrow & CO + 110.60\ kJ \\ CO + \tfrac{1}{2}O_2 & \rightarrow & CO_2 + 283.17\ kJ \\ \hline C + O_2 & \rightarrow & CO_2 + 393.77\ kJ; \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} 131.38\ kJ + C + H_2O(g) & \rightarrow & CO + H_2 \\ CO + H_2O(g) & \rightarrow & CO_2 + H_2 + 41.19\ kJ \\ \hline 90.19\ kJ + C + 2H_2O(g) & \rightarrow & CO_2 + 2H_2. \end{array}$$

Dass bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxid weit weniger Wärme entwickelt wird als bei der weiteren Verbrennung des Kohlenoxids zu Kohlendioxid, rührt daher, dass zur Bildung des gasförmigen Kohlenoxids aus dem festen Kohlenstoff eine Sprengung der Kohlenstoffbindungen des Graphitgitters erforderlich ist. Der hierfür erforderliche Energieaufwand wird der bei der Bildung des Kohlenoxids freiwerdenden Energie entnommen, sodass die abgegebene Energiemenge klein ist oder – wie im Falle der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenstoff – sogar Energie zugeführt werden muss. Bei der Weiteroxidation des gasförmigen Kohlenoxids zu gasförmigem Kohlendioxid fällt diese Trennungsarbeit fort, sodass hier Energie freigesetzt wird.

Beim Überleiten von Schwefeldampf über glühende Holzkohle bildet sich Kohlenstoffdisulfid („*Schwefelkohlenstoff*“) CS_2; von den Elementen der Stickstoff- und Kohlenstoffgruppe verbindet sich der Stickstoff unter den Bedingungen der Acetylensynthese mit Kohlenstoff zu „*Dicyan*“ C_2N_2, das Silicium bei 2000 °C zu Siliciumcarbid SiC („*Carborund*“):

$$89.76\ kJ + C + \tfrac{1}{4}S_8 \rightarrow CS_2; \quad 309.2\ kJ + 2C + N_2 \rightarrow C_2N_2; \quad Si + C \rightarrow SiC + 65.3\ kJ.$$

Auch die Vereinigung mit Metallen geht erst bei hoher Temperatur vor sich. Unter diesen Metall-Kohlenstoff-Verbindungen („*Carbide*“, s. u.) ist das Calciumcarbid CaC_2 (S. 1247) besonders wichtig, welches das Acetylid-Ion C_2^{2-} enthält.

Redox-Reaktionen bestimmen auch den **Kreislauf des Kohlenstoffs.** Er ist dadurch charakterisiert, dass Kohlenstoff bzw. kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen von Luftsauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert werden (normale und stille Verbrennungen in der freien Natur, enzymatische „Verbrennungen“ in den Organismen), worauf CO_2 durch Assimilation wieder in kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen verwandelt wird. Diese werden als solche oder in Form von Kohle, Erdöl, Erdgas (gebildet nach Ablagerung der Biomassen unter Luftabschluss) wieder oxidiert.

Säure-Base-Reaktionen. Eine gewisse Reaktionsfähigkeit entfaltet Kohlenstoff gegenüber einigen Lewis-sauren Komplexen L_nM der Übergangsmetalle, die sich an Graphit oder Fullerene unter Bildung von **Kohlenstoff-Komplexen** („*Graphit-* und *Fullerenkomplexen*“) anzulagern vermögen (s. unten). Auch sind Komplexe $C(ML_n)_m$ des Kohlenstoffs („*Carbidokomplexe*“) bekannt ($m = 5–8$).

Graphitverbindungen[1]

Unter besonderen Bedingungen vermag der Graphit unter Erhalt der *Graphenschichten* mit einer Reihe chemischer Stoffe (Halogene, Alkali- und Erdalkalimetalle, oxidierende Säuren, Elementhalogenide) zu kovalent oder ionisch gebauten Graphitverbindungen zu reagieren.

Kovalente Graphitverbindungen. Erhitzt man gut kristallisierten Graphit mit Fluor auf ca. 700 °C, so entsteht durch Aufsprengung der Kohlenstoffebenen in der Hauptsache Kohlenstofftetrafluorid CF_4 (s. oben). Erwärmt man aber nur auf 400–600 °C, so bleiben die Kohlenstoffschichten erhalten, und jedes Kohlenstoffatom bindet mit seinem freien vierten Elektron kovalent ein Fluoratom, sodass im Grenzfall – unter Addition von F_2 an alle C═C-Doppelbindungen – eine Verbindung der Zusammensetzung $\mathbf{(CF)_x}$ entsteht (**„Graphitfluorid“**). Die turbostratisch (S. 864) geordnete Verbindung enthält gemäß Fig. 197a gewellte Kohlenstoffschichten, mit sp^3-hybridisierten, einfach mit drei Kohlenstoffatomen und einem Fluoratom verknüpften C-Atomen (CC-Abstand: 1.47 Å; CF-Abstand: 1.4 Å). Die C—F-Bindungen sind abwechselnd nach oben und unten gerichtet (Fig. 181). Der Schichtabstand variiert bei einzelnen Präparaten von 5.80 bis über 6.15 Å und ist somit wesentlich größer als im Graphit (3.35 Å). Da am Schichtrand und an Schichtdefekten zusätzlich Fluoratome gebunden sein können, ergibt sich eine Verbindungszusammensetzung von maximal $CF_{1.12}$.

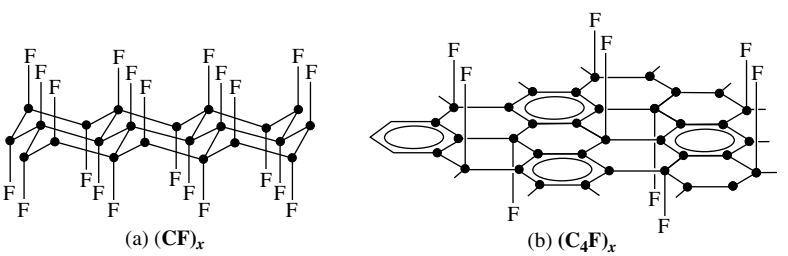
Die hydrophobe Verbindung ist im reinen Zustande *farblos* (weiß durchsichtig), fühlt sich wie Talk an und leitet zum Unterschied von Graphit erwartungsgemäß den elektrischen Strom nicht mehr. Graphitfluorid verhält sich chemisch inert (z. B. gegen Wasser, Säuren und Basen). Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen verpufft es unter Abgabe von CF_4, C_2F_4 und anderen Kohlenstofffluoriden sowie Bildung von schwarzem flockigem Kohlenstoff; mit Fluor geht es bei höheren Temperaturen in CF_4 über. Graphitfluorid findet als ausgezeichnetes Trockenschmiermittel Anwendung, das auch unter Weltraumbedingungen seine Wirksamkeit nicht verliert.

Bei weniger gründlicher Hochtemperatur-Fluorierung von Graphit erhält man *schwarze* bis *graue*, elektrisch leitende Produkte der Zusammensetzung $CF_{0.7-0.9}$, bei Raumtemperatur-Fluorierung (F_2/HF) *schwarze*, elektrisch leitende Fluoride $CF_{0.25-0.30}$. Letzteres **„Graphitsubfluorid“** der ungefähren Zusammensetzung $\mathbf{(C_4F)_x}$ enthält gemäß Fig. 197b noch die planaren Graphenschichten des Graphits. Sie finden als Elektroden in Knopfzellen hoher Energiedichte praktische Anwendung (Gegenelektrode: Lithium).

Analog der Bildung von Graphitfluorid $(CF)_x$ bei der Umsetzung von Graphit mit Fluor erhält man durch Oxidation von in konz. H_2SO_4 bzw. HNO_3 suspendierten Graphitsalzen (s. unten) mit Chlordioxid oder Dimanganheptaoxid ein **„Graphitoxid“**, dessen Zusammensetzung letztendlich der Formel $C_8O_4H_2$ nahekommt (bei maximaler Oxidation entsteht Mellitsäure $C_{12}O_{12}H_6$, s. S. 901). Die Verbindung enthält OH-Gruppen mit schwach saurem Charakter und wird daher auch als **„Graphitsäure“** bezeichnet. Beim Erhitzen verpufft sie bei 200–320 °C unter Abgabe von CO, CO_2 und H_2O zu einem äußerst lockeren Graphitoxid mit geringem Sauerstoffgehalt.

Elektrovalente Graphitverbindungen. Während im Falle der oben besprochenen kovalenten Graphitverbindungen die im Graphit eingelagerten chemischen Stoffe (Fluor, Sauerstoff) durch Elektronenpaarbindungen mit Kohlenstoff verknüpft sind, bilden sich durch Einlagerung chemischer Stoffe, die als Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren zu wirken vermögen, unter gleichzeitigem Ladungsaustausch nach (summarisch):

$$\frac{n}{x}\,C_x + \ominus \underset{\text{(häufig } n=8)}{\overset{\longrightarrow}{\longleftarrow}} \tfrac{1}{x}[C_n^-]_x \quad \text{bzw.} \quad \frac{n}{x}\,C_x \underset{\text{(häufig } n=24)}{\overset{\longrightarrow}{\longleftarrow}} \tfrac{1}{x}[C_n^+]_x + \ominus .$$



(a) $\mathbf{(CF)_x}$ (b) $\mathbf{(C_4F)_x}$

Fig. 197 Strukturen der Graphitfluoride $(CF)_x$ (a) und (C_4F) (b).

Graphit-Intercalationsverbindungen mit *anionischem* oder *kationischem* Kohlenstoff (ionische Verknüpfung der eingelagerten Stoffe mit Kohlenstoff). Dabei unterscheidet man je nachdem, ob nach jeder Graphenschicht oder nach jeweils zwei, drei, vier … Graphenschichten eine Einlagerungsschicht (Intercalationsschicht) folgt, eine 1., 2., 3., 4. … „*Stufe*“ der Graphit-Intercalationsverbindung (vgl. Fig. 198 b).

Elektronendonatoren. Mit geschmolzenem oder dampfförmigem Kalium, Rubidium oder Cäsium reagiert der Graphit spontan zu *goldgelben* **Alkalimetallgraphiten** der Stöchiometrie MC_8, mit Lithium zu *goldgelbem* LiC_6 (Schichtfolge jeweils C, M; C, M; … vgl. Fig. 198 b, 1. Stufe) und mit Natrium zu *tiefviolettem* NaC_{64} (man kennt auch NaC_{32}, NaC_{120}). In ihnen liegen die Kohlenstoffatome der C-Schichten übereinander und die Alkalimetall-Ionen befinden sich zwischen den C-Schichten jeweils über und unterhalb der Kohlenstoffsechseckmitten (Fig. 198a). Der Abstand der Kohlenstoffschichten vergrößert sich durch die Einlagerung der Alkalimetalle von 3.35 Å im Graphit auf 5.40 Å (K), 5.61 Å (Rb) bzw. 5.75 Å (Cs). Die pyrophoren, schwach paramagnetischen Verbindungen sind spröde und haben metallisches Leitvermögen, das in Schichtrichtung etwa 30-mal und senkrecht hierzu etwa 10-mal größer ist als das von Graphit in entsprechenden Richtungen. Beim Erhitzen zerfallen die – in grober Näherung durch die Formel $M^+C_8^-$ bzw. $Li^+C_6^-$ beschreibbaren – Verbindungen in die Komponenten; von Wasser werden sie heftig zersetzt. Mit MX_n wie $Ti(OR)_4$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ reagiert Kaliumgraphit in Tetrahydrofuran möglicherweise gemäß $nKC_8 + MX_n \rightarrow MC_{8n} + nKX$ zu „*Graphit-Komplexen*“ MC_{8n} (n = Übergangsmetall-Wertigkeit).

Man kennt neben dieser 1. Stufe auch höhere Stufen der Alkalimetallgraphite (Fig. 198 b). Die 2. Stufen MC_{24} (Schichtfolge C,C,M; C,C,M; …) sind *stahlblau*, die 3. Stufen MC_{36} (Schichtfolge C,C,C,M; C,C,C,M; …) und die höheren Stufen sind *schwarz*. Mit Kalium sind alle Stufen bis zur 11. Stufe gewinnbar. Die Packung des Alkalimetalls ist in den höheren Stufen weniger regelmäßig. Auch bildet sich aus Graphit und geschmolzenem Kalium die Verbindung KC_4, in welcher Kaliumdoppelschichten zwischen jeder Graphenschicht eingelagert sind. Ähnliche Verbindungen wie mit den Alkalimetallen können auch mit den Erdalkalimetallen Ca, Sr, Ba und mit den Lanthanoiden Eu, Yb und Sm dargestellt werden.

Elektronenakzeptoren. Vielfältiger als die Zahl der Donatorverbindungen ist die Zahl der Graphitverbindungen mit Elektronenakzeptoren. So reagieren etwa *Brom* und *Chlor* spontan mit Graphit zu $C_{16}X_2$ (*Halogengraphit*, 2. Stufe), in welchem die Intercalationsschichten X_2^--Anionen und X_2-Moleküle (Verhältnis noch unbekannt) enthalten. Man kennt auch höhere Graphitstufen C_nBr_2 (n = 24, 28, 32, 40, 56), aber keine *Intercalationsverbindung* des *Iods* (Fluor bildet mit Graphit kovalente Verbindungen, s. o.).

Durch vorsichtige Oxidation von Graphit in konz. Schwefelsäure mit Oxidationsmitteln wie HNO_3, CrO_3 oder $(NH_4)_2S_2O_8$ erhält man unter Einlagerung von HSO_4^--Ionen sowie H_2SO_4-Molekülen zwischen die Graphitschichten und Aufweitung des Schichtenabstandes (von 3.35 auf 7.98 Å) ein *blaues* **Graphitsalz** der Zusammensetzung $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2.4\,H_2SO_4$ (Graphithydrogensulfat, 1. Stufe; bei Verwendung von 80%iger H_2SO_4 entsteht die 2. Stufe). Behandlung von Graphit mit anderen starken Säuren (z. B. $HClO_4$, CF_3SO_3H, HNO_3, H_2SeO_4, H_3PO_4) in Gegenwart von Oxidationsmitteln liefert andere ionische Graphitsalze (Perchlorat, Nitrat, Hydrogenselenat, Hydrogenphosphat). Auch bei der elektrochemischen Oxidation von Graphitanoden in Anwesenheit starker Säuren bilden sich Graphitsalze. Die Salze (1. Stufe *stahlblau*, höhere Stufen *dunkel* bis *schwarz*) werden wie alle Akzeptorverbindungen des Graphits von Wasser und von feuchter Luft leicht angegriffen und haben eine im Vergleich mit Graphit erhöhte elektrische Leitfähigkeit („*synthetic metals*“).

Graphiteinlagerungsverbindungen (**Intercalate** in engerem Sinne) entstehen auch mit *Elementfluoriden wie* (Cl,Br)F_3, (Si,Ge,Ti,Xe)F_4, (I,P,As,Sb,Nb,Ta)F_5, mit *Elementchloriden* wie (Be,Mn,Co,Ni,Pd,Cu,Zn,Cd,Hg)Cl_2, (B,Al,Ga,In,Tl,Y,Ln,Cr,Fe,Co,Rh,Au,I)Cl_3, (Zr,Hf,Re,Ir,Pd,Pt)Cl_4, (Sb,Mo,U)Cl_5, (W,U)Cl_6 und *Elementbromiden* wie $CuBr_2$, (Al,Ga,Au)Br_3. Bei der Herstellung ist teilweise Halogen als Oxidationsmittel notwendig. Die intercalierten Halogenide, die vielfach nicht in erster

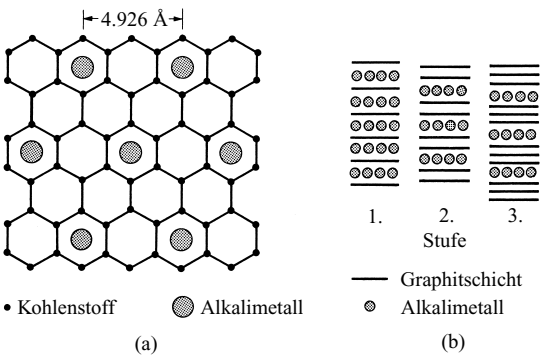


Fig. 198 Alkalimetallgraphite. (a) Schicht von MC_8 (M = K, Rb, Cs); (b) Seitenansicht einer 1., 2. und 3. Graphitstufe.

Stufe (meist *blau*), sondern nur in zweiter oder noch höherer Stufe existieren, bilden teils Strukturen mit intakten (nicht oxidierten) Graphenschichten (z. B. Einlagerung von dichtest-gepackten Mo_2Cl_{10}-Molekülen oder von $(FeCl_3)_x$-Schichten), teils Strukturen mit „geringfügig" oxidierten Graphenschichten (z. B. $C_{27}^+AlCl_4^- \cdot 2AlCl_3$, $C_{12}^{2+}GeF_6^{2-}$, $C_{24}^+PF_6^-$). Großes Interesse findet das *blaue* Intercalat C_8AsF_5 (1. Stufe), dessen elektrische Leitfähigkeit in Schichtrichtung sehr hoch ist (so groß wie die von Kupfer, 20-mal so groß wie die von Graphit), sodass also eine große Anisotropie der Leitfähigkeit resultiert. C_8AsF_5 enthält gemäß der Formulierung $C_{24}^+AsF_6^- \cdot nAsF_5$ ($n \approx 1.4$) neben AsF_5-Molekülen noch nach $1.5AsF_5 + \ominus \rightarrow AsF_6^- + 0.5AsF_3$ gebildete AsF_6^--Ionen und AsF_3-Moleküle. Weitere Intercalate des Graphits sind mit *Elementoxiden* wie SO_3, N_2O_5, Cl_2O_7 oder mit *Metallnitraten* wie $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ zugänglich.

Fullerenverbindungen[1]

Ähnlich wie Graphit vermögen auch Fullerene unter Erhalt ihrer Strukturen mit vielen chemischen Reaktanden zu *kovalent* und *ionisch* gebauten Fullerenverbindungen bzw. -komplexen zusammen zu treten.

Kovalente Fullerenverbindungen. Wasserstoffverbindungen. Setzt man C_{60} mit *nascierendem Wasserstoff* (Li in fl. NH_3 bzw. Me_3COH: „*Birch-Reduktion*") oder mit *Dihydroanthracen* in 120-fachen Überschuss bei 350°C um, so entsteht unter Farbaufhellung von *violett* über *braun, rot, gelb* auf dem Wege über Hydride im Bereich $C_{60}H_{18}$ bis $C_{60}H_{36}$ letztendlich das farblose **Fullerenhydrid $C_{60}H_{36}$** (Summenformel $CH_{0.6}$), das sich durch geeignete Dehydrierungsmittel wieder zu C_{60} zurückverwandeln lässt. In $C_{60}H_{36}$ liegen alle Doppelbindungen von C_{60} bis auf je eine in jedem der 12 C_5-Ringe hydriert vor (vgl. hierzu $C_{60}F_{48}$, unten). In entsprechender Weise erfolgt eine Hydrierung anderer Fullerene sowie auch Heterofullerene (z. B. $C_{59}N \rightarrow C_{59}NH$; kann zu $C_{59}N^-$ deprotoniert werden). Auch lassen sich an Fullerene Borhydride wie BH_3 oder Metallorganyle wie LiR oder RMgBr zu Produkten addieren (z. B. $C_{60} + BH_3/LiR \rightarrow HC_{60}BH_2/LiC_{60}R$), die zu H-haltigen C_{60}-Fullerenen hydrolysiert werden können (z. B. $HC_{60}BH_2/LiC_{60}R \rightarrow C_{60}H_2/C_{60}HR$). Fullerenhydride entstehen auch durch Hydrierung von Fullerenen mit Diimin.

Halogenverbindungen. Behandelt man C_{60} mit gasförmigem *Fluor*, so bildet sich auf dem Wege u. a. über $C_{60}F_2$, $C_{60}F_6$, $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{42}$, $C_{60}F_{46}$, $C_{60}F_{48}$ letztendlich $C_{60}F_{>48}$ (in entsprechender Weise lassen sich *andere Fullerene* C_n fluorieren). Tatsächlich ist das **Fullerenfluorid $C_{60}F_{48}$** (isoliert als *schwarzviolette* Verbindung $C_{60}F_{48} \times 2$ Mesitylen) das *Endprodukt der Fluorierung* von C_{60}. Die weitere Fluorierung führt zum „*Aufbrechen*" *des Käfigs*, aber nicht zum vollständig fluorierten Fulleren $C_{60}F_{60}$. Interessanterweise bildet sich beim mehrtägigen Erhitzen von C_{60} mit NaF/F_2 bei 275°C von über 20 Millionen möglichen isomeren Fluoriden $C_{60}F_{48}$ nur *ein Konstitutionsisomeres*, bestehend aus einem chiralen Diastereomeren (D_3-Symmetrie; zwei Enantiomere: *R,R*- sowie *S,S*-Form) und einem achiralen Diastereomeren (S_6-Symmetrie; *R,S-meso*-Form; vgl. P_4H_6, S. 760). Im gebildeten Fluorid $C_{60}F_{48}$ (Summenformel $CF_{0.8}$) sind gemäß Fig. 199 a, b alle Doppelbindungen von C_{60} bis auf je eine in 6 der 12 vorliegenden C_5-Ringe fluoriert, wobei jeweils 3 der 6 ungesättigten C_5-Ringe entgegengesetzte Seiten von C_{60} einnehmen (bezüglich Einzelheiten vgl. Legende der Fig. 199 a, b). Die 48

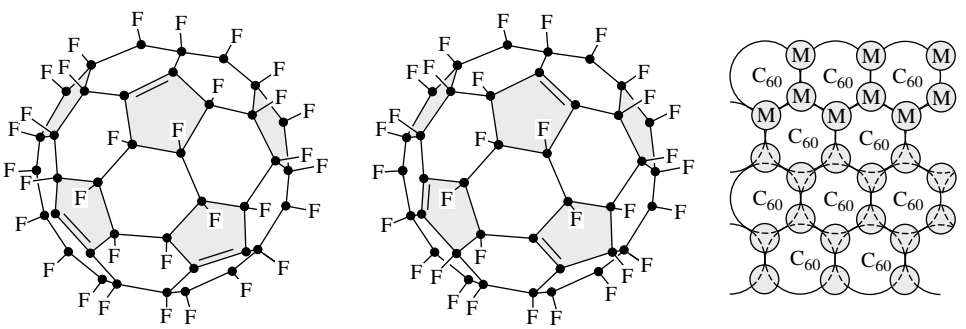


Fig. 199 Kovalente (a, b) und heterovalente (c) Fullerenverbindungen. (**a**, **b**) Sicht auf eine Seite der $C_{60}F_{48}$-Isomeren. Die auf der Rückseite von (a) bzw. (b) liegenden ungesättigten C_5-Ringe nehmen hinsichtlich der drei wiedergegebenenen eine Lückenstellung ein, wobei die Doppelbindungen auf der Rückseite den Gang wie in (b) bzw. (a) haben (D_3-Symmetrie; chirales Diastereomeres) oder wie in (a) bzw. (b) (S_6-Symmetrie, achirales Diastereomeres). – (**c**) Schicht von $M_3^IC_{60}$.

F-Atome bedecken die C_{60}-Oberfläche vollständig und schirmen die 6 Doppelbindungen hinsichtlich einer Fluorierung effektiv ab.

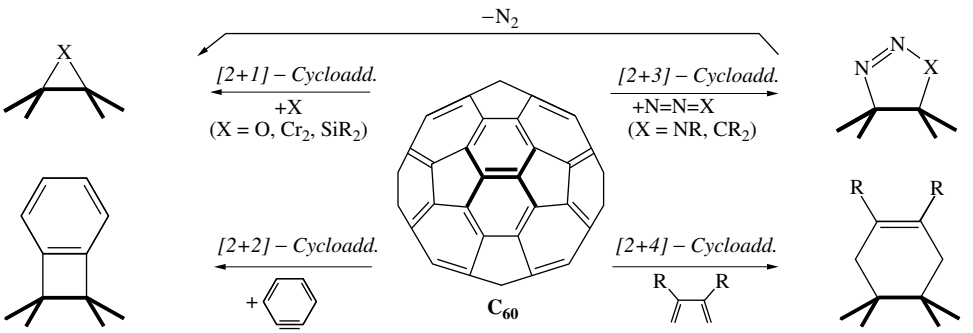
In $\mathbf{C_{60}F_{20}}$ („*Saturnen*“) bilden die kohlenstoffgebundenen F-Atome einen Ring um den C_{60}-Käfig, in $C_{60}F_{18}$ liegt nur eine Halbkugel des C_{60}-Käfigs fluoriert vor, wobei das C-Gerüst der fluorierten C-Atome eingeebnet ist, sodass $C_{60}F_{18}$ der Gestalt einer halben Wassermelone gleicht. C_{60} lässt sich auch *chlorieren* und *bromieren* (Bildung von **Fullerenchloriden** und **-bromiden** wie $C_{60}X_6$, $C_{60}X_8$, $C_{60}X_{24}$, $C_{60}X_{28}$, $C_{60}Cl_{30}$ aber nicht *iodieren* (I_2 bildet mit C_{60} ein Intercalat). Entsprechendes gilt für *andere Fullerene* (z. B. $C_{70}X_{10}$, $C_{70}Cl_{16}$). Mit $C_{50}Cl_{10}$ konnte sogar ein Fullerenhalogenid synthetisiert werden, dessen halogenfreie Muttersubstanz C_{50} noch unbekannt ist.

Sauerstoffverbindungen. In Analogie zu Graphitoxiden und -säuren existieren auch **Fullerenoxide** und **-säuren**. So führt die UV-Bestrahlung einer Lösung von C_{60} in sauerstoffhaltigem Benzol zum Oxid $C_{60}O$, in welchem ein O-Atom die gemeinsame Kante zweier C_6-Ringe in C_{60} überspannt (vgl. Reaktionsschema unten). Auf entsprechendem Wege bildet sich $C_{70}O$. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass Fullerene die Bildung von *Singulettsauerstoff* aus Triplett-Sauerstoff im Licht katalysieren, da ihre ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände energetisch nahe beieinander liegen (Energiedifferenz um 40 kJ/mol).

Ein Derivat der Säure $C_{60}(OH)_2$ entsteht beim Behandeln von C_{60} mit *Osmiumtetraoxid* OsO_4 in Anwesenheit des Donors 4-*tert*-Butylpyridin $tBuC_5H_4N$. Im Produkt $C_{60}O_2OsO_2(NC_5H_4tBu)_2$ sind zwei O-Atome des oktaedrisch von 4 O-Atomen und 2 Liganden koordinierten Osmiums mit zwei benachbarten C-Atomen verknüpft, welche die gemeinsame Kante anellierter C_6-Ringe bilden. Eine wässerige Lösung von NaOH + Spuren $Bu_4N^+OH^-$ führt *violettes* C_{60} (Benzollösung) in Anwesenheit von Sauerstoff letztendlich in die *braunen* wasserlöslichen Fullerensäuren („*Fullerole*“) $C_{60}(OH)_{24,25,26}$ über. Fullerole $C_{60}(OH)_n$ entstehen auch durch Hydroborierung von C_{60} und Behandeln der gebildeten Produkte mit wässrigem $NaOH/H_2O_2$.

Cycloaddukte. Die den zwei anellierten C_6-Ringe in Fullerenen gemeinsame *[6,6]-Doppelbindung* reagiert bevorzugt mit geeigneten Reaktanden wie *Carbenen, Silylenen, Arinen, Diazoalkanen, organischen Aziden, Butadien* und seinen *Derivaten* unter Bildung von C_n-Addukten (eine zweite Cycloaddition erfolgt meist mit einer Doppelbindung der entgegengesetzten Fullerenhemisphäre). Die *Reaktivität* der [6,6]-Doppelbindungen hinsichtlich Additionen hängt hierbei sehr stark von der *Krümmung* des Fullerens ab: ihre Erhöhung führt zu einer stärkeren „Pyramidalisierung“ der sp^2-hybridisierten C-Atome und damit zu einer erhöhten Cycloadditionsbereitschaft. Dies zeigt sich deutlich im Falle von Fulleren-70 (vgl. hierzu Formel (h) auf S. 872), bei dem die [6,6]-Doppelbindungen an den Polen reaktiver sind als die im „flacheren“ Äquatorbereich.

Beispiele für die *Cycloadditionen von* $\mathbf{C_{60}}$ gibt das Reaktionsschema wieder. Die dort aufgeführten [2 + 3]-Cycloaddukte verlieren thermisch N_2 und gehen hierbei in Produkte $C_{60}X$ mit X = NR, CR_2 über, in welchen sich X an die [6,6]- bzw. [6,5]-Doppelbindungen anellierter C_6-/C_6- bzw. C_6-/C_5-Ringe addiert (vgl. [2 + 1]-Cycloaddukte) oder sich in diese Bindungen einschiebt (auf dem Wege der Addition geeigneter organischer Diazide mit Azidgruppen an unterschiedlichen C-Atomen lässt sich nach deren Thermolyse der C_{60}-Käfig öffnen, mit He bzw. H_2 füllen und gegebenenfalls durch thermische Eliminierung des Addenden wieder schließen (z. B. Bildung von $He@C_{60}$, $H_2@C_{60}$).



Komplexe. Fullerene vermögen als π-Liganden Komplexfragmente ML_n (M z. B. Re, Os, Ir, Ni, Pd, Pt; L = geeigneter Ligand) anzulagern. Z. B. setzt sich $Pt(PEt_3)_4$ in Benzol bei Raumtemperatur gemäß $m Pt(PEt_3)_4 + C_{60} \rightarrow [(Et_3P)_2Pt]_mC_{60} + 2mPEt_3$ (m = 1 bis 6) mit C_{60} zu **Fullerenkomplexen** um. Die Liganden addieren sich *side-on* (η^2) an die gemeinsame Doppelbindung anellierter C_6-Ringe, wobei die sechs $(Et_3P)_2Pt$-Gruppen in $[\eta^2,\eta^2,\eta^2,\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}\{Pt(PEt_3)_2\}_6]$ den C_{60}-Cluster oktaedrisch umgeben. Entsprechende Komplexe sind mit $Ni(PEt_3)_2$ und $Pd(PEt_3)_2$ bekannt. $Ir(CO)Cl(PR_3)_2$ liefert mit Fulleren-

60 [(η^2,η^2-C_{60}{Ir(CO)Cl(PR_3)$_2$}$_2$] (zwei Konfigurationsisomere mit Liganden auf gegenüberliegenden Seiten von C_{60}), mit Fulleren-70 [η^2-C_{70}{Ir(CO)Cl(PR_3)$_2$}$_2$] ($PR_3 = PMe_2Ph$). In [μ_3-η^2,η^2,η^2-C_{60}){$M_3(CO)_9$}] mit M = Ru, Os ist M_3 mit den drei Doppelbindungen eines C_6-Rings in C_{60} koordiniert.

Elektrovalente Fullerenverbindungen. Ähnlich wie Graphit lassen sich Fullerene elektrochemisch bzw. chemisch unter Erhalt der C_n-Gerüststrukturen zu *Metallfulleriden* M_mC_n reduzieren (z. B. mit Alkali-, Erdalkalimetallen); weniger leicht erfolgt eine *Oxidation* zu *Fullerensalzen* C_nX_m:

$$C_n + m\ominus \rightleftarrows C_n^{m-} \quad \text{bzw.} \quad C_n \rightleftarrows C_n^{m+} + m\ominus .$$

Demgemäß wirkt C_{60} als *schwaches Oxidationsmittel* (ε_0-Werte für $C_{60} + \ominus \rightleftarrows C_{60}^-$ sowie $C_{60}^- + \ominus \rightleftarrows C_{60}^{2-}$: -0.61 bzw. -1.00 V in CH_2Cl_2 als Solvens; Elektronenaffinität: ca. -2.7 eV), aber nur als *extrem schwaches Reduktionsmittel* ($\varepsilon_0 > +1.50$ V für $C_{60} \rightleftarrows C_{60}^+ + \ominus$; Ionisierungsenthalpie ca. 7.6 eV). In Massenspektrometern erzeugte Ionen C_{60}^+ und C_{70}^+ vermögen Helium aus He-Molekularstrahlen im Käfiginneren aufzunehmen. Die gebildeten endohedralen Fulleren-Komplexe $He@C_n^+$ können sich zu $He@C_n$ entladen.

Im Falle der Reduktion von C_{60} oder C_{70} kann *m* alle Werte von 1 bis maximal 6 annehmen (vollständige Besetzung des untersten elektronenleeren, dreifach-entarteten Zustands mit Elektronen; vgl. Fig. 195, S. 874). So erhält man *weinrote* **Alkalimetallbuckminsterfulleride** $(M^+)_mC_{60}^{m-}$ bei der Einwirkung von dampfförmigem Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium auf C_{60}-Filme oder beim Zusammenschmelzen von C_{60} mit den betreffenden Alkalimetallen M bei ca. 400 °C: $C_{60} + mM \rightarrow (M^+)_mC_{60}^{m-}$. Hierbei werden die gebildeten Alkalimetallkationen zunächst (bis $m = 3$) in tetraedrische Lücken des kubisch-dicht gepackten Fullerids-60 eingelagert (vgl. Fig. 199c, die eine mit C_{60}-Kugeln dichtest-gepackte Schicht der Fulleride $M_3^IC_{60}$ wiedergibt; *exohedrales* $M^+C_{60}^-$ ist von *endohedralem* $M^+@C_{60}$ (S. 876) zu unterscheiden). Die weitere Aufnahme von Alkalimetall führt dann zu einer Wandlung der C_{60}-Packung. So besetzen etwa in $M_6^IC_{60}$ die Alkalimetallkationen verzerrt-tetraedrische Lücken einer kubisch-innenzentrierten Fullerid-Packung. In anderen Fulleriden C_n^{m-} liegen etwa wie in Na_2RbC_{60} bzw. in RbC_{60} bzw. in $[Ba(NH_3)_9]\,C_{70}\cdot 7\,NH_3$ oder in Na_4C_{60} Kettenpolymere des Typs —(C_{60}^{3-})—(C_{60}^{3-})— bzw. =(C_{60}^-)=(C_{60}^-)= bzw. —(C_{70}^{2-})—(C_{70}^{2-})— oder Schichtpolymere des Typs $\gtrless$C(C_{60}^{4-})—(C_{60}^{4-})C$\lessgtr$ vor.

„Dotiert" man C_{60} (elektrischer Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1.5 eV; vgl. S. 874, 1421) mit wachsenden Mengen Alkalimetall, so steigt die elektrische Leitfähigkeit zunächst bis zur Zusammensetzung M_3C_{60} an (metallischer Leiter; maximale Leitfähigkeit; 10/20/500/100/4 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ für M = Li/Na/K/Rb/Cs; zum Vergleich Cu: 595900 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Bei weiterer Dotierung nimmt die elektrische Leitfähigkeit wieder ab, um bei voller Dotierung (Zusammensetzung: M_6C_{60}) wieder sehr gering zu sein (Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1 eV). Die Fulleride M_3C_{60} stellen hierbei die ersten *aus kleinen molekularen Einheiten bestehenden Metalle* dar, deren elektrische Eigenschaften in allen Raumrichtungen gleich sind. Der Grund für den Gang der elektrischen Leitfähigkeit liegt in der Besetzung des untersten elektronenleeren, dreifach-entarteten Molekülzustands („Leitfähigkeitsband", vgl. S. 1421) mit der *Hälfte* der möglichen Elektronen (maximale elektrische Leitfähigkeit) und mit *maximaler* Elektronenzahl (keine metallische Leitfähigkeit). Ersichtlicherweise hängt die metallische Leitfähigkeit außer vom Metallgehalt zudem vom Metallionenradius ab: Cäsium vermindert aufgrund seiner Größe die Packungsdichte der C_{60}-Käfige so stark, dass ihre gegenseitige, für wirkungsvolle Leitfähigkeit wesentliche elektronische Wechselwirkung deutlich geringer ist (aus gleichem Grunde weist auch $Ph_4P^+C_{60}^-$, gewinnbar aus elektrochemisch reduzierten Ph_4PCl/C_{60}-Lösungen, verschwindende Leitfähigkeit auf). Eine auffallende Eigenschaft der Alkalimetallbuckminsterfulleride M_3C_{60} ist ihr supraleitender Zustand (S. 1425), der sich beim Abkühlen der Proben zudem bei vergleichsweise hohen Temperaturen ausbildet, nämlich im Falle von K_3C_{60} unterhalb 19.3 K, von Rb_3C_{60} unterhalb 28 K, von $RbCsC_{60}$ unterhalb 33 K und von $Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$ unterhalb 48 K (zum Vergleich Alkalimetallgraphit KC_8 < 0.55 K). Somit wächst die Sprungtemperatur mit zunehmendem Radius der Kationen M^+ in M_3C_{60}, d. h. bei abnehmender Wechselwirkung der C_{60}^{3-}-Cluster untereinander; vgl. S. 1422). Die Buckminsterfulleride weisen unter den bisher bekannten molekularen Supraleitern die weitaus höchsten Sprungtemperaturen auf. Bei Fulleriden-70 wurde bisher noch keine Supraleitung beobachtet.

Verbindungen der Kohlenstoff-Nanoröhren

Wie Graphit und Fullerene reagieren Kohlenstoff-Nanoröhren mit vielen Reaktanden unter Erhalt ihrer Strukturen zu *kovalent* gebauten Verbindungen (die Bildung *elektrovalenter* Verbindungen der Nanoröhren ist bisher weniger eingehend untersucht worden). Da die typischen Durchmesser der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT) größer sind als die der Fullerene, ist ihre *Reaktivität sogar geringer* als die letzterer. Probleme für das Studium des Reaktionsverhaltens bereiten des weiteren die *schlechte Lösbarkeit* oder *Dispergierbarkeit* der Kohlenstoff-Nanoröhren sowie deren *Bündelform* (s. oben). Durch **exohedrale Aggregatbildung** mit Tensiden wie Natriumdodecylsulfat können die SWNTs jedoch unter „Entbündelung" in die wässerige Phase gebracht werden. Lösungsvermittelnd wirken auch viele Stoffe,

die aromatische Gruppen enthalten. So bilden sich stabile SWNT-*Anilinlösungen,* aus denen die Röhren selbst nach Zusatz organischer Solvenzien wie Aceton, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran nicht ausfallen. Auch viele *Linearpolymere* führen, indem sie sich um die SWNTs herumwickeln, zu einem Aufbrechen der Röhrenbündel und – je nach Art der Seitenketten der Polymeren – zu mehr oder weniger großer Löslichkeit der SWNTs in Wasser bzw. organischen Medien.

Die **kovalente Seitenwandfunktionalisierung** der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren erfolgt durch die gleichen Reaktanden wie die der Fullerene (s. oben). So lassen sich die SWNTs zwischen 150–600 °C *fluorieren*, wobei mit dem Fluorierungsgrad die elektrische Leitfähigkeit der Röhren sinkt (bei 250 °C fluorierte Röhren sind Isolatoren). Durch Behandlung mit Hydrazin bei Raumtemperatur lassen sich die alkohollöslichen „*Nanoröhrenfluoride*“ wieder defluorieren; auch kann Fluor durch Behandlung letzterer mit LiR oder RMgBr in (chloroformunlösliche) „*organylsubstituierte Nanoröhren*“ umgewandelt werden. Die Reaktion mit starken *sauerstoffübertragenden Oxidationsmitteln* (z. B. HNO_3), wie man sie zur Reinigung der SWNTs benutzt (s. dort), führt zur Absättigung der SWNT-Enden sowie „eingebrannter“ Löcher in den SWNT-Seiten mit Carboxylgruppen. Die so erhältlichen „*Nanoröhrensäuren*“ bilden im alkalischen Milieu ($—COOH + OH^- \leftrightarrows —COO^- + H_2O$) kolloide Dispersionen. Unter sehr drastischen Bedingungen der Oxidation werden die langen SWNTs in kürzere, durch COOH-Endgruppen abgesättigte, 100 bis 300 nm lange Röhren gespalten (300 nm lange, 1.4 nm dicke Röhren bestehen noch aus ca. 50000 C-Atomen bzw. 25000 C_6-Ringen). Die Seitenwände der SWNTs lassen sich des weiteren durch Addition von *Organylradikalen* oder Cycloaddition von *Carbenen* bzw. *organischen Aziden* (vgl. Fullerene) funktionalisieren. Die unter Freisetzung von N_2 erfolgende Umsetzung von Azidokohlensäureestern $ROC(O)N_3$ ($\rightarrow$Nitrene $ROC(O)N + N_2$) führt etwa zu „*nitrensubstituierten Nanoröhren*“, die in Me_2SO unter Bildung schwarzer Tinten löslich sind.

Der vergleichsweise große Hohlraum der SWNTs erlaubt die Einlagerung von *Metallen* (z. B. Cs, Au, Pt) bzw. von *Salzen* (z. B. Nitrate) unter Bildung von **endohedralen Aggregaten**. So lassen sich etwa in den Kapillaren der SWNTs Gold- oder Platindrähte erzeugen; auch können eingelagerte Nitrate $M(NO_3)_n$ nach thermischer Zersetzung zu Oxiden $M_{2n}O_n$ an Ort und Stelle zum Metall reduziert werden. Besonderes Interesse haben SWNTs mit eingelagerten *Fullerenen* oder endohedralen *Metallfullerenen* (z. B. $Sm@C_{82}$) wegen ihrer guten elektrischen und magnetischen Eigenschaften gefunden. Beim Tempern der als „Schoten“ („pea pods“) bezeichneten Verbindungen entstehen neue konzentrische endohedrale Röhren mit einem Durchmesser von 0.7 nm. Die Einlagerung von *Wasserstoff* in SWNTs zu dessen Speicherung ist offensichtlich *nicht möglich*.

1.1.4 Kohlenstoff-Ionen. Carbide

Überblick

Kationischer Kohlenstoff liegt etwa den *Graphitsalzen* $C_{24}HSO_4 \cdot 2.4\,H_2SO_4$ in Form von $[C_{24}^+]_x$-Ionen zugrunde (vgl. S. 880). Auch werden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers Fullerene C_n durch Teilchenbeschuss leicht in Mono- und Dikationen C_n^+ und C_n^{2+} übergeführt. Insgesamt ist die Tendenz zur Bildung kationischen Kohlenstoffs viel kleiner als die zur Bildung **anionischen Kohlenstoffs**. Letzterer liegt in Verbindungen des Kohlenstoffs mit den elektropositiven Metallen der I., II. und III. Hauptgruppe sowie mit einigen Lanthanoiden und Actinoiden vor.

Carbide[11]

Unter Carbiden versteht man Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und mit Nichtmetallen *geringerer* Elektronegativität, Verbindungen also, bei denen der Kohlenstoff den *elektronegativen* Partner darstellt. Entsprechend den drei chemischen Bindungsarten unterscheidet man dabei drei Arten von Carbiden M_xC_y: *salzartige*, *kovalente*, *metallartige Carbide*. Sie sind allgemein bei hohen Temperaturen (2000 °C) aus Element bzw. Elementverbindung (insbesondere Oxide) und Graphitkohlenstoff sowie Kohlenstoffverbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffe) *darstellbar* (die Gewinung aus Alkalimetallen und Acetylen bzw. Fullerenen erfolgt bei niedriger Temperatur).

Die *hydrolyselabilen* **salzartigen Carbide** enthalten den Kohlenstoff u. a. in Form von C^{4-} („*Methanide*“), C_2^{2-} („*Acetylide*“) oder C_3^{4-} („*Allenide*“). Weitere Kohlenstoffanionen leiten sich vom Graphit sowie von den Fullerenen ab (z. B. $[C_6^-]_x$, $[C_8^-]_x$, C_{60}^{m-} mit $m = 1$ bis 6, C_{70}^{m-}; vgl. S. 880, 883).

Die *Methanide* (Al_4C_3 und Be_2C) ergeben bei der Hydrolyse *Methan*:

[11] **Literatur.** E. K. Storms: „*Die hochschmelzenden Carbide*“, Academic Press, New York 1967; W. A. Frad: „*Metal Carbides*“, Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 153–247; H. A. Johansen: „*Recent Developments in the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*“, Survey Progr. Chem. **8** (1977) 57–82; U. Ruschewitz: „*Binary and ternary carbides of alkali and alkaline-earth metals*“, Coord. Chem. Rev. **244** (2003) 115–136.

$$M_4C + 4H^+ \rightarrow 4M^+ + CH_4$$

(M = Äquivalent eines Metalls) und enthalten im Gitter isolierte Methanid-Ionen $[:\ddot{C}:]^{4-}$. Die *Acetylide* besitzen je nach der Wertigkeit des Metalls die Zusammensetzung **„$M^{I}C$“** = $M^{I}_2C_2$ (M^{I} z. B. = Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au), **„$M^{II}C_2$“** (M^{II} z. B. = Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg, Eu, Yb) und **„$M^{III}C_3$“** ≙ $M^{III}_2(C_2)_3$ (M^{III} z. B. = Al, La, Ce, Pr, Tb). Sie ergeben bei der Hydrolyse *Acetylen*:

$$M_2C_2 + 2H^+ \rightarrow 2M^+ + C_2H_2$$

(M = Metalläquivalent) und enthalten im Gitter isolierte Acetylid-Ionen $[:C{\equiv}C:]^{2-}$. (CC-Abstände 1.19–1.24 Å entsprechen damit erwartungsgemäß einer Dreifachbindung (ber. 1.20 Å). Ihre Gewinnung kann etwa durch Umsetzung von Acetylen C_2H_2 mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak oder mit Erdalkalimetallen bei 500 °C erfolgen (bezüglich des technisch als Acetylenquelle bedeutsamen Calciumcarbids CaC_2 vgl. S. 1247). Die *Allenide* (z. B. Li_4C_3 und Mg_2C_3) enthalten im Gitter isolierte Allenid-Ionen $[\ddot{C}{=}C{=}\ddot{C}]^{4-}$ (CC-Abstände um 1.26 Å) und hydrolysieren zu *Propin* C_3H_4 (M = Metalläquivalent):

$$M_4C_3 + 4H^+ \rightarrow 4M^+ + C_3H_4.$$

Es gibt eine Reihe von Lanthanoid- und Actinoid-Carbiden der Zusammensetzung MC_2 (gewinnbar aus M_2O_3 und C im elektr. Ofen), bei denen das Metallatom nicht wie in den oben erwähnten Fällen *zwei-*, sondern *dreiwertig* ist (z. B. M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Yb, Lu) und die keine Isolatoren, sondern metallische Leiter darstellen. Bei diesen beträgt der CC-Abstand 1.28–1.30 Å, entsprechend einem Zwischenzustand zwischen dreifacher (1.20 Å) und zweifacher Bindung (1.34 Å). Man muss hier annehmen, dass die Metallatome M teilweise ein drittes Elektron an das CO-isoelektronische Anion C_2^{2-} abgeben, sodass ein NO-isoelektronisches Anion C_2^{3-} entsteht, aber teilweise auch Elektronen einem Leitungsband zuführen. Demgemäß führt die Hydrolyse zu einem komplexen Kohlenwasserstoffgemisch (H_2, C_2H_2, C_2H_4, $C_2H_6 \ldots C_6H_{10}$). Analoges gilt für $M^{III}_2C_3 = M^{III}_4(C_2)_3$ mit *dreiwertigen* Metallen (z. B. M = La, Ce, Pr, Tb, U).

Zu den hydrolysestabilen **kovalenten Carbiden**, die von Elementen etwa gleicher Elektronegativität wie Kohlenstoff gebildet werden, gehören hochmolekulare, harte *hydrolysestabile* Spezies wie das *Siliciumcarbid* SiC (S. 984) und die *Borcarbide* $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ sowie $B_{24}C$ (S. 1046), aber auch niedermolekulare, flüchtige Spezies wie *Schwefel-* oder *Selencarbid* CS_2 oder CSe_2 (S. 900, 903).

Bei den von den Übergangsmetallen gebildeten **metallartigen Carbiden** („*interstitielle*“ oder „*Einlagerungscarbide*“) sind die Kohlenstoffatome in die oktaedrischen Lücken der dichtesten Kugelpackung der Metallatome eingelagert (auf *n* Metallatome eines dichtest gepackten Metalls entfallen *n* oktaedrische Lücken). Voraussetzung ist dabei, dass die Radien der Metalltome und damit die Lücken groß genug sind, um die Kohlenstoffatome aufnehmen zu können. Das ist der Fall *bei Metallradien von 1.35 Å und mehr* (also etwa bei den Metallen der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems; vgl. Anh. IV). Sind *alle* oktaedrischen Lücken mit C-Atomen gefüllt, so resultiert – unabhängig von der Wertigkeit des Metalles M – die Zusammensetzung **MC** (M z. B. = Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W; Th, U, Pu; in der Regel kubisch-dichtest, aber auch hexagonal-dichtest (z. B. M = Mo, W) gepackt); bei Ausfüllung nur der *Hälfte* der Lücken ergibt sich die Formel M_2C (M z. B. = V, Nb, Ta; Mo, W; hexagonal-dichtest gepackt). Bei den metallischen *Boriden*, *Siliciden* und *Nitriden* treten an die Stelle des Kohlenstoffs Bor-, Silicium- bzw. Stickstoffatome in das Metall ein, sodass sich naturgemäß – unabhängig von den Wertigkeiten – die gleichen Formeln ergeben wie bei den Carbiden: z. B. TiB, TiC, TiSi, TiN bzw. VB, VC, VSi, VN bzw. CrB, CrC, CrSi, CrN bzw. Mo_2C, Mo_2N. Vgl. hierzu auch metallartige Hydride (S. 282). Alle Carbide dieser Art zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte (3000–4000 °C), große Härte (zwischen der Härte von Topas und Diamant), *Hydrolysestabilität*, metallischen Glanz und metallische Leitfähigkeit aus. Der Einbau von Kohlenstoff in das Metall erhöht somit dessen Schmelzpunkt und Härte (Verwendung z. B. für Schneidewerkzeuge). Bei *Metallen mit einem Radius < 1.35 Å* (z. B. den Anfangsgliedern der VI., VII. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems; vgl. Anh. IV) wird die Metallstruktur beim Eintritt des Kohlenstoffs verzerrt, und die Koordinationszahl der C-Atome gegebenenfalls erhöht. Die nächsten Metallatome in Carbiden M_3C, M_3C_2 usw. (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni; z. B. Cr_7C_3, Mn_3C, Mn_5C_2, Fe_3C) umgeben hierbei den Kohlenstoff in der Regel trigonal-prismatisch (vgl. die analog gebauten Boride, Silicide, Germanide, Phosphide, Arsenide, Sulfide, Selenide).

Eine neue Gruppe von Carbiden sind die – formal aus den Fullerenen durch Ersatz einiger Kohlenstoff- gegen Metallatome hervorgehenden – **Metallocarbohedrane**. So bilden sich z. B. bei der Laserverdampfung von Ti in Anwesenheit von CH_4, C_2H_4, C_2H_2 oder C_6H_6 (He-Atmosphäre) Ti_8C_{12}-Moleküle, die anders als C_{20} (S. 873) thermostabil sind (T_h-Symmetrie, Ti an den Ecken eines Würfels innerhalb des vorliegenden verzerrten Pentagondodekaeders). Ti_8C_{12} bildet Addukte $Ti_8C_{12} \times 8D$ mit Ti-gebundenen Donoren D wie NH_3, H_2O, MeOH. Man kennt darüber hinaus M_8C_{12} mit M = V, Zr, Hf sowie eine Reihe von Verbindungen Zr_mC_n.

1.1.5 Kohlenstoff in Verbindungen[12]

Der Kohlenstoff nimmt im Periodensystem der Elemente als *Mittelglied* der 1. Achterperiode einen *bevorzugten* Platz ein:

Li Be B **C** N O F

Während nach *links* hin (B, Be, Li) die Affinität zum *Sauerstoff*, nach *rechts* hin (N, O, F) die Affinität zum *Wasserstoff* wächst (B_2O_3 wesentlich beständiger als N_2O_3; NH_3 wesentlich beständiger als BH_3), besitzt der Kohlenstoff gleich große Affinität zu *elektropositiven* und *elektronegativen* Elementen, wie die Stabilität der beiden Endglieder CO_2 und CH_4 und zahlreicher H- und O-haltiger Zwischenglieder mit **Oxidationsstufen** von **−4** bis **+4** des Kohlenstoffs zeigt:

$\overset{+4}{C}O_2$	$H\overset{+2}{C}OOH$	$H\overset{\pm 0}{C}HO$	$\overset{-2}{C}H_3OH$	$\overset{-4}{C}H_4$
Kohlendioxid	Ameisensäure	Formaldehyd	Methanol	Methan

Koordinationszahlen. In Verbindungen mit *elektronegativeren bis nicht allzu elektropositiven* Bindungspartnern betätigt Kohlenstoff die Koordinationszahlen *eins* (z. B. **C**≡O, **C**≡NR), *zwei* (linear in O=**C**=O, S=**C**=S, H—**C**≡**C**—H, $(CO)_3Ni$—**C**≡O; gewinkelt in R_3P=C=C=PR_3, CX_2), *drei* (planar in $COCl_2$, HCO_2H, Ph_3C^+, CH_3; pyramidal in Ph_3C^-) und *vier* (tetraedrisch in CH_4, CCl_4; bzgl. planarem vierbindigem C s. unten). Bei *elektropositiveren* Partnern tritt Kohlenstoff auch mit den Koordinationszahlen *fünf* ($Me_2Al(\mu\text{–}CH_3)_2AlMe_2$, $C_2B_4H_6$, $Os_5C(CO)_{13}HL_2$), *sechs* ($C_2B_{10}H_{12}$, $(LAu)_6C^{2+}$), *sieben* ($[Li_4(\mu_4\text{–}CH_3)_4]_x$, S. 1155) und *acht* auf ($Co_8C(CO)_{18}^{2-}$, Be_2C).

Bindungen. An nicht allzu elektropositive Bindungspartner ist der Kohlenstoff *kovalent* gebunden, wobei er die *Bindungsordnungen* 1, 2 und 3 betätigt (z. B. >C—F, >C=O, —C≡N). Seine *Bindigkeit* beträgt nur unter extremen Bedingungen *eins* (z. B. CH, CX bei hohen Temperaturen). *Zweibindig* tritt er in „*Carbenen*“ CX_2 (gewinkelt) in Form reaktiver Zwischenstufen (X z. B. H, Hal) oder isolierbarer Spezies (X z. B. NR_2) auf[12]. Auch kennt man *pyramidale* kurz- und *planare* langlebige „*Organylradikale*“ CX_3 (X z. B. H in erstem, Ph in letztem Falle) mit *dreibindigem* Kohlenstoff (bzgl. der Bindungsverhältnisse in CH_2 und CH_3 vgl. S. 931). In der Regel ist Kohlenstoff in seinen kovalenten Verbindungen *vierbindig* und sp^3-, sp^2- bzw. sp-*hybridisiert*:

	>**C**<	>**C**=	—**C**≡	=**C**=
Hybrid/Elektronegativität	sp^3/2.20	sp^2/2.75	sp/3.30	sp
Struktur/Bindungswinkel	*tetraedrisch*/109.5°	*planar*/120°	*linear*/180°	*linear*/180°
CH-Dissoziationsenergie [kJ/mol]	C_2H_6: 410	C_2H_4: 452	C_2H_2: 523	–

Da s-Elektronen stärker vom Atomkern angezogen werden als p-Elektronen, wächst die Elektronegativität des Kohlenstoffs hinsichtlich Partnern, wenn an deren Bindung anstelle von sp^3-Hybriden sp^2- oder gar sp-Hybride beteiligt sind. Demgemäß steigt etwa die Acidität in Richtung C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2. Auch erhöht sich die CH-Dissoziationsenergie (bzw. Bindungsenergie) als Folge der wachsenden Elektronegativitätsdifferenz $\Delta EN = EN_C - EN_H$ (vgl. S. 141) in gleicher Richtung. Die *tetraedische Koordi-*

[12] **Literatur.** Vierbindiger tetraedrischer Kohlenstoff. E. W. Meijer: „*Jacobus Henricus van't Hoff und sein Einfluss auf die Stereochemie in den Niederlanden in den letzten hundert Jahren*“, Angew. Chem. **113** (2001) 3899–3905; Int Ed. **40** (2001) 3783. – Vierbindiger planarer Kohlenstoff. K. Sorger, P. v. R. Schleyer: *Planar and inherently non-tetrahedral tetracoordinate carbon: a status report*“, J. Mol. Struct. (Theochem) **338** (1995) 317–346; G. Erker: „Using bent metallocenes for stabilizing unusual coordination geometries at carbon“, Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 307–314; W. Siebert, A. Gunale: „*Compounds containing a planar-tetracoordinated carbon atom as analogues of planar methane*“, Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 367–414; R. Choukroun, P. Cassoux: „*Planar Tetracoordination of Carbon in Groups* 4 *and* 5 *Organometallic Chemistry*“, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 492–502; D. Röttger, G. Erker: „*Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff*“, Angew. Chem. **109** (1997) 840–856; Int. Ed. **36** (1997) 812. – Zweibindiger Kohlenstoff (Carbene). A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk: „Auf der Suche nach stabilen Carbenen“, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 6–14; M. Regitz: „*Nucleophile Carbene: eine unglaubliche Renaissance*“, Angew. Chem. **108** (1996) 791–794; Int Ed. **35** (1996) 725; W. A. Herrmann, Ch. Köcher: „*N-Heterocyclische Carbene*“, Angew. Chem. **109** (1997) 2257–2282; Int. Ed. **36** (1997) 2162; A. J. Arduengo, III: „*A New Looking for Stable Carbens; the Difficulty in Starting*“ Acc. Chem. Res. **32** (1999) 913–921; D. Bourisson, O. Guerret, F. B. Gabbai, G. Betrand: „*Stable Carbenes*“, Chem. Rev. **100** (2000) 39–91; C. J. Carmalt, A. H. Cowley: „*The Reactions of stable Nucleophilic Carbenes with Main Group Compounds*“, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 1–32; W. Kirmse: „*Carbene Chemistry*“, Acad. Press, New York 1971; „*Carbene, Carbenoide und Carben-Analoge*“, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

nation des Kohlenstoffs in Verbindung CX_4 wurde 1874 erstmals von van't Hoff postuliert, wogegen LeBel im gleichen Jahr die Koordination von C in CX_4 als quadratisch-pyramidal mit C an der Pyramidenspitze beschrieb, die – wie heute bekannt ist – nicht vorliegt (Verbindungen CX_2Y_2 sollten nach LeBel 2 Isomere liefern, die sich nicht auffinden ließen; vgl. hierzu aber Propellan, S. 888). Es ist demgegenüber gelungen, Verbindungen mit *planarer Koordination* eines C-Atoms zu realisieren[12], u. a. dann, wenn zwei seiner Reste (donorhaltige) Metallatome darstellen, die mit den C-Atom über einer Dreizentrenbindung verknüpft sind (vgl. hierzu auch S. 360).

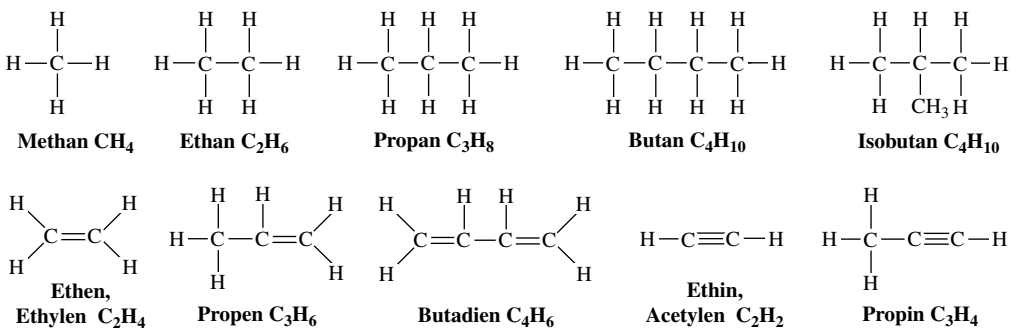
Hinsichtlich elektropositiveren Bindungspartnern (Metallen) vermag der Kohlenstoff auch *höher als vierbindig* aufzutreten, indem er wie im Falle von $Al_2(CH_3)_6$, $[Be(CH_3)_2]_x$, $[Li_4(CH_3)_4]_x$ (s. dort) Mehrzentren-Zweielektronenbindungen zu den Metallatomen hin ausbildet. Eine entsprechende Erhöhung seiner Bindigkeit gegenüber elektronegativeren Partnern, die bei den schwereren Gruppenhomologen möglich ist, wird bei Kohlenstoff nicht beobachtet (vgl. hierzu chemische Unterschiede zwischen C und Si; S. 928).

Die Tendenz zur Ausbildung von *Elementclustern* (Ketten, Ringe, Käfige) ist für Kohlenstoff größer als für alle anderen Elemente (vgl. hierzu S. 928 und die Unterkapitel über Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogen- und Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs, weiter unten).

1.2 Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs[13]

Überblick. Kohlenstoff bildet zahlreiche ketten- und ringförmige („*acyclische*" und „*cyclische*") Wasserstoffverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, \ldots$) mit **vierbindigem Kohlenstoff**. Sie sind Gegenstand organischer Lehrbücher und sollen an dieser Stelle nur insoweit behandelt werden, als sie für das Verständnis einiger Unterkapitel des Lehrbuchs (z. B. Metallorganische Verbindungen) von Bedeutung sind.

Die acyclischen Kohlenwasserstoffe (**„Aliphaten"**[14]), die gerad- oder verzweigtkettig sein können, teit man ein in „*gesättigte*" Kohlenwasserstoffe (**„Alkane"**, „*Paraffine*"; $m = 2$; n bis über 1 Million z. B. in $(—CH_2—CH_2—)_x$), in welchen die Kohlenstoffatome nur durch *einfache* Bindungen miteinander verknüpft und alle anderen Valenzen mit Wasserstoff abgesättigt sind, sowie in wasserstoffärmere „*ungesättigte*" Kohlenwasserstoffe ($m = 0, 2, -4, -6, \ldots$), in denen eine oder mehrere Doppelbindungen (**„Alkene"**, „*Olefine*") oder Dreifachbindungen (**„Alkine"**, „*Acetylene*") vorkommen z. B.:



[13] **Physiologisches.** *Benzol* – eingeatmet oder über die Haut aufgenommen – ist ein starkes Gift (20000 ppm wirken nach 5–10 Minuten tödlich), das bei kurzer Einwirkung zu Schwindel, Erbrechen, Bewusstlosigkeit und bei langer Einwirkung zu Schädigungen des Knochenmarks, der Leber, der Nieren, des Bluts (Leukämie) führen kann und auch carcinogen wirkt. Die Toxizität der Methylbenzole (z. B. *Toluol, Mesitylen*) ist – verglichen mit Benzol – gering (z. B. MAK-Wert von Toluol 380 mg/m^3 ≙ 100 ppm). Die Einwirkung von Dämpfen der übrigen Kohlenwasserstoffe (z. B. *Propan, Butan, Pentan, Hexan, Octan, Cyclopentadien*) führt zu Schwindel, Kopfschmerzen, Reizung der Augen und der Luftröhre, Übelkeit, narkotischen Symptomen und schließlich zu Schädigung der Nerven, Leber, Nieren (MAK-Werte im Bereich 50–1000 ppm).

[14] Der **Name** „*aliphatische Verbindungen*" rührt daher, dass die Fette – aleiphar (griech.) = Fett – wichtige Beispiele dieser Verbindungsklasse sind. Der Name „*Adamantan*" geht auf adamas (griech.) = Diamant zurück. Die Kenntnisse der cyclischen Benzolderivate hat von aromatisch riechenden Naturstoffen ihren Ausgang genommen, weshalb man die zugehörigen Ringverbindungen allgemein als „*aromatische Verbindungen*" bezeichnet: aroma (lat.) = Wohlgeruch.

Die *Verbindungsformeln* lassen sich dadurch vereinfachen dass man die CC-Bindungen durch Striche symbolisiert, die C-Atome durch Punkte oder als Ecken zwischen den CC-Bindungen andeutet und die H-Atome sowie die CH-Bindungen weglässt (die Zahl der H-Atome entspricht hierbei 4 abzüglich der von einem C-Atom ausgehenden CC-Bindungen). Das Lehrbuch schließt sich diesem Brauch an. Obige Kohlenwasserstoffe mit CC-Bindungen lassen sich dann etwa wie folgt erfassen:



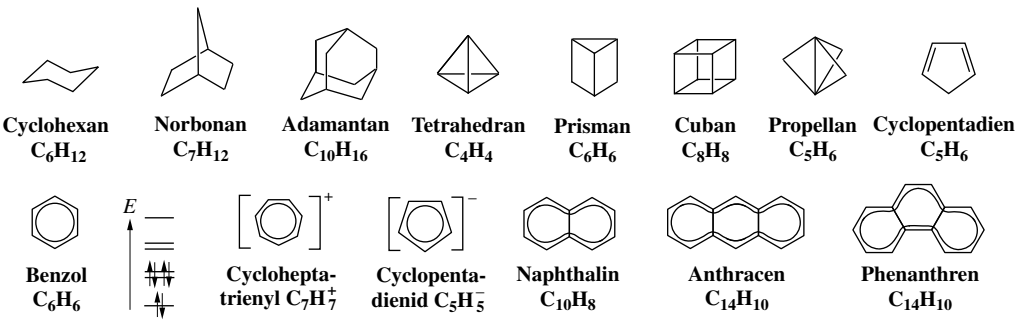
C_2H_6 C_3H_8 n–C_4H_{10} i–C_4H_{10} C_2H_4 C_3H_6 C_4H_6 C_2H_2 C_3H_4

Die CH-*Abstände* der Alkane, Alkene und Alkine betragen um 1.06 Å, die CC-Abstände für CC-Einfach-/Zweifach-/Dreifachbindungen ca. 1.55/1.34/1.20 Å. Bei „*Konjugation*“ von Mehrfachbindungen (S. 137) wie z. B. im Falle des Butadiens:

$$[CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\ominus}{C}H_2]$$

liegen die CC-Abstände in Zwischenbereichen. Bezüglich der Geometrie von sp^3-, sp^2- und sp-*hybridisierten* C-Atomen vgl. S. 886, bezüglich der π-*Bindungsverhältnisse* in planarem Ethylen und linearem Acetylen S. 369 und bezüglich der (gestaffelten) *Konformation* von Ethan S. 678.

Die cyclischen Kohlenwasserstoffe können ebenfalls *gesättigt* (**„Cycloalkane“**) oder *ungesättigt* sein (**„Cycloalkene“**, **„Aromaten“**[14]) und darüber hinaus gemäß nachfolgendem Formelschema aus einem oder mehreren anellierten C_n-Ringen bestehen:



Cyclohexan C_6H_{12} **Norbonan** C_7H_{12} **Adamantan** $C_{10}H_{16}$ **Tetrahedran** C_4H_4 **Prisman** C_6H_6 **Cuban** C_8H_8 **Propellan** C_5H_6 **Cyclopentadien** C_5H_6

Benzol C_6H_6 **Cycloheptatrienyl** $C_7H_7^+$ **Cyclopentadienid** $C_5H_5^-$ **Naphthalin** $C_{10}H_8$ **Anthracen** $C_{14}H_{10}$ **Phenanthren** $C_{14}H_{10}$

Unter den aufgeführten gesättigten Verbindungen stellt das C-Gerüst des tricyclischen *Adamantans* $C_{10}H_{16}$ einen kleinen Ausschnitt aus dem Diamantgerüst dar[14] (es liegt vielen anorganischen Verbindungen wie etwa dem Phosphoroxid P_4O_6 oder dem Urotropin $N_4(CH_2)_6$ zugrunde). Das *Tetrahedran* C_4H_4 ist das erste Glied einer Reihe von mehrcyclischen Kohlenwasserstoffen der Summenformel C_nH_n wie *Prisman* C_6H_6, *Cuban* C_8H_8, (vgl. Formelschema sowie *Fulleren*-20-*hydrid* $C_{20}H_{20}$ (S. 873)). Es ist wie B_4H_4, Si_4H_4, Ge_4H_4, N_4 instabil (vgl. aber metastabiles P_4), lässt sich aber als Derivat $t\mathrm{Bu}_4C_4$ isolieren (man kennt auch $t\mathrm{Bu}_4B_4$, $R^*_4Si_4$ und $R^*_4Ge_4$ mit $R^* = Sit\mathrm{Bu}_3$). Erwähnenswert ist des weiteren isolierbares [1,1,1]Propellan C_5H_6 wegen seiner zwei ungewöhnlich-koordinierten Kohlenstoffatome. Es stellt ein Isomeres des lange bekannten ungesättigten Monocyclus „*Cyclopentadien*“ C_5H_6 dar (vgl. Formelschema).

Der Prototyp der *Aromaten*, die charakteristischerweise $(4n + 2)$ π-Elektronen aufweisen, ist das auf S. 137 bereits besprochene, formelmäßig durch einen Sechsring mit innerem Kreis symbolisierbare *Benzol* („*Benzen*“) C_6H_6 ($n = 1$, d. h. $4n + 2 = 6\pi$-Elektronen; von den 6π-MOs sind die drei bindenden elektronenbesetzt, die 3 antibindenden elektronenleer, wobei der HOMO/LUMO-Energieabstand nur 2 eV beträgt; vgl. Formelschema). Außer Benzol sind entsprechend der $(4n + 2)$-Regel u. a. auch das *Cyclopentadienid-Anion* C_5H_5 ($n = 1$; Deprotonierungsprodukt von Cyclopentadien), das *Naphthalin* („*Naphthalen*“) $C_{10}H_8$ ($n = 2$) und das *Anthracen* sowie isomeres *Phenanthren* $C_{14}H_{10}$ ($n = 3$) aromatisch (vgl. Formelschema). Anders als gewelltes *Cyclohexan* C_6H_{12} (bzgl. der Konformation vgl. S. 414) ist Benzol (D_{6h}-Symmetrie) *planar* gebaut (Entsprechendes gilt für andere Aromaten).

Anders als das stabile, isolierbare Methan CH_4 (Elektronenoktett) und seine Derivate mit vierbindigem Kohlenstoff sind das *Methylen* CH_2 (Elektronensextett) und seine Derivate (**„Carbene“**) wie auch *Methyl* CH_3 (Elektronenseptett) und seine Derivate (**„Organylradikale“**) sowie CH (Elektronenquintett) und seine Derivate (**„Carbine“**) mit **zwei-, drei-** bzw. **einbindigem Kohlenstoff** meist nur als kurzlebige Spezies nachweisbar (bzgl. der Bindungssituation vgl. SiH_2, SiH_3 und SiH, S. 930).

Von den Kohlenwasserstoffen leiten sich zahlreich **Derivate** ab, die aus ersteren durch Ersatz von Wasserstoffatomen gegen *anorganische Substituenten* hervorgehen. Als Beispiele für „*Nichtmetallorganische Verbindungen*" seien etwa die Methanderivate CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, H_2CO, CO_2, HCN, ClCN genannt. Wichtige *einwertige organische Kohlenwasserstoffreste* in *Halbmetallorganischen bzw. Metallorganischen Verbindungen* leiten sich von den in Tab. 90 wiedergegebenen Grundkörpern ab, z. B. (i = iso; t = tertiär):

CH_3	CH_2CH_3	$CH_2CH_2CH_3$	$CH(CH_3)_2$	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$C(CH_3)_3$
Methyl (Me)	Ethyl (Et)	Propyl (Pr)	*i*-Propyl (*i*Pr)	Butyl (Bu)	*t*-Butyl (*t*Bu)
$CH{=}CH_2$	$CH_2{-}CH{=}CH_2$	C_5H_5	C_6H_5	$C_6H_4CH_3$	2,4,6-$C_6H_2(CH_3)_3$
Vinyl (Vi)	Allyl	Cyclopentadienyl (Cp)	Phenyl (Ph)	Tolyl (Tol)	Mesityl (Mes)

Darstellung. Die *technische Gewinnung* von Kohlenwasserstoffen erfolgt teils aus natürlichen Vorkommen (Kohle, Erdöl, Erdgas), teils durch Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Auf anorganischem Wege lassen sich einige wenige dieser Kohlenwasserstoffe durch hydrolytische Zersetzung ihrer „Salze", der Carbide, darstellen, z. B.:

$$Al_4C_3 \xrightarrow{+12H^+} 3CH_4 + 4Al^{3+}; \quad CaC_2 \xrightarrow{+2H^+} C_2H_2 + Ca^{2+}; \quad Mg_2C_3 \xrightarrow{+4H^+} C_3H_4 + Mg^{2+}.$$

Physikalische Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe stellen meist *farblose*, süßlich bis aromatisch riechende, mehr oder weniger giftige, in Wasser schlecht und organischen Medien gut lösliche Verbindungen dar (bezüglich *farbiger* Alkene vgl. S. 175). Sie sind mit wenigen C-Atomen je Molekül (z. B. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_2H_4, C_2H_2) gasförmig („*niedere Kohlenwasserstoffe*"), mit größerer Zahl von C-Atomen je Molekül („*höhere Kohlenwasserstoffe*") flüssig oder fest (vgl. Tab. 90) und weisen teils positive, teils negative Bildungsenthalpien ΔH_f auf (z. B. CH_4: -74.898; C_2H_6: -84.724; C_2H_4: $+52.318$; C_2H_2: $+226.90$; C_6H_6 (g): $+82.982$ kJ/mol).

Chemische Eigenschaften. Eine wichtige Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe ist ihre unter starker Wärmeentwicklung erfolgende **Verbrennung** zu Kohlendioxid und Wasser:

$$C_mH_n + (m + \tfrac{n}{4})O_2 \rightarrow mCO_2 + \tfrac{n}{2}H_2O + \text{Energie}.$$

Daher dienen *gasförmige Kohlenwasserstoffe* – als solche (Acetylen, Methan, Propan, Butan) oder im Gemisch mit anderen Gasen (in Form von Heizgas, Kokereigas) – sowie *flüssige Kohlenwasserstoffe* (Heizöl, Benzin, Petroleum) *technisch* in ausgedehntem Maße als Heiz- und Treibstoffe (O_2-haltige Kohlenwasserstoffdämpfe sind bei höheren Temperaturen explosiv). Ihre Synthese aus Wasserstoff und Kohle („*Kohlehydrierung*") bzw. Wasserstoff und Kohlenoxid („*Fischer-Tropsch-Verfahren*"; S. 899) wird in großtechnischem Maßstab durchgeführt.

Auch im Laboratorium bedient man sich von jeher der Heizwirkung der kohlenstoffhaltigen Brenngase im **„Bunsen-Brenner"** (Fig. 200). Bei diesem verbrennt ein *Luft-Brenngas-Gemisch*, in einer auf dem oberen Rande des Brennrohrs aufsitzenden *Flamme* mit *dunklem Innenkegel und bläulichem Außenkegel*. Das *Leuchten* bei *ungenügender Luftzufuhr* rührt von *angeregten Kohlenstoffteilchen*, die durch unvollständige Verbrennung ($C_mH_n + \frac{n}{2}O_2 \rightarrow mC + \frac{n}{2}H_2O$) oder thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ($C_mH_n \rightarrow mC + \frac{n}{2}H_2$) entstanden sind. Die Verbrennung erfolgt am Rande des Innenkegels, wo sich die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases (welche die Flamme von unten nach oben zu treiben sucht) und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung (welche die Flamme dem frischen Gas entgegen in das Brennerrohr hineinzuziehen trachtet) gerade die Waage halten. Die vom Heizgas am Brennerfuß beim Ausströmen aus der Düse seitlich angesaugte Luft („*Primärluft*") reicht nun nicht aus, um das ganze Heizgas zu verbrennen. Der unverbrannt gebliebene, hauptsächlich aus Kohlenoxid und Wasserstoff bestehende Rest, der sich mit *Kohlendioxid* und *Wasserdampf* im „*Wassergasgleichgewicht*" (S. 896) befindet ($CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$), bildet den **Außenkegel** der Flamme. Seine Verbrennung erfolgt am Rande des Außenkegels mit der von außen kommenden Luft („*Sekundärluft*"). Die *Temperatur* der Bunsen-Flamme ist naturgemäß an den beiden *Kegelrändern*, den eigentlichen Verbrennungszonen, am *höchsten* und beträgt maximal etwa 1550 °C. Wegen des Gehaltes an Kohlenoxid und Wasserstoff und des Fehlens von Sauerstoff wirkt der innere Teil des Außenkegels nahe dem heißen Außenrande des Innenkegels stark reduzierend („*Reduktionszone*"), während der äußere Rand des Außenkegels wegen des hier vorhandenen überschüssigen Luftsauerstoffs starke Oxidationswirkung zeigt („*Oxidationszone*").

Die Kohlenwasserstoffe wirken in der Regel nur als sehr schwache H^+*-liefernde Brönsted-Säuren bzw.* H^-*-liefernde Lewis-Basen*, z. B.

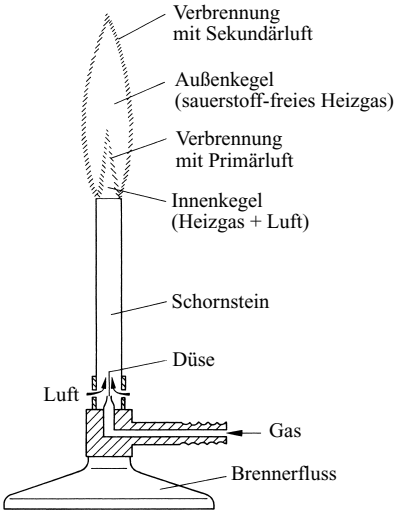


Fig. 200 Bunsen-Brenner.

Tab. 90 Kenndaten von Kohlenwasserstoffen (in Klammern Molekülsymmetrie).

Kohlenwasserstoff Name (Symm.)	Formel	**Smp.** [°C]	**Sdp.** [°C]	**Dichte** [g/cm³]	
Methan (T_d)	CH_4	−182.5	−161.5	0.424	(Sdp.)
Ethan (D_{3d})	C_2H_6	−183	− 88		
Propan (C_{2v})	C_3H_8	−187.7	− 42	0.5003	
Butan (C_{2h})	C_4H_{10}	−135	− 0.5	0.579	(Sdp.)
i-Butan (C_{3v})	C_4H_{10}	−159	− 11.7	0.551	(Sdp.)
Pentan	C_5H_{12}	−130	36	0.6262	(Sdp.)
Hexan	C_6H_{14}	− 95	68.7	0.66	(20°)
Heptan	C_7H_{16}	− 90.7	98.4	0.681	(20°)
Octan	C_8H_{18}	− 57	126	0.703	
Ethylen (D_{2h})	C_2H_4	−169	−104		
Propen (C_s)	C_3H_6	−185	− 47.7	0.5139	(20°)
Butadien (C_{2h})	C_4H_6	−109	− 4.5	0.65	(Sdp.)
Acetylen ($D_{\infty h}$)	C_2H_2	− 81	− 84	0.6181	(Sdp.)
Cyclopentan (C_s)	C_5H_{10}	− 94	49	0.746	(20°)
Cyclohexan (C_{2h})	C_6H_{12}	− 80	83	0.81	(20°)
Cyclopentadien (C_s)	C_5H_6	− 85	40	0.802	(20°)
Benzol (D_{6h})	C_6H_6	5.5	80.15	0.879	(20°)
Toluol (C_s)	$C_6H_5CH_3$	− 95	111	0.866	(20°)
Mesitylen (C_{3h})	$C_6H_3(CH_3)_3$	− 45	165	0.864	(20°)

$$CH_4 \rightleftarrows CH_3^- + H^+ \qquad \text{bzw.} \qquad CH_4 \rightleftarrows CH_3^+ + H^-.$$

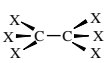
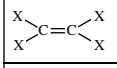
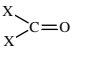
Hierbei wächst die **Brönsted-Acidität** (in Klammern pK_S-Werte) (i) mit abnehmendem negativierendem *induktivem Substituenten-Effekt* (Me_2CH_2 (44) < $MeCH_3$ (42) < CH_4 (40)), (ii) mit zunehmendem positivierendem *mesomerem Substituenten-Effekt* ($PhCH_3$ (35) < Ph_2CH_3 (33) < Ph_3CH (31)) sowie (iii) mit zunehmendem s-Charakter des vom Kohlenstoff für die CH-Bindung genutzten *Hybridorbitals* ($H_3C—CH_3$ (42) < $H_2C=CH_2$ (36) < $HC\equiv CH$ (25)). Ersichtlicherweise ist eine Deprotonierung selbst von vergleichsweise saurem Acetylen in Wasser praktisch unmöglich und muß demgemäß in inerten Lösungsmitteln mit starken Basen wie NaH oder LiMe erfolgen (die von allen Kohlenwasserstoffen erzeugbaren konjugierten Basen stellt man in der Regel durch Reaktion von Halogenderivaten mit elektropositiven Metallen gemäß $\geqslant C—Hal + 2M \rightarrow \geqslant CM + MHal$ dar). Cyclopentadien C_5H_6 (14), dessen Deprotonierung zur *Ringaromatisierung* führt (vgl. Formel auf S. 888), reagiert demgegenüber bereits im wässerigen Milieu mit Basen. Auch Nitromethan O_2NCH_3 (10), das sich von CH_4 durch Ersatz eines H-Atoms gegen einen *stark elektronenziehenden Substituenten* ableitet, löst sich im wässerigen Alkalien unter Salzbildung auf.

Die Effekte, die eine Erniedrigung der Brönsted-Acidität von Kohlenwasserstoffen bewirken, haben umgekehrt eine Erhöhung von deren **Lewis-Basizität** zur Folge. So führt die H^--Eliminierung aus Cycloheptatrienyl zur *Ringaromatisierung* (vgl. Formel auf S. 888). Demgemäß liegt C_7H_7Hal als Salz vor, das zudem von Wasser ohne Zersetzung gelöst wird. Ganz analog dissoziieren die „Tritylhalogenide“ Ph_3CHal in SO_2 (fl.) unter Bildung von *mesomeriestabilisierten Trityl-Kationen* Ph_3C^+ und Halogenid-Anionen X^-. Besonders instabil ist das *Methyl-Kation* CH_3^+. Es lässt sich nicht nur durch Substitution der H-Atome gegen Phenyl-Gruppen ($\rightarrow PhCH_2^+$, Ph_2CH^+, Ph_3C^+), sondern auch gegen Methyl-Gruppen ($\rightarrow MeCH_2^+$, Me_2CH^+, Me_3C^+) stabilisieren (die Stabilisierung beruht in ersteren Fällen auf *Konjugation* der Phenyl-π-Elektronenpaare, in letzteren Fällen auf *Hyperkonjugation* der Methyl-σ-Elektronenpaare mit dem elektronenleeren p-Atomorbital des zentralen Kohlenstoffs). Die H^--Eliminierung aus Kohlenwasserstoffen kann gemäß $\geqslant C—H + Me(CB_{11}H_6Br_6) \rightarrow \geqslant C^+ + CB_{11}H_6Br_6^- + MeH$ unter Bildung des „nichtkoordinierenden“ (praktisch nicht basischen) Anions $CB_{11}H_6Br_6^-$ (vgl. S. 1090) neben dem Carbokation $\geqslant C^+$ erfolgen. Auf diese Weise ließ sich das Kation Me_3C^+ (planares C_4-Gerüst) in Form eines bei Raumtemperatur stabilen Salzes erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisieren.

1.3 Halogenverbindungen des Kohlenstoffs[1, 15]

Überblick. Der Kohlenstoff bildet eine große Anzahl von Halogenverbindungen, die sich von den weiter oben behandelten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+m} (S. 887) durch teilweisen oder vollständigen Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod ableiten.

Tab. 91 Kohlenstoffhalogenide (in Klammern Symmetrie).

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
CX_4 [a), b)] **Tetrahalogenide** (T_d) 	**CF_4** *Farbloses* Gas Smp. -183.5, Sdp. $-128.5\,^\circ C$ $\varrho = 1.96\ g/cm^3$ (Sdp.) $\Delta H_f = 679.9$ kJ	**CCl_4** *Farblose* Flüssigkeit Smp. -22.9, Sdp. $76.6\,^\circ C$ $\varrho = 1.594\ g/cm^3$ $\Delta H_f = 106.7$ kJ (g)	**CBr_4** *Blassgelbe* Kristalle Smp. 90.1, Sdp. $189.5\,^\circ C$ $\varrho = 2.961\ g/cm^3$ (100°) $\Delta H_f = 139.3$ kJ (fl)	**Cl_4** *Hellrote Kristalle* Smp. 171, Sblp. $130\,^\circ C$/Zers. $\varrho = 4.32\ g/cm^3$ $\Delta H_f = 160$ kJ (fl)
C_2X_6 [c)] **„Trihalogenide“** (D_{3d}) 	**C_2F_6** [d)] *Farbloses* Gas Smp. -106.3, Sdp. $-79\,^\circ C$ $\varrho = 1.590\ g/cm^3$ (Sdp.)	**C_2Cl_6** *Farblose* Kristalle Smp. 187, Sblp. $186\,^\circ C$ $\varrho = 2.091\ g/cm^3$	**C_2Br_6** *Gelbe* Kristalle Sblp. $200\,^\circ C$/Zers. $\varrho = 2.823\ g/cm^3$	–
C_2X_4 **„Dihalogenide“** (D_{2h}) 	**C_2F_4** [d)] *Farbloses* Gas Smp. -142.5, Sdp. $-76.3\,^\circ C$ $\varrho = 1.519\ g/cm^3$ (Sdp.)	**C_2Cl_4** *Farblose* Flüssigkeit Smp. -19, Sdp. $121.1\,^\circ C$ $\varrho = 1.6227\ g/cm^3$ (Sdp.)	**C_2Br_4** *Blassgelbe* Kristalle Smp. 56.5, Sdp. $227\,^\circ C$	**C_2I_4** *Gelbe* Prismen Smp. $192\,^\circ C$ $\varrho = 2.983\ g/cm^3$
C_2X_2 [e)] **„Monohalogenide“** ($D_{\infty h}$) X—C≡C—X	**C_2F_2** – –	**C_2Cl_2** *Farbloses* Gas Smp. $-66\,^\circ C$	**C_2Br_2** *Gelbes* Gas Smp. $-25\,^\circ C$	**C_2I_2** [f)] Festsubstanz Smp. $82\,^\circ C$
COX_2 [g)] **Dihalogenidoxide** (C_{2v}) 	**COF_2** *Farbloses* Gas Smp. -114, Sdp. $-83.1\,^\circ C$ $\varrho = 1.139$ (-144°)	**$COCl_2$** *Farbloses* Gas Smp. -127.8, Sdp. $7.6\,^\circ C$ $\varrho = 1.392\ g/cm^3$	**$COBr_2$** *Farblose* Flüssigkeit Smp. $-80\,^\circ C$, Sdp. $64.5\,^\circ C$ $\varrho = 2.52\ g/cm^3$	–

a) Gemischte Tetrahalogenide, z. B. **Freone CF_2Cl_2** (*farbloses* Gas, Sdp. $-29.8\,^\circ C$), **CF_3Cl** (*farbloses* Gas, Sdp. $-81.1\,^\circ C$). – **b) Teilhalogenierte Methane**, z. B. **CH_3Cl** (*farbloses* Gas, Smp. $-97.7\,^\circ C$, Sdp. $-24.2\,^\circ C$), **CH_2Cl_2** (*farblose* Flüssigkeit, Smp. $-95.1\,^\circ C$, Sdp. $40\,^\circ C$, Dichte = 1.3266 g/cm³), **$CHCl_3$** (*farblose* Flüssigkeit, Smp. $-53.5\,^\circ C$, Sdp. $61.7\,^\circ C$, Dichte = 1.4832 g/cm³). – **c)** Man kennt darüber hinaus teilhalogenierte Ethane und Ethene sowie auch höhere Alkane und Alkene C_nX_{2n+2}, C_nX_{2n}. – **d)** Man kennt auch eine polymere Form **$(CF_2)_x$ (Teflon)**. – **e)** In polymeren Formen als **$(CF)_x$** (Graphitfluorid, S. 879), in trimerer Form als Hexahalogenbenzole **C_6F_6** (*farblose* Flüssigkeit, Smp. 5.3 °C, Sdp. 80.5 °C, Dichte = 1.6184 g/cm³), **C_6Cl_6** (*farblose* Nadeln, Smp. 230 °C, Sblp. 322 °C, Dichte = 1.5691 g/cm³), **C_6Br_6** (*gelbe* Nadeln, Smp. 327 °C), **C_6I_6** (*rotbraune* Nadeln, Smp. 350 °C, Z.). – **f)** Man kennt auch I(—C≡C)$_n$—I mit $n = 3, 4$. – **g)** Man kennt auch gemischte Carbonyldihalogenide, z. B. **COFCl** (Sdp. $-42\,^\circ C$), **COFBr** (Sdp. $-20.6\,^\circ C$).

Einige von Methan, Ethan, Ethylen und Acetylen abgeleitete *Perhalogeno-Verbindungen* der Summenformel **CX_4** („Tetrahalogenide“), **C_2X_6** („Trihalogenide“), **C_2X_4** („Dihalogenide“), **C_2X_2** („Monohalogenide“) sind in Tab. 91 zusammen mit *Kohlensäuredihalogeniden* **COX_2** wiedergegeben. Erwähnt seien des weiteren *Halogenide der Fullerene* (S. 881) sowie der *Kohlenstoff-Nanoröhen* (S. 884).

Darstellung und Eigenschaften einiger technischer Produkte. Das tetraedrisch gebaute **Tetrafluormethan CF_4** (T_d-Symmetrie), ein chemisch inertes Gas (vgl. Tab. 91), wird in der Technik durch *Fluorierung* von *Graphit* (Elektrolyse von MF oder MF_2 an Graphitanoden) oder *Fluoridierung* von *Chlorfluormethanen* CF_2Cl_2 bzw. CF_3Cl (s. u.), im Laboratorium auch durch *Fluoridierung* von *Kohlendioxid* CO_2 oder *Phosgen* $COCl_2$ mit *Siliciumtetrafluorid* gewonnen. Das als Lösungsmittel in Labor und Technik verwendete, charakteristisch riechende **Tetrachlormethan CCl_4** (T_d-Symmetrie; vgl. Tab. 91) entsteht durch vollständige *Chlorierung* von *Methan* CH_4 oder *Schwefelkohlenstoff* CS_2. CCl_4 ist wie andere Chlorverbindungen toxisch und krebserregend[15]. Tetrachlormethan dient als Zwischenprodukt der technisch in großen Mengen gemäß $CCl_4 + n\text{HF} \rightarrow CF_nCl_{4-n} + n\text{HCl}$ (Katalysator $SbCl_4F$) gewonnenen **Freone CF_nCl_{4-n}** ($n = 1, 2, 3$; vgl. Tab. 91). Letztere stellen ideale Kühlmittel und Aerosoltreibgase dar (Verwendung in Kühlschränken, für Sprays), da sie niedrige Schmelzpunkte, hohe Dichten, geringe Viskositäten, kleine Oberflächenspannungen aufweisen und auch unentzündlich, geruchlos, chemisch inert, thermisch stabil und ungiftig sind. Empfindlich sind sie allerdings gegen *kurzwellige Strahlung*, welche sie u. a. unter Bildung von Chloratomen zersetzt. Da diese Photolyse in der Stratosphäre abläuft, wohin die Freone (z. B. aus Sprays) gelangen, und weil die Cl-Atome dort den Zerfall des – als Energiefilter wesentlichen

[15] **Physiologisches.** Die technisch wichtigen *Chlorverbindungen* sind alle mehr oder weniger *toxisch* und *krebserregend*: MAK-Wert für CCl_4 65 mg/m³ ≙ 10 ppm, für $CHCl_3$ 50 mg/m³ ≙ 10 ppm, für CH_2Cl_2 360 mg/m³ ≙ 100 ppm, für CH_3Cl 150 mg/m³ ≙ 50 ppm, für C_2Cl_6 10 mg/m³ ≙ 1 ppm, für C_2Cl_4 345 mg/m³ ≙ 50 ppm, für CF_nCl_{4-n} um 5000 mg/m³ ≙ 1000 ppm, für $COCl_2$ 0.4 mg/m³ ≙ 0.1 ppm.

– Ozons katalysieren (vgl. Ozonloch S. 518), wird die Produktion derartiger **C**hlor**f**luor**k**ohlen**w**asserstoffe (**CFKW**) eingestellt.

Anders als die Tetrahalogensilane SiX_4 (X = F, Cl, Br, I), die als Lewis-Säuren wirken (z. B. $SiF_4 + 2F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$), aber nicht als Lewis-Basen, verhalten sich Tetrahalogenmethane CX_4 nicht als Lewis-Säuren, aber als Lewis-Basen, z. B.: $CI_4 + Ag[Al(OR)_4] \rightarrow CI_3^+ \ [Al(OR)_4]^- + AgI$ (CH_2Cl_2, Raumtemp., Lichtausschluss; R = $C(CF_3)_3$). Es bilden sich hierbei die mit BX_3 isoelektrische Kationen CX_3^+, deren Aciditität hinsichtlich F^- in Richtung $CF_3^+ > CCl_3^+ > CBr_3^+ > CI_3^+$ abnimmt (Zunahme des Ausmaßes von $P_\pi P_\pi$-Rückbindungen; für BX_3 trifft die umgekehrte Reihenfolge zu; s. dort).

Tetrafluorethylen C_2F_4 (planar; D_{2h}-Symmetrie; vgl. Tab. 91) wird in der Technik in großen Mengen gemäß $CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHClF_2 + 2HCl$; $2CHClF_2 \rightarrow C_2F_4 + 2HCl$ durch *partielle Fluoridierung* von *Chloroform* (Katalysator: $SbCl_4F$) auf dem Wege über Chlorfluormethan $CHClF_2$ gewonnen und nachfolgend zu **Polytetrafluorethylen $(C_2F_4)_x$** („*Teflon*“) polymerisiert. Es ist ähnlich wie CF_4 (und andere Perfluoralkane) gegen Säuren, Basen und Redoxmittel bis 600 °C stabil und dient als wasser- und kohlenwasserstoffunlösliches Material mit geringen Reibungskoeffizienten u. a. als Schutzüberzug für Küchengeräte, Rasierklingen und Kugellager.

Carbonyldifluorid COF_2 (isoelektronisch mit BF_3, CO_3^{2-}; planarer Bau; C_{2v}-Symmetrie; Abstände CO/CF = 1.174/1.312 Å; OCF/FCF-Winkel 126.0/108.0°) lässt sich durch *Fluoridierung* von *Phosgen* $COCl_2$ (s. u.) mit NaF in Acetonitril oder durch *Fluorierung* von *Kohlenmonoxid* mit AgF_2 oder F_2 gewinnen. Es dient zur Darstellung fluor-organischer Verbindungen. Mit den schweren Alkalimetallfluoriden reagiert es in Acetonitril als Lewis-Säure gemäß $COF_2 + F^- \rightarrow OCF_3^-$; von Fluor wird es *oxidiert*: $COF_2 + F_2 \rightarrow F_3C—OF$. Das ebenfalls hydrolyseempfindliche, toxische[15] **Carbonyldichlorid $COCl_2$** („*Phosgen*“; isovalenzelektronisch mit BCl_3; planar; C_{2v}-Symmetrie; Abstände CO/CCl = 1.167/1.746 Å; Winkel OCCl/ClCCl = 124.3/111.3°) wird in großen Mengen durch katalytische Vereinigung von *Kohlenmonoxid* CO und *Chlor* Cl_2 dargestellt[16]. Die Verbindung dient als Chloridierungsmittel für Metalloxide (z. B. $SnO_2 + 2COCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2CO_2$) und u. a. als Ausgangsstoff für die Synthese von Polyurethanen (Zwischenprodukte: Isocyanate). Analog $COCl_2$ dient **Carbonyldibromid $COBr_2$** als Bromidierungsmittel für Oxide wie V_2O_5, MoO_3, Re_2O_7, Sm_2O_3, UO_3 (Bildung von $VOBr_2$, MoO_2Br_2, $ReOBr_4$, $SmBr_3$, $UOBr_3$).

1.4 Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs[1, 17]

1.4.1 Überblick

Systematik. Der Kohlenstoff bildet **Oxide** der Zusammensetzung **CO_n** ($n = 1–4$; CO_3 und CO_4 sind kurzlebige Spezies) sowie **C_nO_2** ($n = 1, 3, 5$; C_2O_2 ist sehr kurzlebig), darüber hinaus *Graphitoxide* (S. 879), *Fullerenoxide* (S. 882) und *Kohlenstoff-Nanoröhrenoxide* (S. 884). Unter den **Sulfiden, Seleniden** und **Telluriden** des Kohlenstoffs stellen **CY** (kurzlebig) und **CY_2** (Abnahme der Metastabilität in Richtung $CS_2 > CSe_2 > CTe_2$) Homologe von CO und CO_2 dar. Des weiteren existieren die Sulfide **C_2S_2** (kurzlebig), **C_3S_2** **C_3S_8**, **C_4S_6**, **C_6S_{10}**,

[16] Der **Name** Phosgen leitet sich von seiner früheren Darstellung aus CO und Cl_2 im Sonnenlicht ab: phos (griech.) = Licht; genes (griech.) = geboren durch.

[17] **Literatur.** Sauerstoffverbindungen. Ullmann (5. Aufl.): „*Carbondioxide*“, „*Carbonmonoxide*“, **A5** (1986) 165–183, 203–216; Th. Kappe, E. Ziegler: „*Kohlensuboxid in der präparativen organischen Chemie*“, Angew. Chem. **86** (1974) 529–542; Int. Ed. **13** (1974) 491; A. Behr: „*Kohlendioxid als alternativer C_1-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe*“, Angew. Chem. **100** (1988) 681–698; Int. Ed. **27** (1988) 661; D. M. Kern: „*The Hydratation of Carbon Dioxide*“, J. Chem. Educ. **37** (1960) 14–23; S. L. Wells, J. M. DeSimone: „*Die CO_2-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen*“, Angew. Chem. **113** (2001) 534–544; Int. Ed. **40** (2001) 518; R. Ludwig, A. Kornath: „*Lehrmeinung widerlegt: Kohlensäure überraschend stabil*“, Angew. Chem. **112** (2000) 1479–1481; Int. Ed. **39** (2000) 1421. – Schwefelverbindungen. Ullmann (5. Aufl.): „*Carbonsulfide*“, **A5** (1986) 185–195; D. Coucouvanis: “*The Chemistry of the Dithio- acid and* 1,1-*Dithiolate Complexes*“, Progr. Inorg. Chem. **11** (1970) 233–371; R. Eisenberg: „*Structural Systematics of* 1,1- *and* 1,2-*Dithiolate Chelates*“, Progr. Inorg. Chem. **12** (1971) 295–369; M. Dräger, G. Gattow: „*Chalkogenkohlensäuren und ihre Anionen*“, Angew. Chem. **80** (1968) 954–965; Int. Ed. **7** (1968) 868; E. K. Moltzen, K. J. Klabunde: „*Carbonmonosulfide: A Review*“, Chem. Rev. **88** (1988) 391–406; K. J. Klabunde, E. Moltzen, K. Voska: „*Carbon Monosulfide Chemistry. Reactivity and Polymerization Studies*“, Phosphorus, Sulfur and Silicon **43** (1989) 47–61. – Komplexe. K. K. Pandly: „*Reactivities of COS, CS_2, CO_2 with transition metal complexes*“, Coord. Chem. Rev. **140** (1995) 37–114; T. Kanaka: „*Carbondioxide Fixation Catalized by Metal Complexes*“, Adr. Inorg. Chem. **43** (1995) 409–433. I. S. Butler: „*Transition-Metal Thiocarbonyls and Selenocarbonyls*“, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 359–365; P. V. Janeff: „*Thiocarbonyl and Related Complexes of the Transition Metals*“, Coord. Chem. Rev. **23** (1977) 183–221; A. N. Acharya, A. Das, A. C. Dash: „*Carbonato Complexes: Models for Carbonic Anhydrase*‘, Adv. Inorg. Chem. **55** (2004) 128–200.

C_6S_{12}, **C_9S_9**, **$(CS_n)_x$** sowie **gemischte Chalkogenide CYY'** (Y = S, Se, Te; Y' = O, S, Se, Te) und **C_2OS** (kurzlebig).

Die – auch nachfolgend zum Teil gewählten und üblichen – Namen Kohlenmonoxid, -dioxid, -suboxid, -disulfid usw. für CO, CO_2, C_3O_2, CS_2 usw. sind *nicht korrekt*, weil ja in der Tat keine Chalkogenide der „Kohlen", sondern solche des „Kohlenstoffs" vorliegen. Da Kohlenstoff *elektronegativer* als Schwefel, Selen und Tellur ist (Elektronegativitäten: C/S/Se/Te = 2.50/2.44/2.48/2.01) stellen zwar die Verbindungen von C mit O, aber nicht jene mit S, Se und Te Chalkogenide, sondern *korrekter* **Carbide** dar.

Darstellung. Die Oxide CO, CO_2, C_3O_2 und $C_{12}O_9$ lassen sich aus den auf S. 903 behandelten zugehörigen Säuren durch *Wasserentzug* gewinnen:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H_2CO_2} \rightarrow H_2O + CO; \qquad \underset{\text{Kohlensäure}}{H_2CO_3} \rightarrow H_2O + CO_2;$$

$$\underset{\text{Malonsäure}}{H_4C_3O_4} \rightarrow 2H_2O + C_3O_2; \qquad \underset{\text{Mellitsäure}}{H_6C_{12}O_{12}} \rightarrow 3H_2O + C_{12}O_9.$$

Eine analoge Dehydratisierung von $C_n(OH)_{2n}$ (perhydroxylierte Cycloalkane mit $n = 4, 5, 6$; vgl. S. 905) sollte gemäß $C_n(OH)_{2n} \rightarrow C_nO_n + nH_2O$ zu Kohlenoxiden $(CO)_n$ führen, ist aber bisher nicht gelungen (auch $(CO)_2 = C_2O_2$ ist anders als C_2S_2 oder C_2OS unbekannt). Ein weiterer wichtiger Zugang zu Kohlenstoffchalkogeniden besteht in der *Chalkogenierung* von Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen (z. B. C → CO, CO_2: $CH_4 \rightarrow CS_2$; $CH_2Cl_2 \rightarrow CSe_2$) bzw. in der *Dechalkogenierung* von Kohlenstoffchalkogeniden (z. B. $CS_2 \rightarrow$CS, C_2S_3).

Eigenschaften. Bezüglich der Strukturen der Kohlenstoffchalkogenide und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften siehe bei den betreffenden Einzelverbindungen.

Nachfolgend werden die Kohlenstoff**oxide**, **-sulfide**, **-selenide** und **-telluride** besprochen, unter denen CO, CO_2 und CS_2 *technische Bedeutung* haben. Bezüglich der Kohlenstoff**chalkogensäuren** und der **Carbonylhalogenide** vgl. S. 903 und 892.

1.4.2 Kohlenstoffdioxid (Kohlendioxid) CO_2[17,18]

Vorkommen. *Kohlendioxid* CO_2 kommt in der Natur sowohl frei als auch gebunden vor. In *freiem Zustande* bildet es einen Bestandteil der Luft (0.03 Vol.-%; vgl. S. 515) und des Meerwassers (ca. 0.005 Gew.-% ≙ 0.0005 Vol.-%; vgl. S. 526) sowie vieler Mineralquellen („*Sauerbrunnen*", „*Säuerlinge*", „*Sprudel*"); auch strömt es in einigen Gegenden (besonders in der Nähe von Vulkanen) aus Rissen und Spalten des Erdbodens aus. In *gebundenem Zustande* findet es sich in ungeheuren Mengen vor allem in Form von Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$.

Darstellung. *Technisch* gewinnt man Kohlendioxid durch Verbrennen von *Koks* mit überschüssiger *Luft* (vgl. CO-Darstellung, S. 896) bzw. durch Kohlenoxid-Konvertierung (S. 262):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393.77\,kJ \quad \text{bzw.} \quad CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41.19\,kJ,$$

darüber hinaus als Nebenprodukt beim *Kalkbrennen* (S. 1243):

$$178.44\,kJ + CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$

In beiden Fällen ist das Kohlendioxid mit Fremdgasen vermengt. In *reiner Form* erhält man CO_2,

[18] **Physiologisches.** Kohlendioxid, das im lebenden Organismus für *Carboxylierungen* und für das CO_2/HCO_3^--*Puffersystem* benötigt wird, kreist im Körper – gebunden als Carbamat (S. 906) an die terminalen Aminogruppen der Hämoglobinketten der roten Blutkörperchen („*Erythrocyten*") – in verhältnismäßig großen Mengen (vom Menschen werden täglich ca. 350 l CO_2 ausgeatmet); die Bindung des über die Lunge zu den Muskeln transportierten Sauerstoffs erfolgt durch Koordination an das Hämoglobineisen, vgl. S. 1663). Es ist in *nicht allzu hohen Konzentrationen ungiftig* (MAK-Wert 9000 mg/m³ ≙ 5000 ppm). Bis zu 5 Vol.-% CO_2 in der Atemluft sowie CO_2 in „Kohlensäurebädern" bzw. in Getränken erweitern die Blutgefäße und regen dadurch den Kreislauf an („*Hyperventilation*"; starke Durchblutung der Haut). 8–10 Vol.-% CO_2 in der Atemluft rufen Kopfschmerzen, Schwindel, Blutdruckanstieg, Erregungszustände, über 10 Vol.-% Bewusstlosigkeit, Krämpfe, Kreislaufschwäche, über 15 Vol.-% apoplexieähnliche Lähmungen hervor. Noch größere CO_2-Mengen führen rasch zum Tod (Verdrängung des hämoglobingebundenen Sauerstoffs durch CO_2; vgl. S. 1662).

indem man es in Türmen einer über Koks herabrieselnden *Natrium-* oder *Kaliumcarbonatlösung* bzw. *wässerigem Ethanolamin* $HOCH_2CH_2NH_2$ entgegenleitet, welche das *Kohlendioxid bindet*:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,KHCO_3, \quad RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3HCO_3$$

und beim *Kochen* (Umkehrung der vorstehenden Reaktionen) wieder abgibt. Auch die *natürlichen Gasquellen* werden vielfach zur Kohlendioxidgewinnung ausgenutzt.

Im *Laboratorium* setzt man das Kohlendioxid als Anhydrid der Kohlensäure ($H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$) zweckmäßig aus den *Salzen der Kohlensäure*, den *Carbonaten*, durch Einwirkung von *Säuren* in Freiheit (z. B. Zersetzung von Kalkstein oder Marmor $CaCO_3$ durch Salzsäure im Kipp'schen Apparat):

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Physikalische Eigenschaften. Kohlendioxid ist ein *farbloses*, nicht brennbares, die Atmung und Verbrennung nicht unterhaltendes, geruchloses Gas. Sein Litergewicht (1.9768 g bei 0 °C und 1 atm) ist etwa anderthalb mal so groß wie das der Luft. Daher kann man z. B. CO_2-Gas wie eine Flüssigkeit aus einem Becherglas in ein kleineres Becherglas „umgießen“ und hierbei etwa eine in letzterem brennende Kerze auslöschen. Wegen seiner hohen Dichte sammelt sich CO_2 weiterhin dort, wo es entweicht (z. B. in Gärkellern, Grotten, Brunnenschächten usw.), am *Boden* an, was wegen der erstickenden Wirkung von CO_2-reicher Luft[18] beachtet werden muss. Bekannt ist die „*Hundsgrotte*“ von Neapel, in der z. B. *Hunde* wegen des am Boden entströmenden Kohlendioxids ersticken (am Boden befindet sich eine 50 cm hohe Gasschicht mit etwa 70 % CO_2, 24 % N_2 und 6 % O_2), während (aufrecht gehende) *Menschen* dort ungehindert atmen können. Bei den Löschapparaten macht man von der erstickenden Wirkung des Kohlendioxids zur Löschung von Bränden Gebrauch. Schüttet man z. B. auf ein in einer Wanne brennendes Petroleum-Benzol-Gemisch einen Löffel festes CO_2, so erlischt die Flamme sofort.

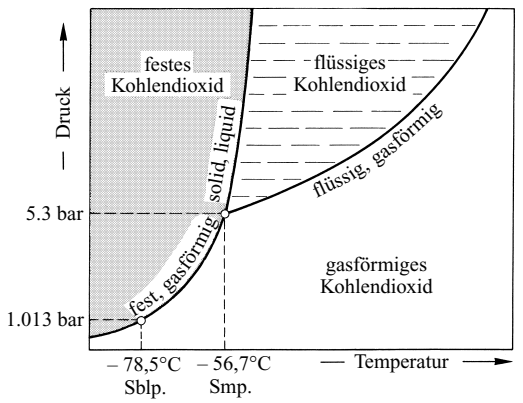


Fig. 201 Zustandsdiagramm des Kohlendioxids (nicht maßstäblich).

Kohlendioxid lässt sich leicht verflüssigen, da seine kritische Temperatur (31.00 °C) relativ hoch liegt, wie aus dessen Zustandsdiagramm (Fig. 201) hervorgeht (kritischer Druck 76.262 bar, kritische Dichte 0.464 g/cm³). So kann man es beispielsweise bei 0 °C schon durch einen Druck von 34.7, bei − 20 °C durch einen Druck von 19.6 und bei − 50 °C durch einen Druck von 6.7 bar zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit (Dichte = 1.101 g/cm³ bei − 37 °C) verdichten. Kühlt man flüssiges Kohlendioxid in einem geschlossenen Glasgefäß ab, so erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse (Dichte = 1.56 g/cm³ bei − 78.5 °C), welche bei − 56.7 °C unter einem Eigendruck von 5.3 bar schmilzt. Bei Atmosphärendruck sublimiert festes Kohlendioxid bei − 78.48 °C, ohne zu schmelzen.

1 Liter Wasser löst bei 20 °C 0.9 Liter, bei 15° 1 Liter und bei 0 °C 1.7 Liter Kohlendioxid von Atmosphärendruck. Mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit zu. So gehen unter 25 bar Druck bei 20 °C 16.3 Liter CO_2 in Lösung. Die entstehende Lösung reagiert schwach sauer (s. unten). Bei 0 °C und 45 bar bildet sich kristallines $CO_2 \cdot 8\,H_2O$.

Kohlendioxid absorbiert Licht gemäß seiner Farblosigkeit nicht im sichtbaren Bereich des Spektrums, wohl aber im Infrarot. Dies ist für den Wärmehaushalt der Erdoberfläche deshalb bedeutsam, weil die Wärmeabstrahlung der Erde in den Weltraum infolge der Absorption der *infraroten* Wärmestrahlen durch den CO_2-Gehalt der Atmosphäre verhindert wird, während die *sichtbaren* Sonnenstrahlen ungehindert die Erdoberfläche erreichen können. Vgl. hierzu „*Treibhauseffekt*“, S. 523.

Die Struktur des mit dem Azid-Ion N_3^- isoelektronischen linearen CO_2-Moleküls (16 Valenzelektronen, vgl. Tab. 46, S. 358) lässt sich durch folgende Mesomerieformel beschreiben:

$$\left[:\ddot{O}\text{—}C\equiv O: \leftrightarrow \ddot{O}=C=\ddot{O} \leftrightarrow :O\equiv C\text{—}\ddot{O}:\right].$$

(a) (b) (c)

Hierbei haben allerdings die Grenzformeln (a) und (c) nur geringes Gewicht. In Übereinstimmung mit dieser Formel entspricht der CO-Abstand von 1.1632 Å einer kovalenten Doppelbindung (ber. für C—O-Einfachbindung 1.43 Å, für C═O-Doppelbindung 1.23 Å, für C≡O-Dreifachbindung 1.10 Å). Die CO-Dissoziationsenergie beträgt 531.4 kJ/mol.

Kohlendioxid kommt in *verflüssigter* Form in *Stahlflaschen* – unter einem Druck von 57.5 bar bei 20 °C (Dichte = 0.766 g/cm^3) –, und in *fester* Form als *Trockeneis* in den Handel. Öffnet man das Ventil einer mit der Öffnung schräg nach unten gerichteten Stahlflasche, so fließt das flüssige Kohlendioxid aus. Die dabei unter starkem Wärmeverbrauch (Verdampfungsenthalpie ΔH beim Sblp. = + 25.2 kJ/mol) sofort einsetzende Verdunstung eines Teils der Flüssigkeit kühlt den restlichen Teil rasch bis auf den Kondensationspunkt von − 78.5 °C ab, sodass man eine schnee-artige Masse („*Kohlensäureschnee*“) erhält. Die sehr hohe Sublimationsenthalpie dieses Schnees (573.2 kJ/kg bei − 78.5 °C) macht ihn – zweckmäßig im Gemisch mit Flüssigkeiten (z. B. Petrolether, Alkohol oder Aceton) – als Kältemittel geeignet.

Chemische Eigenschaften. Redox-Verhalten. Kohlendioxid ist eine sehr beständige Verbindung, die erst bei sehr *hohen Temperaturen* (unter Atmosphärendruck bei 1205 °C zu 0.032, bei 2367 °C zu 21.0, bei 2606 °C zu 51.7 und bei 2843 °C zu 76.1 %) in *Kohlenmonoxid* und *Sauerstoff* bzw. bei noch höheren Temperaturen in *Kohlenstoff* und *Sauerstoff* zerfällt:

$$283.17\,\text{kJ} + CO_2 \rightleftarrows CO + \tfrac{1}{2}O_2; \qquad 393.77\,\text{kJ} + CO_2 \rightarrow C + O_2.$$

Dementsprechend ist CO_2 ein sehr schwaches – die Verbrennung und Atmung nicht unterhaltendes – Oxidationsmittel, während umgekehrt CO bzw. C bei hoher Temperatur (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit) starke Reduktionsmittel darstellen. Nur *starke Reduktionsmittel* wie Wasserstoff, Koks, Phosphor, Magnesium, Natrium, Kalium können in der Hitze Kohlendioxid zu Kohlenoxid bzw. Kohlenstoff reduzieren.

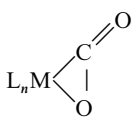
Mischt man etwa Kohlensäureschnee mit der gleichen Masse *Magnesiumpulver* und entzündet das Gemisch, so verbrennt es unter starker Lichterscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff: $CO_2 + 2Mg \rightarrow C + 2MgO + 810.69$ kJ. Die bei der Reaktion mit *Wasserstoff* und mit *Koks* sich einstellenden Gleichgewichte:

$$41.19\,\text{kJ} + CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O(g) \quad \text{und} \quad 172.58\,\text{kJ} + CO_2 + C \rightleftarrows CO + CO$$

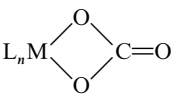
spielen als „*Konvertierungsgleichgewicht*“ (S. 897) und „*Boudouard-Gleichgewicht*“ (S. 897) bei vielen technischen Prozessen eine Rolle. Bei der Umsetzung von CO_2 mit Alkalimetallen entstehen gemäß $2M + 2CO_2 \rightarrow M_2C_2O_4$ Oxalate (S. 908). Auch beim „*CO_2-Kreislauf*“ in der Natur spielen Redox-Prozesse (Assimilation, Atmung) eine Rolle (S. 878).

Säure-Base-Verhalten. Die *wässerige Lösung* des Kohlendioxids rötet Lackmus schwach, reagiert also *etwas sauer*. Das kommt daher, dass sich Kohlendioxid mit Wasser in geringem Umfange zu „*Kohlensäure*“ H_2CO_3 umsetzt (vgl. S. 906).

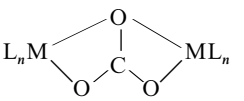
Kohlendioxid und Carbonat zeigen nicht nur *Brönsted-*, sondern auch *Lewis-Säure-Base-Verhalten*. So bilden sie etwa **Kohlendioxid-** und **Carbonat-Komplexe**, in welchen CO_2 als einzähniger Ligand (z. B. F—CO_2^-), CO_2 bzw. CO_3^{2-} als zweizähniger (η^2) Ligand (d, e) und CO_3^{2-} als verbrückender (μ) Ligand (f) wirkt (in einigen CO_2-haltigen Mg-Komplexen finden sich Mg—O═C═O—Mg-Brücken):



(z. B. **$\{(C_6H_{11})_3P\}_2NiCO_2$**)
(d)



(z. B. **$(Ph_3P)_2NiCO_3 \cdot C_6H_6$**)
(e)



(z. B. **$\{Cl(Me_2NC_3H_6NMe_2)Cu\}_2CO_3$**)
(f)

Häufig reagieren Verbindungen ML_n auch unter Einlagerung von CO_2 in ML-Bindungen; z. B. Bildung von LiOC(O)CR, BrMgOC(O)CR, $R_2AlOC(O)CR$, $(Ph_3P)_3RuHOC(O)H$, $PhB\{OC(O)NHR\}_2$, $Me_3SiOC(O)CNR_2$, $Me_3SnOC(O)CNR_2$ aus LiR, BrMgR, R_3Al, $(Ph_3P)_4RuH_2$, $PhB(NHR)_2$, Me_3SiNR_2, Me_3SnNR_2.

Verwendung. Kohlendioxid (Weltjahresproduktion 300 Megatonnenmaßstab) dient als *Schutzgas* (Inertgas) bei chemischen Prozessen und in Feuerlöschgeräten, als *Treibgas* in Sprays und der Schaumstoffherstellung, als *Kühlmittel* in Labor, Reaktoren, Kunststoffindustrie, Kältemaschinen, als *Säure* zur Herstellung erfrischender Getränke und zur Neutralisation alkalischer Abwässer, als *Flüssigkeit* zum Transport von Kohle in Pipelines und zur Hochdruckextraktion von Naturstoffen. Großtechnisch wird es zur Synthese des Düngemittels Harnstoff (S. 672) und von Methanol, cyclischen Carbonaten, Salicylsäure sowie Soda verwendet. In der *Medizin* nutzt man es gegen Herz- und Kreislaufstörungen. Erwähnt sei ferner der zum Schneiden und Schweißen von Stoffen in Technik und Medizin genutzte „*CO_2-Laser*“ (S. 179).

1.4.3 Kohlenstoffmonoxid (Kohlenmonoxid, Kohlenoxid) CO[17, 19]

Darstellung. Im *Laboratorium* gewinnt man Kohlenoxid als „Anhydrid“ der *Ameisensäure* HCOOH durch Eintropfenlassen letzterer in wasserentziehende konzentrierte *Schwefelsäure* bei über 100 °C:

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO\,.$$

Technisch erzeugt man CO in großem Umfang bei der Umsetzung von Kohlenstoff mit Luft in Form von *Generatorgas* sowie bei der Umsetzung von Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf in Form von *Synthesegas* (= *Wassergas, Spaltgas*; vgl. S. 262):

$$2C + \underbrace{O_2/4N_2}_{\text{Luft}} \rightarrow \underbrace{2CO + 4N_2}_{\textit{Generatorgas}};\qquad C\,(\text{bzw. } CH_4) + H_2O \rightleftarrows \underbrace{CO + H_2}_{\textit{Wassergas}}\quad (\text{bzw. } \underbrace{CO + 3H_2}_{\textit{Spaltgas}}).$$

Zur Darstellung von **Generatorgas** („*Luftgas*“; durchschnittliche Zusammensetzung 70 % N_2, 25 % CO, 4 % CO_2 etwas H_2, CH_4, O_2) wird in großen Öfen („*Generatoren*“) Luft von unten her durch eine 1–3 m hohe Koksschicht geleitet. Im unteren Teil der Schicht verbrennt der Kohlenstoff, da hier Luftüberschuss vorhanden ist, unter starker Wärmeentwicklung zu *Kohlendioxid* (1). Hierbei erhitzt sich die Koksschicht auf über 1000 °C. Das gebildete CO_2 setzt sich dann bei dieser hohen Temperatur im darüber liegenden, noch unverbrauchten Teil der Kohlenschicht mit Kohlenstoff zu *Kohlenoxid* im Zuge des „*Boudouard-Gleichgewichts*“ um (2), sodass sich bei *Koksüberschuss* und *hohen Temperaturen* insgesamt die Reaktion (3) abspielt:

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2 + 393.77\,\text{kJ} \qquad (1)$$

$$172.58\,\text{kJ} + CO_2 + C \rightleftarrows 2CO \qquad (2)$$

$$2C + O_2 \rightleftarrows 2CO + 221.19\,\text{kJ}. \qquad (3)$$

Zur Herstellung von **Wassergas** (durchschnittliche Zusammensetzung 50 % H_2, 40 % CO, 5 % CO_2, 4–5 % N_2, etwas CH_4) leitet man *Wasserdampf* über stark erhitzten *Koks*. Dabei erfolgt die endotherme Reaktion (4). Das gebildete *Kohlenmonoxid* kann sich bei niedrigen Temperaturen mit weiterem Wasserdampf zu *Kohlendioxid* gemäß (5) umsetzen („*Kohlenoxid-Konvertierung*“), sodass bei *Wasserdampf-*

[19] **Physiologisches.** Die Giftwirkung von CO (MAK-Wert 33 mg/m³ ≙ 30 ppm) beruht zur Hauptsache auf der Störung bzw. Unterbindung des *Atmungsprozesses*. In der Lunge bindet das rote Hämoglobin[40] des Blutes normalerweise den eingeatmeten Luft-Sauerstoff unter Bildung von hellrotem *Disauerstoff-Hämoglobin* („*Oxyhämoglobin*“) und gibt ihn an den Stellen geringeren Sauerstoffpartialdruckes (z. B. in den Muskeln an das Myoglobin) wieder ab (vgl. S. 1662): O_2 + Hämoglobin ⇄ O_2-Hämoglobin. Befindet sich CO in der Luft, so wird bevorzugt nicht der Sauerstoff, sondern das Kohlenoxid vom Hämoglobin gebunden, da die Affinität des letzteren zu CO etwa 300-mal größer als die zu O_2 ist: CO + Hämoglobin ⇄ CO-Hämoglobin. Dementsprechend ist Kohlenoxid in der Lage, aus dem O_2-Hämoglobin den Sauerstoff unter Bildung von *Kohlenoxid-Hämoglobin* („*Carboxyhämoglobin*“) zu verdrängen: O_2-Hämoglobin + CO ⇄ CO-Hämoglobin + O_2. Schüttelt man etwa Blut mit Luft, die 0.1 % CO enthält, so werden 50 % des Blutfarbstoffs in CO-Hämoglobin umgewandelt; bei einem CO-Gehalt von 0.3 % sind es bereits 75 %. Fallen aber 60–70 % des Hämoglobins infolge CO-Bindung für die O_2-Versorgung aus, so tritt beim Menschen der Tod ein (bei 0.3 % CO nach 15 Minuten). Da es sich bei letzterer Umsetzung um eine *umkehrbare* Reaktion handelt, bei der keine Zerstörung des Hämoglobin-Gerüsts erfolgt, kann das CO-Hämoglobin durch Einwirkung eines großen O_2-Überschusses gemäß dem Massenwirkungsgesetz wieder in O_2-Hämoglobin umgewandelt werden. Hiervon macht man bei CO-Vergiftungen Gebrauch (Sauerstoffbeatmung). Bezüglich des Nachweises von CO vgl. S. 488.

überschuss und *weniger hohen Temperaturen* neben der Reaktion (4) in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren auch als Summe von (4) und (5) die Reaktion (6) stattfinden kann (vgl. S. 261 f):

$$131.38\ \text{kJ} + \text{C} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftarrows \text{CO} + \text{H}_2 \quad (4)$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftarrows \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 41.19\ \text{kJ} \quad (5)$$

$$90.19\ \text{kJ} + \text{C} + 2\,\text{H}_2\text{O (g)} \rightleftarrows \text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2. \quad (6)$$

Das – vom Druck unabhängige – **„Konvertierungsgleichgewicht“** (5), dessen Gleichgewichtskonstante $K = [CO_2][H_2]/[CO][H_2O]$ bei 830 °C den Wert 1.0 besitzt, verschiebt sich mit *steigender Temperatur* nach *links*, da es sich um eine *exotherme* Reaktion handelt. Unterhalb 830 °C ist also das Kohlenoxid, oberhalb 830 °C der Wasserstoff das stärkere Reduktionsmittel. Führt man daher die Umsetzung von Koks mit Wasserdampf bei *verhältnismäßig niedrigen Temperaturen* durch, so erhält man in der Hauptsache *Kohlendioxid* und Wasserstoff, während bei *hohen Temperaturen* (> 1000 °C) *Kohlenoxid* und Wasserstoff entstehen. Die Mengenverhältnisse von Kohlenoxid und Kohlendioxid bei den verschiedenen Temperaturen entsprechen dabei, solange noch überschüssiger Koks vorhanden ist, im Gleichgewichtszustand zugleich dem Boudouard-Gleichgewicht (2), da ja bei Gegenwart von Kohlenstoff selbstverständlich auch dieses Gleichgewicht erfüllt sein muss.

Das **Spaltgas** (Zusammensetzung $CO + nH_2$ mit $n \geqslant 2$) entsteht aus *Kohlenwasserstoffen* (Erdgas, Erdöl) mit *Wasserdampf* in endothermer Reaktion:

$$206.2\ \text{kJ} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftarrows \text{CO} + 3\,\text{H}_2; \quad 151.0\ \text{kJ} + \text{—CH}_2\text{—} + \text{H}_2\text{O} \rightleftarrows \text{CO} + 2\,\text{H}_2.$$

Bezüglich Einzelheiten vgl. S. 261, bezüglich der Gleichgewichtslagen beider Reaktionen das beim Wassergas Gesagte.

Auch durch *Komproportionierung* von Kohlenstoff und Kohlendioxid nach der weiter oben bereits erwähnten Reaktion (2):

$$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftarrows 2\,\text{CO} \quad (2)$$

lässt sich Kohlenmonoxid gewinnen. Sie führt bei jeder Temperatur zu einem bestimmten *Gleichgewicht*, das unter dem Namen **„Boudouard-Gleichgewicht“** bekannt ist, da es 1905 von dem französischen Chemiker O. L. Boudouard (1872–1923) erforscht wurde. Und zwar verschiebt sich das Gleichgewicht, da es sich um eine *endotherme* und mit *Volumenvermehrung* verbundene Reaktion handelt, mit *steigender Temperatur* und *fallendem Druck* nach *rechts* und umgekehrt (vgl. die Fig. 202). Bei 400 °C liegt es praktisch ganz auf der Seite des *Kohlendioxids* und bei 1000 °C praktisch ganz auf der Seite des *Kohlenmonoxids*. Dementsprechend erhält man bei der Umsetzung von *überschüssigem Koks* mit *Luft* (oder Metalloxiden) bei *tiefen Temperaturen* vorwiegend CO_2 bei *hohen Temperaturen* vorwiegend CO. Bei *Zimmertemperatur* ist die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings bereits so gering, dass das Kohlenoxid – obwohl es sich nach der Lage des Gleichgewichts (2) vollkommen in Kohlenstoff und Kohlendioxid disproportionieren sollte – als *metastabiler Stoff* vollkommen beständig ist.

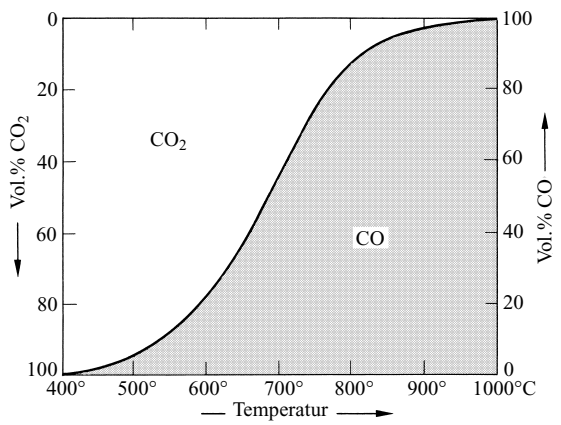


Fig. 202 Volumenprozente Kohlenoxid und Kohlendioxid im Boudouard-Gleichgewicht bei 1.013 bar Druck. (Längs der Kurve befinden sich bei den einzelnen Temperaturen die angegebenen Volumenprozente CO_2 und CO bei Gegenwart von C miteinander im Gleichgewicht; in dem mit „CO“ bezeichneten Feld bildet sich CO (aus CO_2 und C), in dem mit „CO_2“ bezeichneten Feld zerfällt CO (in CO_2 und C) jeweils bis zu dem durch die Kurve bei der betreffenden Temperatur gegebenen Volumenverhältnis CO_2/CO.)

Bei Verwendung eines *Luftüberschusses* (völlige Verbrennug des Kohlenstoffs zu Oxiden) wird das Verhältnis von Kohlenoxid zu Kohlendioxid infolge der Abwesenheit von freiem Kohlenstoff naturgemäß nicht mehr durch das *Boudouard-Gleichgewicht* (2), sondern durch das **CO_2-Dissoziationsgleichgewicht** $283.17\,kJ + CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$ bedingt. Da in diesem Falle das Gleichgewicht auch bei hohen Temperaturen noch weitgehend auf der *linken Seite* liegt, erhält man hier auch *bei hohen Temperaturen* praktisch nur CO_2.

Zur *Abtrennung von Kohlenoxid* bringt man das CO-haltige Generator-, Wasser- oder Spaltgas unter *Druck* mit einer salzsauren Lösung von Kupfer(I)-chlorid zusammen, wobei dem Gasgemisch das Kohlenoxid entzogen wird (Bildung von $CuCl(CO) \cdot 2H_2O$); bei *vermindertem Druck* gibt die Lösung das CO wieder ab. Auch kann man zunächst Kohlenstoff mit Luft zu *Kohlendioxid* verbrennen (S. 893), dieses von Luftstickstoff befreien und dann gemäß $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ (Boudouard-Gleichgewicht, s. oben) durch Überleiten über erhitzten *Koks* in reines CO überführen. Entsprechend der vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von Generator- und Synthesegas (s. u.) ist es aber vielfach gar nicht nötig, das Kohlenoxid aus diesem Gase zu isolieren.

Physikalische Eigenschaften. Kohlenoxid ist ein *farb-* und *geruchloses*, die Verbrennung nicht unterhaltendes, aber selbst brennbares, *giftiges*[19] *Gas*, das entsprechend seiner Molekülmasse ($M_r = 28$) etwa so schwer wie Luft ($M_r \approx 29$) ist. Bei $-191.50\,^\circ C$ wird es flüssig, bei $-205.06\,^\circ C$ fest. Eine Verflüssigung bei gewöhnlicher Temperatur ist auch durch noch so hohen Druck nicht möglich, da seine kritische Temperatur bei $-140.21\,^\circ C$ liegt (kritischer Druck: 34.979 bar; kritische Dichte: $0.3010\,g/cm^3$). Obwohl CO das Anhydrid der Ameisensäure HCOOH ist und aus dieser durch Wasserentzug gewonnen werden kann (s. oben), löst es sich nur spärlich in Wasser (0.35 l pro Liter H_2O bei $0\,^\circ C$). Bezüglich der Löslichkeit in Alkalien s. unten.

Der CO-Abstand von 1.06 Å im *festen* Kohlenmonoxid (isoelektronisch mit :N≡N:) und die hohe Dissoziationsenergie (1077.10 kJ/mol) sprechen in Übereinstimmung mit der Elektronenformel :C≡O: für die Anwesenheit einer Dreifachbindung (ber. 1.10 Å). Im *gasförmigen* CO-Molekül beträgt der CO-Abstand 1.1282 Å. Die CO-Dissoziationsenergie beträgt 1070.3 kJ/mol. Bezüglich eines MO-Schemas für CO vgl. S. 1789.

Chemische Eigenschaften. Oxidation von Kohlenmonoxid. Kohlenoxid verbrennt an der Luft mit charakteristischer *bläulicher Flamme* und *starker Wärmeentwicklung* zu Kohlendioxid (für die glatte Verbrennung ist ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Luft erforderlich):

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 283.17\,kJ.$$

Außer mit *Sauerstoff* vereinigt sich CO in der Hitze auch mit vielen anderen Nichtmetallen, so z. B. mit *Schwefel* (Bildung von Kohlenoxidsulfid COS) oder mit *Chlor* (Bildung von Phosgen $COCl_2$).

Wichtig ist die Oxidation von giftigem CO zu nichtgiftigem CO_2 an einer Pt-Oberfläche bei ca. $400\,^\circ C$ im *Autoabgas-Katalysator* (S. 711). Die Reaktion erfolgt hierbei auf dem Wege einer Adsorption von CO sowie dissoziativen Adsorption von O_2 ($CO + ½O_2 \rightarrow CO_{ads.} + O_{ads.} + 260\,kJ$), der Vereinigung der adsorbierten Spezies ($CO_{ads.} + O_{ads.} \rightarrow CO_{2,ads.} + 44\,kJ$; $E_a = 100\,kJ/mol$) und der Desorption von CO_2 ($21\,kJ + CO_{2,ads} \rightarrow CO_2$; vgl. hierzu auch Mechanismus der NH_3-Synthese). Da eine vollständige Besetzung der Pt-Oberfläche mit CO eine Adsorption von O_2 unterbindet, muss die Katalyse bei Temperaturen durchgeführt werden (> ca. $250\,^\circ C$), welche zur teilweisen Desorption von CO führen. Selbst bei vollständiger Besetzung der Pt-Oberfläche mit O-Atomen vermag diese noch zusätzliche CO-Moleküle zu adsorbieren.

Wegen des starken Bestrebens zur *Vereinigung mit Sauerstoff* dient CO in der *Technik* bei erhöhter Temperatur (größere Reaktionsgeschwindigkeit) als als *Reduktionsmittel*. Man vergleiche hierzu z. B. den **Hochofenprozess** (S. 1637). Von großtechnischer Bedeutung ist ferner die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (**Kohlenoxid-Konvertierung** mit Fe/Cr- bzw. Co/Mo-Katalysatoren; vgl. S. 262).

Auch zum **Nachweis** von CO nutzt man dessen Reduktionsvermögen: Die Reduktion von I_2O_5 durch CO zu I_2 bei $170\,^\circ C$ dient zur *quantitativen Bestimmung* von Kohlenoxid (S. 488), während die bereits bei Raumtemperatur erfolgende Reduktion von Pd^{2+} aus wässrigen Salzlösungen ($Pd^{2+} + H_2O + CO \rightarrow Pd + 2H^+ + CO_2$) und die hierbei durch Metallabscheidung bedingte *Dunkelfärbung* der Lösung (oder eines mit der Lösung getränkten Filterpapier-Streifens) als empfindlicher *qualitativer Nachweis* auf Koh-

lenmonoxid genutzt wird. Der qualitative und quantitative Nachweis von CO erfolgt heute vielfach *gaschromatographisch* oder *IR-spektroskopisch*.

Reduktion von Kohlenmonoxid. Hinsichtlich starker Reduktionsmittel wie Alkalimetall wirkt CO als Oxidationsmittel (Bildung von $(COM)_2$, $(COM)_6$ als Salze von Dihydroxyacetylen, Hexahydroxybenzol, S. 905).

Von großer *technischer* Bedeutung ist insbesondere die Umsetzung von Kohlenoxid mit *Wasserstoff* (Wirkung des Oxids als *Oxidationsmittel*). Leitet man ein Gemisch von CO und H_2 („*Wassergas*“, „*Synthesegas*“) über geeignete *Katalysatoren*, so entstehen je nach den Versuchsbedingungen (Mischungsverhältnis, Druck, Temperatur, Katalysator) teils *Alkohole*, teils *Kohlenwasserstoffe*.

So erhält man z. B. unter Verwendung von Chromoxid-haltigem Zinkoxid als Katalysator bei 320–380 °C und 350 bar (*Hochdruckverf.*) bzw. von Zink- und Chromoxid-haltigem Kupferoxid bei 230–280 °C und 50–100 bar (*Niederdruckverf.*) nahezu ausschließlich **Methanol**:

$$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH\ (fl.) + 128.20\ kJ,$$

von dem man durch Dehydrierung zum *Formaldehyd* HCHO kommt, der in großer Menge für die Kunststoffherstellung gebraucht wird (gemäß $CO + 3\,NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + H_2O + N_2 + H_2$ lässt sich CO bei 350–400 °C an Zeolithen in *Methylamin* umwandeln). Die zur Methanol-Synthese erforderliche Apparatur entspricht weitgehend der Ammoniak-Syntheseapparatur (S. 664).

Bei geringer Abwandlung des Katalysators (Herstellung unter Zusatz von Alkali) entstehen neben dem Methanol in größeren Mengen auch **höhere Alkohole**; auch lässt sich die Hydrierung bei Verwendung eines Rh-haltigen Katalysators in Richtung **Glykol** lenken:

$$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)\,H_2O; \qquad 2\,CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_2OH{-}CH_2OH.$$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1-Alkenen bilden sich bei 300 bar/120–180 °C und Verwendung von $Co_2(CO)_8$ als Katalysator Aldehyde (**Oxosynthese**, vgl. S. 1695): $RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$, die zu *höheren Alkoholen* $RCH_2CH_2CH_2OH$ weiter hydriert werden können (gemäß $HC{\equiv}CH + MeOH + CO \rightarrow CH_2{=}CH{-}CO_2Me$ lässt sich bei 100–190 °C/30 bar/Ni Acrylsäuremethylester synthetisieren, der zu Acrylsäure $CH_2{=}CH{-}COOH$ hydrolysiert werden kann).

Beim Arbeiten unter *geringem Druck* (maximal 50 bar) entstehen unter Verwendung von Eisen-haltigen Katalysatoren bei 220–350 °C sauerstofffreie gesättigte und ungesättigte aliphatische **Kohlenwasserstoffe** C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} („**Fischer-Tropsch-Synthese**“):

$$n\,CO + (2n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\,H_2O, \qquad n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O.$$

Die Primärprodukte dieser – heute noch in Afrika durchgeführten – Synthese sind gewöhnlich rund 20 % Methan CH_4, rund 10 % leichte Kohlenwasserstoffe (Propan C_3H_8, Butan C_4H_{10}, Propen C_3H_6, Buten C_4H_8), rund 40 % bis 200 °C siedende Kohlenwasserstoffe („*Benzin*“), rund 20 % bis 320 °C siedende Kohlenwasserstoffe („*Dieselöl*“) und rund 10 % feste Kohlenwasserstoffe („*Paraffin*“; bei Verwendung von Ru-haltigen Katalysatoren entsteht bevorzugt Polymethylen $(CH_2)_n$). Durch „*Crackung*“, d. h. Zersetzungsdestillation der Reaktionsprodukte kann die Ausbeute an niedermolekularen Treibstoffen weiter verbessert werden. Für $n = 1$ nimmt die Gleichung die Form: $CO + 3\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O\,(g) + 206.24$ kJ an. Diese Methanbildung verläuft unter dem katalytischen Einfluss von Nickel glatt bei 250–300 °C. In Umkehrung dieser Reaktion lässt sich aus Methan (bzw. aus Kohlenwasserstoffen in Form von Erdgas oder Erdöl) und Wasserdampf Synthesegas erzeugen (vgl. S. 263, 897).

Der **Bildungsmechanismus** der *Alkohole* $C_nH_{2n+1}OH$ sowie *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n+2} bzw. C_nH_{2n} an der Katalysator-Metalloberfläche ist wohl folgender (vgl. NH_3-Synthese aus N_2 und H_2 an der Fe-Oberfläche, S. 664): Reduktion von adsorbiertem CO durch adsorbierte H-Atome und reduktive Ablösung der an der Oberfläche gebundenen Produkte: $[M] + CO \rightarrow [MCO] \rightarrow [MCHO] \rightarrow [MCH_3] \rightarrow [M] + CH_4$; $[MCHO] \rightarrow [MOCH_3] \rightarrow CH_3OH$. Einschiebung von CO in MC-Bindungen mit anschließender Reduktion der gebundenen Teilchen und erneuter CO-Insertion usf.: $[MCH_3] \rightarrow [MCOCH_3] \rightarrow [MCH_2CH_3] \rightarrow \rightarrow \rightarrow [MC_nH_{2n+1}]$ ($\rightarrow C_nH_{2n}$, C_nH_{2n+2}) bzw. $[MCOC_nH_{2n+1}]$ ($\rightarrow C_nH_{2n+1}OH$).

Säure-Base-Verhalten von Kohlenoxid. CO wird als „Anhydrid“ der Ameisensäure von Alkalilaugen MOH bei 150–170 °C und 3–4 bar Druck unter Bildung von Alkaliformiaten, den Alkalisalzen der Ameisensäure, aufgenommen:

$$CO + MOH \rightarrow HCOOM.$$

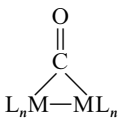
In analoger Weise bilden sich bei Einwirkung von $MOCH_3$ Acetate CH_3COOM.

Recht reaktionsfähig ist Kohlenmonoxid hinsichtlich vieler Verbindungen L_nM niederwertiger Übergangsmetalle M, an die es sich unter Bildung von **Kohlenoxid-Komplexen** („**Metallcarbonylen**“) $L_nM(CO)_m$ anzulagern vermag. Derartige Koordinationsverbindungen haben wir bereits bei der Abtrennung von CO aus Generator- und Wassergas im *Kupfercarbonyl* $[(H_2O)_2ClCuCO]$ und im Zusammenhang mit der Giftwirkung[19] von CO im *Carboxyhämoglobin*, einem Eisenkomplex des Kohlenoxids, kennengelernt. Mit Metallzentren ist CO dabei in der Regel als *einzähniger, endständiger* (η^1) Ligand über den Kohlenstoff *nicht-verbrückend*, *verbrückend* (symmetrisch oder asymmetrisch) sowie *zweifach-verbrückend* verknüpft (vgl. a, b, c). Weniger häufig wirkt CO als *zweizähniger* Ligand, wobei das n-Elektronenpaar des Kohlenstoffs sowie ein π-Elektronenpaar (häufigerer Fall, z. B. (d)) bzw. ein n-Elektronenpaar des Sauerstoffs (z. B. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2W{-}C{\equiv}O{-}AlPh_3$) als Koordinationsstellen fungieren. (Näheres zum Bindungsmechanismus und über weitere Verbindungsbeispiele siehe S. 1787.)



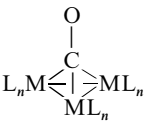
(z. B. **$Ni(CO)_4$**, **ClCuCO**, **CO-Hämoglobin**)

(a)



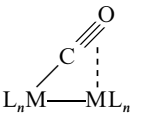
(z. B. **$Fe_2(CO)_9$** = $(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3$)

(b)



(z. B. **$Rh_6(CO)_{16}$** = $[(CO)_2Rh]_6(CO)_4$)

(c)



(z. B. **{L(CO)$_2$Mn}$_2$CO**; L = μ-$Ph_2PCH_2PPh_2$)

(d)

Im Komplex $H_3B{-}C{\equiv}O$ ist Kohlenmonoxid mit einem Hauptgruppenelement verknüpft. Ähnlich wie CO_2 vermag sich auch CO in ML-Bindungen von Verbindungen ML_n einzuschieben, z. B. $CH_3Mn(CO)_5 + CO \rightarrow CH_3C(O)Mn(CO)_5$; $3\,BR_3 + 3\,CO \rightarrow [{-}R_3CB{-}O{-}]_3$.

Verwendung. Kohlenmonoxid dient als *Brenngas*, zur *Reduktion* von Erzen, zur *Wasserstoffgewinnung* aus Wasser (Kohlenoxid-Konvertierung), darüber hinaus zur Synthese von Methanol, Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Verfahren), Carbonsäuren und Estern (Oxosynthese, Hydroformylierung), aromatischen Aldehyden, reinsten Metallen (durch Zersetzung von Metallcarbonylen, gewinnbar aus Metallkomplexen und CO), zur Reinigung von Ni (S. 1710).

1.4.4 Kohlenstoffdisulfid CS_2, Kohlenstoffoxidsulfid COS[17, 20]

Vorkommen. COS findet sich in sauren Erdgasen, aus denen es in den Propan-Anteil der Flüssiggase übergeht. Wegen seiner Giftigkeit[20] muss es durch Waschen mit Aminen oder mithilfe von Molekularsieben entfernt werden. COS wurde auch in der Venus-Atmosphäre aufgefunden.

Darstellung. Man gewinnt *Kohlenstoffdisulfid* („*Kohlendisulfid*“, „*Schwefelkohlenstoff*“) **CS_2** *technisch* aus *Erdgas* und *Schwefel* bei ca. 600 °C in Anwesenheit von Katalysatoren (Kieselgel, Al_2O_3), *Kohlenstoffoxidsulfid* („*Kohlenoxidsulfid*“) **COS** durch Erhitzen von *Kohlenoxid* und *Schwefel* bzw. von *Schwefeltrioxid* und *Schwefelkohlenstoff* (bis ca. 1955 wurde CS_2 durch Überleiten von Schwefeldampf über Holzkohle oder Koks bei 750–1000 °C dargestellt):

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}S_8 \rightarrow CS_2 + 2H_2S; \qquad CO + \tfrac{1}{8}S_8 \rightarrow COS; \qquad 3SO_3 + CS_2 \rightarrow COS + 4SO_2.$$

Physikalische Eigenschaften. Zum Unterschied von gasförmigem, exothermem, feuerlöschendem, ungiftigem Kohlendioxid CO_2 ist Kohlenstoffdisulfid **CS_2** flüssig, endotherm, feuergefährlich und giftig[20] (Smp./Sdp. $-111.6/+46.25$ °C, Dichte = 1.263 g/cm³, $\Delta H_f(g) = +117.4$ kJ/mol). Die Verbindung riecht in reinem Zustand *etherisch*, wegen beigemengten Verunreinigungen gewöhnlich aber *widerwärtig*. Hinsichtlich seiner physikalischen Daten nimmt gasförmiges, exothermes leicht entzündliches, giftiges[20] Kohlenoxidsulfid **COS** eine Mittelstellung zwischen CO_2 und CS_2 ein (Smp./Sdp. $-138.5/-50.2$ °C, $\Delta H_f = -142.2$ kJ/mol). Das übelriechende Gas COS soll in völlig reinem Zustand geruchsfrei sein.

Chemische Eigenschaften. *Lichteinwirkung* löst eine Zersetzung von **CS_2** aus, verbunden mit einer Gelbfärbung und dem Auftreten eines unangenehmen Geruchs. Bei hohen Drücken geht es in *schwarzes polymeres* **$(CS_2)_x$** über (*gelbe* bis *orangefarbene* „*Kohlenstoffpolysulfide*“ **$(CS_n)_x$** ($n = 4$–9) entstehen auch gemäß H_2CS_3 (S. 908) + $S_mCl_2 \rightarrow {}^1/_x(CS_n)_x + 2HCl$). An Luft *verbrennt* CS_2 mit „kühler“, Papier nur

[20] **Physiologisches. CS_2** wirkt auf das Nervensystem *stark toxisch* (MAK-Wert 30 mg/m³ ≙ 10 ppm). Fortgesetzte CS_2-Aufnahme durch die Haut oder durch Atmung führt zu Lähmungen, Muskelschwund, Krämpfen, Sehstörungen, Kopfschmerzen und schließlich zu tödlichen Lähmungen des Zentralnervensystems. Ähnlich toxisch wie CS_2 ist **COS**.

langsam verkohlender Flamme (Selbstentzündung bereits um 100 °C, z. B. an heißen Dampfrohren), mit *Wasser* setzt sich CS_2 erst ab 200 °C auf dem Wege über COS zu CO_2 um:

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2; \qquad CS_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S.$$

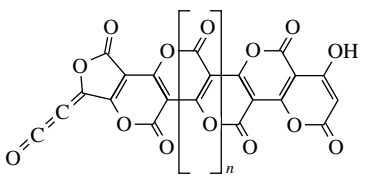
In entsprechender Weise wird CS_2 von *Halogenen* oxidiert bzw. von *Laugen* hydrolysiert.

Schwefelkohlenstoff ist hinsichtlich der Bildung von **Kohlenstoffdisulfid-Komplexen** wesentlich reaktiver als Kohlendioxid. Hierbei weisen CS_2- und CO_2-Komplexe ähnliche Strukturen auf; z. B. ist $(Ph_3P)_2PtCS_2$ analog $(R_3P)_2PtCO_2$ gebaut (vgl. Formel auf S. 895). Auch Einschubreaktionen von CS_2 in Einfachbindungen verlaufen leichter als solche von CO_2.

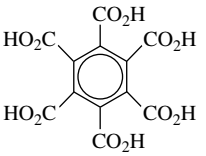
Verwendung. Schwefelkohlenstoff **CS_2** (Weltjahresproduktion Megatonnenmaßstab) dient u. a. als Lösungs- und Extraktionsmittel (z. B. von Ölen aus Pressrückständen), zur Gewinnung von CCl_4 (s. dort), zum Vulkanisieren des Kautschuks, als Flotationsmittel und insbesondere zum Herstellen der Viskose für die Faser- und Folienbereitung, zur Darstellung von Cellophan. Kohlenoxidsulfid **COS** nutzt man u. a. zur Synthese von Thiosäuren, substituierten Thiazolen und Thiocarbonaten, gegebenenfalls zur Bekämpfung von Ratten und Mäusen.

1.4.5 Sonstige Kohlenstoffoxide und -sulfide

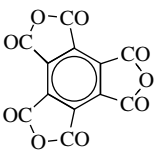
Kohlenstoffoxide C_3O_2, C_5O_2, $C_{12}O_9$. Das übelriechende, bei −112.5 °C schmelzende und bei +6.5 °C siedende, aus Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ bei 140 °C in Anwesenheit von P_4O_{10} hervorgehende *farblose* **Trikohlenstoffdioxid („Kohlensuboxid")** O=C=C=C=O (linear, $D_{\infty h}$-Symmetrie; CO/CC-Abstände = 1.16/1.28 Å; $\Delta H_f = +97.8$ kJ/mol) *polymerisiert* bei Raumtemperatur unter Farbvertiefung schließlich zu einem *braunroten* Farbstoff unveränderter Zusammensetzung $(C_3O_2)_{\approx 40}$ mit Poly-α-pyronstruktur (s. u.), der bei 500 °C in Kohlenstoff und Kohlendioxid zerfällt. Mit *Wasser, Chlorwasserstoff* bzw. *sekundären Aminen* vereinigt es sich zu Malonsäure, Malonsäuredichlorid bzw. Malonsäurediamid: $C_3O_2 + 2HX \rightarrow CH_2(COX)_2$ (X = OH, Cl, NR_2). Ähnlich wie Kohlensuboxid lässt sich das aus Mellitsäure in geschlossenem Rohr bei 160 °C in Anwesenheit von CH_3COCl erzeugbare *farblose*, sublimierbare kristalline **Mellitsäureanhydrid $C_{12}O_9$** reversibel dehydratisieren: $C_6(COOH)_6 \rightleftarrows C_{12}O_9 + 3H_2O$.



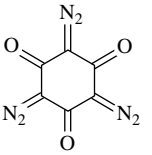
Poly- - pyron



Mellitsäure



Mellitsäure-anhydrid



Tris(diazo)-cyclohexantrion

Bei Durchströmen eines erhitzten Rohrs geht Kohlensuboxid C_3O_2 in das – besser durch Thermolyse des wiedergegebenen Tris(diazo)triketons gewinnbare – bei −90 °C feste und oberhalb −90 °C zersetzliche – *gelbe* **Pentakohlenstoffdioxid** O=C=C=C=C=C=O (linear) über: $C_6O_3(N_2)_3 \rightarrow C_5O_2 + CO + 3N_2$ (Reaktion irreversibel).

Anders als C_3O_2 und C_5O_2 ist das Oxid **C_2O_2** wie dessen isoelektronische Spezies N_4 sowie N_2CO nur kurzlebig (1 μs). Es lässt sich durch *Neutralisation* der im Massenspektrometer gemäß $N_2/CO + e^- \rightarrow N_4^+$, N_2CO^+, $C_2O_2^+$ erzeugten Ionen mit CH_4 bzw. Xe neben N_4 und N_2CO gewinnen (alle drei Moleküle sind gewinkelt-kettenförmig, vgl. S. 656) und nach *Reionisation* mit O_2 im Massenspektrometer nachweisen.

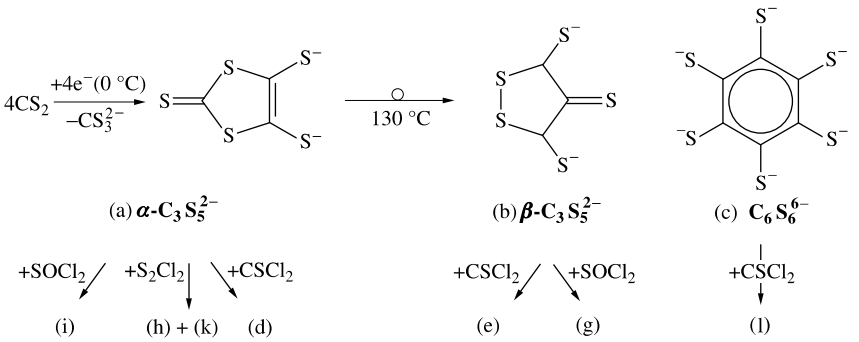
Kohlenstoffoxide CO_3, CO_4. Bestrahlen einer Lösung von O_3 in flüssigem CO_2 führt zu **Kohlenstofftrioxid** CO_3 ($CO_2 + O_3 \rightarrow CO_3 + O_2$), das sich in gasförmigem Zustande rasch in CO_2 und O_2 zersetzt. **Kohlenstofftetraoxid** CO_4 lässt sich im Massenspektrometer durch *Neutralisations-Reionisations-Technik* (S. 68) erzeugen und nachweisen (Bildung von CO_4^+ durch Ionisation eines CO_2/O_2- bzw. CO_2/O_3-Gasgemischs). Letztere beiden Oxide enthalten wohl im Sinne von O=C(—O—O—) bzw. C(—O—O—)$_2$ Dioxiran-Ringe.

Kohlenstoffsulfide CS, C_2S_2, C_2OS, C_3S_2. Unter den Sulfiden ist zum Unterschied vom metastabilen, gasförmigen Kohlenmonoxid das entsprechende **Kohlenstoffmonosulfid CS**, das sich aus CS_2 in einer Glimmentladung (0.1 mbar) bildet und bei −190 °C ausgefroren werden kann, in der Gasphase unbeständig und zerfällt innerhalb einer Minute gemäß $3CS \rightarrow C_3S_2 + S$ unter Bildung von **Kohlenstoffsubsulfid C_3S_2** (braunrote Flüssigkeit, Smp. −0.5 °C). Dieses entspricht dem Kohlensuboxid C_3O_2 (s. oben) und

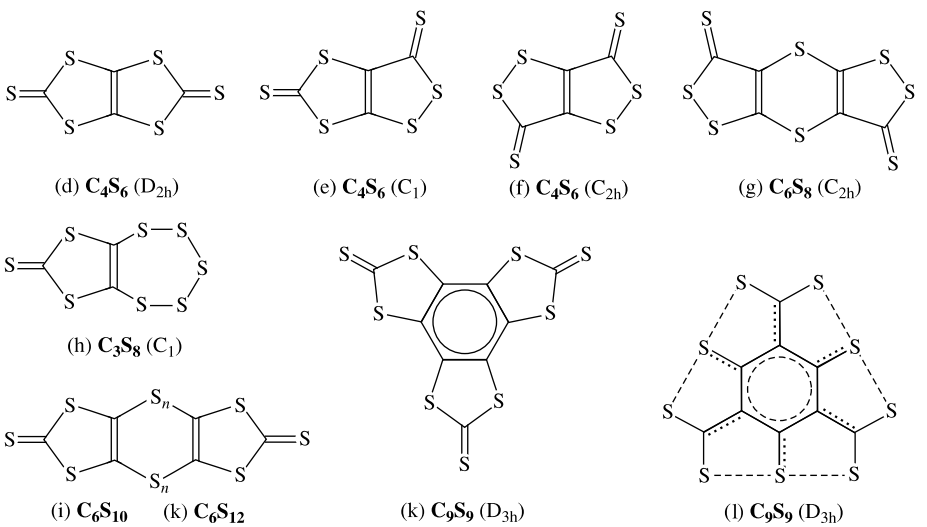
polymerisiert bei Raumtemperatur langsam. Mit *Chalkogenen* oder *Halogenen* reagiert CS z. B. zu CS_2, CSSe, CSTe, $CSCl_2$, $CSBr_2$. Ähnlich wie von CO (vgl. S. 900) kennt man auch von CS „*Metallkomplexe*“, in denen Kohlenstoffmonosulfid über Kohlenstoff an ein, zwei oder drei Metallzentren verknüpft ist oder über Kohlenstoff und Schwefel zwei Metallzentren verbrückt (vgl. S. 1812; Entsprechendes gilt für CSe und CTe).

Durch photochemisch induzierte Dimerisierung von CS mit CS bzw. mit CO bildet sich in einer Tieftemperatur-Argonmatrix **Dikohlenstoffdisulfid** („*Ethen-1,2-dithion*“) S═C═C═S bzw. **Dikohlenstoffoxidsulfid** („*Ethen-1-on-2-thion*“) O═C═C═S (beide Moleküle im Triplett-Grundzustand und linear; ein CO-Dimeres ist unbekannt). Das für die Photoreaktion benötigte CS wird mit Vorteil durch Mikrowellenentladung in einem CS_2/Ar-Gemisch (1 : 100) erzeugt und als solches oder zusammen mit dem gleichen Volumen eines CO/Ar-Gemischs (1 : 5) auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster aufgedampft.

Kohlenstoffsulfide C_3S_8, C_4S_6, C_6S_{10}, C_6S_{12}, C_9S_9. Ausgangsverbindung der meisten Titelverbindungen ist das durch *chemische* (Alkalimetalle) oder *elektrochemische Reduktion* aus CS_2 erhältliche Dianion α-$C_3S_5^{2-}$ (a), das sich thermisch zu β-$C_3S_5^{2-}$ isomerisiert. Möglich erscheint, dass die Reduktion zunächst zu Tetrathiooxalat $C_2S_4^{2-}$ führt (vgl. CO_2), welches mit CS_2 zu α-$C_3S_5^{2-}$ reagiert, wobei abgegebenes S^{2-} von CS_2 unter Bildung von CS_3^{2-} aufgenommen wird (die Dianionen lassen sich zur Säure $H_2C_3S_5$ protonieren, α-$C_3S_5^{2-}$ mit Zn^{2+} zu $Zn(C_3S_5)_2^{2-}$ komplexieren):



Die Einwirkung von $SOCl_2$, S_2Cl_2 bzw. $CSCl_2$ auf α-bzw. β-$C_3S_5^{2-}$ führt dann zu den Kohlenstoffsulfiden (d), (e), (g), (h), (i), (k), (l) (bezüglich der Strukturen vgl. Formelschema). C_9S_9 (l) entsteht durch Reaktion von $C_6S_6^{6-}$ (c) (vgl. S. 909) mit $CSCl_2$, ein drittes C_6S_6-Isomeres (f) sowie ein zweites C_9S_9-Isomeres auf komplexem Wege. Umsetzungen wie die hier beschriebenen sollten, ausgehend von Anionen der Kohlenstoff-Sauerstoffsäuren (S. 904) wie $C_2O_2^{2-}$, $C_6O_6^{6-}$, $C_nO_n^{n-}$ mit Phosgen $COCl_2$ oder Oxalsäuredichlorid $(COCl)_2$ zu neuen, nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Verbindungen führen.



1.4.6 Kohlenstoffselenide und -telluride

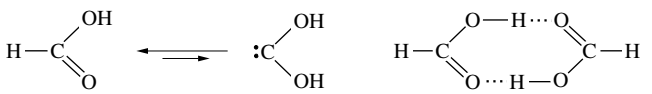
Unter den Verbindungen, die nur aus Selen und Kohlenstoff bestehen (Elektronegativitäten: Se/C = 2.44/2.50) ist **Kohlenstoffdiselenid** („*Selenkohlenstoff*“, „*Diselencarbid*“) **CSe_2** zu nennen, das sich bei 500°C durch Überleiten von CH_2Cl_2 über eine Selenschmelze oder aus H_2Se und CCl_4 bei hohen Temperaturen als kräftig *gelbe*, unangenehm riechende, in CS_2, CCl_4, Toluol lösliche Flüssigkeit bildet (Smp./Sdp. −45.5/125.5°) und bei Raumtemperatur langsam polymerisiert. Die Verbindung ist wie CO_2, COS oder CS_2 (vgl. S. 893, 900) linear gebaut: **Se=C=Se**. Man kennt auch **O=C=Se** (*farblos*, Smp./Sdp. −122/21.5°C) und **S=C=Se** (*farblos*, Smp./Sdp. −85/+84.5°C). Das aus CSe_2 in einer Hochfrequenzentladung entstehende **Kohlenstoffmonoselenid CSe** (Struktur analog C≡O) polymerisiert bereits bei −160°C; es lässt sich mit geeigneten Reaktanden abfangen und in Komplexen, an Metalle gebunden, stabilisieren (vgl. S. 1812). Das **Kohlenstoffditellurid** („*Ditellurcarbid*“) **CTe_2** (Elektronegativitäten: Te/C = 2.01/2.50) ist unter Normalbedingungen instabil. Man kennt darüber hinaus **O=C=Te** (instabil; Bildung beim Überleiten von CO über Tellur bei erhöhter Temperatur in der *Gasphase* oder durch Photolyse von H_2Te in einer CO-*Tieftemperaturmatrix*), **S=C=Te** (*rotgelb*, Smp. −54°C, Zers.), **Se=C=Te** (instabil).

1.5 Chalkogensäuren des Kohlenstoffs[1, 17]

1.5.1. Überblick

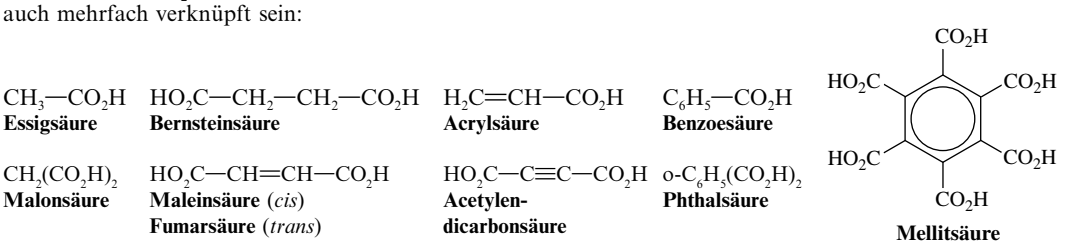
Systematik. Man kennt in protonierter und/oder deprotonierter Form *Monokohlenstoff*-Sauerstoffsäuren **H_4CO** ≙ H_3COH und **H_2CO_n** (n = 2, 3, 4; Formaldehyd $H_2C{=}O$ (n = 1) wirkt in Wasser *nicht sauer*), *Dikohlenstoff*-Sauerstoffsäuren **$H_2C_2O_n$** (n = 2, 3, 4, 5, 6; Keten $H_2C{=}C{=}O$ (n = 1) wirkt in Wasser *nicht sauer*) und **$H_4CO_2 = CH_3COOH$** sowie eine große Anzahl weiterer kohlenstoffreicherer Säuren (insbesondere *Alkohole* **ROH** sowie *Carbonsäuren* **RCOOH,** darüber hinaus Oxokohlenstoffsäuren **$H_2C_nO_n$**), welche Lehrstoff der organischen Chemie darstellen. Ihre Namen sowie die Namen ihrer Salze gehen aus Tab. 92 hervor, in welcher die einzelnen Verbindungen (in Substanz isolierbar bis auf H_2CO_4, $H_2C_2O_5$, $H_2C_2O_6$) nach steigender Oxidationsstufe geeordnet sind. Man kennt darüber hinaus *Thiokohlenstoffsäuren* **H_2CS_n** (n = 3, 4), **$H_2C_nS_n$** (n = 3, 4), **$H_2C_3S_5$** und **$H_6C_6S_6$** sowie die *Selenkohlenstoffsäure* **H_2CSe_3**. Bezüglich der Bezeichnung „Kohlen“ statt *korrekter* „Kohlenstoff“ für C vgl. S. 893.

Strukturen. Die Säure **H_2CO_2** lässt sich durch zwei *tautomere* Formen beschreiben, in welchen eines der beiden H-Atome entweder an Kohlenstoff (a) oder an Sauerstoff (b) gebunden vorliegt (das andere H-Atom ist in beiden Fällen mit einem O-Atom verknüpft):



(a) **Ameisensäure** (b) **Dihydroxycarben** (c) **Ameisensäuredimer**

Das Tautomeriegleichgewicht liegt vollständig auf der Seite der planar gebauten **Ameisensäure**, die im Sinne des auf S. 163 Besprochenen in kondensierter Phase und selbst in der Gasphase – bei nicht all zu hohen Temperaturen – Dimere (c) mit Wasserstoffbrückenbindungen bildet. Von beiden Formen (a) und (b) kennt man *Organylderivate*, nämlich *Ameisensäureester* HCOOR, *Carbonsäuren* RCOOH (dimer; vgl. (a) mit R anstelle von H) sowie deren *Ester* RCOOR und *Dialkoxycarbene* $C(OR)_2$. Wie die nachfolgend aufgeführten Verbindungsbeispiele aus der mächtigen Klasse der **Carbonsäuren** lehren (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie), kann die (saure) *Carboxylgruppe* —COOH (Formulierung auch: —CO(OH), —CO_2H) mit gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffresten (vgl. S. 887) ein- oder auch mehrfach verknüpft sein:



$CH_3{-}CO_2H$ **Essigsäure**

$HO_2C{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$ **Bernsteinsäure**

$H_2C{=}CH{-}CO_2H$ **Acrylsäure**

$C_6H_5{-}CO_2H$ **Benzoesäure**

$CH_2(CO_2H)_2$ **Malonsäure**

$HO_2C{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ **Maleinsäure** (*cis*) **Fumarsäure** (*trans*)

$HO_2C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$ **Acetylendicarbonsäure**

o-$C_6H_5(CO_2H)_2$ **Phthalsäure**

Mellitsäure

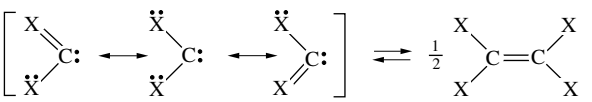
In entsprechender Weise kann die *Hydroxylgruppe* —OH mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ein- oder mehrfach verbunden sein.

Tab. 92 Einige Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs (vgl. hierzu Sauerstoffsäuren des Stickstoffs).

[a]	Monokohlenstoff-Sauerstoffsäuren			Dikohlenstoff-Sauerstoffsäuren[b,c]		
	Formel	Name	Salze	Formel	Name	Salze
−2 **+1**	**H_4CO** ≙ H_3COH	**Methanol** Kohlenstoff(−II)-säure	**Methanolate** Carbonate(−II)	**$H_2C_2O_2$** nur Salze	**Dihydroxyacetylen**[d] Dikohlenstoff(I)-säure	**Dihydroxyacetylate** Dicarbonate(I)
+2	**H_2CO_2**	**Ameisensäure** Kohlenstoff(II)-säure	**Formiate** Carbonate(II)	**$H_2C_2O_3$**	**Glyoxylsäure**[e] Dikohlenstoff(II)-säure	**Glyoxylate** Dicarbonate(II)
+3	–	–	–	**$H_2C_2O_4$**	**Oxalsäure** Dikohlenstoff(III)-säure	**Oxalate** Dicarbonate(III)
+4	**H_2CO_3**	**Kohlensäure**[f] Kohlenstoff(IV)-säure	**Carbonate** Carbonate(IV)	**$H_2C_2O_5$** nur Salze	**Dikohlensäure**[f] Dikohlenstoff(IV)-säure	**Dicarbonate** Dicarbonate(IV)
+4[g]	**H_2CO_4** nur Salze	**Peroxokohlensäure**[f] Peroxokohlenst.(IV)-s.	**Peroxocarbonate** Peroxocarbonate(IV)	**$H_2C_2O_6$** nur Salze	**Peroxodikohlensäure**[f] Peroxodikohlenst.(IV)-s.	**Peroxodicarbonate** Peroxocarbonate(IV)

a) Oxidationsstufe des Kohlenstoffs. – **b)** Eine weitere Dikohlenstoff-Sauerstoffsäure ist **Essigsäure $H_4C_2O_2$** = CH_3COOH. – **c)** Es existieren als *kohlenstoffreichere Säuren* u. a. viele **Carbonsäuren RCOOH** sowie einige **Oxokohlenstoffsäuren $H_2C_nO_n$ = $C_nO_{n-2}(OH)_2$** (vgl. Formelbilder im Text). – **d)** Labil hinsichtlich isomerem „Glyoxal“ O═CH—CH═O, das in Wasser *nicht sauer* wirkt. Es existiert aber isolierbares „*Hexahydroxybenzol*“ **$C_6(OH)_6$**, formal ein Trimeres des Dihydroxyacetylens $C_2(OH)_2$. – **e)** Die *farblose*, bei 70–75 °C schmelzende, in der Natur weit verbreitete (u. a. in unreifen Johannis- und Stachelbeeren sowie Rhabarber, in jungen grünen Blättern) „*Glyoxylsäure*“ („*Oxoessigsäure*“) $H_2C_2O_3$ = OHC—COOH wird z. B. durch chemische Oxidation von „*Ethanol*“ $CH_3—CH_2OH$ auf dem Wege über „*Acetaldehyd*“ $CH_3—CHO$ und „*Glyoxal*“ OHC—CHO bzw. durch elektrochemische Reduktion von „*Oxalsäure*“ HOOC—COOH hergestellt. – **f)** Korrekter wären die Namen Kohlenstoffsäure, Dikohlenstoffsäure, Peroxokohlenstoffsäure, Peroxodikohlenstoffsäure. – **g)** Die Säuren enthalten Peroxogruppen —O—O— mit der Oxidationsstufe +1 (statt +2) des Sauerstoffs.

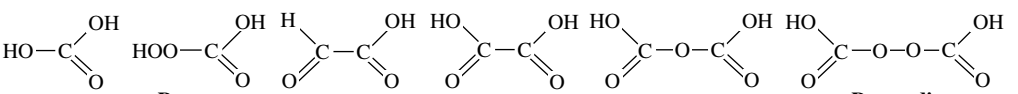
Die *gewinkelten* **Carbene** des Typs $C(OR)_2$ stabilisieren sich durch *Dimerisierung* (X = OR in (e) und (g)), während deren Aminoderivate $C(NR_2)_2$ (X = NR_2 in (e) und (g)) – u. a. wegen des höheren Gewichts der Elektronenoktett-Grenzstrukturen (d) und (f) an der Mesomerie (d) ↔ (e) ↔ (f) – bei geeigneten Resten isolierbar werden:



(d) (e) **CX_2** (f) (g) **C_2X_4**

Die Substituenten X/X der metastabilen **Aminocarbene** sind hierbei sowohl Dialkylaminogruppen wie —N*i*Pr_2/—N*i*Pr_2 als auch 1,2-Ethandiaminogruppen wie —$PhNCH_2$—CH_2NPh— (**„Arduengo-Carbene“**, Existenz postuliert 1960 von H.-W. Wanzlick), 1,2-Ethendiaminogruppen wie —MeNCH═CHNMe— oder 1,2-Benzoldiaminogruppen wie —*i*$PrCH_2N$—C_6H_4—NCH_2*i*Pr— (in ersteren Fällen liegt ausschließlich (e), in letzterem Falle in Lösung (e) und (g) im Gleichgewichts-Mengenverhältnis ca. 9 zu 1 vor). Die genannten *dimerisierungsstabilen* (isolierbaren) Carbene nehmen einen *Singulett*-Grundzustand ein und wirken als „*nucleophile Carbene*“ (z. B. Bildung von Komplexen $L_nM←CX_2$). Sie unterscheiden sich damit von den *dimerisierungslabilen* (nicht isolierbaren) Triplett-Carbenen CX_2 mit X = H, Organyl (vergleichsweise „metastabil“ ist CR_2 mit R = 2,6,4-$C_6H_2Br_2$*t*Bu: $\tau_{1/2}$ für Dimerisierung = 16 s bei Raumtemperatur). Bezüglich des Spinzustandes bei Carbenen siehe bei Silylenen (S. 931).

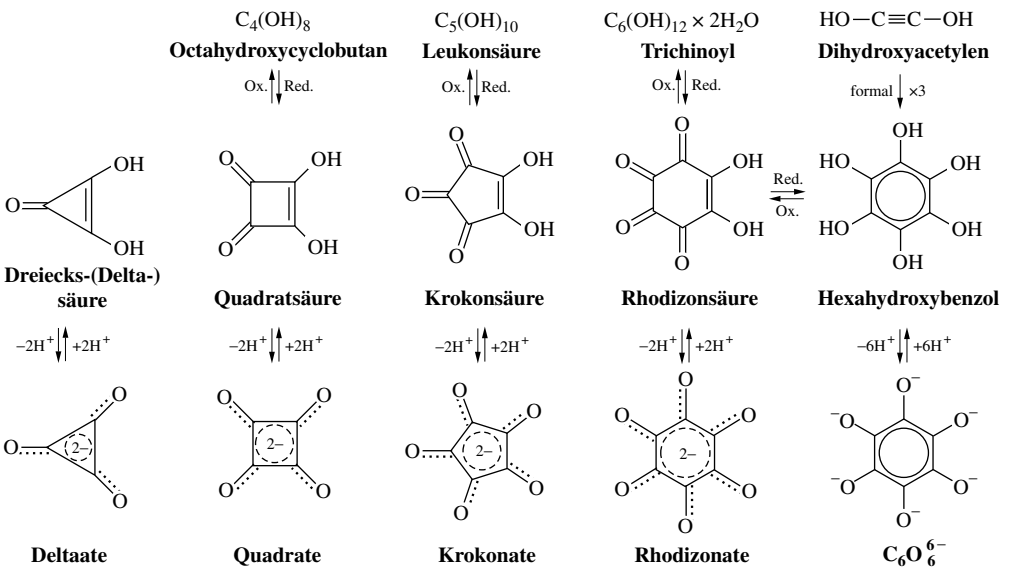
Weitere in Tab. 92 aufgeführte Säuren – ausgenommen H_4CO_4 und $H_2C_2O_2$ – leiten sich ebenfalls von der Ameisensäure ab, und zwar durch Ersatz des C-gebundenen H-Atoms gegen die Gruppen OH (h), OOH (i), CHO (k), COOH (l), OCOOH (m), OOCOOH (n):



Kohlensäure (h) **Peroxokohlensäure** (i) **Glyoxylsäure** (k) **Oxalsäure** (l) **Dikohlensäure** (m) **Peroxodikohlensäure** (n)

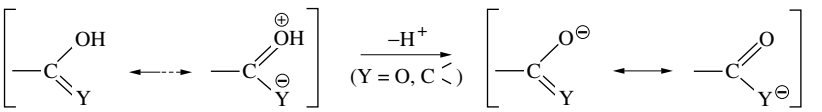
Die *Trithio-, Triseleno-* und *Tetrathioperoxokohlensäure* H_2CS_3, H_2CSe_3 und H_2CS_4 haben analoge Strukturen wie die *Kohlensäure* H_2CO_3 und die *Peroxokohlensäure* H_2CO_4. Die isolierbaren Ester der unbekannten *Orthokohlensäure* $H_4CO_4 = C(OH)_4$ weisen tetraedrisch mit OR-Gruppen koordinierte C-Atome auf.

Eine kleinere Gruppe von Kohlenstoff-Sauerstoffsäuren bilden die **Enolsäuren**, in welchen Hydroxylreste OH verknüpft mit ungesättigten C-Atomen vorliegen. Beispiele sind etwa *lineares* „*Dihydroxyacetylen*“ **$C_2(OH)_2$** = HO—C═C—OH sowie planares „*Hexahydroxybenzol*“ **$C_6(OH)_6$** (vgl. Tab. 92 sowie Formelschema, rechte Seite), des weiteren „*Oxokohlenstoffsäuren*“ **$H_2C_nO_n$** = $C_nO_{n-2}(OH)_2$ (n = 3–6), welche sich reversibel zu stabilen, *planar* gebauten „*Oxokohlenstoffdianionen*“ $C_nO_n^{2-}$ deprotonieren lassen (Formelschema). Auch die durch reversible Oxidation von $C_nO_{n-2}(OH)_2$ erhältlichen perhydroxylierten Cycloalkane $C_n(OH)_{2n}$ (Formelschema) wirken sauer. Die *Thiokohlenstoffsäuren* **$H_2C_nS_n$** (n = 3, 4; Anionen $C_nS_n^{2-}$) und **$H_6C_6S_6$** = $C_6(SH)_6$ (Anion $C_6S_6^{6-}$) haben analoge Strukturen wie die Kohlenstoff-Sauerstoffsäuren.



Darstellung. Methoden zur Herstellung von Kohlenstoff-Chalkogensäuren bzw. -chalkogenaten bieten die Umsetzungen von Kohlenstoffchalkogeniden mit Chalkogenwasserstoffen bzw. deren Anionen (Umkehrung der Anhydridbildung, S. 894; z. B. $CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$, $CO + OH^- \leftrightarrows HCO_2^-$, $CS_2 + S^{2-} \rightarrow CS_3^{2-}$) oder die Reduktion der Kohlenstoffchalkogenide (z. B. $nCO + n\ominus \leftrightarrows (CO)_n^{n-}$; $2CO_2 + 2\ominus \rightarrow C_2O_4^{2-}$; $4CS_2 + 4\ominus \rightarrow CS_3^{2-} + C_3S_5^{2-}$).

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten: Die oben erwähnten Verbindungen wirken teils als *schwache* Säuren (z. B. Ameisen-, Essigsäure), teils als *mittelstarke* Säuren (z. B. Oxokohlenstoffsäuren). Ihr saurer Charakter beruht darauf, dass die negative Ladung des – nach Deprotonierung der Hydroxygruppe verbleibenden – Sauerstoffs (Analoges gilt für Schwefel) durch Mesomerie stabilisiert werden kann:



Redox-Verhalten. Gemäß der **Potentialdiagramme** (vgl. S. 1017) einiger Oxidationsstufen des Kohlenstoffs für pH = 0 und 14 (CO_2 und CO_2^{3-}, CO und HCO_2^-, C_x und H_2CO, CH_4) ist die *Oxidations-*(*Reduktions-*) *Kraft* der Verbindungen erwartungsgemäß in *saurer* (*alkalischer*) Lösung größer (stärkstes Oxidations- und Reduktionsmittel: CO). Eine *Komproportionierung* von CH_4 und CO bzw. CO_2 zu Kohlenstoff ist thermodynamisch möglich.

Nachfolgend werden die *Kohlen*- und *Enolsäuren* sowie ihre Thio- und Selenoderivate besprochen; anschließend sei *kurz* auf die Fette und Kohlenhydrate als biochemisch relevante Stoffe eingegangen.

1.5.2 Die Kohlensäure

Wässerige Kohlensäure. Kohlendioxid reagiert mit Wasser in geringem Umfange ($\sim 0.2\,\%$; $K = c_{CO_2}/c_{H_2CO_3} \approx 600$) zu „Kohlensäure“, welche in Protonen sowie *Hydrogencarbonat* und – untergeordnet – in Protonen und *Carbonat* dissoziiert:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \leftrightarrows 2H^+ + CO_3^{2-}. \quad (1)$$

Diese **„wässerige“ Kohlensäure H_2CO_3** (= in Wasser gelöstes CO_2) ist eine *mittelstarke Säure* ($K_1 = c_{H^+} \times c_{HCO_3^-}/c_{H_2CO_3} = 1.3 \times 10^{-4}$ oder $pK_1 = 3.88$; $K_2 = c_{H^+} \times c_{CO_3^{2-}}/c_{HCO_3^-} = 4.84 \times 10^{-11}$ oder $pK_2 = 10.33$). Da aber $\sim 99.8\,\%$ des gelösten Kohlendioxids nicht als H_2CO_3, sondern als hydratisiertes CO_2 vorliegen, wirkt die *Gesamtlösung* als *schwache Säure*. Gewöhnlich pflegt man daher die „*scheinbare Dissoziationskonstante*“ anzugeben, indem man als undissoziierten Säureanteil die Konzentration $c_{H_2CO_3 + CO_2}$ einsetzt. Dann bekommt K_1 den um 3 Zehnerpotenzen kleineren Wert 4.45×10^{-7} ($pK_1 = 6.35$).

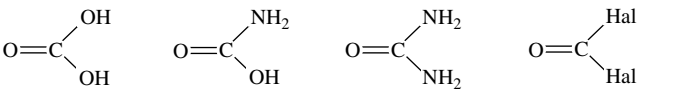
Die Bestimmung des in einer wässerigen CO_2-Lösung als H_2CO_3 bzw. $H^+ + HCO_3^-$ vorliegenden Anteils gelingt aufgrund des Umstandes, dass bei Zusatz von Lauge die vorliegende Säure H_2CO_3 wie alle Säuren *sehr rasch* neutralisiert wird, während die weitere Neutralisation *langsam* erfolgt, da die Wiedereinstellung des gestörten Gleichgewichts (1) Zeit erfordert (bei Zusatz von mit Phenolphthalein *rot* gefärbter Natronlauge wird eine CH_3COOH-Lösung augenblicklich, eine CO_2-Lösung erst in mehreren Stunden entfärbt):

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \ (\textit{langsam}); \quad H_2CO_3 + OH^- \leftrightarrows HCO_3^- + H_2O \ (\textit{rasch}).$$

Bei pH-Werten > 8 verläuft die Neutralisation in steigendem Ausmaß auch gemäß:

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrows HCO_3^- \ (\textit{langsam}); \quad HCO_3^- + OH^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H_2O \ (\textit{rasch}).$$

Durch Entwässern einer CO_2-Lösung (Verdampfen oder Gefrieren des Wassers) lässt sich die mit CO_2 im Gleichgewicht stehende *Kohlensäure* $H_2CO_3 = CO(OH)_2$ ebensowenig wie die **Orthokohlensäure** $H_4CO_4 = C(OH)_4$ oder die **Dikohlensäure** $H_2C_2O_5 = (HO)OC—O—CO(OH)$ isolieren, da hierbei wegen der Überschreitung der Löslichkeit das *Anhydrid* CO_2 entweicht. Auf anderem Wege (s. unten) lässt sich Kohlensäure H_2CO_3 jedoch in Substanz herstellen. Von der Ortho- und Dikohlensäure sind *Ester* bekannt, z. B.: $C(OEt)_4$ (Sdp. 150 °C), (EtO)OC—O—CO(OEt) (Sdp. 93 °C) (zum Vergleich: $CO(OEt)_2$, Sdp. 126 °C), aber keine Salze. Auch die **Peroxomono-** und **-dikohlensäure** $H_2CO_4 = CO(OH)(OOH)$ und $H_2C_2O_6 = (HO)OC—O—O—CO(OH)$ lassen sich als solche nicht aus konzentrierten wässerigen H_2O_2-Lösungen isolieren. Von ihnen sind aber ebenfalls Ester (z. B. (RO)OC—O—O—CO(OR) mit R = Cyclohexyl C_6H_{11}) und darüber hinaus Salze bekannt (s. u.). Beständiger als Kohlensäure sind ihre Aminoderivate in Wasser (vgl. S. 672), hydrolyseempfindlich ihre Halogenderivate:



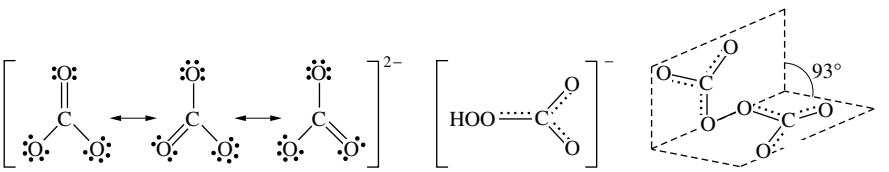
Kohlensäure **Carbaminsäure** **Harnstoff** **Carbonylhalogenide**

Als *zweibasige* Säure bildet die Kohlensäure zwei Reihen von **Salzen**: *Hydrogencarbonate* („*primäre Carbonate*“; „*saure Carbonate*“; „*Bicarbonate*“) M^IHCO_3 und *Carbonate* („*sekundäre Carbonate*“; „*neutrale Carbonate*“) $M^I_2CO_3$. Alle *Hydrogencarbonate* sind bis auf das Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$ in Wasser leicht löslich. Von den normalen *Carbonaten* lösen sich nur die Alkalicarbonate leicht, alle übrigen schwer in Wasser, weshalb sich Kohlendioxid leicht nachweisen lässt (z. B. durch Einleiten in eine $Ba(OH)_2$-Lösung: Ausfällung von $BaCO_3$). Beim Erhitzen gehen die Hydrogencarbonate unter Kohlendioxidabspaltung in normale Carbonate über: $2\,MHCO_3 \rightleftarrows M_2CO_3 + H_2O + CO_2$; umgekehrt kann man durch Einleiten von Kohlendioxid in wässerige Carbonatlösungen Hydrogencarbonate erhalten (S. 1249). Ansäuern von Carbonatlösungen führt zu Kohlendioxid-Entwicklung, da die primär in Freiheit gesetzte Kohlensäure H_2CO_3 in $H_2O + CO_2$ zerfällt, sodass bald die Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser überschritten wird. Bezüglich des reversiblen Übergangs von CO_2 aus der Luft über das Meer in Carbonate vgl. „*CO_2-Kreislauf*“ in der Natur (S. 878).

Salze der bisher unbekannten *einbasigen* Peroxokohlensäure H_2CO_4 (*Peroxocarbonate*) bilden sich etwa beim Sättigen einer bis auf -15 °C gekühlten 30 %igen *Wasserstoffperoxid*-Lösung mit festem Alkalibicarbonat $MHCO_3$ (z. B. H_2O_2-Addukt von $KHCO_4$ oder $RbHCO_4$), Salze der ebenfalls unbekannten zweibasigen Peroxodikohlensäure $H_2C_2O_6$ (*Peroxodicarbonate*) durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Alkalicarbonat M_2CO_3 bei hoher Stromdichte und niedrigen Temperaturen an der Anode: $2\,CO_3^{2-}$

$\rightarrow C_2O_6^{2-} + 2\ominus$ (z. B. $K_2C_2O_6$; das fälschlicherweise als „Percarbonat" bezeichnete Handelsprodukt ist ein Wasserstoffbrückenaddukt von H_2O_2: $Na_2CO_3 \times 1.5H_2O_2$). Die Salze zersetzen sich bereits unterhalb von Raumtemperatur langsam unter O_2-Abgabe.

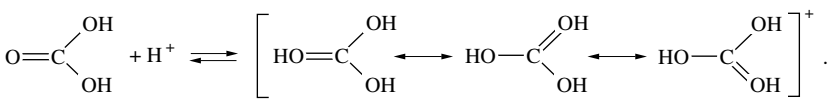
Strukturen. Das durch die Mesomerieformel (o) beschreibbare *Carbonat*-Ion CO_3^{2-} (24 Valenzelektronen, vgl. S. 358) ist *planar* gebaut mit OCO-Winkeln von 120° und drei gleich langen, einem Zustand zwischen einfacher und doppelter Bindung entsprechenden CO-Abständen (1.30 Å; ber. für Einfach/Doppelbindung: 1.43/1.25 Å). Auch das *Peroxocarbonat*-Ion $CO_2(OOH)^-$ (p) bzw. *Peroxodicarbonat*-Ion $C_2O_6^{2-}$ (q) der Salze $KHCO_4 \cdot H_2O_2$ bzw. $K_2C_2O_6$ enthalten *planare* C-Atome mit kürzeren C—O- und längeren C—OO-Bindungen (ca. 1.24 und 1.38 Å bzw. ca. 1.27 und 1.31 Å) sowie mit typischen O—O-Abständen von ca. 1.46 Å. Das Ion $CO_2(OOH)^-$ bildet im Kristall Ketten $\cdots$OCO—OO—H$\cdots$ OCO—OO—H$\cdots$, die über H_2O_2 zu Schichten verknüpft sind: $\rangle$C=O$\cdots$ HOOH$\cdots$ O=C$\langle$, das Ion $C_2O_6^{2-}$ Inseln (q), in welchen planare über eine OO-Bindung verknüpfte CO_3-Einheiten einen COOC-Diederwinkel von 93° aufweisen.



(o) $\mathbf{CO_3^{2-}}$ (p) $\mathbf{HCO_4^-}$ (q) $\mathbf{C_2O_6^{2-}}$

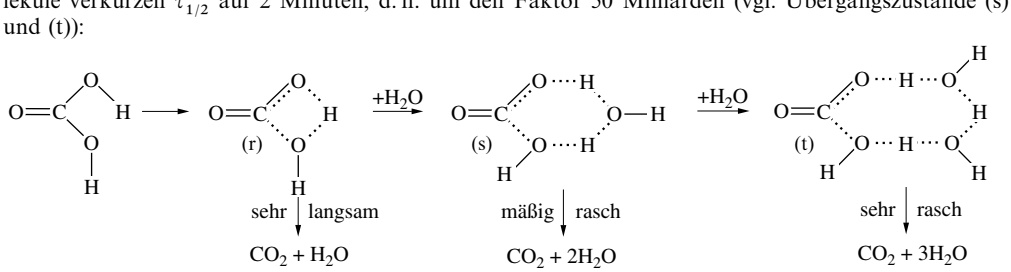
Reine Kohlensäure. Gewinnung. Durch Einwirkung von HCl auf Na_2CO_3 bei -35°C in Dimethylether lässt sich *farbloses* kristallines *Kohlensäure-Etherat* $H_2CO_3 \cdot OMe_2$ vom Smp. -47°C gewinnen, das sich oberhalb $+5$°C heftig in CO_2, H_2O und Me_2O zersetzt. Erwärmt man Mischungen von winzigen, auf -195°C gekühlten, glasartigen Kügelchen, bestehend aus $KHCO_3$ sowie HCl in Methanol, im Hochvakuum (HV) auf ca. -120°C, so bildet sich – nach „Zusammenschmelzen" der Kügelchen – gemäß $KHCO_3 + HCl \rightarrow H_2CO_3 + KCl$ *Kohlensäure* H_2CO_3, welche nach Abkondensation von MeOH und HCl bei ca. -100°C im HV als *farblose*, feste Kohlensäure verbleibt. Sie verflüchtigt sich ab ca. -80°C im HV und kann an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Stellen wieder kondensiert werden („Umkondensieren" von H_2CO_3). Kohlensäure entsteht auch in einer CO_2-haltigen Eismatrix (-250°C) bei Energieeinstrahlung (z. B. Beschuss mit Protonen).

Eigenschaften. *Feste* Kohlensäure (*farblos*) besteht aus einem Netzwerk miteinander über H-Brücken verknüpfter H_2CO_3-Moleküle, *gasförmige* Kohlensäure aus einem Gemisch von H_2CO_3-Monomeren und -Dimeren (vgl. Formel (c) mit OH-Gruppen anstelle von C-gebundenen H-Atomen). H_2CO_3 wirkt nicht nur als *Brönsted-Säure* (s. oben), sondern auch als *Brönsted-Base:*



Isolierbare Salze mit dem mesomeriestabilisierten *planaren* Kation $C(OH)_3^+$ entstehen etwa beim Lösen des Esters $CO(OSiMe_3)_2$ in Supersäuren (HF/AsF_5, HF/SbF_5).

Die wasserfreie, reine Kohlensäure ist hinsichtlich ihres Zerfalls in H_2O und CO_2 vergleichsweise *metastabil*. Die Zerfallsbarriere beträgt ca. 185 kJ/mol, die Zerfallshalbwertszeit bei 25 bzw. 125°C 65.7 Millionen Tage bzw. 8 Tage (vgl. Zerfallsübergangsstufe (r)). Dieses Verhalten ändert sich drastisch in Wasser: bereits in Anwesenheit nur eines H_2O-Moleküls beträgt $\tau_{1/2}$ (25°C) nur noch 10 Stunden; zwei H_2O-Moleküle verkürzen $\tau_{1/2}$ auf 2 Minuten, d. h. um den Faktor 50 Milliarden (vgl. Übergangszustände (s) und (t)):



Da die H_2CO_3-Zersetzung zur Bildung von H_2O führt, nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Säure zu („*Autokatalysator*").

Bedeutung. Feste bzw. gasförmige Kohlensäure ist offensichtlich ein Bestandteil *stratosphärischer Wolken* der oberen Atmosphäre, *interstellarer Eispartikel*, *extrasolarer Körper* sowie auch der *Marsoberfläche* und/oder *Marsatmosphäre*. Auch wird Kohlendioxid nach Umwandlung in Kohlensäure zwischen Blut und Gewebe oder Blut und Lunge ausgetauscht. Die vergleichsweise langsam erfolgende *Hydration von* CO_2 wird durch das Enzym „*Carboanhydrase*" katalysiert, wodurch *physiologisch* ausreichende Geschwindigkeiten der Austauschprozesse erreicht werden (ein Enzymmolekül katalysiert die Umwandlung von 36 Millionen CO_2- in H_2CO_3-Moleküle pro Minute).

1.5.3 Einige weitere Kohlenstoff-Chalkogensäuren

Ameisen-, Essig-, Oxalsäure (vgl. Tab. 92 und Lehrbücher der Organischen Chemie) sowie auch *Oxalate* sind – wie viele andere *Carbonsäuren* – in der *Natur weit verbreitet* (z. B. HCOOH im Ameisengift, in Brennnesseln, CH_3COOH als aktivierte Essigsäure im Stoffwechsel, bei Gärungs- und Fäulnisprozessen, $H_2C_2O_4$ als Säure im Blut und Harn, als „*Kleesalz*" $KHC_2O_4 \times H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ im Sauerklee (*Oxalis*), als Mg-Salz in einigen Gräsern, als Ca-Salz in Blättern, Wurzeln, Rinden und Nierensteinen). Die Gewinnung von **HCOOH** (klare, flüchtige, stechend riechende und verätzend wirkende Flüssigkeit; Smp./Sdp. 8/101 °C) erfolgt u. a. durch *Hydratisierung von CO*, die von **CH_3COOH** („*Eisessig*"; klare, stechend riechende und verätzend wirkende Flüssigkeit; Smp./Sdp. 16.5/117.9 °C) hauptsächlich durch *Methanolcarbonylierung* (S. 899) sowie *Acetaldehydoxidation* und die von **$H_2C_2O_4$** (ätzend wirkende, bei Einnahme zu Durchfall, Erbrechen, Nierenschäden, Krämpfen, Koma, Tod führende, *farblose* Kristalle;. Smp. 189.5 °C, Zers.; Smp./Sdp. des Dihydrats 101.5/150 °C) durch katalytische *Oxidation* u. a. von Glykolen, Olefinen, Acetylenen, Acetaldehyd mit konz. HNO_3 bzw. durch *Schmelzen* von HCOONa mit *Alkali:*

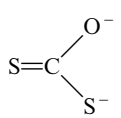
$$CO \xrightarrow{+H_2O} HCOOH;\ CO \xrightarrow{+CH_3OH} CH_3COOH \xleftarrow{O} CH_3CHO;\ HOCH_2{-}CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{+4O} HOOC{-}COOH$$

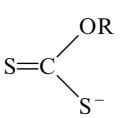
Eigenschaften. Charakteristisch für HCOOH, CH_3COOH, $H_2C_2O_4$ ist der *saure Charakter* ($pK_s = 3.75$, 4.75, 1.23/4.19; lösliche Alkali- und Erdalkaliformiate und -acetate, unlösliches Calciumoxalat) sowie das *Reduktions-* und *Oxidationsvermögen* (z. B. Entfärbung einer $KMnO_4$-Lösung durch HCOOH, $H_2C_2O_4$; Auflösen von Mg, Zn, Fe durch CH_3COOH). Konz. H_2SO_4 reagiert mit HCOOH bzw. $H_2C_2O_4$ unter Bildung von CO bzw. $CO + CO_2$. – Verwendung. **HCOOH**: Fungizid (für Tabak, Getreide); Solvens (für Nitrocellulosen, Celluloseacetat); **CH_3COOH**: Säuerungs- und Konservierungsmittel; Solvens; Herstellung von Na-, Pb-, Al-, Zn-Salzen (als Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie sowie Färberei und Medizin); **$H_2C_2O_4$**: Analytik (Alkali-, Manganometrie; Ca-Bestimmung als Oxalat); Trennung der Lanthanoide (s. dort); Reduktionsmittel (Beizen von Wolle, Bleichen von Strohgeflechten); Verseifen von Küpenfarbstoffen; Aufschließen von Stärke; Entfernung von Rost- und Tintenflecken; Herstellen von Schutzschichten auf Aluminium; Galvanisierungen.

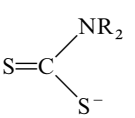
Thio-, Selenokohlensäure. Die mittelstarke **Trithiokohlensäure H_2CS_3** (*rotes*, bei Raumtemperatur zersetzliches Öl; Smp. -29.9 °C) sowie **Triselenokohlensäure H_2CSe_3** (*dunkelrotes*, oberhalb -10 °C zersetzliches Öl) lassen sich durch Umsetzen von HCl mit $BaCS_3$ sowie $BaCSe_3$ in Ether gewinnen, wobei die Salze beider Säuren, die „*Trithio-*" sowie „*Triselenocarbonate*" CS_3^{2-} sowie CSe_3^{2-}, aus den betreffenden Kohlenstoffdichalkogeniden und Chalkogenid erhältlich sind:

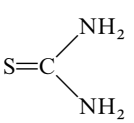
$$CY_2 + Y^{2-} \rightarrow CY_3^{2-}; \qquad CY_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CY_3\ (Y = S, Se).$$

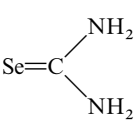
Trithiocarbonate entstehen auch bei der Einwirkung von *wässerigem Alkali* auf CS_2 neben Carbonaten: $3CS_2 + 6OH^- \rightarrow 2CS_3^{2-} + CO_3^{2-} + 3H_2O$. Reaktionszwischenprodukte stellen hierbei „*Dithiocarbonate*" COS_2^{2-} dar, die bei der Umsetzung von CS_2 mit Lauge in Alkoholen ROH in Form der „*Xanthogenate*" CS_2OR^- (Alkyldithiocarbonate) isolierbar sind. Analog S^{2-}, OH^- und OR^- lassen sich an CS_2 auch andere Basen addieren. So bilden sich mit *Amiden* NR_2^- „*Dithiocarbamate*" $CS_2NR_2^-$, mit *Ammoniak* NH_3 über $NH_4^+CS_2NH_2^-$ und $NH_4^+S{=}C{=}N^-$ schließlich bei 160 °C „*Thioharnstoff*" $CS(NH_2)_2$ (entsprechend aus CS_2 „*Selenoharnstoff*" $CSe(NH_2)_2$), mit *Phosphanen* PR_3 charakteristisch gefärbte Addukte (das *rote* Et_3P-Addukt dient als empfindlicher CS_2-Nachweis):


Dithiocarbonat


Xanthogenate


Dithiocarbamate


Thioharnstoff


Selenoharnstoff

Neben der Trithiokohlensäure existiert eine **Tetrathioperoxokohlensäure H_2CS_4** = CS(SH)(SSH), die aus $(NH_4)_2CS_4$ mit HCl in Dimethylether bei $-78\,^\circ C$ als freie Säure in Form von *gelben* Nadeln (Smp. $-36.5\,^\circ C$) darstellbar ist und sich schon bei der Darstellungstemperatur, schneller beim Erwärmen zu H_2S, CS_2 und S_8 zersetzt. Die zugehörigen „*Tetrathioperoxocarbonate*" CS_4^{2-} bilden sich beim Auflösen von S_8 in CS_3^{2-}-Lösungen: $CS_3^{2-} + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow CS_4^{2-}$.

Enolsäuren und Thioderivate. Mit Alkalimetallen reagiert CO in fl. NH_3 zu *gelben* Salzen MO—C≡C—OM („*Alkalimetall-Carbonyle*") des – hinsichtlich einer Isomerisierung in Glyoxal O=CH—CH=O labilen – **Dihydroxyacetylens HO—C≡C—OH**, mit fl. Kalium (63 °C) zum *farblosen* Salz $K_6C_6O_6$ des **Hexahydroxybenzols $C_6(OH)_6$** (Gewinnung durch Hydrolyse von $K_6C_6O_6$; Struktur vgl. S. 905). Das Thioderivat **$C_6(SH)_6$** bildet sich bei der Protolyse von $C_6S_6^{6-}$ (gewinnbar aus C_6Cl_6). Bezüglich der Synthese der Oxokohlenstoffsäuren $H_2C_nO_n$ und ihren Anionen $C_nO_n^{2-}$ ($n = 3$–6; Struktur S. 905) vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie. Die protonierbaren Thioderivate $C_3S_3^{2-}$ (*beige*) und $C_4S_4^{2-}$ (*gelb*) der Dianionen $C_3O_3^{2-}$ und $C_4O_4^{2-}$ gewinnt man aus Tetrachlorcyclopropen C_3Cl_4 bzw. aus Quadratsäure $H_2C_4O_4$.

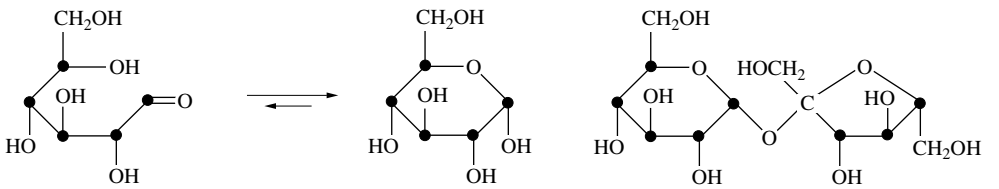
1.5.4 Fette und Kohlenhydrate

Fette und Kohlenhydrate sind neben Eiweißstoffen (S. 914f) und Wasser sowie Phosphat (bei Wirbeltieren) Hauptbestandteile der lebenden Organismen. Die zahlreichen, wasserunlöslichen, festen, halbfesten bis flüssigen natürlichen **Fette** der Pflanzen, Tiere und der Menschen bestehen im Wesentlichen aus gemischten *Estern* des Polyalkohols *Glycerin* und höheren gesättigten sowie ungesättigten *Carbonsäuren* („*Fettsäuren*") mit vielfach gerader Anzahl von C-Atomen:

$$3\,RCOOH + CH_2OH—CHOH—CH_2OH \leftrightarrows CH_2OAc—CHOAc'—CH_2OAc'' + 3\,H_2O$$

Carbonsäuren **Glycerin** **Fette** (Ac = RCO; R unterschiedlich)

Der Name **Kohlenhydrate** wird als Sammelbezeichnung für die als Naturstoffe weitverbreitete Klasse von *Polyhydroxyaldehyden* und *-ketonen* („*Aldosen*", „*Ketosen*") der Zusammensetzung $CH_2OH—(CHOH)_m—CHO$ und (meist) $CH_2OH—(CHOH)_{m-1}—CO—CH_2OH$ genutzt, die man unter dem Begriff **Monosaccharide** zusammenfasst, sowie auch für höhermolekulare Verbindungen, die sich durch Hydrolyse in Monosaccharide überführen lassen. Entsprechend der Anzahl *n* von C-Atomen unterteilt man die Monosaccharide (Bruttoformel $C_nH_{2n}O_n = C(H_2O)_n$ = „*Kohlenstoffhydrate*") in „*Triosen*" ($n = 3$), „*Tetrosen*" (4), „*Pentosen*" (5), „*Hexosen*" (6) usw. Typisches Beispiel für eine Aldose („*Aldohexose*") ist die „*Glucose*" $CH_2OH—(CHOH)_4—CHO$ (vier chirale Zentren), welche hauptsächlich als Halbacetal (sesselkonformierter sechsgliederiger Ring) vorliegt (Reaktion einer Carbonyl-Gruppe mit der Hydroxyl-Gruppe am fünften C-Atom). Ein Beispiel für eine Ketose („*Ketohexose*") bietet die „Fructose" $CH_2OH—(CHOH)_3—CO—CH_2OH$, die ebenfalls ein Acetal bildet, und zwar sowohl mit sechs- als auch fünfgliederigem Ring (s. u., Saccharose). In **Oligosacchariden** sind 2–10 Monosaccharid-Moleküle unter H_2O-Austritt etherartig zu größeren Kohlenhydrat-Molekülen vereinigt. Ein Beispiel bietet das Disaccharid „*Saccharose*". Wegen des *süßen Geschmacks* zählt man die *wasserlöslichen* Mono- und Oligosaccharide zu den **Zuckern** und grenzt sie von den wasserunlöslichen, aus sehr vielen Monosaccharidenen zusammengesetzten **Polysacchariden** ab (man bezeichnet Glucose/Saccharose z. B. als Trauben-/Rohrzucker).



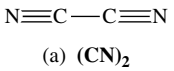
Die Kohlenhydrate spielen in der Natur eine vielfältige Rolle. Die Pflanzen produzieren etwa durch *Photosynthese* (S. 1232) große Mengen einerseits des Polysaccharids „*Cellulose*" als *Gerüstsubstanz* (Cellulose – z. B. in Holz – stellt mengenmäßig die größte Biomasse der Erde dar), andererseits des Polysaccharids „*Stärke*" und einer Reihe von Zuckern (z. B. Saccharose, Glucose) als *Energiespeicherstoffe*. Der tierische Organismus benötigt das Polysaccharid „*Glykogen*" als Energiereservestoff. Zucker sind des weiteren unentbehrlich als Bestandteile der Nucleinsäuren (S. 914), Glykolipide, Glykoproteine usw. (in der Immunologie schreibt man den Kohlenhydratanteilen wichtige Erkennungsfunktionen bei Antigen-Antigen-Reaktionen zu). Aufgrund ihrer vielen Hydroxylgruppen stellen Mono- und Oligosaccharide

– in teildeprotonierter Form – wertvolle Komplexliganden für Metall- und Halbmetallkationen dar. Derartige „Zuckerkomplexe“ besitzen auch biochemische Bedeutung.

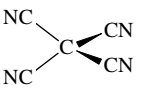
1.6 Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs[1, 21]

1.6.1 Überblick

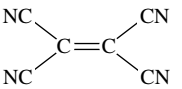
Kohlenstoff bildet *binäre* **Nitride** der Zusammensetzung **CN**, nämlich „*Cyan*“ CN (nur in der Gasphase bei hoher Temperatur stabil), „*Dicyan*“ $(CN)_2$ (a) und „*Paracyan*“ („Polycyan“) $(CN)_x$ (f), ferner *kohlenstoffreichere Nitride* $C_n(CN)_{2n+m}$, die sich wie (b), (c), (d) von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+m} (vgl. S. 887) durch vollständige Substitution der H-Atome gegen CN-Gruppen ableiten, und *kohlenstoffärmere Nitride* wie nieder- oder hochmolekulares $\mathbf{C_3N_4}$: N≡C—N=C=N—C≡N (in der Matrix isoliert) sowie (g). Darüber hinaus existieren eine Reihe wichtiger *Cyanverbindungen* **XCN** (X z. B. H, Organyl, Halogen, HO, HS, HSe, H_2N)[22].



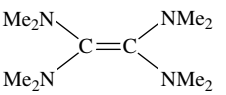
(a) **$(CN)_2$**



(c) **C_5N_4**



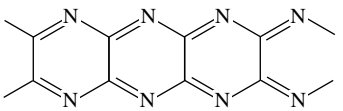
(d) **C_6N_4** (TCNE)



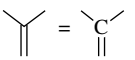
(e) **$C_2(NMe_2)_4$** (TDAE)

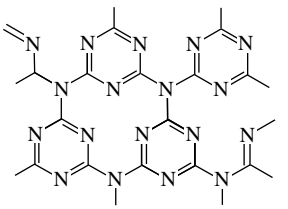


(b) **C_4N_2** (allgemein $C_{2n}(CN)_2$ mit $n = 0$ bis 8 isoliert)



(f) **$(CN)_x$**





(g) **C_3N_4**

---

[21] **Literatur.** Kohlenstoffnitride, Cyanoverbindungen. H. Montigand, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault: „*C_2N_2: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C_3N_4 graphitic form*“, J. Material Science **35** (2000) 2547–2552; Ullmann: „*Cyanamides*“, „*Cyanates*“, „*Cyano Compounds*“, „Cyanuric Acid and Cyanuric Chloride“, **A 8** (1987) 139–200; A. G. Sharp: „*The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*“, Acad. Press, London 1976; L. Malatesta, F. Bonati: „*Isocyanid Complexes of Metals*“, Wiley, New York 1969; A. H. Norburg: „*Coordination Chemistry of the Cyanate, Thiocyanate, and Selenocyanate Ions*“, Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 231–386; A. A. Newman: „*Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its* Derivatives“, Acad. Press, London 1973; M. Winnewisser: „*Interstellare Moleküle und Mikrowellenspektroskopie I*“, Chemie in unserer Zeit **18** (1984) 1–16; T. L. Cairns, B. C. McKusik: „*Cyanokohlenstoff-Chemie*“, Angew. Chem. **73** (1961) 520–525; E. Kroke, M. Schwarz: „*Novel group 14 nitrides*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 493–432; E. Kroke, M. Schwarz: „*Novel group 14 nitrides*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 493–532. – Aminoverbindungen. N. Wiberg: „*Tetraaminoäthylene als starke Elektronendonatoren*“ Angew. Chem. **80** (1968) 809–822; Int. Ed. **7** (1968) 766; R. W. Hoffmann: „*Reaktionen elektronenreicher Olefine*“, Angew. Chem. **80** (1968) 823–835; Int. Ed. **7** (1968) 754; D. Bonrisson, O. Guerret, F. B. Gabbai, G. Bertrand: „*Stable Carbenes*“, Chem. Rev. **100** (2000) 39–91. – Aminosäuren, Proteine. P. Cintas: „*Die Chiralität lebender Systeme: Hilfe von Kristallen und Oligopeptiden*“, Angew. Chem. **114** (2002) 1187–1193; Int. Ed. **41** (2002) 1139; E. Gazit: „*Korrekt gefaltete Proteine – ein metastabiler Zustand?*“ Angew. Chem. **114** (2002) 267–269; Int. Ed. **41** (2002) 257; R. Glockshuber: „*Prionen: Neuartige, immer noch rätselhafte Erreger*“, Nachr. aus der Chemie **49** (2001) 454–461. – Evolution des Lebens. J. M. Smith, E. Szathmáry: „*Evolutions-Prozesse, Mechanismen, Modelle*“, Spektrum Acad. Verlag, Heidelberg 1996 (Originaltitel: „The major transitions in evolution“, Freeman, Oxford 1995), K. Severin: „*Heiße Steine oder kalte Suppe? Neue Untersuchungen zum endogenen Ursprung von organischen Verbindungen auf der Erde*“, Angew. **112** (2000) 3735–3736; Int. Ed. **39** (2000) 3589; G. Kreisel, C. Wolf, W. Weigand, M. Dörr: „*Wie entstand das Leben auf der Erde?*“, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 306–313; G. Wächtershäuser in E.-L. Winnacker (Hrsg.) „*Unter jedem Stein liegt ein Diamant; Struktur – Dynamik – Evolution*“, Hirzel, Stuttgart 2000, S. 15–25; J. Müller, H. Lesch: „*Woher kommt das Wasser auf die Erde?*“ Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 242–247; E. Eschenmoser, N. Hall: „*The quest for the chemical roots of life*“, Chem. Commun. (2004) 1247–1252.

[22] **Herkunft.** Die Bezeichnungen Cyan, Dicyan, Paracyan für CN, $(CN)_2$, $(CN)_x$ oder Cyanid für CN^-, Blausäure für HCN, Halogencyane für HalCN, Cyanat für OCN^-, Cyanamid für H_2NCN beziehen sich auf die Fähigkeit von CN^- mit Eisensalzen *tiefblaue* Komplexverbindungen (Berliner-, Turnbulls-Blau, s. dort) zu bilden: kyaneos (griech.) = stahlblau; cyanus (lat.) = Kornblume. Die Namen Knallsäure/Isoknallsäure/Fulminate rühren vom explosionsartigen Zerfall der Teilchen HCNO/CNOH/CNO^- unter Knall und Aufblitzen beim Erhitzen: fulmen (lat.) = Blitz. Die Namen Rhodanwasserstoffsäure/Rhodanid HSCN/SCN^- gehen auf die Rotfärbung von Fe^{3+} in Anwesenheit von SCN^- zurück: rhodon (griech.) = Rose.

Unter den kohlenstoffreicheren Nitriden wirkt *farblos-kristallines Tetracyanoethylen* (TCNE) $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ (d) bezüglich Ethylen als *elektronenreiches* Olefin (Nutzung als Oxidationsmittel; bildet CT-Komplexe mit Elektronenakzeptoren); es verhält sich damit umgekehrt wie *Tetrakis(dimethylamino)ethylen* (TDAE) $(Me_2N)_2C{=}C(NMe_2)_2$ (e), das hinsichtlich $H_2C{=}CH_2$ als *elektronenreiches* Olefin wirkt (Nutzung als Reduktionsmittel; bildet CT-Komplexe mit Elektronenakzeptoren wie TCNE):

$$\text{TCNE} \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} \text{TCNE}^- \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} \text{TCNE}^{2-}; \qquad \text{TDAE} \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} \text{TDAE}^+ \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} \text{TDAE}^{2+}$$

(Das Gleichgewicht $(R_2N)_2C{=}C(NR_2)_2 \leftrightarrows 2(R_2N)_2C$ liegt im Falle R = Me auf der linken, im Falle R = *i*Pr auf der rechten Seite, vgl. S. 904).

Die Existenz von *kohlenstoffärmeren Nitriden* der Zusammensetzung C_3N_4 wird vermutet. Sie sollen wie *Paracyan* $(CN)_x$ mit (Doppel-)Kettenstruktur (f) hochmolekular sein und eine Graphit-verwandte *Schichtstruktur* (g) bzw. eine Si_3N_4-, ZnS- oder Zn_2SiO_4-verwandte *Raumstruktur* aufweisen. Eine (noch wasserstoffhaltige) Verbindung der ungefähren Formel C_3N_4 wohl des Baus (g) entsteht offenbar durch Thermolyse von Cyanursäureamid in Anwesenheit von Hydrazin (s. u.): $(H_2NCN)_3 \rightarrow C_3N_4 + 2NH_3$.

Nachfolgend werden einige *CN-haltige Verbindungen* XCN (X = H, Hal, Pseudohal, wie z. B. CN, OH, NH_2) besprochen. Anschließend sei kurz auf *α-Aminosäuren* sowie *Nucleobasen* eingegangen, welche wichtige biochemische Grundbausteine der *Proteine* und *Gene* darstellen, ferner auf die Evolution des Lebens.

1.6.2 Kohlenstoffnitride, Cyanverbindungen[21]

Kohlenstoffnitride $(CN)_n$ ($n = 1, 2, x$). Das linear gebaute **Dicyan** N≡C—C≡N („*Cyanogen*"; $D_{\infty h}$-Symmetrie; CN/CC-Abstände 1.15/1.38 Å) wird in der *Technik* durch *Oxidation* von *Blausäure* HCN mit *Sauerstoff* in Anwesenheit eines Silberkatalysators bzw. mit *Chlor* an aktiviertem Kohlenstoff bzw. mit *Stickstoffdioxid*, im *Laboratorium* durch Oxidation von *Cyanid* CN mit *Kupfer(II)* in wässriger Lösung gewonnen:

$$2\,\text{HCN} \xrightarrow[-\,H_2O,\ 2\,\text{HCl bzw. NO/H}_2O]{+\frac{1}{2}O_2,\ Cl_2 \text{ bzw. } NO_2} (CN)_2; \qquad 4\,CN^- \xrightarrow[-\,2\,\text{CuCN}]{+\,2\,Cu^{2+}} (CN)_2\,.$$

Das *farblose*, *giftige*[23] *Gas* (Smp. −27.9 °C; Sdp. −21.17 °C; $\Delta H_f = +297$ kJ/mol; MAK-Wert 22 mg/m³ ≙ 10 ppm) ist in reinem Zustande bis nahe 800 °C *metastabil*. In Anwesenheit geringer Mengen an Verunreinigungen polymerisiert es jedoch gewöhnlich bei 300–500 °C zu *dunkelgefärbtem*, festem **Paracyan** $(CN)_x$ (s. o.), welches seinerseits oberhalb 800 °C unter Depolymerisation in Dicyan, oberhalb 850 °C zunehmend auch in **Cyanradikale** CN zerfällt. Dicyan verbrennt in *Sauerstoff* unter starker Wärmeentwicklung zu CO_2 und N_2 (es können Temperaturen bis zu 4800 °C erreicht werden). Kräftige *Reduktionsmittel* (z. B. Pd/H_2) führen es in CH_3NH_2 über. Als „*Pseudohalogen*" (vgl. S. 684) disproportioniert $(CN)_2$ analog Chlor in *alkalischer Lösung* (Bildung von Cyanid CN^- und Cyanat OCN^-):

$$(CN)_2 + 2\,OH^- \rightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

($\varepsilon_0 = +0.37$ V für $(CN)_2 + 2\,H^+ + 2\ominus \rightleftarrows 2\,HCN$; $\varepsilon_0 = -0.65$ V für $(CN)_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,HOCN + 2\,H^+ + 2\ominus$). In *Wasser* zersetzt es sich nur äußerst langsam (Bildung von Blausäure HCN, Isocyansäure HNCO, Harnstoff $CO(NH_2)_2$, Oxalsäurebis(amid) $[CO(NH_2)]_2$).

Um 71.2 bzw. 272 kJ energiereicher als Dicyan sind dessen Isomere, das **Cyanisocyan** bzw. das **Diisocyan**:

:N≡C—C≡N:	:N≡C—N≡C:	:C≡N—N≡C:	:N≡C—C≡N→Ö:
Dicyan	**Cyanisocyan**	**Diisocyan**	**Dicyanoxid**

Sie lassen sich in der Gasphase als reaktive Zwischenprodukte geeigneter Eliminierungsreaktionen spektroskopisch nachweisen und in der kondensierten Phase polymerisieren (Cyanisocyan ist unterhalb −30 °C, Diisocyan bei −260 °C metastabil). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang isolierbares **Dicyanoxid**, ein *gemischtes Pseudohalogen*.

Hydrogencyane[22]. Der Cyanwasserstoff kommt in zwei tautomeren, miteinander im Gleichgewicht stehenden Formen vor: **Blausäure** oder **Cyanwasserstoff HCN** und **Isoblausäure** oder **Isocyanwasserstoff**

[23] **Physiologisches.** Blausäure HCN ist sowohl als solche als auch in deprotonierter Form CN^- sowie in Form vieler Derivate XCN *hochgiftig* (MAK-Wert für HCN = 11 mg/m³ ≙ 10 ppm, für CN^- = 5 mg/m³ für $(CN)_2$ = 22 mg/m³). Die Toxizität beruht wie die des Kohlenoxids auf der Blockierung von Eisen im Hämoglobin sowie der Cytochromoxidase durch CN^- (tödliche Dosis = 1 mg CN^- pro kg Körpergewicht; Gegenmittel: $NaNO_2$ zusammen mit $Na_2S_2O_3$ intravenös gespritzt).

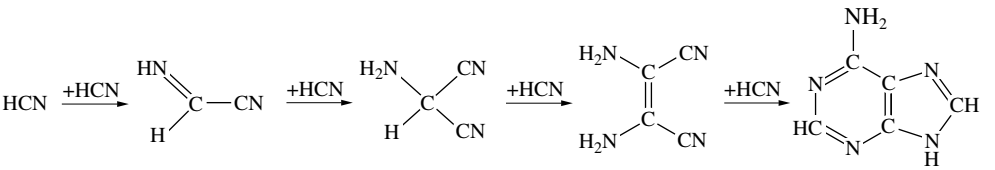
CNH. Das Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Blausäure; doch lassen sich beide Molekülarten in Form von *Komplexen* (z. B. $(CO)_5WNCH$ und $(CO)_5WCNH$) sowie in Form *organischer Derivate* („*Nitrile*“, „*Isonitrile*“) isolieren:

$H—C\equiv N:$	$\leftrightarrows$	$:C\equiv N—H$	$R—C\equiv N:$	$:C\equiv N—R$
Blausäure		**Isoblausäure**	**organische Nitrile**	**organische Isonitrile**

Blausäure lässt sich im *Laboratorium* leicht durch Ansäuern von Metallcyaniden wie NaCN oder $Ca(CN)_2$ gewinnen ($NaCN + H^+ \rightarrow HCN + Na^+$). Die *technischen Darstellungsprozesse* beruhen auf der Hochtemperatur-Umsetzung von *Methan* und *Ammoniak* in Anwesenheit von Katalysatoren und gegebenenfalls Sauerstoff (HCN hat sich wohl während der Erdevolution auf analogen Wegen gebildet):

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[\text{(Degussa-Verf.)}]{1200\,^\circ C,\ Pt} HCN + 3H_2;\quad CH_4 + NH_3 + 1\tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{(Andrussow-Verf.)}]{1200\,^\circ C/2\,bar,\ Pt/Rh} HCN + 3H_2O.$$

Der linear gebaute Cyanwasserstoff..... ($C_{\infty v}$-Symmetrie; HC/CN-Abstände 1.066/1.156 Å; Smp. $-13.4\,^\circ C$; Sdp. $+25.6\,^\circ C$) wirkt in Wasser schwächer sauer als Fluorwasserstoff: $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$ ($K_S = 2.1 \times 10^{-9}$) und stellt eine äußerst schwache Base dar: $H—C\equiv N + H^+ \rightleftarrows H—C\equiv N—H^+$ (linear). Blausäure ist sowohl als solche wie in deprotonierter Form *hochgiftig*[23]. Blausäure bildet mit *Luft* hochexplosive Gemische und zersetzt sich in *wässeriger* Löung sehr langsam unter Bildung von Ammoniumformiat ($HCN + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCOOH \rightarrow NH_4^+HCO_2^-$). In flüssigem Zustand liegt die Säure in dimerer Form $(HCN)_2$ (a) als Iminoessigsäurenitril vor, welche sich unter weiterer Addition von HCN auf dem Wege über Aminomalonsäuredinitril $(HCN)_3$ (b) leicht in Diaminomaleinsäuredinitril $(HCN)_4$ (c) und darüber hinaus in Anwesenheit von Cyanid CN^- unter dem Einfluss von Licht mit kleiner Ausbeute in Adenin $(HCN)_5$ (d) verwandeln kann:



(a) **$(HCN)_2$** (b) **$(HCN)_3$** (c) **$(HCN)_4$** (d) **$(HCN)_5$**

Man nimmt an, dass Adenin sowie Guanin unter den lebensnotwendigen Nucleobasen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (vgl. S. 164) im Zuge der „*präbiotischen Evolution*“ ursprünglich auf diese Weise aus Cyanwasserstoff entstanden sind.

Das – für die Cyanidlaugerei (S. 1453) erforderliche – **Natriumcyanid** kann technisch durch Überleiten von *Ammoniak* über geschmolzenes *Natrium* und Glühen des gebildeten *Natriumamids* ($Na + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + {}^1/_2H_2$) mit *Kohle* gewonnen werden („*Castner-Keller-Verfahren*“):

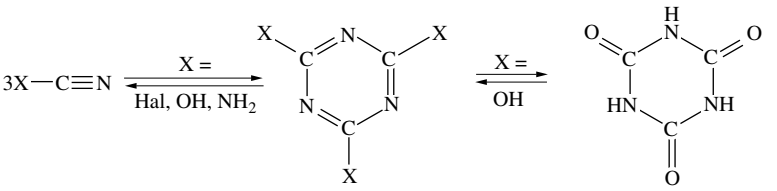
$$2NaNH_2 \xrightarrow[-2H_2]{+C} Na_2CN_2 \xrightarrow{+C} 2NaCN.$$

Natriumamid **Natriumcyanamid** **Natriumcyanid**

Diese Art der Darstellung von NaCN ist aber rückläufig, weil man NaCN und andere Cyanide bequemer durch Neutralisation von HCN erhalten kann. Als „*Pseudohalogenid*“ bildet das mit CO, N_2, C_2^{2-}, NO^+ isoelektronische **Cyanid CN^-** (CN-Abstand 1.16 Å) lösliche Alkalisalze (NaCN, KCN, RbCN mit NaCl- und CsCN, TlCN mit CsCl-Struktur), ein unlösliches Silbersalz (AgCN) sowie **Cyano-Komplexe**. In letzteren fungiert das CN^--Ion als *ein-*, *zwei-* oder sogar *dreizähniger* Komplexligand. Als einzähniger Ligand ist er stets über das Kohlenstoffatom an Metallzentren koordiniert (z. B. $Fe(CN)_6^{3-/4-}$; vgl. S. 1650). Zweizähnig wirkt er etwa in AgCN (lineare Ketten $\cdots$ AgCNAgCN $\cdots$; S. 1459), $Fe_2(CN)_6^-$ (vgl. S. 1650) und $Ni(CN \cdot BF_3)_4$, dreizähnig in $CuCN \cdot NH_3$ (Schichtpolymere mit Cu_2CNCu-Einheiten).

Man *verwendet* Cyanwasserstoff (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) insbesondere zur Herstellung von Methylmethacrylat, darüber hinaus zur Darstellung von NaCN, $(ClCN)_3$. Cyanid (Weltjahresproduktion: Hektotonnenmaßstab) dient u. a. zur Herstellung komplexer Cyanide (z. B. $Fe(CN)_6^{3-/4-}$) sowie zur Gewinnung von Ag und Au aus minderwertigen Erzen (leicht erfolgende Oxidation von M = Ag, Au in Anwesenheit von CN^-: $4M + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4M(CN)_2^- + 4OH^-$; s. dort).

Halogencyane XCN stellen *farblose*, flüchtige, linear gebaute „Pseudohalogenanaloga“ der Interhalogene XX′ dar (CN-Abstände ca. 1.16 Å), die – insbesondere in Anwesenheit von HX – zur *Trimerisierung* unter Bildung von **Cyanursäurehalogeniden $(XCN)_3$** neigen (CN-Abstände ca. 1.34 Å):



Cyanursäurehalogenide **Cyanursäure**

„*Chlorcyan*" ClCN (Smp. −6.9 °C, Sdp. 13.0 °C), „*Bromcyan*" BrCN (Smp. 51.3 °C, Sdp. 61.3 °C) und „*Iodcyan*" ICN (Sblp. 146 °C) entstehen aus NaCN und Chlor sowie Brom bzw. $Hg(CN)_2$ und Iod, „*Fluorcyan*" FCN (Smp. −82 °C, Sdp. −46. °C) bildet sich durch Thermolyse von $(FCN)_3$, das durch Fluoridierung von trimerem ClCN mit NaF erhalten wird. **Halogenisocyane** C≡N—X sind unbekannt: es lassen sich jedoch linear gebaute Kationen X—C≡N—X^+, welche die Isohalogencyangruppierung enthalten, gewinnen: H—C≡N—$H^+AsF_6^-$ + $2F_2$ → F—C≡N—$F^+AsF_6^-$ + 2HF (in flüssigem HF; Zersetzung der HF-Lösung bei Raumtemperatur gemäß FC≡N$F^+AsF_6^-$ + 2HF → F_3C—$NH_2F^+AsF_6^-$); I—C≡N + $I_3^+AsF_6^-$ → I—C≡N—$I^+AsF_6^-$ + I_2 (in $CFCl_3$).

Hydroxycyane. Ersetzt man in der Blausäure bzw. der Isoblausäure den Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe, so gelangt man zur *Cyansäure* HOCN (Tautomeres: *Isocyansäure* OCNH) bzw. zur *Isoknallsäure* CNOH (Tautomeres: *Knallsäure* HCNO)[22]:



Cyansäure **Isocyansäure** **Isoknallsäure** **Knallsäure**

Das Wasserstoff-Tautomeriegleichgewicht liegt in ersterem Falle auf der Seite der Isocyansäure, in letzterem Falle auf der Seite der Knallsäure. Nach Berechnungen sinkt die thermodynamische Stabilität der Isomeren in Richtung Isocyansäure > Cyansäure > Knallsäure > Isoknallsäure.

Die mittelstarke **Isocyansäure HNCO** (*farblose* Kristalle; Smp. 86.8 °C; Sdp. 23.5 °C; $K_S = 1.2 \times 10^{-4}$ CN-Abstand ca. 1.20 Å; HNC/NCO-Winkel ca. 125°/180°) entsteht neben Spuren der **Cyansäure HOCN** (maximal 3 %) beim Versetzen von Natriumcyanat mit HCl (NaOCN + HCl → NaCl + HNCO/HOCN). Sie trimerisiert leicht zu **Cyanursäure $(HNCO)_3$** (siehe obige Gleichung, X = OH), aus der sie durch Pyrolyse wieder zurückgewonnen werden kann. Darüber hinaus bildet sich Isocyansäure in reversibler Reaktion auch bei der Thermolyse von Harnstoff: $(H_2N)_2CO \rightleftarrows HNCO + NH_3$. Die Salze der Cyan- und Isocyansäure, die **Cyanate OCN^-** (CN-Abstand ca. 1.21 Å; OCN^- isovalenzelektronisch mit CO_2, N_3^-), gewinnt man im *Laboratorium* durch *Oxidation von Cyaniden* CN^- mit PbO oder PbO_2, in der *Technik* durch trockenes *Erhitzen von Harnstoff* und Soda: $CO(NH_2)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaOCN + 2H_2O$. Das dem „Pseudohalogenid" OCN^- zuzuordnende „*Pseudohalogen*" OCN—NCO entsteht als thermolabile Spezies bei Bestrahlung von Oxalsäurediazid in Argon bei 10 K: $(N_3)OC—CO(N_3) \rightarrow OCN—NCO + 2N_2$ (die isomeren Pseudohalogene OCN—OCN und NCO—OCN sind unbekannt).

Die schwache, zersetzliche, linear gebaute **Knallsäure HCNO** („*Formonitriloxid*"; giftiges[23] Gas; organische Derivate: „*Nitriloxide*" RCNO) kann u. a. aus wässerigen Fulminat-Lösungen mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden ($CNO^- + H^+ \rightarrow HCNO$). Von ihren Salzen, den **Fulminaten CNO^-** (isovalenzelektronisch mit OCN^-), die früher als Initialsprengstoffe verwendet wurden, bildet sich AgCNO („*Knallsilber*") in verwickelten Reaktionen aus Salpetersäure, Ethanol und metallischem Silber[22]. Sie lagern sich beim Erwärmen in Cyanate um. Vergleichende Untersuchungen an Cyanaten und Fulminaten führten Wöhler und Liebig 1824 zur Entdeckung der Erscheinung der Isomerie (vgl. S. 325). Die **Isoknallsäure HONC** („*Carboxim*"; organische Derivate: „*Fulminate*" RONC; richtiger: „Isofulminate") lässt sich nur in der Tieftemperaturmatrix z. B. durch Bestrahlen von Dibromformoxim Br_2C=NOH gewinnen. Bei längerer Belichtung geht gebildetes HONC in die isomere Isocyansäure HNCO über. Das „Pseudohalogenid" CNO^- lässt sich zum „*Pseudohalogen*" ONC—CNO entladen.

Thiohydroxycyane. Die **Thiocyansäure HS—C≡N** („*Rhodanwasserstoffsäure*") konnte wie die Cyansäure HOCN nicht in reiner Form isoliert werden, dagegen die **Isothiocyansäure HN=C=S** („*Isorhodanwasserstoffsäure*"), ein kristalliner, unterhalb 0 °C metastabiler Feststoff (Zerfall in HCN und $H_2C_2N_2S_3$). Das den Salzen zugrundeliegende, linear gebaute, *farblose*, mäßig toxische[23] **Thiocyanat SCN^-** („*Rhodanid*", CN-Abstand 1.15 Å) lässt sich durch Sulfurierung von Cyanat mit Schwefel gewinnen (man kennt auch „*Selenocyanat*" $SeCN^-$ (CN-Abstand 1.12 Å) und „*Tellurocyanat*" $TeCN^-$). Thiocyanat bildet lösliche Alkali- und Erdalkali- sowie schwerlösliche Kupfer-, Silber-, Gold-, Cadmium-, Quecksilber- und Bleisalze (das SCN^--Ion verhindert die Iodaufnahme in der Schilddrüse, sodass sich bei übermäßigem Verzehr von Kohl (SCN-haltig) ein „Kohlkropf" ausbilden kann). Als Ligand wirkt SCN^- in **Thiocyanato-Komplexen** teils *einzähnig* (z. B. —SCN in $[(NH_3)_5CoSCN]^{2+}$, —NCS in $[(NH_3)_5CoNCS]^{2+}$), teils *zweizähnig* (z. B. >NCS in $\{(SCN)_4Re\}_2(NCS)_2$, —NCS— in

$\{(PR_3)ClPt\}_2(SCN)_2$) oder gar *dreizähnig* (z. B. $\gtrless SCN—$ in $\{NCSHg\}_2SCN\{Co(SCN)_4\}$). Analoge Verhältnisse findet man in *Cyanato-* und *Selenocyanato-Komplexen*. Die auftretende *tiefrote* Färbung beim Vereinigen wässeriger Fe^{3+}- und SCN-haltigen Lösungen dient zum Nachweis beider Ionen: $Fe^{3+} + 3\,SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$[22]. Thiocyanat lässt sich als „Pseudohalogenid“ (S. 684) zum *farblosen* „Pseudohalogen“ **Dirhodan N≡C—S—S—C≡N** oxidieren ($2\,AgSCN + Br_2 \rightarrow 2\,AgBr + (SCN)_2$), das oberhalb seines Smp. ($-7\,^\circ C$) zu *rotem* Pararhodan $(SCN)_x$ polymerisiert (man kennt auch *gelbes* „*Diselenocyan*“ $(SeCN)_2$ und *rotes* „*Paraselenocyan*“ $(SeCN)_x$). Man verwendet die Thiocyanate MSCN (M = Na, K, NH_4 in der *Phototechnik* (Tönen, Sensibilisieren), *Galvanotechnik* (Glanzbildner für Cu-Bäder), *Metallurgie* (Extraktion und Trennung von Zn, Hf, Th, Lanthanoide), *Textilindustrie* (Hilfsmittel zum Färben, Bedrucken, Polyacrylherstellung), *chemischen Industrie* (Herstellung von organischen Thiocyanaten, Isothiocyanaten (Senfölen), Herbiziden, Fungiziden), *analytischen Chemie* (Fe^{3+}-Nachweis).

Aminocyane. Ersetzt man in der Blausäure bzw. Isoblausäure den Wasserstoff durch eine Aminogruppe, so gelangt man zum *Cyanamid* H_2NCN (Tautomeres: *Carbodiimid*) bzw. *Isocyanamid* (Tautomere: *Diazomethan* H_2CNN, *Imidoknallsäure* HCNNH; s. Lehrbücher der organischen Chemie):

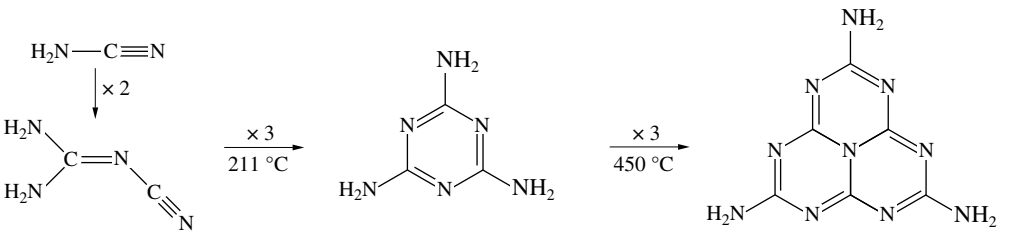
$H_2N—C\equiv N \rightleftarrows HN=C=NH;$	$C\equiv N—NH_2 \rightleftarrows HC\equiv N\rightarrow NH \rightleftarrows H_2C=N=N.$
Cyanamid **Carbodiimid**	**Isocyanamid** **Imidoknallsäure** **Diazomethan**

Die Tautomerie liegt vollständig auf der Cyanamid- bzw. Diazomethanseite (es existieren jedoch organische und anorganische Derivate des Carbodiimids, des Isodiazomethans sowie der Imidoknallsäure).

Im *Laboratorium* entsteht **Cyanamid H_2NCN** in Form *farbloser*, wasserlöslicher Kristalle (Smp. 46 °C; NC/CN-Abstände 1.31/1.15 Å) durch *Ammonolyse* von *Chlorcyan* ($NH_3 + ClCN \rightarrow H_2NCN + HCl$). In der *Technik* erhält man es aus Kalkstickstoff (*Calciumcyanamid*) $CaCN_2$, der aus *Calciumcarbid* und *Stickstoff* bei ca. 1000 °C gewonnen wird: $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$ (Näheres S. 1247). Er enthält das linear gebaute **Cyanamid-Ion $N=C=N^{2-}$** (isovalenzelektronisch mit den 16-Elektronenteilchen CO_2, N_2O, NO_2^+, N_3^-, N_2F^+, OCN^-, CNO^-, COF^+, FCN, FC_2^-, C_3^{4-}, BN_2^{3-}), das als „Pseudochalkogenid“ durch Säuren (z. B. Kohlensäure) in den „*Pseudochalkogenwasserstoff*“ H_2NCN überführt wird:

$$CaCN_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow H_2NCN + CaCO_3.$$

(Man kennt auch das „*Pseudochalkogen*“ N≡C—N=N—C≡N.) Cyanamid ist in *wässeriger Lösung* bei pH = 5 am stabilsten und verwandelt sich unterhalb pH = 2 und oberhalb pH = 12 unter Wasseraufnahme in Harnstoff ($H_2NCN + H_2O \rightarrow CO(NH_2)_2$; analog entsteht mit H_2S Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$), bei pH = 7–9 unter Dimerisierung *farbloses*, bei 211 °C schmelzendes **Dicyandiamid („Cyanoguanidin“)** $(H_2N)_2C=NCN$. Letztere Verbindung geht in geschmolzenem Zustand unter NH_3-Druck quantitativ in *farbloses*, bei 345 °C unter Zersetzung schmelzendes **Cyanursäureamid („Melamin“)** $(H_2NCN)_3$ über (X = NH_2 in obiger Gleichung), welches sich seinerseits bei 5-stündigem Erhitzen auf 450 °C in **Melem** $C_6N_7(NH_2)_3$ umwandelt:



Dicyandiamid, Cyanoguanidin **Cyanursäureamid, Melamin** **Melem**

Die Pyrolyse von Melamin bei 1800 °C und 25 kbar führt in Anwesenheit von Hydrazin zum schichtförmigen **Trikohlenstofftetranitrid C_3N_4** (nicht rein), dem möglicherweise der auf S. 910 wiedergegebene Bau (g) zukommt oder – wahrscheinlicher – eine Struktur analog (g), in welcher jedoch alle Melamin- durch Melemeinheiten ersetzt sind.

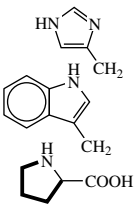
1.6.3 α-Aminosäuren, Proteine, Nucleobasen, Nucleotide[21]

Unter **α-Aminosäuren** versteht man im engeren Sinne ca. 20 *farblose* Verbindungen des Typus $RC^*H(NH_2)—COOH$ (L-konfiguriert; meist zwitterionisch gebaut: $RCH(NH_3^+)—COO^-$), welche durch Polykondensation unter Bildung von *Peptidbindungen* gemäß:

$$H_2N{-}CHR{-}CO{-}OH + H_2N{-}CHR'{-}CO{-}OH \rightarrow H_2N{-}CHR{-}CO{-}NH{-}CHR'{-}CO{-}OH + H_2O$$

die lebensnotwendigen „*Polypeptide*“ (Kondensationsgrad bis 100) sowie „*Proteine*“ („Eiweißstoffe“; Kondensationsgrad weit über 100; rel. Molmassen bis zu mehreren Millionen) ergeben (nachfolgende Zusammenstellung gibt Gruppen R der α-Aminosäuren und im Falle von Prolin die gesamte Säure wieder; Asparagin- und Glutaminsäure: R = $HOCOCH_2$ und $HOCO(CH_2)_2$):

H	**Glycin**	$PhCH_2$	**Phenylalanin**	HOCHMe	**Threonin**	**Histidin**
Me	**Alanin**	$HOCH_2$	**Serin**	H_2NCOCH_2	**Aspargin**	
Me_2CH	**Valin**	$HSCH_2$	**Cystein**	$H_2NCO(CH_2)_2$	**Glutamin**	**Tryptophan**
Me_2CHCH_2	**Leucin**	$HOC_6H_4CH_2$	**Tyrosin**	$H_2NCNH(CH_2)_2$	**Arginin**	
EtMeCH	**Isoleucin**	$MeSCH_2CH_2$	**Methionin**	$H_2N(CH_2)_4$	**Lysin**	**Prolin** (R =)



Die *biochemische Funktion* der Proteine wird hierbei bestimmt (i) durch die Aufeinanderfolge („*Sequenz*“) der einzelnen α-Aminosäuren („*Primärstruktur*“), (ii) durch die auf H-Brücken des Typs $\rangle N{-}H\cdots O{=}C\langle$ zurückgehende rechtsgängige Schraubenanordnung („*α-Helix*“) oder Faltung („*β-Faltblatt*“; „*Sekundärstruktur*“) und (iii) durch die Bildung zusätzlicher Bindungsbeziehungen (z. B. Disulfidbrücken) der Stränge aus α-Aminosäuren („*Tertiärstruktur*“), darüber hinaus (iv) durch die Verclusterung mehrerer (häufig vier) gemäß (i), (ii) und (iii) strukturierten Polykondensate („*Quartärstruktur*“). Man unterscheidet zwischen annähernd kugelförmigen, wasserlöslichen, enzymatisch wirksamen „*Sphäroproteinen*“ („*globulären Proteinen*“), des weiteren faserigen, wasserunlöslichen, strukturbildenden „*Skleroproteinen*“ („*Gerüst*“-, „*Skelett*“-, „*fibrilären Proteinen*“) und schließlich ebenfalls enzymatisch wirkenden „*konjugierten Proteinen*“; letztere weisen zusätzlich essentielle Nichtproteinkomponenten wie Chlorophyll auf (vgl. Lehrbücher der Biochemie; höhere Organismen enthalten ca. 100 000 bis 1 000 000 verschiedene Proteine). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die „*Prionen*“, die anders als die bekannten Krankheitserreger (Viren, Bakterien, Parasiten) nicht mit Genen ausgestattet sind, sondern nur aus einem Eiweißstoff mit Unterschieden in der Tertiär- und Quartärstruktur bestehen. Die Prionen können sich im Körper spontan bilden oder von außen (z. B. über die Nahrung) in den Körper gelangen, wo sie das vorliegende wasserlösliche Natur- in wasserunlösliches Prioneneiweiß umwandeln, was dessen Abscheidung (z. B. im Gehirn) und als Folge hiervon eine meist tödlich endende Krankheit (z. B. BSE, Creutzfeld-Jakob-Krankheit) bedingt.

Zu den **Nucleobasen** zählen neben *Uracil* die auf S. 164 wiedergegebenen stickstoffhaltigen Ringverbindungen *Adenin*, *Guanin*, *Cytosin* und *Thymin*. Sie sind die wesentlichen Bestandteile der „*Gene*“, welche als Datenträger die Vermehrung der Lebewesen und die Synthese der oben erörterten Proteine bewirken (vgl. Lehrbücher der Biochemie). In den **„Nucleotiden“** (**„Nucleinsäuren“**), dem Material der Gene, sind die einzelnen Nucleobasen mit jeweils einem Zuckermolekül (Pentose; vgl. S. 909) zu Einheiten verknüpft (**„Nucleoside“**), die ihrerseits esterartig mit Phosphorsäure zu Nucleotid-Monomeren verbunden sind (vgl. S. 1693). Die „*Primärstruktur*“ der Nucleinsäuren stellt sich dann als polymerer Strang mit einem Zucker-Phosphorsäure-„Rückgrat“ dar, an dem die Nucleobasen als Seitengruppen hängen. Die auf S. 164 wiedergegebene, zur Stabilisierung der „*Sekundärstruktur*“ wesentlichen „*Watson-Crick-Basenpaarungen*“ Thymin/Adenin bzw. Cytosin/Guanin bewirken eine Parallelanordnung korrespondierender, schraubenartig konformierter Nucleotidstränge („*Watson-Crick-Doppelhelix*“, z. B. in **Genen**).

1.6.4 Evolution des Lebens[21]

Obwohl es an Hypothesen über den – 3.5 bis 3.8 Milliarden Jahren zurückliegenden – „*Ursprung des Lebens*“, dem die *präbiotische Bildung* geeigneter organischer Moleküle geringer Komplexität vorausgehen musste, nicht mangelt, ist man auch heute von einer allgemein akzeptierten Theorie der „*Evolution des Lebens*“ noch weit entfernt. Im Jahre 1953 konnte Stanley A. Müller – damals ein Doktorand bei H. Urey (Chicago) – zeigen, dass bei der elektrischen Durchladung einer Atmosphäre aus Methan, Ammoniak, Wasserstoff und Wasser signifikante Mengen an – lebensnotwendigen – Aminosäuren sowie anderer niedermolekularer Moleküle entstehen. Dieser Sachverhalt hat zu der populären, bereits 1920 von A.I. Oparin und J.B.S. Haldane formulierten Vorstellung geführt, dass urzeitliche Ozeane einer „nährreichen Suppe“ („*Ursuppe*“) geglichen haben. Die Möglichkeit, dass die Erde zur Zeit des Ursprungs des Lebens eine reduzierende Atmosphäre hatte, wird jedoch angezweifelt. Man nimmt heute an, dass die Erde damals eine neutrale Atmosphäre aus N_2 und CO_2 besaß (S. 515).

Nach neueren Vorstellungen von C. Huber und G. Wächtershäuser soll sich die präbiotische Bildung einfacher, die Evolution des Lebens einleitender Moleküle in heißen Vulkanen und ozeanischen Schloten an oxid- und sulfidhaltigen, als Energielieferanten und Katalysatoren wirkenden Gesteinen vollzogen

haben. Die als „*black smokers*“ bezeichneten Schlote beförderten in präbiotischen Zeiten heißes schwefelwasserstoffhaltiges Wasser aus dem Erdinneren nach oben, wobei sich die im Wasser enthaltenen Oxide oder Sulfide u. a. des Eisens, Mangans, Kupfers, Zinks an den Wänden in Form poröser, heißer Schichten absetzten. FeS konnte dann etwa *Schwefelwasserstoff* zu *Wasserstoff* reduzieren: $FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$. Auch wurde *Kohlendioxid* durch FeS oder Fe_3O_4 zu organischen *Hydroxo-*, *Oxo-* oder *Carboxylatoverbindungen* reduziert: $7FeS + 7H_2S + 4CO_2 \rightarrow (CH_2COOH)_2 + FeS_2 + 4H_2O$ und $Fe_3O_4/CO_2/H_2O$ (350 °C, 10 bar) → u. a. CH_3CH_2OH, CH_3CHO, CH_3COOH, welche möglicherweise Vorprodukte der *Fette* und *Kohlenhydrate* waren (heute werden letztere Stoffe von Pflanzen durch Kohlendioxidassimilation erzeugt, S. 1232). Schließlich entstand wohl durch Reduktion von *Stickstoff* an FeS *Ammoniak*: $3FeS + 3H_2S + N_2 \rightarrow 3FeS_2 + 2NH_3$, welches im Sinne der oben erwähnten Müller'schen Reaktion in Aminosäuren, den Vorprodukten der *Proteine*, sowie auf dem Wege über HCN in *Nucleobasen* (S. 912) und darüber hinaus in *Nucleotide* umgewandelt wurde (heute wird das für Lebewesen notwendige Ammoniak zur einen Hälfte von freilebenden *Bodenbakterien* (z. B. Azobakter, Closterium, Klebsiella, Rhodospivillum) und symbiotisch mit grünen Pflanzen verknüpften Bakterien (z. B. Rhizobien) durch Stickstoffassimilation erzeugt, und zur anderen Hälfte nach Haber-Bosch synthetisiert (S. 662)). Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff an amorphen FeS-Fällungen bei 80 °C konnte inzwischen von G. Kreisel und W. Weigand im Laboratorium nachvollzogen werden.

Die weiteren Reaktionsschritte von den durch präbiotische Synthese erzeugten einfachen Molekülen zu den komplexen biologischen Strukturen hin ließen sich bisher nur sehr unzureichend simulieren, so dass Fragen wie folgende nach wie vor unbeantwortet blieben: Wie konnten informationstragende Biopolymere entstehen, obwohl die Hydrolyse solcher Verbindungen auf der geologischen Zeitskala rasch verläuft? Haben Mineralien oder Metallionen die Bildung der Biopolymeren katalysiert? Wie und zu welchem Zeitpunkt wurden homochirale Biomoleküle erzeugt? Was waren die ersten Moleküle, die in der Lage waren, sich selbst zu reproduzieren, und die dann einer molekularen Evolution unterworfen wurden?

1.7 Metallorganische Verbindungen[24, 25]

Verbindungsbestandteile

Verbindungen mit direkter *Metall-Kohlenstoff-Bindung* werden als **„Metallorganische Verbindungen“** („*Organometall-Verbindungen*“, „*Metallorganyle*“) bezeichnet (bei Einbeziehung von Nichtmetallen spricht man von „*Elementorganylen*“; bei Verknüpfung von Metallorganylen mit Biomolekülen von „*Biometallorganylen*“). Verbindungen, die nur Metalle und Kohlenstoff enthalten, werden zu den auf S. 884 behandelten „*Carbiden*“ gezählt. *Bestandteile* der Metallorganyle sind einerseits (ligandenfreie oder ligandenhaltige) **Metall-** oder **Halbmetallatome** (Se, Te, P—Bi, Si—Pb, B—Tl, M^{II}, M^{I}, Nebengruppenmetalle, Lanthanoide, Actinoide) und andererseits (gesättigte oder ungesättigte, unsubstituierte oder substituierte) **Kohlenwasserstoffe** (Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten), des weiteren **Kohlenwasserstoffreste**, die sich von den Kohlenwasserstoffen durch H-Abstraktion ableiten, und schließlich „Derivate“ der Kohlenwasserstoffreste wie Silyle SiR_3, Germyle GeR_3, Aminyle NR_2 („*Metallorganische Verbindungen in weiterem Sinne*“). Anliegen der **Metallorganischen Chemie** ist das Studium der Synthesen, Strukturen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metallorganischen Verbindungen.

---

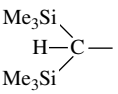
[24] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III: (vgl. Vorwort); I. Haiduc, J.J. Zuckerman: „*Basic Organometallic Chemistry*“, deGruyter, Berlin 1985; A.J. Pearson: „*Metallo-Organic Chemistry*“, Wiley, New York 1985; A.W. Parkins, R.C. Poller: „*An Introduction to Organometallic Chemistry*“, Macmillan, London 1986; P.P. Power: „*Principles of Organometallic Chemistry*“, Chapman and Hall, London 1988; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; S. Patai, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.): „*The Chemistry of Metal-Carbon-Bond*“ (bisher 5 Bände), „*The Chemistry of organic M compounds*“ (M bisher Se, Te, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Ag, Au), Wiley, New York ab 1982; F.G.A. Stone, R. West (Hrsg.): „*Advances in Organometallic Chemistry*“, jährlich erscheinende Bände, Acad. Press, New York, ab 1964; K. Severin, R. Bergs, W. Beck: „*Biometallorganische Chemie – Übergangsmetallkomplexe mit α-Aminosäuren und Peptiden*“, Angew. Chem. **110** (1998) 1722–1743; Int. Ed. **37** (1998) 1634. Vgl. hierzu auch Kapitel über Metallorganyle bei den einzelnen Elementen.

[25] **Geschichtliches.** Erste metallorganische Verbindung: Kakodyloxid $(Me_2As)_2O$ (L. Cadet, 1760); erster Olefinkomplex: Zeisesches Salz $Na[PtCl_3(C_2H_4)]$ (W.C. Zeise 1827); erster Metallcarbonylkomplex: $[Pt(CO)Cl_2]_2$ (M.P. Schützenberger, 1868); erstes binäres Metallcarbonyl: $Ni(CO)_4$ (L. Mond, 1890); Sandwichkomplexe: $Cr(PhPh)_2$ (F. Hein, 1919); Ferrocen $FeCp_2$ (P. Pauson, S.A. Miller, 1951); Dibenzolchrom $Cr(C_6H_6)_2$ (E.O. Fischer, 1955); erster Carbenkomplex $(CO)_5WCMe(OMe)$ (E.O. Fischer 1964); Mehrfachdecker-Sandwichkomplex $Ni_2Cp_3^+$ (H. Werner, 1972); erster Carbinkomplex $(CO)_4ICrCR$ (E.O. Fischer, 1973); Metallorganyle mit MM-Mehrfachbindungen (u. a. $Dsi_2Sn{=}SnDsi_2$: M.F. Lappert, 1976; $Mes_2Si{=}SiMes_2$: R. West, 1981; Mes*C≡P: G. Becker, 1981; RSi≡SiR: N. Wiberg/A. Sekiguchi, 2002/2004); Metallorganyle M_pR_n mit Clustern M_p aus Metallatomen (ab ca. 1990).

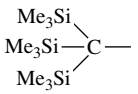
Raumerfüllende Kohlenwasserstoffreste wie beispielsweise

$CHMe_2$	**CMe_3**	**CH_2CMe_3**	**CH_2SiMe_3**	**C_7H_{11}**	**$C_{10}H_{15}$**	**C_5Me_5**
iso-Propyl (*i*Pr)	*tert*-Butyl (*t*Bu)	Neopentyl	Monosyl (Msi)	1-Norbornyl (S. 888)	1-Adamantyl (S. 888)	Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*)

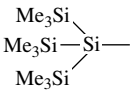
werden in der Chemie als **Schutzgruppen** zur *Stabilisierung Elementorganischer Verbindungen* genutzt. Letzteres gilt in besonderem Maße für folgende Reste:



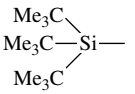
Disyl (Dsi, Dis)



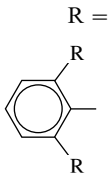
Trisyl (Tsi, Tris)



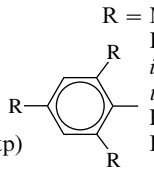
Hypersilyl (Hsi)



Supersilyl (R*, Ssi)



R = Me (Xylyl, *Xyl*)
Et (Diethylphenyl, *Dep*)
iPr (Di-*i*-propylphenyl, *Dip*, *Dipp*)
Ph (Terphenyl, *Ter*)
Mes (Dimesitylphenyl, *Dmp*)
Tip (Bis(tri-*i*-propylphenyl)phenyl, Btp)



R = Me (Mesityl, *Mes*)
Et (Triethylphenyl, *Tep*)
iPr (Tri-*i*-propylphenyl, *Tip*, *Trip*)
*t*Bu (Supermesityl, *Mes**)
Ph (Triphenylphenyl, *Tpp*)
Dsi (Tridisylphenyl, Tbt)

Verbindungstypen

Eine organische Gruppe kann mit *einem* Metall- oder Halbmetallzentrum über ein, zwei, drei, vier und noch mehr C-Atome verknüpft sein; die Gruppe wirkt dann als Mono-, Di-, Tri-, Tetrahapto-Ligand usw. (charakterisiert durch die *Haptizität* η^1, η^2, η^3, η^4, usw.). Andererseits kann eine organische Gruppe gleichzeitig *zwei, drei, vier* und noch *mehr* Metall- oder Halbmetallzentren binden (charakterisiert durch die *Metallbindungszahl* μ_2, μ_3, μ_4 usw.).

Alkyl-, Vinyl- sowie Arylreste (s. oben) stellen typische **Monohapto-Liganden** dar (Cyclopentadienyl ist an Metalle vielfach *pentahapto* gebunden, s. unten). Von allen Hauptgruppenmetallen und -halbmetallen sowie einigen Nebengruppenmetallen existieren *Methylderivate* MMe_n (Stöchiometrie häufig analog MH_n). Die *besonders elektropositiven* Alkali- und schwereren Erdalkalimetalle bilden *salzartige* Methylderivate, die leichteren Erdalkalimetalle sowie die Metalle und Halbmetalle der Borgruppe *verbrückte, ionisch bis kovalente* Methylderivate, die Metalle und Halbmetalle der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sau-

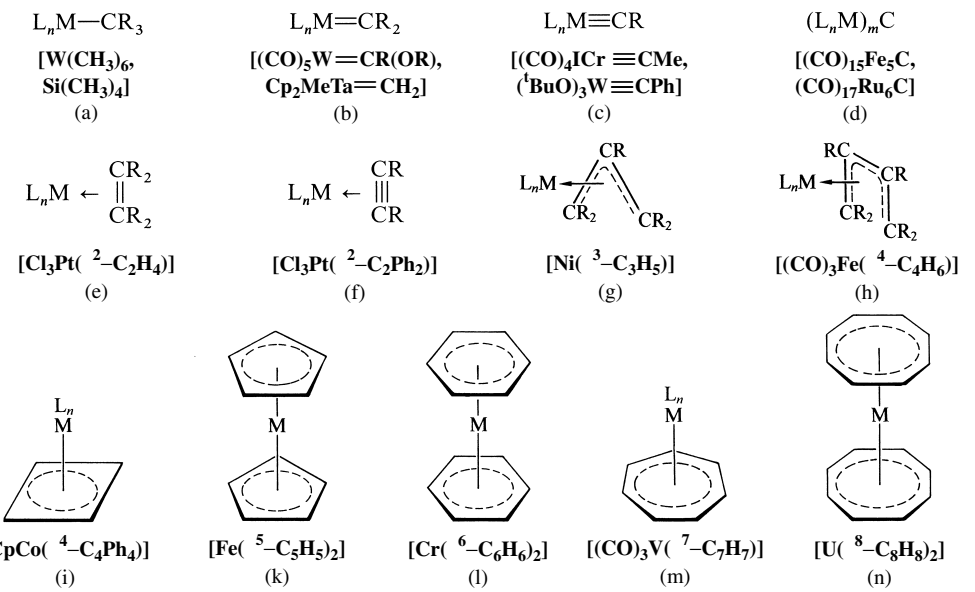
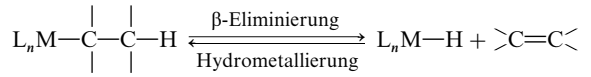


Fig. 203 Kohlenwasserstoffkomplexe (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Formeln der letzten Reihe die Kohlenstoffatome durch Ecken symbolisiert).

erstoffgruppe *unverbrückte, kovalente* Methylderivate. *Stabiler* als die Methyl- sind meist die Phenylderivate, *instabiler* die Alkylderivate mit β-ständigem Wasserstoff, die gemäß



unter β-Eliminierung zerfallen können. Die *Zersetzung* lässt sich vielfach umkehren; demgemäß gewinnt man metallorganische Verbindungen vielfach durch „*Hydrometallierung*“, z. B. Hydroborierung (S. 1069), Hydrosilierung (S. 987), Hydrostannierung (S. 1030). Der regio- und stereospezifische Verlauf der Hydrometallierung ist ein besonderer Vorteil dieser Synthesemethode.

In analoger Weise wie sich Methyl CH_3 und seine Derivate CR_3 mit Metallen M bzw. – allgemein – Fragmenten L_nM (L = geeigneter Ligand) zu „*Methylkomplexen*“ vereinigen können (vgl. Fig. 203 a), vermögen die wasserstoffärmeren Teilchen CH_2, CH, C und deren Derivate „*Carben-*“, „*Carbin-*“ und „*Carbido-Komplexe*“ zu bilden (vgl. Fig. 203 b, c, d sowie analoge Komplexe von NR_3, NR_2, NR und N, S. 668). Bezüglich weiterer Einzelheiten über Carben- und Carbin-Komplexe siehe S. 1829, 1832 (die Carbido-Komplexe können als molekulare Ausschnitte der metallartigen Metallcarbide beschrieben werden). Komplexe des *Kohlenmonoxids*, das μ_1-, μ_2- sowie μ_3-koordiniert sein kann, und Komplexe einiger von CO abgeleiteter Monohapto-Liganden (z. B. CNR, CN^-) werden auf S. 1759 und 1813 behandelt).

Typische Beispiele für **Di-** bis **Octahapto-Liganden** sind die π-gebundenen *Ethylene* $R_2C{=}CR_2$ (η^2), *Acetylene* $RC{\equiv}CR$ (η^2), *Allyle* $R_2C{\cdots}CR{\cdots}CR_2$ (η^3), *Butadiene* $R_2C{=}CR{-}CR{=}CR_2$ (η^4), *Cyclobutadiene* C_4R_4 (η^4), *Cyclopentadienyle* C_5R_5 (η^5), *Benzole* C_6R_6 (η^6), *Cycloheptatrienyle* C_7R_7 (η^7) und *Cyclooctatetraene* C_8R_8 (η^8) (vgl. Fig. 203 e–n). Metallorganyle des Typs k, l, n (des Typs i, m) werden auch als „*Sandwich-Verbindungen*“ („*Halbsandwich-Verbindungen*“) bezeichnet. Bezüglich Einzelheiten vgl. Kap. XXXII, Unterkap. 3.3.3, 3.3.4, 3.3.5).

2 Das Silicium[26]

Während der *Kohlenstoff* der *Träger* des *organischen Lebens* ist (S. 861), kann das homologe *Silicium* als *Träger des anorganischen „Lebens“* bezeichnet werden. Allerdings empfinden wir das anorganische Geschehen kaum als Leben, da wir als „Kinder des Kohlenstoffs“ hinsichtlich der Mannigfaltigkeit und Schnelligkeit biochemischer Umsetzungen verwöhnt sind, und sich das anorganische Leben im Vergleich hierzu in ganz anderen Zeitdimensionen abspielt. Zudem schließt die im Gegensatz zur Metastabilität der meisten Kohlenstoffverbindungen gegen Sauerstoff und Wasser sowie zur Flüchtigkeit des monomeren Kohlendioxids stehende *Sauerstoff-* und *Wasserlabilität* vieler *Siliciumverbindungen* sowie der *Nichtflüchtigkeit* des polymeren *Siliciumdioxids* einen der Assimilation und Atmung entsprechenden *Kreislauf des Siliciums* aus, sodass letzteres in der Natur durch silicatische Gesteinsbildung charakterisiert ist, während alle anderen Verbindungsformen des Siliciums der Experimentierkunst des Chemikers vorbehalten sind und fast durchweg leichter Oxidation und Hydrolyse unterliegen. Bezüglich eines Vergleichs von Kohlenstoff und Silicium als *Energieträger* der Weltwirtschaft vgl. S. 923.

2.1 Das Element Silicium[26, 27, 28]

2.1.1 Vorkommen

Das Silicium ist *nach dem Sauerstoff* das *meistverbreitete Element*, und zwar besteht der uns zugängliche Teil der Erdrinde zu mehr als $\frac{1}{4}$ (26.3 %) seiner Masse aus Silicium. Da der Sauerstoff die Hälfte (48.9 %) der Masse der Erdkruste ausmacht, ist damit das Silicium etwa so häufig wie alle übrigen Elemente zusammengenommen (4 von 5 Atomen der Kruste sind Si bzw. O).

---

[26] **Literatur.** E. G. Rochow: „*Silicon*“, *Comprehensive Inorg. Chem.*, Band **1** (1973) 1323–1467; E. A. V. Ebsworth: „*Volatile Silicon Compounds*“, International Series of Monographs on Inorganic Chemistry, Band **4**, Pergamon, Oxford 1963: „*Silicium Chemie*“, Fortschr. Chem. Forsch. **9**/1 (1967/68) 1–205; „*Silicon Chemistry*“, Topics Curr. Chem. **50** (1974) 1–165 und **51** (1974) 1–127; GMELIN: „*Silicon*“, Syst.-Nr. **15**; ULLMANN: „*Silicon*“, **A 23** (1993) 721–748; „*Silicon Compounds*“, **A 24** (1994) 1–56; COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Silicon*“ (vgl. Vorwort); G. Wenski, G. Hohl, P. Storck, I. Crössmann: „*Die Herstellung von Reinstsiliciumscheiben*“, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 198–209; M. Sumper, N. Kröger: „*Silica formation in diatoms: the function of Long-chain polyamines and silaffines*“,

Silicium findet sich wegen seiner großen Sauerstoffaffinität zum Unterschied vom homologen Kohlenstoff *nie elementar*, sondern *nur gebunden* in Form von Salzen verschiedener, sich vom Anhydrid SiO_2 ableitender *Kieselsäuren* $mSiO_2 \cdot nH_2O$ (**Silicate**). Besonders weitverbreitet sind im **Mineralreich** *Magnesium-*, *Calcium-*, *Eisen-* und *Aluminiumsilicate* (S. 962f). Auch das *Siliciumdioxid* SiO_2 kommt in der Natur in verschiedenster Form (*Seesand, Kieselstein, Quarz, Bergkristall, Amethyst* usw.) vor (S. 950). Im **Pflanzen- und Tierreich** ist Silicium ebenfalls anzutreffen. Die Gräser und Halme verdanken z. B. ihre Schärfe, die das Stumpfwerden von Sensen und Sicheln verursacht und zu Hautverletzungen führen kann, sehr harten SiO_2-Kriställchen. Niedere Lebewesen (*Diatomeen*, *Kieselalgen*) bauen seit Jahrmillionen formenschönste, von organischer Materie durchdrungene, auf Wasser schwimmende *Kieselsäuregerüste*[26] mit feinsten Rillen, Vertiefungen und Kanälen auf. Ablagerungen solcher zerfallener Skelette bilden die Kieselgur- oder Infusorienerde.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommendes* Silicium besteht aus den Isotopen $^{28}_{14}Si$ (92.23 %), $^{29}_{14}Si$ (4.67 %) und $^{30}_{14}Si$ (3.10 %), wobei sich $^{29}_{14}Si$ für den *NMR-spektroskopischen Nachweis* eignet. Das *künstlich gewonnene* Isotop $^{32}_{14}Si$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 650$ Jahre) dient zur *Isotopenmarkierung*, das durch Neutroneneinfang gebildete kurzlebige Isotop $^{31}_{14}Si$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.62$ Stunden) zur quantitativen Si-Bestimmung durch *Neutronenaktivierung* (S. 1910).

2.1.2 Darstellung[26]

Normales Silicium. *Technisch* lässt sich Silicium in kompakten Stücken durch *Reduktion von Quarz* mit *Kohle* bei hohen Temperaturen (um 2000 °C) im elektrischen Ofen (Lichtbogenreduktionsofen, S. 745) darstellen:

$$690.36\,kJ + SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO.$$

Die Reduktion des Quarzes zu **technischem Silicium** (Si 98 bzw. Si 99 mit 98.5 bzw. 99.7 Gew.-% Si) erfolgt auf dem Wege: $SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$ (vgl. Boudouard-Gleichgewicht, S. 897), $SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$ und $2SiC + SiO_2 \rightarrow 3Si + 2CO$. Da einerseits der eingesetzte Quarz möglichst vollständig reduziert werden soll, andererseits eine durch überschüssigen Kohlenstoff hervorgerufene Bildung von Siliciumcarbid SiC (S. 984) unerwünscht ist, muss die Beschickung (der „*Möller*") des elektrischen Ofens sorgfältig berechnet werden. Das im elektrischen Lichtbogen aus Quarz und Kohlenstoff (eingesetzt in Form von Koks, Anthrazit, Holzkohle, Torfkoks) gebildete flüssige Silicium (Smp. 1410 °C) sammelt sich am Boden des Ofens an und wird alle ein bis zwei Stunden abgestochen. Auch durch – technisch bisher nicht genutzte – *elektrochemische Reduktion* von porösen, aus SiO_2-Pulver gepressten Kugeln lässt sich Silicium in geschmolzenem $CaCl_2$ bei 850 °C in umweltfreundlicher Weise (keine CO_2-Bildung!) erzeugen. Zur Herstellung von **Ferrosilicium** (in Form von FeSi 90 bzw. FeSi 75 bzw. FeSi 45: Legierungen aus ca. 90 bzw. 75 bzw. 45 % Si und 10 bzw. 25 bzw. 55 % Fe; vgl. S. 924) gibt man der Beschickung aus Quarz und Kohle noch Eisenschrott oder -späne zu und verwendet statt der vorgebrannten Kohleelektroden „*Söderberg-Elektroden*" (vgl. S. 744; der Fe-Mantel der Söderberg-Elektroden, welcher Fe an das Si abgibt, stört im letzteren Falle nicht). Zur Gewinnung von **„Calciumsilicium"** (Calciumdisilicid $CaSi_2$; ca. 60 % Si, 40 % Ca) reduziert man SiO_2 mit Koks in Anwesenheit von Calciumcarbid: $2SiO_2 + 2C + CaC_2 \rightarrow CaSi_2 + 4CO$.

Im *Laboratorium* verwendet man *Magnesium* oder *Aluminium* als Reduktionsmittel:

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO + 292.7\,kJ; \quad 3SiO_2 + 4Al \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3 + 618.8\,kJ.$$

J. Mater. Chem. **14** (2004) 2059–2065; P. Jutzi: „*Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems*", Wiley-VCH, Weinheim 2003. Vgl. Anm. 29, 32, 34, 35, 37, 39, 45, 58, 64, 72, 77, 80–83.

[27] **Geschichtliches.** *Erstmals dargestellt* wurde das *elementare* Silicium (in einer amorphen Form) 1824 durch J. J. Berzelius: Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoff in Anwesenheit von Eisen und anschließendes „Herauslösen" von Fe aus dem gebildeten Eisensilicid mittels Salzsäure ($FeSi_n + 2HCl \rightarrow H_2 + FeCl_2 + nSi$) bzw. Reduktion von SiF_4 (in Form von K_2SiF_6) mit metallischem Kalium. Der **Name** Silicium leitet sich vom lateinischen Namen *silex* bzw. *silicis* für Kieselsteine ab. Auch die Bezeichnung Kieselsäure erinnert an diesen Zusammenhang (die engl. Bezeichnung „*silicon*" soll mit der Endung „on" die Ähnlichkeit von Si mit C und B – engl. „carbon", „boron" – hervorheben).

[28] **Physiologisches**. Silicium ist für den tierischen und menschlichen Organismus in *elementarer Form ungiftig* und übt auf ihn *keine Wirkung* aus; in *gebundener Form* ist es als Spurenelement *essentiell* (vgl. Anm. 46 auf S. 955). Der menschliche Körper enthält etwa 20 mg/kg silicatisches Silicium (Haare: 0.01–0.36; Nägel: 0.17–0.54 Gew.-% Si; Ersatz der täglich ausgeschiedenen 5–30 mg Si durch Nahrungsaufnahme). Der Ersatz eines oder mehrerer Kohlenstoffatome in Pharmaka durch Siliciumatome („*Sila-Pharmaka*") kann – wie erste Forschungsergebnisse zeigen – zu spezifischen *positiven oder negativen Wirkungsänderungen* führen.

Da die Reaktion beim Entzünden des Gemischs unter starker Wärmeentwicklung stürmisch verläuft, muss man sie durch Zumischen eines Überschusses an Quarzsand oder an Magnesium- bzw. Aluminiumoxid mäßigen. Ein Überschuss an Mg ist bei der Reaktion zu vermeiden, da sonst Dimagnesiumsilicid Mg_2Si entsteht: $SiO_2 + 4\,Mg \rightarrow Mg_2Si + 2\,MgO$.

Man erhält bei erster Darstellungsweise, braunes, pulverförmiges **reaktives Silicium**, welches durch Auflösen in *geschmolzenem Aluminium* und Erkaltenlassen dieser Lösung in oktaedrisch **kristallisiertes Silicium** verwandelt werden kann (das reaktive Silicium besteht aus sehr kleinen, geringfügig durch Fremdsubstanzen – insbesondere Sauerstoff – verunreinigten Siliciumkristallen). *Direkt* erhält man kristallisiertes Silicium, wenn man bei der zweiten Gewinnungsmethode überschüssiges *Aluminium* zur Reaktion des Quarzes verwendet, sodass sich das „*aluminothermisch*“ (S. 1142) gebildete Silicium gleich im Aluminiumüberschuss auflösen kann. Die Trennung von Aluminium und auskristallisiertem Silicium erfolgt hier wie im vorigen Fall mit *Salzsäure*, welche das Aluminium löst und das Silicium ungelöst zurücklässt. Statt Siliciumdioxid kann auch *Siliciumtetrafluorid* (in Form des Salzes $SiF_4 \cdot 2\,KF = K_2[SiF_6]$; S. 946) mit überschüssigem Aluminium bei Rotglut oder *Siliciumtetrachlorid* $SiCl_4$ mit Zinkdampf umgesetzt werden, wobei Si in schönen Kristallblättchen entsteht:

$$3\,SiF_4 + 4\,Al \rightarrow 3\,Si + 4\,AlF_3 + 1172.7\,kJ; \quad SiCl_4(g) + 2\,Zn(g) \rightarrow Si + ZnCl_2 + 19.3\,kJ.$$

Hochreaktives Silicium erhält man durch Umsetzung von $CaSi_2$ (S. 890) mit HCl, Cl_2 (20–40 °C), $SbCl_3$ oder $SnCl_4$, z. B.:

$$CaSi_2 + 2\,HCl \rightarrow 2\,Si + H_2 + CaCl_2, \quad CaSi_2 + SnCl_4 \rightarrow 2\,Si + SnCl_2 + CaCl_2$$

oder durch Reduktion von $SiCl_4$ mit einer „Lösung“ von Na in geeigneten aromatischen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen (vgl. S. 1295): $SiCl_4 + 4\ominus \rightarrow Si + 4\,Cl^-$.

Reinstes Silicium (z. B. zur Verwendung als Halbleiter, speziell in Transistoren und integrierten Schaltkreisen) gewinnt man durch thermische Reduktion von *reinstem Silicochloroform* $HSiCl_3$ (gewinnbar nach $Si + 3\,HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2$, destillative Reinigung) mit Wasserstoff bei 1000 °C (Haupterzeugungsmethode) oder durch Pyrolyse von *reinstem Silan* SiH_4 (gewinnbar nach $3\,SiF_4 + 2\,Na_3AlH_6 \rightarrow 3\,SiH_4 + 2\,Na_3AlF_6$) bei 800 °C):

$$HSiCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3\,HCl \quad \text{bzw.} \quad SiH_4 \rightarrow Si + 2\,H_2.$$

Die Abscheidung des Siliciums erfolgt hierbei an dünnen, sehr reinen Siliciumstäben, die man zu Stäben von 10–20 cm Durchmesser anwachsen lässt. Für die Reinigung des so gewonnenen Siliciums nutzt man den Sachverhalt, dass Beimengungen in geschmolzenem Silicium leichter löslich sind als in festem. Beim **Kristallziehen** („Czochralski-Ziehen“ „*CZ-Verfahren*“, entdeckt von J. Czochralski, 1916) taucht man in das in einem bis zu 300 kg fassenden *Quarztiegel* bei ca. 1420 °C aufgeschmolzene Silicium einen Si-Impfkristall und zieht ihn so langsam aus der Schmelze, dass kontinuierlich weiteres Silicium an dem wachsenden, schließlich bis zu 30 cm dicken, 2 m langen und 265 kg schweren Stab auskristallisiert. Beim *tiegelfreien* **Zonenschmelzen** („*Floating-Zone-Verfahren*“, „*FZ-Verfahren*“; entdeckt von W.G. Pfann, 1952) werden in einem vertikal justierten, argongefüllten Edelstahlzylinder oben ein Rohsiliciumstab und unten ein Si-Impfkristall in Halterungen eingespannt, sodass sie wie Stalaktit und Stalagmit einander gegenüberstehen. Man schmilzt nun das untere Stabende mittels eines flachen, ringförmigen Hochfrequenz-Induktors und sorgt dafür, dass sich eine Brücke aus geschmolzenem Material zwischen Stab und Keim ausbildet. Über diese Schmelzzone, die nur durch die große Oberflächenspannung des flüssigen Siliciums und die elektrodynamischen Kräfte des Hochfrequenzfeldes gehalten und stabilisiert wird, lässt sich nach und nach Silicium vom Vorratsstab zum Keim transportieren, indem man den Si-Rohstab und dem aus dem Keim hervorgehenden 10 cm dicken Si-Reinstab synchron nach unten führt. Das – gegebenenfalls durch mehrmaliges Kristallziehen oder Zonenschmelzen – gereinigte Silicium enthält $< 10^{-9}$ Atom-% an Verunreinigungen (< 1 Fremdatom unter 10^{10} Si-Atomen). Heute erfolgt 95% der Weltproduktion nach dem magnetischen *CZ-Verfahren* (*MCZ-Verfahren*), wobei sich die magnetischen Felder günstig auf den Temperaturausgleich in der Schmelze auswirken und den Sauerstofftransport zum Reinstsiliciumstab reduzieren (ausgehend vom Quarztiegel gelangt der Sauerstoff in Form von SiO in die Schmelze: $SiO_2 \rightarrow 2\,SiO$).

Aus den Reinstsiliciumstäben werden ansschließend durch spezielle Sägetechniken ca. 0.2–0.4 mm dicke Siliciumscheiben („*Wafer*“) geschnitten, die für die Herstellung von Halbleiterbauelementen (vgl. S. 923) eingesetzt werden. Die zur späteren Nutzung notwendige *Erhöhung der geringen Leitfähigkeit des Siliciums* erfolgt durch **Dotierung** mit Bor, Aluminium Gallium (Bildung von n-Typ-Halbleitern) bzw. Phosphor, Arsen, Antimon (Bildung von p-Typ-Halbleitern; vgl. S. 1423f). Hierzu setzt man dem Silicium

im Falle des Kristallziehens vorlegiertes Material zu bzw. führt das Zonenschmelzen in Anwesenheit von Spuren flüchtiger Verbindungen der betreffenden Elemente (z. B. PH_3) durch. Auch wandelt man einige Si-Atome in Reinstsilicium nachträglich durch Beschuss mit thermischen Neutronen in P-Atome um (vgl. S. 1910).

2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Das reine kristallisierte Silicium (**„α-Silicium“**, **„Silicium-I“**) bildet *dunkelgraue*, undurchsichtige, stark glänzende, harte, spröde Oktaeder der Dichte 2.328 g/cm^3, welche bei 1414 °C unter Volumenminderung schmelzen (vgl. Fig. 204) und bei 2477 °C sieden (Si_x ist also wesentlich leichter als C_x zu verflüchtigen). Silicium leitet als *Halbleiter* etwas den elektrischen Strom, wobei die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt (Näheres vgl. S. 1421; flüssiges Silicium ist ein guter elektrischer Leiter). Die Struktur ist die gleiche wie die des *kubischen* Diamanten (SiSi-Abstand: 2.352 Å; ber. für Einfachbindung 2.34 Å).

Neben der unter normalen Bedingungen stabilen Form des Siliciums kennt man noch einige **Hochdruckmodifikationen** dieses Elements. Die unter steigender Druckbelastung erhältlichen Formen weisen hierbei – erwartungsgemäß – wachsende Dichten auf (vgl. hierzu Hochdruckmodifikationen von P, Sb, Bi, Ge, Li—Cs). Zugleich nimmt im Kristallverband die Koordinationszahl KZ nächster Si-Nachbarn von 4 („*halbleitendes Silicium*“) bis letztendlich 12 („*metallisches Silicium*“) zu. Zunächst verwandelt sich *kubisches Silicium-I* (*α-Silicium*, $\varrho = 2.328$ g/cm^3) mit Diamant-Struktur und tetraedrisch-koordinierten Si-Atomen (KZ = 4; SiSi-Abstand: 2.352 Å) ab 130 kbar gemäß Fig. 204 in *tetragonales* **Silicium-II** (***β*-Silicium**; $\varrho = 3.286$ g/cm^3) mit β-Zinn-Struktur (S. 1005) und verzerrt-oktaedrisch-koordinierten Si-Atomen (KZ = 6; SiSi-Abstände: 4-mal 2.431, 2-mal 2.585 Å). Es geht bei der Druckentlastung in ein metastabiles *kubisches* **Silicium-III** (***γ*-Silicium**; $\varrho = 2.559$ g/cm^3) mit verzerrt-tetraedrisch-koordinierten Si-Atomen über (KZ = 4; SiSi-Abstände: 1mal 2.306, 3mal 2.392 Å), das sich seinerseits beim Erhitzen auf 200–600 °C teils in **Silicium I** (*α-Silicium*) mit *kubischer*, teils in **Silicium IV** (***δ*-Silicium**) mit *hexagonaler* Diamantstruktur umlagert (KZ jeweils 4; SiSi-Abstände jeweils 2.328 Å; ϱ jeweils 2.33 g/cm^3). Bei weiterer Druckbelastung entsteht aus Silicium-II ab 200 kbar *hexagonales* **Silicium-V** ($\varrho = 3.56$ g/cm^3) mit In-Bi-Legierungs-Struktur und hexagonal-bipyramidal-koordinierten Si-Atomen (KZ = 8; SiSi-Abstände: 6-mal 2.527, 2mal 2.373 Å), ab 340 kbar **Silicium-VI** mit noch unbekannter Struktur, ab 430 kbar *hexagonales* **Silicium-VII** ($\varrho = 4.34$ g/cm^3) mit Magnesium-Struktur, d. h. hexagonal-dichtester Packung der Si-Atome (KZ = 12; SiSi-Abstände 6mal 2.444, 6mal 2.510 Å) und ab 780 kbar *kubisches* **Silicium-VIII** mit Kupfer-Struktur, d. h. kubisch-dichtester Packung der Si-Atome (KZ = 12; SiSi-Abstände 12-mal 2.362 Å, gemessen bei 870 kbar).

Eine „*Graphit*“-, „*Fulleren*“- bzw. „*Kohlenstoff-Nanoröhren-Form*“ des Siliciums ist bis jetzt nicht aufgefunden worden. Sie ist auch unwahrscheinlich, da sie $p_\pi p_\pi$-Bindungen voraussetzt, zu deren Bildung das Silicium weit weniger als der Kohlenstoff befähigt ist (S. 932). Es lassen sich jedoch *hochreaktive Formen* des Siliciums gewinnen (vgl. Darstellung). Auch bilden sich durch Laserverdampfung und andere Prozesse aus festem Silicium **Silicium-Cluster Si_n** mit $n = \leq 100$, deren Strukturen – nach ab-initio-Berechnungen – jedoch andere als die der Kohlenstoff-Cluster C_n sind. So weisen Cluster mit *kleiner Si-Atomzahl* keinen linearen Bau wie entsprechende C-Cluster, sondern einen *gewinkelten* bzw. *käfigartigen Bau* auf (z. B. Si_3: gewinkelt; Si_4: bicyclisch; Si_5: trigonal-bipyramidal; Si_6: oktaedrisch; Si_7: pentagonal-bipyramidal; $Si_8/Si_9/Si_{10}$: 2/3/4-fach überkappt-oktaedrisch). Cluster mit *größerer Si-Atomzahl* sollen andererseits planare benzol- oder naphthalinartige Si_6- bzw. Si_{10}-Baueinheiten enthalten, die überei-

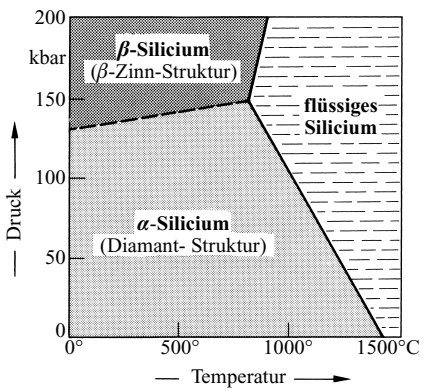


Fig. 204 Zustandsdiagramm des Siliciums (Ausschnitt).

nander liegen (z. B. im Falle von Si_{60} sechs Si_{10}-Einheiten) und durch SiSi-Bindungen miteinander verknüpft sind. Erwärmt man dünne Siliciumstreifen im Hochvakuum durch elektrische Widerstandsheizung auf Temperaturen von ca. 1390 °C, so erhält man neben geringen Anteilen von Si_2, Si_3, Si_4 und Spuren von Si_5, Si_6, Si_7 zu ca. 95 % **Silicium-Atome Si** (Triplett-Grundzustand, vgl. C-Atome, S. 865) die – nach Abschrecken zusammen mit Argon auf 10 K – als Reaktionspartner für gleichzeitig ausgefrorene anorganische oder organische Verbindungen genutzt werden (s. unten).

2.1.4 Chemische Eigenschaften[26]

An der *Luft* verbrennt Silicium wie der homologe Kohlenstoff zum Dioxid, wobei in ersterem Falle deutlich mehr Energie wie in letzterem Falle freigesetzt wird.

$$Si + O_2 \xrightarrow{(a)} SiO_2\ (\alpha\text{-Quarz}) + 911.6\ kJ; \qquad C + O_2 \xrightarrow{(b)} CO_2 + 398.8\,kJ. \quad (1)$$

Allerdings erfolgt die SiO_2-Bildung erst bei sehr hohen Temperaturen (> 1000 °C), da die primär gebildete dünne SiO_2-Schicht den weiteren Angriff des Sauerstoffs erschwert. Die Oxidationsschicht entsteht bereits beim Lagern an der Luft und verringert die Reaktivität des Elements nach dessen mechanischer Verkleinerung sehr stark („*Passivierung*“, vgl. Aluminium). Das durch Reduktion von $SiCl_4$ mit Na in aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehende *amorphe, hochreaktive Silicium* entzündet sich demgegenüber von selbst an der Luft.

Mit *Fluor* vereinigt sich Silicium schon bei Zimmertemperatur unter Feuererscheinung ($Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + 1616.0\,kJ$), mit den *übrigen Halogenen* beim Erhitzen (bezüglich der Reaktion von Si mit RCl vgl. S. 988). Amorphes, hochreaktives Silicium setzt sich mit überschüssigem Chlor bereits bei Raumtemperatur zu Chlorsilanen Si_nCl_{2n+2} (Ketten), Si_nCl_n (Ringe) und Si_nCl_{2n-2} (Bicyclen; z. B. $Si_{10}Cl_{18}$) um. *Schwefel* verbindet sich bei 600 °C mit Silicium zum Sulfid SiS_2 ($\Delta H_f = -207\,kJ/mol$), *Stickstoff* bei 1400 °C zum Nitrid Si_3N_4 ($\Delta H_f = -744.0\,kJ/mol$), *Kohlenstoff* bei 2000 °C zum Carbid SiC ($\Delta H_f = -65.3\,kJ/mol$). Viele *Metalle* gehen beim Erhitzen mit Silicium im elektrischen Schmelzofen in „*Silicide*“ (z. B. Ca_2Si, CaSi, $CaSi_2$) über (s. unten). Mit *Kupferoxid als Katalysator* reagiert Siliciumpulver selbst mit Stickstoff bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen (ca. 600 °C) zum vielseitig nutzbaren und mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen (1000 °C) zu Ammoniak sowie Siliciumdioxid hydrolysierbaren Nitrid Si_3N_4 ab:

$$3Si + 2N_2 \xrightarrow{(a)} Si_3N_4 + 744.0\,kJ; \qquad Si_3N_4 + 6H_2O \xrightarrow{(b)} 3SiO_2 + 4NH_3. \quad (2)$$

Demgemäß „verbrennt“ mit CuO versetztes Si-Pulver an der *Luft* zu SiO_2 und Si_3N_4.

Mit *Wasser* setzt sich Silicium in exothermer Reaktion – Kohlenstoff demgegenüber in endothermer Reaktion – zum Dioxid und Wasserstoff um:

$$Si + 2H_2O \xrightarrow{(a)} SiO_2 + 2H_2 + 339.5\,kJ; \quad 90.2\,kJ + C + 2H_2O \xrightarrow{(b)} CO_2 + 2H_2. \quad (3)$$

Allerdings ist Silicium trotz seines stark *negativen Normalpotentials* ($Si + 2H_2O \leftrightarrows SiO_2 + 4H^+ + 4\ominus$; $\varepsilon_0 = -0.909\,V$) in allen Säuren praktisch unlöslich, da das primär – selbst mit heißen Säuren – durch Wassereinwirkung gemäß (3a) gebildete, in Säure unlösliche SiO_2 den weiteren Angriff der Säure verhindert (der endotherme Prozess (3b) ist naturgemäß nur bei hoher Temperatur durchführbar). In *heißen* Laugen, die SiO_2 anzugreifen vermögen ($SiO_2 + 2OH^- \rightarrow SiO_3^{2-} + H_2O$), löst sich Silicium demgegenüber leicht und exotherm unter Bildung von Silicat und Wasserstoff (451 je kg Si). Entsprechendes gilt auch für HNO_3-haltige Flusssäure HF, in welcher der stabile SiF_6^{2-}-Komplex entsteht. Auch wird das erwähnte *amorphe, hochreaktive Silicium* von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff angegriffen: $Si(amorph) + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 2H_2$ (analog erhält man mit Alkoholen ROH oder Carbonsäuren RCOOH Ester $Si(OR)_4$ oder Anhydride $Si(OAc)_4$).

Noch reaktiver als amorphes, hochreaktives Silicium sind die durch Verdampfen von Silicium erhältlichen *Triplett-Siliciumatome* (s. oben), die in der Argon-Tieftemperaturmatrix mit Elementen (selbst

N_2), Elementwasserstoffen (z. B. CH_4, SiH_4, H_2O, NH_3, C_2H_4, C_2H_2, C_5H_6, C_6H_6) und vielen anderen Stoffen (z. B. CH_2O, HCN, CH_3OH, CH_3OCH_3, CH_3Hal) reagieren.

2.1.5 Verwendung, Chips

Technisches Silicium (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) dient als Legierungsbestandteil von Gusslegierungen des Aluminiums, Kupfers, Titans und Eisens (für Magnete, Werkzeug- und Federstähle) sowie als Ausgangsmaterial für chemische Verbindungen (vgl. etwa Silicone, S. 992). *Ferrosilicium* (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich) wird wie *Calciumsilicium* in großen Mengen als Desoxidationsmittel bei der Stahlherstellung gebraucht. Darüber hinaus setzt man Ferrosilicium bei der Metallgewinnung (z. B. Cr_2O_3 + Ferrosilicium → Ferrochrom) und für silicothermische Prozesse ein.

Hochreines Silicium (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) findet in der Elektronik als Halbleiterelement (S. 1421) oder in Solarzellen einen ständig wachsenden Anwendungsbereich. Man nutzt die Halbleiterwirkung des dotierten Siliciums u. a. beim Bau von „*Transistoren*“, „*integrierten Schaltkreisen*“ (Halbleiter-Verstärkerelementen) sowie „*Gleichrichter*“- und „*Leuchtdioden*“ (Umformung von Wechsel- in Gleichstrom, von Strom in Licht und umgekehrt, S. 1425). Zur arbeitsaufwendigen und kostspieligen *Herstellung* der hierzu benötigten miteinander verbundenen Schaltelemente aus Defekt- und Überschuss-Halbleitern („*pn-Leitern*“ sowie „*npn-Leitern*“; vgl. S. 1425) verfährt man im Prinzip so, dass man dünne **n-***Siliciumplättchen* durch Erhitzen in Sauerstoff oder Wasserdampf oberflächlich *anoxidiert* und mit einer lichtempfindlichen Photolackschicht („*Photoresist*“) überzieht. Dann *belichtet* man letztere durch eine Schablone, wodurch die Photoschicht an den bestrahlten Stellen für bestimmte Mittel *löslich* wird. Dort *legt* man das **n-***Silicium frei* (Lösen der Photoschicht, Abätzen der SiO_2-Schicht mit HF) und macht es nach Ablösen der restlichen Photoschicht (aber nicht der verbleibenden SiO_2-Schicht) durch Dotierung mit geeigneten Stoffen (Abscheidung von Borgruppenelementen aus der Gasphase) **p-***halbleitend*, sodass insgesamt eine strukturierte **p**-Halbleiterschicht resultiert. In analoger Weise (Anoxidation, Photolackbeschichtung, Schablonenbelichtung, Lösung und Abätzen, Abscheidung von Stickstoffgruppenelementen bzw. von Metallen wie Al bzw. von Nichtmetallverbindungen wie SiC, SiN) erzeugt man gezielt anders strukturierte Schichten, welche **n**-halbleitend, leitend (Verknüpfung der n- und p-Regionen) sowie nichtleitend sind. Hierdurch kann man überaus viele **pn-***Dioden* und **npn-**Transistoren mit µm- bis sub-µm-Strukturierung hoher Präzision in großer Packungsdichte auf kleinen *Halbleiterscheibchen* (**Chips**) zu *Schaltkreisen integrieren* („*Speicherkapazitäten*“: $> 16^6$ Bytes pro Chip).

Amorphes Silicium könnte in naher Zukunft nach den Vorstellungen des deutschen Forschers N. Auner neben dem nicht unbegrenzt in Form von Kohle, Erdöl bzw. Erdgas verfügbaren Kohlenstoff (vgl. S. 862) als **Energieträger** der Weltwirtschaft in wachsendem Maße bedeutungsvoll werden (die Energiedichte [kJ/cm^3] ist für Kohlenstoff und Silicium nahezu gleich). Es würde *solarthermisch* in sonnenreichen, unbevölkerten Wüstenländern aus konventionellen Sanden (80–90 % α-Quarz) nach zu entwickelnden „kohlenstoffunabhängigen“ Verfahren (vgl. S. 920) gewonnen, dann unproblematisch zu bevölkerten Orten hintransportiert. Dort könnte man ihm durch Oxidation mit Luft oder Wasser gemäß (1a), (2a) bzw. (3a) die gespeicherte Energie entziehen. Hierbei würde – anders als im Falle der Nutzung von Kohlenstoff als Energieträger, der ja ebenfalls bei Fehlen natürlicher Quellen aus seinem Dioxid regeneriert werden müsste – die Bildung des umweltschädigenden Klimagases CO_2 vermieden. Auch entstünde die als *Basissubstanz* vieler Stoffe genutzte hochdisperse Kieselsäure SiO_2 (s. dort) und das als *Keramikmaterial* geschätzte Nitrid Si_3N_4 (s. dort). Zudem ließe sich Si_3N_4 gemäß (2b) zu *Ammoniak* hydrolysieren, das nicht nur einen technisch wichtigen Rohstoff darstellt, sondern seinerseits in Stickstoff und Wasserstoff spaltbar ist. Der – auch direkt aus amorphem Silicium und Wasser zugängliche – Wasserstoff ist nach Expertenmeinung der eigentliche Energieträger der Zukunft „vor Ort“ (da sein in flüssiger Form zu erfolgender Transport mit großen Unkosten und Gefahren (Knallgasexplosion!) verbunden ist, empfiehlt sich die solarthermische Gewinnung von H_2 aus H_2O in sonnenreichen, unbevölkerten Wüstenländern weniger; die bisherige H_2-Erzeugung aus Kohle, Erdöl, Erdgas ist mit einer CO_2-Bildung verknüpft, vgl. S. 262).

2.1.6 Silicium-Ionen. Silicide

Überblick

Zum Unterschied vom Kohlenstoff (s. dort) sind vom Silicium bisher keine *elektrovalenten Verbindungen* mit **kationischem Silicium** bekannt. Kationen $\mathbf{Si_n^+}$ (*n* bis über 100) bilden sich jedoch aus Siliciumdampf in den Ionenquellen eines Massenspektrometers (vgl. S. 62). Andererseits existieren eine Reihe von *Me-*

tallsiliciden M_mSi_n (M insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle), in welchen – extrem formuliert – **anionisches Silicium Si_n^{m-}** vorliegt und die man zu den *Zintl-Phasen* zählt (vgl. S. 925).

Silicide[26,29]

Man kennt u. a. folgende *binäre* Alkali- und Erdalkalimetallsilicide (**„salzartige Silicide“**):

LiSi	–	$Li_{12}Si_7$	–	–	–	–	–	–
NaSi	$Na_{12}Si_{17}$	–	(Na_4Si_9)	Mg_2Si	–	–	–	–
KSi	$K_{12}Si_{17}$	–	(K_4Si_9)	Ca_2Si	Ca_5Si_3	–	CaSi	$CaSi_2$
RbSi	$Rb_{12}Si_{17}$	–	(Rb_4Si_9)	Sr_2Si	Sr_5Si_3	–	SrSi	$SrSi_2$
CsSi	$Cs_{12}Si_{17}$	–	Cs_4Si_9	Ba_2Si	Ba_5Si_3	Ba_3Si_4	BaSi	$BaSi_2$

Es existieren darüber hinaus *siliciumarme* Silicide $Li_{22}Si_5$, $Li_{10}Si_3$, $Li_{13}Si_4$, $Li_{14}Si_6$, *siliciumreiche* Silicide, $M^I_6Si_{25}$, $M^I_8Si_{44}$, $M^I_{5\text{-}12}Si_{136}$ (M^I = Na, K, Rb, Cs) sowie *ternäre* Silicide wie $BaMg_2Si_2$ oder $Ba_4Li_2Si_6$ mit zwei unterschiedlichen s-Block-Elementen. Bis auf *blaues* $Li_{14}Si_6$ sind sie *metallisch grau* bis *silberhell,* hochschmelzend (z. B. $Ca_2Si/CaSi/CaSi_2$: Smp. = 920/1220/1033 °C) und leiten den Strom mäßig bis schlecht. Sie lassen sich aus den betreffenden Elementen unter N_2- und O_2-Ausschluss bei höheren Temperaturen oder durch thermischen Abbau von M^ISi (→ siliciumreiche Silicide) *gewinnen* und enthalten u. a. Silicid-Ionen des Typs $\mathbf{Si^{4-}}$ (isolierte Ionen, z. B. in M^{II}_2Si), $\mathbf{Si_2^{6-}}$ (Hanteln, z. B. in $BaMg_2Si_2$ bzw. in $M^{II}_5Si_3$ neben Si^{4-}), $\mathbf{Si_4^{4-}}$ (Tetraeder, z. B. in M^ISi mit M^I = Na bis Cs sowie in $BaSi_2$), $\mathbf{Si_6^{4-}}$ (an einer Seite geöffnete Tetraeder, z. B. in Ba_3Si_4), $\mathbf{Si_5^{6-}}$ (planare, gleichseitige Si_5-Ringe, z. B. in $Li_{12}Si_7$ neben $\mathbf{Si_4^{2-}}$-Sternen), $\mathbf{Si_6^{10-}}$ (planare, gleichseitige Si_6-Ringe, z. B. in $Ba_4Li_2Si_6$), $\mathbf{Si_9^{4-}}$ (überkappte quadratische Antiprismen, z. B. in Cs_4Si_9 bzw. in $M^I_{12}Si_{17}$ neben Si_4^{4-}-Tetraedern), $\mathbf{[Si^{2-}]}_x$ (planare Zick-Zack-Ketten, z. B. in $M^{II}Si$), $\mathbf{[Si^-]}_x$ (gewellte Sechsringschichten, z. B. in $CaSi_2$; dreidimensionaler Si-Verband, z. B. in LiSi; $SrSi_2$, vgl. S. 656). Bezüglich weiterer *Einzelheiten zur Struktur* der angesprochenen Silicide vgl. Zintl-Phasen (unten), bezüglich ihrer *Protolyse* (Bildung von *Silanen*) S. 940 und 941, bezüglich ihrer *Oxidation* (Überführung von Ca_2Si in *reaktives Silicium* $[Si]_x$ mit Chlorwasserstoff, in *Siloxen* $[Si_6H_3(OH)_3]_x$ mit Salzsäure, in *Siliciumnitrid* $Si_{2-3}N$ mit Ammoniumbromid) S. 920, 941 und 982.

Neben den erwähnten mehr oder weniger hydrolyseempfindlichen „salzartigen“ Siliciden der *Alkali-* und *Erdalkalimetalle* gibt es wie im Falle der homologen Carbide (S. 884) auch **„kovalente“ Silicide** wie $B_{12}Si_n$ (n = 1–4; vgl. S. 1046) sowie hydrolysebeständige, den Strom mehr oder weniger leitende, weniger hoch als analoge Carbide oder Boride schmelzende, spröde **„metallartige“ Silicide** von fast allen *Übergangsmetallen* (Ausnahmen: Ag, Au, Zn, Cd, Hg; auch Metalle ab der III. Hauptgruppe bilden keine Silicide). Sie werden durch Zusammenschmelzen der Elemente und – vereinzelt – durch Coreduktion von SiO_2 und Metalloxiden mit Kohlenstoff oder Aluminium dargestellt und weisen die Zusammensetzungen M_nSi bzw. MSi_n (n im Bereich 1 bis 6) auf, z. B.: $\mathbf{M_5Si}$ (M = Cu), $\mathbf{M_3Si}$ (M = V, Cr, Mo, Mn, Fe, Pt, U), $\mathbf{M_2Si}$ (M = Zr, Hf, Ta, Ru, Rh, Ir, Ni, Ce), $\mathbf{M_3Si_2}$ (M = Hf, Th, U), **MSi** (M = Ti, Zr, Hf, Fe, Ce, Th, Pu), $\mathbf{MSi_2}$ (M = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re). *Uran* zeigt eine besonders große Verbindungsvielfalt und bildet Beispiele für wesentliche Silicid-Typen, nämlich: U_3Si mit *isolierten* Si-Atomen (Cu_3Au-Legierungsstruktur; elektrisch analog U_3Si gut leitende Legierungen sind auch V_3Si, Cr_3Si, Mo_3Si mit β-Wolfram-, Fe_3Si mit kubisch-innenzentrierter, Mn_3Si mit kubisch-flächenzentrierter Struktur), U_3Si_2 mit Si_2-*Inseln* (analog z. B. Hf_3Si_2, Th_3Si_2), USi mit Si-*Ketten* (analog z. B. TiSi, ZrSi, HfSi, ThSi, CeSi, PuSi), α-USi_2 mit einem Si-*Raumverband* (analog z. B. α-$ThSi_2$), β-USi_2 mit planar-hexagonalen Si-*Schichten* (analog bei anderen Actinoiden und auch Lanthanoiden). Wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte und ihrer Sprödigkeit eignen sich Silicide weniger als *Hartstoffe* (vgl. Anm.[76], S. 985). Wegen ihrer Zunderbeständigkeit werden sie aber als Oxidationsschutzschichten auf hochschmelzenden Legierungen verwendet. $MoSi_2$ dient als Werkstoff für elektrische Heizleiter (Betrieb bis 1600 °C an der Luft möglich).

[29] **Literatur.** B. Atonsson, T. Lundström, S. Rundquist: „*Borides, Silicides,* Phosphides“, Methuen, London 1969; H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller: „*Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung*“, Angew. Chem. **85** (1973), 742–760; Int. Ed. **12** (1973) 694; H. Schäfer, B. Eisenmann: „*On the Transition between Metallic and Ionic Bonding: Compounds of the Non-Noble Metals with the Metalloids and Concepts to Understand their Structures*“, Reviews in Inorg. Chem. **3** (1981) 29–101; J. D. Corbett: „*Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze*“, Angew. Chem. **112** (2000) 682–704; Int. Ed. **39** (2000) 670; T. F. Fässler, S. D. Hoffmann: „*Endohedrale Zintl-Ionen: intermetalloide Cluster*“, Angew. Chem. **116** (2004) 6400–6406; Int. Ed. **43** (2004) 6242.

2.1.7 Zintl-Phasen[26,29]

Bei der Kombination der *links* im Periodensystem stehenden Alkalimetalle M^I und Erdalkalimetalle M^{II} (I., II. Hauptgruppe) mit *rechts* stehenden Elementen E (III.–VI. Hauptgruppe) ergeben sich vielfach Halbleiter M_mE_n ($M = M^I$, $\frac{1}{2}M^{II}$) mit Elementteilstrukturen, die einen *heteropolaren Aufbau* der Verbindungen im Sinne von $M^{m+}E_n^{m-}$ nahelegen. Demgemäß verhalten sich etwa Elementatome E in Verbindungen der Zusammensetzung M^IE strukturell wie Elementatome der nächsthöheren Elementgruppe und mithin so, als wären sie durch Aufnahme eines Alkalimetallelektrons in Anionen E^- übergegangen.

Z. B. bilden Tl-Atome in *Natriumthallid* NaTl eine *Diamantstruktur* $[Tl^-]_x$, in deren Lücken die Na^+-Ionen eingebettet sind (analoge Diamantstruktur – zum Teil verzerrt – besitzen auch die Al-, Ga-, In-, Tl-Atomanordnungen in LiAl, LiGa, LiIn, NaIn, $SrAl_2$, $CaIn_2$, $SrIn_2$, $SrTl_2$, $BaTl_2$). Im *Natriumsilicid* NaSi bilden die Si-Atome negativ geladene, mit den P_4-Tetraedern des *weißen Phosphors* isoelektronische $[Si^-]_4$-*Tetraeder*, deren Ladungen durch die zugeordneten vier Na^+-Ionen kompensiert werden (analoge Tetraederstrukturen besitzen viele andere Alkalimetallverbindungen M^IE von Elementen E der *IV. Hauptgruppe*, z. B. NaGe, NaSn, NaPb, KSi, KGe, KSn, KPb, RbSi, RbGe, RbSn, RbPb, CsSi, CsSn, CsPb). Auch die Schichtstruktur des *schwarzen Phosphors* (genauer: des As_x-analogen Hochdruckphosphors, S. 747) kann von P-isoelektronischem Si^- ausgebildet werden. Z. B. enthält *Calciumdisilicid* $CaSi_2$ derartige $[Si^-]_x$-*Schichten*. Unter den Verbindungen M^IE von Elementen der *V. Hauptgruppe* bilden etwa die Sb-Atome in *Natriumantimonid* NaSb negativ geladene, mit Tellurketten Te_x isoelektronische $[Sb^-]_x$-*Ketten* (analoge P-, As- und Sb-Struktur in LiP, NaP, KP, LiAs, KSb, RbSb, CsSb), von Elementen der *VI. Hauptgruppe* die Se-Atome in *Natriumselenid* NaSe ≙ Na_2Se_2 negativ geladene, mit Brommolekülen Br_2 isoelektronische $[Se—Se]^{2-}$-*Hanteln* (analog O-, S-, Se-, Te-Struktur in $M^I_2O_2$, $M^I_2S_2$, K_2Se_2, Na_2Te_2). Bezüglich weiterer Verbindungen zwischen Alkali- und Erdalkalimetallen und B (S. 1048), C (S. 884), Si (S. 924), Ge/Sn/Pb (S. 1007), N (S. 658), P (S. 755), As/Sb/Bi (S. 829), O (S. 508), S (S. 556), Se/Te/Po (S. 624) vgl. bei den jeweiligen Elementen.

Man bezeichnet die angesprochenen Verbindungen aus Alkali- bzw. Erdalkalimetallen und Elementen der III.–VI.-Hauptgruppe – falls es sich bei letzteren um ein Metall oder Halbmetall handelt – als **„Zintl-Phasen“**. Hierunter versteht man ganz allgemein *intermetallische Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen* zwischen den Legierungspartnern, deren Struktur im Einklang mit einer *ionischen Bindungsformulierung* steht, wobei die strukturbestimmende Bindigkeit der Atom-„Anionen“ untereinander aus der auf S. 133 behandelten (8–N)-Regel folgt („*Regel von Eduard Zintl*“ in der durch W. Klemm sowie H. Schäfer erweiterten Fassung).

So ergeben sich etwa in Ca_2Si, $BaMg_2Si_2$, CaSi sowie $CaSi_2/BaSi_2$ die *Atombindigkeiten* von Si^{4-} (isoelektronisch mit Edelgasen), Si^{3-} (isoelektronisch mit Halogenen), Si^{2-} (isoelektronisch mt Chalkogenen) sowie Si^- (isoelektronisch mit Pentelen) nach der (8–N)-Regel (N = Zahl der Atomaußenelektronen = 8, 7, 6 sowie 5) zu *null, eins, zwei* sowie *drei*. Dementsprechend liegt Silicium (vgl. Fig. 205 a, b, c, d, e) in Ca_2Si als *isoliertes* Si^{4-}-Ion neben Ca^{2+} vor (anti-$PbCl_2$-Struktur), während es in $BaMg_2Si_2$-*Hanteln* (vergleichbar mit Cl_2-Molekülen), in CaSi *Zick-Zack-Ketten* (vergleichbar mit den Elementketten in polymerem Schwefel, Selen, Tellur) sowie in $CaSi_2$ *gewelle Sechsringschichten* (vergleichbar mit den Elementschichten im grauen Arsen, Antimon, Bismut) bzw. in $BaSi_2$ *Siliciumtetraeder* (vergleichbar mit weißem Phosphor) bildet. Die unterschiedliche Struktur der Siliciumbaueinheiten analog zusammengesetzter Silicide $CaSi_2$ und $BaSi_2$ geht hierbei auf Gittereffekte zurück. Letztere sind auch dafür verantwortlich, dass die *dreibindigen* Anionen Si^- im ebenfalls formgleichen $SrSi_2$ einen dreibindigen Netzverband bilden, der bei den mit Si^- isoelektronischen Elementen der V. Hauptgruppe bisher nur bei polymerem Stickstoff (S. 656) beobachtet wurde. Auch *planare* Anordnungen der Si-Zickzack-Ketten in CaSi zum Unterschied vom *helicalen* Bau der S_x-, Se_x- und Te_x-Ketten geht auf Gittereffekte zurück.

Bei vielen *binären* Zintl-Phasen[30] ergeben sich – anders als im Falle der bisher besprochenen – bei ionischer Formulierung keine ganzzahligen, sondern *gebrochene Formalladungen* für die Atome des elektronegativen Legierungsteils. Dies rührt teils daher, dass wie im Falle von Ca_5Si_3 (Formalladung $-10/3$ pro Si) nebeneinander *unterschiedliche anionische Baueinheiten* vorliegen (isolierte Si^{4-} – neben hantel-

[30] Es sind auch **ternäre Zintl-Phasen** bekannt, die neben elektropositiven Alkali- bzw. Erdalkalimetallen gleichzeitig zwei verschiedene elektronegative Partner enthalten (der zweite elektronegative Partner kann auch ein Element der I. bzw. II. Nebengruppe sein). Letztere bilden meist k*omplexe Anionen* miteinander (z. B. $SiAs_4^{8-}$-Tetraeder in Ba_4SiAs_4, $Te_3Si—SiTe_3^{6-}$-Baueinheiten in $K_6Si_2Te_6$ bzw. $CuSb_2^{5-}$-Einheiten (linear) in K_5CuSb_2.

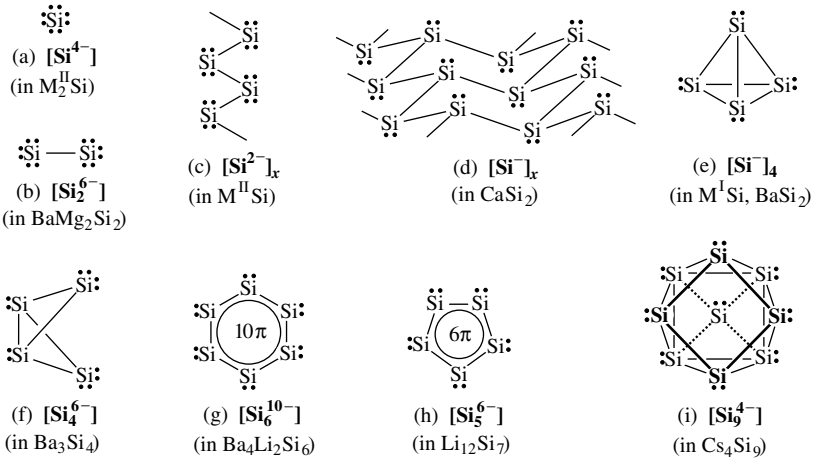


Fig. 205 Siliciumbaueinheiten in einigen Siliciden.

artigen Si_2^{6-}-Ionen), teils daher, dass wie im Falle von Ba_3Si_4 (Formalladung $-3/2$ pro Si) die anionische Baueinheit Atome *unterschiedlicher* Bindigkeit und damit unterschiedlicher Ladung enthält (zwei- und drei-bindige Si-Atome; vgl. Fig. 205f).

Auch dann, wenn die Bindungssituation in der anionischen Baueinheit nicht durch die „*Oktettregel*“ „*(8–N)-Regel*“; N = Elementhauptgruppe), sondern durch *andere Elektronenabzählregeln* zu beschreiben ist, ergeben sich gebrochene Formalladungen für die Atome der betreffenden Bindungseinheit. So stehen von den 34 Außenelektronen des gleichseitigen planaren Si_6^{10-}-Ringanions in $Ba_4Li_2Si_{10}$ (Formalladung $-6/10$ pro Si; $\approx D_{6h}$-Symmetrie) 24 Elektronen für 6σ-Bindungen und sechs n-Elektronenpaare zur Verfügung (Fig. 205g), während die verbleibenden 10 Elektronen – entsprechend der „*Aromatenregel*“ („*(4n + 2)-Regel*“; n = ganze Zahl, vgl. S. 888) – ein aromatisches 10π-Elektronensystem bilden ($n = 2$). Analoge Ringstrukturen besitzen die mit Si_6^{10-} isovalenzelektronischen Ionen Ge_6^{10-}, P_6^{4-} und As_6^{4-} in $Ba_4Li_2Ge_{10}$, K_4P_6, Rb_4P_6, Cs_4P_6, Rb_4As_6. Des weiteren kommt dem gleichseitig-planaren Ring-Anion Si_5^{6-} (vgl. Fig. 205h; $\approx D_{5h}$-Symmetrie), das in $Li_{12}Si_7$ (Formalladung 7/12 pro Si) neben Si_4^{2-}-Sternen vorliegt, ein aromatisches 6π-Elektronensystem ($n = 1$) zu (mögliche Ionenverbindungsformel: $[Li^+]_9[Li_3^+]_5[Si_4^{2-}][Si_6^{5-}]_2$). Mit Si_5^{6-} isoelektronische Ge_5^{6-}-Ringe liegen in $Li_{11}Ge_6$ vor.

Schließlich ist die Struktur des überkappt-antiprismatischen Si_9^{4-}-Clusteranions in Cs_4Si_9 (vgl. Fig. 205i; Formalladung $-4/9$ pro Si; C_{4v}-Symmetrie) über die – für Elektronenmangelverbindungen gültige – „*Wade'sche Clusterregel*“ („*(2n + m)-Regel*“; n = Zahl der Clusteratome, m = gerade Zahl) ableitbar (die nach Abzug der neun n-Elektronenpaare = 18 Elektronen von den vorhandenen 40 Außenelektronen verbleibenden 22 Elektronen reichen nicht für Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen zwischen allen benachbarten Si-Atomen aus, sodass also Elektronenmangel herrscht)[31]. Analoge Clusterstrukturen bilden auch die mit Si_9^{4-} isoelektronischen Ionen Ge_9^{4-}, Sn_9^{4-} und Pb_9^{4-} in Rb_4Ge_9, Cs_4Ge_9, $M_{12}^I(Sn_9)(Sn_4)_2$, Rb_4Pb_9, Cs_4Pb_9.

Ausnahmen beobachtet man auch dann, wenn die *Elektronegativitätsdifferenz* der Legierungspartner in MM'_n *gering* ist (M = Li bzw. Mg und M' = Element der III. bzw. schweres Element der IV. und V. Hauptgruppe) oder wenn der Anteil *eines* Legierungspartners besonders *hoch* ist. So enthalten etwa

[31] Nach den **Wade'schen Regeln** führen im Falle eines neutralen oder geladenen *nackten Elementclusters* $(2n + m)$ Clusterelektronen (= Summe der Außenelektronen aller Clusteratome, abzüglich zwei Elektronen (n-Elektronenpaar) für jedes Atom) zu *geschlossenen* Clustern („*closo*-Cluster“), falls $m = 2$ ist. Hierbei besetzen 5, 6, 7, 8, 9, 10 Clusteratome die Ecken einer trigonalen Bipyramide, eines Oktaeders, einer pentagonalen Bipyramide, eines Dodekaeders, eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas, eines zweifach-überkappten quadratischen Antiprismas. Bei $m = 4$ („*nido*-Cluster“) fehlt eine Ecke, bei $m = 6$ („*arachno*-Cluster“) fehlen zwei Ecken des *closo*-Clusters (bezüglich Einzelheiten vgl. S. 1060). Dem Clusterion Si_9^{4-} kommt hiernach gemäß seiner $22 = (2n + m) = 2 \times 9 + 4$ Clusterelektronen eine *nido*-Struktur zu (zweifach-überkapptes quadratisches Antiprisma abzüglich einer Kappe = überkapptes quadratisches Antiprisma; ebenfalls gewonnenes *closo*-Si_9^{2-} ist verzerrt-dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch gebaut). In analoger Weise ergibt sich für das auf S. 828 behandelte Kation Bi_5^+ (14 Clusterelektronen, $m = 4$) eine *nido*-Struktur (Oktaeder – 1 Kappe = quadratische Pyramide), für Bi_5^{3+} (12 Clustelektronen, $m = 2$) eine *closo*-Struktur (trigonale Bipyramide; die mit Bi_5^{3+} isovalenzelektronischen Ionen Ge_5^{2-}, Sn_5^{2-}, Pb_5^{2-} haben analogen Bau), für Bi_5^{2+} (16 Clusterelektronen, $m = 4$) eine *nido*-Struktur (pentagonale Bipyramide – 1 Kappe = verzerrtes Oktaeder), für Bi_6^{2+} (22 Clusterelektronen, $m = 6$) eine *arachno*-Struktur (zweifach-überkapptes quadratisches Antiprisma – 2 Kappen = quadratisches Antiprisma).

die alkalimetallreichen Lithiumsilicide $Li_{22}Si_5$ bzw. $Li_{10}Si_3$ (Formalladungen $-22/5$ bzw. $-10/3$ pro Si) isolierte Si-Atome und die Silicide $Li_{14}Si_6$ bzw. $Li_{13}Si_4$ (Formalladungen $-14/6$ bzw. $-13/4$ pro Si) Si_2-Hanteln (in $Li_{13}Si_4$ zusammen mit Si-Atomen). In den alkalimetallarmen Siliciden $M^I_6Si_{25}$, $M^I_8Si_{44}$ bzw. $M^I_{5\text{-}12}Si_{136}$ (M^I = Na, K, Rb, Cs) liegen wie in elementarem Silicium dreidimensionale Si-Raumnetzverbände vor, deren Lücken Alkalimetallionen besetzen („*Clathratstrukturen*“), vgl. S. 530).

Die *Bindungen zwischen den elektropositiven und elektronegativen Verbindungspartnern* der Zintl-Phasen stellen *Übergänge* zwischen der *Metall-* und *Ionenbindung* dar. Die Verbindungen mit den Halbmetallen der VI. Hauptgruppe sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den typischen Salzen aus Alkali- bzw. Erdalkalimetallen und Nichtmetallen der VI. und VII. Hauptgruppe noch sehr ähnlich. Die Legierungen mit Elementen der V. Hauptgruppe erhalten mit wachsender Ordnungszahl des Elements zunehmend metallisches Aussehen und Leitvermögen. Dieser Gang setzt sich bei den intermetallischen Phasen mit Elementen der IV. und III. Hauptgruppe verstärkt fort. Insbesondere in letzteren Fällen stellt eine ionische Verbindungsformulierung natürlich eine extreme Bindungsbeschreibung dar.

Der für alle Zintl-Phasen typische *negativierte Bindungszustand* eines Legierungspartners dokumentiert sich nicht nur in der Verbindungsstruktur, sondern u. a. auch in der *Mischkristallbildung* einiger Zintl-Phasen mit „echten“ Salzen (z. B. enthält $Sr_3SnO = Sr_2Sn \cdot SrO$ isolierte Sn^{4-}- neben O^{2-}-Ionen) bzw. in der *Löslichkeit* mancher Zintl-Phasen in polaren Medien wie flüssigem Ammoniak (z. B. Bildung von $Na(NH_3)_n^+$-Kationen und Pb_9^{4-}-Anionen aus Na_4Pb_9 in fl. NH_3) oder in der – für Salze typischen, für Legierungen atypischen – *Volumenverminderung* bei der Bildung aus den Elementen sowie der hohen hierbei freiwerdenden *Bildungsenthalpie*.

2.1.8 Silicium in Verbindungen[26, 32]

Oxidationsstufen und Koordinationszahlen

Gebundenes Silicium ist im allgemeinen *vierwertig*, wobei es meist die **Oxidationsstufe** $+4$ wie in SiH_4, SiF_4, SiO_2, Si_3N_4 oder SiC, seltener die Oxidationsstufe -4 wie in Ca_2Si aufweist. *Zweiwertig* tritt es mit der Oxidationsstufe $+2$ u. a. in den Verbindungen SiH_2, SiF_2, $SiCl_2$, SiO oder SiS auf, die nur bei hohen Temperaturen zugänglich sind und unterhalb 1000 °C disproportionieren. Mit der Matrixtechnik kann man sie bei tiefen Temperaturen isolieren (bezüglich bei Raumtemperatur isolierbarer Silylene SiX_2 vgl. S. 931). Entsprechendes gilt für *drei-* und *einwertiges* Silicium der Oxidationsstufen $+3$ und $+1$ (z. B. Bildung von SiH und SiH_3 neben SiH_2 durch Photolyse von SiH_4 in der Argon-Tieftemperaturmatrix). Beispiele für drei-, zwei- und einwertiges Silicium mit den Oxidationsstufen -3, -2 und -1 sind etwa die „Silicide“ $BaMg_2Si_2$, CaSi und $CaSi_2$:

$$\overset{-4}{Ca_2Si} \quad \overset{-3}{BaMg_2Si_2} \quad \overset{-2}{CaSi} \quad \overset{-1}{CaSi_2} \quad \overset{\pm 0}{Si} \quad \overset{+1}{(SiCl)_x} \quad \overset{+2}{SiO} \quad \overset{+3}{Si_2Cl_6} \quad \overset{+4}{SiO_2}$$

Als **Koordinationszahlen** betätigt Silicium in seinen Verbindungen *eins* (z. B. in matrixisoliertem :**Si**≡O), *zwei* (linear in matrixisoliertem O=**Si**=O; gewinkelt in gasförmigem :**Si**X_2), *drei* (planar in R_2**Si**=Y; pyramidal in ·**Si**X_3), *vier* (tetraedrisch in **Si**X_4, Quarz **Si**O_2, **Si**licium-**I**; wichtigste Koordinationsgeometrie), *fünf* (trigonal-bipyramidal in Ph**Si**$(1,2\text{-}O_2C_6H_4)_2^-$; quadratisch-pyramidal in F**Si**$(1,2\text{-}O_2C_6H_4)_2^-$), *sechs* (oktaedrisch in **Si**F_6^{2-}, Stishovit **Si**O_2, **Si**licium-**II**), *sieben* (dreifach-überkappt-tetraedrisch in H**Si**$(o\text{-}C_6H_4CH_2NMe_2)_3$), *acht* (kubisch in Mg_2**Si**, hexagonal-bipyramidal in **Si**licium-**V**; vierfach-überkappt-tetraedrisch in $H_2Si\{o,o\text{-}C_6H_3(CH_2NMe_2)\}_2$), *neun* (überkappt-quadratisch-antiprismatisch in μ_8-$SiCo_9(CO)_{21}^{2-}$.), *zehn* (pentagonal-prismatisch in Cp*$_2$**Si**, kompliziert in Ti**Si**$_2$, Cr**Si**$_2$), *zwölf* (näherungsweise antikuboktaedrisch in **Si**licium-**VII**).

---

[32] **Literatur.** H. Schmidbaur: „*Kohlenstoff und Silicium*“, Chemie in unserer Zeit **1** (1967) 184–188; H. Bürger: „*Anomalien in der Strukturchemie des Siliciums – wie ähnlich sind homologe Elemente*?“, Angew. Chemie **85** (1973) 519–532, Int. Ed. **12** (1973) 474; R. Janoschek: „*Kohlenstoff und Silicium – wie verschieden können homologe Elemente sein*?“ Chemie in unserer Zeit **21** (1988) 128–138; H. Bock: „*Grundlagen der Siliciumchemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen*“, Angew. Chem. **101** (1989) 1659–1682; Int. Ed. **28** (1989) 1627; L. Vilkov, L. S. Khaikin: „*Stereochemistry of Compounds Containing Bonds between Si, P, Cl and N or O*“, Topics Curr. Chem. **53** (1975) 25–70. P. Jutzi: „*Die klassische Doppelbindungsregel und ihre vielen Ausnahmen*“, Chemie in unserer Zeit **15** (1981) 149–154; H. Bürger, R. Eujen: „*Low Valent Silicon*“, Topics Curr. Chem. **58** (1974) 1–41.

Vergleich von Silicium und Kohlenstoff[26, 32]

Allgemeines. Bezüglich ihrer *Bindungsverhältnisse* und *Chemie* weisen Kohlenstoff und Silicium sowohl *Analogien* als auch *Diskrepanzen* auf. **Analogie** besteht z. B. in der s^2p^2-*Elektronenkonfiguration* beider Atome im Grundzustand ($^3P_0$-Grundterm; vgl. S. 96) und in der jeweils etwa gleich großen Energiedifferenz zwischen s- und p-Valenzorbital (5.3 bzw. 5.4 eV; vgl. Tab. 9 auf S. 94). Auch bilden Kohlenstoff und Silicium in der Regel *analog zusammengesetzte Verbindungen* (z. B. EH_4, E_2H_6, EX_4, EO, EO_2), die hinsichtlich ihrer *Eigenschaften* zudem in mancher Beziehung *verwandter* sind, als analog zusammengesetzte Verbindungen der rechts von Si/C stehenden Elementpaare N/P, O/S und F/Cl.

Zum Beispiel weisen die Wasserstoffverbindungen NH_3, H_2O, HF innerhalb der Hydride EH_3, EH_2, EH von Elementen der V., VI. und VII. Hauptgruppe anomal hohe *Schmelz-* und *Siedepunkte* auf (vgl. S. 160), wogegen in der IV. Hauptgruppe CH_4 hinsichtlich dieser Eigenschaft nicht aus der Reihe der homologen Wasserstoffverbindungen EH_4 herausfällt (Sdp. für $CH_4/SiH_4/GeH_4/SnH_4/PbH_4 = -161.5/-112.3/-88.4/-52.5/-13\,^\circ C$). Auch nimmt in der V. und VI. Hauptgruppe die *Dissoziationsenergie* DE der EE-Einfachbindungen beim Übergang von $H_2N—NH_2$ bzw. HO—OH zu dem schwereren Homologen $H_2P—PH_2$ bzw. HS—SH entgegen der Regel zu (vgl. S. 310), während sich diese im Falle der Wasserstoffverbindungen $H_3E—EH_3$ der Elemente der IV. Hauptgruppe – der Erwartung entsprechend – in Richtung $H_3C—CH_3$, $H_3Si—SiH_3$ erniedrigt (DE für $C_2H_6/Si_2H_6/Ge_2H_6$ ca. 370/310/250 kJ/mol).

Des weiteren besitzt Silicium *analog Kohlenstoff* eine ausgesprochene Tendenz zur *Bildung von Elementketten-, -ringen und -netzwerken* wie u. a. aus den polymorphen Siliciummodifikationen Si_n (S. 921), den Siliciden Si_n^{p-} (S. 924), den Silanen Si_nH_p (S. 940) und ihren Organylderivaten (S. 994), den Halogensilanen Si_nX_p (S. 944) und einer Reihe niedrigwertiger Sauerstoffsäuren des Siliciums hervorgeht.

Die **Diskrepanzen** der Eigenschaften von Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen gehen andererseits – wie bei den Verbindungen der links und rechts von C/Si im Periodensystem stehenden Elementpaare B/Al, N/P, O/S, F/Cl – u. a. auf die deutliche *Erniedrigung der Elektronegativität* (S. 146), die *Verringerung der Hybridisierungswilligkeit des s-Valenzorbitals* (S. 365), die *Abnahme der Neigung zur Ausbildung von π-Bindungen* (S. 932) sowie die *Zunahme der Möglichkeit zur Ausbildung von Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen* beim Übergang vom leichteren zum schwereren Element zurück. Als Folge hiervon unterscheiden sich *gesättigte Silane* $\gtrless SiX$, *hypovalente Silane* SiX_n ($n = 3, 2, 1$)[33], *ungesättigte Silane* $>Si{=}Si<$, $—Si{\equiv}Si—$, sowie *hyperkoordinierte Silane* SiX_n ($n = 5, 6, 7, 8$)[33] und ihre schweren Homologen hinsichtlich der *strukturellen, elektronischen* und *chemischen Eigenschaften* auffallend von den homologen Kohlenstoffverbindungen (hypervalente C-Verbindungen mit elektronegativen Resten X sind unbekannt).

In der Tat ist es eher das von Kohlenstoff und seinen Verbindungen *abweichende Verhalten* des Siliciums und seiner Verbindungen, das siliciumhaltige *Massengebrauchsgüter* wie Halbleiter (S. 923), Silicate (Beton, Ton, Keramik, Gläser, Wasserglas) bzw. Silicone nützlich machen. Wie nachfolgend näher erläutert wird, können die Diskrepanzen zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen im einzelnen so eingreifend sein, dass sich die Gruppenverwandtschaft beider Elemente gegebenenfalls nur noch schwer erkennen lässt. Tatsächlich fällt aber jeweils lediglich eine besonders *starke Eigenschaftsänderung* ins Auge, die sich – *schwächer* ausgeprägt, doch vielfach sogar *gleichsinnig* – bei den schwereren Homologen des Siliciums fortsetzt.

Gesättigte Verbindungen. Das Silicium der **Silane SiX_4** ist zwar *analog* dem Kohlenstoff der *Alkane* CX_4 tetraedrisch (bzw. bei ungleichen Substituenten X verzerrt-tetraedrisch) koordiniert, doch führt der beim Übergang von CH- zu SiH-Bindungen aufgrund der Tatsache, dass die Elektronegativität von Wasserstoff (2.20) zwischen der von Kohlenstoff (2.50) und Silicium (1.74) liegt, zur *Umkehr (!) der Bindungspolarität*. Methan CH_4 und Silan SiH_4 mit den charakteristischen Gruppierungen $C^{\delta-}—H^{\delta+}$ und $Si^{\delta+}—H^{\delta-}$ weisen demzufolge unterschiedliche Reaktivitäten auf (z. B. Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung der Säure H^+ nur in letzterem Falle). Ganz allgemein ist der Übergang von CX- zu SiX-Bindungen mit

[33] hypo (griech.) = unter, weniger als gewöhnlich; hyper (griech.) = über, mehr als gewöhnlich.

einer deutlichen *Änderung der Bindungspolaritäten* verbunden (Polaritätsumkehr für X = H, B, Ge, P, As, Te, I, At). Sie hat im Falle elektronegativerer Elemente X vergleichsweise *kurze SiX-Bindungsabstände*, *hohe SiX-Bindungsenergien*, *große SiXSi-Bindungswinkel* sowie *kleine X-Basizitäten* in Verbindungen mit SiX- oder SiXSi-Gruppierungen bzw. *große XH-Aciditäten* in Verbindungen mit SiXH-Gruppierungen zur Folge.

So vergrößern sich die *Bindungswinkel* α an N und O beim Übergang von den Methyl- zu den Silylverbindungen des Stickstoffs bzw. Sauerstoffs (pyramidales Trimethylamin $(CH_3)_3N$ mit $\alpha = 110.6°$; planares Trisilylamin $(SiH_3)_3N$ mit $\alpha = 120°$; gewinkelter Dimethylether $(CH_3)_2O$ mit $\alpha = 111.5°$; gewinkelter Disilylether $(SiH_3)_2O$ mit $\alpha = 144.1°$). Des weiteren ist die *Bindungsenergie* der SiN-, SiO- bzw. SiF-Einfachbindung (ca. 335, 444, 595 kJ/mol) größer als die der CN-, CO- bzw. CF-Einfachbindung (ca. 305, 358, 489 kJ/mol) und die *Länge* ersterer Bindungen kleiner, als es – trotz Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur (S. 147) – der Summe der kovalenten Radien der an den Bindungen beteiligten Atome entspricht. Schließlich stellt Trisilylamin $(SiH_3)_3N$ eine *schwächere Base* als Trimethylamin $(CH_3)_3N$, Silanol H_3SiOH eine *stärkere Säure* als Methanol H_3COH dar.

Man hat zur *Erklärung des auffallendes Gangs der betreffenden Elementeigenschaften* beim Übergang von den vierwertigen gesättigten Kohlenstoff- zu analogen Siliciumverbindungen die – beim Kohlenstoff nicht gegebene – Möglichkeit zur Betätigung von d-Atomorbitalen der Valenzschale beim Silicium und damit zur Ausbildung von $d_\pi p_\pi$-Bindungen neben σ-Bindungen zwischen Si und X herangezogen („Doppelbindungen" mit σ- und π-Bindungsanteil). Die Mesomerieformel [a ↔ b] beschriebe dann die Bindungsverhältnisse des Disilylethers $(SiH_3)_2O$, wobei der vergleichsweise kurze SiO-Abstand und große SiOSi-Winkel im deutlichen Gewicht der Grenzformel (b) mit formal sp-hybridisiertem O-Atom zum Ausdruck käme.

$$[H_3Si—O—SiH_3 \longleftrightarrow H_3Si{=}O{=}SiH_3]$$
(a) (b)

Tatsächlich belegen aber *ab initio Kalkulationen* nur eine *geringe d-Atomorbitalbeteiligung* an der Bildung des Molekülorbitals einer SiX-Bindung und damit ein *sehr geringes Gewicht der Grenzformel* (*b*). Man führt demgemäß die *kurzen Bindungen* und *hohen Bindungsenergien* auf die *große Polarität der SiX-Bindungen* zurück („Doppelbindungen" mit kovalentem und elektrovalentem Bindungsanteil). Offensichtlich berücksichtigt die Schomaker-Stevenson-Gleichung die durch Bindungspolarität verursachte SiX-Abstandsverkürzung nicht in ausreichendem Maße (bessere Resultate liefert die Haaland-Gleichung, S. 147). Die *Deprotonierung* von Silanol H_3SiOH wird dann als Folge einer hiermit verbundenen SiO-Polaritätserhöhung *erleichtert*, die *Protonierung* des Amins $(H_3Si)_3N$ als Folge einer SiN-Polaritätserniedrigung *erschwert*. Analoges – aber offensichtlich in deutlich geringerem Ausmaße – gilt für H_3COH und $(H_3C)_3N$.

Auch die *Winkelaufweitungen* z. B. beim Übergang von Dimethyl- zu Disilylether oder von Trimethyl- zu Trisilylamin lassen sich über eine *Erhöhung der Bindungspolaritäten* deuten. Im Sinne der Mesomerieformel [a ↔ c],

$$[H_3Si—O—SiH_3 \longleftrightarrow H_3Si^+\ O^{2-}\ SiH_3^+]$$
(a) (c)

nehmen etwa die SiO-Bindungen von Disilylether $(SiH_3)_2O$ eine *Mittelstellung* zwischen reiner *Kovalenz* (erwarteter Winkel Si—O—Si 109.5°) und reiner *Elektrovalenz* (erwarteter Winkel $Si^+\ O^{2-}\ Si^+$ 180°) ein (gefundener Winkel 144.1°). Der ionischen Grenzformel der Mesomerie $[H_3C—O—CH_3 \leftrightarrow H_3C^+\ O^{2-}\ CH_3^+]$ kommt andererseits weit weniger Gewicht zu (gefundener Winkel 111.5°). (Bezüglich einer Erklärung der Winkelverhältnisse auf MO-theoretischer Grundlage vgl. S. 357.)

Mit der Substitution der H-Atome in Disilyl- bzw. Dimethylether durch *stärker elektronenanziehende* Atome oder Gruppen wie Fluor F oder Methyl CH_3 erhöht sich die SiO-Bindungspolarität, was eine mehr oder weniger große *SiOSi-Winkelaufweitung* bewirkt (z. B. $H_3SiOSiH_3/F_3SiOSiF_3$: $\alpha = 144.1/156°$; H_3COCH_3/F_3COCF_3: $\alpha = 111.8/122.2°$; $H_3SiOCH_3/Me_3SiOCH_3/H_3SiOCMe_3$: $\alpha = 125.0/127.2/134.4°$).

Aus dem Gang der Elektronegativitäten von Elementen der IV.–VI. Hauptgruppe (vgl. S. 146) und den hieraus abschätzbaren Polaritäten der Bindungen zwischen den betreffenden Elementatomen folgt etwa dass (i) $(H_3Ge)_2O$ stärker gewinkelt ist als $(H_3Si)_2O$ (Ge elektronegativer als Si), dass (ii) Phosphane $(H_3E)_3P$ (E = Si, Ge) zum Unterschied von den planaren Aminen $(H_3E)_3N$ pyramidale Struktur haben (P elektropositiver als N), dass (iii) die GeN-, GeO- bzw. GeF-Bindungen, verglichen mit der Summe der kovalenten Atomradien, weniger verkürzt sind als die analogen SiX-Bindungen (Ge elektronegativer als Si) und dass (iv) $(H_3Ge)_3N$ und $(H_3Si)_3P$ stärker basisch sind als $(H_3Si)_3N$ (Si elektropositiver als Ge, P; Trigermylamin ist etwa so basisch wie Trimethylamin; Trisilylphosphan bildet anders als Trisilylamin Addukte mit Lewis-Säuren).

Hypovalente Verbindungen. Die *Abnahme der Bindungsbereitschaft des s-Valenzorbitals* in Richtung Kohlenstoff, Silicium – und darüber hinaus – Germanium, Zinn, Blei dokumentiert sich in der in gleicher Richtung *wachsenden Stabilität der hypovalenten Stufen*[33]. Unter den hierzu zählenden *zweibindigen Verbindungen* $:EX_2$ (X z. B. H, F, Cl, R) sind zwar sowohl *Carbene* („*Methylene*“, „*Methandiyle*“) CX_2 als auch **Silylene (Silandiyle) SiX_2** unter Normalbedingungen nicht isolierbar; doch erfolgen Komproportionierungen $E + EX_4 \rightleftarrows 2EX_2$ und Eliminierungen $EX_4 \rightleftarrows EX_2 + X_2$ im Siliciumfalle leichter (bei niedrigeren Temperaturen; vgl. S. 949) als im Kohlenstofffalle. Zum Unterschied von CX_2 und SiX_2 sind *Germylene* (*Germandiyle*) GeX_2 und *Stannylene* (*Stannandiyle*) SnX_2 mit X = Halogen unter Normalbedingungen bereits isolierbar, zeigen allerdings immer noch großes Bestreben, sich zur vierwertigen Stufe zu oxidieren, während im Falle der *Plumbylene* (*Plumbandiyle*) PbX_2 die Beständigkeit der Zweiwertigkeit die der Vierwertigkeit deutlich übertrifft (C, Si, Ge, Sn finden sich in der Natur nur *vierwertig*, Pb liegt ausschließlich *zweiwertig* vor).

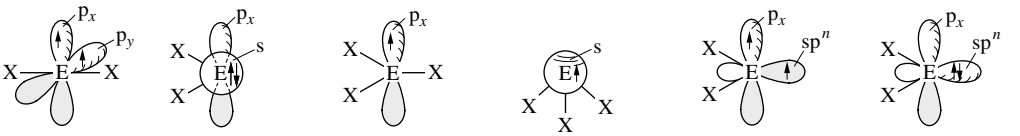
Stabilitätsverhältnisse. Die Tetrel(IV)-Verbindungen EX_4 enthalten – extrem formuliert – Kationen E^{4+} der *Valenzelektronenkonfiguration* $\mathbf{s^0}$, die Tetrel(II)-Verbindungen $:EX_2$ Kationen $:E^{2+}$ der Konfiguration $\mathbf{s^2}$. Wegen der wachsenden Kernladung in Richtung C, Si, Ge, Sn, Pb werden die beiden s-Außenelektronen in gleicher Richtung stärker durch den Atomkern angezogen, was ihre Tendenz zur Hybridisierung verkleinert. Da die s-Außenelektronen darüber hinaus wegen abnehmender *Elektronenabschirmung* im Falle der Übergänge Si^{2+}/Ge^{2+} sowie Sn^{2+}/Pb^{2+} (vgl. S. 311) und stark wachsender *relativistischer Effekte* im Falle des Übergangs Sn^{2+}/Pb^{2+} (vgl. S. 340) eine zusätzlich elektrostatische und relativistische Anziehung durch den Atomkern erfahren, sinkt ihre *Bereitschaft zur Abgabe* (Loslösung) in Richtung Si^{2+}/Ge^{2+} stärker, in Richtung Ge^{2+}/Sn^{2+} noch deutlich und in Richtung Sn^{2+}/Pb^{2+} drastisch (vgl. analoge Verhältnisse beim Übergang $Al^+/Ga^+/In^+/Tl^+$). Zinn und insbesondere Blei weisen bereits eine ausgeprägte *wässerige Sn(II)- bzw. Pb(II)-Chemie* auf (Näheres S. 1020, 1023).

Die gasförmigen Tetreldihalogenide $:EX_2(s^2)$ sind hinsichtlich der *Disproportionierung* $2EX_2(g) \rightleftarrows E(f) + EX_4(g)$ in feste Tetrele E und gasförmige Tetreltetrahalogenide $EX_4(s^0)$ unter Normalbedingungen teils *thermodynamisch instabil* (E = C, Si, Ge), teils *stabil* (E = Pb; die Dihalogenide SnX_2 stellen Grenzfälle dar). Allerdings ist die Gleichgewichtseinstellung bei normalen und leicht erhöhten Temperaturen *kinetisch gehemmt* (bezüglich des Transports von Si über gasförmiges SiX_2 bei Temperaturen um 1000 °C, vgl. S. 949). Kühlt man die bei höheren Temperaturen in der Gasphase stabilen Dihalogenide $:EX_2$ ab (im Falle von SiX_2 muss man abschrecken), so erfolgt eine EX_2-*Polymerisation*, die – falls das s^2-Valenzelektronenpaar wie beim leichteren Tetrel, Kohlenstoff, *hybridisierungswilliger ist* – unter *Bindungsbeteiligung* beider s-Elektronen zu Verbindungen mit EE-Bindungen führt (u. a. Bildung von $—CF_2—CF_2—CF_2—$ aus CF_2) und – falls es wie bei den schwereren Tetrelen (Germanium, Zinn, Blei) *weniger hybridisierungswillig* ist – unter *Bindungsausschluss* beider s-Elektronen Verbindungen mit EXE-Brücken liefert (vgl. Strukturen von $(EX_2)_x$, S. 1013). Silicium nimmt hinsichtlich der Hybridisierungswilligkeit (vgl. S. 365) seines s-Valenzorbitals eine Mittelstellung ein: der Energiegewinn der Dimerisierung $2SiF_2 \rightleftarrows F_2Si{=}SiF_2$ und $2SiF_2 \rightleftarrows FSi(F)_2SiF$ ist nach Berechnungen fast gleich groß, während im Falle von CF_2 die Bildung von $F_2C{=}CF_2$, im Falle von GeF_2 die Bildung von $FGe(F)_2GeF$ energiebegünstigt sind (Si_2F_4 wandelt sich letztendlich in $—SiF_2—SiF_2—SiF_2—$ um. *Elektropositivere* (*elektronenschiebende*) *Substituenten* X begünstigen *kovalente EE-Wechselwirkungen, elektronegativere* (*elektronenziehende*) *Substituenten* X *elektrovalente EXE-Beziehungen*. Demgemäß erfolgt der erste Schritt der Polymerisation von $:EX_2$, die *Dimerisierung*, im Falle der Tetreldiorganyle ER_2 unter Ausbildung von EE-Doppelbindungen und die der Tetreldifluoride $:EF_2$ (E jeweils Si, Ge, Sn, Pb) unter Ausbildung von EXE-Brückenbindungen (für R = sperriges $CH(SiMe_3)_2$ ist das Dimere Polymerisationsendprodukt, s. weiter unten):

$$2\ddot{E}R_2 \underset{R = CH(SiMe_3)_2}{\overset{E = Si, Ge, Sn, (Pb)}{\rightleftharpoons}} R_2E{=}RE_2; \qquad 2\ddot{E}F_2 \overset{E = Si, Ge, Sn, (Pb)}{\rightleftharpoons} F—\ddot{E}\begin{matrix}\nearrow F\\ \searrow F\end{matrix}\ddot{E}—F.$$

Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die *elektronischen* und *räumlichen* Strukturen der *hypovalenten Stufen* $\mathbf{EX_2}$ und $\mathbf{EX_3}$ der Tetrele E erfahren einschneidende Veränderungen beim Übergang von den Kohlenstoff- zu den Siliciumverbindungen. So weist „*Methylen*“ CH_2 einen diradikalischen *Triplett*- (a), „*Silylen*“ $:SiH_2$ einen nichtradikalischen *Singulett-Grundzustand* (b) auf (beide Moleküle sind als 6-Elektronenspezies in Übereinstimmung mit den Walsh-Regeln gewinkelt, vgl. S. 357); auch ist im Grundzustand das „*Methylradikal*“ $\cdot CH_3$ *planar* (c), das „*Silylradikal*“ $\cdot SiH_3$ pyramidal (d) gebaut (die planare Struktur der 7-Elektronenspezies CH_3 entspricht nicht den Walsh-Regeln; ersichtlicherweise ist die Inversionsbarriere eines pyramidal-gebauten Methylradikals verschwindend klein). Den zwei- und dreiwertigen Si-, Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen EX_2 und EX_3 kommt eine SiH_2- und SiH_3-analoge Struktur zu.

Zur *Ableitung der Strukturverhältnisse* in zwei- oder dreivalenten Verbindungen EX_2 oder EX_3 geht man mit Vorteil von folgenden *extremen Bindungssituationen* aus: (i) E betätigt sp- oder sp^2-Hybridorbitale für die EX-Bindungen und p-Valenzorbitale für die freien Valenzelektronen (a/c) bzw. (ii) E betätigt p-Valenzorbitale für die EX-Bindungen und das s-Valenzorbital für das freie Valenzelektronenpaar (b/d), wobei im Falle (b) ein p-Valenzorbital elektronenleer bleibt. Die tatsächlich beobachteten Strukturen liegen zwischen diesen Extremen mit Valenzwinkeln im Bereich 180–90° (a/b) bzw. 120–90° (c/d). Hiernach wird die *reale Bindungssituation* von Triplett- und Singulett-EX_2-Molekülen zutreffender durch die Formulierungen (e) und (f) beschrieben, welche zum Ausdruck bringen, dass unter Ausbildung von sp^n-Hybridorbitalen das p_y-Valenzorbital in (a) im Zuge der EX_2-Abwinkelung (und zwar unter *Energieerniedrigung*) zunehmend s-Charakter bzw. das s-Valenzorbital in (b) im Zuge der EX_2-Linearisierung (hier unter *Energieerhöhung*) zunehmend p-Charakter annimmt. In analoger Weise besetzt das freie Valenzelektron in (c) und (d) im realen Falle ein sp^n-Hybridorbital mit mehr oder weniger p-Charakter.



Triplett-EX_2 (a) **Singulett-EX_2** (b) **planares EX_3** (c) **pyramidales EX_2** (d) **$^3EX_2$** *(real)* (e) **$^1EX_2$** *(real)* (f)

Die Abwinkelung führt im Falle der EX_2-Moleküle – ab einer bestimmten Energiedifferenz zwischen p_x-Valenzorbital und sp^n-Hybridorbital – zu einem Energieübertritt des energiereicheren ungepaarten p_x-Valenzelektrons in das energieärmere sp^n-Hybridorbital unter Spinumkehr (vgl. Ligandenfeldtheorie, S. 1354), d. h. zur Umwandlung des *Triplett-Grundzustandes* ($^3B_1$-Zustand) in einen *Singulett-Grundzustand* ($^1A_1$-Zustand) und vice versa. Im Falle $^3EX_2$ (sp^n-HO mit mehr p-Charakter) ist dann der Singulett-, im Falle $^1EX_2$ (sp^n-HO mit weniger p-Charakter) der Triplett-Zustand der erste angeregte Zustand (vgl. Tab. 93).

Ähnlich wie EX_2- und EX_3-Moleküle existieren *hypovalente Stufen* **EX** mit unterschiedlichen Spinmultiplizitäten, nämlich mit drei ungepaarten Elektronen (*Quartett-Grundzustand*) bzw. mit einem ungepaarten Elektron (*Dublett-Grundzustand*). Kohlenstoffverbindungen (E = C) nehmen vielfach ersteren, die übrigen Verbindungen (E = Si, Ge, Sn, Pb) letzteren Zustand ein (vgl. hierzu die Formulierungen (n) und (o)).

Als Folge der auf S. 365 erwähnten Abnahme der Hybridisierungswilligkeit des s-Valenzorbitals in Richtung Kohlenstoff → Silicium erhöht sich beim Übergang von $\dot{C}H_2$ zu $\dot{S}iH_2$ bzw. von $:CH_2$ zu $:SiH_2$ der prozentuale s-Anteil des mit einem oder zwei Elektronen besetzten sp^n-Hybridorbitals in (e), (f) um 15 bzw. 30 %. Demgemäß erhöht sich auch der prozentuale p-Charakter der bindenden Elektronen in den σ_{EH}-MOs (vgl. S. 396) und erniedrigt sich der Bindungswinkel in Richtung CH_2, SiH_2 (vgl. Tab. 93).

In **Derivaten EX_2** (Ersatz von H in EH_2 durch Gruppen X wie F, OH, NH_2, CH_3, SiH_3, BH_2, BeH, Li) bestimmen *induktive*, *mesomere* und *sterische Effekte* der Gruppen X die *Lage* des *energieärmeren* sp^n- sowie *energiereicheren* p_x-Orbitals und damit die „*Farbe*" von EX_2 (λ_{max} der langwelligsten Absorption), durch welchen der Energieunterschied zwischen sp^n- und p_x-Orbital „sichtbar" zum Ausdruck kommt: (i) *Wachsende Donortendenz freier X-Elektronenpaare* bewirkt zunehmende *mesomere Stabilisierung des Singulettzustandes* ($\ddot{X}—\ddot{E}{=}X \leftrightarrow \ddot{X}—\ddot{E}—\ddot{X} \leftrightarrow X{=}\ddot{E}—\ddot{X}$) bei geringerem Einfluss auf den Triplett-Zustand (*hypsochrome* Farbverschiebung im Falle SiX_2, z. B. λ_{max} für :SiMe(Mes)/:SiCl(Mes)/:SiOMe(Mes)/:$SiNMe_2$(Mes) = 496/487/425/405 nm); (ii) sinkende X-Elektronegativität führt zu steigender *induktiver Stabilisierung des Triplett-Zustandes* bei geringerem Einfluss auf den Singulett-Zustand (*bathochrome* Farbverschiebung im Falle SiX_2; z. B. λ_{max} für :$SiMePh$/:$Si(SiMe_3)Ph$ = 490/660 nm); (iii) *zunehmende XEX-Winkelaufweitung* bedingt eine Annäherung des $^1EX_2$- an den $^3EX_2$-Zustandes (*bathochrome* Farbverschiebung im Falle von SiX_2: z. B. λ_{max} für :$SiMe_2$/:$SiEt_2$/:$Si\,tBu_2$/:$SiMes_2$ = 453/469/480/577 nm).

Tab. 93 Struktur- und Energieverhältnisse von EH_2 (E = C bis Pb) im Grund- und angeregten Zustand (jeweils C_{2v}-Symmetrie; Energien in kJ/mol; Valenzwinkel für $CH_3/SiH_3/GeH_3/SnH_3$ = 120.0/111.2/111.7/110.2°; Inversionsbarrieren 0 kJ/mol (CH_3) bzw. um 24 kJ/mol (SiH_3, GeH_3, SnH_3)).

	$\dot{C}H_2 \xrightarrow[kJ]{+38} :CH_2$	$:SiH_2 \xrightarrow[kJ]{+88} \dot{S}iH_2$	$:GeH_2 \xrightarrow[kJ]{+96} \dot{G}eH_2$	$:SnH_2 \xrightarrow[kJ]{+100} \dot{S}nH_2$	$:PbH_2 \xrightarrow[kJ]{+172} \dot{P}bH_2$
Valenzwinkel	131.5° 102.4°	92.8° 118.5°	91.5° 119.8°	91.1° 114.9	90.5° 109.8°
Inversionsbarriere	25 kJ 117 kJ	285 kJ 105 kJ	> 285 kJ > 105 kJ		

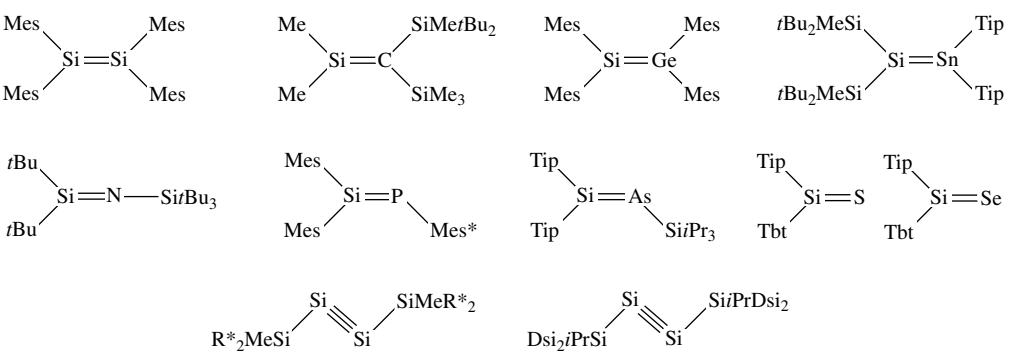
Die *Resonanzstabilisierung* ist bei Singulett-Carbenen größer als bei Singulett-Silylenen und bedingt bei ersteren zum Teil sogar einen Singulett-Molekülgrundzustand ($:CF_2$, $:C(OR)_2$, $:C(NR_2)_2$). *Elektropositive Substituenten* bewirken eine Triplett-/Singulett-Energieaufspaltung bei den Triplett-Carbenen und eine entsprechende Verkleinerung bei den Singulett-Silylenen. Allerdings führen nur sehr elektropositive Substituenten zu Silylenen mit Triplett-Molekülgrundzustand ($SiLi_2$, $Si(BeH)_2$, $Si(SiR_3)_2$ mit raumerfüllenden Gruppen R). *Ganz allgemein wird ein Kohlenwasserstoff nach H-Substituition gegen F, OR, NR_2 siliciumwasserstoffähnlicher und ein Siliciumwasserstoff nach H-Substituition gegen SiR_3 kohlenwasserstoffähnlicher*.

Eine hohe mesomere Stabilisierung erfahren die Spezies $:EH_2$ (E = C bis Pb) nach Ersatz beider H-Atome gegen Aminogruppen. Verbindungen wie $:E(NR_2)_2$ (R = raumerfüllend) oder :E(—NR—CH_2—CH_2—NR—) bzw. :E(—NR—CH=CH—NR—) sind aus diesem Grunde unter Normalbedingungen isolierbar (vgl. S. 997). Auch die Substitution von H-Atomen in CH_2 durch zweibindige Reste mit freiem Elektronenpaar wie O bzw. NR führt – anders als die entsprechende Substitution der H-Atome in SiH_2, GeH_2, SnH_2, PbH_2 – zu isolierbarer Spezies, nämlich zu *Kohlenmonoxid* :C≡O: bzw. *Isonitrilen* :C≡NR.

Ungesättigte Verbindungen. Kohlenstoff und Silicium unterscheiden sich durch ihre unterschiedliche *Neigung zur Mehrfachbindungsbildung* (*$p_\pi p_\pi$-Bindungsbildung*). Sie ist im ersten Falle sehr hoch, im zweiten sehr gering (ungesättigte Si-Verbindungen sind noch instabiler als entsprechende P-Verbindungen; die Stabilität sinkt in Richtung ungesättigter Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen noch weiter; vgl. S. 1038). So kommt es, dass ungesättigten *monomeren* Verbindungen des *Kohlenstoffs* wie Ethylen $H_2C{=}CH_2$, Ketonen $R_2C{=}O$, Kohlendioxid O=C=O, Calciumcarbid $[Ca^{2+}][:C{\equiv}C:^{2-}]$ in der Chemie des *Siliciums* unter normalen Bedingungen mehrfachbindungsfreie *polymere* Produkte gegenüberstehen: Polysilylen $(—H_2Si—SiH_2—)_x$, Silicone $(—R_2Si—O—)_x$, Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$, Calciumdisilicid $[Ca^{2+}]_x\,[\gtrless Si—Si\lessgtr^{2-}]_x$.

Stabilitätsverhältnisse. Nur bei *niedrigen Drücken* und *hohen Temperaturen* lassen sich $p_\pi p_\pi$-ungesättigte Siliciumverbindungen wie Si≡O, Si≡S in der Gasphase als thermodynamisch unter diesen Bedingungen stabile Produkte erzeugen (s. dort). Wegen ihrer großen Tendenz zur „Assoziation“ (s. o.) bleiben sie aber auch bei äußerst raschem Abschrecken der Gase nicht als solche erhalten. Dementsprechend entstehen *ungesättigte Siliciumverbindungen* wie *Disilene* >Si=Si<, *Disiline* —Si≡Si—, *Silene* >Si=C<, *Siline* —Si≡C—, *Silanimine* >Si=N— und *Silanone* >Si=O sowie deren Gruppenhomologen (z. B. >Si=Ge<, —Si≡Ge—, >Si=P—, >Si=As—, >Si=S, >Si=Se) unter Normalbedingungen in der Regel nur als *reaktive*, durch geeignete Abfangreaktionen nachweisbare *Zwischenprodukte* (S. 998, 1000), die nach ihrer Erzeugung in Abwesenheit von „Fängern“ augenblicklich *polymerisieren* (häufig: *dimerisieren*).

Eine Isolierung *instabiler* ungesättigter Siliciumverbindungen ist allenfalls bei sehr *tiefen Temperaturen in einer Matrix* möglich (vgl. S. 953, 955). Auch lassen sich bei *hoher sterischer Abschirmung* der $p_\pi p_\pi$-Bindungen ungesättigte Siliciumverbindungen – wie etwa die nachfolgend aufgeführten Substanzen – unter Normalbedingungen in kondensierter Phase als *metastabile* Produkte erhalten (bezüglich der Abkürzungen vgl. S. 917):



Ähnlich wie ungesättigte Siliciumverbindungen sind auch viele *ungesättigte Kohlenstoffverbindungen* unter Normalbedingungen *thermodynamisch* gegen „*Polymerisation*" *instabil* (z. B. $H_2C{=}CH_2/H_2Si{=}CH_2 \rightarrow \frac{1}{n}(C_2H_4)_n/(CSiH_4)_n + 108/160\,kJ$). Entsprechendes gilt – von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B. N≡N, C≡O, O=C=O) – ganz allgemein für Element-Element-Gruppierungen mit $p_\pi p_\pi$-Bindungen: Letztere gehen unter Energiegewinn in σ-Bindungen über, es sei denn, sie würden zusätzlich – wie etwa im Falle des Benzols C_6H_6 – stabilisiert. Zum Unterschied von den ungesättigten Siliciumverbindungen sind die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen jedoch bezüglich einer Polymerisation *kinetisch stabil*. Die auf S. 135 erwähnte *Doppelbindungsregel hat also im allgemeinen keine thermodynamischen, sondern kinetische Ursachen* (z. B. E_a für die Dimerisierung von $H_2C{=}CH_2/H_2Si{=}SiH_2$ über 160/nur ca. 35 kJ/mol). Eine *thermodynamische Stabilisierung* ungesättigter Siliciumverbindungen dürfte in keinem Falle möglich sein (selbst Silabenzole dimerisieren).

Die *Dissoziationsenergien* von $H_2C{=}CH_2$ in 2 Moleküle Triplett-Methylen $\dot{C}H_2$ bzw. von $H_2E{=}EH_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) in 2 Moleküle Singulett-Tetrelylen $:EH_2$ nehmen in der Reihe Ethen > Disilen > Digermen > Distannen > Diplumben weit drastischer ab als die von $H_3C{-}CH_3$ bzw. $H_3E{-}EH_3$ in Radikale CH_3 und EH_3 in Richtung Ethan, Disilan, Digerman, Distannan, Diplumban (vgl. Tab. 94; das Gleichgewicht $H_2Pb{=}PbH_2 \leftrightarrows 2\,PbH_2$ sollte bei Raumtemperatur bereits auf der rechten Seite liegen). Paradoxerweise sind die Dissoziationsenergien der EE-Doppelbindungen in $H_2E{=}EH_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) sogar kleiner als die der EE-Einfachbindung in $H_3E{-}EH_3$, während für $H_2C{=}CH_2$ und $H_3C{-}CH_3$ bekanntlich (und der Erwartung entsprechend) das Umgekehrte gilt; Doppelbindungsabstände verkürzen sich demgegenüber einheitlich in Richtung Einfach-, Doppelbindung (vgl. Tab. 94). Die Ursache für die starke Abnahme der EE-Dissoziationsenergie beim Übergang von Ethen zu Disilen bzw. – stärker – zu Digermen, Distannen, Diplumben ist hierbei eine Folge der Stabilitätszunahme der Dissoziationsprodukte EH_2 beim Übergang von CH_2 zu SiH_2 und darüber hinaus GeH_2, SnH_2, PbH_2 (S. 930). Wegen der vergleichsweise höheren Stabilität des Difluorsilylens SiF_2 dimerisiert letzteres Teilchen bereits nicht mehr unter Ausbildung einer SiSi-Doppelbindung, sondern über Fluorbrücken (dies gilt verstärkt für GeF_2, SnF_2, PbF_2; vgl. hypovalente Verbindungen, oben).

Die *Isomerisierung* der Ditetrelene $H_2E{=}EH_2$ zu $HE{-}EH_3$ ist im Falle $H_2C{=}CH_2/H_2Si{=}SiH_2$ endotherm, im Falle von $H_2Ge{=}GeH_2$ etwa thermoneutral und im Falle von $H_2Sn{=}SnH_2/H_2Pb{=}PbH_2$ exotherm; doch sind die Isomerisierungsbarrieren für alle Ditetrelene signifikant (Tab. 94).

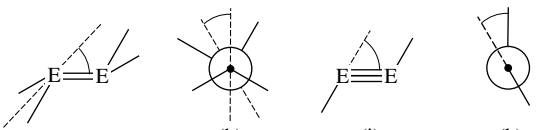
Strukturverhältnisse. Während *Ethen* $H_2C{=}CH_2$ eine „*klassische Struktur*" mit planarem $\rangle C{=}C\langle$-Gerüst aufweist („*Knickwinkel*", „*Faltungswinkel*", engl. „*fold angle*" $\varphi = 0°$; planare C-Atome; D_{2h}-Symmetrie), kommt *Disilen* $H_2Si{=}SiH_2$ – laut ab initio Studien eine „*nichtklassische Struktur*" mit *trans*-abgeknickten SiH_2-Gruppen zu (φ ca. 34° in (g); pyramidale Si-Atome; C_{2h}-Symmetrie). In Richtung *Digermen* $H_2Ge{=}GeH_2$ (φ ca. 46°). *Distannen* $H_2Sn{=}SnH_2$ (φ ca. 50°), *Diplumben* $H_2Pb{=}PbH_2$ (φ ca. 53°) verstärkt sich der „nichtklassische Bau" der Ditetrelene und erhöht sich damit die zur Molekülplanarisierung aufzuwendende Energie (vgl. Tab. 94). Auch nach *Substitution der H-Atome* durch andere Reste verbleibt Ethen in der Regel klassisch strukturiert. Disilenderivate sind meist, Digermen-, Distannen-, Diplumbenderivate immer *nichtklassisch* gebaut. Raumerfüllende Substituenten R führen gegebenenfalls zu EE-Bindungsverlängerungen in $R_2E{=}ER_2$ (E = C bis Pb) und zu Verdrillungen der ER_2-Gruppen um die EE-Bindung („*Verdrillungswinkel*", „*Twistwinkel*", engl. „*twist angle*" τ in der Newman-

Tab. 94 Strukturen und energetische Kenndaten (berechnet) von Ditetrelenen $H_2E{=}EH_2$ (E = C bis Pb; in Klammern Werte für $H_3E{-}EH_3$; d = Bindungsabstand; φ/τ = Faltungs-/Torsionswinkel; DE = Dissoziationsenergie für $H_2E{=}EH_2 \rightarrow 2\,EH_2$; $E_{plan.}$ = Planarisierungsenergie; $E_{isom.}$ = Isomerisierungsenergie für $H_2E{=}EH_2 \rightarrow HE{-}EH_3$; E_a = Aktivierungsenergie)[a].

	$H_2C{=}CH_2$	$H_2Si{=}SiH_2$	$H_2Ge{=}GeH_2$	$H_2Sn{=}SnH_2$	$H_2Pb{=}PbH_2$
Bau (Symmetrie)	planar (D_{2h})	nicht planar (C_{2h})	nicht planar (C_{2h})	nicht planar (C_{2h})	nicht planar (C_{2h})
$d_{E=E(E-E)}$ [Å]	1.34 (1.53)	2.14 (2.34)	2.21 (2.41)	2.58 (2.83)	2.93 (2.89)
φ/τ [°]	0/0	34/0	46/0	50/0	53/0
$DE_{E=E(E-E)}$ [kJ/mol]	671 (376)	224 (309)	137 (263)	94 (232)	42 (213)
$E_{plan.}$ [kJ/mol]	0	7	23	42	96
$E_{isom.}/E_a$ [kJ/mol]	$\gg 24/>72$	24/72	$\approx 0/54$	$-9/<54$	$-27/\ll 54$

a) Bezüglich entsprechender Daten für $H_2E{=}ZH$ (Z = Pentel) und $H_2E{=}Y$ (Y = Chalkogen) vgl. Tab. 96 auf S. 943.

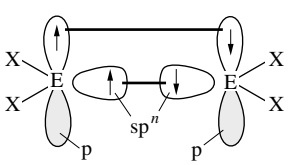
Projektion (h) z. B. für $R_2Si{=}SiR_2$ mit R = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ 3° (φ = 33°), für R = 2,4,6-$Et_3C_6H_2$ 11° (φ = 6.8 und 13.6)). Bezüglich der Strukturen von $H_2E{=}Y$ (Y = NH bis BiH, O bis Te vgl. Tab. 96 auf S. 943).



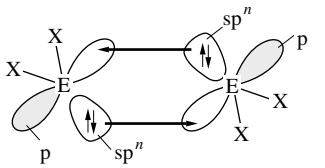
(g) (h) (i) (k)

Wie im Falle der Ditetrelene $R_2E{=}ER_2$ weisen unter den *Ditetrelinen* RE≡ER nur die Kohlenstoffverbindungen (E = C) eine *klassische Struktur* mit linearem —E≡E—-Gerüst auf (φ = 0° in (i); lineare C-Atome; $D_{\infty h}$-Symmetrie), wogegen die Silicium-, Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen (E = Si, Ge, Sn, Pb) – laut ab initio Kalkulation – eine *nichtklassische Struktur* mit *trans*-gewinkelten zentralen Gerüsten besitzen (ber. Winkel φ in (i) für $Si_2H_2/Ge_2H_2/Sn_2H_2$ ca. 125°, ber. EE-Abstände ca. 2.10/2.19/2.67 Å; τ in (k) jeweils 0°). Tatsächlich sind die Wasserstoffverbindungen E_2H_2 (E = Si, Ge, Sn, Pb) – anders als ihre Derivate E_2R_2 – im Grundzustand nicht gemäß (i) gebaut; sie nehmen statt dessen Strukturen mit brückenständigen H-Atomen ein (vgl. S. 942). Im Falle der Derivate E_2R_2 mit der Struktur (i) verringert sich φ mit der Raumerfüllung der Reste R.

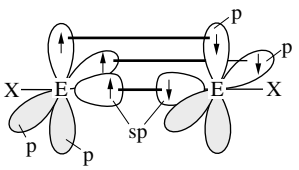
Bindungsverhältnisse. Die *unterschiedlichen Konformationen der Gerüste* $\gtrless E{=}E\lessgtr$ sowie —E≡E— mit E = C einerseits und E = Si, Ge, Sn, Pb andererseits lassen sich in vereinfachender Weise wie folgt über unterschiedliche elektronische Grundzustände der Spezies EX_2 und EX erklären (vgl. hierzu S. 931). Im Sinne der nachfolgenden Formulierungen (l)–(o) führen die Kombinationen zweier Spezies im Triplett- bzw. Singulettzustand oder die Kombinationen zweier Spezies EX im Quartett- bzw. Dublettzustand zu planaren bzw. *trans*-abgewinkelten Gerüsten $\gtrless E{=}E\lessgtr$ (l, m) oder zu linearen bzw. gewinkelten Gerüsten —E≡E— (n, o).



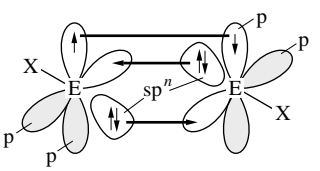
$2^3EX_2 \longrightarrow X_2E{=}EX_2$ *(planar)*
(l)



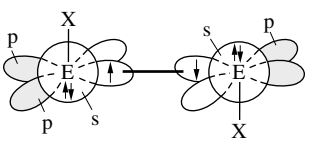
$2^1EX_2 \longrightarrow X_2E{=}EX_2$ *(trans-abgewinkelt)*
(m)



$2^4EX \longrightarrow XE{\equiv}EX$ *(linear)*
(n)



$2^2EX \longrightarrow XE{\equiv}EX$ *(gewinkelt)*
(o)



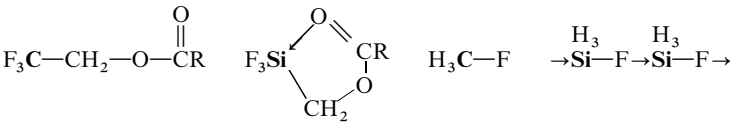
$2^2EX \longrightarrow XE{\equiv}EX$ *(gewinkelt)*
(p)

Liegt der Triplett- bzw. Quartettgrundzustand von EX_2 bzw. EX unterhalb oder nur wenig oberhalb des angeregten Singulett- bzw. Dublettzustandes dieser Spezies, so bilden sich klassische Strukturen aus, ansonsten nichtklassische. Die Abweichungen vom Bau der ungesättigten Systeme wächst hierbei mit der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett- bzw. zwischen Dublett- und Quartettzustand von EX_2 bzw. EX, d. h. mit zunehmender Ordnungszahl von E und wachsender Elektronegativität von X.

Neben den nichtklassisch gebauten Ditetrelinen RE≡ER (o) mit *EE-Dreifachbindung* existieren offensichtlich auch nichtklassisch gebaute, bindungsisomere Ditetreldienyle RE—ER (p) mit *EE-Einfachbindung*, wie eingehende ab initio Kalkulationen ergaben. In ihnen nutzt jedes Tetrelatom zwei p-Valenzorbitale für chemische Bindungen mit der Gruppe X sowie dem anderen Tetrelatom; das verbleibende dritte p-Valenzorbital bleibt elektronenleer, das s-Valenzorbital ist mit einem Elektronenpaar besetzt. Als Folge hiervon ist in (p) der EE-Abstand länger und der Winkel φ größer. Die Studien ergaben des weiteren, dass die Ditetreldienyle (p) für E = Si/Ge/Sn,Pb energetisch instabiler/vergleichbar stabil/stabiler als die Tetreline (o) sind.

Hyperkoordinierte Verbindungen (früher: *hypervalente Verbindungen*). *Gesättigte vierbindige Siliciumverbindungen* SiX_4 mit elektronegativen Resten X besitzen zum Unterschied von gesättigten Kohlenstoffverbindungen CX_4 *Koordinationstendenz* und bilden mit Donoren D wie Halogenid, Ethern, Aminen *kationische*, *neutrale* und *anionische* **Silanaddukte $SiX_4(D)_p$** mit *hyperkoordiniertem* Silicium, nämlich mit 5fach koordiniertem *trigonal-bipyramidalem* oder – seltener – *quadratisch-pyramidalem* Silicium ($p = 1$), mit 6fach koordiniertem *oktaedrischem Silicium* ($p = 2$) bzw. – in Ausnahmefällen – mit 7fach oder 8fach koordiniertem *dreifach- oder vierfach-überkappt-tetraedrischem Silicium* ($p = 3$ oder 4). Ähnlich wie gesättigte Silane (Näheres vgl. S. 936) koordinieren auch *ungesättigte vierbindige Silicium(IV)-Verbindungen* $X_2Si{=}Y$ sowie $Y{=}Si{=}Y$ wie $R_2Si{=}CR_2$, $R_2Si{=}NR$, $R_2Si{=}ML_n$, $L_nM{=}Si{=}ML_n$ (M = Metall, L = Ligand) Donoren unter Bildung von *tetraedrisch* gebauten **Silenaddukten $X_2SiY(D)$** sowie **$SiY_2(D)_2$** (Näheres S. 1000). Schließlich vereinigen sich *zweibindige Silicium(II)-Verbindungen* mit Donoren zu **Silylenaddukten $SiX_2(D)_p$**, die *pyramidal* ($p = 1$) bzw. *wippenförmig* ($p = 2$) strukturiert sind (Näheres S. 996).

Bei geeigneten Substituenten X mit Donorcharakter entstehen aus SiX_4 auch in Abwesenheit anderer Donoren (intra- bzw. intermolekulare) Komplexe. Beispielsweise bilden Trifluorsilylverbindungen $F_3SiCH_2O_2CR$ anders als entsprechende Trifluormethylderivate *intramolekulare* Addukte; auch sind Silylverbindungen $H_3Si{-}X$ und $H_3Si{-}Y{-}SiH_3$ anders als entsprechende Methylderivate in fester Phase nicht nur durch van-der-Waals-Beziehungen, sondern zusätzlich durch *intermolekulare* Koordinationsbindungen miteinander verknüpft, z. B.:



Die hohe Koordinationstendenz des vierbindigen Siliciums ist auch dafür verantwortlich, dass *nucleophile Substitutionen*[34] an Silicium unter *Erhöhung der Koordinationszahl* (S_N2-Reaktionen) vergleichsweise *rasch* erfolgen, sodass etwa $SiCl_4$ zum Unterschied vom hydrolysestabilen CCl_4 – trotz festerer Chlorbindungen – durch *Wasser* leicht *hydrolysiert* wird. Die unter *Erniedrigung der Koordinationszahl* ablaufenden S_N1-Reaktionen, die beim Kohlenstoff häufig angetroffen werden, konnten demgegenüber beim Silicium bisher in keinem Falle sicher nachgewiesen werden, da sie offensichtlich hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit nicht mit S_N2-Reaktionen konkurrieren können. Die mit S_N1-Reaktionen verwandten Eliminierungs-/Additionsprozesse des Typs $\gtrless SiX{-}Y^- + Nu^- \rightarrow X^- + \gtrless Si{=}Y + Nu^- \rightarrow X^- + \gtrless SiNu{-}Y^-$ (Substitution mit *Nachbargruppenhilfe*) werden beobachtet.

Die Koordinationstendenz des vierbindigen Siliciums ist mit dessen Möglichkeit zur Betätigung von d-Valenzorbitalen erklärt worden (Kohlenstoff fehlen in der Valenzschale d-Atomorbitale). Eingehende quantenmechanische Berechnungen ergaben indes *keine wesentliche d-Atomorbitalbeteiligung* an den Bindungen des Siliciums in hypervalenten Verbindungen. Im Sinne des auf S. 365 Besprochenen beschreibt man infolgedessen die **Bindungsverhältnisse** wie folgt: Die axialen Bindungen in trigonalen Bipyramiden, die zur Basis wirkenden Bindungen in quadratischen Pyramiden sowie alle Bindungen in Oktaedern stellen Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen dar, die äquatorialen Bindungen in trigonalen Biypramiden und die axiale Bindung in quadratischen Pyramiden Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen. Die „Hypervalenz" versteht sich dann als *Summe kovalenter und elektrovalenter Bindungen*, die im Zuge der Donoraddition an SiX_4 bzw. $X_2Si{=}Y$ oder $Y{=}Si{=}Y$ (eine der $Si{=}Y$-Bindungen ist deutlich elektrovalenter Natur) zunimmt. Man spricht hier wohl besser von „Hyperkoordination" als von Hypervalenz. Die Koordinationstendenz des *elektronegativ* substituierten vierwertigen Siliciums, die beim elektronegativ substituierten vierwertigen Kohlenstoff nicht gegeben ist (*elektropositiv* substituierter Kohlenstoff kann seine Koordinationszahl über vier hinaus erweitern), erklärt sich dann damit, dass Siliciumatome deutlich *elektropositiver* und *größer* als Kohlenstoffatome sind. Auch wird die Koordinationstendenz im Falle des Siliciums dadurch begünstigt, dass bei diesem Element – anders als im Falle von Kohlenstoff – Bindungsstärken weniger von der *Art bindungsbeteiligter Hybridorbitale* (p, sp^3, sp^2, sp) abhängen (s. oben).

---

[34] **Literatur.** L. H. Sommer: „*Stereochemistry, Mechanism and Silicon*", McGraw-Hill, New York 1965; R. J. P. Corriu, C. Guerin: „*Nucleophilic Displacement at Silicon: Recent Developments and Mechanistic Implications*", Adv. Organometal. Chem. **20** (1982) 265–312; R. J. P. Corriu, M. Henner: „*The Siliconium Ion Question*", J. Organometal. Chem. **74** (1974) 1–28; R. J. P. Corriu, C. Guerin: „*Nucleophilic Displacement at Silicon. Stereochemistry and Mechanistic Implications*", J. Organometal. Chem. **198** (1980) 231–320; J. Chojnowski, W. Stanczyk: „*Dissoziative Pathways in Substitution: Silicon Cations R_3Si^+, $R_3Si^+ \leftarrow Nu$, and Silene-Type Species $R_2Si{=}X$ as Intermediates*", Adv. Organometal. Chem. **30** (1990) 243–307.

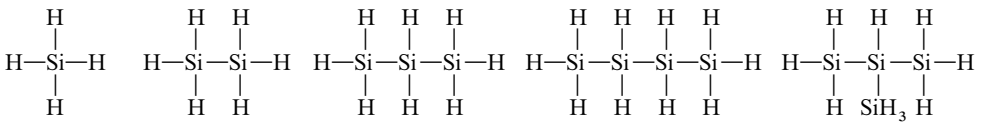
2.2 Wasserstoffverbindungen des Siliciums[26,35,36]

Überblick

Systematik. Silicium bildet wie Kohlenstoff (S. 887) *gesättigte acyclische* und *cyclische Wasserstoffverbindungen* (**„Silane“**) mit *vierbindigem* Silicium der Zusammensetzung $\mathbf{Si_nH_{2n+m}}$ ($m = 2, 0, -2, -4, -6, \ldots$; vgl. Phosphane P_nH_{n+m} S. 758). Wegen ihrer hohen Zersetzlichkeit (die meisten Silane sind wesentlicher labiler als die Phosphane P_nH_{n+m}) sind bisher nur einige Verbindungen der Formeln $\mathbf{Si_nH_{2n+2}}$ („*catena-Silane*“; $n = 1$–15, ∞), $\mathbf{Si_nH_{2n}}$ („*cyclo-Silane*“; $n = 5$, 6) sowie Si_nH_n ($n = \infty$) isoliert worden; es ließen sich jedoch viele Organylderivate Si_nR_{2n+m} ($m = -2, -4, -6, -8$ usw.), die *bi-, tri-, tetracyclisch* gebaut sind („*oligocyclo-Silane*“), gewinnen (S. 994).

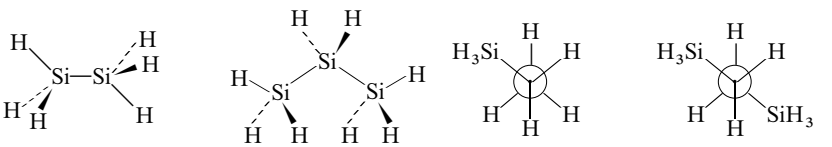
Weitere Hydride mit *ungesättigten vier-* und auch *zweibindigem* Silicium stellt das unter Normalbedingungen instabile, nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase nachweisbare oder in der Tieftemperatur isolierbare **Disilen Si_2H_4, Disilin Si_2H_2** bzw. **Silylen SiH_2** dar. Auch von letzteren *Siliciumwasserstoffen* ließen sich acyclische und cyclische Organylderivate isolieren bzw. nachweisen.

Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die **acyclischen Silane $\mathbf{Si_nH_{2n+2}}$**, welche *unverzweigt* sowie (ab $n = 4$) zudem *verzweigt* gebaut sein können, enthalten alle *tetraedrisch-koordinierte* Si-Atome, z. B.:



Monosilan SiH_4 **Disilan Si_2H_6** **Trisilan Si_3H_8** **Tetrasilan Si_4H_{10}** **Isotetrasilan *i*-Si_4H_{10}**

Die Zahl möglicher (und vielfach auch nachgewiesener) isomerer Silane unterschiedlicher Konstitution wächst mit der Zahl n der Siliciumatome in Si_nH_{2n+2} an und beträgt *zwei* im Falle $n = 4$ (s. o.), *drei* im Falle $n = 5$ (*Pentasilan* $H_3Si{-}SiH_2{-}SiH_2{-}SiH_3$, *Isopentasilan* $H_3Si{-}SiH_2{-}SiH(SiH_3)_2$, *Neopentasilan* $Si(SiH_3)_4$), *fünf* im Falle $n = 6$ und *acht* im Falle $n = 7$. Enthalten Silane Siliciumatome, die wie im Falle des Heptasilans $SiH(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$ mit vier verschiedenen Resten verknüpft sind („*asymmetrisches*“, „*chirales*“ Si-Atom; vgl. S. 406), so existieren zusätzlich isomere Silane unterschiedlicher Konfiguration (*Enantiomere, Spiegelbildisomere, optische Antipoden*). Die bevorzugte Konformation der höheren Silane ist wie die der höheren Alkane die *gestaffelte* (vgl. S. 678; *trans*-Stellung der beiden SiH_3-Gruppen in Si_4H_{10}), wie folgende Keil- und/oder Newman-Projektionen von Di-, Tri- und Tetrasilan veranschaulichen (in Klammern jeweils Molekülsymmetrie; SiH_4 kommt T_d-, i-Si_4H_{10} C_{3v}-Symmetrie zu):



Disilan Si_2H_6 (D_{3d}) **Trisilan Si_3H_8** (C_{2v}) **Tetrasilan Si_4H_{10}** (C_{2h})

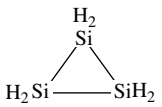
---

[35] **Literatur.** G. Schott: „*Oligo- und Polysilane und ihre Derivate*“, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1967) 60–101; B.J. Aylett: „*Silicon Hydrides and their Derivatives*“ Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 249–307; E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides of the Elements of Main Group I–IV*“ Elsevier, Amsterdam 1971; J.E. Drake, Ch. Riddle: „*Volatile Compounds of Hydrides of Silicon and Germanium with Elements of Groups V and VI*“, Quart. Rev. **24** (1970) 263–277; E. Hengge: „*Siloxen und schichtförmig gebaute Siliciumverbindungen*“, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1967) 145–164; A. Weiß, G. Beil, H. Meyer: „*The Topochemical Reaction of $CaSi_2$ to a Two-Dimensional Subsiliceous Acid $Si_6H_3(OH)_3$ (= Kautzky's Siloxene*“), Z. Naturforsch. **34b** (1979) 25–30; J.M. Jasinski, R. Becerra, R. Walsh: „*Direct Kinetic Studies of Silicon Hydride Radicals in the Gas Phase*“, Chem. Rev. **95** (1995) 1203–1228; R.S. Grev: „*Structure and Bonding of the Parent Hydrides and Multiply Bonded Silicon and Germanium Compounds*“, Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 125–170.

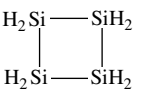
[36] **Geschichtliches.** Monosilan SiH_4 im Gemisch mit $SiHCl_3$ wurde erstmals 1857 von F. Wöhler und H. Buff als Produkt der Protolyse von Aluminiumsilicid mit Salzsäure erzeugt, Disilan Si_2H_6 im Gemisch mit SiH_4 und höheren Silanen 1902 von H. Moissan und S. Smiles durch Protolyse von Dimagnesiumsilicid. Den erstmaligen intensiveren Ausbau der Siliciumwasserstoffchemie (ab 1916) verdanken wir dem deutschen Chemiker Alfred Stock (1876–1949).

Das *Endglied* der acyclischen Silane Si_nH_{2n+2} mit $n \to \infty$ stellt das *Polysiliciumdihydrid* („*Polysilen*", „*Polysilylen*") $(\mathbf{SiH_2})_x$ dar (vgl. Formel (a), S. 941); es entspricht formal dem Polyethylen $(CH_2CH_2)_x$ der Kohlenstoffchemie.

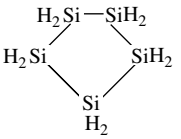
Die **cyclischen Silane Si_nH_{2n}** enthalten ebenfalls *tetraedrisch koordinierte* Si-Atome, z. B.:



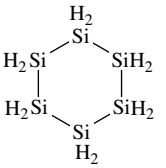
Cyclotrisilan Si_3H_6



Cyclotetrasilan Si_4H_8



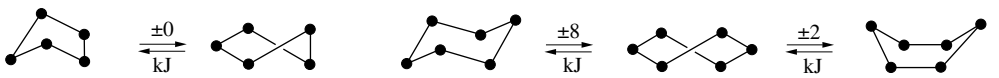
Cyclopentasilan Si_5H_{10}



Cyclohexasilan Si_6H_{12}

Allerdings ließen sich bisher nur Si_5H_{10} und Si_6H_{12} in Substanz isolieren, während von den übrigen Cyclosilanen lediglich Derivate erhalten wurden (z. B. Si_nMe_{2n}; nachgewiesen bis $n = 35$).

Der Verlauf der Ringspannungsenergie E_S cyclischer Verbindungen $(EH_2)_n$ mit der Ringgröße n ist für Kohlenstoff und Silicium im Bereich $n = 3, 4, 5$ unterschiedlich: E_S [kJ/mol] = 117/113/klein (E = C) und 159/62/klein (E = Si) (E_S verschwindet für $n = 6$ und wächst für $n > 6$ wieder an). Der unerwartet niedrige Wert von E_S im Falle des Cyclopropans $(CH_2)_3$ erklärt sich dabei wie folgt: Die EE-Bindungsenergie sinkt in Richtung $(EH_2)_4 \to (EH_2)_3$ als Folge der wachsenden „E_n-Ringspannung" gleichermaßen für E = C und Si; die Abnahme wird aber im Falle von E = C durch eine Zunahme der Energie der EH-Bindungen kompensiert. Dieses Anwachsen beruht darauf, dass Kohlenstoff für seine CH-Bindung im Falle von $(CH_2)_4$ näherungsweise sp^3-Hybridorbitale, im Falle von $(CH_2)_3$ aber stärker bindende sp^2-Hybridorbitale betätigt (sp^3- und sp^2-Hybridorbitale führen beim Silicium zu vergleichbar starken Bindungen, s. oben). Die Bestimmung der Ringspannungsenergie erfolgt nach folgender Reaktion: $(EH_2)_n + H_3E{-}EH_3 \to nH_3E{-}EH_2{-}EH_3 +$ Spannungsenergie („*homo-* oder *isodesmotische*" *Gleichung*). Konformationen. *Cyclohexasilan* kommt nach Strukturberechnungen analog dem Cyclohexan *Sesselkonformation* zu, wobei die *Twist-* bzw. *Bootkonformation* nur 8 bzw. 10 kJ/mol energiereicher ist, sodass Si_6H_{12} wie C_6H_{12} (S. 414) unter Normalbedingungen pseudorotiert; entsprechendes gilt für *Cyclopentasilan*, das wie Cyclopentan in einer *Twist-* und einer – praktisch energiegleichen – *Halbsesselform* existieren kann (nachfolgend bedeutet ● = SiH_2, in Klammern jeweils Molekülsymmetrie):



Halbsessel (C_s) **Twist** (C_2) **Sessel** (D_{3d}) **Twist** (D_2) **Boot** (C_{2v})

Cyclotetrasilan ist nach ab-initio-Kalkulationen *gefaltet* (C_{2v}-Symmetrie; Faltungswinkel ca. 30°), *Cyclotrisilan* naturgemäß *planar* (D_{3h}-Symmetrie). Die Inversionsbarriere beträgt für Si_4H_8 nur ca. 7 kJ/mol, für Si_5H_{10} nur ca. 8 kJ/mol, für $Si_6H_{12} > 8$ kJ/mol.

Unter den **oligocyclischen Silanen Si_nH_{2n+m}** ($m = -2, -4, -6, \ldots$) konnte bisher nur das Endglied mit $n \to \infty$, $m \to -\infty$, nämlich das „*Polysiliciumhydrid*" („*Polysilin*", „*Polysilylin*") $\mathbf{(SiH)_\infty}$ isoliert werden. Bezüglich seines Baus vgl. S. 941, bezüglich der Struktur des *Silylens* $\mathbf{SiH_2}$, *Disilens* $\mathbf{Si_2H_4}$ und *Disilins* $\mathbf{Si_2H_2}$ vgl. S. 930 und 942.

Monosilan SiH_4

Darstellung. Eine Methode der *Technik* zur Erzeugung des einfachsten Siliciumwasserstoffs, des „*Monosilans*", besteht in der Zersetzung von *Dimagnesiumsilicid* mit *Säuren* unter Luftausschluss:

$$Mg_2Si + 4H^+ \to 2Mg^{2+} + SiH_4\,.$$

Besonders günstige Ausbeuten (75 %) erzielt man mit *flüssigem Ammoniak* als Reaktionsmedium und *Chlor-* oder *Bromwasserstoff* (in Form von NH_4Cl, NH_4Br) als Säure. Bei der Protolyse entsteht im allgemeinen ein Gemisch mehrerer Silane („*Rohsilan*"), aus welchem Monosilan durch fraktionierende Destillation entfernt werden muss.

Weitere technische Darstellungsverfahren beruhen auf der *Dismutation* der – ihrerseits aus $SiCl_4$, H_2 und Si zugänglichen – Chlorsilane $SiHCl_3$ und SiH_2Cl_2 (z. B. $2SiH_2Cl_2 \rightleftarrows SiH_4$

$+ SiCl_4$) sowie auf der *Hydrierung* von $SiCl_4$ mit Lithiumhydrid in einer LiCl/KCl-Schmelze bei 400 °C:

$$SiCl_4 + 4H^- \rightarrow SiH_4 + 4Cl^-.$$

Kombiniert man in letzterem Falle die Hydrierung mit einer Schmelzflusselektrolyse von LiCl, wobei man eine Wasserstoff-umspülte Kathode benützt, so bildet sich auf dem Wege über Lithiummetall laufend neues Lithiumhydrid nach ($Li \rightarrow Li^+ + \ominus$; $Li + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow LiH$), so dass insgesamt folgende Bruttoreaktion abläuft: $SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow SiH_4 + 2Cl_2$ oder – falls das erzeugte Chlor zur $SiCl_4$-Gewinnung aus Si eingesetzt wird: $Si + 2H_2 \rightarrow SiH_4$.

Auch bei der Umsetzung etherischer Lösungen von *Siliciumtetrachlorid* (bzw. Kieselsäureestern $Si(OR)_4$) und *Lithiumalanat* (S. 1149) entsteht SiH_4 (Ausbeute 100 %): $SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiAlCl_4$. Die Umsetzung kann zur SiH_4-Gewinnung im *Laboratorium* dienen, ähnlich wie die Protolyse von Alkali- und Erdalkalimetallsiliciden.

Eigenschaften. Das tetraedrisch gebaute Monosilan SiH_4 (SiH-Abstand = 1.481 Å; $\Delta H_f = +34$ kJ/mol) ist ein *farbloses* Gas, das bei −112.3 °C zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert und bei −184.7 °C erstarrt (SiD_4: Smp. −186.4 °C, Sdp. −112.3 °C). Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ist es thermisch bis ca. 300 °C stabil. Bei höheren Temperaturen tritt Zerfall in Silicium und Wasserstoff ein ($E_a = 230$ kJ/mol; einleitende Reaktionsschritte: $SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$; $SiH_4 \rightarrow SiH_3 + H$ (Nebenreaktion); Reaktionsnebenprodukt u. a.: $SiH_4 + SiH_2 \rightarrow Si_2H_6$):

$$SiH_4 \rightarrow Si(f) + 2H_2 + 34.3\ kJ.$$

Man nutzt die SiH_4-Thermolyse technisch zur Gewinnung von *reinstem Silicium* (zur Herstellung von Halbleitern und Solarkollektoren) sowie zur Abscheidung von *Siliciumfilmen* auf Fremdmaterialien.

Redoxverhalten. An der *Luft* verbrennt SiH_4 mit heftigem Knall zu Siliciumdioxid und Siliciumnitrid:

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O + 1430\ kJ; \quad 3SiH_4 + 2N_2 + 6O_2 \rightarrow Si_3N_4 + 2H_2O + 1336\ kJ.$$

Chlor führt es in Siliciumtetrachlorid über ($SiH_4 + 4Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 4HCl$), *Brom* bzw. *Iod* – bei vorsichtiger Reaktionsführung – in Monohalogensilane ($SiH_4 + X_2 \rightarrow SiH_3X + HX$; s. unten). Ähnlich wie gegenüber Sauerstoff und den Halogenen (SiH_4 verhält sich hierbei reaktiver als CH_4) wirkt es auch gegenüber anderen Stoffen als *kräftiges Reduktionsmittel* (z. B. $KMnO_4 \rightarrow MnO_2$; $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; $Cu^{2+} \rightarrow Cu$) und vermag bei höheren Temperaturen sogar Alkalimetalle zu *hydrieren* ($SiH_4 + 2M \rightarrow MSiH_3 + MH$) bzw. sich an Doppelbindungen zu *addieren* („*Hydrosilierung*“; z. B. $SiH_4 + Me_2C{=}O \rightarrow Me_2CH{-}OSiH_3$).

Säure-Base-Verhalten. *Wasser* zersetzt Monosilan – bei Gegenwart von *Basen* wie NaOH – zu Kieselsäure und Wasserstoff; Analoges gilt für Alkohole:

$$SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2 + 464\ kJ; \quad SiH_4 + 4ROH \rightarrow Si(OR)_4 + 4H_2.$$

Die Reaktionen werden durch eine Addition der Basen OH^- oder OR^- an die sehr schwache Lewis-Säure SiH_4 eingeleitet, z. B.: $HO^- + SiH_4 + H_2O \rightarrow HO{-}SiH_3{-}H^- \cdots H{-}OH \rightarrow HO{-}SiH_3 + H{-}H + OH^-$. Auch *Hydrid* H^- vermag sich an SiH_4 zu addieren; gebildetes $\mathbf{SiH_5^-}$ (massenspektrometrisch nachgewiesen) zerfällt allerdings augenblicklich unter H_2-Eliminierung in $\mathbf{SiH_3^-}$ (bzgl. SiH_3^- s. unten). Dementsprechend entsteht bei der Umsetzung von Monosilan mit *Alkalimetallen* M in aprotischen Medien (s. oben) neben Alkalimetallhydrid immer auch mehr oder weniger Wasserstoff: $SiH_4 + M \rightarrow MSiH_3 + MH$; $SiH_4 + MH \rightarrow MSiH_3 + H_2$.

Gegenüber nicht allzu starken wässerigen *Säuren* ist SiH_4 in Abwesenheit von Spuren Alkali (z. B. aus Glasapparaturen) beständig. Sehr starke Säuren vermögen demgegenüber aus SiH_4 auf dem Wege über das sehr labile Kation $\mathbf{SiH_5^+}$ ($= H_2$-Addukt von planarem SiH_3^+) Wasserstoff in Freiheit zu setzen: $H_3Si{-}H^{\delta-} + H^{\delta+}{-}X \rightarrow H_3Si{-}X + H{-}H$.

Derivate. Halogenderivate. Durch Einwirkung von *Halogenen* (s. oben) oder von *Halogenwasserstoffen* (z. B. Umsetzung von SiH_4 mit HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator bei 25 °C in Monoglyme oder Einleiten eines SiH_4/HCl-Gasgemisches in eine NaCl/$AlCl_3$-Salzschmelze) lassen sich die Wasserstoffatome von SiH_4 der Reihe nach durch Halogenatome austauschen:

$$SiH_4 \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiH_3X \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiH_2X_2 \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiHX_3 \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiX_4.$$

Die „*Monohalogensilane*“ SiH_3F (Smp./Sdp. $-122/-76\,^\circ C$; $\Delta H_f = -355$ kJ/mol), SiH_3Cl (Smp./Sdp. $-118/-30.4\,^\circ C$; $\Delta H_f = -136$ kJ/mol), SiH_3Br (Smp./Sdp. $-94/1.9\,^\circ C$; $\Delta H_f = -64$ kJ/mol) und SiH_3I (Smp./Sdp. $-57/45.6\,^\circ C$; $\Delta H_f = -2$ kJ/mol) entstehen auch beim Leiten von SiH_4 über festes Silberhalogenid: $SiH_4 + 2AgX \rightarrow SiH_3X + HX + 2Ag$. Des weiteren werden die „*teilchlorierten*“ Silane SiH_3Cl, SiH_2Cl_2 (Smp./Sdp. $-122/+8.3\,^\circ C$) und $SiHCl_3$ (Smp./Sdp. $-128.2/+31.5\,^\circ C$) gemäß $Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2$; $2SiHCl_3 \rightarrow SiCl_4 + SiH_2Cl_2$, $SiCl_4 + 3H_2 \rightarrow SiH_3Cl + 3HCl$ in Gegenwart von Katalysatoren gewonnen. „*Silico-Chloroform*“ $SiHCl_3$ lässt sich mit Basen (z. B. NR_3) in polaren organischen Lösungsmitteln bis zu einem Gleichgewicht deprotonieren: $R_3N + HSiCl_3 \rightleftarrows R_3NH^+ + SiCl_3^-$, wobei das gebildete $SiCl_3^-$-Ion reduzierende und substituierende Eigenschaften aufweist (z. B. $SiCl_3^- + Cl_3C{-}CCl_3 \rightarrow SiCl_4 + Cl_2C{=}CCl_2 + Cl^-$; $SiCl_3^- + RCl \rightarrow RSiCl_3 + Cl^-$). Das „*Iodsilan*“ SiH_3I stellt ein sehr starkes Silylierungsmittel dar und ist so ein wertvolles Reagens für die Synthese von Silylverbindungen (z. B. $HgS \rightarrow (H_3Si)_2S$; $Ag_2Se \rightarrow (H_3Si)_2Se$; $Li_2Te \rightarrow (H_3Si)_2Te$, $AgCN \rightarrow H_3SiCN$; s. auch nachfolgend).

Chalkogenderivate. Alle teilhalogenierten Silane werden wie die vollhalogenierten Silane (S. 944) durch *Wasser* rasch zersetzt. Die hierbei zunächst gebildeten Hydrolyseprodukte H_3SiOH („*Silanol*“), $H_2Si(OH)_2$ („*Silandiol*“) bzw. $HSi(OH)_3$ („*Silantriol*“) sind allerdings instabil und kondensieren unter Wasseraustritt zu *Siloxanen* des Typus $(H_3Si)_2O$ („*Disiloxan*“), $(H_2SiO)_n$ („*Prosiloxane*“; $n \geq 4$) bzw. $(HSiO_{1.5})_n$ („*Silsesquioxane*“, „*Hydridosphärosiloxane*“, $n = 8, 10, 12 \ldots$):

$$2\,H_3Si{-}X \xrightarrow[-2HX]{+2H_2O} 2\,H_3Si{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{} H_3Si{-}O{-}SiH_3,$$

$$H_2SiX_2 \xrightarrow[-2HX]{+2H_2O} H_2Si(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} \tfrac{1}{n}(H_2SiO)_n,$$

$$HSiX_3 \xrightarrow[-3HX]{+3H_2O} HSi(OH)_3 \xrightarrow[-\frac{3}{2}H_2O]{} \tfrac{1}{n}(HSiO_{1.5})_n.$$

Das Disiloxan $(H_3Si)_2O$ stellt ein bei Zimmertemperatur und Sauerstoffausschluss unverändert haltbares, *farbloses* Gas dar (Smp. $-144\,^\circ C$; Sdp. $-15.2\,^\circ C$; SiO-Abstand 1.634 Å; SiOSi-Winkel 144.1°; vgl. S. 929), während die Siloxane $(H_2SiO)_n$ und $(HSiO_{1.5})_n$ als *farblose*, entsprechend ihrem Polymerisationsgrad *n* schwer- bis unflüchtige Feststoffe auftreten. Dem durch Hydrolyse von H_2SiI_2 mit hydratisiertem PbO zugänglichem, zur Zersetzung unter H_2-Abspaltung neigenden Tetrameren $(H_2SiO)_4$ sowie den durch vorsichtige Hydrolyse von $HSiX_3$ (X = OCH_3, Cl) in kleinen Ausbeuten zugänglichen Octameren $(HSiO_{1.5})_8$ (Smp. $\approx 250\,^\circ C$; O_h-Symmetrie), Decameren $(HSiO_{1.5})_{10}$ (D_{5h}-Symmetrie) usw. kommen die auf S. 992 wiedergegebenen Strukturen zu (R = H). Ganz entsprechend den Sauerstoffderivaten lassen sich auch Silanderivate der Sauerstoffhomologen gewinnen, z. B.: „*Disilylsulfan*“ $(H_3Si)_2S$ (Smp./Sdp. $-70/59\,^\circ C$), „*Disilylselan*“ $(H_3Si)_2Se$ (Smp./Sdp. $-68/85\,^\circ C$), „*Disilyltellan*“ $(H_3Si)_2Te$.

Pentelderivate. Wie mit H_2O gehen die Silylhalogenide auch mit Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs Kondensationsreaktionen ein, z. B.:

$$3\,H_3SiI \xrightarrow[-3NH_4I]{+4NH_3} N(SiH_3)_3; \qquad 4\,H_3SiI \xrightarrow[-4N_2H_5I]{5N_2H_4} N_2(SiH_3)_4.$$

Das „*Trisilylamin*“ $N(SiH_3)_3$ stellt eine leicht bewegliche, *farblose*, selbstentzündliche und leicht hydrolysierbare Flüssigkeit vom Smp. $-105.6\,^\circ C$ und Sdp. $+52\,^\circ C$ dar (SiN-Abstand 1.738 Å, SiNSi-Winkel 119.6°; vgl. S. 929). Analoges gilt für „*Disilylamin*“ $NH(SiH_3)_2$ (Smp./Sdp. $-132/36\,^\circ C$) und „*Tetrasilylhydrazin*“ $N_2(SiH_3)_4$ (Smp./Sdp. $-24/109\,^\circ C$). Die Umsetzung von NH_3 mit $HSiCl_3$ führt zur Bildung einer mit Blausäure HCN formelgleichen, farblosen „*Silico-Blausäure*“, die zum Unterschied vom monomeren Kohlenstoffhomologen hochpolymer ist: $(HSiN)_x$. Entsprechend den Stickstoffderivaten lassen sich auch Silanderivate der Stickstoffhomologen gewinnen, z. B.: „*Trisilylphosphan*“ $P(SiH_3)_3$ (Sdp. 114 °C), „*Trisilylarsan*“ $As(SiH_3)_3$ (Sdp. 120 °C), „*Trisilylstiban*“ $Sb(SiH_3)_3$ (Sdp. 255 °C), $Si(PH_2)_4$ (aus $SiCl_4 + Li[Al(PH_2)_4]$; Smp. $-25\,^\circ C$; verbrennt an Luft explosionsartig).

Kohlenstoffderivate. „*Monosilylmethan*“ CH_3SiH_3 (Sdp. $-53\,^\circ C$), „*Disilylmethan*“ $CH_2(SiH_3)_2$ (Sdp. 15 °C), „*Trisilylmethan*“ $CH(SiH_3)_3$ (Sdp. 61 °C) und „*Tetrasilylmethan*“ $C(SiH_3)_4$ (Sdp. 86.5 °C) lassen sich u. a. durch Hydrierung von CH_3SiCl_3, $CH_2(SiCl_3)_2$, $CH(SiH_2Br)_3$ und $C(SiH_2Br)_4$ mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ gewinnen:

$$\gtrless C{-}SiH_{3-n}X_n + nH^- \rightarrow \gtrless C{-}SiH_3 + nX^-.$$

Die luft- und hydrolysestabilen Silylmethane gehen beim Erhitzen auf über 1000 °C in wasserstoffhaltiges Siliciumcarbid (S. 984) über. Vgl. hierzu auch organische Verbindungen des Siliciums (S. 985).

Alkalimetallderivate. Die durch Einwirkung von Monosilan auf Alkalimetalle M in aprotischen Lösungsmitteln wie Monoglyme $MeOCH_2CH_2OMe$ oder Hexamethylphosphorsäuretriamid $PO(NMe_2)_3$ gemäß

$$M + SiH_4 \rightarrow MSiH_3 + \tfrac{1}{2}H_2$$

erzeugbaren, sehr hydrolyse- und luftempfindlichen Alkalimetallsilyle haben NaCl-Struktur mit Alkalimetallkationen M^+ und pyramidal gebauten Silylanionen SiH_3^- (Inversionsbarriere ca. 110 kJ/mol). Sie stellen ausgezeichnete Silanidierungsmittel dar und eignen sich demgemäß zur Synthese von Silylverbindungen (z. B. $MeI \rightarrow MeSiH_3$; $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2(SiH_3)_2$; $GeH_3Cl \rightarrow GeH_3SiH_3$; $Si_2H_5Br \rightarrow Si_3H_8$). Bevorzugt verwendet man hierzu *Kaliumsilyl* $KSiH_3$. Komplexe. Siliciumwasserstoffe vermögen als Liganden in Metallkomplexen zu wirken. Beispiele sind die Monosilan-Komplexe $[Mo(\eta^2\text{–}SiH_4)(CO)(R_2PCH_2CH_2PR_2)]$ sowie $[(R_3P)_2H_2Ru(\mu\text{-}SiH_4)RuH_2(PR_3)_2]$. Eingehend untersucht wurden insbesondere Metallkomplexe mit organischen Derivaten der Siliciumwasserstoffe (vgl. S. 1836).

Höhere gesättigte Silane Si_nH_{2n+m}

Darstellung. Die *acyclischen Silane* Si_nH_{2n+2} ($n > 1$; bzgl. der Strukturen vgl. S. 936) bilden sich neben Monosilan bei der Protolyse von *Alkali-* und *Erdalkalimetallsiliciden* (bevorzugt Mg_2Si). Zur Erzielung höherer Ausbeuten an ersteren gibt man zweckmäßig Mg_2Si-Pulver rasch zu erwärmter 20 %iger Phosphorsäure. Das hierbei erhältliche Gemisch flüchtiger Silane besteht – von SiH_4 abgesehen – aus ca. 40 % Si_2H_6 (*Disilan*), 8 % Si_3H_8 (*Trisilan*), 7 % Si_4H_{10} (*Tetrasilan*), 3 % Si_5H_{12} (*Pentasilan*) und 3 % Silane Si_6H_{14} (*Hexasilan*) bis $Si_{15}H_{32}$ (*Pentadecasilan*). Die einzelnen Glieder eines solchen Silangemisches lassen sich durch fraktionierende Vakuumdestillation oder gaschromatographisch voneinander trennen; im letzteren Falle gelingt auch der Nachweis und die Trennung von Isomeren (unverzweigte und verzweigte Ketten). Der Anteil der verzweigten Isomeren (iso) wächst auf Kosten der linearen (normalen) Isomeren mit zunehmender Zahl der Si-Atome z. B. Si_4H_{10}: 96 % normal, 4 % iso, Si_6H_{14}: 61 % normal, 39 % iso; Si_8H_{18}: 12 % normal, 88 % iso. Bezüglich der Protolyse von $CaSi_2$ vgl. weiter unten.

Ähnlich wie Monosilan lassen sich die höheren *acyclischen* und auch *cyclischen Silane* Si_nH_{2n+2} und Si_nH_{2n} (bzgl. der Strukturen vgl. S. 937) ferner durch Hydridierung höherer Halogensilane (S. 948) mit *Lithiumalanat* darstellen. So entsteht etwa *Disilan* Si_2H_6 aus Si_2Cl_6 gemäß

$$2Si_2Cl_6 + 3LiAlH_4 \rightarrow 2Si_2H_6 + 3LiAlCl_4$$

(90 %ige Ausbeute), *Trisilan* Si_3H_8 aus Si_3Cl_8 (60 %ige Ausbeute), *Isotetrasilan* i-Si_4H_{10} und *Neopentasilan* neo-Si_5H_{12} aus $SiCl_3SiCl(SiCl_3)_2$ und $Si(SiCl_3)_4$ (Umsetzung in Ether bei $-100\,^\circ C$), *Cyclopentasilan* Si_5H_{10} aus Si_5Br_{10} (75 %ige Ausbeute) und *Cyclohexasilan* Si_6H_{12} aus Si_6Br_{12} (65 %ige Ausbeute). Durch Hydridierung von kettenförmigem $(SiBr_2)_x$ bzw. von schichtförmigem $(SiBr)_x$ mit Lithiumalanat erhält man festes, *blassgelbes* „*Polysilen*“ $(SiH_2)_x$ bzw. festes, *ockerfarbenes* „*Polysilin*“ $(SiH)_x$. Den Verbindungen kommt (idealisiert) eine *Kettenstruktur* (a) bzw. *Schichtstruktur* (b) zu. Aus einem *Raumnetzverband* irregulär miteinander verknüpfter SiH-Einheiten (c) besteht demgegenüber das durch Entbromierung von $HSiBr_3$ mit Mg in Ether erhältliche, feste, *zitronengelbe* Polysilin: $HSiBr_3 + \tfrac{3}{2}Mg \rightarrow \tfrac{1}{x}(SiH)_x + \tfrac{3}{2}MgBr_2$.

Si_3H_8 und höhere Silane bilden sich darüber hinaus in guter Ausbeute aus Monosilan SiH_4 durch Energieeinwirkung wie stille elektrische Entladungen. Auf diese Weise sind auch gemischte Si/Ge-Hydride darstellbar, wobei man ein SiH_4/GeH_4-Gemisch einsetzt.

Eigenschaften. „*Disilan*“ Si_2H_6 ($r_{SiH} = 1.492$ Å, $r_{SiSi} = 2.331$ Å) ist wie Monosilan ein *farbloses* Gas, „*Tri-*“, „*Tetra-*“, „*Penta-*“ und „*Hexasilan*“ sowie „*Cyclopenta-*“ und „*-hexasilan*“ stellen *farblose* Flüs-

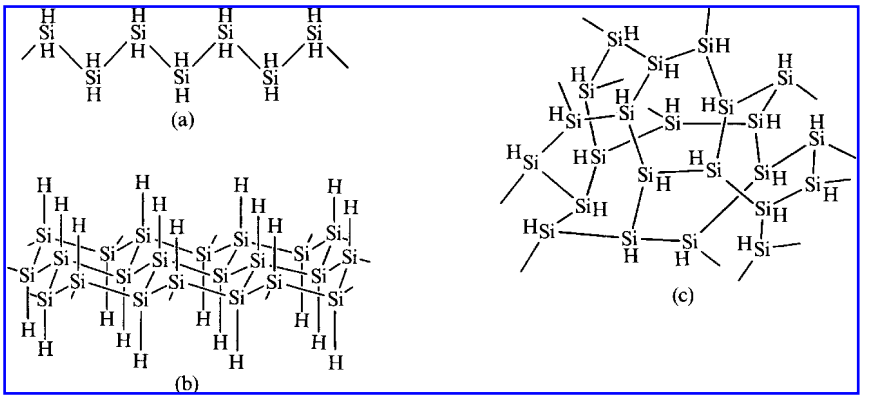
Tab. 95 Höhere Silane (nicht aufgeführt: $(SiH_2)_x$ und $(SiH)_x$; ΔH_f in kJ/mol).

Si_nH_{2n+m}	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
Catena-silane ($m = 2$)	**Si_2H_6** *Farbloses* Gas Smp. $-129.4\,^\circ C$ Sdp. $-14.8\,^\circ C$ $\Delta H_f = +80$ kJ	**Si_3H_8** *Farblose* Flüssigk. Smp. $-117.4\,^\circ C$ Sdp. $+52.9\,^\circ C$ $\Delta H_f = +121$ kJ	***n*-Si_4H_{10}**[a] **i-Si_4H_{10}**[a] *Farblose* Flüssigkeiten Smp. -89.9° $-99.4\,^\circ C$ Sdp. $+108.1^\circ$ $+101.7\,^\circ C$ $\Delta H_f = +175$[b] 180 kJ[b]	***n*-Si_5H_{12}**[a] *Farblose* Flüssigk. Smp. $-72.2\,^\circ C$ Sdp. $+153.2\,^\circ C$ $\Delta H_f = +226$ kJ[b]	***n*-Si_6H_{14}**[a] *Farblose* Flüssigk. Smp. $-44.7\,^\circ C$ Sdp. $+193.6\,^\circ C$ $\Delta H_f = +268$ kJ[b]
Cyclo-silane ($m = 0$)	–	–	–	**Si_5H_{10}** *Farblose* Flüssigk. Smp. $-10.5\,^\circ C$ Sdp. $+194.3\,^\circ C$[c]	**Si_6H_{12}** *Farblose* Flüssigk. Smp. $+16.5\,^\circ C$ Sdp. $+226\,^\circ C$[c]

a) n = *normal* = unverzweigte Kette; i = *iso* = verzweigte Kette. – **b**) berechnet. – **c**) extrapoliert.

sigkeiten dar (Tab. 95). Die Verbindungen sind wie SiH_4 gegen *Luft* und *wässeriges Alkali* instabil (z. B. $Si_2H_6 + 3\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2SiO_2 + 3H_2O + 1743$ kJ; $Si_2H_6 + 4H_2O \rightarrow 2SiO_2 + 7H_2 + 759$ kJ).

Die *thermische Beständigkeit* der acyclischen und cyclischen Silane Si_nH_{2n+m} nimmt mit wachsender Zahl n der Siliciumatome ab. Si_2H_6 zerfällt bei Raumtemperatur noch sehr langsam (in Jahren), Si_3H_8 langsam, Si_4H_{10} rasch. Die knapp unterhalb 300 °C einsetzende Si_2H_6-Thermolyse ($E_a = 203$ kJ/mol) führt zunächst zu Silylen ($Si_2H_6 \rightarrow SiH_4 + SiH_2$), das sich in Si—H-Bindungen einschiebt (z. B. $Si_2H_6 + SiH_2 \rightarrow Si_3H_8$), wobei sich die gebildeten höheren Silane ihrerseits in SiH_4 und noch höhere Silane zersetzen. Demgemäß führt die Si_2H_6-Thermolyse letztlich zu Wasserstoff, Monosilan, Oligosilanen sowie Polysiliciumhydriden $(SiH_n)_x$ ($n = 2.5$ bis 0.2). Letztere setzen sich an den Wänden der Pyrolysegefäße als farblose, an der Luft entzündliche, hydrolysierbare, pulverförmige Feststoffe ab. Der Wasserstoffgehalt der Verbindungen nimmt hierbei mit zunehmender Wandtemperatur ab.



Derivate. Von den acyclischen und cyclischen Silanen leiten sich eine Reihe von Verbindungen ab, in welchen der Wasserstoff teilweise (z. B. Si_2H_5X) oder vollständig durch Halogen (S. 948) oder andere anorganische bzw. organische Reste ersetzt ist. Eine interessante Verbindung $Si_6H_3(OH)_3$ mit SiH- und SiOH-Gruppierungen entsteht bei der Behandlung des aus gewellten Schichten miteinander kondensierter sechsgliederiger Si-Ringe und Ca-Schichten aufgebauten *Calciumdisilicids* $CaSi_2$ (S. 924) mit *wässriger Salzsäure*:

$$3\,CaSi_2 + 6\,HCl + 3\,H_2O \rightarrow \tfrac{1}{x}[Si_6H_3(OH)_3]_x + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2\,.$$

Sie trägt den – durch H. Kautsky eingeführten – Namen **„Siloxen“**[35] und stellt eine feste, *gelbe* bis *gelbgrüne*, photolumineszierende, in allen Lösungsmitteln unlösliche, luft-, wasser- und lichtempfindliche, höchst oberflächenaktive, *blättchenförmige Substanz* dar, die reduzierend wirkt (z. B. $Cu^{2+} \rightarrow Cu$, $Ag^+ \rightarrow Ag$). Ihre Struktur leitet sich von der des schichtförmigen Polysilins (b) dadurch ab, dass die Hälfte – bzw. bei niedriger Darstellungstemperatur (< 0 °C) auch viel weniger als die Hälfte – aller H-Atome gegen OH-Gruppen ersetzt sind. Offensichtlich entsteht Siloxen gemäß $[CaSi_2]_x + 2x\,HCl \rightarrow x\,CaCl_2 + (SiH)_{2x}$ (b) auf dem Wege über Polysilin $(SiH)_\infty$, wobei dessen H-Atome im Zuge der Polysilinbildung gegen mehr oder weniger OH-Gruppen ersetzt werden: $\geqslant Si—H + H_2O \rightarrow \geqslant Si—OH + H_2$ (vgl. Reaktion von $CaGe_2$ mit HCl, S. 1010).

Siloxen reagiert mit zahlreichen Verbindungen wie *Wasser*, *Bromwasserstoff*, *Iod* unter Erhaltung des zweidimensionalen Makromolekül-Gerüstes $[Si_6]_x$, z. B.:

$$\begin{aligned}
&[Si_6H_3(OH)_3]_x + H_2O \xrightarrow{(H^+)} [Si_6H_2(OH)_4]_x + H_2,\\
&[Si_6H_3(OH)_3]_x + HBr \longrightarrow [Si_6H_2Br(OH)_3]_x + H_2,\\
&[Si_6H_3(OH)_3]_x + I_2 \longrightarrow [Si_6H_2I(OH)_3]_x + HI\,.
\end{aligned}$$

Bei Lagerung von Siloxen tritt in geringem Umfange *Kondensation* benachbarter Schichten ein: $\geqslant Si—OH + HO—Si\leqslant \rightarrow \geqslant Si—O—Si\leqslant + H_2O$. Das gebildete Wasser führt dann $[Si_6H_3(OH)_3]_x$ gemäß der ersten Reaktionsgleichung in *gelbes* $[Si_6H_2(OH)_4]_x$ über, dessen Molekülschichten ihrerseits (leichter als die Siloxenschichten) unter Wasseraustritt kondensieren. Erschöpfende *Chlorierung* von Siloxen führt zu Hexachlor-disiloxan: $[Si_6H_3(OH)_3]_x + 12x\,Cl_2 \rightarrow 3x\,Cl_3Si—O—SiCl_3 + 6x\,HCl$, vollständige *Alkoholyse* zu Dikieselsäureestern: $[Si_6H_3(OH)_3]_x + 18x\,ROH \rightarrow 3x(RO)_3Si—O—Si(OR)_3 + 12x\,H_2$. Entsprechend wässriger reagiert *alkoholische Salzsäure* mit Calciumdisilicid: $3\,CaSi_2 + 6\,HCl + 3\,ROH \rightarrow \frac{1}{x}[Si_6H_3(OR)_3]_x + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2$. Ist R = Decyl $C_{10}H_{11}$, so lässt sich die gebildete, analog Siloxen $[Si_6H_3(OH)_3]_x$ strukturierte *gelbgrüne* Verbindung gemäß $[Si_6H_3(OR)_3]_x + 6\,H_2O \rightarrow [Si_6(OH)_6]_x$

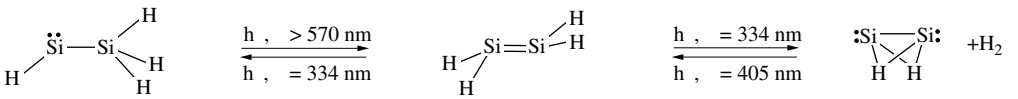
$+ 3H_2 + 3ROH$ in ein „*Polysiliciummonohydroxid*" verwandeln (alle Wasserstoffe in (b) durch OH-Gruppen ersetzt).

Silylen

Zur *Erzeugung* von Silylen SiH_2 kondensiert man Spuren von Silicium-Atomgas (gewinnbar durch Erhitzen von Si auf ca. 1400°C im Hochvakuum, vgl. S. 922) und Wasserstoff zusammen mit viel Argon auf 10 K kalte Flächen. Hierbei reagieren die „heißen" Si-Atome im Triplett-Zustand (^{3}P-Zustand, vgl. S. 922) während ihrer raschen Abkühlung mit den H_2-Molekülen unter Bildung von angeregtem **Triplett-Silylen $^3SiH_2$** ($^3B_1$-Zustand; vgl. S. 931), das teilweise nochmals H_2 unter Bildung von Monosilan SiH_4 addiert, teilweise in **Singulett-Silylen $^1SiH_2$** ($^1A_1$-Grundzustand) übergeht. Letzteres ist in der Tieftemperaturmatrix bei 10 K metastabil und – wie auf S. 931 bereits besprochen – gewinkelt gebaut (C_{2v}-Symmetrie; $r_{SiH} = 1.52$ Å; $\sphericalangle$ HSiH = 92.8°). Beim Aufwärmen der Matrix reagiert es mit ebenfalls gebildetem SiH_4 unter α-Addition zu Si_2H_6 ($H_3Si{-}H + :SiH_2 \rightarrow H_3Si{-}SiH_2{-}H$; Orbitalsymmetrie-erlaubter Prozess) bzw. mit sich selbst unter Polymerisation ($x SiH_2 \rightarrow (SiH_2)_x$). Nach Berechnungen besitzt das Silylen eine deutliche Tendenz zur Addition von H^+, $H^\bullet$ bzw. H^- unter Bildung des *Silyl-Kations* SiH_3^+, *Silyl-Radikals* $SiH_3^\bullet$ bzw. *Silyl-Anions* SiH_3^- (bezüglich anorganischer Derivate des Silylens wie etwa $SiHal_2$, $SiChalk_2$ vgl. S. 949, 953, bezüglich organischer Derivate S. 995).

Ungesättigte Silane

Darstellung, Eigenschaften. Zur *Erzeugung* von hochlabilem **Disilen $H_2Si{=}SiH_2$** kondensiert man Spuren von Silicium-Atomgas (gewinnbar durch Erhitzen von Si auf knapp 1400°C im Hochvakuum, vgl. S. 922) und *Monosilan* SiH_4 zusammen mit viel Argon auf ein 10 K kaltes Fenster. Hierbei bildet sich auf dem Wege über *Triplett-Silylsilylen* ($^3Si + SiH_4 \rightarrow {}^3HSi{-}SiH_3$) *Singulettsilylsilylen* $^1HSi{-}SiH_3 = {:}SiH(SiH_3)$, das sich beim Bestrahlen ($\lambda > 570$ nm) in energieärmeres (*trans*-abgewinkeltes) *Disilen* Si_2H_4 umlagert (D_{2h}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.14$ Å, $\varphi = 34°$, $\tau = 0$; vgl. Tab. 94 auf S. 943). Kurzwelligeres Licht ($\lambda = 334$ nm) verwandelt Disilen in der Argontieftemperaturmatrix in Triplett-Silylsilylen zurück; zudem entstehen *Disiliciumdihydrid* Si_2H_2 und *Wasserstoff*, die sich beim Bestrahlen ($\lambda = 405$ nm) wieder zu Si_2H_4 vereinen:

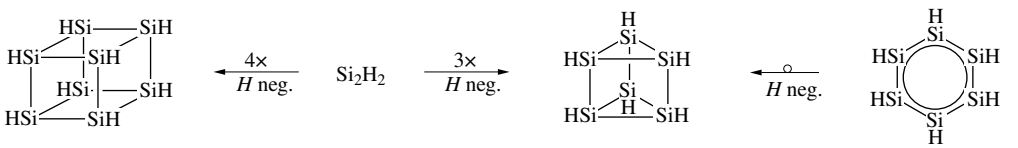


Singulett-Silylsilylen ($E_{rel.}$ = +24 kJ/mol) — **Disilen** ($E_{rel.}$ = 0 kJ/mol) — **Disiliciumdihydrid** ($E_{rel.}$ = +114 kJ)

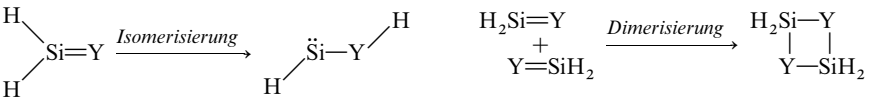
(in der *Argontieftemperaturmatrix* bei 10 K)

Tatsächlich weist – das ebenfalls hochlabile – Si_2H_2 nach ab initio Berechnungen bzw. nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der bei 10 K in Ar gebildeten Spezies die wiedergegebene „*Schmetterlingsstruktur*" auf (C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.216$ Å). Offensichtlich addieren sich Protonen H^+ also nicht an die n-Elektronenpaare eines (noch unbekannten) Disilicids $:Si{\equiv}Si:^{2-}$ (vgl. die Protonierung von isoelektronischem Acethylid $:C{\equiv}C:^{2-}$ zu linearem $HC{\equiv}CH$), sondern an dessen beide π-Elektronenpaare. *Trans*-abgewinkeltes **Disilin HSi≡SiH** (C_{2h}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.103$ Å, $\sphericalangle$ SiSiH = 125.8°; vgl. S. 934) ist um 78 kJ/mol energiereicher, isomeres planares *Disilenylen* $:Si{=}SiH_2$ (C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.207$ Å, $\sphericalangle$ SiSiH = 123.8°) um 19 kJ/mol energiereicher als H-verbrücktes Disiliciumdihydrid Si_2H_2 (organische Derivate Si_2R_2 von Si_2H_2 weisen – laut Berechnung – bei nicht allzu voluminösen Resten R im Grundzustand die Struktur $:Si{=}SiR_2$, ansonsten die *trans*-abgewinkelte Struktur $RSi{\equiv}SiR$ auf; vgl. S. 999).

Die *ungesättigten* Siliciumwasserstoffe Si_2H_4 bzw. Si_2H_2 sind – anders als ihre Kohlenstoffhomologen C_2H_4 bzw. C_2H_2 – hinsichtlich ihrer Umwandlung in *gesättigte Siliciumwasserstoffe* kinetisch instabil. Demgemäß polymerisiert Disilen: $x Si_2H_4 \rightarrow (Si_2H_4)_x$. Auch kann Disilin z. B. unter Tri- oder Tetramerisierung in – seinerseits labiles – *triprismo-Hexasilan* Si_6H_6 oder *hexahedro-Octasilan* Si_8H_8 übergehen. **Hexasilabenzol Si_6H_6**, ebenfalls ein Trimeres von Si_2H_2, isomerisiert unter Energieabgabe in *triprismo-Hexasilan*; letzterer Sachverhalt veranschaulicht, dass die reaktive Gruppierung $\rangle Si{=}$ selbst nach Einbau in ein aromatisches System hinsichtlich der Gruppierung $\rangle Si\langle$ *thermodynamisch instabil* bleibt.



„Derivate". Der Ersatz einer SiH_2-Gruppe in $H_2Si{=}SiH_2$ gegen Y = CH_2, NH, PH, O, S usw. bzw. einer SiH-Gruppe HSi═SiH gegen Z = CH, N, P usw. führt zu weiteren *Grundkörpern* ungesättigter Siliciumverbindungen. Da ihr gemeinsames *Strukturmerkmal* ein ungesättigtes Siliciumatom $\gtrdot$Si═ bzw —Si≡ ist, kann man sie im weitesten Sinne auch als **Silene** bzw. **Siline** bezeichnen. Sie sind unter Normalbedingungen nicht isolierbar, lassen sich aber analog Si_2H_4 und Si_2H_2 durch Reaktion von Si-Atomen mit geeigneten Reaktanden bzw. auf anderen Wegen erzeugen und in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. (z. B. entsteht Silaethen $H_2Si{=}CH_2$ aus Si und CH_4 photochemisch auf dem Wege über Methylsilylen HSi—CH_3, Iminosilan $H_2Si{=}NH \leftrightarrows$ HSi—NH_2 bzw. Nitridosilan HSi≡N ⇆ Si═NH aus Si und NH_3 sowie durch Photolyse von H_3SiN_3 oder Phosphiminosilan aus Si und PH_3 photochemisch auf dem Wege: HSi—$PH_2 \leftrightarrows H_2Si{=}PH$ oder in der Tieftemperaturmatrix). Eingehende ab initio Kalkulationen, verbunden mit Studien der Spezies in der Gasphase oder Tieftemperaturmatrix haben Einblicke in ihre Strukturverhältnisse und Reaktionsweisen verschafft. Die Tab. 96 fasst einige Kenndaten für $H_2Si{=}CH_2$ (**Silen** im engeren Sinne; auch als *Methylensilan*, *Silaethen* bezeichnet), $H_2Si{=}NH$ (**Silanimin**, *Iminosilan*) $H_2Si{=}PH$ (**Silanphosphimin**, *Phosphiminosilan*), $H_2Si{=}O$ (**Silanon**, *Oxosilan*) und $H_2Si{=}S$ (**Silanthion**, *Thiooxosilan*) sowie – zum Vergleich – für $H_2Si{=}SiH_2$ (s. S. 933) zusammen. Hiernach kommen den ungesättigten Silanen $H_2Si{=}Y$ bis auf Disilen *planarer Bau* zu, wobei die *Abstände* der SiY-Doppelbindungen um ca. 0.2 Å kürzer sind als die der entsprechenden Einfachbindungen. Die *Dissoziation* der SiY-Doppelbindungen ist weniger energieaufwendig als die der CY-Doppelbindungen, aber energieaufwendiger als die der SiY-Einfachbindungen (Ausnahme: Disilin, vgl. S. 933). Die *Isomerisierung* der Silene in Silylene ist endotherm bis thermoneutral und kinetisch gehemmt, die *Dimerisierung* stark exotherm und nur wenig gehemmt:



Der dreifach ungesättigten Spezies HSi≡CH (**Silin** in engerem Sinne; auch als *Methylinsilan* oder *Silaethin* bezeichnet) kommt *trans*-gewinkelte Struktur zu (C_s-Symmetrie; d_{SiC} = 1.665 Å, ∢ HSiC/SiCH = 123.9/149.5°; *E* (Linearisierung) = 38 kJ/mol; *E* (Isomerisierung in :Si═CH_2) = − 138 kJ/mol), der Spezies HSi≡N (**Silannitrid**, *Nitridosilan*, *Silablausäure*) eine gewinkelte Struktur zu (C_s-Symmetrie).

Tab. 96 Strukturelle und energetische Kenndaten (berechnet) ungesättigter Tetrelverbindungen $H_2E{=}Y$ (E = CH_2, SiH_2, NH, PH, O, S, Se, Te; in Klammern Werte für H_3E—YH; *d* = Bindungsabstand; DE = Dissoziationsenergie für $H_2E{=}Y \rightarrow H_2E + Y$; $E_{isom.}$ = Isomerisierungsenergie für $H_2E{=}Y \rightarrow$ HE—YH; $E_{dim.}$ = Dimerisierungsenergie $2H_2E{=}Y \rightarrow$ (—H_2E—Y—)$_2$; E_a = Aktivierungsenergie)[a].

	$H_2Si{=}CH_2$	$H_2Si{=}SiH_2$	$H_2Si{=}NH$	$H_2Si{=}PH$	$H_2Si{=}O$	$H_2Si{=}S$
Bau (Symmetrie)	planar (C_{2h})	nichtplanar (C_{2h})	planar (C_s)	planar (C_s)	planar (C_{2v})	planar (C_{2v})
$d_{Si=Y\ (Si-Y)}$ [Å][b]	1.70 (1.89)	2.14 (2.34)[a]	1.57 (1.72)	2.06 (2.26)	1.51 (1.65)	1.95 (2.15)
Winkel SiYH [°]	122	[c]	125[d]	94[d]	–	–
$DE_{Si=Y\ (Si-Y)}$ [kJ/mol][e]	500 (370)	224 (309)	610 (415)	385 (265)	746 (387)	538 (312)
$E_{isom.}/E_a$ [kJ/mol]	10 (170)	33/72	− 62.2/230	− 55/170	≈ 0 (240)	≈ 0 (230)
E_{dim}/E_a [kJ/mol]	− 315 (40)	neg./klein	neg./klein	neg./klein	− 460/≈ 0	− 280/≈ 0

a) Bezüglich entsprechender Daten für $H_2E{=}EH_2$ (E = C bis Pb) vgl. Tab. 94 auf S. 933. – **b)** $H_2Si{=}Se$: 2.08 (2.29) Å; $H_2Si{=}Te$: 2.29 (2.51) Å. (Analoges gilt für die Abstände in $H_2C{=}Y$ (Y = O bis Te): 1.20–1.95 Å); $H_2Ge{=}Y$: 1.63–2.37 Å; $H_2Sn{=}Y$: 1.80–2.54 Å; $H_2Pb{=}Y$: 1.85–2.59 Å. Ebenso nehmen die Doppelbindungsabstände für $H_2E{=}EH_2$ bzw. $H_2E{=}YH$ (Y = N bis Bi) mit wachsender Ordnungszahl sowohl von E wie Y zu (vgl. Tab. 94). – **c)** *Trans*-abgewinkelte Struktur mit pyramidalen Si-Atomen: φ/τ = 34/0° (vgl. Tab. 94). – **d)** Linearisierungsenergie für SiNH/SiPH = 25/ > 125 kJ/mol. – **e)** $DE_{Si=Y}$ für $H_2Si{=}Se/H_2Si{=}Te$: 479/402 kJ/mol. (Analoges gilt für DE von $H_2C{=}Y$ (Y = O bis Te): 791–375 kJ/mol); für $H_2Ge{=}Y$: 617–374 kJ/mol, für $H_2Sn{=}Y$: 534–346 kJ/mol, für $H_2Pb{=}Y$: 460–313 kJ/mol. Ebenso nehmen die Dissoziationsenergien für $H_2E{=}EH_2$ bzw. $H_2E{=}YH$ (Y = N bis Bi) mit wachsender Ordnungszahl sowohl von E wie Y ab (vgl. Tab. 94).

2.3 Halogenverbindungen des Siliciums[26,35,37]

Überblick

Systematik. Silicium bildet **Halogenide** der Zusammensetzung $\mathbf{Si_nX_{2n+2}}$ ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots$), $\mathbf{Si_nX_{2n}}$ ($n = 1, 4, 5, 6, x$) und $\mathbf{Si_nX_n}$ ($n = x$), welche sich von den entsprechenden *Silanen* (S. 936) durch Ersatz aller Wasserstoff- gegen Halogenatome ableiten (vgl. Tab. 97).

Tab. 97 Siliciumhalogenide (ΔH_f in kJ/mol).

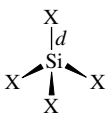
Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
SiX_4 **Silicium-tetrahalogenide**	**SiF_4**[a] *Farbloses* Gas Smp. $-90.2°$/1.75 bar Sblp. $-95.5°C$ $\Delta H_f = -1615$ kJ	**$SiCl_4$**[a] *Farblose* Flüssigk. Smp. $-70.4°C$ Sdp. 57.57 °C $\Delta H_f = -663$ kJ	**$SiBr_4$**[a] *Farblose* Flüssigk. Smp. 5.2 °C Sdp. 152.8 °C $\Delta H_f = -415$ kJ	**SiI_4**[a] *Farblose* Kristalle Smp. 120.5 °C Sdp. 287.5 °C $\Delta H_f = -110$ kJ
Si_2X_6 **Disilicium-hexahalogenide**	**Si_2F_6** *Farbloses* Gas Smp. $-18.7°$/1.02 bar Sblp. $-19.1°C$	**Si_2Cl_6** *Farblose* Flüssigk. Smp. 2.5 °C Sdp. 146 °C	**Si_2Br_6** *Farblose* Kristalle Smp. 95 °C Sdp. 265 °C	**Si_2I_6** *Blaßgelbe* Kristalle Smp. 250 °C
Si_3X_8 **Trisilicium-octahalogenide**	**Si_3F_8**[b] *Farblose* Flüssigk. Smp. $-1.2°C$ Sdp. 42.0 °C	**Si_3Cl_8**[c] *Farblose* Flüssigk. Smp. $-76°C$ Sdp. 216 °C	**Si_3Br_8**[d] *Farblose* Kristalle Smp. 46 °C	**Si_3I_8** ?
$(SiX_2)_n$; $n = 1$ **$(SiX_2)_n$**; $n = 4, 5, 6$ **$(SiX_2)_n$**; n = groß	**SiF_2** Nur Gasphase – **$(SiF_2)_x$** *Farbl.* Feststoff	**$SiCl_2$** Nur Gasphase **$(SiCl_2)_{4,5,6}$** *Blassgelbe* Feststoffe **$(SiCl_2)_x$** *Blassgelber* Feststoff	**$SiBr_2$** Nur Gasphase **$(SiBr_2)_{4,5,6}$** *Gelbe* Feststoffe **$(SiBr_2)_x$** *Gelber* Feststoff	**SiI_2** Nur Gasphase **$(SiI_2)_{4,5,6}$** *Dunkelgelbe* Feststoffe **$(SiI_2)_x$** *Gelbroter* Feststoff
$[SiX]_x$ **Polysilicium-monohalogenide**	**$[SiF]_x$** *Farbloser* Feststoff	**$[SiCl]_x$** *Gelber* Feststoff	**$[SiBr]_x$** *Dunkelgelber* Feststoff	**$[SiI]_x$** *Orangeroter* Feststoff

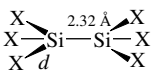
a) Es existieren auch **gemischte Halogenide $SiX_nX'_{4-n}$**(X = F, Cl, Br, I; $n = 1, 2, 3$; gewinnbar aus SiX_4/SiX'_4) sowie $SiBrCl_2F$ und $SiBr_2ClF$. Die Verbindung SiFClBrI (Smp. 85 °C), die in zwei optisch-aktiven Formen auftreten sollte, ist ebenfalls bekannt. – **b**) Es existieren auch **höhere Siliciumfluoride Si_nF_{2n+2}** (nachgewiesen bis $n = 14$), z. B. Si_4F_{10}: *farblose* Kristalle, Smp. 68 °C, Sdp. 85.1 °C. – **c**) Es existieren auch **höhere Siliciumchloride Si_nCl_{2n+2}** (isoliert bis $n = 6$). Eingehender untersucht: „*Dodecachlorneopentasilan*“ $Si(SiCl_3)_4$: *farblose* Kristalle, Smp. 345 °C und „*Tetradecachlorhexasilan*“ $(Si(SiCl_3)_3(Si_2Cl_5)$: *farblose* Kristalle, Smp. 320 °C, Sblp. 120 °C (Hochvakuum). – **d**) Es existieren auch **höhere Siliciumbromide Si_nBr_{2n+2}**, z. B. Si_4Br_{10}: *farblose* Kristalle, Smp. 84 °C, Sdp. 95 °C (Hochvakuum).

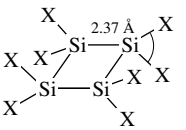
Strukturen. Acyclische und cyclische Perhalogensilane. Die „*Siliciumtetrahalogenide*“ **SiX_4**, deren Beständigkeit mit steigender Masse des Halogens abnimmt (Tab. 97), sind *tetraedrisch* gebaut (Si im Tetraederzentrum; T_d-Symmetrie), wobei der SiF-Abstand in SiF_4 mit 1.55 Å einem Zustand zwischen einfacher

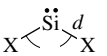
[37] **Literatur.** E. Hengge: „*Inorganic Silicon Halides*“, in V. Gutmann (Hrsg.): „Halogen Chemistry“, Band **2**, Academic Press, London 1967, S. 169–232; M. Schmeisser, P. Voss: „*Darstellung und chemisches Verhalten von Siliciumsubhalogeniden*“ Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1967) 165–205; J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson: „*The Dihalides of Group IV B Elements*“, Fortschr. Chem. Forsch. **26** (1972) 1–35; P. L. Timms: „*Low Temperature Condensation of High Temperature Species as a Synthetic Method*“, Adv. Inorg. Radiochem. **14** (1972) 121–171; D. Naumann: „*Fluor and Fluorverbindungen*“, Steinkopff, Darmstadt 1980, S. 78–83; J. L. Margrave, P. W. Wilson: „*SiF_2, a Carbene Analogue. Its Reactions and Properties*“, Acc. Chem. Res. **4** (1971) 145–152; G. Urry: „*Systematic Synthesis in Polysilane Series*“, Acc. Chem. Res. **3** (1970) 306–312; M. Binnewies, K. Ing: „*The Formation of a Solid from the Reaction $SiCl_4(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2Cl_2(g)$*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1127–1138; C. S. Liv, T.-L. Hwang: „*Inorganic Silylenes. Chemistry of Silylene, Dichlorsilylene and Difluorsilylene*“, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 1–40.

und doppelter Bindung entspricht (ber. für Si—F: 1.81 Å). Die Bindungsverkürzung wird offensichtlich durch den hohen polaren Charakter der SiF-Bindung verursacht (kovalente + elektrovalente Bindung, S. 929). Letzterer Effekt wirkt sich erwartungsgemäß im Falle von $SiCl_4$, $SiBr_4$ und SiI_4 weniger stark aus (ber. für Si—Cl/Si—Br/Si—I: 2.16/2.31/2.40 Å). Länger als die SiF-Bindungen in Siliciumtetrafluorid sind die SiF-Abstände in dessen Fluorid-Addukten, *trigonal-bipyramidalem* SiF_5^- ($d_{SiF(äq)/SiF(ax)}$ ca. 1.59/1.65 Å) sowie *oktaedrischem* SiF_6^{2-} (d_{SiF} ca. 1.69 Å). Die „*Siliciumtrihalogenide*" $\mathbf{Si_2X_6}$ weisen eine gestaffelte Konformation wie Si_2H_6 auf (D_{3d}-Symmetrie; d_{SiSi} ca. 2.32 Å; ber. 2.34 Å; entsprechend sind wohl höhere Siliciumhalogenide Si_nX_{2n+2} mit $n = 3, 4, \ldots$ strukturiert). Zenrales Bauelement der cyclischen „*Siliciumdihalogenide*" $\mathbf{(SiX_2)_4}$ (X = Cl, Br) ist ein *planarer* fast quadratischer Si_4-Ring (D_{4h}-Symmetrie),









F	d = 1.55 Å	d 1.50 Å	= –	d = 1.60 Å	= 100°
Cl	= 2.09 Å	= 2.00 Å	= 112°	= 2.11 Å	= 102°
Br	= 2.18 Å	2.30 Å	= 113°	= 2.29 Å	= 103°
I	= 2.43 Å	2.40 Å	?	= 2.52 Å	= 104°

dessen SiSi-Abstände (3.372 Å) etwas länger sind als im planaren $(SiMe_2)_4$ (2.363 Å), wogegen die Cyclosilane $\mathbf{(SiX_2)_{5,6}}$ *nichtplanare* Si_5- bzw. Si_6-Ringe enthalten. Die polymeren „*Siliciumdi-*" und „*Siliciummonohalogenide*" $\mathbf{(SiX_2)_x}$ und $\mathbf{(SiX)_x}$ leiten sich strukturell von *kettenförmigem* $(SiH_2)_x$, *raumvernetztem* $(SiH)_x$ bzw. *schichtförmigem* $(SiH)_x$ (S. 941) durch Ersatz der Wasserstoff- gegen Halogenatome ab.

Dihalogensilylene. Die monomeren, nur bei hoher Temperatur in der Gasphase oder bei tiefer Temperatur in der Matrix existierenden monomeren „*Siliciumdihalogenide*" $\mathbf{SiX_2}$ liegen im Grundzustand als gewinkelte Singulett-Spezies vor (C_{2v}-Symmetrie). Die SiX-Abstände sind hierbei größer als in entsprechenden Tetrahalogeniden SiX_4, die XSiX-Winkel nehmen in Richtung $SiF_2 \rightarrow SiI_2$ geringfügig zu (vgl. Zusammenstellung). Der Übergang in den angeregten Triplettzustand ($\Delta E_{S\rightarrow T}$ für $SiF_2/SiCl_2/SiBr_2/SiI_2$ = 57.6/53.5/42.7/41.0 kJ/mol) ist mit einer geringfügigen SiX-Abstandsverkürzung sowie einer deutlichen Winkelaufweitung verbunden. (vgl. S. 931).

Nachfolgend werden zunächst **Halogenide** des *vierbinden Siliciums*, nämlich *Siliciumtetrahalogenide* SiX_4 (Silicium(IV)-halogenide), *Disiliciumhexahalogenide* Si_2X_6 (Silicium(III)-halogenide) sowie *höhere Siliciumhalogenide* (Silicium(< III)-halogenide), dann Halogenide des *zweibindigen Siliciums*, nämlich *Dihalogensilylene* SiX_2, besprochen. *Technische Produkte* sind insbesondere *Siliciumtetrachlorid* $SiCl_4$ und die von SiF_4 abgeleiteten *Hexafluorosilicate* SiF_6^{2-}. Bezüglich der monomeren **Halogenidoxide** und **-sulfide** des Siliciums vgl. Anm.[43,44].

Siliciumtetrahalogenide (Tetrahalogensilane) SiX_4

Siliciumtetrafluorid SiF_4. Darstellung. Siliciumtetrafluorid ist durch Synthese aus den Elementen ($Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + 1615$ kJ) sowie – bequemer – durch Einwirkung von Hydrogenfluorid auf Siliciumdioxid gemäß:

$$SiO_2 + 4HF \rightleftarrows SiF_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

bei Gegenwart wasserziehender Mittel (Verschiebung des Gleichgewichtes (1) zugunsten der SiF_4-Bildung) zugänglich. In der Praxis verfährt man zweckmäßig so, dass man auf ein Gemisch von gepulvertem Calciumfluorid (*Flussspat*) CaF_2 und Quarzsand SiO_2 konzentrierte Schwefelsäure einwirken lässt, wobei letztere zunächst Hydrogenfluorid bildet ($CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$) und dann als wasserentziehendes Mittel die obige Umsetzung (1) zwischen SiO_2 und HF begünstigt. Sehr reines SiF_4 kann im Laboratorium aus $BaSiF_6$ durch Erhitzen im Vakuum auf 300–350 °C gewonnen werden ($BaSiF_6 \rightarrow BaF_2 + SiF_4$).

Auch auf Silicate, d.h. die Salze der sich vom Anhydrid SiO_2 ableitenden Kieselsäuren, wirkt Hydrogenfluorid unter Bildung von gasförmigem Siliciumtetrafluorid ein. Hierauf beruht einerseits die ätzende Wirkung der Flusssäure auf Glas (S. 449), andererseits die Entfernung von Silicium aus Si-

licaten durch „*Abrauchen mit Flusssäure*“ zwecks nachfolgender analytischer Bestimmung der in den Silicaten enthaltenen Metalle.

Eigenschaften (vgl. Tab. 97). Siliciumtetrafluorid ist ein *farbloses*, an feuchter Luft infolge Hydrolyse stark rauchendes Gas von stechendem und erstickendem Geruch (bezüglich einiger Kenndaten vgl. Tab. 97, bezüglich der Struktur S. 945). Als stark exotherme Verbindung (Tab. 97) ist Siliciumtetrafluorid sehr beständig und bei Ausschluss von Feuchtigkeit recht reaktionsträge. Dagegen wird es in Umkehrung der Bildungsgleichung (1) von Wasser leicht unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure und Bildung von Flusssäure hydrolytisch zersetzt, wobei sich die Flusssäure mit noch unverändertem Siliciumtetrafluorid zu *Hexafluorokieselsäure* H_2SiF_6 vereinigt ($SiF_4 + 2\,HF \rightarrow H_2SiF_6$):

$$3\,SiF_4 + 2\,H_2O \rightarrow SiO_2(aq) + 2\,H_2SiF_6. \qquad (2)$$

In der *Gasphase* erhält man bei SiF_4-Überschuss gemäß $2\,SiF_4 + H_2O \rightarrow F_3Si{-}O{-}SiF_3 + 2\,HF$ u.a. „*Hexafluordisiloxan* (*farbloses* Gas; Smp. $-47.8\,^\circ C$, Sdp. $-23.3\,^\circ C$; Darstellung zweckmäßig nach: $3\,SiF_4 + SiO_2 \rightarrow 2\,Si_2OF_6$). SiF_4 ist nicht nur hinsichtlich HF, sondern allgemein gegenüber Verbindungen mit freien Elektronenpaaren eine starke Lewis-Säure (Bildung von trigonal-bipyramidalen bzw. oktaedrischen *Donoraddukten* $SiF_4(D)$ bzw. $SiF_4(D)_2$ wie $SiF_4(NH_3)$ bzw. $SiF_4(NH_3)_2$).

Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6. Die – auch *technisch* – auf dem obengenannten Wege (2) durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf Wasser oder als Nebenprodukt des schwefelsauren Aufschlusses von kieselsäurehaltigem Fluorapatit ($Ca_5(PO_4)_3F + 5\,H_2SO_4 \rightarrow 5\,CaSO_4 + 3\,H_3PO_4 + HF$; $SiO_2 + 6\,HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2\,H_2O$) zugängliche Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6 („*Kieselfluorwasserstoffsäure*“) ist in reinem, wasserfreiem Zustande ebensowenig bekannt wie die freie Hexafluoro-aluminiumsäure H_3AlF_6 oder Hexafluoro-phosphorsäure HPF_6, da sie gleich letzteren unter HF-Abspaltung zerfällt. Stellt man sie durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf ihre Salze („*Hexafluorosilicate*“) wasserfrei dar: $BaSiF_6 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2SiF_6$, so erfolgt weitgehender Zerfall unter Bildung von Siliciumtetrafluorid und Fluorwasserstoff ($H_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 + 2\,HF$). In wässriger Lösung ($H_2SiF_6 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_3O^+ + SiF_6^{2-}$) treten dagegen keine merklichen Mengen freier Flusssäure auf, sodass die Lösung Glas nicht ätzt. Kühlt man konzentriertere Lösungen ab, so scheidet sich unter anderem ein Dihydrat der Fluorokieselsäure – als Oxoniumsalz $(H_3O)_2SiF_6$ – in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt $19\,^\circ C$ ab.

Beim Eindampfen wässriger Fluorokieselsäurelösungen entweicht sowohl Siliciumtetrafluorid als auch Fluorwasserstoff. Ist die Lösung 13.3 %ig, so enthält der Dampf gerade 2 HF auf 1 SiF_4, sodass die Fluorokieselsäure scheinbar unzersetzt destilliert. Bei größeren Konzentrationen geht mehr SiF_4, bei kleineren mehr HF in den Dampf über. Dampft man daher eine konzentrierte Fluorkieselsäurelösung ein, so reichert sich die zurückbleibende Lösung an HF an und vermag daher Glas zu ätzen und Siliciumdioxid aufzulösen. Aus einer verdünnten Fluorokieselsäurelösung scheidet sich beim Eindampfen umgekehrt Siliciumdioxid aus, da sich hier das Siliciumtetrafluorid anreichert, welches von Wasser hydrolysiert wird.

Die Fluorokieselsäure ist eine starke Säure, welche mit Hydroxiden oder Carbonaten unter Bildung von Fluorosilicaten $M^I_2[SiF_6]$ reagiert (*technisch* werden u.a. das Na-, K-, Mg-, Zn- und Cu-**Salz** gewonnen). Die Fluorosilicate (bzgl. der Struktur vgl. S. 945) – die auch durch direkte Vereinigung der Komponenten zugänglich sind ($SiF_4 + 2\,MF \rightarrow M_2[SiF_6]$) – sind meist wasserlöslich. Schwerlöslich sind die Fluorosilicate der Alkalimetalle (außer Lithium) und das Barium-fluorosilicat. Die Fluorokieselsäure und ihre Salze sind giftig und werden als bakterien- und insektentötende Mittel *angewandt*, z.B. $MgSiF_6$ zum Holzschutz.

Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$. Die Darstellung von $SiCl_4$ neben $HSiCl_3$ (S. 938) erfolgt in der *Technik* aus *Silicium* und gasförmigem *Chlorwasserstoff* oberhalb $300\,^\circ C$ (höhere Temperaturen begünstigen die $SiCl_4$-Bildung):

$$Si + 4\,HCl \rightarrow SiCl_4 + 2\,H_2; \qquad Si + 3\,HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2.$$

Zum Teil wird $SiCl_4$ auch durch Erhitzen von Silicium oder Ferrosilicium im Chlorstrom gewonnen (Nebenprodukte: höhere Siliciumchloride, s. unten); auch entsteht es aus SiO_2, Kohlenstoff und Chlor bzw. SiC und Chlor bei 1400 °C.

Eigenschaften (vgl. Tab. 97). $SiCl_4$ stellt eine *farblose*, bewegliche, an feuchter Luft infolge *Hydrolyse*

$$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$$

rauchende Flüssigkeit ($\varrho = 1.49$ g/cm^3) von stechendem Geruch dar (bzgl. einiger Kenndaten vgl. Tab. 97, bzgl. der Struktur S. 945). Durch vorsichtige Hydrolyse mit feuchtem Ether entstehen – wohl auf dem Wege über $HOSiCl_3$ als erstem, in der Gasphase auch direkt nachweisbarem Produkt – kettenförmige *Perchlorsiloxane* Cl—$(SiCl_2O)_n$—$SiCl_3$ ($n = 1$–6)[38]. Ähnlich wie durch OH^- oder O^{2-} lässt sich das Chlorid in $SiCl_4$ durch andere Nucleophile substituieren. So führt die *Alkoholyse* zu *Kieselsäureestern* $Si(OR)_4$ und die *Ammonolyse* in Ether bei −60 °C zu *Chlorsilazanen* wie z. B. Cl_3Si—NH—$SiCl_3$ oder $(SiCl_2NH)_3$ bzw. in $SiCl_4$ bei −50 °C zu *Tetraaminosilan* $Si(NH_2)_4$ und in NH_3 (fl.) bei −85 °C zu *Diaminoiminosilan* $Si(NH)(NH_2)_2$ (vgl. S. 983). Bei Einwirkung von SiX_4 (X = F, Br, I) auf $SiCl_4$ erfolgt ein *Halogenidaustausch* bis zu einem bestimmten Gleichgewicht, bei Einwirkung von NaN_3 Bildung von $Si(N_3)_4$.

Das Halogenid in Tetrachlorsilan $SiCl_4$ und anderen Halogensilanen $\geqslant$Si—X wird zum Unterschied von Halogenid in Tetrachlormethan CCl_4 und anderen Halogenalkanen $\geqslant$C—X sehr leicht im Zuge einer assoziativ-aktivierten **nucleophilen Substitution am Silicium** (S. 398) ersetzt, obwohl CX-Bindungen weniger fest als SiX-Bindungen sind (vgl. Tab. 21, S. 143):

$$Nu:^- + \geqslant Si—X \rightleftarrows \{Nu—\underset{|}{\overset{|}{Si}}—X\}^- \rightarrow Nu—Si\leqslant + X^-$$

(Nu^- z. B. OH^-, NH_3, X^-). Die Formulierung von Zwischenstufen wie $NuSiCl_4^-$ wird durch die Isolierbarkeit von $SiCl_4$-*Donoraddukten* wie $SiCl_4(D)$ (trigonal-bipyramidal), $SiCl_4(D)_2$ (oktaedrisch) und $SiCl_2(D)_4^{2+}2Cl^-$ (oktaedrisch) gestützt (entsprechende Addukte sind für CCl_4 unbekannt). Die *Lewis-Acidität* der Halogensilane R_nSiX_{4-n} hängt hinsichtlich einer bestimmten Lewis-Base („*Donor*“) sowohl vom Halogen X ab (sinkende Acidität in Richtung $SiF_4 > SiCl_4 > SiBr_4 > SiI_4$; letztere Tetrahalogenide SiX_4 bilden anders als SiF_4 mit MX keine beständigen *Halogenokomplexe* SiX_6^{2-}) als auch von den Resten R. *Organylgruppen* (einschließlich *Wasserstoff*) vermindern die Additionstendenz (sinkende Acidität in Richtung $SiX_4 > RSiX_3 > R_2SiX_2 > R_3SiX > R_4Si$), *Silylgruppen* erhöhen sie. Aus letzterem Grunde bildet etwa $Me_3SiSiCl_3$ mit α,α′-Bipyridyl einen Komplex, $MeSiCl_3$ nicht; auch lagert sich etwa α,α′-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin (S. 1321) nicht an das endständige Silicium von Cl_3Si—$SiCl_2$—$SiCl_3$ (ein Silylsubstituent), sondern an das mittelständige Silicium (zwei Silylsubstituenten), wobei letzteres in den Komplexen Si_3Cl_8(dipy) und Si_3Cl_8(phen) oktaedrisch koordiniert ist (axial gebundene $SiCl_3$-Gruppen). Ursache für den Silylgruppeneffekt ist möglicherweise die hohe Dehnbarkeit der SiSi-Bindungen (vgl. tBu_3Si—SitBu_3, S. 994), wodurch lange axiale SiSi-Bindungen gebildet werden können.

Verwendung. Siliciumtetrachlorid (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) wird neben $HSiCl_3$ zur Herstellung von *Halbleitersilicium* sowie zum *Silicieren* metallischer Gegenstände benutzt. Auch ist es Ausgangsprodukt für die Synthese von hochdispersem *Kieselgel*, von *Kieselsäureestern* (besonders wichtig ist das bei −77 °C schmelzende und bei 168.5 °C siedende „*Tetraethoxysilan*“ $Si(OEt)_4$ als Bindemittel für keramische Massen, zur Modifizierung von Siliconen, zur Oberflächenbehandlung von Glas) und von *organofunktionellen Siliciumverbindungen*.

Siliciumtetrabromid $SiBr_4$ und **Siliciumtetraiodid SiI_4** (vgl. Tab. 97 und S. 945), bilden sich bei der Einwirkung von *Brom* oder *Bromwasserstoff* bzw. *Iod* oder *Iodwasserstoff* auf erhitztes Silicium (Ferrosilicium) neben höheren Siliciumhalogeniden (s. unten).

---

[38] Sauerstoff reagiert mit $SiCl_4$ bei knapp 1000 °C zu *monomerem* **Siliciumoxiddichlorid** O=$SiCl_2$ („*Silicophosgen*“; isoelektronisch mit $NPCl_2$): $2SiCl_4 + O_2 \rightarrow 2SiOCl_2 + 2Cl_2$, das unter den Reaktionsbedingungen in lineare, cyclische und käfigartige Perchlorsiloxane wie $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ und $(SiOCl_2)_m$ ($m = 3, 4, 5 \ldots$; isoelektronisch mit Perchlorcyclophosphazenen) übergeht. Setzt man $SiCl_4/N_2$-Gemische der Glimmentladung aus, so bilden sich – möglicherweise über **Siliciumimiddichlorid** $Cl_3SiN{=}SiCl_2$ – *Perchlorsilazane* wie $N(SiCl_3)_3$ oder $[Cl_2Si—N(SiCl_3)]_2$; in einem durch Mikrowellen erzeugten Gasplasma erhält man zusätzlich $N_2(SiCl_3)_4$.

Disiliciumhexahalogenide (Hexahalogendisilane) Si_2X_6

Disiliciumhexachlorid Si_2Cl_6, eine *farblose*, hydrolyseempfindliche und luftbeständige Flüssigkeit (vgl. Tab. 97 und S. 945) entsteht bei der Umsetzung von Ferrosilicium mit Chlor bei erhöhter Temperatur neben anderen Siliciumchloriden (s. unten). Durch vorsichtige *Hydrolyse* mit feuchtem Ether lässt sie sich in Siloxane des Typus $Cl_3Si—SiCl_2—O—(SiCl_2—SiCl_2—O)_n—SiCl_2—SiCl_3$ ($n = 0, 1, 2$) umwandeln. Katalytische Mengen Trimethylamin NMe_3 führen zu ihrer *Disproportionierung*

$$4\,Si_2Cl_6 \rightarrow Si_5Cl_{12} + 3\,SiCl_4 \quad \text{bzw.} \quad 5\,Si_2Cl_6 \rightarrow Si_6Cl_{14} + 4\,SiCl_4$$

wohl auf dem Wege $Si_2Cl_6 + NMe_3 \rightarrow SiCl_2(NMe_3) + SiCl_4$; $Si_2Cl_6 + 3(4)SiCl_2(NMe_3) \rightarrow Si_5Cl_{12}$ (Si_6Cl_{14}) $+ 3(4)NMe_3$. Si_2Cl_6 findet als *Reduktionsmittel* für Phosphanoxide R_3PO (R = organischer Rest) Verwendung:

$$R_3PO + Cl_3Si—SiCl_3 \rightarrow R_3P + Cl_3Si—O—SiCl_3.$$

Die unter milden Bedingungen (25 °C, $HCCl_3$) erfolgende Reaktion verläuft auf dem Wege $R_3P{=}O + Cl_3Si—SiCl_3 \rightarrow R_3P—O—SiCl_3^+ + SiCl_3^- \rightarrow Cl_3Si—PR_3^+ + O—SiCl_3^- \rightarrow Cl_3Si—O—SiCl_3 + PR_3$ (assoziative nucleophile Substitutionsreaktionen am Silicium sowie Phosphor als Substitutionszentren). In analoger Weise lässt sich schwefel- oder stickstoffgebundener Sauerstoff mit Si_2Cl_6 entfernen.

Disiliciumhexafluorid Si_2F_6 (vgl. Tab. 97 und S. 945) ist u. a. durch *Fluorierung* von Si_2Cl_6 oder Si_2Br_6 mit F_2 bzw. durch *Fluoridierung* von Si_2Cl_6 mit ZnF_2 als *farbloses* Gas darstellbar. Das Fluorid geht *hydrolytisch* auf dem Wege über $(HO)_3Si—Si(OH)_3$ in Kieselsäure und Hexafluorokieselsäure über:

$$Si_2F_6 + 6\,H_2O \rightarrow Si_2(OH)_6 + 6\,HF \rightarrow H_2 + H_2SiF_6 + Si(OH)_4 + 2\,H_2O.$$

Disiliciumhexabromid Si_2Br_6 (vgl. Tab. 97 und S. 945) bildet sich bei erhöhter Temperatur durch Einwirkung von *Bromwasserstoff* auf Silicium oder *Brom* auf *Calciumdisilicid* als *farbloser* Feststoff, **Disiliciumhexaiodid Si_2I_6** (vgl. Tab. 97 und S. 945) bei erhöhter Temperatur durch Einwirkung von *Silber* auf *Siliciumtetraiodid* oder *Iod* auf *Silicium* als *blassgelber*, bei 250 °C in SiI_4 und $(SiI)_x$ zerfallender Festkörper (Si_2I_6 ist das instabilste der Siliciumhexahalogenide).

Höhere Siliciumhalogenide Si_nX_{2n+m}

Beim *Abschrecken* von gasförmigem, aus Si und SiF_4 bei 1250 °C im Vakuum zugänglichen *Difluorsilylen* (s. unten) auf −196 °C polymerisiert SiF_2 zu *farblosem*, wachsartigem **Polydifluorsilylen $(SiF_2)_x$** („*Perfluorpolysilan*“; vgl. S. 949). Letztere, auch durch Entbromierung von $SiBr_2F_2$ mit Mg in Et_2O gewinnbare Verbindung thermolysiert oberhalb von 200 °C und entzündet sich an der Luft. Sie ist mithin chemisch weit instabiler als die homologe Kohlenstoffverbindung $(CF_2)_x$ („*Teflon*“). Hierbei führt die Zersetzung von $(SiF_2)_x$ bei 200–350 °C im Vakuum zu *farblosen* **Perfluoroligosilanen Si_nF_{2n+2}** (nachgewiesen bis $n = 14$; z. B. Si_2F_6, Si_3F_8, Si_4F_{10}; vgl. Tab. 97) sowie *farblosem*, oberhalb 400 °C explosionsartig zerfallendem auch durch Entbromierung von $SiBr_3F$ mit Mg in Et_2O gewinnbarem *raumvernetzten* **Perfluorpolysililin $(SiF)_x$** (vgl. S. 941).

$$x\,SiF_2 \xrightarrow[1250 \rightarrow -196\,^\circ C]{\text{Abschrecken}} (SiF_2)_x;\ (n+2)(SiF_2)_x \xrightarrow[\text{Vakuum}]{200-350\,^\circ C} x\,Si_nF_{2n+2} + 2(SiF)_x.$$

Ein *gelbes*, luftempfindliches, *schichtförmiges* $(SiF)_x$ (S. 941) bildet sich durch *Fluoridierung* von schichtförmigem $(SiCl)_x$ bzw. $(SiBr)_x$ (s. u.) mit SbF_3.

Beim *raschen Abkühlen* von gasförmigen, bei hohen Temperaturen aus Si und SiX_4 (X = Cl, Br, I) erhältlichen *Dihalogensilylenen* SiX_2 (s. u.) erhält man **Polydihalogensilylene $(SiX_2)_x$** („*Perhalogenpolysilane*“; vgl. Tab. 97 sowie S. 949; in $(SiCl_2)_x$-Kristallen, die sich beim Sublimieren von Si_4Cl_8 (s. u.) bilden, liegen $\cdots SiCl_2—SiCl_2—SiCl_2—SiCl_2\cdots$ Zick-Zack-Ketten mit planarem Si_x-Gerüst vor: $d_{SiSi} = 2.414$ Å, ∢ SiSiSi/ClSiCl = 114.6/111.0°). Beim Erhitzen von $(SiX_2)_x$ entstehen wasser- und luftempfindliche, *raumvernetzte* **Polyhalogensilyline $(SiX)_x$**: $3(SiX_2)_x \rightarrow x\,SiX_4 + 2(SiX)_x$ (vgl. Tab. 97 sowie S. 949; $(SiCl)_x$ und $(SiBr)_x$ sind auch durch Entbromierung von $SiBr_3Cl$ und $SiBr_4$ mit Mg in Et_2O erhältlich). *Schichtförmige Halogenide* $(SiX)_x$ (X = Cl, Br) entstehen bei der Einwirkung von *Iodchlorid* bzw. *Brom* auf eine Suspension von $CaSi_2$ in CCl_4, z. B.: $CaSi_2 + 4ICl \rightarrow {}^2/_x(SiCl)_x + CaCl_2 + 2I_2$. Schreckt man SiX_2-Gas (X = Cl, Br) in *Anwesenheit von SiX_4* ab, so bilden sich unverzweigte und verzweigte **Perhalogenoligosilane Si_nX_{2n+2}** (isoliert bis $n = 6$ (X = Cl) bzw. $n = 4$ (X = Br); vgl. Tab. 97). Die Chlorsilane Si_nCl_{2n+2} entstehen ungezielt auch durch *Chlorierung* von $CaSi_2$ bzw. bei der *elektrischen Durchladung* von $SiCl_4$ in Gegenwart von Silicium (Elektroden) und gezielt durch *Photolyse* von $Hg(Si_nCl_{2n+1})_2$ (z. B.: $Hg(Si_2Cl_5)_2 \rightarrow Hg + Si_4Cl_{10}$) bzw. durch *basenkatalysierte Disproportionierung* von Si_2Cl_6 ($\rightarrow Si_5Cl_{12} \triangleq Si(SiCl_3)_4$ und

$Si_4Cl_{14} \triangleq Si(SiCl_3)_3(Si_2Cl_5)$). Schließlich führt der AlX_3-katalysierte Ph/X-Austausch (X = Cl, Br, I) in *Perphenylcycosilanen* Si_nPh_{2n} (S. 994) durch HX gemäß: $Si_nPh_{2n} + 2n\,HX \rightarrow Si_nX_{2n} + 2n\,PhH$ zu **Perhalogen-*cyclo*-oligosilanen Si_nX_{2n}** (isoliert für $n = 4, 5, 6$; vgl. Tab. 97 auf S. 944).

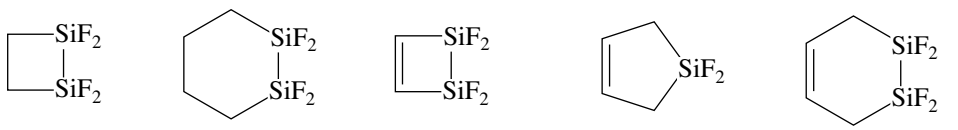
Dihalogensilylene (Siliciumdihalogenide) SiX_2

Gasförmiges **Difluorsilylen SiF_2** ($\dot{\Delta}H_f = -587$ kJ/mol; zum Vergleich CF_2; -182 kJ/mol) wird sowohl durch thermische *Komproportionierung* aus SiF_4 und elementarem Silicium bei 1100–1400 °C im Vakuum (0.1–0.2 mbar) als auch durch thermische *Disproportionierung* von Si_2F_6 bei 700 °C gewonnen:

$$SiF_4 + Si \rightleftarrows 2\,SiF_2; \qquad Si_2F_6 \rightleftarrows SiF_2 + SiF_4.$$

In entsprechender Weise bilden sich **Dichlor-**, **Dibrom-** und **Diiodsilylen $SiCl_2$**, **$SiBr_2$** und **SiI_2** (vgl. S. 945). SiF_2 ist in verdünnt-gasförmigem Zustand bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbar ($\tau_{1/2}$ für CF_2/SiF_2 unter vergleichbaren Bedingungen ca. 1 s/0.001 s; bezüglich der relativen Stabilität von Dihalogeniden der Elemente der IV. Hauptgruppe vgl. S. 931).

Das sehr reaktive, beim Abschrecken in polymeres SiF_2 übergehende monomere SiF_2 reagiert mit zahlreichen anorganischen oder organischen Verbindungen unter *Einschiebung* („*Insertion*“) in σ-Bindungen oder Addition an π-Bindungen. So vereinigt es sich unter Insertion etwa mit Bortrifluorid BF_3 zu Fluoriden des Typus $F_2B—(SiF_2)_n—F$ ($n = 2–5$), mit Siliciumtetrafluorid SiF_4 zu Fluoriden $F_3Si—(SiF_2)_n—F$ ($n = 1–13$), mit Halogenen X_2 oder Halogenwasserstoffen HX zu gemischten Halogensilanen $X—SiF_2—X$ oder $H—SiF_2—X$, mit Wasser H_2O zum Siloxan $H—SiF_2—O—SiF_2—H$ und mit Phosphan PH_3 oder German GeH_4 zu den gemischten Hydriden $H_2P—SiF_2—H$ und $H_3Ge—(SiF_2)_n—H$ ($n = 1, 2$). Unter Addition an die π-Bindung reagiert es z. B. mit Ethylen $H_2C=CH_2$ (Bildung von (g) und (h)), Acetylen $HC\equiv CH$ (u. a. Bildung von (i)) Butadien $H_2C=CH—CH=CH_2$ (Bildung von (k) und (l)):



(g) **$Si_2F_4(C_2H_4)$** (h) **$Si_2F_4(C_4H_8)$** (i) **$Si_2F_4(C_2H_2)$** (k) **$SiF_2(C_4H_6)$** (l) **$Si_2F_4(C_4H_6)$**

Das beim Überleiten von $SiCl_4$ unter vermindertem Druck über 1250 °C heißes Silicium bis zu einem Gleichgewicht

$$SiCl_4 + Si \rightleftarrows 2\,SiCl_2 \tag{3}$$

gebildete gasförmige $SiCl_2$ zerfällt seinerseits bei *langsamer Abkühlung* wieder in $SiCl_4$ und (kristallines) Si. Man kann diesen Vorgang zur Reinigung von Silicium durch „*Transportreaktion*“ verwenden (Näheres: S. 1409). Bei *rascher Abkühlung* („*Abschrecken*“) des mit Silicium und Siliciumtetrachlorid im Gleichgewicht befindlichen Siliciumdichlorid reagiert letzteres teils mit sich selbst unter *Polymerisation* ($x SiCl_2 \rightarrow (SiCl_2)_x$), teils mit $SiCl_4$ unter *Insertion* in SiCl-Bindungen ($SiCl_4 + (n-1)SiCl_2 \rightarrow Si_nCl_{2n+2}$). In analoger Weise wie im Falle von SiF_2 entstehen beim *Abschrecken* von $SiCl_2$-Gas in Gegenwart von BCl_3, CCl_4, $SiCl_4$ oder PCl_3 durch Insertion in die Element-Chlor-Bindung Chloride, z. B. $Cl_2B—SiCl_2—Cl$, $Cl_3C—SiCl_2—Cl$, $Cl_3Si—SiCl_2—Cl$, $Cl_2P—SiCl_2—Cl$ (vgl. SiF_2, oben).

2.4 Chalkogenverbindungen des Siliciums[26, 39]

Silicium bildet **Chalkogenide** der Zusammensetzung **SiY_2** (Y = O, S, Se, Te) und **SiY** (nur bei hohen Temperaturen stabil. Man kennt darüber hinaus *gelbe* bis *braune* Oxide **SiO_n** ($n < 1$ und 1–2).

[39] **Literatur.** Ullmann (5. Aufl.): „*Silica*“, **A 23** (1993) 583–660; G. Lehmann, H. U. Baumbauer; „*Quarzkristalle und ihre Farben*“, Angew. Chem. **85** (1973) 281–289; Int. Ed. **12** (1973) 283; A. Haas: „*Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen*“, Angew. Chem. **77** (1965) 1066–1075; Int. Ed. **4** (1965) 1014.

Siliciumdioxid SiO_2[26, 39, 40, 41]

Vorkommen. Das Siliciumdioxid ist in der Natur weit verbreitet und findet sich hier sowohl in kristallisierter wie amorpher Form. **Kristallisiert** kommt es in acht verschiedenen, bei Raumtemperatur stabilen bzw. metastabilen Modifikationen vor: als „*Quarz*“[40a] ($\varrho = 2.648$ g/cm^3), „*Cristobalit*“[40b] ($\varrho = 2.334$ g/cm^3), „*Tridymit*“[40c] ($\varrho = 2.265$ g/cm^3), „*Coesit*“[40d] ($\varrho = 2.911$ g/cm^3), „*Stishovit*“[40e] ($\varrho = 4.387$ g/cm^3) „*Keatit*“[40f] ($\varrho = 3.010$ g/cm^3), „*Melanophlogit*“[40g] und „*faseriges* SiO_2“[40h] ($\varrho = 1.97$ g/cm^3). (Vgl. hierzu die *künstlich erzeugten* SiO_2-Formen „*Silicalit*“, „*Clathrasil*“ und „*Dodecasil*“.) **Amorph** liegt SiO_2 *wasserfrei* als „*Kieselglas*“ (natürlich als „*Lechatelierit*“ an Orten des Blitzeinschlags in reine Quarzsande; $\varrho = 2.19$ g/cm^3) und *wasserhaltig* als „*Opal*“ sowie in „*Sinter*“- und „*Tufferden*“ (z. B. „*Kieselgur*“[40i], „*Kieselsinter*“, „*Kieseltuff*“) vor. Auch das im Gewebe vieler Pflanzen zur Verstärkung bestimmter Bauteile (z. B. Bambusstangen, Grashalme, Dornen, Stacheln, Palmenblätter) eingelagerte und in niederen Organismen (Kieselalgen[40i], Schwämmen, Napfschnecken usw.) in Form von Skeletten abgelagerte SiO_2 ist amorpher Natur.

Die häufigste Erscheinungsform von SiO_2 ist der **Quarz**. Natürliche *transparente* Abarten des *kristallinen* Quarzes sind z. B. „*Bergkristall*“ (*wasserklar*), „*Rauchquarz*“ (*braun*), „*Amethyst*“[40k] (*violett*), „*Citrin*“ (*gelb*; nach Glühen *braunrot*), „*Rosenquarz*“ (*rosa*). Sie dienen u. a. als Schmucksteine. Als nicht transparente Abarten seien genannt: „*Milchquarz*“, „*Saphirquarz*“, „*Morion*“, „*Katzenauge*“, „*Tigerauge*“, „*Falkenauge*“, „*Eisenkiesel*“, „*Gangquarz*“. Weiterhin findet sich kristalliner Quarz als Gemengebestandteil zahlreicher Gesteine (z. B. *Granit*, *Gneis*, *Sandstein*, *Quarzsand*). Feinkristallin (kryptokristallin) kommt SiO_2 als „*Chalcedon*“ und dessen Abarten vor, z. B. in Form der grauen, trüben Minerale „*Hornstein*“, „*Feuerstein*“, „*Silexstein*“, der farbigen, ebenfalls als Schmucksteine dienenden Minerale „*Carneol*“ (*gelb* bis *tiefrot*), „*Chrysopras*“ (*lauchgrün*), „*Jaspis*“ (*braun* bis *rotbraun*), „*Heliotrop*“ (*rot* gefleckter Jaspis), der geschichteten Minerale „*Achat*“, „*Onyx*“ sowie der Gesteine „*Kieselschiefer*“, „*Lydit*“.

Gewinnung. Künstlich lassen sich Quarzkristalle mittels des „*Hydrothermalverfahrens*“ durch Umkristallisation von SiO_2 aus überhitztem Wasser züchten (nach dem Hydrothermalverfahren lassen sich auch kleine Kristalle von Smaragd, Apatit, Glimmer und Rubin erzeugen). Hierzu erwärmt man einen mit Wasser gefüllten Druckautoklaven, der im unteren Teil feinteiligen Naturquarz (3–5 mm Durchmesser), im oberen Teil – an geeigneten Vorrichtungen aufgehängte – Quarz-Impfkristalle enthält, in der Weise, dass die Temperatur des überhitzten, unter hohem Druck (800 bar) stehenden Wassers unten ca. 400 °C und oben ca. 380 °C beträgt (unter den Druck-/Temperaturverhältnissen ist Wasser bereits im *überkritischen* Bereich (vgl. S. 528) und liegt demgemäß als Dampf vor). Hierdurch gelangt die im unteren Teil des Autoklaven gebildete gesättigte wässerige SiO_2-Dampflösung durch Konvektion in den oberen kälteren Autoklaventeil, wo sich SiO_2 in Form von Quarz an den Impfkristallen

---

[40] **Geschichtliches. a)** Der Name **Quarz** leitet sich ab vom westslawischen „*kwardy*“ (polnisch „*twardy*“) = hart. Er tritt in der Natur in zwei enantiomorphen Kristallformen auf, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und von denen die eine die Ebene des polarisierten Lichts nach links („*Linksquarz*“), die andere nach rechts dreht („*Rechtsquarz*“). **b)** Der **Cristobalit** (1884 entdeckt durch von Rath) ist nach seinem ersten Fundort, dem Berg San Cristobal in Südmexiko, benannt. **c)** Der Name **Tridymit** leitet sich von tridimoi (griech.) = Drillinge ab, da bei Tridymit (1861 entdeckt durch von Rath) häufig 3 Kristalle verwachsen sind. **d)** L. Coes, der Entdecker der nach ihm benannten SiO_2-Modifikation, erhielt 1953 den – in Flusssäure viel langsamer als Quarz löslichen – **Coesit** bei 250 °C und 35000 bar. Später (1960) wurde der Coesit auch in der Natur (Meteorkrater) aufgefunden. Beim Erhitzen auf 1200 °C bei Atmosphärendruck geht er in die normale SiO_2-Form über. **e)** S. M. Stishov, der Entdecker der nach ihm benannten SiO_2-Modifikation, gewann 1961 den wie GeO_2, SnO_2 und PbO_2 im Rutil-Typ (TiO_2) kristallisierenden **Stishovit** bei 1300 °C und 120000 bar. Später wurde der – gegen Flusssäure beständige, in Wasser leichter als Quarz lösliche – Stishovit auch in der Natur (Meteorkrater) aufgefunden. Bei 400 °C und Normaldruck geht der Stishovit in die normale SiO_2-Form über. **f)** P. P. Keat, der Entdecker der nach ihm benannten SiO_2-Modifikation, stellte den **Keatit** 1954 aus Kieselgel (s. dort) und Wasser bei 380–585 °C und über 40000 bar dar. **g) Melanophlogit**-Kristalle sind bisher nur in sizilianischen Schwefellagerstätten beobachtet worden. Sie enthalten – eingelagert in den Hohlräumen der Kristallstruktur – stets Kohlenwasserstoffe. Ab 900 °C und Normaldruck geht Melanophlogit in Cristobalit über. **h)** Das in der Natur nicht auftretende **faserige Siliciumdioxid** bildet sich durch vorsichtige Oxidation von Siliciummonoxid SiO (S. 953) und zersetzt sich an feuchter Luft rasch zu Kieselgel. **i) Kieselgur** entstammt dem Kieselgehalt vorzeitlicher Infusorien (Aufgusstierchen) und Diatomeen (Kieselalgen). **k)** Der Name **Amethyst** rührt daher, dass er den Griechen als Talisman diente, a (α) = Vereinigung, methy (griech.) = Wein.

[41] **Physiologisches.** Langfristiges Einatmen von kristallinen SiO_2-Stäuben führt beim Menschen nach 20 und mehr Jahren (bisweilen – bei Vorliegen sehr hoher SiO_2-Konzentrationen – aber auch in sehr viel kürzerer Zeit) zur „*Silicose*“, einer Staublungenerkrankung („*Pneumokoniose*“) mit meist tödlichem Ausgang. Bösartigerweise schreitet die bisher nicht wirksam behandelbare Erkrankung auch nach Ausschaltung der Exposition fort. Auch amorphe SiO_2-Stäube führen zur Silicose, die aber nach Ausschaltung der Exposition wieder abklingt (vgl. Anm.[46], S. 955).

aus der wässerigen Dampflösung abscheidet, die ja nunmehr – entsprechend ihrer niedrigeren Temperatur – übersättigt ist (die Löslichkeit von SiO_2 in Wasser nimmt mit dessen Temperatur stark zu. Sie ist jedoch selbst bei 400 °C noch nicht übermäßig groß). Beträgt die Wachstumszeit 1–2 Monate, so werden Kristalle von 0.5–1 kg Gewicht erhalten. Die Weltjahresproduktion des auf diese Weise gezüchteten Quarzes erreichte 1980 etwa 300000 kg.

Auch Cristobalit wird synthetisch hergestellt. Hierzu erhitzt man Quarzsand in Drehrohröfen in Anwesenheit von Alkaliverbindungen als Katalysatoren („*Mineralisatoren*“) auf ca. 1500 °C. Die gewonnenen Cristobalitgemische enthalten 85–90% Cristobalit neben 15–10% Quarzglas. Die technische Umwandlung von Quarz bzw. Cristobalit in reinen Tridymit bereitet demgegenüber noch Schwierigkeiten. Bezüglich der künstlichen Gewinnung von *Coesit*, *Stishovit*, *Keatit* und *faserigem Siliciumdioxid* vgl. die Anmerkungen[40e,f,g,h].

Physikalische Eigenschaften. Die bei Atmosphärendruck und bei Raum- bzw. höherer Temperatur thermodynamisch stabilen SiO_2-**Normaldruck-Modifikationen** sind α-*Quarz* („*Tiefquarz*“), β-*Quarz* („*Hochquarz*“), β-*Tridymit* („*Hoch-Tridymit*“) und β-*Cristobalit* („*Hoch-Cristobalit*“). Die Umwandlungspunkte liegen, wie Fig. 206 zeigt, bei folgenden Temperaturen:

$$\underset{\text{(trigonal)}}{\alpha\text{-Quarz}} \overset{573\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Quarz}} \overset{870\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Tridymit}} \overset{1470\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \underset{\text{(kubisch)}}{\beta\text{-Cristobalit}} \overset{1705\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \text{Schmelze} \overset{2477\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \text{Dampf}$$

Bei 1705 °C geht β-Cristobalit (bei 1550 °C β-Quarz) in *flüssiges Siliciumdioxid* über (Fig. 206), das sich in der Gegend um 2800 °C unter Sauerstoffabspaltung in *gasförmiges Siliciummonoxid* (s. u.) verwandelt: $SiO_2 \rightleftarrows SiO + \frac{1}{2}O_2$. Als bei Raumtemperatur metastabile SiO_2-Formen kommen noch vor: α-*Tridymit* („*Tief-Tridymit*“) und α-*Cristobalit* („*Tief-Cristobalit*“) sowie die unterkühlte Schmelze („*Quarzglas*“). Die im metastabilen Gebiet liegenden Umwandlungspunkte haben dabei (vgl. Fig. 206) folgende Werte:

$$\underset{\text{(rhombisch)}}{\alpha\text{-Tridymit}} \overset{117\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Tridymit}};\quad \underset{\text{(tetragonal)}}{\alpha\text{-Cristobalit}} \overset{270\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \underset{\text{(kubisch)}}{\beta\text{-Cristobalit}};\quad \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Quarz}} \overset{1550\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows} \text{Schmelze.}$$

Zum Unterschied von den ohne Umordnung von Bindungen (s. unten) und daher rasch erfolgenden gegenseitigen Umwandlungen der α- und β-Form eines gegebenen SiO_2-Strukturtyps verlaufen die mit einem Aufbrechen und Neubilden von Bindungen verknüpften Umwandlungen von β-Quarz in β-Tridymit und von β-Tridymit in β-Cristobalit – sofern nicht umwandlungs-beschleunigende Stoffe („*Mine-*

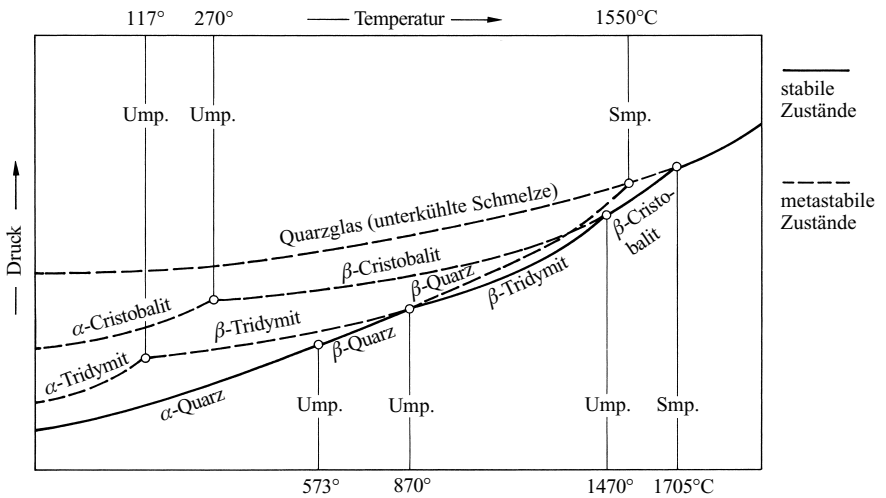


Fig. 206 Zustandsdiagramm des Siliciumdioxids (Ump. = Umwandlungspunkt, Smp. = Schmelzpunkt).

ralisatoren“) anwesend sind – sehr langsam (hohe Aktivierungsenergien). Daher kommt es, dass die durch Unterkühlung der Schmelze bzw. von β-Cristobalit oder β-Tridymit erhältlichen Formen des Quarzglases bzw. α-Cristobalits oder α-Tridymits bei Zimmertemperatur „beständig“ (metastabil) sind, obwohl bei Raumtemperatur der α-Quarz die einzige wirklich stabile Form ist. Am „instabilsten“ ist bei Zimmertemperatur das Quarzglas, da es – vgl. Fig. 206 – im Vergleich zu den anderen den größten Dampfdruck aufweist. Erhöht man durch andauerndes Glühen die Geschwindigkeit der Umwandlung dieses glasig-amorphen Kieselglases in den kristallinen Zustand, so „*entglast*“ (= kristallisiert) es denn auch, und zwar geht es in die nächst stabilere Form, den β-Cristobalit, über.

Neben den erwähnten Modifikationen existieren noch einige – bei Raumtemperatur *metastabile* – **Hochdruck-Modifikationen** (in Fig. 206 nicht berücksichtigt), nämlich bei erhöhten Drücken (bis 40000 bar) *Coesit*[40d], bei hohen Drücken (40000 bis 120000 bar) *Keatit*[40f] und bei sehr hohen Drücken (> 120000 bar) *Stishovit*[40e].

Bezüglich der *Dichten* der Normal- und Hochdruckformen vgl. Vorkommen. Die *Löslichkeiten* in Wasser betragen bei Raumtemperatur:

Quarz	Cristobalit	Tridymit	Coesit	Stishovit	Quarzglas
2.9	6.0	4.5	> 2.9	11	39 mg/l H_2O

Strukturen. Die Si-Atome des kubischen **β-Cristobalits** (Hoch-Cristobalit) nehmen dieselben Lagen ein wie die C-Atome im Diamanten (Fig. 193a, S. 869). Zwischen je zwei Si-Atomen ist dabei auf nur wenig gewinkelter Verbindungslinie je ein O-Atom eingelagert (vgl. Fig. 207a). Alle Si-Atome sind somit von 4O-Atomen, alle O-Atome von 2Si-Atomen umgeben, was zu der Formel SiO_2 führt. Die vier um jedes Si-Atom angeordneten O-Atome bilden die Ecken eines Tetraeders, in dessen Mittelpunkt sich das Silicium befindet. Jeder SiO_4-Tetraeder ist dabei mit vier anderen SiO_4-Tetraedern über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Im Falle des β-Cristobalits ergibt sich dann der in Fig. 207b veranschaulichte Raumverband eckenverknüpfter Tetraeder. Der tetragonale **α-Cristobalit** (Tief-Cristobalit) unterscheidet sich vom besprochenen β-Cristobalit nur durch eine geringfügige Verschiebung der Atomlagen, verbunden mit einer kleinen Veränderung der Bindungswinkel (s. unten). Der hexagonale **β-Tridymit** (Hoch-Tridymit) unterscheidet sich bezüglich der Lage seiner Si-Atome vom kubischen β-Cristobalit wie der hexagonale Diamant vom kubischen Diamant hinsichtlich der C-Atome (vgl. Fig. 193b, S. 869; Si anstelle von C). Zwischen den Si-Atomen befindet sich – und zwar auf gerader Linie – ein O-Atom (analog gebaut wie β-Tridymit ist Eis, vgl. S. 529). Wiederum ähnelt die Struktur des rhombischen **α-Tridymits** (Tief-Tridymit) weitgehend der des β-Tridymits (geringfügige Änderung der Atomlagen und der Bindungswinkel, s. unten). In analoger Weise wie beim Cristobalit und Tridymit liegt auch im Falle des Quarzes ein Raumverband von eckenverknüpften SiO_4-Tetradern vor (miteinander verknüpfte links- bzw. rechtsgängige helicale SiO_4-Tetraederstränge[40a)]. Trigonaler **α-Quarz** (Tief-Quarz) und hexagonaler **β-Quarz** (Hoch-Quarz) unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Atomlagen und Bindungswinkeln.

Die SiO-Abstände und SiOSi-Bindungswinkel haben im Quarz, Cristobalit und Tridymit folgende Werte:

SiO_2-Form	α-Quarz	β-Quarz	α-Cristobalit	β-Cristobalit	α-Tridymit	β-Tridymit
SiO-Abstand [Å]	1.61	1.62	1.60–1.61	1.58–1.69	1.54–1.71	1.53–1.55
SiOSi-Winkel	144°	153°	147°	151°	~ 140°	180°

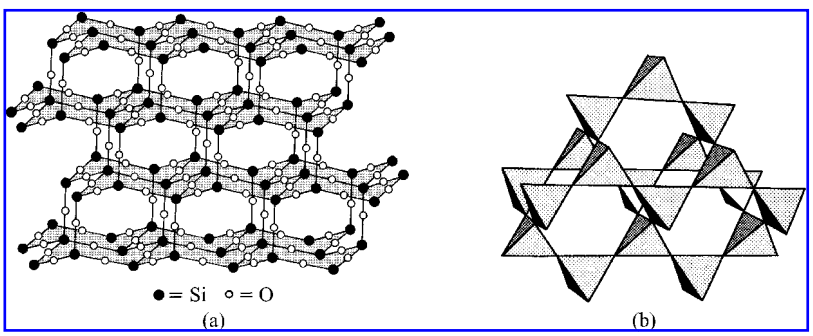


Fig. 207 Ausschnitt aus der Struktur des β-Cristobalits: (a) Valenzstrichformel (die Si—O—Si-Gruppen sind übersichtlichkeitshalber linear gezeichnet; tatsächlich beträgt der Si—O—Si-Winkel 151°); (b) Anordnung der SiO_4-Tetraeder.

Die gefundenen SiO-Abstände (Mittelwert: 1.6 Å) unterschreiten den berechneten SiO-Einfachbindungsabstand (1.81 Å) und die SiOSi-Winkel (Mittelwert: 150°) überschreiten den Tetraederwinkel (109.5°) erheblich. Bezüglich einer Diskussion des Sachverhalts vgl. S. 929.

Auch die Struktur des **Coesits**[40d] (monoklin), **Keatits**[40f] (tetragonal) und **Melanophlogits**[40g] (kubisch) besteht aus einem Raumverband eckenverknüpfter Tetraeder. Charakteristische Strukturmerkmale sind – anders als die Si_6O_6-Ringe im Falle von Cristobalit und Tridymit – bei Coesit: Si_4O_8- und Si_8O_{16}-Ringe, bei Keatit: Si_5O_{10}-, Si_7O_{14}- und Si_8O_{16}-Ringe und bei Melanphlogit (Struktur analog H_2O in Edelgashydraten $8\,E \cdot 46\,H_2O$): Si_5O_{10}- und Si_6O_{12}-Ringe, die große polyedrische Hohlräume einschließen. In **faserigem Siliciumdioxid**[40h] (rhombisch) sollen als einziger SiO_2-Modifikation *kantenverknüpfte* SiO_2-Tetraeder vorliegen (Struktur analog SiS_2 (S. 954), nicht bestätigt). Im analog TiO_2 (Rutil, S. 126) kristallisierenden **Stishovit** (tetragonal), sind abweichend von allen übrigen SiO_2-Formen, deren strukturbestimmendes Bauelement der Tetraeder ist, die Si-Atome oktaedrisch mit sechs O-Atomen koordiniert.

Chemische Eigenschaften. In Übereinstimmung mit seinem hochmolekularen Charakter ist Siliciumdioxid SiO_2 ($\Delta H_f = -911.6$ kJ/mol) – vor allem in kristallisiertem Zustande – ein ziemlich reaktionsträger Stoff. So wird es von Säuren außer von Flusssäure kaum angegriffen, und auch wässrige Alkalilaugen wirken selbst beim Kochen nur langsam auf das Säureanhydrid SiO_2 ein (beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden entstehen jedoch rasch Alkalisilicate, weshalb man in Quarzgeräten kein Alkali schmelzen darf):

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O; \qquad SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Frisch hergestelltes, amorphes, wasserhaltiges Siliciumdioxid ist reaktionsfähiger und löst sich beispielsweise in Laugen auf. Bewahrt man es einige Zeit auf oder trocknet man es oder erhitzt man es auf höhere Temperatur, so verliert es diese Alkalilöslichkeit, es „*altert*". Die „*Alterung*" beruht auf einer Kondensation der im frischen Produkt noch anwesenden Silanolgruppen Si—OH zu chemisch beständigeren Disiloxangruppen Si—O—Si (vgl. S. 939).

Verwendung. Hauptverbraucher für **Quarz**-Kiese, -Sande und -Mehle (Jahresweltproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) ist die Glas-, Gießerei-, Wasserglas-, Siliciumcarbid-, Email- und keramische Industrie. Quarzmehle dienen als Scheuer-, Schleif- und Poliermittel. Eine große Rolle spielt Quarz darüber hinaus wegen seines „*piezoelektrischen Effekts*"[42] als Steuerquarz in der Hochfrequenz- und Ultraschalltechnik („*Schwingquarz*", „*Quarzuhr*"). Synthetische **Cristobalit**-Sande und daraus hergestellte Mehle dienen wie auch Quarz, besondere Quarzarten (z. B. Tripolit, Novaenlit), Kieselgur und Kieselerde als Füllstoffe für keramische Fliesenmassen (S. 969) und als Füllstoffe für Straßenmarkierungsfarben, Putze sowie Siliconkautschuk.

Siliciummonoxid SiO[26]

Erhitzt man Siliciumdioxid mit Silicium (Molverhältnis 3 : 1) im Vakuum auf 1250 °C und höher, so verflüchtigt sich das Silicium als kurzlebiges, gasförmiges, CO-isosteres Siliciummonoxid SiO ($\Delta H_f = -99.6$ kJ/mol)[43], welches bei langsamem Abkühlen in Umkehrung der Bildungsgleichung leicht wieder Disproportionierung in SiO_2 und Si erleidet (vgl. das analoge Boudouard-Gleichgewicht: $172.6\,kJ + CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$, S. 897):

$$713.4\,kJ + SiO_2 + Si \rightleftarrows 2SiO(g),$$

[42] Unter **„Piezoelektrizität"** versteht man die Erscheinung einiger Stoffe wie Quarz, Turmalin, Zinkblende, Weinsäure oder Seignettesalz, sich bei Druck oder Zug auf bestimmten gegenüberliegenden Kristallflächen elektrisch entgegengesetzt aufzuladen (piezo (griech.) = pressen).

[43] **Matrixisoliertes monomeres SiO, SiO_2, $SiOX_2$, SiOS.** Zur *Erzeugung* und *Isolierung* von **Siliciummonoxid** SiO ($d_{SiO} = 1.51$ Å; ber. für Si≡O 1.50 Å; Bindungsenergie $BE_{SiO} = 794$ kJ/mol) leitet man mit Vorteil Sauerstoffspuren im Vakuum über 1400 K heißes Silicium und kondensiert das gebildete, extrem verdünnte SiO-Gas zusammen mit viel Argon auf mit flüssigem Helium gekühlte Flächen. In Anwesenheit von O-Atomen bildet sich **Siliciumdioxid** O═Si═O (linearer Bau; $D_{\infty h}$-Symmetrie; $d_{SiO} = 1.48$ Å; $BE_{SiO} = 622$ kJ/mol; beim Verdampfen von polymerem SiO_2 entsteht das Monoxid: $\frac{1}{x}(SiO_2)_x \rightleftarrows SiO + \frac{1}{2}O_2$). Beide Moleküle liegen – wegen ihrer hohen Polymerisationstendenz – in der Tieftemperaturmatrix zum Teil in dimerer Form $(SiO)_2$ bzw. $(SiO_2)_2$ mit viergliederigen SiOSiO-Ringen vor (D_{2h}-Symmetrie; $d_{Si-O} = 1.68$ bzw. 1.65 Å, $d_{Si=O} = 1.48$ Å, ∢ OSiO = 86 bzw. 86°, ∢ O═Si—O = 137°). Kondensiert man SiO zusammen mit F_2, Cl_2 oder COS und bestrahlt anschließend die Tieftemperaturmatrix, so bildet sich **Siliciumdifluoridoxid** O═SiF_2 (planar; C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiO/SiF} = 1.48/1.56$ Å, ∢ FSiF = 104°), **Siliciumdichloridoxid** O═$SiCl_2$ (planar; C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiO/SiCl} = 1.49/2.01$ Å, ∢ ClSiCl = 109°) oder **Siliciumoxidsulfid** O═Si═S (linear; $C_{\infty v}$-Symmetrie; $d_{SiO/SiS} = 1.49/1.90$ Å).

während es beim Abschrecken größtenteils als solches, in Form eines dunklen, polymeren, glasigen Stoffs $(SiO)_x$ (kubisch) erhalten bleibt. Die Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Sie bedeckt sich an der Luft mit SiO_2 und ist dann gegen weitere Oxidation ziemlich beständig. Die vorsichtige Oxidation soll zu *faserigem Siliciumdioxid* SiO_2 führen (Struktur analog SiS_2, s. u.). Bei 600 °C zerfällt $(SiO)_x$ innerhalb mehrerer Stunden (bei 1000–1200 °C momentan) in SiO_2 und Si.

Die Bildung von gasförmigem, monomerem SiO, das auch eine Rolle als Zwischenprodukt bei der Si- und SiC-Gewinnung aus SiO_2 und C spielt (S. 919 und 984), lässt sich zur „*Entkieselung*“ von Erzen und Mineralien nutzen. So wird z. B. Kaolin durch Silicium bei 1450 °C im Vakuum glatt zu Al_2O_3 entkieselt:

$$\text{„}3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2\text{“} + 2\,Si \;\rightarrow\; 3\,Al_2O_3 + 4\,SiO\,.$$

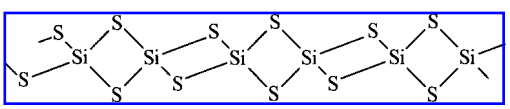
Auch zur Erzielung harter SiO_2-Überzüge u. a. auf Metallen, Halbleitern, optischen Gläsern und Kunststoffen dient SiO-Gas, welches auf die betreffenden Stoffe in dünnen, sich an der Luft zu SiO_2 oxidierenden Schichten aufgedampft wird.

Für den Chemiker wichtige Formen des Siliciumdioxids sind das **„Quarzglas“** („*Kieselglas*“) und das **„Quarzgut“**. Sie entstehen beim Schmelzen von kristallinem Quarz (Bergkristall und Gangquarz für Quarzglas, Quarzsand für Quarzgut) und Abkühlen der Schmelze. Schmilzt und entgast man völlig, so erhält man klar durchsichtiges, luftblasenfreies Quarzglas; begnügt man sich mit einem nur teilweisen Schmelzen („*Sintern*“) und Entgasen, so entsteht durchscheinend weißes, seidenglänzendes, von zahlreichen Luftbläschen durchsetztes Quarzgut. Quarzglas und Quarzgut („*Vitreosil*“, „*Dioxsil*“, „*Siloxid*“, „*Sinterquarz*“) werden zu Schalen, Tiegeln, Destillierkolben und sonstigen chemischen Geräten gegossen, verformt oder geblasen. Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung solcher Geräte besteht in der Vermeidung der Kristallisation (vgl. oben), welche bei den hohen Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt während des Abkühlens leicht ausgelöst wird. Quarzgut dient zur Herstellung ganzer chemischer Großapparaturen (z. B. für die Konzentrierung von Schwefelsäure, für die Fabrikation von Salzsäure). Der Vorzug der Quarzgeräte und -apparaturen liegt in ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit, ihrer Schwerschmelzbarkeit und ihrem sehr kleinen linearen Ausdehnungskoeffizienten, der nur $\frac{1}{18}$ desjenigen von gewöhnlichem Glas beträgt. Die letztere Eigenschaft bedingt, dass bei schroffen Temperaturänderungen kaum innere Spannungen auftreten, so dass man beispielsweise rotglühende Quarztiegel unbesorgt in kaltes Wasser eintauchen kann, ohne ein Springen befürchten zu müssen. Weiterhin kann Quarzglas kein Alkali abgeben wie das normale Glas, so dass es gewisse katalytische Wirkungen des gewöhnlichen Glases nicht besitzt, die dieses für manche Zwecke unbrauchbar machen.

Da Quarzglas zum Unterschied von Glas durchlässig für ultraviolette Strahlen ist, benutzt man es für verschiedene optische Instrumente (z. B. Quarzglaslinsen für Ultraviolettspektrographen) und zur Herstellung der „*künstlichen Höhensonnen*“ („*Quarzlampen*“, „*Quecksilberlampen*“). Sehr kurzwellige ultraviolette Strahlen werden auch von Quarzglas merklich zurückgehalten. Für wissenschaftliche Untersuchungen in diesem Wellenbereich geht man deshalb von der Quarzglas-Optik zur Flußspat-Optik über. Quarzglas lässt sich auch zu dünnen – nur einige tausendstel Millimeter starken – elastischen Fäden ausziehen, welche ein sehr großes Tragvermögen besitzen und bei manchen physikalischen Instrumenten (z. B. zum Aufhängen von Magneten) Verwendung finden.

Sonstige Siliciumchalkogenide[26,39]

Das dem Siliciumdioxid entsprechende *farblose* **Siliciumdisulfid SiS_2**, das durch Zusammenschmelzen der *Elemente* bei 1000 °C oder durch Umsetzung von SiO_2 mit Al_2S_3 bei 1100 °C darstellbar ist, hat nicht wie das normale Siliciumdioxid eine *Raumnetz*-, sondern eine *Faserstruktur* mit verzerrt-tetraedrisch koordinierten Siliciumatomen ($d_{SiSi} = 2.14$ Å; ber. für Einfachbindung 2.21 Å):



Die Koordinationszahl 4 des Siliciums wird bei der SiS_2-Kette dadurch erreicht, dass jedes Siliciumatom mit *zwei* Nachbar-Siliciumatomen je *zwei* Schwefelatome gemeinsam hat, während es bei der Raumnetzstruktur des homologen *Siliciumdioxids* (z. B. Quarzmodifikation)

mit *vier* Nachbar-Siliciumatomen je *ein* Sauerstoffatom teilt (S. 950). Beim Erhitzen unter Druck geht faseriges SiS_2 in eine Cristobalit-artige SiS_2-Modifikation über.

Entsprechend dem kettenförmigen Aufbau der Moleküle kristallisiert das Siliciumdisulfid SiS_2 ($\Delta H_f = -207$ kJ/mol; Smp. 1090 °C, Sublimation ab 1250 °C) in Form *faseriger*, farbloser, seidenglänzender Kristalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft haltbar sind. SiS_2 ist reaktiver als SiO_2 und wird etwa von *Wasser, Ethanol* oder *Ammoniak* in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, Tetraethoxysilan bzw. Siliciumbis(imid) zerlegt: $SiS_2 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2S$; $SiS_2 + 4EtOH \rightarrow Si(OEt)_4 + 2H_2S$; $SiS_2 + 2NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 2H_2S$. In gleicher Weise wie SiS_2 wird auch die faserige Modifikation des Siliciumdioxids (S. 953) zum Unterschied von der gewöhnlichen durch Wasser zu Kieselsäure hydrolysiert. Entsprechend verhalten sich **Siliciumdiselenid $SiSe_2$** (*farblose*, asbestähnliche Fasern vom SiS_2-Typ, $\Delta H_f = -29$ kJ/mol) und **Siliciumditellurid $SiTe_2$** (*tiefrote*, plättchenförmige Kristalle vom CdI_2-Schichtentyp). Von SiS_2 leiten sich Thiosilicate wie SiS_4^{4-} (Tetraederstruktur) oder $Si_4S_{10}^{4-}$ (Adamantanstruktur, vgl. S. 888) ab.

Außer SiS_2 kennt man ein dem Siliciummonoxid SiO (S. 953) entsprechendes **Siliciummonosulfid SiS**[44], das in *monomerer Form* beim Erhitzen von SiS_2 und Si im Vakuum auf 850 °C entsteht und sich an gekühlten Flächen in *polymerer Form* als rotes Glas $(SiS)_x$ niederschlägt (isoelektronisch mit P_x, das ebenfalls in einer glasigen Form existiert).

2.5 Sauerstoffsäuren des Siliciums. Silicate[26,45,46]

2.5.1 Überblick

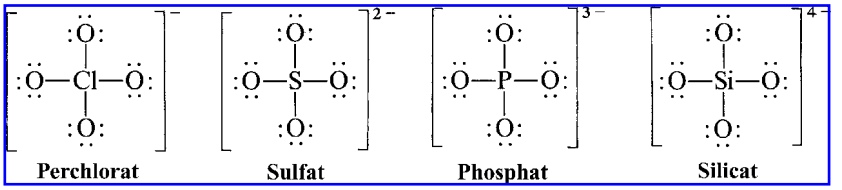
Silicium bildet wie seine rechten Periodennachbarn – Phosphor, Schwefel und Chlor – ein tetraedrisch gebautes sauerstoffhaltiges Ion der Zusammensetzung EO_4^{n-}, das *Silicat-Ion* (Monosilicat) SiO_4^{4-}:

---

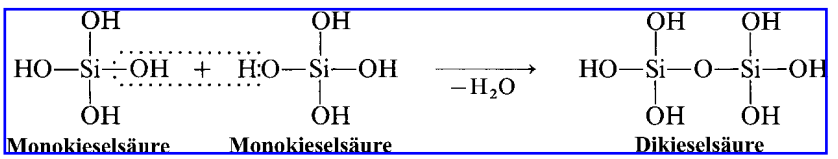
[44] **Matrixisoliertes monomeres SiS, SiS_2, $SiSX_2$.** Zur *Erzeugung* und *Isolierung* von **Siliciummonosulfid** SiS ($d_{SiS} = 1.93$ Å; Bindungsenergie $BE_{SiS} = 616$ kJ/mol) leitet man H_2S-Spuren im Vakuum über 1500 K heißes Silicium und kondensiert das gebildete extrem verdünnte SiS-Gas mit viel Argon auf mit flüssigem Helium gekühlte Flächen (vgl. Anm.[42]). Scheidet man SiS zusammen mit COS, Cl_2 oder HCl ab und bestrahlt die Matrix, so bildet sich **Siliciumdisulfid** S=Si=S (linear; $D_{\infty h}$-Symmetrie; $d_{SiS} = 1.91$ Å; $BE_{SiS} = 533$ kJ/mol), **Siliciumdichloridsulfid** S=$SiCl_2$ (planar, C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiS/SiCl} = 1.92/2.02$ Å; $\sphericalangle$ ClSiCl = 107°) oder **Siliciumchloridhydridsulfid** S=SiHCl (planar; C_s-Symmetrie; $d_{SiS/SiCl/SiH} = 1.92/2.04/1.46$ Å; $\sphericalangle$ HSiCl/HSiS = 106/128°).

[45] **Literatur.** R. K. Iler: „*The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid Surface Properties, and Biochemistry*“, Wiley, New York 1979; G. Lagaly: „*Crystalline Silicid Acids and their Interface Reaction*“, Adv. Colloid Interface Science **11** (1979) 105–148; Ullmann: „*Tale*“, **A26** (1994); „*Silicates*“ **A23** (1993) 661–719; F. Libeau: „*Die Systematik der Silicate*“, Naturwiss. **49** (1962) 481–491; „*Structural Chemistry of Silicates*“ Springer, Berlin 1985; B. O. Mysen: „*Structure and Properties of Silicate Melts*“, Elsevier, Amsterdam 1988; W. Eitel (Hrsg.): „*Silicate Science*“, Bd. I–VIII, Acad. Press, New York 1964–1976; W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman: „*An Introduction to the Rock-Forming Minerals*“, Langmans, London 1966; B. Mason: „*Elements of Mineralogy*“, Freeman, San Francisco 1968; C. Röhr: „*Asbeste*“, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 64–72; C. Rüssel, D. Ehrt: „*Neue Entwicklungen in der Glaschemie*“, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 126–135; H. P. Rieck: „*Natriumschichtsilicate und Schichtkieselsäuren*“ Nachr. Chem. Tech. Lab. **44** (1996) 699–704.

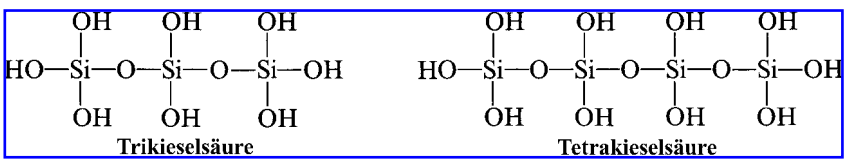
[46] **Physiologisches.** Silicium ist in gebundener Form als Kieselsäure und deren Derivate ein *essentielles Element*, das für den Aufbau von strukturbildenden Materialien und/oder für metabolische Prozesse der Organismen benötigt wird. So enthalten viele marine Organismen (Kieselalgen = Diatomeen, Silicoflagellate, Radiolaren, Schwämme) u. a. nadel-, kugel-, scheibchenförmige Skelette aus kondensierten Kieselsäuren $SiO_2 \cdot nH_2O$, die nach Aufnahme von $Si(OH)_4$ aus dem Meerwasser aufgebaut werden. Z. B. produzieren die im Meer-, Brak- oder Süßwasser angesiedelten Diatomeen formkontrollierte Strukturen aus nanostrukturierten, mit Polysacchariden und Proteinen assoziierten polykondensierten Kieselsäuren von atemberaubender Schönheit (vgl. Lehrbücher der Biologie). Der Mangel an Kieselsäuren führt andererseits zu Wachstumsstörungen (z. B. gestörte Knochen-, Haar- oder Federbildung). Allerdings ist bisher nur sehr wenig darüber bekannt, wie Silicium auf molekularer Ebene von den Zellen transportiert, verarbeitet und genutzt wird. Alle synthetischen amorphen Kieselsäuren $SiO_2 \cdot nH_2O$ gelten im Unterschied zu den kristallisierten SiO_2-Modifikationen (vgl. Anm. 41, S. 950) als ungiftig (MAK-Wert: 4 mg/m³). *Giftig* sind demgegenüber einige Silicate. Sie rufen Staublungenerkrankungen hervor, die der „*Silicose*“ (Anm. 41) verwandt sind, z. B. im Falle von *Asbest* (Techn. Richtkonz.: 0.1 mg/m³) „*Asbestose*“, im Falle von *Talk* (MAK-Wertt: 2 mg/m³) „*Talkose*“. Auch kann *silicatisches Silicium im Überschuss* beim Menschen u. a. Hämolyse von Erythrocyten und als Folge hiervon Zellveränderungen hervorrufen. – **Literatur.** R. Tacke: „*Bioaktive Siliciumverbindungen*“, Chemie in unserer Zeit **14** (1980) 197–207; „*Meilensteine in der Biochemie: von der Grundlagenforschung zu biotechnologischen Anwendungen*“, Angew. Chem. **111** (1999) 3197–3200; Int. Ed. **38** (1995) 3015; R. Tacke, H. Linhoh: „*Bioorganosilicon Chemistry*“, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): „*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*“, Wiley, New York 1989, S. 1143–1205; J. D. Birchall: „*The Essentiality of Silicon in Biology*“, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 351–357; D. Volkmer: „*Von Biomineralien zu biomimetrischen Materialien: Der Weg ist das Ziel*“, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 6–19.



Es leitet sich von der relativ schwachen, vierbasigen „Siliciumsäure“ $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ („*Monokieselsäure*“, „*Orthokieselsäure*“ S. 959), dem einfachsten Glied der **„Kieselsäuren“**, ab. Die Monokieselsäure besitzt – anders als die Perchlorsäure $HClO_4$ (S. 471), Schwefelsäure H_2SO_4 (S. 583) oder Phosphorsäure H_3PO_4 (S. 795) – eine große Neigung zur Wasserabspaltung (die H_2O-Abspaltung ist im Falle von $HClO_4$, H_2SO_4 und H_3PO_4 ein endothermer, im Falle von H_4SiO_4 ein exothermer Prozess). Der H_2O-Austritt erfolgt hierbei nicht wie im Falle der Orthokohlensäure $H_4CO_4 = C(OH)_4$ intramolekular ($H_4CO_4 \rightarrow H_2CO_3 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; vgl. S. 906), sondern intermolekular, d. h. zwischen verschiedenen Molekülen; denn Silicium besitzt eine weit geringere Neigung zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Doppelbindungen als Kohlenstoff (S. 932). Als erstes Kondensationsprodukt tritt so die „*Dikieselsäure*“ $H_6Si_2O_7$ auf (vgl. die entsprechende Kondensation der Phosphorsäure H_3PO_4 zu Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$; S. 805):



Weitere Kondensation unter Wasseraustritt führt über „*Tri*“- und „*Tetrakieselsäure*“



sowie über „*Oligokieselsäuren*“ zu „*Polykieselsäuren*“. Formales Endprodukt der Kondensation ist polymeres Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$ (S. 950).

Parallel mit der Molekülvergrößerung unter Wasseraustritt nimmt die Löslichkeit der Kieselsäuren ab. Säuert man daher die Lösung eines Orthosilicats an, so bleibt die Lösung zunächst klar, um dann – je nach ihrer Konzentration mehr oder minder rasch – zu einer Gallerte zu gelatinieren (S. 961). Allerdings erfolgt die Wasserabspaltung – anders als im Falle der Phosphorsäure (S. 805) – nicht geordnet, indem etwa im Sinne der Fig. 208 zunächst kettenförmige Polykieselsäuren $(H_2SiO_3)_x$ entstünden, die dann durch weitere Kondensationsprozesse auf dem Wege über bandförmige Polykieselsäuren $[H_6Si_4O_{11}]_x$ und schichtförmige Polykieselsäuren $[H_2Si_2O_5]_x$ schließlich in Siliciumdioxid $[SiO_2]_x$ (Raumnetzstruktur) übergingen. Vielmehr wickeln sich – in ungeordneter Folge – neben kettenverlängernden auch kettenschließende (ringbildende) und kettenverzweigende Kondensationsprozesse ab. Es bilden sich infolgedessen uneinheitlich gebaute *amorphe* Polykieselsäuren, die sowohl aus einbindigen Endeinheiten H_3SiO_4 und zweibindigen Mitteleinheiten H_2SiO_4 als auch aus dreibindigen Verzweigungseinheiten $HSiO_4$ und insbesondere vierbindigen Doppelverzweigungseinheiten aufgebaut sind (Näheres vgl. S. 962). *Kristallisierte* Polykieselsäuren etwa des Schichttypus $[H_2Si_2O_5]_x$ (Fig. 208) sind jedoch auf anderem Wege zugänglich (vgl. S. 961).

Während es schwierig ist, die Kondensation der freien Kieselsäure in eine vorgegebene Richtung zu lenken und bei bestimmter Kondensationsstufe aufzuhalten, ist dies aber wohl möglich, wenn die OH-Gruppen der Kieselsäuren teilweise oder vollständig durch OM-Gruppen (M = Metalläquivalent) ersetzt sind, welche sich nicht am Kondensationsprozess beteiligen. In den

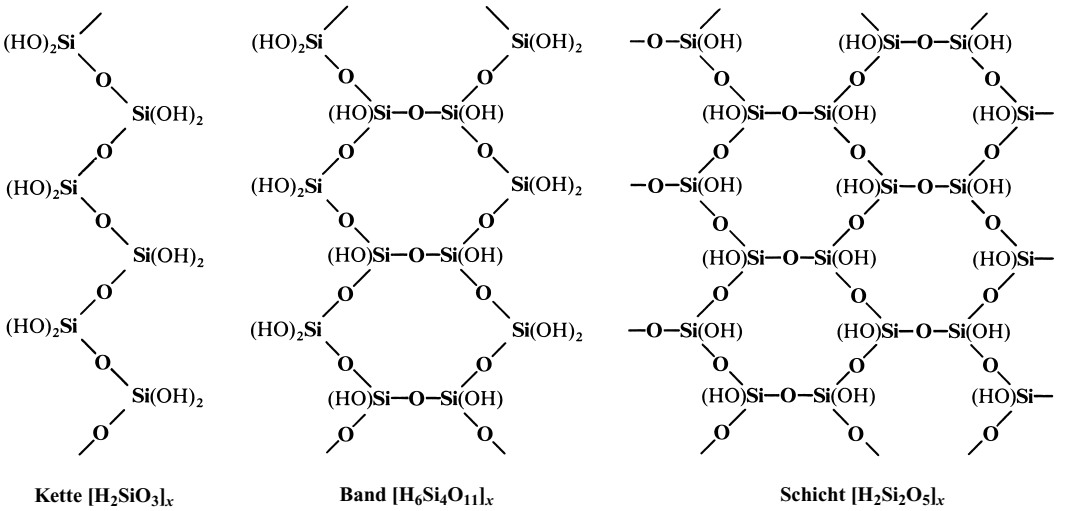
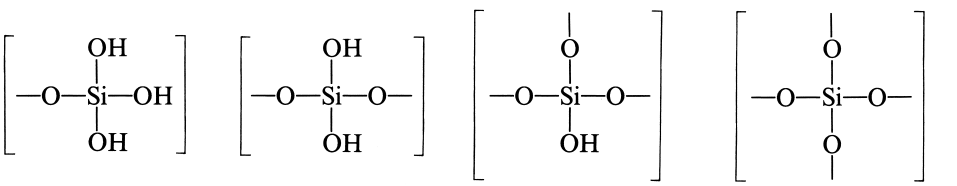


Fig. 208 Ketten-, band- und schichtförmige Kieselsäuren.



Salzen der Kieselsäuren, den **„Silicaten"**, liegen dementsprechend meist einheitlich gebaute, räumlich begrenzte acyclische oder cyclische bzw. räumlich unbegrenzte ketten-, band-, schicht- oder gerüstartige Silicat-Anionen vor (vgl. Tab. 98), welche mittels der zugeordneten Metallkationen (häufig: Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Eisen- Ionen) zu größeren Komplexen verbunden sind. In allen diesen Silicaten weist das Silicium die Koordinationszahl 4 auf: jedes Siliciumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, wobei die SiO_4-Tetraeder über gemeinsame O-Atome *eckenverknüpft* sind (in den Silicaten nimmt *Sauerstoff* demgemäß eine *terminale* oder *brückenständige* Position $Si—O^-$ oder Si—O—Si ein).

Auch in dem durch Zusammenschmelzen von CaO und Ca_2SiO_4 bei hoher Temperatur erhältlichen Silicat Ca_3SiO_5 liegen keine SiO_5^{6-}-Ionen, sondern SiO_4^{4-}- neben O^{2-}-Ionen vor (vgl. unterschiedliches Verhalten von SiF_4 hinsichtlich F^-, S. 946). Bei Druck sind allerdings auch einige Silicate erhältlich, die wie $K_2Si_4O_9$ oder $BaSi_4O_9$ *oktaedrische* SiO_6- neben SiO_4-Einheiten enthalten (6-zähliges Si liegt auch in bei hohem Druck zugänglichem Stishovit SiO_2 mit Rutilstruktur oder in tieferen Schichten des Erdmantels existierendem Silicat $(Mg,Fe)SiO_3$ mit Perowskitstruktur vor). *Kantenverknüpfung* von SiO_4-Tetraedern wurde bisher nur in faserigem Siliciumoxid aufgefunden, dessen Existenz allerdings nicht zweifelsfrei bestätigt werden konnte.

Zeichnet man dementsprechend für jede SiO_4-Gruppierung ein Tetraeder, so lässt sich der Aufbau der erwähnten Silicate durch die in Fig. 209 wiedergegebenen Bilder veranschaulichen, in welchen jede freie Tetraederecke ein negativ geladendes Sauerstoffatom und jede gemeinsame Ecke ein Sauerstoffatom, das zwei Siliciumatomen gleichzeitig angehört, bedeutet (für nähere Einzelheiten zur Struktur von Silicaten vgl. S. 962f).

Die natürlichen Silicate, die zusammen mit Siliciumdioxid etwa 90 % (!) der festen Erdkruste ausmachen, bilden nicht nur mengenmäßig, sondern auch hinsichtlich der Zahl unterschiedlicher Verbin-

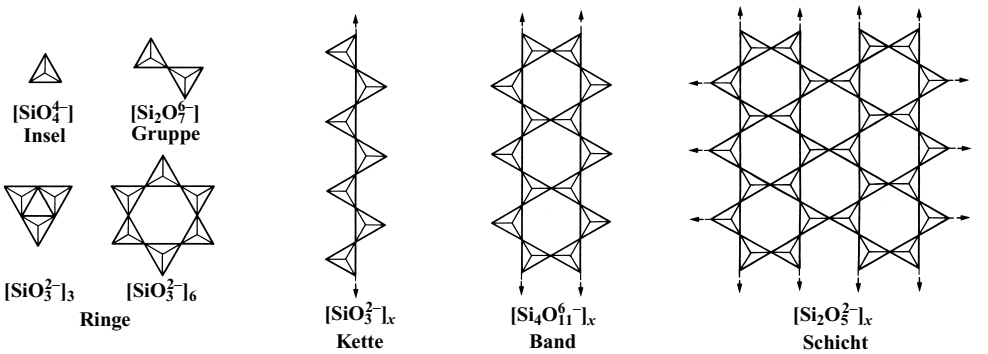


Fig. 209 Beispiele der Tetraederanordnung in verschiedenartigen Silicaten (schematisch).

dungen die umfangreichste Klasse anorganischer Verbindungen. Die durch die Strukturvielfältigkeit des anionischen und die Ionenvariabilität des kationischen Verbindungsteils bedingte Mannigfaltigkeit natürlicher Silicate erhöht sich noch dadurch, dass kleine Kationen wie dreiwertiges Aluminium, dreiwertiges Bor oder zweiwertiges Beryllium die Silicium-Ionen der Silicatbaueinheiten teilweise ersetzen können (**„Alumosilicate“** = „*Aluminosilicate*“ **„Borosilicate“**, **„Beryllosilicate“**). Bei der Erstarrung der Erdkruste entstanden *silicathaltige magmatische Gesteine* in folgender Reihe: Olivine, Pyroxene, Amphibole, Glimmer, Feldspäte, Quarze, Zeolithe (vgl. Tab. 98). Vielfach bilden sich Gesteine mit mehreren Silicatbestandteilen, welche *grobkörnig* („*Plutonite*“) oder *feinkörnig* („*Vulkanite*“) vorliegen. Zur ersteren Gruppe zählt „*Granit*“ (= Quarz + Feldspäte + Glimmer), zur weiteren Gruppe „*Basalt*“ (= Feldspäte + Pyroxene + Olivine). Durch nachträgliche Verwitterung, Transport und erneute Ablagerung bildeten sich in gewissem Umfange *silicathaltige Sedimentsteine* (ca. 5 Gew.-%; Tone, Schiefer und Sandsteine).

Tab. 98 Systematik der Silicate

Typus des Silicats	**Formel** des Silicat-Ions	**Beispiele** für natürlich vorkommende Silicate	
Insel- bzw. **Nesosilicate**	$[SiO_4^{4-}]$	Olivine, Granate	(vgl. S. 963)
Gruppen- bzw. **Sorosilicate**	$[Si_2O_7^{6-}]$ [a)]	Thortveitit	(vgl. S. 963)
Ring- bzw. **Cyclosilicate**	$[SiO_3^{2-}]_n$ [b)]	Beryll ($n = 6$)	(vgl. S. 963)
Ketten- bzw. **Inosilicate**	$[SiO_3^{2-}]_x$	Pyroxene	(vgl. S. 964)
Band- bzw. **Inosilicate**	$[Si_4O_{11}^{6-}]_x$ [c)]	Amphibole	(vgl. S. 964)
Schicht- bzw. **Phyllosilicate**	$[Si_2O_5^{2-}]_x$	Asbest, Kaolinit, Talk, Pyrophyllit, Glimmer	(vgl. S. 965)
Gerüst- bzw. **Tectosilicate**	$[Al_ySi_{1-y}O_2^{y-}]_x$	Feldspäte, Zeolithe	(vgl. S. 970)

a) Natürliche Trisilicate $[Si_3O_{10}^{8-}]$ sind selten, höhere acyclische Silicate unbekannt. – **b)** Es sind Cyclosilicate mit $n = 3$, 4, 6 und 8 bekannt. – **c)** Man kennt auch Bandsilicate anderer Zusammensetzung (vgl. S. 964).

Die Eigenschaften der Silicate werden wesentlich durch den Bau des anionischen Verbindungsteils geprägt. So zeigen etwa Silicate mit Ketten- und Bandstruktur (Tab. 98) gute Spaltbarkeit parallel zur Ketten- und Bandrichtung (u. a. *Faserstruktur*) und Silicate mit Schichtstruktur leichte Spaltbarkeit längs der Schichten (*Blattstruktur*), während Silicate mit Insel-, Gruppen-, Ring- oder Gerüststruktur (Tab. 98) im Allgemeinen *kompakte Kristalle* bilden. Ebenso erklärt sich die graphitähnliche Weichheit der in Tab. 98 aufgeführten Schichtsilicate Talk, Pyrophyllit bzw. Kaolinit (Härte nach Mohs[47] = 1 bzw. 1.5 bzw. 2) aus der leichten Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander

[47] Die Härte eines Stoffes wird üblicherweise durch die qualitative **„Härteskala“** von Friedrich Mohs (1773–1839) beschrieben, die folgende, nach steigenden Härtegraden geordnete Minerale umfasst (in Klammern jeweils Härtegrad): Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$ (1), Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2), Kalkspat $CaCO_3$ (3), Flussspat CaF_2 (4), Apatit $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ (5), Kalifeldspat $K[AlSi_3O_8]$ (6), Quarz SiO_2 (7), Topas $Al_2F_2[SiO_4]$ (8), Korund Al_2O_3 (9), Diamant C (10). Jedes aufgeführte Mineral ritzt das vor ihm stehende und wird von dem ihm folgenden geritzt. Bis zur „*Ritzhärte*“ 2 lassen sich Materialien mit dem Fingernagel, bis Härte 5 mit dem Messer ritzen. Stoffe ab der Härte 6 ritzen Fensterglas.

(vgl. S. 966) und die quarzähnliche Härte der Feldspäte (Härte nach Mohs[47] = 6 bis 7) aus der Raumstruktur ihres Silicatgerüsts. Auch das Quellungs- und Adsorptionsvermögen vieler Schichtsilicate wie Kaolinit oder Glimmer (Tab. 98) geht auf die besondere Verbindungsstruktur zurück (Einlagerung von Wasser sowie anderer Stoffe zwischen den Silicatschichten; vgl. S. 968, 970).

Die Silicate enthalten – von seltenen Ausnahmen abgesehen – gewinkelte SiOSi-Gruppierungen. Allerdings ist der SiOSi-Winkel sehr flexibel und passt sich infolgedessen den strukturellen Erfordernissen leicht an. So beträgt etwa der $[O_3Si—O—SiO_3]^{6-}$-Winkel in $Nd_2Si_2O_7$ 133°, in $Gd_2Si_2O_7$ 159° und in $Sc_2Si_2O_7$ sogar 180° (vgl. hierzu Diphosphate $P_2O_7^{4-}$ S. 805). Ganz allgemein wird die Struktur der Silicate ganz wesentlich durch die Wechselwirkung der $[SiO_4]$-Tetraeder bzw. des – aus miteinander kondensierten $[SiO_4]$-Tetraedern bestehenden – Tetraederverbandes mit den Kationen bedingt, die ihrerseits eine für sie geeignete Sauerstoffkoordination anstreben.

Ähnlich wie von Phosphor, von dem neben der Phosphorsäure H_3PO_4 und deren Kondensationsprodukten noch sauerstoffärmere „niedere Phosphorsäuren" wie z. B. Phosphonsäure $H_3PO_3 = HPO(OH)_2$, Phosphinsäure $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ oder Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4 = (HO)(O)HP—PH(O)(OH)$ existieren, kennt man auch beim Silicium außer der Siliciumsäure (Kieselsäure) $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ **niedere Siliciumsäuren** wie etwa $H_4SiO_3 = HSi(OH)_3$ (Silantriol), $H_4SiO_2 = H_2Si(OH)_2$ (Silandiol), $H_4SiO = H_3SiOH$ (Silanol) oder $H_6Si_6O_3 = H_3Si_6(OH)_3$ (Siloxen; enthält Si—Si-Bindungen). Diese bereits auf S. 939, 941 besprochenen „Säuren" kondensieren wie die Kieselsäure leicht und lassen sich infolgedessen nicht, oder nur unter besonderen Bedingungen isolieren. Letzteres gilt auch für die organisch substituierten niederen Siliciumsäuren $R_nSi(OH)_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$), deren Kondensationsprodukte (**Silicone**) als Kunststoffe geschätzt sind (S. 992).

Nachfolgend werden zunächst die Kieselsäuren (Monokieselsäure, kristallisierte Polykieselsäuren, Kieselsole und -gele), dann in der Natur vorkommende „Salze" der Kieselsäuren (natürliche Silicate) und schließlich einige technische Silicate (Alkalisilicate, Gläser, Tonwaren) behandelt.

2.5.2 Kieselsäuren[26, 45]

Monokieselsäure H_4SiO_4

Vorkommen. *Monokieselsäure* („*Orthokieselsäure*") $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ findet sich in praktisch allen natürlichen Gewässern sowie in den Körperflüssigkeiten der Tiere und Pflanzen in kleiner Konzentration. So enthalten etwa Flüsse meist 5–75 mg gelöstes SiO_2 pro Liter ($c_{H_4SiO_4}$ ca. 10^{-4} bis 10^{-3} mol/l), Meerwasser 2–14 mg SiO_2 pro Liter ($c_{H_4SiO_4}$ ca. 10^{-5} bis 10^{-4} mol/l), menschliches Blut 1 mg SiO_2 pro Liter ($c_{H_4SiO_4} = 1.7 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Gesamtmenge an $Si(OH)_4$ in den Weltmeeren beträgt etwa 9.6×10^{12} Tonnen. Das durch biologische Prozesse dem Wasser entzogene SiO_2 (jährlich fast 10^{10} Tonnen durch Kieselalgen) wird durch Auflösen einer entsprechenden SiO_2-Gesteinsmenge laufend ersetzt (es löst sich hauptsächlich amorphes, durch Verwitterung einiger Silicate gebildetes SiO_2)

Darstellung. Die Monokieselsäure ist nur in großer Verdünnung ($c_{H_4SiO_4} < 2 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 120 mg SiO_2 pro Liter Wasser) längere Zeit in Wasser bei Raumtemperatur kondensationsbeständig. Man erhält derartige verdünnte Lösungen im Laboratorium durch Auflösen von SiO_2, wobei man mit Vorteil amorphes, durch Abscheidung von SiO_2 aus der Gasphase erhältliches Siliciumdioxid verwendet, da dessen Löslichkeit (ca. 120 mg SiO_2 pro Liter H_2O bei 25 °C) viel größer als jene von kristallisiertem oder glasigem SiO_2 ist (vgl. S. 950; gasförmiges $SiO_2 = SiO/\frac{1}{2}O_2$bildet sich durch SiO_2-Verdampfung sowie aus Monosilanen wie SiH_4, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ in der Knallgasflamme):

$$SiO_2\,(\text{fest}) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4\ (\text{gelöst}). \qquad (1)$$

Durch Sättigen von Wasser mit Kieselgel (S. 962) bei 95–100 °C lassen sich auch konzentriertere Kieselsäurelösungen gewinnen, die etwa 400 mg SiO_2 pro Liter H_2O enthalten ($c_{H_4SiO_4}$ ca. 7×10^{-2} mol/l) und kurze Zeit haltbar sind. Weitere Methoden zur Erzeugung von H_4SiO_4-Lösungen bestehen in der Hydrolyse monomerer Siliciumverbindungen SiX_4 wie $SiCl_4$:

$$SiX_4 + 4\,H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 4\,HX$$

(zur Abtrennung von HCl wird der Lösung Ag_2O zugesetzt) sowie in der Protolyse von Monosilicaten SiO_4^{4-} wie $Na_2SiO_4 \cdot 9H_2O$, Mg_2SiO_4, $Ca_2(OH)(HSiO_4)$, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$:

$$SiO_4^{4-} + 4H^+ \rightarrow H_4SiO_4.$$

In analoger Weise lässt sich *Dikieselsäure* $H_6Si_2O_7 = (HO)_3Si—O—Si(OH)_3$ durch Hydrolyse des Hexaacetats $(AcO)_3Si—O—Si(OAc)_3$ oder Protolyse von Disilicaten $Si_2O_7^{6-}$ erzeugen.

Eigenschaften. Die nur in verdünnter Lösung (s. oben) bekannte, in reiner Form wohl sirupöse Kieselsäure ($\Delta H_f = 1482$ kJ/mol) ist eine schwache Säure ($pK_1 = 9.51$, $pK_2 = 11.74$) und liegt in neutraler Lösung demgemäß praktisch undissoziiert in Form von $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ vor. Die Bildung eines Hydrates $H_4SiO_4 \cdot H_2O$ erfolgt nicht. Mit Fluorwasserstoff reagiert die Kieselsäure zu H_2SiF_6 ($Si(OH)_4 + 6HF \rightarrow 2H^+ + SiF_6^{2-} + 4H_2O$), mit o-Dihydroxybenzol o-$C_6H_4(OH)_2$ (Catechol) zu einem Komplex $Si(o\text{-}C_6H_4O_2)_3^{2-}$, in welchem Si oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben ist. Entsprechende Komplexe entstehen auch mit den —CH(OH)—CH(OH)— Gruppen von Zuckern bzw. Zuckeralkoholen in alkalischer Lösung, wobei die Bildungstendenz derartiger Komplexe so groß sein kann, dass sich amorphe Polykieselsäuren (s. unten) rasch auflösen (Transportform von Si verkieselnder Organismen?[46]). Mit Molybdat MoO_4^{2-} bildet sich das Heteropolysäure-Anion $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ ◦(vgl. S. 1598; die $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$-Bildung dient zum analytischen Nachweis von Monokieselsäure).

Die charakteristischste Eigenschaft der Kieselsäure ist ihre Neigung zur (intermolekularen) Wasserabspaltung unter Bildung von amorphem Siliciumdioxid (Umkehrung von (1)). Die Kondensationsreaktion erfolgt hierbei so lange, bis die H_4SiO_4-Konzentration den der Wasserlöslichkeit von amorphem SiO_2 entsprechenden Wert (ca. 120 mg/l H_2O; $c_{H_4SiO_4} \approx 10^{-3}$ mol/l; s. oben) erreicht hat. Die verbleibende verdünnte H_4SiO_4-Lösung ist dann in Bezug auf Quarz (Löslichkeit 2.9 mg/l H_2O) zwar übersättigt, aber metastabil. Die Geschwindigkeit der Kondensation von H_4SiO_4 ($c_{H_4SiO_4} > 10^{-3}$ mol/l) erhöht sich mit der Konzentration und Temperatur der H_4SiO_4-Lösung und wird durch deren Acidität stark beeinflusst. Am beständigsten sind Lösungen bei einem pH-Wert um 2. Sowohl bei größeren als auch kleineren pH-Werten wächst die Kondensationsgeschwindigkeit.

Die Wasserabspaltung wird bei pH > 2 durch Deprotonierung, bei pH < 2 durch Protonierung eines H_4SiO_4-Moleküls eingeleitet:

$$Si(OH)_4 + OH^- \rightleftarrows (HO)_3SiO^- + H_2O; \qquad Si(OH)_4 + H^+ \rightleftarrows (HO)_3SiOH_2^+.$$

Das im ersten Falle gebildete Trihydrogensilicat-Ion $(HO)_3SiO^-$ setzt sich dann mit einem weiteren $Si(OH)_4$-Molekül unter OH^--Substitution um: $(HO)_3SiO^- + Si(OH)_4 \rightarrow (HO)_3SiOSi(OH)_3 + OH^-$. In analoger Weise erfolgt im zweiten Falle eine Substitution von Wasser, schematisch: $(HO)_3SiOH + Si(OH)_3(OH_2)^+ \rightarrow (HO)_3Si(\mu\text{-}OH)Si(OH)_3^+ + H_2O \rightarrow (HO)_3SiOSi(OH)_3 + H_3O^+$. Einen starken katalytischen Effekt auf die Kieselsäurekondensation bei niedrigem pH-Wert übt auch HF aus.

Die H_4SiO_4-Kondensation, die bei pH = 2–3 und Raumtemperatur in Abhängigkeit von der H_4SiO_4-Konzentration in Tagen bis Stunden, bei pH = 8–9 in Minuten bis Sekunden abläuft, erfolgt im Einzelnen in der in Fig. 210 veranschaulichten Weise über Dikieselsäuremoleküle $H_6Si_2O_7$, cyclische Kieselsäuren (insbesondere $(H_2SiO_3)_4$) und käfigartige Kieselsäuren zu kugelförmigen Polykieselsäuren ($H_6Si_2O_7$ ist in Wasser kondensationslabiler als H_4SiO_4). Letztere bestehen aus einem SiO_2-Gerüst, das

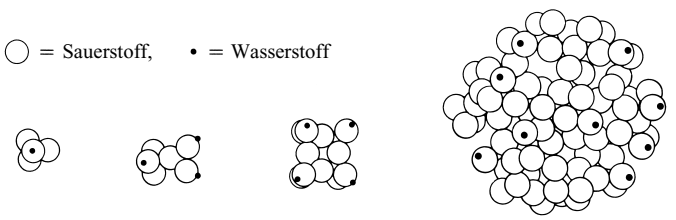


Fig. 210 Veranschaulichung der Kondensation von Mono- zu Polykieselsäure (jeweils 4 O-Atome umschließen ein – nicht sichtbares – Si-Atom).

sich im Wesentlichen aus unregelmäßig miteinander verknüpften SiO_4-Doppelverzweigungseinheiten aufbaut (S. 957) und welches durch eine Schicht HO-gruppenhaltiger Kieselsäureeinheiten begrenzt wird. (Durchmesser des etwa 100 oder mehr SiO_2-Einheiten umfassenden Polykieselsäuremoleküls ca. 20 Å oder mehr, s. unten.)

Man bezeichnet die erhaltene Lösung als „*Kieselsol*“ (s. unten). Die Polykieselsäure ist gegen weitere Kondensation instabil und vereinigt sich in der in Fig. 211 veranschaulichten Weise unter Verknüpfung der Kieselsäurekugeln über Sauerstoffbrücken zu einer weitmaschigen amorphen Kieselsäure („*Kieselgel*“; s. unten). Letztere verfestigt sich („altert“) noch durch Ausbildung zusätzlicher SiOSi-Verknüpfungen in der Nähe der ersten Verbindungsstelle (vgl. Fig. 211).

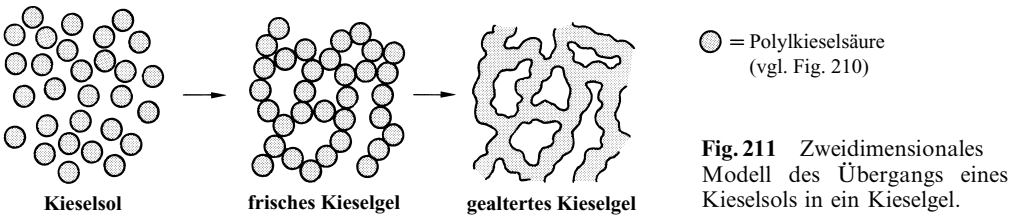


Fig. 211 Zweidimensionales Modell des Übergangs eines Kieselsols in ein Kieselgel.

Aufgrund der (van der Waals) Abstoßungskräfte zwischen den kugelförmigen Polykieselsäuren, nähert sich ein Polykieselsäuremolekül bevorzugt dem Ende eines bereits vorliegenden Aggregats von Polykieselsäuren, was letztlich zu der in Fig. 211 wiedergegebenen weitmaschigen Verknüpfung der Polykieselsäurekugeln führt. In der Natur finden sich etwa in Form der Opale (S. 950) oder der SiO_2-Ablagerungen der Organismen auch amorphe Kieselsäuren, in welchen eine regelmäßige dichte Packung von kugelförmigen Polykieselsäuren vorliegt.

Außer durch gegenseitige Verknüpfung zu Polykieselsäureaggregaten (s. oben) vergrößern sich die kugelförmigen Polykieselsäuren auch durch Ankondensation weiterer, aus dem hydrolytischen Abbau kleiner Polykieselsäuren stammender Monokieselsäuremoleküle, falls letzterer Prozess – wie etwa im alkalischen Milieu – rascher als ersterer verläuft. Dementsprechend lassen sich unter geeigneten Bedingungen Sole mit Kieselsäuremolekülen bis zu 1500 Å Durchmesser herstellen. Da die Aggregationstendenz der Polykieselsäurekugeln mit ihrem Durchmesser abnimmt, sind derartige Kieselsole über Jahre beständig.

Polykieselsäuren

Kristallisierte Polykieselsäuren. Wie dem Besprochenen zu entnehmen ist, lässt sich die Kondensation der Monokieselsäure weder bei bestimmten Kondensationsstufen aufhalten, noch zu einer kristallinen Endstufe führen. Es bilden sich in jedem Falle *amorphe Polykieselsäuren* (*Kieselgele*, s. oben und unten). Behandelt man jedoch Alkalimetallschichtsilicate (S. 965) wie $M_2Si_2O_5$ (M = Li, Na, K), $Na_2Si_4O_9 \cdot 5H_2O$ (in der Natur als „*Makatit*“), $Na_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$ oder $Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 11H_2O$ (in der Natur als „*Magadiit*“) mit Salz- oder Schwefelsäure bei 0 °C, so bilden sich unter Austausch der Alkalimetall-Kationen gegen Protonen blättchenartig „*kristallisierte Polykieselsäuren*“ u. a. der Zusammensetzung $H_2Si_2O_5$, $H_2Si_4O_9$, $H_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$, $H_2Si_{14}O_{29} \cdot 5.4\,H_2O$ (in der Natur als „*Silhydrit*“).

In ihnen liegen parallel übereinander angeordnete – gegebenenfalls durch Wasserschichten voneinander getrennte – Polykieselsäureschichten etwa des in Fig. 208 (S. 957) wiedergegebenen Typus $H_2Si_2O_5$ vor (die Schichten sind stark gefaltet). Letztere neigen – zum Teil bereits bei Raumtemperatur – zur Kondensation unter H_2O-Abspaltung (Bildung von SiOSi-Brücken zwischen den Schichten; vgl. Disiloxen, S. 939). Bei Temperaturen über 1100 °C gehen die kristallisierten Polykieselsäuren in Cristobalit über, z. B. $H_2Si_2O_5 \rightarrow 2SiO_2 + H_2O$. Die Protonen der erstaunlich sauer reagierenden Verbindungen (pK_S im Bereich 1–3) lassen sich durch Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen austauschen. Besonders charakteristisch ist die Fähigkeit der Schichtpolykieselsäuren zur Einlagerung („*Intercalation*“, vgl. S. 968) Sauerstoff- und Stickstoff-haltiger Stoffe (z. B. Alkohole, Alkyl- und Arylamine, Pyridin, N-Oxide, S-Oxide) zwischen die Kieselsäureschichten (die Bindung erfolgt über OHO- bzw. OHN-Wasserstoffbrücken).

Kieselsole, d. h. wässrige Lösungen der in Fig. 210 veranschaulichten, kugelförmig gebauten amorphen Polykieselsäuren, entstehen beim Ansäuern wässriger Lösungen von Natriumsilicat Na_4SiO_4 („*Natronwasserglas*“, S. 974) auf dem Wege über Monokieselsäure (vgl.

S. 959). *Technisch* verfährt man hierbei so, dass man verdünnte Wasserglaslösungen (SiO_2-Gehalt $< 10\,\%$) rasch über Kationenaustauscher in der protonierten Form (S. 527) leitet und das anfallende, hinsichtlich eines Übergangs in Kieselgel (s. unten) noch sehr instabile Kieselsol durch Alkalisieren (Molverhältnis $SiO_2 : Na_2O$ ca. 100 : 1) sowie Erwärmen auf 60 °C stabilisiert.

Die Alkalizugabe bewirkt eine teilweise Deprotonierung der Polykieselsäuremoleküle, die sich infolgedessen negativ aufladen. Die hierdurch bedingte gegenseitige Abstoßung der Moleküle hemmt die weitere Kondensation zu Kieselgel. Das anschließende Erwärmen des alkalisierten Kieselsols bezweckt eine Vergrößerung der Polykieselsäureteilchen, wodurch sich ihre „Gelierungs“-Stabilität weiter erhöht. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, dass man zunächst einen Teil der Lösung auf 60 °C erhitzt und hierzu dann langsam den Rest der Lösung fügt. Hierdurch lässt sich ein weiterer Aufwachsprozess der bereits vergrößerten Polykieseläuremoleküle erreichen (vgl. S. 961). So gewonnene, je nach der Teilchengröße farblos klare bis milchig trübe Kieselsole sind – selbst bei 50 %igem SiO_2-Gehalt – jahrelang ohne Veränderung haltbar. Gelierung tritt insbesondere beim Ansäuern, Konzentrieren, Einfrieren sowie Zugeben von Elektrolyten ein (vgl. nachstehendes Unterkapitel).

Verwendung. Kieselsole dienen in der Textilindustrie als Verfestiger für Wollfäden sowie als Schmutzabweiser für Gewebe und in der keramischen Industrie als Bindemittel. Auch als Bindemittel für Katalysatoren (z. B. bei der Acrylnitrilsynthese), zur Herstellung rutschfester Bohnerwachse, als Poliermittel für Halbleiterelemente u. a. m. werden sie verwendet.

Kieselgele. Stabilisiert man das durch Ansäuern einer wässrigen Lösung von Natronwasserglas erhältliche Kieselsol (s. oben) nicht durch Alkalisieren, so erstarrt es leicht zu einer gallertartigen Masse („*Kiesel-Hydrogel*“). In ihr liegt ein durch zahlreiche wassergefüllte Poren durchsetztes Polykondensat kugelförmiger Polykieselsäuren vor (vgl. Fig. 211, S. 961). Aus dem Hydrogel erhält man durch Trocknen bei erhöhter Temperatur das „*Kiesel-Xerogel*“ (von griech. xeros = trocken) bzw. als besondere Form davon das „*Kiesel-Aerogel*“.

Technisch verfährt man u. a. so, dass man ein in einer Mischdüse durch kontinuierliches Zusammenfügen von verdünnter Schwefelsäure und Natronwasserglaslösung bei erhöhter Temperatur erzeugtes Kieselsol auspresst (Bildung eines stückigen Hydrogels) bzw. in die Luft versprüht (Bildung eines perlförmigen Hydrogels). Das Hydrogel wird anschließend zur Entfernung des bei der Wasserglasneutralisation entstandenen Natriumsulfats mit saurem Wasser (Bildung eines engporigen Hydrogels) bzw. mit alkalischem Wasser (Bildung eines weitporigen Hydrogels) gewaschen. Die Trocknung der Hydrogele führt unter Schrumpfung zum Xerogel bzw. – nach Austausch der Porenflüssigkeit durch ein organisches Medium wie Alkohol – zum Aerogel.

Verwendung. Die Kiesel-Xerogele und -Aerogele haben ein ähnliches Adsorptionsvermögen wie die Aktivkohlen, die ja ebenfalls eine oberflächenreiche Struktur aufweisen (spez. Oberfläche des weit-/engporigen Kieselgels 200–400/600–800 m^2/g). Daher finden sie Verwendung zur Adsorption von Dämpfen (z. B. von Benzin, Benzol, Ether, Alkohol usw. aus der Luft von Celluloid-, Kunstseide-, Lack- und Sprengstoff-Fabriken), zum Trocknen von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen (z. B. in Exsiccatoren), zur Reinigung und Entfärbung von Flüssigkeiten und Fetten, als Trägermaterial für Katalysatoren, als desodorierendes, desinfizierendes und austrocknendes Streupulver, zur Entgiftung von Tabakrauch, zur Gelatinierung der Elektrolyte in galvanischen Elementen und Akkumulatoren, für chromatographische Trennungen, als Mattierungsmittel in Farben, Lacken, Kunststoffen, Klebestoffen und Zahncremes usw. Bei Trocknungsvorgängen verwendet man mit Cobaltdichlorid imprägniertes „*Blaugel*“, das durch Farbumschlag nach rosa (*blaues* $CoCl_2 + 6H_2O \rightarrow$ *rosa* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$), ein Nachlassen der Trocknungswirkung anzeigt.

Gegenüber dem natürlichen Kiesel-Xerogel, der Infusorienerde (Kieselgur, S. 950), die z. B. als Verpackungsmaterial für Säureballons und zum Aufsaugen von Nitroglyzerin („*Gurdynamit*“) verwendet wird, haben die künstlichen Kieselxerogele den Vorteil, dass man ihre Struktur durch Wahl der Herstellungsbedingungen willkürlich beeinflussen und so dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen kann.

2.5.3 Natürliche Silicate[26, 45]

Entsprechend den auf S. 957 erläuterten Bauprinzipien (vgl. Tab. 98) kann man bei den in der Natur vorkommenden Silicaten zwischen solchen mit begrenzter und unbegrenzter Anionengröße unterscheiden. Zur ersten Sorte zählen die Insel-, Gruppen- und Ringsilicate, zur zweiten die Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicate.

Die *Sauerstoffatome* der Silicate nehmen häufig *dichteste Packungen* mit Silicium in tetraedrischen Lücken ein. Die Silicat-*Gegenionen* besetzen je nach ihrer Größe *tetraedrische Lücken* (z. B. Li^+, Be^{2+}, Al^{3+}), *oktaedrische Lücken* (z. B. Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{2+}) oder *Lücken der Koordinationszahl* 8 (z. B. K^+, Ca^{2+}).

Insel-, Gruppen- und Ringsilicate

Beispiele für natürliche **Inselsilicate** („*Nesosilicate*“ vgl. Fig. 209, S. 858) mit Monosilicat-Baugruppen SiO_4^{4-} sind „*Phenakit*“ $Be_2[SiO_4]$, „*Forsterit*“ $Mg_2[SiO_4]$, „*Olivin*“ $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, „*Fayalit*“ $Fe_2[SiO_4]$, „*Granate*“ (engl. „*garnets*“) $M^{II}_3M^{III}_2[SiO_4]_3$ ($M^{II} = Mg^{2+}$, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}; $M^{III} = Al^{3+}$, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}) und „*Zirkon*“ $Zr[SiO_4]$. In ihnen sind die SiO_4-Tetraeder in der Weise angeordnet, dass die Be^{2+}-Ionen im Phenakit jeweils von 4 O-Atomen tetraedrisch, die Mg^{2+}- und Fe^{2+}-Ionen im Forsterit, Olivin und Fayalit jeweils von 6 O-Atomen oktaedrisch, die M^{II}- bzw. M^{III}-Ionen in den Granaten von 8 bzw. 6 O-Atomen dodeka- bzw. oktaedrisch und die Zr^{4+}-Ionen im Zirkon von 8 O-Atomen dodekaedrisch umgeben sind[48]. Härte, Schmelzpunkt und Stabilität (z. B. gegen Wasser) der Inselsilicate wächst mit der Ladung der Kationen. So wandelt sich der wasserunlösliche Olivin durch Wasseraufnahme langsam in andere Silicate wie Serpentin $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ (S. 965) um, wogegen Zirkon völlig wasserstabil ist.

Verwendung. Kristallisierte Stücke von **Olivin** (z. B. „*Chrysolith*“ (*blassgrün*)), **Granaten** (z. B. „*Grossular*“ $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (*gelbrot*), „*Almandin*“ bzw. „*Karfunkel*“ $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ (*rubinrot*), „*Andradit*“ $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (*farblos*, *grün* oder *schwarz*), „*Uwarowit*“ $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (*smaragdgrün*), „*Goldmanit*“ $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ (*dunkelgrün*), „*Pyrop*“ $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (*rot* in Anwesenheit von Spuren Cr), „*Spessartin*“ $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ (*gelb*)) sowie **Zirkon** (ähnlich hart wie Diamant; z. B. „*Hyazinth*“ (*gelbrot*), „*Jargon*“ (*farblos*)) sind als Schmucksteine geschätzt. Granate dienen zudem als Lager für Uhren usw. Die *gelblich* bis *grünen* **Forsterit**-reichen Olivine (Lagerstätten u. a. in Norwegen und Spanien) finden Verwendung bei der Herstellung feuerfester Forsteritsteine, hochfeuerfester Mörtel und Stampfmassen, als Zuschlag zum Erz in Hochofenprozessen sowie als Wärmespeicher in elektrischen Nachtspeichergeräten.

Als Fluorid-haltiges Nesosilikat sei noch der durchsichtige bis durchscheinende, meist farbige (*gelbe* bis *rote*, *blaue*, *grüne* oder *violette*), als Edelstein geschätzte, oberhalb 1350 °C in SiF_4 und Sillimanit $Al[AlSiO_5]$ (S. 965) zerfallende „*Topas*“ $Al_2(OH,F)_2[SiO_4]$ (Bau aus AlO_4F_2-Oktaedern und SiO_4-Tetraedern mit gemeinsamen F- und O-Atomen) erwähnt.

Beispiele für natürliche **Gruppensilicate** („*Sorosilicate*“) mit Disilicat-Baugruppen $Si_2O_7^{6-}$ (Fig. 209, S. 858) bieten „*Thortveitit*“ $Sc_2[Si_2O_7]$ (wichtigstes Sc-haltiges Mineral), „*Barysilit*“ $Pb_3[Si_2O_7]$ und „*Hemimorphit*“ („*Kieselgalmei*“) $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7]$ (man kennt auch Gruppensilicate mit Tri- und Tetrasilicat-Baueinheiten $Si_3O_{10}^{8-}$ und $Si_4O_{13}^{10-}$; letzteres Silicat aus Ag_2O und SiO_2 bei 500–600 °C und 2–4.5 bar O_2 nur künstlich in Form von $Ag_{10}[Si_4O_{13}]$ gewinnbar). Beispiele für natürliche **Ringsilicate** („*Cyclosilicate*“) mit Cyclotri- und -hexasilicat-Baugruppen $(SiO_3^{2-})_n$ (Fig. 209, S. 858) sind „*α-Wollastonit*“ $Ca_3[Si_3O_9]$ (vgl. hierzu Kettensilicate), „*Benitoit*“ $BaTi[Si_3O_9]$, „*Beryll*“ $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ (wichtigstes Be-haltiges Mineral), „*Dioptas*“ $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ sowie die farbenreichen „*Turmaline*“[49].

Verwendung. Als Schmucksteine dienen **Berylle** (z. B. in Form des „*Aquamarins*“ (*meerwasserblau*), „*Heliodor*“ (*leuchtend gelb* bis *grünlich gelb*), „*Smaragds*“ (*tiefgrün*), **Dioptase** (*smaragdgrün*) und **Turmaline** (*schwarz*, *braun*, *blau*, *grün*, *rot* oder *farblos*).

---

[48] Im Berylliumsilicat bzw. in den Magnesiumeisensilicaten liegt angenähert eine hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoff-Ionen vor, deren tetraedrische Lücken zu $\frac{1}{8}$ mit Silicium besetzt sind. Im Falle von $Be_2[SiO_4]$ besetzen zusätzlich Beryllium-Ionen $\frac{1}{4}$ der Tetraederlücken, im Falle von $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ Magnesium- und Eisen-Ionen $\frac{1}{2}$ der Oktaeder-Lücken.

[49] **Turmaline** (von Singhalesisch turamali = Bezeichnung für rote Edelsteine): zum Beispiel „*Dravit*“ $Na\{Mg_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3[Si_6O_{18}]\}$ (*braunschwarz*, *braun* bis *grün*), „*Schörl*“ $Na\{Fe^{II}_3(Al, Fe^{III})_6(OH)_4(BO_3)_3[Si_6O_{18}]\}$ (*farblos* bis *tiefgrün*, *rot*, *blau*). In den Turmalinen wechseln Schichten aus nebeneinanderliegenden $[Si_6O_{18}]$-Ringsilicatbaueinheiten mit Borat-haltigen Schichten ab, die den Mg^{2+}- und Al^{3+}-haltigen Schichten im Talk (S. 968) und Kaolinit (S. 965) verwandt sind. Silicat- und Borat-haltige Schichten sind abwechselnd über gemeinsame Sauerstoffatome zu Einheiten verknüpft. Die – anionisch geladenen – Schichtpaare werden durch Kationen (Na^+ oder Ca^{2+}) zusammengehalten (vgl. Glimmer, S. 969).

Ketten- und Bandsilicate („Inosilicate“)

Silicate mit ketten- bzw. bandförmigen Baueinheiten („*Inosilicate*“) sind in der Natur weit verbreitet. Beispiele für Minerale mit kettenförmigen Polysilicat-Baueinheiten der Zusammensetzung $[SiO_3^{2-}]$ (Fig. 209, S. 958) bieten etwa der „*β-Wollastonit*“ $Ca[SiO_3]$ und die Gruppe der **„Pyroxene“**, z. B. „*Enstatit*“ $Mg[SiO_3]$, „*Diopsid*“ $CaMg[SiO_3]_2$ (Pyroxen in engerem Sinne), „*Spodumen*“ $LiAl[SiO_3]_2$. In ihnen sind die durch Metallionen zusammengehaltenen $[SiO_3^{2-}]$-Ketten derart angeordnet und gefaltet, dass sich akzeptable Sauerstoffpolyeder für die Kationen ergeben (z. B. Oktaeder für Magnesium im Enstatit und Diopsid, sowie für Calcium im β-Wollastonit). Als Beispiele sind in der Fig. 212b bzw. c die Konformationen der Silicatketten in den Pyroxenen bzw. in β-Wollastonit veranschaulicht.

Zu den Mineralen mit den auf S. 958 schon erwähnten und in Fig. 212e nochmals veranschaulichten bandförmigen Polysilicat-Baueinheiten der Summenformel $[Si_4O_{11}^{6-}]$ zählt die Gruppe der **„Amphibole“**, z. B. „*Tremolit*“ $Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$ (Amphibol im engeren Sinne), „*Anthophyllit*“ $(Mg,Fe^{II})_7(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$, „*Aktinolith*“, „*Amosit*“ und „*Hornblenden*“ wie „*Krokydolith*“ (letztere Minerale leiten sich von Tremolit durch Ersatz eines Teils von Si gegen Al und eines Teils von Ca, Mg gegen Na, Fe^{II}, Fe^{III} ab). In den Amphibolen sind jeweils zwei Si_4O_{11}-Bänder über Metallhydroxidbänder zu anionisch geladenen Doppelbändern kondensiert (vgl. Talk, S. 968), die ihrerseits durch Kationen zusammengehalten werden.

Es treten in natürlichen Silicaten aber auch andere Bandstrukturen als die in Fig. 212e wiedergegebenen auf. So können etwa zwei $[SiO_3^{2-}]$-Ketten so zu einem Band zusammentreten, dass nicht – wie in Fig. 212e veranschaulicht – jedes übernächste, sondern – wie in Fig. 212d wiedergegeben – jedes Si-Atom der einen Kette mit einem Si-Atom der zweiten Kette über ein O-Atom verbrückt ist. Dann entsteht ein Band der Zusammensetzung $[Si_2O_5^{2-}]$. Derartige Bänder, in welchen die Hälfte aller Si- durch Al-Atome so ersetzt sind, dass jedes Si-Atom über Sauerstoff nur mit Al-Atomen und jedes Al-Atom über Sauerstoff nur mit Si-Atomen verknüpft ist, liegen in „*Sillimanit*“ $Al_2O_3 \cdot SiO_2 = Al[AlSiO_5]$ vor (die Al^{3+}-Ionen besetzen oktaedrische Lücken zwischen den O-Atomen der parallel angeordneten $[AlSiO_5]$-Bänder). Noch weitergehenderen Ersatz der Si-Atome in den $[Si_2O_5^{2-}]$-Bändern durch Al-Atome findet man im „*Mullit*“, der die Zusammensetzung $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ bis $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ aufweist.

Gemäß F. Liebau erfolgt die **Klassifizierung** der Polysilicatketten nach der Zahl der SiO_4-Tetraeder pro Identitätsperiode („*Periodizität*“ der Kette) als Einer-, Zweier-, Dreierketten- usw. (vgl. Fig. 212 a, b, c). Darüber hinaus unterscheidet man entsprechend der Anzahl der über Si—O—Si-Brücken zu Bändern miteinander verknüpften Polysilicatketten („*Multiplizität*“ der Ketten) zwischen Einfach-, Doppel-, Dreifachketten usw. (vgl. z. B. Fig. 212a bis c oder d bis f), wobei die in Fig. 212d, e, f

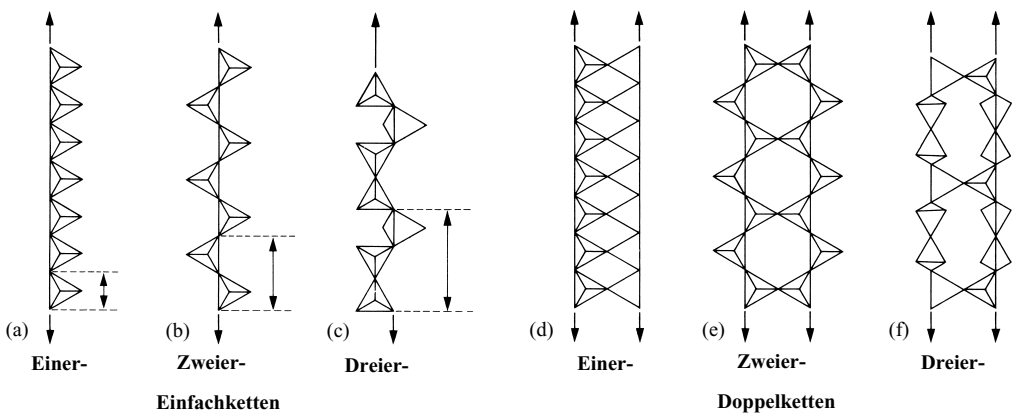


Fig. 212 Strukturen von Einfach- und Doppelketten in Silicatmineralen.

wiedergegebenen Doppelketten *Vierer-*, *Sechser-*, *Achterringe* (≙ acht-, zwölf-, sechzehngliederige Ringe) enthalten. Hiernach enthalten Pyroxene Zweier-Einfachketten (Fig. 212b), β-Wollastonit-Dreier-Einfachketten (Fig. 212c), Sillimanit und Mullit Einer-Doppelketten (Fig. 212d) und Amphibole Zweier-Doppelketten (Fig. 212e). Man kennt darüber hinaus auch Silicate mit Vierer-Einfachketten (z. B. „*Krauskopfit*"), Fünfer-Einfachketten (z. B. „*Rhodonit*"), Sechser-Einfachketten (z. B. „*Stokesit*"), Siebener-Einfachketten (z. B. „*Pyroxferroit*"), Neuner-Einfachketten (z. B. „*Ferrosilit III*"), Dreier-Doppelketten (z. B. „*Xonolith*", Fig. 212f) und Zweier-Dreifach-, -Vierfach- bzw. -Fünffachketten (z. B. synthetische Bariumsilicate der Formel $Ba_4[Si_6O_{16}]$, $Ba_5[Si_8O_{21}]$ bzw. $Ba_6[Si_{10}O_{26}]$). Auch Silicate mit verzweigten Ketten sind bekannt. Silicate mit Einer-Einfachketten (Fig. 212a) existieren nicht. Bezüglich der Klassifizierung von *Silicatschichten* vgl. S. 967.

Verwendung. Unter den Inosilicaten, die aufgrund ihres Baus meist langgestreckte, teilweise faserige, stengelige, strählige oder nadelige Kristalle bilden, haben Wollastonit, Sillimanit, Mullit sowie einige Amphibole technisches Interesse. Der in Schiefer verbreitete, *weiß* bis leicht *grünlich* perlmuttglänzende, oberhalb 1126 °C in α-Wollastonit (Smp. 1544 °C, vgl. S. 963) übergehende **β-Wollastonit** $Ca[SiO_3]$ (Hauptlagerstätten in Finnland, USA, Mexico, Indien, Kenia, Südafrika) dient u. a. als Rohstoff für keramische Erzeugnisse sowie als Füllstoff[53] für Anstrichstoffe, Gieß- und Pressmassen sowie Baustoffe. Er lässt sich synthetisch durch Zusammenschmelzen von feingemahlenem CaO und SiO_2 (äquimolekulares Gemisch) bei 1400 °C und Tempern der erhaltenen abgeschreckten, glasigen α-Wollastonit-Schmelzmasse bei 800–1000 °C gewinnen.

Der *gelblichgraue* bis *graugrüne*, durchscheinende **Sillimanit** $Al(AlSiO_5)$ (Hauptlagerstätten in Australien, Indien, Südafrika, Russland) findet hauptsächlich zur Herstellung von Feuerfestbaustoffen („*Sillimanitsteinen*") und hochtemperaturbeständigem Mörtel Verwendung. Vor seiner Verarbeitung wird er einem Vorbrand bei 1550 °C unterworfen, wobei er in temperaturwechselbeständigen „*Sintermullit*" (= Mullitnadeln in einer SiO_2-Glasmatrix) übergeht. $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot \frac{1}{2}SiO_2 + \frac{1}{2}SiO_2$ (bei 1810 °C zerfällt Mullit in ein Al_2O_3/SiO_2-Gemisch, das bei 1860 °C schmilzt). **Mullit** (*farblos*), der in der Technik aus Kaolin (S. 967) und calciniertem Aluminiumoxid im Lichtbogenofen bei hohen Temperaturen synthetisiert wird, dient ebenfalls für hochfeuerfeste Baustoffe, ferner als Rohstoff für Elektroporzellan sowie als Trübungsmittel für Emaillen, als Poliermittel und als Füllstoff in Kunststoffen und Lacken.

Aus den hitzebeständigen, unbrennbaren, faserigen, verspinnbaren **Amphibolen** (Anthophyllit, Amosit, Tremolith, Aktinolith und Krokydolith; Hauptvorkommen in der Kap-Provinz, Transvaal, Finnland, USA, Westaustralien), die auch als „*Amphibolasbeste*"[50] bezeichnet werden, stellt man wie aus „*Serpentinasbesten*" (vgl. S. 967) Spinn- und Webwaren, Asbestpappen und -papier sowie Verbundwerkstoffe her (Beispiele für Amphibolasbeste sind etwa Anthophyllit, Amosit, Krokydolith (= Blauasbest)).

Schichtsilicate („Phyllosilicate")

Typische Beispiele für Minerale mit schichtförmigen Polysilicat-Baueinheiten („*Phyllosilicate*") sind der **„Serpentin"** $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$[50] und der **„Kaolinit"** $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$, deren Strukturen Fig. 213 veranschaulicht. Ersichtlicherweise liegen in ihnen Silicatschichten $[Si_2O_5^{2-}]_x$ des in Fig. 209 (S. 858) wiedergegebenen Typs vor, in welchen die „freien" Sauerstoffatome der zweidimensional-unendlich miteinander verknüpften SiO_4-Tetraeder einheitlich nach einer Seite (in Fig. 213a nach unten) ausgerichtet sind. Sie gehören zusammen mit Hydroxidgruppen einer – unterhalb der erwähnten Si_2O_5-Schicht („*Tetraederschicht*") liegenden – „*Oktaederschicht*" an, deren Zentren vollständig mit Magnesium- bzw. zu $\frac{2}{3}$ mit Aluminium-Ionen besetzt sind. Da im ersten Falle pro Si_2O_5-Baueinheit drei, im zweiten Falle zwei [O, OH]-Oktaeder mit Kationen gefüllt sind, spricht man bei Serpentin auch von einem „*trioktaedrischen*", bei Kaolinit von einem „*dioktaedrischen*" Schichtsilicat.

Die einzelnen, übereinander angeordneten Serpentin- bzw. Kaolinitschichten lassen sich (formal) auch als Kondensationsprodukte von Kieselsäureschichten $H_2Si_2O_5$ (tetraedrisch koordiniertes Silicium; vgl. Fig. 208, S. 957) mit $Mg(OH)_2$- bzw. $Al(OH)_3$-Schichten (oktaedrisch koordiniertes Magnesium bzw. Aluminium, vgl. S. 1231 bzw. 1157) beschreiben:

$$3\,Mg(OH)_2 + H_2Si_2O_5 \rightarrow Mg_3(OH)_4[Si_2O_5] + 2\,H_2O,$$
$$2\,Al(OH)_3 + H_2Si_2O_5 \rightarrow Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + 2\,H_2O.$$

[50] Asbest von asbestos (griech.) = unauslöschlich, unzerstörbar; Serpentin von serpens (lat.) = Schlange (Name bezieht sich auf die schlangenhautartige Färbung).

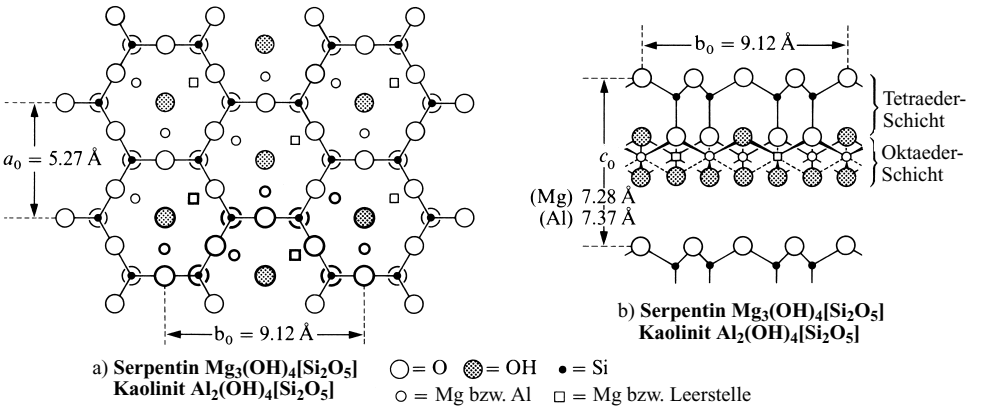


Fig. 213 Strukturen von Serpentin $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ und Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ (schematisch): (a) Projektion in die ab-Ebene (OH-Schicht unterhalb Mg(Al)-Schicht nicht wiedergegeben); (b) Projektion in die bc-Ebene (die Projektion bezieht sich auf die in Fig. (a) durch Fettdruck hervorgehobenen Gruppen).

Da jedoch die Ausdehnung der Oktaederschicht im Falle von $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ deutlich größer als jene der Tetraederschicht ist, stabilisieren sich die Serpentinschichten durch Krümmung (um die b-Achse), wobei die $Mg(O,OH)_6$-Schicht „außen“, die Si_2O_5-Schicht „innen“ liegt (Fig. 214a). Der „*faserige Serpentin*“ („*Chrysotil*“) baut sich dementsprechend aus besonders feinen, 150–400 Å dicken und bis zu 4 cm langen, innen hohlen Fasern („*Fibrillen*“) auf, die aus eingerollten $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Schichten bzw. aus ineinander gestellten $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Zylindern bestehen (Fig. 214c). Zum Unterschied hierzu bildet sich im „*blätterigen Serpentin*“ („*Antigorit*“; Fe-haltig) eine Halbwellenschichtstruktur aus (Fig. 214b).

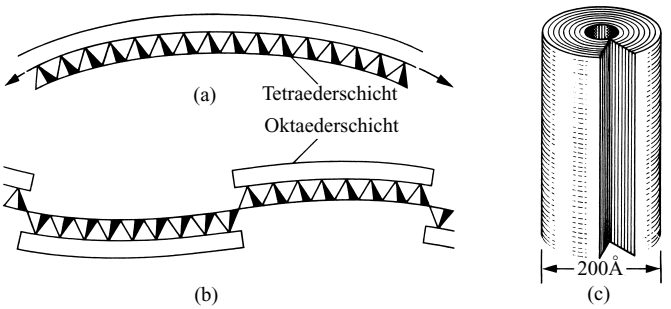


Fig. 214 Serpentinminerale: (a) $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Schicht im faserigen Serpentin (Chrysotil). (b) $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Schicht in blätterigem Serpentin (Antigorit). (c) Bau einer Chrysotilfaser.

Besser als bei den Serpentinmineralen stimmen die Dimensionen der Tetraeder- und Oktaederschicht bei den Kaolinit-Mineralen überein. Dementsprechend bildet der „*Kaolinit*“ sechseckige meist < 1000 Å breite und 100 Å dicke Blättchen, die sich aus parallel übereinander angeordneten ebenen $Al_2(OH)_4Si_2O_5]$-Schichten mit der Schichtfolge AAA ... aufbauen (im formelgleichen „*Dikkit*“ bzw. „*Nakrit*“ beobachtet man andere Schichtfolgen). Wegen der nicht exakt übereinstimmenden Tetraeder- und Oktaederschicht rollen sich jedoch sehr dünne, aus nur wenigen $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$-Schichten aufgebaute Kaolinitblättchen ein, wobei diesmal die weniger ausgedehnte $Al(O,OH)_6$-Schicht „innen“, die ausgedehnte Si_2O_5-Schicht „außen“ liegt. Das Kaolinitmineral „*Halloysit*“ $Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \cdot 2H_2O$, in wel-

chem die $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$-Schichten durch Wasserschichten voneinander getrennt sind, baut sich sogar wie der faserige Serpentin (s. oben) aus hohlen Fibrillen auf, die aus eingerollten Kaolinitschichten bestehen (bei 60 °C bilden sich unter H_2O-Verlust Kaolinitblättchen).

Im Sinne von F. Liebau (vgl. S. 964) stellen die Silicatschichten in den Serpentin- und Kaolinitmineralen Zweier-Einfachschichten dar (Polykondensationsprodukte der Zweier-Einfachketten). Weitere Beispiele für Zweier-Einfachschichtsilicate sind u. a. etwa der „*Petalit*" $LiAl[Si_2O_5]_2$ und der „*Sanbornit*" $Ba[Si_2O_5]$. In letzteren beiden Mineralen sind die terminalen Sauerstoffatome der SiO_4-Tetraeder – zur Erzielung einer guten Ladungsverteilung zwischen den Kationen (Li^+, Ba^{2+}, Al^{3+}) und den Silicatschichten – abwechselnd nach beiden Seiten ausgerichtet. Die Schichten sind zudem gefaltet. Die Faltung wird umso stärker, je kleiner und je höher geladen das Kation ist und nimmt etwa in der Reihe $Na_2[Si_2O_5]$, $Li_2[Si_2O_5]$, $Ba[Si_2O_5]$ zu. Die ungefalteten Silicatschichten der Serpentin- und Kaolinitminerale sind durch die Ankondensation der $Mg(OH)_2$- und $Al(OH)_3$-Schichten besonders stabilisiert; die hydratisierten Magnesium- und Aluminium-Ionen wirken gewissermaßen als sehr große Ionen.

Als Beispiele für Vierer-Einfachschichtsilicate seien „*Apophyllit*" $Ca_4K(F)[Si_2O_5]_4$ und *Gillespit* $BaFe[Si_2O_5]_2$ genannt. Zweier-Doppelschichten liegen etwa in synthetischem $Ca_2[SiAlO_4]_4$ und „*Hexacelsian*" $Ba_2[SiAlO_4]_4$ vor.

Gewinnung, Verwendung. Der hitzebeständige, unbrennbare, nur schwer zerreibbare, in feinste geschmeidige Fasern zerlegbare und verspinnbare, säurelabile **Chrysotil** (faseriger Serpentin; Hauptvorkommen des Minerals in Kanada, Russland, Südsimbabwe, Südafrika, USA) wird zum Unterschied von den säurestabilen Amphibolasbesten (S. 965) auch als „*Serpentinasbest*" („*Chrysotilasbest*") bezeichnet. Er dient wie dieser als „*anorganische Faser*"[51] zur Herstellung von Spinn- und Webwaren (für feuerfeste Kleidungsstücke, hitzebeständige Elektroisolierungen, Dichtungen, Seile), von Asbestmappen und -papieren, sowie von Verbundwerkstoffen. In letzteren wird Portlandzement (S. 1257) als anorganisches Bindemittel verwendet („*Asbestzement*", „*Eternit*" für Dachbeläge, Rohre, Wärmeisolierungen) oder Kunstharze sowie Kautschuk als organisches Bindemittel (u. a. für Brems-, Kupplungs- oder Fußbodenbeläge). Auch als Träger für Kontaktsubstanzen wird er genutzt.

Chrysotilasbest (Weltjahresproduktion: Fünf Megatonnenmaßstab) wird meist aus natürlichen Mineralvorkommen gewonnen, lässt sich aber auch künstlich durch mehrstündige Umsetzung eines – durch Fällung von Wasserglas mit Magnesiumchlorid erhältlichen – Polykieselsäure/Magnesiumoxid-Gemischs in Wasser bei 300–350 °C und 90–160 bar herstellen (anstelle von Magnesium- lassen sich so auch Eisen-, Nickel- oder Cobaltchrysotil $M^{II}_3(OH)_4[Si_2O_5]$ synthetisieren). Beim Erhitzen des Alkali-beständigen, Säure-labilen Chrysotils auf 600 °C bildet sich Forsterit neben SiO_2: $2\,Mg_3(OH)_4[Si_2O_5] \rightarrow 3\,Mg_2[SiO_4] + SiO_2 + 4H_2O$. Das Gemisch geht bei 1100 °C in Enstatit über ($Mg_2[SiO_4] + SiO_2 \rightarrow 2\,Mg[SiO_3]$) und schmilzt bei ca. 1550 °C. Asbeststaub führt ähnlich wie SiO_2-haltiger Staub zur Staublungenerkrankung („*Asbestose*")[46].

Der **Kaolinit** (*weiß*, weich, blättchenförmig) ist der wesentliche Bestandteil des „*Kaolins*" (weitverbreitet; Lagerstätten in Deutschland etwa in Bayern und Sachsen; benannt nach der Fundstätte, dem „hohen chinesischen Berg" = „Kao-ling"). Letzterer hat sich durch Kaolinisierung Feldspat- und Glimmer-haltiger Gesteine unter Verbrauch des Treibhausgases CO_2 gebildet ($Ca[AlSiO_4]_2 + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + Ca(HCO_3)_2$) und enthält neben Kaolinit in geringen Mengen Feldspäte (S. 970), Glimmer (S. 969) und Quarz (S. 950). Kaolinit wird durch Schlämmung von den anderen, Kaolin ausmachenden Silicaten getrennt und dient als Rohstoff für keramische Materialien (z. B. Porzellan, S. 981), als Füllstoff und Streichpigment in der Papierindustrie und als Ausgangsprodukt für Molekularsiebe (S. 972) sowie Ultramarin (S. 971). Verwendung findet er auch in der Gummi-, Farben- und Kunststoffindustrie (Verbesserung der Abriebfestigkeit von Gummiwaren, Deckkraft von Lacken, Fließeigenschaften von Kunststoffen). Schließlich dient er als Füll- und Trägerstoff[53] für Medikamente, Insektizide, Herbizide, Düngemittel sowie als Adsorptionsmittel („*bolus alba*") zur Darmentgiftung.

Synthetisch kann Kaolinit aus Polykieselsäure und Aluminiumhydroxid unter hydrothermalen Bedingungen (vgl. Chrysotil-Synthese, oben) bei pH-Werten < 7 gewonnen werden. Beim Erhitzen auf 950–1000 °C geht er (über Metakaolinit und Spinellphasen) $(3\,Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \rightarrow [3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2]$

---

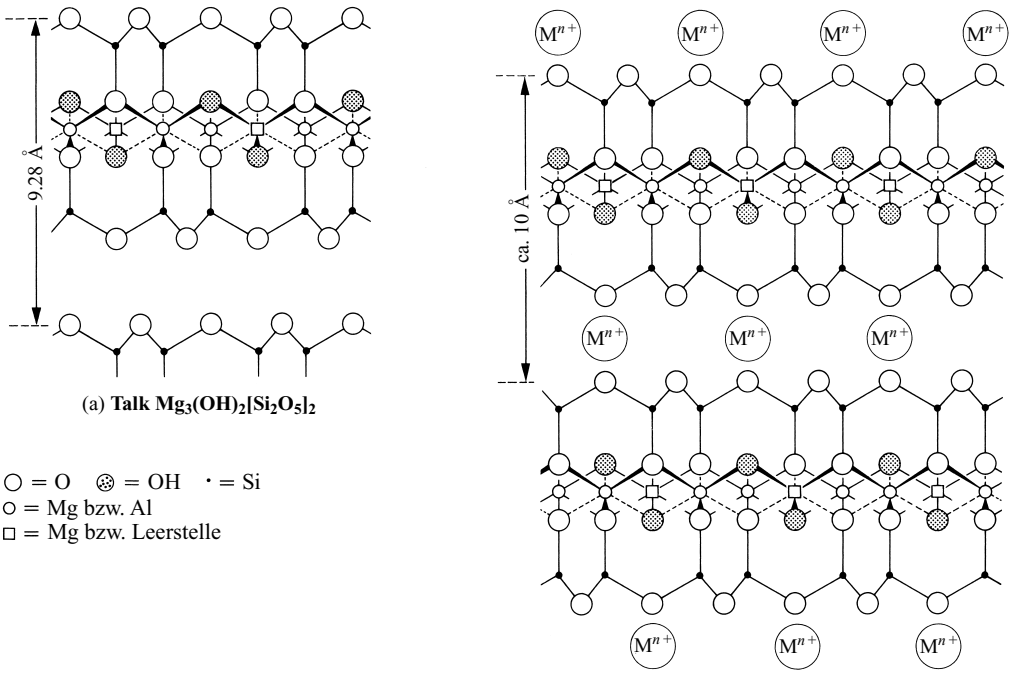
[51] Zu den **anorganischen Fasern** („*Mineralfasern*", *Chemiefasern*") zählt man kleine *langgestreckte Aggregate gleichgerichteter Moleküle* oder *Kristallite* (Aggregatsquerschnittsfläche $< 0.05\,mm^2$; mindestens 10-mal länger als breit), denen *Unbrennbarkeit, geringes Wärmeleitvermögen* und hohe *Temperaturbeständigkeit* zukommen muss, falls sie als Dämmstoffe eingesetzt werden, und hohe *Zugfestigkeit, hohes Elastizitätsmodul, geringe Dichte, geringe Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften*, falls man sie als Verstärkungsfasern in einer Verbundmatrix (Füllgrade bis 80 %) nutzt. Anderweitig nicht erreichte Zugfestigkeiten haben insbesondere *einkristalline Fasern* (**„Whiskers"**, von whisker (engl.) = Barthaar). Wichtige anorganische *Naturfasern* stellen die Serpentin- und Amphibolasbeste dar. *Synthetisch* werden Fasern u. a. aus Kohlenstoff, Bor, Siliciumcarbid, Oxiden wie SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, glasig erstarrten Mineralien (Glas-, Stein-, Schlackenfasern) sowie Keramikstoffen hergestellt (siehe bei den betreffenden Stoffen).

$+ 4SiO_2 + 6H_2O$) in Mullit über, wobei die Größe der gebildeten, verfilzten Mullitnadeln (vgl. Porzellan, S. 981) durch die Größe der Kaolinitkristalle bestimmt wird. Charakteristisch ist die große Neigung des Kaolinits zur Einlagerung („*Intercalation*“) chemischer Stoffe wie Harnstoff, Hydrazin, Dimethylsulfamid, Säureamide zwischen die einzelnen Kaolinitschichten.

Weitere wichtige Beispiele für Schichtsilicate sind der **„Talk“** $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$ und der **„Pyrophyllit“** $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$. Die Struktur beider Minerale leitet sich von der des Serpentins bzw. Kaolinits dadurch ab, dass die einzelnen $Mg(O,OH)_6$- bzw. $Al(O,OH)_6$-Oktaederschichten nicht – wie bei letzteren – auf einer Seite, sondern auf beiden Seiten mit Si_2O_5-Tetraederschichten verbunden sind (vgl. Fig. 215)[52]. Die einzelnen übereinander gelagerten Talk- und Pyrophyllitschichten lassen sich hier somit als Kondensationsprodukte von jeweils zwei Kieselsäureschichten $H_2Si_2O_5$ mit einer $Mg(OH)_2$- bzw. $Al(OH)_3$-Schicht beschreiben:

$$H_2Si_2O_5 + 3Mg(OH)_2 + H_2Si_2O_5 \rightarrow Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2 + 4H_2O,$$

$$H_2Si_2O_5 + 2Al(OH)_3 + H_2Si_2O_5 \rightarrow Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2 + 4H_2O.$$



(a) **Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$**

(b) **Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$**

Fig. 215 Strukturprojektionen in die bc-Ebene (vgl. Fig. 213): (a) Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$ und Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$; (b) Glimmer (schematisch).

Verwendung. **Talk** (weitverbreitet; Lagerstätten in Deutschland z. B. in Thierstein, Schwarzenbach; Weltjahresproduktion: Fünf Megatonnenmaßstab) tritt in blätterigen bis feinschuppigen, breitstengeligen *weißen* und festen Massen auf, die relativ weich sind (Härte nach Mohs[47] = 1) und sich fettig anfühlen („*Speckstein*“, „*Steatit*“). Seine für Silicate ungewöhnlich geringe Härte rührt daher, dass die einzelnen Schichten, aus denen er sich aufbaut (s. oben), elektrostatisch abgesättigt und mit benachbarten

[52] Im „*Palygorskit*“ und „*Sepiolith*“ sind die „freien“ Sauerstoffatome der Silicatschichten in Bändern abwechselnd nach oben und unten gerichtet und – ähnlich wie in Fig. 215a dargestellt – über Magnesiumhydroxidschichten verknüpft. Es entsteht hierdurch eine Raumnetzstruktur mit kanalartigen Hohlräumen, in denen Wasser wie in Zeolithen (S. 971) gebunden vorliegt. Beide Minerale können als Molekularsiebe, als Adsorptionsmittel sowie als Trägermaterial verwendet werden. Als „*Meerschaum*“ wird Sepiolith zu Zigarrenspitzen, Pfeifenköpfen und Schmuck verarbeitet.

Doppelschichten nur durch van der Waals'sche Kräfte schwach verbunden sind. Die Schichten lassen sich infolgedessen leicht gegeneinander verschieben. Wegen seiner Weichheit und der hiermit verbundenen leichten Bearbeitbarkeit wurde der Talk bereits in der mediterranen Kultur des Altertums als Werkstoff für Gesteinsschnitzereien benutzt. Heute dient er als Füllstoff[53] in Elastomeren, Thermoplasten, Lacken und Anstrichstoffen. Talkmehle werden wegen ihres Adsorptionsvermögens als inerte Substrate für Wirkstoffe (z. B. Pharmazeutika, Fungizide, Pestizide) und als Körperpuder in kosmetischen Präparaten verwendet. Talk ist darüber hinaus ein Rohstoff für Elektrodenkeramik.

Ähnliche Verwendung wie der Talk findet der *silbrig weiße* bis *apfelgrüne*, perlmuttglänzende, sich mild fettig anfühlende, ebenfalls weiche und blätterige **Pyrophyllit** (Fe-haltig). Von Interesse ist seine Verwendung als Futtermaterial für Höchstdruckzellen (z. B. Diamantsynthese).

Eine weitere wichtige Gruppe von Phyllosilicaten bilden schließlich die **„Glimmer"**. Sie gehören wie auch der Sillimanit (S. 965), der Mullit (S. 965), die Feldspäte (S. 970) und die Zeolithe (S. 971) zu den „*Alumosilicaten*" („*Aluminosilicaten*"), worunter man Silicate versteht, in welchen Silicium teilweise durch Aluminium ersetzt ist. Da das Al^{3+}-Ion eine positive Ladung weniger als das Si^{4+}-Ion aufweist, erhöht sich mit jedem an Stelle von Silicium in das Silicat eintretende Aluminium-Ion die negative Ladung des Silicats um eine Einheit, sodass zur Neutralisation zusätzliche Kationen erforderlich sind. Dementsprechend liegen in den Glimmern, die sich vom Talk $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$ und Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$ durch Ersatz jedes vierten Siliciums in der Silicatschicht durch Aluminium ableiten, Baueinheiten des Typs $Mg_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]^-$ und $Al_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]^-$ vor (OH teilweise durch F, Mg bzw. Al teilweise durch Fe und andere Metalle ersetzt). Die valenzmäßige Absättigung übernehmen hier K^+-, seltener Na^+- und andere Ionen in 12er Koordination zwischen den anionisch geladenen Schichten (vergleiche Fig. 215 b). Als Beispiele seien aus der vom Talk abgeleiteten trioktaedrischen Glimmerreihe („*Biotit-Reihe*") insbesondere die Minerale „*Phlogopit*" $K\{Mg_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ und „*Biotit*" $K\{(Mg,Fe,Mn)_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$, aus der vom Pyrophyllit abgeleiteten dioktaedrischen Glimmerreihe („*Muskovit-Reihe*") die Minerale „*Paragonit*" ($Na\{Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ und „*Muskovit*" („*Moskauer Glas*") $K\{Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ genannt.

Besonders feinkristalline Glimmer werden auch als „*Illite*" bezeichnet. Sie bilden in den Böden des gemäßigten Klimabereichs oft den größten Anteil der Tonminerale (s. unten) und sind für die Eigenschaften dieser Böden aufgrund ihres Ionenaustauschvermögens (vgl. Anm.[63], S. 972) von entscheidender Bedeutung. Bei den Illiten ist die Schichtladung häufig etwas niedriger als bei den „normalen" Glimmern (s. weiter unten), entsprechend einer Zusammensetzung $(K,H_3O)_y\{Mg_3(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$ (dioktaedrisch) und $(K,H_3O)_y\{Al_2(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$ (trioktadrisch); $y = 0.7–0.9$.

In den Glimmern beträgt die Ladung der Schichten pro Formeleinheit -1. Höhere negative Schichtladungen von annähernd -2 liegen in den sogenannten „*Sprödglimmern*" vor, die sich vom Talk bzw. Pyrophyllit durch Ersatz zweier Siliciumatome durch Aluminiumatome ableiten und deren negative Schichtladungen im wesentlichen durch Ca^{2+}-Ionen kompensiert werden. Beispiele sind „*Xantophyllit*" $Ca\{Mg_3(OH)_2[Al_2Si_2O_{10}]\}$ und „*Margarit*" $Ca\{Al_2(OH)_2[Al_2Si_2O_{10}]\}$. Entsprechend ihrer hohen Zwischenschichtladung sind die Sprödglimmer schlechter spaltbar und weniger geschmeidig als die Glimmer, die ihrerseits wiederum größere Härte und kleinere Spaltneigung als Talk und Pyrophyllit (keine Zwischenschichtladung) zeigen.

Kleinere negative Schichtladungen als Glimmer weisen die glimmerartigen Silicate der „*Vermiculit*"- und der oben erwähnten „*Illit*"-Reihe (Schichtladung ca. -0.9 bis -0.6 pro Formeleinheit) sowie der „*Montmorillonit/Beidellit*-"Reihe (Schichtladung ca. -0.6 bis -0.2 pro Formeleinheit) auf. Die Schichtladungen werden bei ihnen dadurch hervorgerufen, dass entweder die dreiwertigen Al-Ionen auf Oktaederplätzen im Pyrophyllit durch zweiwertige Ionen bzw. die zweiwertigen Mg-Ionen auf Oktaederplätzen im Talk durch einwertige Ionen (z. B. Li^+) oder die vierwertigen Siliciumatome auf Tetra-

[53] Die – meist billigen – **anorganischen Füllstoffe** („*Füllmittel*", „*Streckungsmittel*", „*Extender*", „*Verschnittmittel*"; Brechungszahl meist < 1.7) setzt man u. a. Papieren oder Werk-, Kunst-, Lack-, Anstrich-, Klebstoffen zur Volumen- und/oder Gewichtserhöhung sowie zur Produktverbilligung und Eigenschaftsverbesserung (Härte, Festigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit, optische Eigenschaften) zu. Sie bilden – anders als *anorganische Pigmente* (Brechungszahl meist > 1.7) – nicht den Minder-, sondern den Hauptbestandteil der betreffenden Produkte. Wichtige *natürliche* und *synthetische* anorganische Füllstoffe (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) sind *Carbonate* (insbesondere Kalk), *Quarz, Silicate* (Talk, Ton, Glimmer, Kieselerde, Aerosole, Glaskörper), *Sulfate* (insbesondere Gips, Schwerspat), *Aluminiumhydroxid, Fasern* (insbesondere Glasfasern), *Ruße* (siehe bei den einzelnen Stoffen).

ederplätzen im Pyrophyllit oder Talk durch dreiwertige Aluminiumatome ersetzt sind. Im ersteren Falle spricht man von einem „*montmorillonitischen*“, im letzteren Falle von einem „*beidellitischen Ladungstyp*“.

Verwendung. Die Glimmer, die zusammen mit Kaolinit, Serpentin (Antigorit), Talk und Pyrophyllit sowie den glimmerartigen Silicaten (s. oben) zu den **„Tonmineralen“** gezählt werden, sind zu etwa 3.5% am Aufbau der festen Erdkruste beteiligt. Besonders häufig ist **Biotit**, der durchscheinende bis undurchsichtige, *dunkel gefärbte*, metallisch-perlmuttglänzende, gut spaltbare Tafeln bildet. Technische Bedeutung haben insbesondere der **Phlogopit** (Lagerstätten z. B. in Madagaskar, Kanada, Russland) und der **Muskovit** (weit verbreitet; europäische Lagerstätten z. B. in Spanien, Frankreich und Norwegen). Beide Glimmer bilden wie Biotit durchscheinende tafelige, leicht spaltbare Kristalle. Phlogopit ist meist *rotbraun*, gelegentlich *gelbgrün* oder *rot*. Sie werden hauptsächlich als Füllstoffe[53] für Lacke, Farben und Kunststoffe, darüber hinaus als Isoliermaterial verwendet. Reiner „*Fluormuskovit*“ $K\{Al_2F_2[AlSi_3O_{10}]\}$ wird synthetisch hergestellt und dient als Elektroisoliermaterial.

Der **Montmorillonit** $Na_{0.33}\{(Al_{1.67}Mg_{0.33})(OH)_2[Si_4O_{10}]\}$ (dioktaedrisch, montmorillonitischer Ladungstyp), das Hauptmineral des „*Bentonits*“, stellt neben Kaolinit (S. 967) und Illit (s. oben) einen wichtigen Rohstoff für keramische Materialien[69] dar. Er dient darüber hinaus zur Herstellung von Gießereisanden und Bleicherden, als Zusatz zu Spülmitteln für Erdölbohrungen und in der Eisenerzindustrie zur Pelletierung. Durch Auslaugen mit Mineralsäuren veredelter (gebleichter) Bentonit findet bei der Raffination von Pflanzenölen und -fetten Verwendung. Die Zwischenschichtkationen der Minerale der Montmorillonit/Beidellit-Reihe[54] lassen sich ohne weiteres durch andere Kationen austauschen. Auch lagern sich in die Zwischenschichten leicht Wassermoleküle und andere Stoffe unter Vergrößerung des Schichtabstandes ein („*innerkristalline Quellung*“). Dementsprechend findet man in der Natur wasserhaltigen Montmorillonit (ca. $4H_2O$ pro $0.33\,Na^+$)[54]. Beim Erhitzen auf 100–200 °C geben die Minerale das Quellungswasser ab.

Der **Vermiculit** $(Mg(H_2O)_6 \cdot 2H_2O)_{0.33}\{(Mg, Fe^{III}, Al)_3(OH)_2[Al_{1.25}Si_{2.75}O_{10}]\}$ (trioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp; Lagerstätten in Südafrika, Montana (USA), Australien, Kenia), ein *bronzefarbenes* bis *farbloses*, gut spaltbares Mineral, dient in der Bautechnik zur Wärme- und Schallisolation, in der Verpackungsbranche als stoß- und wärmeschützender, bei Gefäßbruch flüssigkeitssaugender Füllstoff und in der Metallurgie (auf den Metallschmelzen schwimmend) als Wärmeisolator zur Zwischenlagerung der Schmelzen bis zum Gießen. Man verwendet ihn hierbei in der oberflächenreichen, lockeren „*expandierten*“ (geblähten) Form, die sich beim kurzzeitigen Erhitzen bis auf 1500 °C bildet. Die hierdurch erzielbare 15–30fache Volumenvergrößerung beruht auf der plötzlichen Verdampfung des Zwischenschichtwassers, das nicht schnell genug aus den großen Vermiculit-Kristallblättchen entweichen kann.

Farblose „*Glimmerblättchen*“, auf die Titandioxid-Hydrat gefällt wurde, dienen nach einer Hitzebehandlung als *Perlglanz-* bzw. *Interferenzpigmente*[68].

Gerüstsilicate („Tectosilicate“)

Ähnlich wie im Falle der band- und schichtartigen Silicate (S. 964 und 965) können die vierwertigen Siliciumatome auch im Falle der Raumnetzstruktur des Siliciumdioxids teilweise (bis zu 50 Atom-%) durch dreiwertige Aluminiumatome ersetzt werden („*Gerüst*“, „*Tectosilicate*“)[55], und auch hier ist der Einbau jedes Aluminiumatoms mit dem Auftreten einer negativen Ladung verknüpft. Zur Ladungsneutralisation sind dementsprechend Kationen erforderlich, die geeignete Hohlräume der betreffenden *Alumosilicate* (*Aluminosilicate*) besetzen. So ist zum Beispiel in den **„Feldspäten“** $K[AlSi_3O_8]$ („*Kalifeldspat*“, „*Orthoklas*“[56], „*Mikroklin*“, „*Sanidin*“ „*Adular*“), $Na[AlSi_3O_8]$ („*Natronfeldspat*“, „*Albit*“) sowie $Ca[Al_2Si_2O_8]$ („*Kalkfeldspat*“, „*Anorthit*“[56]) jedes vierte bzw. jedes zweite Sili-

[54] Zur Montmorillonit/Beidellit-Reihe (**„Smectite“**) zählen neben dem Montmorillonit z. B. auch: „*Beidellit*“ $(Ca,Na)_{0.3}\{Al_2(OH)_2[Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10}]\}$ (dioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp), „*Nontronit*“ $Na_{0.33}\{Fe^{III}_2(OH)_2[Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}]\}$ (dioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp), „*Saponit*“ $(Ca,Na)_{0.33}\{(Mg,Fe^{II})_3(OH)_2[Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}]\}$ (trioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp), „*Hectorit*“ $Na_{0.33}\{(Mg,Li)_3(OH,F)_2[Si_4O_{10}]\}$ (trioktaedrisch, montmorillonitischer Ladungstyp). Die Minerale liegen in der Natur hydratisiert vor.

[55] Sind alle Siliciumatome in $[SiO_2]_x$ durch Aluminiumatome ersetzt, so liegt das hochpolymere Anion $[AlO_2^-]_x$ der wasserfreien *Aluminate* vor (S. 1162). In gleicher Weise entsprechen die verschiedenen Kieselsäuren $Si(OH)_4$, $(HO)_3Si—O—Si(OH)_3$ usw. wasserhaltigen Aluminaten des Typs $[Al(OH)_4]^-$, $[(HO)_3Al—O—Al(OH_3]^{2-}$ usw. (S. 1158). Die Siliciumatome in $[SiO_2]_x$ lassen sich auch gegen andere Atome als Al austauschen. So bildet z. B. „*Borphosphat*“ BPO_4 sowohl eine Quarz- als auch eine Tridymit- und Cristobalitstruktur, in welchen die Si-Atome des SiO_2 alternierend durch B- und P-Atome ersetzt sind (S. 1109).

[56] Der Orthoklas spaltet senkrecht zu einer Kristallfläche, der Anorthit schräg dazu: orthos (griech.) = aufrecht, klasma (griech.) = Bruchstück, an (griech.) = Verneinung.

ciumatom und im feldspatartigen Alumosilicat „*Nephelin*“ $Na[AlSiO_4]$ (häufig zusammen mit „*Cancrinit*“ $Na_6Ca_2[(AlSiO_4)_6(CO_3)_2]$) sowie „*Leucit*“ $K[AlSi_2O_6]$ jedes zweite bzw. jedes dritte Siliciumatom durch Aluminium ersetzt.

Die glasklar *farblosen* bis *mattgrauen* Feldspäte, die durch Einschlüsse z. T. *grün*, *rot*, *braun* usw. gefärbt sein können, sind mit ca. 60–64 Gew.-% am Aufbau der festen Erdkruste beteiligt und stellen deshalb eine besonders wichtige Mineralgruppe dar (ca. 40 % der Erdkruste besteht als Albit/Anorthit-Mischkristallen, den so genannten „*Plagioklasen*“). Als wichtiger Gemengebestandteil finden sie sich insbesondere im Granit (grobkörnig, gesprenkelt) neben Quarz und Glimmer sowie im Basalt (feinkörnig, dunkel) neben Pyroxenen und anderen Silicaten. Den – auch synthetisch zugänglichen – Feldspäten liegt ein dreidimensional unendliches Gerüst eckenverknüpfter $[(Al,Si)O_4]$-Tetraeder zugrunde, näherungsweise vergleichbar mit dem des Coesits SiO_2 (S. 957)[57]. Charakteristische Strukturuntereinheiten sind Ringe aus vier derartigen Tetraedern, welche über gemeinsame Sauerstoffatome zu – ihrerseits verbundenen – Zickzackbändern verknüpft sind.

Verwendung. **Natron-**, **Kali-** und **Kalkfeldspat** (europäische Lagerstätten in Deutschland, Norwegen, Italien, Frankreich) finden hauptsächlich als Rohstoff in der Glas- und Keramikindustrie Verwendung. Darüber hinaus dienen sie als milde Schleifmittel, als Füllstoffe für Lacke, Farben, Kleber, Gummi, Kunststoffe, als Straßenschotter, als reflektierende Körnung in der Straßendecke usw. **Nephelin** (weit verbreitet; wichtige Lagerstätten in Kanada, Norwegen, Russland) und **Leucit** (Lagerstätten u. a. in USA und Italien) werden als Rohstoffe zur Glas- und Keramikherstellung genutzt.

Eine andere wichtige Gruppe der Gerüstsilicate sind die – auf der Erde weit verbreiteten, meist *farblosen* – **„Zeolithe“**[58] wie etwa „*Faujasit*“ $Na_2Ca[Al_2Si_4O_{12}]_2 \cdot 16H_2O$, „*Chabasit*“ $Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$, „*Mordenit*“ $Na_2[Al_2Si_{10}O_{24}] \cdot 7H_2O$ und „*Natrolith*“ $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$, in welchen das *Verhältnis von Silicium zu Aluminium* 6, 6.5 bzw. 1.5 beträgt[59]. In ihnen liegen Polyeder, Schichten oder Ketten aus eckenverknüpften $[(Al,Si)O_4]$-Tetraedern vor, die zu einem porenreichen, von langen Kanälen durchzogenen, anionischen Raumnetzwerk verbunden sind. Im Inneren der Poren und Kanäle befinden sich die Wassermoleküle[60] sowie die *Kationen* (Alkali-, Erdalkali- bzw. andere Ionen). Ähnliche Silicatgerüste wie den Zeolithen liegen einer Reihe von Alumosilicaten zugrunde, deren Hohlräume aber zum Unterschied von ersteren zusätzlich mit Anionen besetzt sind. Als Beispiele seien die **„Ultramarine“**[61] wie etwa der natürlich vorkommende *blaue* „*Lasurit*“ („*Lapis lazuli*“; „*Lasurstein*“) $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_n$ genannt (enthält *blaue* S_3^--Ionen, S. 556) und der hiermit verwandte „*Sodalith*“ $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]Cl$ (enthält Cl^--Ionen). Alkalimetallkationhaltige, dehydratisierte Zeolithe nehmen beim Behandeln mit Alkalimetalldämpfen zusätzliche Alkalimetallatome M unter Bildung von M_n^{P+}-Cluster wie Na_4^{3+}, K_4^{3+}, Cs_4^{3+} auf. Auch mit Na^- beladene Zeolithe sind bekannt.

---

[57] Ähnlich wie Coesit verwandelt sich der Kalifeldspat unter Druck bei hohen Temperaturen (120000 bar, 900 °C) in eine Form mit $[(Al,Si)O_6]$-Oktaedern statt $[(Al,Si)O_4]$-Tetraedern.

[58] **Literatur.** L. Puppe: „*Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen*“, Chemie in unserer Zeit, **20** (1986) 117–127; J. M. Thomas: „*New Light on the Structure of Alumosilicate Catalysts*“, Progr. Inorg. Chem. **35** (1987) 1–49; W. Höldrich, M. Hesse, F. Naumann: „*Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen*“, Angew. Chem. **100** (1988) 232–251; Int. Ed. **27** (1988) 226; K. Seff: „*Structural Chemistry inside Zeolithe A*“, Acc. Chem. Res. **9** (1976) 121–128; C. K. Hersh: „*Molecular Sieves*“, Reinhold, New York 1961; D. W. Breck: „*Zeolithe Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*“, Wiley, New York 1974; R. M. Barrer: „*Zeolithes and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*“, Acad. Press, London 1978; Ullmann (5. Aufl.): „*Zeolites*“, **A 28** (1995); X. He, D. Antonelli: „*Synthesen und Anwendungen von übergangsmetallhaltigen mesoporösen Molekularsieben*“, Angew. Chem. **114** (2002) 222–238; Int. Ed. **41** (2002) 214; P. Behrens: „*Löcher in chemisch variabler Umgebung: mesoporöse Metalloxide*“, Angew. Chem. **108** (1996) 561–564; Int. Ed. **35** (1996) 515.

[59] In der *Natur* kommen etwa 40 verschiedene Zeolith-Typen vor. Darüber hinaus kennt man noch etwa 100 *künstlich gewonnene* Zeolith-Formen der allgemeinen Formel $(M^+,M^{2+}_{0.5})_x[AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ (M^+,M^{2+} = Alkali-, Erdalkali-Ion). Sie unterscheiden sich im Si/Al-Verhältnis, das von 1 in Zeolith A $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$ über 1.2 bis 3 in Zeolithen X bzw. Y (z. B. $Na_{43}[(AlO_2)_{43}(SiO_2)_{53}] \cdot 132H_2O$ bzw. $Na_{28}[(AlO_2)_{28}(SiO_2)_{68}] \cdot 125H_2O$), um 5 in künstlichen Mordeniten (z. B. $Na_{8.7}[(AlO_2)_{8.7}(SiO_2)_{39.3}] \cdot 24H_2O$), 10–100 in Zeolithen der Reihe **Z**eolithe **S**econes **M**obile (*ZMS*) (z. B. ZMS-5 $(Na_{0.3}H_{3.8})[(AlO_2)_{4.1}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$) bis ∞ in Silicalit SiO_2 reicht. Mit dem Si/Al-Verhältnis steigt die Thermo- und Säurestabilität an.

[60] Die *Zeolithe* (= Siedesteine) tragen den Namen daher, dass diese beim Erhitzen das „zeolithisch“ gebundene Wasser ohne Zerfall des Alumosilicatgerüsts abgeben und daher wie siedende Steine aussehen: zeo (griech.) = ich siede; lithos (griech.) = Stein.

[61] Der Name Ultramarin rührt von seinem überseeischen Fundort: ultra (lat.) = jenseits; mare (lat.) = Meer.

Im Faujasit sind die $[(Al,Si)O_4]$-Tetraeder in der Weise miteinander verknüpft, dass die Silicium- bzw. Aluminiumatome die Ecken eines Kuboktaeders („*β-Käfige*“; genauer: abgestumpfter Oktaeder) einnehmen (vgl. Fig. 216; Fettdruck). Die Kuboktaeder sind ihrerseits in der in Fig. 216 b veranschaulichten Weise mit den sechseckigen Flächen über hexagonale Prismen miteinander verbunden und umschließen große, durch weite Kanäle („*Fenster*“) erreichbare Hohlräume („*α-Käfige*“). In einem anderen, künstlich gewonnenen Zeolith (Zeolith A, s. unten) sind die Kuboktaeder mit den quadratischen Flächen über Würfel verknüpft (Fig. 206 a) und umschließen kleine Hohlräume. Bei den *Ultramarinen* baut sich das Alumosilicatgerüst aus Kuboktaeder-Baueinheiten auf (vgl. Fig. 206, Fettdruck), die nach den drei Raumrichtungen aneinander gereiht sind, wobei die quadratischen Flächen jeweils zwei Käfigen gemeinsam angehören.

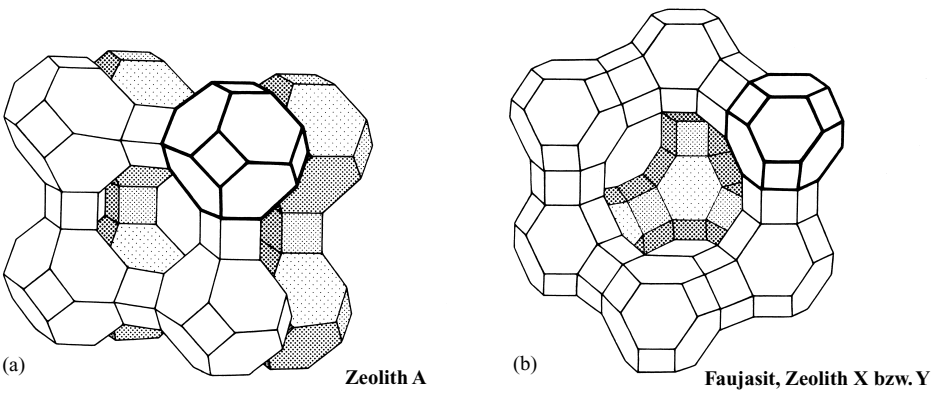


Fig. 216 Ausschnitte aus der Struktur von Zeolith, A, X bzw. Y sowie Faujasit (wiedergegeben sind Verbindungslinien der Silicium(Aluminium)-Atome der eckenverknüpften $[(Al,Si)O_4]$-Tetraeder.

Verwendung und Gewinnung. **„Zeolithe“** (Weltjahresproduktion insgesamt: Megatonnenmaßstab), die bei hohen Temperaturen „getrocknet“ wurden, nehmen begierig *Wasser*, aber auch *kleine Moleküle* wie CO_2 oder H_2O auf und eignen sich demgemäß als **Adsorptionsmittel** (*Trockenmittel* für Erdgase, Luft, Lösungsmittel, Innenräume von Doppelfenstern; *Reinigungsmittel* für die Abtrennung unerwünschte Gasbestandteile). Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Zeolithe ist ihre *Austauschfähigkeit* gebundener *Ionen* gegen andere Ionen, was ihren Einsatz als **Ionenaustauscher** ermöglicht. So besitzen etwa *Alkalimetallzeolithe* („*Zeolith A*“, „*Permutite*“, „*Sasil*“)[62] *wasserenthärtende Wirkung*:

$$Na_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot nH_2O + Ca^{2+} \rightleftarrows Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot nH_2O + 2Na^+$$

(Austausch der Natrium- gegen Calcium-Ionen des Wassers[63]; Regenerierung der Austauscher durch Behandlung mit NaCl-Lösung). Sie werden z. B. in Waschmitteln genutzt (50 %iger Ersatz des Phosphats, vgl. S. 806).

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der Zeolithe, die sich von anderen Adsorptionsmitteln durch ihre gleichmäßige Porenstruktur unterscheiden, betrifft Trennprozesse. So enthalten entwässerte Zeolithe Hohlräume bestimmten Durchmessers mit Zugangsöffnungen ebenfalls definierten Durchmessers, durch die Moleküle *passender Größe* und *Gestalt* eindringen können, um dann in den Hohlräumen durch elektrostatische oder van der Waals'sche Kräfte festgehalten zu werden, während *sperrige* Moleküle nicht einzutreten vermögen und *kleinere* Moleküle zwar leicht eindringen, aber ebenso leicht wieder entschlüpfen können. Auf diese Weise lassen sich Zeolithe als **Molekularsiebe** zur *Trennung von Molekülen* verschiedener Größe und Gestalt einsetzen, also z. B. zur Trennung von geradkettigen Aliphaten (adsorbierbar in Ca^{2+}-ausgetauschtem Zeolith A) von verzweigtkettigen Aliphaten oder von Aromaten (nicht adsorbierbar). Auch ist es durch mehrstufige Luftbelastungs-Desorptions-Zyklen möglich, sauerstoffangereicherte Luft für Kläranlagen oder für Stahlwerke herzustellen (N_2 wird in Ca^{2+}-ausgetauschtem Zeolith A oder X stärker als O_2 festgehalten). Selbst die Trennung von H_2, HD und D_2 sowie von o-

[62] Von permutare (lat.) = austauschen sowie von *So*dium-*Al*uminium-*Sil*icate.

[63] In analoger Weise wird das Adsorptionsvermögen des Ackerbodens für Kalium- und Ammoniumsalze, das für die Düngung von großer Bedeutung ist, dadurch bedingt, dass die im Boden vorhandenen Tonminerale Calcium gegen Kalium und Ammonium auszutauschen vermögen, sodass statt der wertvollen Kalium- und Ammoniumsalze die beim Austausch freiwerdende Calcium-Verbindung durch den Regen ausgewaschen wird.

und p-H_2 hat man mithilfe geeigneter Molekularsiebe erreicht. Das Adsorptionsvermögen der erwähnten Zeolithe für Moleküle nimmt in der Reihe $H_2O > NH_3 > CH_3OH > CH_3SH > H_2S > CO_2 > N_2 > CH_4$ ab. Es lassen sich nicht nur mesoporöse Molekularsiebe auf Silicatbasis, sondern auch solche mesoporöser Übergangsmetalloxide synthetisieren[58].

In einer Reihe von Fällen werden die in Zeolith-Hohlräume eingedrungenen Moleküle an anwesenden Zeolith-Kationen zudem verändert. Eine derartige Wirkung der Zeolithe als **Katalysatoren** nutzt man etwa zur *Isomerisierung unverzweigter* in verzweigte Aliphaten für Treibstoffzwecke (Pd- bzw. Pt-haltiger Zeolith Y), zum *Cracken* oder *Hydrocracken* (unter H_2-Mitwirkung) von Erdöldestillaten für die Treibstoffherstellung (Lanthanoid-haltige Zeolithe X oder Y, die gegebenenfalls auch Pd oder Pt enthalten), zur *Umwandlung* von Methanol in Kohlenwasserstoffe oder von Benzol in Ethylbenzol bzw. Toluol in p-Xylol (Zeolithe der ZSM-Reihe).

Die in Laboratorium und Technik genutzten Zeolithe werden in der Praxis hauptsächlich *synthetisch* gewonnen. So entsteht beispielsweise der „*Zeolith A*" aus Wasserglas, Aluminat und Natriumhydroxid in Wasser (eingesetzt im geeigneten Molverhältnis) durch Kristallisation des zunächst aus der Lösung fallenden Al-haltigen Kieselsäuregels bei 70–100 °C. In analoger Weise erhält man die *Zeolithe* X, Y, ZSM-5 sowie synthetische Mordenite[59]. Die Na-Ionen der Na^+-haltigen Zeolithe lassen sich nachträglich durch andere Ionen wie K-, NH_4-, Ca-, Lanthanoid-, Ni-, Co-, Pt-, Pd-Ionen austauschen. Die als Pulver (Kristalldurchmesser ca. 1000 Å) anfallenden künstlichen Zeolithe werden nach Zusatz von Bindemitteln (Kaolin, Montmorillonit) in Granulate verwandelt und anschließend im Luftstrom bei Temperaturen bis zu 500 °C getrocknet. Die Zeolithe A, X und Y haben die in Fig. 216 wiedergegebenen Strukturen (A: Porenöffnung 4.1 Å, Volumen der Poren: 151 $Å^3$; X bzw. Y: Porenöffnung: 7.4 Å, Volumen der Poren: 775 $Å^3$), die Zeolithe der ZSM-Reihe eine komplizierte, durch sich kreuzende Kanalsysteme ausgezeichnete Struktur (Porendurchmesser 6 Å), ähnlich der von praktisch Al-freiem „*Silicalit*" (erzeugbar hydrothermal aus Tetrapropylammoniumsilicat). Ähnliche Gashydratstruktur wie die SiO_2-Modifikation „*Melanophlogit*" (S. 953) mit großen polyedrischen Hohlräumen haben auch die „*Clathrasile*" sowie „*Dodecasite*".

Die **Ultramarine** $Na_{4-x}[Al_{3-x}Si_{3+x}O_{12}]S_n$ („Na-reich" im Falle $x = 0$, „Si-reich" im Falle $x > 0$) enthalten – in Zeolith-Hohlräumen eingelagert – u. a. *gelbgrünes* S_2^-, *blaues* S_3^-, *rotes* S_4^- (vgl. S. 556) bzw. Gemische dieser Sulfid(1−)-Ionen und sind je nach Zusammensetzung *blau, grün, rot* oder *violett*. Sie dienen als *physiologisch unbedenkliche* **Buntpigmente** in der Kunststoff-, Lack-, Farben-, Leder-, Papier-, Textil- und Kosmetik-Industrie in Form von „Wäscheblau" als Komplementärfarbe zum verbliebenen gelblichen Ton der Wäsche). Zur *Herstellung* von blauem Ultramarin wird feinteiliger *Metakaolinit* (= bei 500–600 °C entwässerter Kaolinit) zusammen mit wasserfreier Soda, eisenfreiem Quarzmehl, Schwefel und Holzkohle mehrere Tage auf 750–800 °C erhitzt, wobei *farbloses Ultramarin* $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot \frac{1}{2}Na_2S_m$ entsteht, der durch vieltägige Oxidation des Polysulfids(2−) mit Luft zu Schwefeldioxid und Trisulfid(1−) in *Ultramarin-Blau* $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_3$ übergeht. In ähnlicher Weise erhält man *Ultramarin-Grün*, *-Rot* und *-Violett*.

2.5.4 Technische Silicate[26, 45, 64]

Nachfolgend werden Alkalisilicate, Gläser sowie Tonwaren besprochen, die als *technische Silicate* in großem Umfange synthetisiert werden. Bezüglich der ebenfalls synthetisch gewonnenen **Zeolithe** s. oben, bezüglich **Zement** S. 1257, bezüglich **Kalksandsteinen** S. 1256.

---

[64] **Literatur.** Gläser, Glasfasern. G.H. Frischat: „*Glas – Strukturen und Eigenschaften*", Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 65–74; H. Scholze: „*Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*", Springer-Verlag (2. Aufl.), Berlin 1977; A. Paul: „*Chemistry of Glasses*", Chapman and Hall, London 1982; H. Rawson: „*The Properties and Application of Glass*", Elsevier, Amsterdam 1981; P. Phillips: „*The Encyclopedia of Glass*", Crown, New York 1981; G. Nölle: „*Technik der Glasherstellung*", Harri Deutsch Verlag, Frankfurt 1979; Ullmann (5. Aufl.): „*Glass*", **A 12** (1989) 365–432; J.G. Mohr, W.P. Rowe: „*Fiberglass*", Van Nostrand, New York 1978; K.A.F. Schmidt: „*Textilglas für die Kunststoffverstärkung*", Zechner und Hüthig, Speyer 1972; Ch. Rüssel, D. Ehrt: „*Neue Entwicklungen in der Glaschemie*", Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 126–135. Glaskeramik, Cermets. P.W. McMillan: „*Glass-Ceramics*", Acad. Press, New York 1979; Ullmann (5. Aufl.): „*Glass Ceramics*", **A 12** (1989) 433–448; „*Ceramic Metal Systems*", „*Electronic Cereals and Cereal*", „*Cereal and Cereal Products*", **A 6** (1986) 55–78, 79–92, 93–137; A.M. Dietzel: „*Emaillierung*", Springer-Verlag, Berlin 1981. Keramik. F. Aldinger, H.-J. Kalz: „*Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken*", Angew. Chem. **99** (1987) 381–391, Int. Ed. **26** (1987) 371; Ullmann (5. Aufl.): „*Ceramics General Survey*", „*Advanced Structural Products*" **A 6** (1986) 1–42, 43–53; „*Construction Ceramics*" **A 7** (1986) 425–460; „*Ferroelectrics*", **A 10** (1987) 309–321; „*Magnetic Materials*", **A 16** (1990) 1–51; W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann: „*Introduction to Ceramics*", Wiley (2. Aufl.), New York 1976; H. Salmang, H. Scholze: „*Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*", Springer-Verlag (5. Aufl.) Berlin 1968; Handbuch der Keramik: „Kapitel über Tonkeramik, Oxidkeramik, Nichtoxidkeramik", Verlag Schmid GmbH, Freiburg; B. Cockayne, D.W. Jones (Hrsg.): „*Modern Oxid Materials*", Acad. Press, London 1972.

Alkalisilicate

Reine Alkalisilicate der Formel M_4SiO_4, M_2SiO_3, $M_2Si_2O_5$ und $M_2Si_4O_9$ lassen sich durch Zusammenschmelzen von reinem Quarzsand und Alkalicarbonat bei etwa 1300 °C im Molverhältnis 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 und 4 : 1 darstellen:

$$SiO_2 + 2\,M_2CO_3 \rightarrow M_4SiO_4 + 2\,CO_2, \quad 2\,SiO_2 + M_2CO_3 \rightarrow M_2Si_2O_5 + CO_2,$$
$$SiO_2 + M_2CO_3 \rightarrow M_2SiO_3 + CO_2, \quad 4\,SiO_2 + M_2CO_3 \rightarrow M_2Si_4O_9 + CO_2.$$

Die beim Erstarren der Schmelze zunächst glasig anfallenden Produkte können durch längeres Tempern unterhalb ihres Schmelzpunktes zur Kristallisation gebracht werden (analog lassen sich Erdalkalimetallsilicate synthetisieren, vgl. S. 963, 964, 965). Auf die besprochene Weise entstehen etwa die Inselsilicate Li_4SiO_4 und Na_4SiO_4 (Smp. 1018 °C), die Kettensilicate Li_2SiO_3, Na_2SiO_3 (Smp. 1089 °C) und K_2SiO_3 (Smp. 976 °C), die Schichtsilicate $Li_2Si_2O_5$, $Na_2Si_2O_5$ (Smp. 874 °C) und $K_2Si_2O_5$ (Smp. 1045 °C) sowie das (strukturell noch ungeklärte) Polysilicat $K_2Si_4O_9$.

In der *Technik* werden Natrium- und Kaliumsilicate der Zusammensetzung $M_2O \cdot nSiO_2$ (n ca. 1, 2, 3 und 4) in Form klarer, glasiger (s. unten), durch Eisen-Verunreinigungen mehr oder minder blau, grün, gelb oder braun gefärbter Brocken erhalten (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab). Man bezeichnet sie wegen ihrer Wasserlöslichkeit als **„Wassergläser“**. In den Handel kommen praktisch ausschließlich „*flüssige Wassergläser*“ („*Flüssiggläser*“), die durch Auflösen der „*festen Wassergläser*“ („*Festgläser*“) in überhitztem Wasser (z. B. 150 °C bei 5 bar Druck) gewonnen werden (am verbreitetsten ist „*Natronwasserglas*“ mit einem Molverhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3.4$ bis 3.5).

Eigenschaften. Die Wassergläser reagieren infolge teilweiser Hydrolyse der Alkalisilicate alkalisch (silicatreiche Wassergläser) bis sehr alkalisch (silicatarme Wassergläser). Sie enthalten neben Alkali- und Hydroxid-Ionen Monosilicat-Ionen $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$ und $H_3SiO_4^-$ sowie cyclische und raumvernetzte Polysilicat-Ionen. Hierbei wächst der Monosilicatanteil mit zunehmender Alkalität und Verdünnung der Lösung. Aus den silicatarmen Wasserglaslösungen lassen sich unter geeigneten Bedingungen Hydrate von Na_3HSiO_4, $Na_2H_2SiO_4$ und NaH_3SiO_4 auskristallisieren (im Handel sind das sogenannte „*Sesquisilicat*“ $Na_3HSiO_4 \cdot 5\,H_2O$ und die so genannten „*Metasilicate*“ $Na_2H_2SiO_4 \cdot 5\,H_2O$ (Smp. 72 °C) und $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8\,H_2O$ (Smp. 47 °C)).

Verwendung. Die **silicatreichen** Wassergläser stellen einen „mineralischen Leim“ dar und dienen – insbesondere in Form von *Natrium-(Natron-)wasserglas* – zum Verkitten von Glas- und Porzellanbruchstücken, zum Imprägnieren und Leimen von Papier, zum Beschweren von Seide, zum Strecken von Seife, zum Konservieren von Eiern, als Flammschutzmittel für Holz und Gewebe usw. Darüber hinaus werden sie zu Kieselsolen (S. 961), Kieselgelen (S. 962) und Zeolithen (S. 971) verarbeitet. Silicatreiches *Kaliumwasserglas* wird überwiegend als Bindemittel für Fernsehröhren-Leuchtstoffe, Mineralfarben, Anstrichmittel, Putzmittel sowie zur Herstellung von Schweißelektrodenüberzügen benutzt. Die **silicatarmen** Wassergläser dienen zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln (z. B. für Geschirrspülmaschinen).

Gläser[64]

Unter einem **„Glas“** im weiteren Sinne versteht man ganz allgemein eine amorphe, d. h. ohne Kristallisation erstarrte (metastabile), beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze („*eingefrorene Flüssigkeit*“), deren Atome zwar eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen (Fig. 217b; S. 975). Die Fähigkeit, glasartig zu erstarren, besitzen viele *Elementoxide*, eine Reihe von *Elementsulfiden*, einige *Elementfluoride* und sogar *Metalle*. Da es sich beim glasigen Zustand nur um einen metastabilen Zustand handelt, der in den beständigen (energieärmeren) kristallinen Zustand überzugehen sucht, „*entglasen*“ (kristallisieren) Gläser bei längerem Erwärmen („*Tempern*“) auf Temperaturen unterhalb ihres Erweichungspunktes – bisweilen auch beim langen Stehen bei Raumtemperatur – unter Trübung (vgl. Fig. 217a).

Zur Glasbildung kommt es in der Regel dann, wenn die Geschwindigkeit der **„Kristallkeimbildung“** (= Bildung eines aus wenigen Formeleinheiten bestehenden Kristalliten, vgl. S. 1430) und/oder des **„Kristallwachstums“** (= Längenzuwachs eines Kristalls pro Zeiteinheit) in einer Schmelze unterhalb ihres Schmelzpunktes klein ist, verglichen mit der Abkühlgeschwindigkeit des geschmolzenen Stoffes. Häufig bestimmt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit überwiegend die Glasbildung, da in Form von Verunreinigungen in der Schmelze sowie von aktiven Stellen der Gefäßwände meist genügend Keime vorliegen, an welchen die Kristallisation einsetzen kann. Die Wachstumsgeschwindigkeit beim Schmelzpunkt extrem klein, wächst mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze und nimmt nach Durchlaufen eines Maximums bei weiterer Temperaturerniedrigung bis zu unmessbaren kleinen Werten ab. Naturgemäß muss zur erfolgreichen Überführung einer Schmelze in den Glaszustand der Temperaturbereich der endlich großen Kristallwachstumsgeschwindigkeit rasch durchschritten werden.

Die maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten können sehr unterschiedlich sein. Sie liegen im Falle technischer Gläser, die durch einfaches Erstarrenlassen geeigneter Glasschmelzen gewonnen werden, in der Regel deutlich unter 10 μm pro Minute. Derart geringe maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeiten weisen z. B. saure Oxide der Zusammensetzung $\mathbf{A_2O_3}$ (z. B. B_2O_3, Al_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3), $\mathbf{AO_2}$ (z. B. SiO_2, GeO_2) und $\mathbf{A_2O_5}$ (z. B. P_2O_5, As_2O_5) auf, nicht dagegen Verbindungen der Formel AO, AO_3, AO_4 und AO_5, technische Bedeutung hat nur das auf S. 951 besprochene SiO_2-Glas („*Quarzglas*“). Die Gewinnung optischer Spezialgläser mit maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von über 100 μm pro Minute bietet bereits fertigungstechnische Schwierigkeiten (Gefahr des Glasspringens bei allzu rascher Abkühlung). Äußerst kleine Probekörper lassen sich jedoch ohne Sprunggefahr extrem rasch abkühlen und können deshalb auch bei sehr hohen maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten, wie sie etwa den Metallen zu eigen sind, in den glasigen Zustand übergeführt werden (z. B. Herstellung von „*metallischen Gläsern*“, „*Chalkogenidgläsern*“).

Die Eigenschaft, aus dem Schmelzfluss glasig-amorph zu erstarren, zeigen darüber hinaus die in Schmelzen gebildeten Produkte saurer Oxide wie Siliciumdioxid, Bortrioxid, Aluminiumtrioxid oder Phosphorpentaoxid, die ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden („*Netzwerkbildner*“), mit basischen Oxiden wie Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Blei(II)- oder Zinkoxid. Derartige erstarrte Schmelzmischprodukte nennt man auch Glas im engeren Sinne. Der Hauptbestandteil eines solchen Glases ist in der Regel Siliciumdioxid, das wie im Quarzglas (Fig. 217b) ein ungeordnetes dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter $[SiO_4]$-Tetraeder bildet und dessen Disiloxanbrücken SiOSi durch Anlagerung der von den basischen Oxiden gelieferten Oxid-Ionen O^{2-} teilweise gespalten („getrennt“) sind: $\gtrless Si—O—Si \lesseqgtr + O^{2-} \rightarrow \gtrless Si—O^- + {}^-O—Si \lesseqgtr$ (vgl. Fig. 217c). Man nennt daher die erwähnten basischen Metalloxide bzw. die entsprechenden Metallkationen (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}) auch „*Trennstellenbildner*“. Je mehr Trennstellen vorhanden sind, desto niedriger liegen Erweichungs- und Schmelzpunkt eines Glases. Einwertige Kationen bewirken dabei eine größere Erweichungs- und Schmelzpunktabsenkung als äquivalente Mengen zweiwertiger Trennstellenbildner, da die Ionenbindungen im ersteren Falle naturgemäß schwächer als im letzteren Falle sind ($\gtrless Si—O^- 2M^+ {}^-O—Si \lesseqgtr$ statt $\gtrless Si—O^- M^{2+} {}^-O—Si \lesseqgtr$).

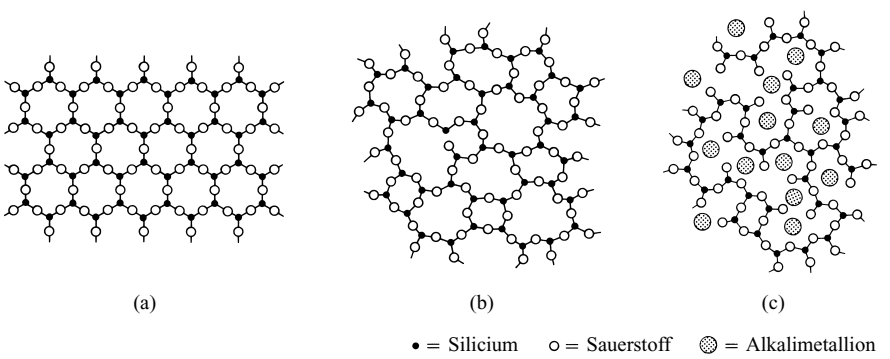


Fig. 217 Zweidimensionale Strukturmodelle von a) kristallinem Quarz, b) Quarzglas, c) Alkalisilicatglas mit Trennstellen im Netzwerk.

Die vierwertigen Silicium-Ionen der „*Silicatgläser*“ können teilweise (oder sogar ganz) durch andere netzwerkbildende Ionen wie dreiwertiges Bor, dreiwertiges Aluminium oder fünfwertigen Phosphor substituiert sein. Man bezeichnet letztere Ionen auch als „*Netzwerkwandler*“, weil sie die negative Ladung des Netzwerks erhöhen (B^{3+}, Al^{3+}) oder erniedrigen (P^{5+}) und demgemäß pro Netzwerkwandler einen Trennstellenbildner verbrauchen oder eine zusätzliche Trennstelle schaffen. Solcherart abgewandelte „Silicatgläser“ („*Borosilicatgläser*“, „*Alumosilicatgläser*“, „*Phosphosilicatgläser*“) zeichnen sich häufig durch besonders breite Erweichungsintervalle aus.[65]

Glassorten und ihre Verwendung. Wichtige Glasarten sind Flach- und Behälterglas (Normalglas), Spezialgläser hoher chemischer Resistenz, optische Gläser (für Linsen, Brillen, Lichtleitfasern usw.), elektrotechnische Spezialgläser, Lötgläser, Keramikgläser (z. B. hochtemperaturwechselbeständige, ferroelektrische, photosensitive Keramikgläser).

Ein sehr einfach zusammengesetztes Glas ist das **Natron-Kalk-Glas**, das so genannte „*Normalglas*“, welches die Zusammensetzung $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ (12.9 % Na_2O, 11.6 % CaO, 75.5 % SiO_2) besitzt. Das gewöhnliche Gebrauchsglas, wie „*Fensterglas*“, „*Tafelglas*“, „*Flaschenglas*“ und „*Spiegelglas*“, kommt dieser Zusammensetzung meist nahe. Gute, d. h. chemisch genügend widerstandsfähige Natron-Kalk-Gläser sollen in ihrer Zusammensetzung der Gleichung $s = 3\,(n^2 + 1)$ entsprechen, in welcher s die Molzahl des Siliciumdioxids und n die Molzahl des Natriumoxids je Mol Calciumoxid bedeutet. Wird also das Molverhältnis Natriumoxid zu Calciumoxid vergrößert, so muss dementsprechend auch der Siliciumdioxid-Anteil größer gemacht werden. Die Zusammensetzung des Normalglases ist ein Spezialfall der Formel ($n = 1$). Das Na_2O/CaO-Verhältnis der in der Technik hergestellten Gläser bewegt sich etwa in den Grenzen $n = 0.6$ bis 1.8.[66]

Schwerer schmelzbar als die Natron-Kalk-Gläser sind die **Kali-Kalk-Gläser**, bei denen das Natriumoxid durch Kaliumoxid ersetzt ist. Da die Kaligläser bei gleichem Molverhältnis von Alkali zu Kalk leichter von Wasser angegriffen werden als entsprechend zusammengesetzte Natrongläser, verwendet man hier gemäß der Gleichung $s = 4\,(k^2 + 1)$ einen größeren SiO_2-Gehalt, z. B. auf ein Molverhältnis $k = K_2O/CaO = 1$ acht anstatt sechs Mole Siliciumdioxid ($K_2O \cdot CaO \cdot 8SiO_2$). Ein bekanntes Kali-Kalk-Glas ist z. B. das „*böhmische Kristallglas*“, das zu feineren, namentlich geschliffenen Gegenständen Verwendung findet. Auch chemische Geräte, z. B. die schwer schmelzbaren Verbrennungsrohre zur organischen Elementanalyse, werden aus Kaliglas angefertigt. Jedoch wird das Kaliglas für diese Zwecke von dem anders zusammengesetzten Supremaxglas (s. unten) weit übertroffen. Das zu optischen Zwecken dienende „Kronglas“ ist ebenfalls ein Kali-Kalk-Glas. Gläser können auch Natrium- und Kaliumoxid nebeneinander enthalten. Ein solches **Natron-Kali-Kalk-Glas**, das bis 400–450 °C verwendbar ist, ist z. B. das „*Thüringer Glas*“ (Erweichungstemperatur 550–600 °C).

Die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Wasser, Säuren und Alkalilaugen sowie gegen Temperaturdifferenzen wird stark erhöht, wenn man einen Teil des Siliciumdioxids durch Bor- und Aluminiumoxid ersetzt (**„Bor-Tonerde-Gläser“**). Das Boroxid verringert vor allem den Ausdehnungskoeffizienten des Glases und damit dessen Empfindlichkeit gegen rasches Erhitzen und Abkühlen und macht das Glas widerstandsfähiger gegen Wasser und Säuren; das Aluminiumoxid setzt die Sprödigkeit herab und vermindert die Gefahr des „*Entglasens*“ (Kristallisierens). Ein sehr bekanntes Glas dieser Art ist das „*Duran-Glas*“ (74.4 % SiO_2, 8.5 % Al_2O_3, 4.6 % B_2O_3, 7.7 % Na_2O, 3.9 % BaO, 0.8 % CaO, 0.1 % MgO; Erweichungstemperatur 600–700 °C). Es war ursprünglich für Geräte des chemischen Laboratoriums bestimmt, hat sich allmählich aber auch im Haushalt für Geräte zum Kochen und Backen auf freiem Feuer eingebürgert. Ähnliche Zusammensetzungen und Eigenschaften haben „*Jenaer Glas*“, „*Pyrexglas*“, „*Silexglas*“, „*Resistaglas*“, „*Duraxglas*“. Wichtig für den Chemiker ist noch das „*Supremaxglas*“ (56.3 % SiO_2, 20.1 % Al_2O_3, 8.9 % B_2O_3, 8.7 % MgO, 4.8 % CaO, 0.6 % K_2O, 0.6 % Na_2O; Erweichungstemperatur oberhalb von 1000 °C), welches sich für Verbrennungsrohre und sonstige chemische Geräte eignet, die hohen Temperaturen (bis 800 °C) ausgesetzt werden sollen.

Ersetzt man im Kali-Kalk-Glas das Calciumoxid durch Bleioxid, so erhält man das leicht schmelzbare **„Kali-Blei-Glas“** („*Bleikristallglas*“). Es zeichnet sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen und hohe Dichte (3.5 bis 4.8 g/cm^3) aus und wird für geschliffene Gebrauchs- und Luxusgegenstände

[65] Neben den anorganischen gibt es auch organische, auf ganz anderer Basis aufgebaute Gläser, z. B. das durch Polymerisation von Methacrylsäuremethylester $CH_2{=}CMe{-}COOMe$ gewonnene „*Plexiglas*“.

[66] Calciumoxid-freie Alkalisilicatgläser sind wasserlöslich (vgl. S. 974). Alkali-reichen Kalkgläsern wird durch Wasser ein Teil des Alkalis aus der Oberfläche herausgelöst. Die hierdurch gebildete, an SiO_2 und CaO reiche Oberflächenschicht schützt dann das darunterliegende Glas vor weiterer Wassereinwirkung. Daher pflegt man neue chemische Glasgeräte zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit mit Wasser „*auszudämpfen*“. In gleicher Weise wirken Säuren. Besonders stark werden Gläser von Laugen angegriffen, die das SiO_2 des Glases herauslösen.

sowie für die Trichter der Fernseh-Bildröhren (Front aus Sr- und Ba-haltigem Glas) verwendet. Ein anderes Kali-Blei-Glas ist das „*Flintglas*“, das vor allem als optisches Glas (für Linsen, Prismen) Verwendung findet. Besonders bleireich und etwas borsäurehaltig ist der „*Strass*“, der in seinem Lichtbrechungsvermögen dem Diamanten gleicht und daher zur Nachahmung von Edelsteinen dient.

Durch entsprechende Variation der Bestandteile (z. B. durch Einführung von ZnO, Sb_2O_3, P_2O_5 usw.) können **Spezialgläser** mit ganz bestimmten, für Spezialzwecke geeigneten Eigenschaften gewonnen werden. So enthält z. B. das „*Uviolglas*“, das die ultravioletten Strahlen bis herab zur Wellenlänge 253 nm hindurchgehen lässt, Bariumphosphat und Chromoxid. Die bei Atomenergie-Arbeiten verwendeten Schutzgläser enthalten zur Absorption langsamer Neutronen neben Borosilicaten Cadmiumoxid und Fluoride sowie zur Absorption von γ-Strahlen Wolframphosphat. Zu erwähnen sind hier auch die **„Glaskeramiken“** wie „*Cordierit*“ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, „*Hochspodumen*“ $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ oder „*Hocheukryptit*“ $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, die sich durch Biegezugfestigkeit und besonders hohe Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnen. Man verwendet sie u. a. für astronomische Spiegel, Überzüge von Geschossspitzen und Mahlkugeln, für Haushaltsgeschirr (Handelsnamen „*Zerodur*“, „*Pyroflam*“), Herdkochflächen. Glaskeramiken bilden sich aus Gläsern entsprechender Zusammensetzung durch nachträgliche – zur Teilkristallisation führende – Wärmebehandlung (Bildung von in Glas eingebetteten Mikrokristallen) und unterscheiden sich von Tonkeramiken (s. u.) dadurch, dass sie porenfrei, d. h. gasdicht sind.

Eine wichtige Produktgruppe sind schließlich **Glasfasern**[51], die z. B. in Form von „*Textilfasern*“ (aus Calcium-aluminiumborsilicat-Schmelzen und anderen Glasschmelzen gezogene und versponnene Fäden; Weltjahresproduktion; Megatonnenmaßstab) zur Verstärkung von Kunststoffen u. a. für den Gebäude-, Fahrzeug- und Bootsbau sowie zur Herstellung von Glasfasergeweben für Dachabdeckungen, Teppichrückseiten, elektrische Schaltungen, unbrennbare Vorhangstoffe genutzt werden. In Form von „*Glaswolle*“ verwendet man Glasfasern zum Wärme-, Schall- sowie Brandschutz im Bauwesen und zählt letztere deshalb auch zu den **Mineral-Dämmstoffen** (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab), zu deren Vertretern ferner die „*Steinwolle*“ (aus Ton-, Mergel-, Basalt-, Diabasschmelzen), „*Schlackenwolle*“ (aus Schmelzen von Schlacken metallurgischer Prozesse, z. B. Hochofenschlacke) und „*keramische Wolle*“ (aus Kaolin-, Al_2SiO_5- und anderen Schmelzen) gehören.

Herstellung und Verarbeitung. Die ersten Gläser wurden wahrscheinlich in Ägypten um 3400 v. Chr. hergestellt. Als „*Rohstoffe*“ zur heutigen technischen Glasdarstellung dienen Quarzsand für SiO_2, Soda Na_2CO_3 bzw. Natriumsulfat $Na_2SO_4 + Koks$ für Na_2O ($Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$; $Na_2SO_4 + C \rightarrow Na_2O + SO_2 + CO$), Pottasche K_2CO_3 für K_2O, Kalk $CaCO_3$ für CaO, Mennige Pb_3O_4 für PbO ($Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + \frac{1}{2}O_2$), Borax $Na_2B_4O_7$ für B_2O_3, Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ oder Feldspat $M^I[AlSi_3O_8]$ für Al_2O_3. Die nach bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte Mischung der Rohstoffe („*Glassatz*“) verarbeitet man in unterschiedlich großen Schmelzgefäßen zu Glas. Zur Herstellung von Massengläsern arbeitet man *kontinuierlich* und führt den Glassatz 300000 kg fassenden „*Wannöfen*“ aus Feuerfestmaterialen (Auskleidung mit Steinen aus Zirkon und Mullit) zu. Dieser wird im vorderen Ofenteil („*Schmelzwanne*“) bei 1200–1650 °C „*erschmolzen*“. Es folgt dann im hinteren Ofenteil („*Arbeitswanne*“) eine „*Läuterung*“ (Beseitigung von Gaseinschlüssen durch Zusatz gasabgebender Stoffe wie Na_2SO_4, KNO_3) sowie „*Homogenisierung*“ (zusätzliches Einblasen von Luft oder Wasserdampf) der Schmelze bei 1300–1550 °C. Nach Austritt aus dem Ofen kühlt man die Glasschmelze auf die für ihre Weiterverarbeitung zu Fertigprodukten benötigte Temperatur ab. Die Ofenkapazitäten betragen bis zu 600 t Glas pro Tag. Als weiterer Glasschmelzofen sei der „*Hafenofen*“ genannt, in welchem Glassätze für Spezialgläser in mehreren „*Glashäfen*“ aus Tonmaterial mit 150–500 kg Fassungsvermögen *diskontinuierlich* erschmolzen werden.

Die Eigenschaften der Glasschmelze, beim Erkalten allmählich immer zäher zu werden, bis völliges Erstarren eingetreten ist, gestattet die „*Verarbeitung*“ des Glases durch „*Biegen*“ von Glasrohren, durch „*Blasen*“ von Glas vor der mit der Lungenkraft des Bläsers betriebenen „*Glasmacherpfeife*“ oder der mit Pressluft arbeitenden „*pneumatischen Pfeife*“ (Weingläser, Vasen, Beleuchtungsartikel, Glasröhren, Glühlampenkolben usw.), durch „*Auswalzen*“ (Schaufensterscheiben) oder durch „*Pressen*“ in Formen (Teller, Schüsseln, Biergläser, Glasdachziegel, Flaschen, Konservengläser usw.)[67]. Eine nachträgliche Bearbeitung der festen Glasoberfläche kann auf mechanischem Wege durch Schleifen („*Rauhschleifen*“ mit Quarzsand, „*Feinschleifen*“ mit Schmirgelpapier, „*Polieren*“ mit Poliermitteln) und durch

[67] Wichtig ist ein langsames Abkühlen geblasener Glaswaren, da sonst starke Spannungen auftreten können. Bekannt sind die „*Bologneser Tränen*“, die infolge Abschreckung große Spannungen aufweisen und daher beim Abzwicken der Glastropfenspitze mit einer Zange zu einem staubfeinen Glaspulver zerfallen. Mit „*Bologneser Flaschen*“, die nur innen solche Spannungen aufweisen, kann man etwa unbesorgt einen Nagel in eine Holzplatte einhämmern, während ein in die Flasche fallengelassenes kleines spitzes Steinchen zur augenblicklichen Zertrümmerung der ganzen Flasche führt.

Mattieren mit dem Sandstrahlgebläse oder auf chemischem Wege durch Ätzen (mit Flusssäure) erfolgen.

Färbung. Färbungen von Gläsern können durch **Farbpigmente**[68] wie Metalloxide („*Oxidfärbung*“) oder durch Metalle („*Anlauffärbung*“) hervorgerufen werden. So kann man z. B. bei der Oxidfärbung erreichen: Violett durch Nickel(II)-oxid, Blauviolett durch Mangan(III)-oxid, Blau durch Cobalt(II)-oxid, Blaugrün durch Eisen(II)-oxid (Moselweinflaschen), Grün durch Chrom(III)- oder Kupfer(II)-oxid, Braun durch Eisen(III)-oxid und Braunstein (Rheinweinflaschen), Gelb durch Silber(I)-oxid, Orange durch Uran(VI)-oxid, Rot durch Kupfer(I)-oxid. Schwache, durch Verunreinigungen hervorgerufene nichterwünschte Färbungen lassen sich bisweilen durch Zumischen von Oxiden, welche die Komplementärfarbe liefern, wieder beseitigen. So kann man beispielsweise schwache Eisenfärbungen durch Zusatz von Braunstein („*Glasmacherseife*“) aufheben. Besonders künstlerische Färbungen rufen die Oxide verschiedener seltener Erdmetalle hervor (S. 1940). Die erforderlichen Mengen an Zusatzstoffen bei der Glasfärbung schwanken zwischen einigen Gramm und einigen Kilogramm je 100 kg Glas.

Die Anlauffärbung durch Metalle entsteht nicht wie die Oxidfärbung schon in der geschmolzenen Glasmasse, sondern erst bei nochmaligem halbstündigem Anwärmen des – farblosen – geblasenen Gegenstandes auf 450–500 °C („*Anlaufen des Glases*“). Bekannt ist die leuchtendrote, auf kolloidales Gold zurückzuführende Farbe des „*Goldrubinglases*“ (S. 1469). Ähnlich ist die Farbe des „*Kupferrubinglases*“. Kolloidales Silber färbt gelb, kolloidales Selen rosarot. Die Kunst der Glasfärbung ist alt und hatte in der Gotik einen besonders hohen Stand, wie die prachtvollen Kirchenfenster dieser Zeit zeigen.

Trübung. Für manche Zwecke, z. B. für Beleuchtungskörper, ist es erforderlich, das Glas zu trüben („*Milchglas*“, „*Alabasterglas*“, „*Opalglas*“, „*Nebelglas*“). Eine solche Trübung erreicht man dadurch, dass man kleine feste Teilchen in das Glas einlagert, welche eine andere Lichtbrechung als dieses aufweisen. Als Trübungsmittel eignen sich z. B Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, Zinndioxid SnO_2 und Kryolith Na_3AlF_6. Ein sehr wichtiges getrübtes Glas ist z. B. die **„Emaille“** (eingedeutscht: das „*Email*“), die zum Schutze („*Blechemaille*“, „*Gussemaille*“ für Geschirre, Behälter, Öfen, sanitäre Einrichtungen, Schilder) oder zu Dekorationszwecken („*Schmuckemaillen*“) auf Metalle aufgeschmolzen wird. Besonders wichtig ist das „*Emaillieren*“ von Eisen. Es erfolgt in der Weise, dass man die gut gereinigten Gegenstände durch Eintauchen oder Aufspritzen mit einem – durch feines Vermahlen eines Alkali-Borsäure-Tonerde-Glases mit Wasser hergestellten – Brei („*Schlicker*“) überzieht und nach dem sorgfältigen Trocknen die pulverige Schicht in einem glühenden Emaillier-Muffelofen zu einem glänzenden Überzug zusammenschmilzt. Es wird teils einmal, teils mehrmals emailliert. Als Trübungsmittel wird meist Titan- oder Zirconiumdioxid verwendet, zur Anfärbung[68] u. a. Oxide von Co, Cu, Cr, Mn.

---

[68] Zu den **Pigmenten** (lat: pigmentum = Malerfarbe) zählen Stoffe mit meist hoher Brechungszahl (> 1.7), die im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind. Die mengenmäßig wichtigste Klasse stellen die *natürlichen* und *synthetischen* **anorganischen Farbpigmente** dar („*Pigmente*“ im engeren Sinne; Weltjahresproduktion: Fünf Megatonnenmaßstab). Ihre Einsatzgebiete sind Lacke, Anstrich-, Bau- und Kunststoffe, Papier, Glas, Emaille, Keramik, Zement, Beton, Druckfarben. Man zählt zu ihnen: **Weißpigmente:** *Rutil* TiO_2 (besonders wichtig), *Zink-Weiß* ZnO, *Lithopone* $ZnS/BaSO_4$, früher zudem *Blei-Weiß* $2PbCO_3/Pb(OH)_2$; hinzu kommen weiße *Füllstoffe*[53] wie Kalk, Gips, Silicate (Kaolin, Talk, Glimmer), Zirkonerde. **Schwarzpigmente:** *Ruß* C (als Pflanzen- oder Knochen-Schwarz), *Eisenoxid-Schwarz* Fe_3O_4, *Spinell-Schwarz* $Cu(Fe,Cr)_2O_4$, *Eisen-Mangan-Schwarz* $(Fe,Mn)_2O_3$. **Buntpigmente:** Gelb: Limonit („gelber Ocker“) FeOOH, Cobalt-Gelb $K_3[Co(NO_3)_6]$, Cadmium-Gelb CdS, Chrom-Gelb $PbCrO_4$, Antimon-Gelb $Pb(SbO_3)_2$, Blei-Zinn-Gelb Pb_2SnO_4, Nickel-Rutil-Gelb $(Ti,Ni,Sb)O_2$; Orangefarben: Chrom-Orange $PbCrO_4 \cdot PbO$, Auripigment As_2S_3; Rot: Hämatit („roter Ocker“) Fe_2O_3, Zinnober HgS, Mennige Pb_3O_4, Cadmium-Rot Cd(S,Se), Molybdat-Rot $Pb(Cr,Mo,S)O_4$, Realgar As_2S_3; Blau: Cobalt-Violett $Co_3(PO_4)_2$ bzw. $Co_3(AsO_4)_2$, Azurit $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot nH_2O$, Ultramarin-Blau (vgl. S. 971), Cobalt-Blau $CoAl_2O_4$, Manganblau $Ba_3(MnO_4)_3/BaSO_4$, Berliner-Blau $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$, Smalte-Blau K_2CoSiO_4, Ägyptisch-Blau $CaCuSi_4O_{10}$, Coelin-Blau $CoO \cdot nSnO_2$; Grün: Chromoxid-Grün Cr_2O_3, Spinell-Grün $(Co,Ni,Zn)TiO_4$, Malachit-Grün $2Cu(CO_3) \cdot Cu(OH)_2$, Grünspan $Cu(OAc)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot nH_2O$, Schweinfurter-Grün $Cu(OAc)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, Cobalt-Grün $CoZnO_2$; Braun: Eisenoxidmischungen („brauner Ocker“). – Weitere Pigmente sind: **Korrosionsschutzpigmente** (zum Schutz von Metalloberflächen, z. B. Pb_3O_4, $SrCrO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, ZnO); **Glanzpigmente** Al, Cu, Messing (für Metalleffekte), TiO_2 auf Glimmer (für Perlglanz- oder Interferenzeffekte; vgl. G. Pfaff: „*Perlglanzpigmente*“, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 6–16); **Luminophore** (für Oszillographen, Leuchtstoff- und Fernsehröhren usw.), **Magnetpigmente** (γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4, CrO_2 für Cassetten- und Videobänder).

Tonwaren (Tonkeramik)

Unter **„Tonwaren“** oder **„tonkeramischen Erzeugnissen“**[69] versteht man technische Produkte, welche durch Glühen („*Brennen*“) von feinteiligen, meist feuchten, geformten Tonen bei Temperaturen von 1000–1500 °C hergestellt worden sind. Besondere Bedeutung für die Keramikerzeugung haben hierbei die Tonminerale *Kaolinit* $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ (weiß; vgl. S. 967) und *Illit* $(K, H_3O)_y\{Al_2(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$ ($y = 0.7–0.9$; S. 969). Letzterer ist wegen seines Fe-Gehaltes (Fe teilweise anstelle von Al) meist gelb, rotbraun bis braun. Genannt seien darüber hinaus die aluminiumhaltigen Tonminerale *Halloysit* (S. 966) und *Montmorillonit* (S. 970) sowie das magnesiumhaltige Tonmineral *Talk* (S. 968).

Ein besonders wertvoller Ton ist *Kaolin* („*Porzellanerde*“), der zur Hauptsache aus Kaolinit besteht und zur Herstellung von Porzellan (s. unten) dient. Weniger rein sind die gewöhnlichen *keramischen Tone*, die zur Herstellung von Steinzeug und Steingut (s. unten) verwendet werden; sie enthalten neben Kaolinit mehr oder weniger Illit, Quarz, Glimmer, Humus usw. Sind die Tone sehr eisenhaltig, so werden sie beim Brennen braun bis rot; aus ihnen stellt man das gewöhnliche Töpfergeschirr und die Terrakotten (s. unten) her. Ton, der darüber hinaus durch Sand verunreinigt ist, heißt Lehm; er dient zur Herstellung von Ziegeln (s. unten).

Ton allein ist zur Herstellung von Tonwaren noch nicht geeignet, da er beim Brennen zu stark „*schwindet*“. Das Schwinden lässt sich durch Vermischung mit „*Magerungsmitteln*“ (z. B. gebranntem Ton in Körner- oder Pulverform, Quarzsand oder -mehl) vermeiden. Eine Erniedrigung der Sintertemperatur wird durch Zusatz von „*Flussmitteln*“ (insbesondere Feldspat – und hier meist Orthoklas $K[AlSi_3O_8]$ – sowie gelegentlich Kalkspat $CaCO_3$) erreicht.

Beim Brennen der geformten (bzw. gegossenen[70] und vorgetrockneten Keramikmasse geben die Tonminerale (Kaolinit, Illit) ab 450 °C zunächst das „hydroxidisch gebundene“ Wasser ab, wobei sie unter Volumenverminderung (bis zu 20 %) und Porenbildung u. a. in amorphes Siliciumdioxid SiO_2, kristallinen Korund Al_2O_3 und amorphen, schuppenförmigen Mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ übergehen (vgl. Thermolyse von Kaolinit, S. 967). Um 950 °C bildet sich durch Feldspatverflüssigung eine Schmelzphase in der sich u. a. amorphes und quarzkristallines SiO_2 sowie amorpher Mullit lösen und in Form von Cristobalit SiO_2 und kristallinem, nadelförmigem Mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ wieder ausscheiden. Darüber hinaus bildet das Kaliumoxid aus Feldspat oder Illit mit SiO_2 ein Glas, das nach Abkühlen des keramischen Erzeugnisses die kleinen Keramikteilchen (> 0.2 mm bei „*Grobkeramik*“, < 0.2 mm bei „*Feinkeramik*“) verkittet. Eine Steigerung der Brenntemperatur und eine Verlängerung der Brenndauer bewirken insgesamt eine Abnahme der Porosität und eine Zunahme der mechanischen Festigkeit des Tonwarenprodukts.

Die aus Ton gefertigten grob- und feinkeramischen Erzeugnisse lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen: in solche mit wasserdurchlässigem (porösem) und in solche mit wasserundurchlässigem (dichtem) „*Scherben*“. Erstere bezeichnet man als „*Tongut*“ („*Irdengut*“), letztere als „*Tonzeug*“ („*Sinterzeug*“). Innerhalb jeder dieser beiden Hauptgruppen kann man dabei entsprechend dem Verwendungs-

---

[69] **Keramiken** sind in der Regel kristalline, thermisch und chemisch stabile nichtmetallische anorganische Festkörper, die durch Hochtemperaturprozesse gebrauchsfertig gemacht werden. Ihre Eigenschaften werden in entscheidender Weise durch ihre vom Herstellungsverfahren abhängige Mikrostruktur bestimmt. Man unterteilt Keramiken in *ton*- sowie in *sonderkeramische Werkstoffe* (letztere mit geringem oder verschwindendem Tonmineralgehalt, z. B.: *Oxidkeramik* wie BeO, MgO, Al_2O_3, ZrO_2 UO_2, ThO_2, Y_2O_3, TiO_2; *Elektro-* und *Magnetkeramik* wie $BaTiO_3$, $M^{II}Fe_2O_4$; *Nichtoxidkeramik* wie Si_3N_4, SiC, B_4C, BN). Innerhalb beider Gruppen unterscheidet man zwischen *grob-* und *feinkeramischen* Erzeugnissen (Gefügebestandteile kleiner oder größer 0.2 mm) und in beiden Fällen zwischen *porösen* und *dichten* Keramiken. Im Bereich zwischen Keramik und Metall liegen die *Cermets* (Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe wie z. B. Emaille), zwischen Keramik und Glas die *Glaskeramiken* (s. bei Glas). **Literatur.** H.-P. Baldus, M. Jansen: „*Moderne Hochleistungskeramiken – amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern*“, Angew. Chem. **109** (1997) 338–354; Int. Ed. **36** (1997) 328; R. J. P. Corriu: „*Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen*“, Angew. Chem. **112** (2000) 1432–1455; Int. Ed. **39** (2000) 1376.

[70] Durch Zusatz von Soda (Natriumcarbonat) und/oder flüssigem Wasserglas (Alkalisilicat-Lösung) lassen sich Tone „verflüssigen“. Die Wirkung der Zusätze beruht auf der Fällung der zwischen den Schichten der Tonminerale eingelagerten und diese zusammenhaltenden Mg^{2+}- und Ca^{2+}-Ionen, verbunden mit dem Auseinandergleiten der Tonmineralschichten.

zweck unterscheiden zwischen Geschirr (Tonwaren mit geringer Scherbenstärke) und Baustoffen (dickwandige Tonwaren).

Tongut. Unter den **Baustoffen** aus Tongut sind zu nennen: die nicht weiß brennenden Ziegeleierzeugnisse (Mauerziegel, Hohlziegel, poröse Ziegel, Dachziegel usw.) und die weiß oder hellfarbig brennenden feuerfesten Erzeugnisse (Schamottesteine, Sillimanitsteine, Dinassteine usw.).

Zur Darstellung der Ziegeleierzeugnisse, insbesondere der Mauerziegel, verwendet man als Rohmaterial Lehm, dem man, wenn er nicht schon genügend Sand enthält, solchen als Magerungsmittel beimengt. Die Mischung wird unter Zusatz von etwas Wasser zu einem gleichmäßigen Teig („*Ziegelgut*“) verarbeitet und dann durch einen mit einem viereckigen „*Mundstück*“ versehenen eisernen Zylinder in Form eines Stranges herausgepresst, aus dem durch eine Abschneidevorrichtung („*Tonschneider*“) die Ziegel herausgeschnitten werden. Das Brennen dieser Formlinge erfolgt bei 960–1180 °C im Ringofen (S. 1243). Stark eisenoxidhaltiger Lehm ergibt dabei rote, kalkreicher Lehm gelbe Ziegel. Stärker gebrannte und daher dichtere und festere Ziegelsteine heißen „*Klinker*“ (S. 981). Besonders leichte, poröse Ziegel erhält man durch Zumischen organischer Stoffe (z. B. von Sägespänen), welche beim Brennen oxidiert werden und dabei Poren hinterlassen. Spezifisch leichte „*Blähprodukte*“ entstehen auch beim Brennen bestimmter Tone, die während des Erhitzens „*Blähgase*“ wie CO_2, CO, O_2, SO_2, H_2 (aus anwesenden organischen Verbindungen, Carbonaten, Sulfaten) entwickeln (Verwendung als Betonzuschläge, in Wärmeisolierschichten).

Unter feuerfesten Erzeugnissen versteht man in der Keramik Stoffe, welche Temperaturen bis zu etwa 1700 °C ohne Deformation ertragen. Stoffe, die auch darüber hinaus noch beständig sind, heißen hochfeuerfest. Zu den gebräuchlichsten feuerfesten Baustoffen gehören die „*Schamottesteine*“. Man erhält sie durch Brennen einer Mischung von rohem, plastischem Ton („*Bindeton*“) und stark gebranntem, grobkörnig zerkleinertem, feuerfestem Ton („*Schamotte*“) bei 1450 °C. Der Gehalt an Tonerde Al_2O_3 geht nicht über die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (46 % Al_2O_3 + 54 % SiO_2) hinaus; der Erweichungspunkt liegt meist bei 1700–1750 °C. Verwendung finden die Schamottesteine vor allem zur Auskleidung von Feuerungen (S. 1486, 1642), Hochöfen (S. 1638) und Winderhitzern (S. 1640). Durch Vermehrung des Tonerdegehaltes über die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ hinaus kann man die Erweichungstemperatur der Schamottesteine weiter erhöhen. So erweichen z. B. die durch Brennen natürlicher Aluminiumsilicate der Zusammensetzung „$Al_2O_3 \cdot SiO_2$“ (z. B. Sillimanit, S. 965) bei hoher Temperatur (Bildung von Mullit „$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$“) gewonnenen „*Sillimanitsteine*“ („*Mullitsteine*“) erst bei 1850 °C und die noch tonerdereicheren, durch Brennen von geschmolzener Tonerde mit 10 % Ton als Bindemittel erzeugten und als Futter für Zement-Drehrohröfen (S. 1257) dienenden „*Dynamidonsteine*“ erst bei 1900 °C. Umgekehrt nimmt durch Zusatz von Quarz („*Quarzschamottesteine*“) die Erweichbarkeit zu. Besonders großen Siliciumdioxidgehalt haben die „*Dinassteine*“. So enthalten die „*Ton-Dinassteine*“, welche bei 1350 °C zu erweichen beginnen und oberhalb von 1650 °C schmelzen, 80–83 % SiO_2 und 20–17 % Al_2O_3. Sie entstehen beim Brennen eines Gemisches von Quarzsand und Ton und wurden unter anderem als säurefeste Steine für Glover- und Gay-Lussac-Türme (s. dort) verwendet. Noch kieselsäurereicher (96–98 % SiO_2) sind die „*Kalk-Dinassteine*“, bei denen der Quarz durch 1–2 % Kalk gebunden ist. Sie sind feuerfester (Schmelzpunkt 1700–1750 °C) als die Ton-Dinassteine und dienen unter anderem zur Auskleidung von Siemens-Martin-Öfen (S. 1642).

Zu dem aus Tongut bestehenden **Geschirr** gehören die nicht weiß brennenden Töpfereierzeugnisse (Blumentöpfe, irdenes Haushaltsgeschirr, Majolika, Fayence, Ofenkacheln usw.) und das weiß brennende Steingut.

Zur Herstellung des gemeinen Töpfergeschirrs verwendet man gewöhnlichen Töpferton, welcher leicht schmelzbar ist und daher nur bei niedriger Temperatur (950–1050 °C) gebrannt werden darf. Die Formgebung erfolgt auf der Töpferscheibe. Da die gebrannte Masse („*Scherben*“) wegen der niedrigen Brenntemperatur nicht dicht, sondern porös ist, muss das Geschirr für die meisten Gebrauchszwecke mit einer Glasur versehen werden. Dies geschieht durch Eintauchen der getrockneten Formlinge in eine Bleiglasurmischung, welche beim Brennen ein Bleiglas (S. 976) ergibt. Blumentöpfe bleiben unglasiert. Kochtöpfe, die über freiem Feuer benutzt werden sollen, bestehen aus besserem, d. h. feuerfesterem Ton und werden bei höherer Temperatur (1100 °C) gebrannt. Die Glasur wird meist durch zugesetzte Metalloxide gefärbt. So enthält beispielsweise die bekannte kastanienbraune Glasur Eisenoxid und Braunstein als Färbungsmittel. Majolika (abgeleitet von der Balearen-Insel Mallorca) und Fayence (abgeleitet von der oberitalienischen Stadt Faënza) werden zum Unterschied vom gewöhnlichen Töpfergeschirr nicht in einem Feuer, sondern zweimal gebrannt. Als Ausgangsmaterial dient hier ein stark calciumcarbonathaltiger Ton. Der hohe Kalkgehalt (30–35 %) verhindert beim Abkühlen infolge starken Schwindens das Rissigwerden der Glasur. Zur Formgebung verwendet man meist Gipsformen. Die getrockneten Formlinge werden zunächst bei 900 bis 1000 °C vorgebrannt („*geschrüht*“) und dann nach Aufbringen des Glasurgemisches (einer wässerigen Aufschlämmung von feingemahlenem und durch Zusatz von Zinndioxid weiß und undurchsichtig gemachtem Bleiglas) bei 900 °C fertiggebrannt („*glattgebrannt*“). In ähnlicher Weise werden die Ofenkacheln gewonnen.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Steingut dient ein feuerfester, eisenoxidarmer und daher fast weiß brennender „*Steingut-Ton*“, der mit Siliciumdioxid (für besseres Steingut: Quarz; für weniger gutes Steingut: Sand) und – zur Erzielung eines weißen Scherbens – mit geschlämmtem Kaolin vermischt wird. Je nach der Art des verwendeten Flussmittels (Kalkspat oder Feldspat) erhält man beim anschließenden Brennen entweder leichteres und weicheres „*Kalk-Steingut*“ oder schwereres und härteres „*Feldspat-Steingut*“ („*Hart-Steingut*“, „*Halbporzellan*“). Wie die vorher betrachteten Töpfereierzeugnisse werden auch die Steingut-Formlinge zweimal gebrannt, zuerst unglasiert im „*Rohbrand*“ („*Biskuitbrand*“) bei hoher Temperatur (Kalk-Steingut: 1100–1200 °C; Feldspat-Steingut: 1200–1300 °C), dann glasiert im „*Glattbrand*“ („*Glasurbrand*“) bei niedrigerer Temperatur (900–1000 °C). Spülbecken, Badewannen, Waschtische, Klosettschüsseln usw. bestehen aus Feldspat-Steingut. Die farbige Verzierung von Gebrauchsgeschirr erfolgt meist durch „*Unterglasurmalerei*“, indem man die Farben auf den rohgebrannten Scherben aufbringt und diesen nach dem Glasieren glattbrennt. Beispiele für unglasiertes Steingut sind: Tonzellen, Tonfilter, Diaphragmen, Tonpfeifen.

Tonzeug. Das Tonzeug weist zum Unterschied vom Tongut nicht einen porösen, sondern einen dichten Scherben auf, da es beim Brennen stärker erhitzt wird als das Tongut. Je nachdem, ob der Scherben nicht durchscheinend oder durchscheinend ist, unterscheidet man *Steinzeug* und *Porzellan*.

Die Rohmaterialien zur Herstellung von **Steinzeug** sind die gleichen wie beim Steingut, nur ist im allgemeinen der Feldspatgehalt der Ausgangsmasse größer als dort. Gebrannt wird wie beim Steingut zweimal, wobei Temperaturen bis zu 1450 °C angewendet werden. Die gewöhnlichen Steinzeug-Gegenstände erhalten meist nur eine „*Salzglasur*“, indem man einfach in das Brenngewölbe Kochsalz einstreut; das Natriumchlorid setzt sich dann bei der hohen Brenntemperatur mit Wasserdampf zu Chlorwasserstoff und Natriumoxid um, welches mit den Silicaten des Scherbens einen dünnen Überzug von Natriumaluminium-silicat bildet. Feineres Steinzeug wird mit einer „*Feldspatglasur*“ überzogen.

Unter den aus Steinzeug hergestellten Baustoffen seien genannt: Klinker, Fliesen, Kanalisationsrohre usw. Die Klinker dienen wegen ihrer großen Festigkeit und Härte für Pflaster, Wasserbauten, Pfeiler usw. Unter den Fliesen sind die „*Mettlacher Platten*“ besonders bekannt. Die Kanalisationsrohre werden auf Strangpressen stehend gepresst.

Zum Geschirr aus Steinzeug gehören Spülwannen, Viehtröge, chemische Geräteteile (säure- und alkalifeste Gefäße, Turills, Kühlschlangen, Druckfässer, Chlorentwickler usw.), Haushaltsgegenstände (Trinkkrüge, Einmachtöpfe usw.), Feinterrakotten (Vasen, Schalen, Kunstgegenstände usw.). Das bekannte graue, blau bemalte altdeutsche Geschirr ist z. B. ein Steinzeuggeschirr.

Die Rohmaterialien für die Herstellung von **Porzellan**[71] sind: Kaolin (Tonsubstanz), Quarz (Magerungsmittel) und Feldspat (Flussmittel). Verwendet man einen größeren Gehalt an Kaolin und einen geringeren an Quarz und Feldspat (~ 50 % Kaolin, ~ 25 % Quarz, ~ 25 % Feldspat), so erhält man beim Brennen das „*Hartporzellan*“. Bei Verringerung des Ton- und Vermehrung des Quarz- und Feldspatgehaltes (~ 25 % Kaolin, ~ 45 % Quarz, ~ 30 % Feldspat) entsteht „*Weichporzellan*“. Infolge des größeren Flussmittelgehaltes kann das Weichporzellan bei niedrigerer Temperatur (1200–1300 °C) gebrannt werden als das Hartporzellan (1400–1500 °C). Die niedrigere Brenntemperatur bedingt ihrerseits eine wesentlich größere Verzierungsfähigkeit des Weichporzellans im Vergleich zum Hartporzellan, da die meisten Porzellanfarben zwar die Brenntemperatur des Weich-, nicht aber die des Hartporzellans aushalten. Dementsprechend bestehen die farbenprächtigen Porzellan-Kunstgegenstände aus Weichporzellan.

Zur Herstellung des Hartporzellans werden die – ausgesucht reinen – Rohmaterialien miteinander nass vermahlen, und die breiige Masse in Filterpressen abgepresst und mechanisch durchgeknetet. Die Formgebung erfolgt entweder auf der Drehscheibe oder durch Gießen; im letzteren Falle muss die Masse durch Zusatz von etwas Soda in einen gießfähigen Zustand übergeführt werden. Die geformten oder gegossenen Gegenstände werden in warmen Räumen getrocknet und nach Beseitigung eventueller Nahtstellen und Anbringen von Henkeln, Verzierungen usw. bei rund 900 °C „*rohgebrannt*“ („*verglüht*“). Hierauf überzieht man den gewonnenen porösen Scherben durch Eintauchen in einen dünnflüssigen Glasurbrei (wässerige Suspension von Feldspat, Marmor, Quarz und Kaolin) mit einer dünnen Glasurschicht und brennt die Gegenstände in einem zweiten, wesentlich stärkerem Feuer (1400–1500 °C) fertig („*Garbrand*“, „*Glattbrand*“), wobei sie dicht und durchscheinend werden. Die farbige Verzierung des Hartporzellans kann durch „*Scharffeuerfarben*“ oder durch „*Muffelfeuerfarben*“ erfolgen. Bei der Scharffeuerverzierung werden die Farben entweder auf den fertig glasierten und gebrannten Ge-

[71] Das italienische Wort porcellana bezeichnet eigentlich eine Art weißer Meeresmuschel. Erst sekundär wurde dieses Wort auf das ursprünglich aus China und Japan über Italien importierte keramische Erzeugnis übertragen, weil man glaubte, dass dieses aus der pulverisierten Substanz der weißglänzenden Schalen solcher Muscheln hergestellt werde. Porzellan war den Chinesen schon um das Jahr 600 bekannt. In Europa wurde weißes Porzellan erstmals in Meißen seit 1710 auf Grund planmäßiger Versuche des Physikers Ehrenfried Walter von Tschirnhaus (1651–1708) und des Alchemisten Johann Friedrich Böttger (1682–1719) farbrikmäßig hergestellt.

genstand aufgebracht und im Scharffeuer eingebrannt („*Aufglasur-Scharffeuerfarben*“) oder auf den vorgebrannten unglasierten Scherben aufgetragen und nach Überziehen mit der Glasurmischung scharfgebrannt („*Unterglasur-Scharffeuerfarben*“). Wegen der hohen Brenntemperatur des Hartporzellans halten nur verhältnismäßig wenige Metalloxide diesem Scharffeuerverfahren stand. Dazu gehören vor allem das Cobaltoxid und das Thenards-Blau (S. 1689) für Blau („*Zwiebelmuster*“), das Chromoxid für Grün, das Eisenoxid für Braun und das Uranoxid für Schwarz. Die Muffelfeuerfarben bestehen aus einem Gemisch von feinverriebenem Bleiglas und feingemahlenem Farbkörper (Metalloxid oder Metall), das mit Terpentinöl angerührt und mit dem Pinsel oder als Abziehbild auf das glasierte Porzellan aufgetragen wird. Das Einbrennen erfolgt bei 600–900 °C in Muffelöfen. Wegen der niedrigen Brenntemperatur ist die Auswahl an Muffelfeuerfarben wesentlich größer als die an Scharffeuerfarben. Die Muffelfeuerfarben liegen aber zum Unterschied von den Scharffeuerfarben nur oberflächlich auf der Glasur und sind daher leichter abnutzbar.

Zum Weichporzellan gehören das chinesische und das japanische Porzellan und ihre europäischen Nachbildungen: das dem chinesischen Porzellan entsprechende französische „*Sevres-Porzellan*“ (40 % Tonsubstanz, 24 % Quarz, 36 % Feldspat) und das dem japanischen Porzellan nachgebildete deutsche „*Seger-Porzellan*“ (25 % Tonsubstanz, 45 % Quarz, 30 % Feldspat). Das Seger-Porzellan bildet heute das Vorbild für alle neueren Weichporzellane.

2.6 Nitride und Carbide des Siliciums[26, 72]

Überblick. Silicium bildet mit *Stickstoff* ein dem homologen, noch ungenügend charakterisierten Kohlenstoffnitrid C_3N_4 (S. 910) formelmäßig entsprechendes, hochmolekulares Nitrid **Si_3N_4** und mit *Kohlenstoff* ein strukturell elementarem Kohlenstoff sowie Silicium entsprechendes hochmolekulares **Carbid SiC**. Beide Verbindungen sind als Nichtoxidkeramiken[73] von großer *technischer Bedeutung*.

Ein dem homologen Kohlenstoffnitrid $(CN)_x$ (S. 910) formelmäßig entsprechendes, hydrolyseempfindliches **Siliciummononitrid [SiN]**$_x$ bildet sich beim Erhitzen des aus Si_2Cl_6 und NH_3 zugänglichen *Disiliciumtris(imid)* $[Si_2(NH)_3]_x$. Ein weiteres, hochmolekulares *siliciumreiches* Nitrid **$[Si_nN]_x$** (*n* im Bereich 2–3) wird durch Umsetzung von gepulvertem $CaSi_2$ mit NH_4Br bei leicht erhöhter Temperatur als *braune*, hydrolyseempfindliche, wohl schichtförmig gebaute Substanz erhalten. Schließlich kennt man ein Azid $Si(N_3)_4$, das sich aus $SiCl_4$ und NaN_3 als explosives, *stickstoffreiches* Nitrid der Summenformel **SiN_{12}** gewinnen lässt.

Nachfolgend sei auf das *Trisiliciumtetranitrid* Si_3N_4, auf *Nitridosilicate* sowie deren *Protonierungsprodukte* sowie auf *Siliciumcarbid* näher eingegangen. Bezüglich weiterer – nicht binärer – Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Siliciums vgl. das im Zusammenhang mit den Silanen und Halogensilanen (S. 939, 947) Besprochene sowie insbesondere nachfolgendes Kapitel (S. 985) über Organische Verbindungen des Siliciums.

Trisiliciumtetranitrid Si_3N_4. Die Darstellung von „*Trisiliciumtetranitrid*“ Si_3N_4 („*Siliciumnitrid*“ im engeren Sinne) erfolgt in der *Technik* durch Einwirkung von molekularem Stickstoff auf Silicium-Pulver bei 1100–1400 °C (*Nitridierungs-Verfahren*; Eisen wirkt katalytisch) bzw. auf ein Siliciumdioxid/Kohlenstoff-Pulvergemisch (*Carbothermisches Reduktions-Verfahren*) oder durch Reaktion von Ammoniak mit Siliciumverbindungen SiX_4 wie z. B. $SiCl_4$ (*Diimid-Verfahren*“):

---

[72] **Literatur.** H. Lange, G. Wötting, G. Winter: „*Siliciumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff*“, Angew. Chem. **103** (1991) 1606–1625; Int. Ed. **30** (1991) 1579; W. Schnick, H. Huppertz: „*Nitridosilicates – A Significant Extension of Silicate Chemistry*“, Chem. Eur. J. **3** (1997) 679–683; (gemeinsam mit weiteren Autoren): „*Oligonary Nitrides and Oxonitrides of Si, P, Al and B in Combination with Rare Earth or Transition Metals as well as Molecular Precursor Compounds with Nitrido Bridges M—N—Si (M = Ti, Zr, Hf, W, Sn)*“, Z. Anorg. Allg. Chem. **629** (2003) 902–912; J. R. O'Connor, J. Smittens: „*Silicon Carbide, a High Temperature Semiconductor*“, Pergamon Press, Oxford, 1960; E. Fitzer, D. Heyer: „*Gasphasenabscheidung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid – Ein Beitrag der Chemie zur Entwicklung moderner Siliciumkeramik*“, Angew. Chem. **91** (1979) 316–325; Int Ed. **18** (1979) 295; Ullmann: „*Silicon Carbide*“, **A23** (1993) 749–759; E. Kroke, M. Schwarz: „*Novel group 14 nitrides*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 493–532.

[73] Man zählt Keramiken aus Si_3N_4, SiC, B_4C, BN zu den **Nichtoxidkeramiken**. Sie sind hinsichtlich Festigkeit und Härte den **Oxidkeramiken** überlegen, nicht jedoch hinsichtlich der Sauerstoffbeständigkeit. Bezüglich Keramik vgl. Anm. 69.

$$3\,Si \xrightarrow{+2\,N_2} Si_3N_4 + 750\,kJ; \quad 3\,SiO_2/6\,C \underset{-6\,CO}{\overset{+2\,N_2}{\rightleftharpoons}} Si_3N_4; \quad 3\,SiCl_4 \xrightarrow[-12\,HCl]{+4\,NH_3} Si_3N_4.$$

Im letzteren Falle bildet sich bei Raumtemperatur zunächst das hydrolyseempfindliche, polymere „*Siliciumbis(imid)*“ $[Si(NH)_2]_x$, welches unter NH_3-Abspaltung bei 900–1200 °C in amorphes, und dann bei 1300–1500 °C in kristallines Si_3N_4 übergeführt wird. Zur Herstellung von Si_3N_4-*Fasern* (vgl. Anm.[51]) oder -*Beschichtungen* bewährt sich zudem die Pyrolyse von versponnenen oder aufgetragenen Massen bei 800–1400 °C, die Polysilazane $\frac{1}{n}[R_2SiNR]_n$ enthalten.

Eigenschaften. Das *farblose*, bei 1900 °C unter Zersetzung schmelzende Siliciumnitrid Si_3N_4 ($\Delta H_f = -750$ kJ/mol) bildet sich nebeneinander in einer α-Form (Dichte 3.18 g/cm³) und einer dichteren (oberhalb 1500 °C bevorzugt entstehenden) β-Form (Dichte 3.20 g/cm³), deren Strukturen den Strukturen der beiden Formen von Phenakit Be_2SiO_4 (S. 963) entsprechen (hexagonal-dichteste Packung von N- bzw. O-Atomen; $\frac{3}{8}$ der Tetraederlücken mit Si-Atomen bzw. Be- und Si-Atomen besetzt). Die β-Form, die aus der α-Form bei etwa 1650 °C hervorgeht, weist in einer Raumrichtung Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 0,15 nm auf, die dichtere und deshalb erwünschtere, aus der β-Form nicht erhältliche α-Form enthält keine Kanäle. Siliciumnitrid wird bei hohen Temperaturen von Sauerstoff oberflächlich unter Bildung einer schützenden SiO_2-Haut angegriffen. Gegen Schmelzen von Metallen ist es teils inert (z. B. Al, Sn, Pb, Cu, Ag, Zn, Cd), teils unbeständig (Fe, Co, Ni, V, Cr). Mit Ausnahme von Flusssäure ist Si_3N_4 gegen Säuren beständig. Heiße starke Basen greifen Si_3N_4 unter NH_3-Bildung an.

Außer den *hexagonalen Normaltemperaturformen* α- und β-Si_3N_4 kennt man noch eine *kubische*, bei Drücken oberhalb 150 kbar und Temperaturen oberhalb 2000 K entstehende *Hochtemperaturmodifikation* des Nitrids mit Spinellstruktur (S. 1162): c-Si_3N_4 = $Si[Si_2N_4]$ (kubisch dichteste Packung der N-Atome mit $\frac{1}{3}$ aller Si-Atome in $\frac{1}{8}$ der tetraedrischen und $\frac{2}{3}$ aller Si-Atome in $\frac{1}{2}$ der oktaedrischen Lücken).

Verwendung. Siliciumnitrid ist wegen seiner hohen Festigkeit bis zu 1300 °C korrosions- und verschleißbeständig, besitzt große Härte und geringe Dichte und ist als „*Siliciumnitridkeramik*“[73] im chemischen Apparatebau, in der Verschleißtechnik, bei der Metallbearbeitung, in der Energietechnik und vor allem im Maschinen-, Motoren- und Turbinenbau von Interesse (Verwendung als Kugellager, Mühlenauskleidung, Schneidkeramik, für Gleitringdichtungen, Ventile, Gasturbinenräder). Die gewünschte Keramik kann hierbei durch Sintern der gepressten Formteile aus Si_3N_4-Pulver bei erhöhter Temperatur und Druck erfolgen (gegebenenfalls Zusätze von MgO, Y_2O_3, ZrO_2 usw. zwecks Verbesserung der Sintereigenschaften) oder auch durch Formgebung von Si-Pulver mit nachfolgender Nitridierung. Da Siliciumnitrid als Isolator wirkt, kann man Si_3N_4-Schutzschichten in elektrischen Bauelementen nutzen.

Protonierte Nitridosilicate. Entsprechend der Hydrolyse von $SiCl_4$ zu Siliciumtetrahydroxid $Si(OH)_4$ (Tetrahydroxysilan, Kieselsäure) führt die *Ammonolyse* von $SiCl_4$ (Einleiten von NH_3 in $SiCl_4$ bei −50 °C) zu „*Siliciumtetraamid*“ **$Si(NH_2)_4$** („*Tetraaminosilan*“, „*Tetraamidokieselsäure*“), welches bei erhöhter Temperatur unter Kondensation (NH_3-Abspaltung) über Zwischenprodukte wie $Si(NH)(NH_2)_2$ in „*Siliciumbis(imid)*“ **$Si(NH)_2$** („*Diiminosilan*“, „*Diimidokieselsäure*“) übergeht. Das erwähnte „*Siliciumdiamidimid*“ **$Si(NH)(NH_2)_2$** („*Diaminoiminosilan*“, „*Diamidoimidokieselsäure*“) bildet sich beim Eintropfen von $SiCl_4$ in fl. NH_3 bei −85 °C als polymere *farblose* Substanz unbekannter Struktur:

$$SiCl_4 \xrightarrow[-4\,NH_4Cl]{+8\,NH_3} Si(NH_2)_4 \xrightarrow[-NH_3]{\Delta} \{Si(NH)(NH_2)_2\} \xrightarrow[-NH_3]{600\,^\circ C} Si(NH)_2.$$

Das mit SiO_2 isoelektronische, hochmolekulare Bis(imid) $Si(NH)_2$ unbekannter Struktur fällt als amorphe, nicht schmelzbare, pulverförmige, *farblose Substanz an*, die sich bei 900 °C unter NH_3-Abspaltung auf dem Wege über polymeres *farbloses Disiliciumdinitridimid* **$Si_2N_2(NH)$** in amorphes *Trisiliciumtetranitrid* Si_3N_4 (s. oben) verwandelt:[74]

$$2\,Si(NH)_2 \xrightarrow[-NH_3]{} Si_2N_2(NH) \xrightarrow[-NH_3]{\times 3} 2\,Si_3N_4.$$

Kristallines $Si_2N_2(NH)$ entsteht durch „*Ammonothermalsynthese*“ aus Silicium und Ammoniak bei 6 kbar/600 °C gemäß: $2Si + 3NH_3 \rightarrow Si_2N_2(NH) + 4H_2$ (dem zugleich als Reaktionsmedium dienenden NH_3

[74] Im Prinzip gilt das Besprochene auch für die zu Tetramethylsilan ($Si(CH_3)_4$ führende „*Methanolyse*“ von $SiCl_4$ (wegen der Reaktionsträgheit von CH_4 setzt man dessen Lithiumderivat ein: $SiCl_4 + 4\,LiCH_3 \rightarrow Si(CH_3)_4 + 4\,LiCl$, vgl. S. 1266): die Thermolyse von $Si(CH_3)_4$ führt unter CH_4-Eliminierung über „Zwischenkondensate“ wie $[Si(CH_2)(CH_3)_2]_n$ (vgl. S. 985) letztendlich zu Siliciumcarbid SiC.

werden – bezogen auf Si – 10 mol% KNH_2 als Mineralisator zugesetzt). Der Bau von $Si_2N_2(NH)$ stellt eine Variante der Wurtzit-Struktur (S. 1494) dar (strukturverwandt mit $Si_2N_2(NH)$ sind die unten aufgeführten Verbindungen $Si_2N_2(NLi)$ und Si_2N_2O).

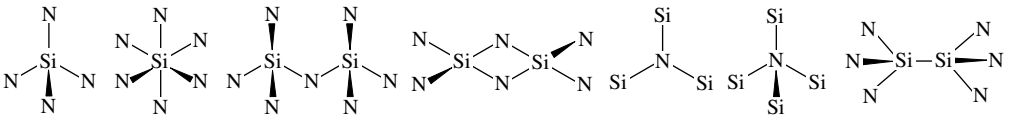
Nitridosilicate. Nur mit reaktiven und thermostabilen Metallnitriden lässt sich reaktionsträges Si_3N_4 in Nitridosilicate verwandeln. Eine hervorragende Methode zur Darstellung von Nitridosilicaten besteht demgegenüber in der Umsetzung von Siliciumbis(imid) (s. oben) mit – unter 1600 °C schmelzenden – Metallen bei hohen Temperaturen, z. B.

$$5\,Si(NH)_2 + 2\,M \xrightarrow[(M = Ca,\ Sr,\ Ba,\ Eu)]{1500-1650\,^\circ C} M_2Si_5N_8 + N_2 + 5\,H_2;$$

$$6\,Si(NH)_2 + 3\,M \xrightarrow[(M = Ce,\ Pr,\ Sm,\ Nd)]{1650\,^\circ C} M_3Si_6N_{11} + \tfrac{1}{2}N_2 + 6\,H_2.$$

Außer den wiedergegebenen Nitridosilicaten konnten auch Verbindungen der Zusammensetzung $LiSi_2N_3$ (Salz von $Si_2N_2(NH)$), $MSiN_2$ (M = Be, Mg, Mn, Zn), $Ba_5Si_2N_6$, $BaSi_7N_{10}$, $MYbSi_4N_7$ (M = Sr, Ba, Eu) synthetisiert werden.

Nitridosilicate zeigen eine größere Strukturvielfalt als Silicate (S. 962), da die Si-Atome unter Normalbedingungen nicht nur *tetraedrisch* (a), sondern auch *oktaedrisch* (b) von N-Atomen koordiniert, die SiN_4-Tetraeder nicht nur *eckenverknüpft* (c), sondern auch *kantenverknüpft* (d) und die N-Atome nicht nur *ein-* oder *zweifach* (c), sondern auch *drei-* oder *vierfach* (e, f) von Si-Atomen koordiniert sein können (Winkel SiNSi in Si_2N-/Si_3N-/Si_4N-Einheiten: 113–172°/120°/109.5°; Abstände SiN im Falle ein-/zwei-/drei-/vierfach koordinierten Stickstoffs: 1.80–1.82 Å/1.64–1.76 Å/1.70–1.80 Å/1.86–1.96 Å); auch können Nitridosilicate mit N-Atomen koordinierte Si—Si-Gruppen (g) enthalten.



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

Die Synthese eines *Inselnitridosilicats* SiN_4^{8-} dürfte sich wegen dessen hoher Ladung schwer realisieren lassen, demgegenüber sollten *Gruppen-, Ring-, Band-, Ketten* und *Schichtnitridosilicate* (vgl. S. 962f) zugänglich sein. Mit dem Nitridosilicat $Ba_5Si_2N_6$, das isolierte Anionen $Si_2N_6^{10-}$ enthält (kantenverbrückte SiN_4-Tetraeder des Typs (d)), konnte ein erstes Gruppensilicat erzeugt werden. Die übrigen bisher gewonnenen Nitridosilicate weisen Si_xN_y-*Raumnetzverbände* auf und sind demgemäß *hart* und *thermisch* wie *chemisch stabil*. Dabei gibt es in der Regel keine strukturellen Analogien zwischen den SiN- und SiO-Netzwerken der Gerüstnitridosilicate und Gerüstsilicate (S. 970). Beispielsweise bestehen die Gerüste $Si_5N_4^{8-}$ und $Si_6N_{11}^{9-}$ (vgl. Reaktionsgleichungen) aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter SiN_4-Tetraeder, wobei im Sinne von (c) und (e) 50% N-Atome zwei, 50% drei Si-Atome ($M_2^{II}Si_5N_8$) bzw. 80% zwei, 20% drei Si-Atome verknüpfen ($M_3^{III}Si_5N_{11}$). Im Nitridosilicat $BaSi_7N_{10}$ liegt ein Si_7N_{10}-Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften SiN_4-Tetraedern (c, d), in den Nitridosilicaten $MYbSi_4N_7$ ein Si_4N_7-Netzwerk aus eckenverknüpften SiN_4-Tetraedern mit NSi_2- und NSi_4-Gruppen (c, f) und im „reduzierten“, aus Sr und $Si(NH)_2$ bei 1630 °C zugänglichen Nitridosilicat $SrSi_6N_8$ ein Netzwerk aus SiN_4-Tetraedern und N_3Si—SiN_3-Gruppen (c, g) vor. Darüber hinaus ließen sich auch *Oxonitridosilicate* bzw. *Oxonitridoaluminiumsilicate* synthetisieren, deren dreidimensionale Netzwerke aus eckenverknüpften $Si(O,N)_4$-Tetraedern (Gruppenbezeichnung „*Sione*“) bzw. $(Si,Al)(O,N)_4$-Tetraedern (Gruppenbezeichnung „*Sialone*“) aufgebaut sind (Ersatz eines Teils der N-Atome gegen O-Atome bzw. der N- sowie Si-Atome gegen O- sowie Al-Atome). Beispiele sind etwa das mit $Si_2N_2(NH)$ isoelektronische Sion Si_2N_2O oder das – als inverser Spinell (S. 1162) strukturierte – Sialon Si_2AlON_3. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang das *rubinrote* Sion $Ce_{16}Si_{15}O_6N_{32}$, in welchem ein dreidimensional vernetzter Verband eckenverknüpfter SiN_6-Oktaeder (b) und $Si(O,N)_4$-Tetraeder vorliegt.

Siliciumcarbid SiC. Zur technischen Darstellung von SiC erhitzt man ein Gemisch von *Quarzsand* und überschüssigem *Koks* (meist Petrolkoks oder Anthracit) im elektrischen Ofen auf 2200–2400 °C. Hierbei entsteht in endothermer Reaktion kein elementares Silicium (S. 919), sondern *hexagonales α-Siliciumcarbid* („*Acheson-Verfahren*“):

$$625.1\ kJ + SiO_2 + 3\,C \rightarrow SiC + 2\,CO.$$

Kubisches β-Siliciumcarbid bildet sich bevorzugt bei Temperaturen unterhalb 2000 °C z. B. durch thermische Zersetzung von *Methylchlorsilanen* Me_nSiCl_{4-n} an einem auf 1000–1200 °C

erhitztem Wolfram- oder Kohlenstofffaden unter Abscheidung aus der Gasphase (**C**hemical **V**apor **D**eposition = **CVD**), z. B.: $CH_3SiCl_3 \rightarrow SiC + 3\,HCl$. Auch durch thermische Zersetzung von *Permethylpolysilen* $(SiMe_2)_x$ (gewinnbar aus Me_2SiCl_2 und Natrium) gelangt man zu β-SiC oder – falls man von versponnenem $(SiMe_2)_x$ ausgeht – zu β-SiC-Fasermaterial.

Eigenschaften. *Technisches* Siliciumcarbid („*Carborundum*“[75]) ist wegen vorhandener Verunreinigungen dunkel gefärbt (*hellgrün*/*dunkelgrün*/*schwarz*/*grau* im Falle von 99.8/99.5/99/ < 99 %igem SiC), während *reines* Siliciumcarbid ($\Delta H_f = -65.3$ kJ/mol; Zersetzung oberhalb 2700 °C unter Abgabe von Si-Dampf) farblos ist. Wie der Kohlenstoff und das Silicium bildet auch das Siliciumcarbid ein *Diamantgitter* (s. dort; abwechselnd C- und Si-Atome), wobei man wie im Falle des Diamanten eine hexagonale Modifikation (α-Form; Wurtzitstruktur) und eine kubische Modifikation (β-Form; Zinkblendestruktur) kennt. Der Abstand SiC beträgt 1.90 Å, ist also das arithmetische Mittel aus den Abständen CC im Diamanten (1.54 Å) und SiSi im kristallisierten Silicium (2.34 Å). Siliciumcarbid ist chemisch ähnlich inert wie Siliciumnitrid und wird von *Sauerstoff* in Abwesenheit von Basen erst oberhalb 1000 °C oxidiert und von den meisten Säuren (einschließlich HF, ausschließlich H_3PO_4) nicht angegriffen. Chlor reagiert andererseits bereits bei 100 °C: $SiC + 2\,Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + C$.

Verwendung. Siliciumcarbid (Weltjahresproduktion: fast Megatonnenmaßstab), das wegen seiner Härte zu den „*Hartstoffen*“[76] gezählt wird, hat ähnliche Werkstoffeigenschaften wie Siliciumnitrid (s. oben) und wird für metallurgische Zwecke, für Schleif- und Poliermittel sowie als Keramikmaterial („*Siliciumcarbidkeramik*“; vgl. Anm.[69], zur Herstellung von feuerfesten Steinen („*Carborundumsteine*“), Tiegeln, Rohren sowie Maschinen-, Motoren- und Turbinenteilen genutzt. In Form von „*Silit*“ findet Siliciumcarbid zur Herstellung von Heizwiderständen („*Silitstäbe*“) Verwendung. SiC-beschichtete Kohlenstofffasern sind zur Verstärkung von Kunststoffen und Metallen geeignet (vgl. Anm.[51]).

2.7 Organische Verbindungen des Siliciums[26, 77, 78, 79]

Überblick

Eine in Technik und Laboratorien wichtige Verbindungsklasse stellen die *siliciumorganischen Verbindungen* Si_nR_p dar, die sich durch Austausch der Wasserstoffatome H gegen organische Reste bzw. organische und zugleich anorganische Reste ableiten. Sie weisen im Sinne des Formelschemas vielfach nur *ein zentrales Si-Atom* auf ($n = 1$), wobei die Reste R dieser *Organylmonosilane* über Einfach- oder Mehrfachbindungen mit dem ein- bis sechszähligen, ungeladenen oder geladenen Si-Atom verknüpft sein können.

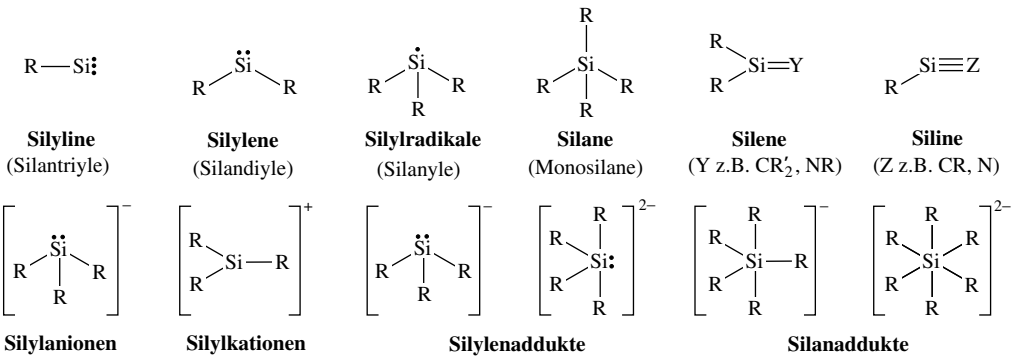
---

[75] Der Name Carborundum rührt daher, dass SiC so hart wie Korund (Al_2O_3) ist und Kohlenstoff (lat. = carbo) enthält.

[76] Bezüglich der **Hartstoffe** vgl. Anmerkung 24, S. 1602.

[77] **Literatur.** Houben-Weyl: „*Organosiliciumverbindungen*“, **13/5** (1980); Gmelin: „*Organic Silicon Compounds*“, Syst.-Nr. **15**; Ullmann: „*Silicones*“, **A24** (1993) 57–93; S. Patai, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg. der Serie: „The Chemistry of Functional Groups“): „*The chemistry of organic silicon compounds*“, **Vol. 1** (Part 1, 2), **Vol. 2** (Part 1, 2, 3), **Vol. 3**, Wiley, Chichester 1989, 1998, 2001; N. Auner, J. Weis (Hrsg.): „*Organosilicon Chemistry*“ **Vol. 1** bis **5**, Wiley-VCH, Weinheim 1994, 1996, 1998, 2000, 2003; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Aufl., B.G. Teubner, Wiesbaden 2005; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Silicon*“ (vgl. Vorwort); P. Jutzi: „*Die vielen Facetten der Organosiliciumchemie*“, Nachr. aus der Chemie **53** (2005) 1116–1120; A.G. McDiarmid (Hrsg.): „*Organometallic Compounds of Group IV Elements*“, 2 Bände, Marcel Dekker, New York 1968, 1972; E.-W. Colvin: „*Silicon in Organic Synthesis*“, Butterworth, London 1981; I. Flemming: „*Some Uses of Silicon Compounds in Organic Synthesis*“, Chem. Soc. Rev. **10** (1981) 83–112; H.U. Reissig: „*Siliciumverbindungen in der organischen Synthese*“, Chemie in unserer Zeit **18** (1984) 46–53; J.M. Burriak: „*Organometallic chemistry on silicon surfaces*: *formation of functional monolayers bound through Si*—C-bonds“, Chem. Commun. (1999) 1051–1060; „*Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces*“, Chem. Rev. **102** (2002) 1271–1308; G. Koerner, M. Schulze, J. Weis: „*Silicone – Chemie und Technologie*“, Vulkan-Verlag, Essen 1989; E.G. Rochow: „*Silicon and Silicones*“, Springer Verlag 1987; W. Noll: „*Chemie und Technologie der Silicone*“, VCH, Weinheim 1968. Vgl. auch Anm. 80–83.

[78] **Geschichtliches.** Die ersten organischen Siliciumverbindungen erhielten C. Friedel und J.M. Crafts 1863 gemäß: $2SiCl_4 + n\,ZnR_2 \rightarrow 2R_nSiCl_{4-n} + n\,ZnCl_2$. Die gewonnenen **Organochlorsilane** R_2SiCl_2 hydrolysieren unter Bildung von Ölen $(Me_2SiO)_x$ (A. Ladenburg 1872) oder Festkörpern $(Ph_2SiO)_x$ (F.S. Kipping, 1901), welche von Kipping als **Silicone** (von Poly**silic**oket**on**en) bezeichnet wurden. Die Ausarbeitung einer rationellen Synthese der als Siliconvorstufen benötigten Organochlorsilane gelang 1943 E.G. Rochow und E. Müller: $2\,MeCl + Si/Cu\ (300\,°C) \rightarrow$ u. a. Me_2SiCl_2. Als weitere Meilensteine der Organosiliciumchemie seien die erstmaligen Synthesen u. a. folgender in Substanz isolierbarer, auf die Kohlenstoffanalogie des Siliciums weisender gesättigter, ungesättigter und komplexgebundener Si-Spezies erwähnt: das Silaethen **$(Me_3Si)_2Si{=}CtBu(OSiMe_3)$** (A.G. Brook, 1979), das Disilen **$Mes_2Si{=}SiMes_2$** (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$; R. West, 1981), das Silanimin **$tBu_2Si{=}N(SitBu_3)$** (N. Wiberg, 1988), der Sandwichkomplex **Cp^*_2Si** ($Cp^* = Me_5C_5$; P. Jutzi, 1989), das Tetrahedran **$(tBu_3Si)_4Si_4$** (N. Wiberg, 1993), das Silylen **R_2Si** ($R_2 =$ —*t*BuNCH=CHN*t*Bu—; R. West, 1994), das Tetrasilacyclobuten **$(tBuMe_2Si)_6Si_4$** (M. Kira, 1996), das



(R = organische Reste bzw. organische + anorganische Reste bzw. organische Reste + Donoren)

Darüber hinaus existieren *Organyloligo-* und *-polysilane* Si_nR_p ($n > 1$) mit *Ketten, Ringen, Käfigen, Schichten* aus miteinander einfach oder mehrfach verknüpften Si-Atomen. Von *technischer* und *praktischer Bedeutung* sind insbesondere die *Silicone* (S. 992).

Nachfolgend werden – in Anlehnung an die Einteilung der Siliciumwasserstoffe (S. 939) – zunächst *Organylmonosilane und ihre Derivate* (einschließlich der Silyl-Radikale, -Kationen, -Anionen, ihrer Donoraddukte) sowie die *Silicone*, dann *Organyloligosilane* (höhere Organylsilane), des weiteren *Organylsilylene* (einschließlich ihrer Donoraddukte) und schließlich *ungesättigte Silane* behandelt.

Organylmonosilane und Derivate[80]

Silane R_nSiH_{4-n}. Darstellung. Der für die Gewinnung der Titelverbindungen erforderliche **Aufbau von SiC-Bindungen** erfolgt meist nach 3 Methoden: *Oxidative Addition* von Organylhalogeniden RHal an elementares Silicium in Anwesenheit von Kupfer als Katalysator (z. B. $Si + 2RCl \rightarrow R_2SiCl_2$; „*Direktverfahren*“ von Rochow/Müller, s. unten), *nucleophile Substitution* von siliciumgebundenem Halogenid durch Organylanionen (z. B. $SiCl_4 + 4LiR \rightarrow R_4Si + 4LiCl$; „*Metathesereaktion*“), *Insertion* ungesättigter Kohlenstoffverbindungen in SiH-Bindungen von Silanen, ausgelöst durch Photonen oder katalysiert

---

Silylkation **Mes_3Si^+** (Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$; J. B. Lambert, 1997), das Tetrasilabutadien **$Tip_2Si{=}SiTip{-}SiTip{=}SiTip_2$** (Tip = 2,4,6-*i*Pr$C_6H_2$, M. Weidenbruch, 1997), der Silylenkomplex **$(R_3P)_2Pt{=}SiMes_2$** (T. D. Tilley, 1998), das Trisilacyclopropen **$(tBu_2MeSi)_4Si_3$** (A. Sekiguchi, 1999), die Disiline **$R_2^*MeSi{-}Si{\equiv}Si{-}SiMeR_2^*$** (R* = Si*t*$Bi_3$; N. Wiberg, 2002) und **$Dsi_2iPrSi{\equiv}SiiPrDsi_2$** (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; A. Sekiguchi, 2004), der Silylinkomplex **$[Cp^*(dmpe)HMo{\equiv}SiMes]^+$** (Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$; dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$; T. D. Tilley, 2003).

[79] **Physiologisches.** Organosiliciumverbindungen verhalten sich – abhängig von der Hydrolysebeständigkeit, Löslichkeit, Art der Si-gebundenen Reste – nicht bis sehr toxisch. Die – auch kosmetisch – genutzten *Silicone* sind wohl physiologisch unbedenklich, doch wird dies neuerdings in Frage gestellt. *Arylsilatrane* $ArSiX_3$ (X_3 = $(-OCH_2CH_2)_3N$) sind zum Teil doppelt so giftig wie Strychnin oder Blausäure.

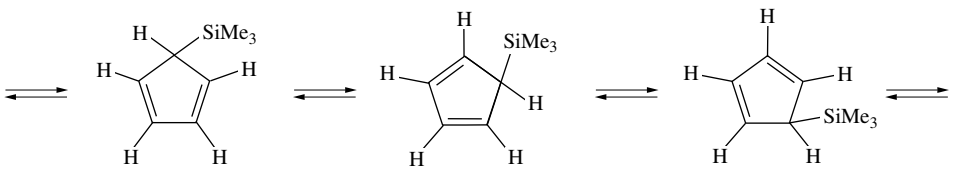
[80] **Literatur.** Silane R_nSiX_{4-n}. G. Fritz: „Organometallic Synthesis of Carbosilanes“, Topics Curr. Chem. **50** (1974) 43–127; „*Carbosilanes*“, Angew. Chem. **99** (1987) 1150–1171; Int. Ed. **26** (1987) 1111; U. Klingebiel: „*Silicon-Nitrogen Heterocycles*“, G. Fritz, J. Härer: „*Silicon Phosphorus Heterocycles*“; V. Chvalovský: „*Silicon-Oxygen Heterocycles (Cyclosiloxanes)*“, I. Haiduc: „*Silicon Sulfur Heterocycles*“ in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press 1987, S. 221–359; M. Veith: „*Special Siloxamides Metal Movements in a Crystalline Molecular Box*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1883–1899; K. Bock, U. Klingebiel: „*Silylhydrazines: Lithium Derivatives, Isomerisms and Rings*“, Adv. Organomet. Chem. **40** (1996) 1–45; P. D. Lickiss: „*The Synthesis and Structure of Organosilanols*“ Adv. Inorg. Chem. **42** (1995) 147–262; W. S. Sheldrick, M. Wachhold: „*Chalcogenidometalates of the heavier Group 14 and 15 elements*“ Coord. Chem. Rev. **176** (1998) 211–322; G. Fritz, P. Scheer: „*Silylphosphanes: Developments in Phosphorus Chemistry*“, Chem. Rev. **100** (2000) 3341–3401; P. D. Lickiss, C. M. Smith: „*Silicon derivatives of metals of groups 1 and 2*“ Coord. Chem. Rev. **145** (1995) 75–124; J. J. Zuckerman: „*The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds*“, Adv. Inorg. Radiochem. **6** (1964) 383–432; W. Büchner: „*Novel Aspects of Silicone Chemistry*“, Organomet. Chem. Rev. **9** (1980) 409–431; R. Schliebs, J. Ackermann, U. Damrath: „*Chemie und Technologie der Silicone*“, Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 121–127, **23** (1989) 68–99; R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibar, T. Suzuki: „*Silsesquioxanes*“, Chem. Rev. **95** (1995) 1409–1430; J. M. Mark: „*Some Interesting Things about Polysiloxane*“, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 946–953; V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran: „*Recent Developments in the Synthesis and Structure of Organosilanols*“, Chem. Rev. **104** (2004) 5847–5910; B. R. Yoo, I. N. Jung: „*Synthesis of Organosilicon Compounds by New Direct Reactions*“, Adv. Organomet. Chem. **50** (2004) 145–179; R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis: „*The Dynamic Status Quo of Polyhedral Silsesquioxane Coordination Chemistry*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 675–683; V. Y. Lee, A. Sekiguchi: „*Si-, Ge-, and Sn-Centered Free Radicals: From Phantom Species to Grams-Order-Scale Materials*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1209–1222. – Silyl-Radikale/-Anionen/-Kationen $SiR_3^{\cdot/-/+}$: Ch. Chatgilialoglu: „*Structural and Chemical Properties*

durch Radikale, Lewisbasen, Metallkomplexe (z. B. $HSiCl_3 + RCH{=}CH_2 \rightarrow RCH_2{-}CH_2{-}SiCl_3$; „*Hydrosilierung*“, „*Hydrosilylierung*“ nach Speier; vgl. unten bei Silyl-Anionen und -Radikalen):

$$\tfrac{1}{x}Si_x \xrightarrow[\textit{Addition}]{+2RX} R_2SiX_2 + \ldots;\ \gtrless Si{-}X \xrightarrow[\textit{Substitution}]{+MR,\ -MR} \gtrless Si{-}R;\ \gtrless Si{-}H \xrightarrow[\textit{Insertion}]{+\gtrless C{=}C\lessgtr} \gtrless Si{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}H.$$

Die Herstellung von R_nSiH_{4-n} (kommerziell erhältlich) kann durch Metathese sowie Insertion im „Eintopfverfahren“ erfolgen, während die durch das Direktverfahren erzeugten Halogensilane R_nSiHal_{4-n} noch durch Austausch von Hal^- gegen H^- (Metathese) weiter umgewandelt werden müssen.

Eigenschaften. Die Silane R_nSiH_{4-n} (*tetraedrisch koordiniertes* Silicium) sind meist vergleichsweise *thermo-, luft-* und *hydrolysestabile* Substanzen und werden demgemäß (wie auch die entsprechenden Organyle der Gruppenhomologen) zu den „*sanften Metallorganylen*“ gezählt. Die hohe **Stabilität der SiC-Bindungen** dokumentiert sich etwa darin, dass z. B. das – für ^1H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR-Studien als Standard verwendete – „*Tetramethylsilan*“ (*TMS*) $SiMe_4$ (*farblose* Flüssigkeit, Smp./Sdp. $-99.0/26.6\,^\circ C$, Dichte $0.648\ g/cm^3$) erst oberhalb 700 °C thermolysiert. Es bilden sich hierbei u. a. „*Carbosilane*“, d. h. mono- und polycyclische Verbindungen mit Atomgerüsten, die alternierend aus Si- und C-Atomen bestehen (freie Valenzen an Si durch Methylgruppen, an C durch H-Atome abgesättigt). Des weiteren lässt sich „*Tetraphenylsilan*“ $SiPh_4$ (*farblose* Kristalle; Smp./Sdp. 237/430 °C) an der Luft unzersetzt destillieren. Ähnlich schwierig wie die *homolytische Spaltung* von SiC-Bindungen durch *Wärmezufuhr* ist deren *heterolytische Spaltung* durch *Säuren* oder *Basen* (Arylgruppen werden leichter als Alkylgruppen abgespalten; starke Säuren wie CF_3CO_2H, CF_3SO_3H, $AlCl_3$ sind wirksamer als Basen wie F^-, OR^-). Besonders leicht (z. Teil 10^{12}-mal rascher) erfolgen Spaltungen des Typs $R_3Si{-}CH_2{-}CH_2{-}X + OH^- \rightarrow R_3Si{-}OH + CH_2{=}CH_2 + X^-$ („*β-Effekt*“; X = elektronegativer Rest; das in der Banane aus $(PhCH_2O)_2MeSiCH_2CH_2Cl$ hydrolytisch freigesetzte Ethylen fördert deren Reifung). Vergleichsweise rasch erfolgen auch *metallotrope 1,2-Verschiebungen* in Cyclopentadienylsilanen unter Spaltung und zugleich Bildung von SiC-Bindungen, z. B.:



Wegen der *Reaktionsträgheit der SiC-Bindungen* (Normalfall) beteiligen sich in *teilorganylierten Silanen* R_nSiX_{4-n} ($n = 1$–3; X = elektronegativer Rest) praktisch nur die SiX-Gruppen an chemischen Reaktionen. So lassen sich die H-Atome (X = H) in den „*Methylsilanen*“ $MeSiH_3$, Me_2SiH_2 und $MeSiH_3$ (*farblose* Gase; Smp./Sdp. $= -156.5/-57.5\,^\circ C$, $-150/-20\,^\circ C$, $-135.9/6.7\,^\circ C$) in *heißen Säuren* und *Basen* gegen OH-Gruppen ersetzen: $\gtrless Si{-}H + H_2O \rightarrow \gtrless Si{-}OH + H_2$.

Der *inerte Charakter der Triorganylsilylgruppen* R_3Si bewirkt – insbesondere bei Vorliegen sperriger Organylreste R (vgl. S. 917) – eine verbindungsstabilisierende *Schutzwirkung*. So wächst etwa die Thermostabilität von Tetrazen N_4H_4 (S. 692) nach Überführung in $(Me_3Si)_4N_4$ stark an; auch lässt sich das extrem instabile Silanimin $H_2Si{=}NH$ (S. 943) nach Überführung in $tBu_2Si{=}N(SitBu_3)$ isolieren. Der wasserabweisende („*hydrophobe*“) und fettaffine („*lipophile*“) Charakter der R_3Si-Gruppen sowie deren Eigenschaften, nur *schwache zwischenmolekulare Bindungen* auszubilden, hat andererseits zur Folge, dass Wasserstoffverbindungen von Elementen der V.–VII. Hauptgruppe nach ihrer Silylierung wasserunlöslich

---

of Silyl Radicals“, Chem. Rev. **95** (1995) 1229–1251; R. Damramer, J. A. Haukin: „*Chemistry and Thermochemistry of Silicon – containing Anions in the Gas Phase*“, Chem. Rev. **95** (1995) 1137–1160; K. Tamao, A. Kawadi: „*Silyl Anions*“, Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 1–58; C. A. Reed: „*The Silylium Ion Problem, R_3Si^+. Bridging Organic and Inorganic Chemistry*“, Acc. Chem. Res. **31** (1998) 325–332; H. Bock, B. Solouki: „*Organosilicon Cations*“, Chem. Rev. **95** (1995) 1161–1190; J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang: „*Modern Approaches to Silylium Cations in Condensed Phase*“, Chem Rev. **95** (1995) 1191–2201; H.-W. Lerner: „*Silicon derivatives of group 1, 2, 11 and 12 elements*“, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 781–798. – Silan-Donoraddukte $R_nSiX_{4-n}\cdot mD$: S. N. Taudura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev: „*Molecular and Electronic Structure of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds*“, Topics Curr. Chem. **131** (1986) 99–189; C. Cumit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young: „*Reactivity of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds and Their Role as Reaction Intermediates*“, Chem. Rev. **93** (1993) 1371–1448; R. Tacke, M. Plüm, B. Wagner: „*Zwitterionic Pentacoordinate Silicon Compounds*“, Adv. Organomet. Chem. **44** (1999) 221–275; R. Tacke, O. Seiler: „*Higher-Coordinate Silicon Compounds with SiO_5 and SiO_6 Skeletons*“, in P. Jutzi, U. Schubert (Hrsg.): „Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems“, Wiley-VCH, Weinheim 2003, S. 325–337. – Silan-Metall-Komplexe: B. J. Aylett: „*Some Aspects of Silicon-Transition-Metal* Chemistry“, Adv. Inorg. Radiochem. **25** (1982) 1–133; F. Höfler: „*Silicon-Transition-Metal*-Compounds“, Topics Curr. Chem. **50** (1974) 129–165; Z. Lin: „*Structural and bonding characteristics in transition metal-silane complexes*“, Chem. Soc. Rev. **31** (2002) 239–245.

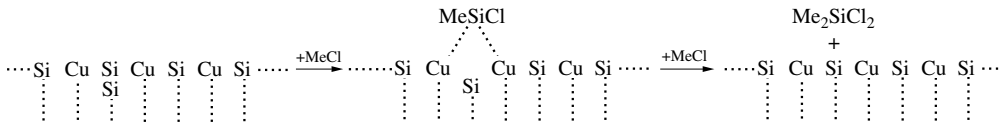
(wenn auch nicht hydrolysestabil), aber gut in *organischen Medien löslich* sind und sich vergleichsweise *leicht verflüchtigen* lassen (der *hydrophobe Charakter* ist eine wesentliche Eigenschaft der Silicone (s. u.); nicht unzersetzt verdampfbare niedermolekulare Zucker werden nach Trimethylsilylierung flüchtig).

Halogensilane R_nSiHal_{4-n}. Von den sehr *hydrolyseempfindlichen* organischen Halogensilanen R_nSiHal_{4-n} (*tetraedrisches* Silicium) werden „*Trimethylchlorsilan*“ Me_3SiCl (*farblose* Flüssigkeit; wird als Trocknungsmittel genutzt; Smp./Sdp. $-58/57.3\,^\circ C$), „*Dimethyldichlorsilan*“ Me_2SiCl_2 (*farblose* Flüssigkeit; Smp./Sdp. $-76/70.0\,^\circ C$), „*Methyltrichlorsilan*“ $MeSiCl_3$ (*farblose* Flüssigkeit; Smp./Sdp. $-90/65.7\,^\circ C$) und „*Methyldichlorsilan*“ $MeHSiCl_2$ (*farblose* Flüssigkeit; Sdp. $40.7\,^\circ C$) technisch in großer Menge nach dem **Direktverfahren** von Rochow/Müller[78] durch *oxidative Addition von Methylchlorid an technisches Silicium* bei Gegenwart von 0.5–3 Gew.% *Kupfer als Katalysator* (Ca, Mg, Zn, Al sowie As, Sb oder Bi als Promotoren) bei 280–320 °C in Fließbett- oder Wirbelschichtreaktoren hergestellt (80 % Me_2SiCl_2, 10–15 % $MeSiCl_3$, 3–4 % Me_3SiCl, 3–4 % $MeHSiCl_2$; die Me_2SiCl_2-Ausbeute lässt sich durch nachträglichen Me/Cl-Austausch im Sinne von $Me_3SiCl + MeSiCl_3 \rightarrow 2\,Me_2SiCl_2$, die $MeHSiCl_2$-Ausbeute durch Zusatz von HCl- zum MeCl-Gas steigern):

$$2\,Si + 4\,MeCl \xrightarrow[280-320\,^\circ C]{Cu} 2\,Me_2SiCl_2 \text{ bzw. } MeSiCl_3,\ Me_3SiCl,\ MeHSiCl_2.$$

Weitere Verbindungen (Me_2HSiCl, Me_4Si, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $MeEtSiCl_2$, chlor- und methylhaltige Di- und Trisilane usw.) entstehen nur in untergeordnetem Ausmaße.

Die *katalytische Wirkung* des mit dem Siliciumpulver innig vermengten Kupferpulvers beruht offenbar auf der Bildung des *Silicids* Cu_3Si (Diffusion von Cu in die Si-Partikel), dessen durch Kupfer aktivierte (negativierte) Si-Atome mit Methylchlorid unter Bildung von Silylenen (hauptsächlich MeSiCl, daneben Me_2Si, $SiCl_2$) abreagieren, welche ihrerseits mit MeCl weiterreagieren, z. B.:



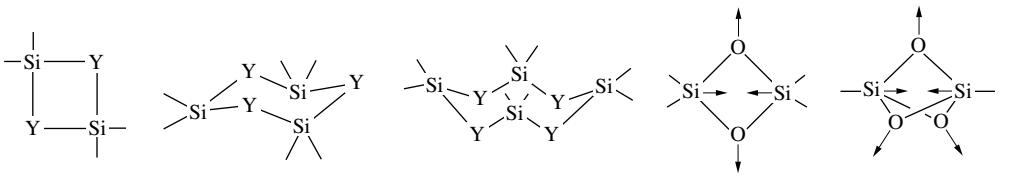
Zur *Katalysatorgewinnung* setzt man meist Kupferoxid Cu_2O ein, das durch MeCl zunächst in Kupferchlorid CuCl verwandelt wird, welches seinerseits gemäß $4\,CuCl + Si \rightarrow 4Cu + SiCl_4$ zu Kupfer weiterreagiert. Die *Isolierung* der Prozessprodukte erfolgt durch aufwendige fraktionierende Destillation.

„*Phenylchlorsilane*“ werden ebenfalls durch *Direktsynthese* gewonnen (Reaktionstemperatur 500 °C; Hauptprodukte Ph_2SiCl_2 und $PhSiCl_3$ im Molverältnis ca. 3 zu 1). Technisch nutzt man auch *Metathesereaktionen*, z. B. zur Herstellung von „*Methylphenylchlorsilanen*“ ($PhCl + HMeSiCl_2 \rightarrow PhMeSiCl_2 + HCl$; $MeSiCl_3 + PhMgBr \rightarrow PhMeSiCl_2 + MgBrCl$), darüber hinaus H_2PtCl_6-katalysierte *Hydrosilierungen*, z. B. zur Herstellung von „*funktionalisierten Organylchlorsilanen* $\geqslant$Si—R (R z. B. CH=CHR′, $CH_2CH_2CH_2X$ mit X = SH, NH_2, $OCOCR{=}CH_2$).

Chalkogen- und Pentelsilane R_nSiX_{4-n} (X = chalkogen- bzw. pentelhaltiger Rest). Darstellung. Die Organylhalogensilane R_nSiHal_{4-n} setzen sich mit Wasserstoffverbindungen EH_2 bzw. EH_3 von Elementen E der VI. und V. Hauptgruppe vielfach leicht unter Halogenwasserstoffeliminierung zu den Titelverbindungen um:

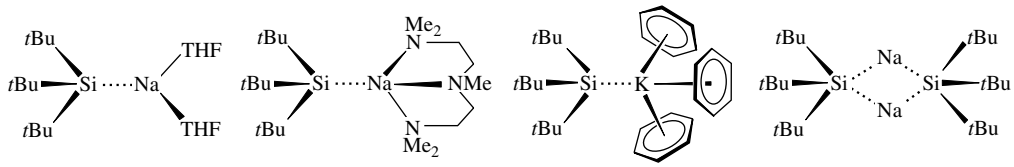
$$R_nSiHal_{4-n} + (4-n)EH_2/EH_3 \rightarrow R_nSi(EH)_{4-n}/R_nSi(EH_2)_{4-n} + (4-n)HHal$$

Die H-Atome der Produkte können vollständig oder teilweise durch Organyl- bzw. andere Gruppen substituiert sein. Auch kann man höhere Elementwasserstoffe sowie Organylderivate einsetzen. Schließlich kondensieren die Produkte häufig unter Bildung mehrkerniger Chalkogen- und Pentelsilane. So setzen sich „*Methylchlorsilane*“ Me_nSiCl_{4-n} mit *Wasser* auf dem Wege über „*Silanole*“ $Me_nSi(OH)_{4-n}$ zu „*Hexamethyldisiloxan*“ $Me_3Si{-}O{-}SiMe_3$ (*farblose* Flüssigkeit, Sdp. 100 °C), „*Cyclosiloxanen*“ $(Me_2SiO)_p$ ($p = 3, 4 \ldots$) bzw. „*Polysiloxan*“ $(Me_2SiO)_x$ oder $(Me_2SiO_{1.5})_x$ um (vgl. *Silicone,* S. 992). Entsprechend führt die *Alkoholyse* zu „*Silanolestern*“ $R_nSi(OR)_{4-n}$, die Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* u. a. zu „*Hexamethyldisilthian*“ $Me_3Si{-}S{-}SiMe_3$ bzw. „*Cyclosilthianen*“ $(Me_2SiS)_p$, die Einwirkung von *Ammoniak* u. a. zu „*Hexamethyldisilazan*“ $Me_3Si{-}NH{-}SiMe_3$ bzw. „*Cyclosilazanen*“ $(Me_2SiNH)_p$ usw. – Strukturen. Die Titelverbindungen enthalten *tetraedrisch koordiniertes* Silicium; die *SiOSi-Winkel* sind, wie auf S. 929 besprochen, außergewöhnlich *groß* (normalerweise um 145°) und *flexibel* (Disiloxane $R_3SiOSiR_3$ mit raumerfüllenden Resten R wie Ph, *t*Bu weisen lineare SiOSi-Gruppen auf). Unter den cyclischen Derivaten $(R_2SiY)_p$ (Y = O, S, NH usw.) sind vier-, sechs- bzw. achtgliederige Ringe *planar* (a), *sesselförmig* (b) bzw. u. a. *kronenförmig* (c) konformiert.



Die elektrostatische Abstoßung der negativ-polarisierten O-Atome in Cyclodisiloxanen $(R_2SiO)_2$ (d) führt hierbei zu einer Ringverzerrung mit der Folge, dass sich die chemisch nicht miteinander verbundenen Si-Atome bis zum Abstand einer SiSi-Einfachbindung annähern. Derartige „*Phantombindungen*" (Symbol: Si→ ←Si sollen nach Berechnungen in den *bicyclischen Siloxanen* (e) so kurz wie eine SiSi-Doppelbindung sein. – Thermolysen. Während Cyclosiloxane $(R_2SiO)_p$ thermisch zur Polymerisation neigen (Bildung von $(R_2SiO)_x$), unterliegen Polysilazane $(R_2SiNR')_x$ umgekehrt leicht der Depolymerisation (Bildung von $(R_2SiNR')_p$ und sind deshalb – und wegen ihrer Hydrolyselabilität – weniger als $(R_2SiO)_x$ (vgl. Silicone, S. 992) als Werkstoff geeignet. Während Cyclodisilthiane $(R_2SiS)_2$ durch thermische Depolymerisation von $(R_2SiS)_3$ erhältlich sind, entstehen Cyclodisiloxane $(R_2SiO)_2$ weder durch Kondensation von $R_2Si(OH)_2$ noch durch Thermolyse höherer Siloxane. Sie sind aber durch Reaktion von *Disilenen* (S. 997) mit Sauerstoff zugänglich: $R_2Si{=}SiR_2 + O_2 \rightarrow R_2Si(O)_2SiR_2$. Säure-Base-Verhalten. Bezüglich der *Aciditätserhöhung* und *Basizitätserniedrigung* beim Übergang von kohlenstoffhaltigen Verbindungen wie R_3EOH, $(R_3E)_2NH$, $(R_3E)_3N$ (E = C) zu siliciumhaltigen Verbindungen (E = Si) vgl. S. 929. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang das aus Natriumamid und Hexamethyldisilazan leicht erhältliche, unzersetzt destillierbare und in organischen Medien lösliche „*Natrium-bis(trimethylsilyl)amid*" $NaN(SiMe_3)_2$ („*Wannagat-Salz*"), das mit Elementhalogeniden leicht unter Austausch von Halogenid gegen das Anion $N(SiMe_3)_2^-$ reagiert. Wegen seiner Raumerfüllung nutzt man es gerne zur Stabilisierung von niedrigwertigen Elementen (z. B. $Co[N(SiMe_3)_2]_2$) oder Elementclustern (z. B. $Al_{12}[N(SiMe_3)_2]_6^-$). Erwähnt sei des weiteren das Salz $[Me_3SiOZnMe]$ des Trimethylsilanols, das formal Silanolat Me_3SiO^- enthält (nicht richtig als „*Siloxid*" bezeichnet). Es geht beim Erhitzen auf hohe Temperaturen in technisch nutzbares ZnO über, sodass also das Zinksilanolat als Vorläufer (engl. „*precursor*") für Zinkoxid wirkt.

Silyl-Anionen SiR_3^-. Ähnlich wie von SiH_4 leiten sich von den organischen Siliciumverbindungen *Metallsilyle* $MSiR_3$ ab (z. B. $LiSiMe_3$, $LiSiPh_3$, $NaSitBu_3$, $Mg(SiMe_3)_2$, $Al(SiMe_3)_3$, $Li_2Si(SiMetBu_2)_2$). Die Alkalimetallsilyle M^ISiR_3 lassen sich u. a. durch Spaltung von SiH- oder SiSi-Bindungen mit M^IH oder von SiHal-Bindungen mit M^I in Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln darstellen: $Me_3SiH + KH \rightarrow KSiMe_3 + H_2$; $Me_3SiSiMe_3 + KH \rightarrow KSiMe_3 + Me_3SiH$; $tBu_3SiBr + 2Na \rightarrow NaSitBu_3 + NaBr$. Sie enthalten *pyramidal* gebaute Silyl-Anionen SiR_3^-, welche isoelektronisch mit Phosphanen PR_3 sind, wie letztere eine hohe *Inversionsbarriere* aufweisen (über 100 kJ/mol) und als *Nucleophile* wirken (z. B.: $NaSitBu_3 + SiCl_4 \rightarrow tBu_3Si{-}SiCl_3 + NaCl$). Silylanionen R_3Si^- eignen sich damit hervorragend zur Synthese von Silylverbindungen, Dianionen R_2Si^{2-} zur Synthese ungesättigter Si-Verbindungen (z. B. $R_2Si^{2-} + R_2SnCl_2 \rightarrow R_2Si{=}SnR_2 + 2Cl^-$; $2R_2Si^{2-} + GaCl_3 \rightarrow R_2Si{=}Ga{=}SiR_2^- + 3Cl^-$; vgl. S. 1038, 1205). Auch bilden sie wie Phosphane mit geeigneten Übergangsmetall-Komplexfragmenten ML_n (L = Ligand) **Silyl-Metallkomplexe** $L_nM{-}SiR_3$ oder $L_nM{-}SiR_2{-}ML_n$. Beispiele sind etwa $(Ph_3P)(CO)_4Mn{-}SiMe_3$, $(CO)_4Fe(-SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2-)$, $(CO)_4Os(SiMe_3)_2$, $(CO)_4Co{-}SiR_3$, $(PF_3)_4Rh{-}SiMe_3$, $Ti(SiPh_3)_4$. Silylkomplexe stellen auch Zwischenprodukte der H_2PtCl_6-katalysierten Hydrosilierung dar, die – schematisch – wie folgt verläuft: $L_nPt^{II} + \rangle C{=}C\langle + R_3SiH \leftrightarrows L_nPt^{II}(\rangle C{=}C\langle) + R_3SiH \leftrightarrows L_n(R_3Si)Pt^{IV}H(\rangle C{=}C\langle) \leftrightarrows L_n(R_3Si)Pt^{IV}(\rangle C{-}CH) \leftrightarrows L_nPt^{II} + \rangle(R_3Si)C{-}CH\langle$ (bzgl. der radikalinduzierten Hydrosilierung s. unten).



$NaSitBu_3(THF)_2$ **$NaSitBu_3(pmdta)$** **$KSitBu_3(C_6H_6)_3$** **$(NaSitBu_3)_2$**

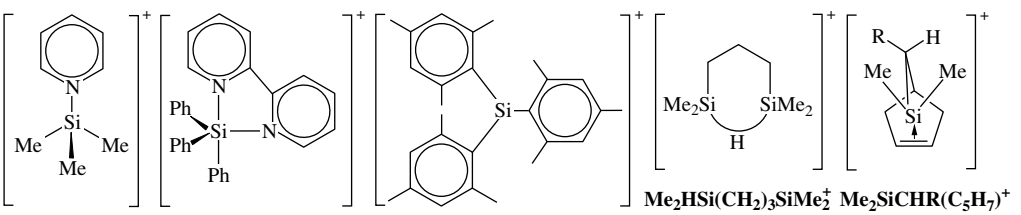
Tatsächlich existieren die Silyl-Anionen in der Regel nicht in freiem Zustand, sondern sind mit den Gegenionen verknüpft, die ihrerseits gegebenenfalls Donoren tragen (freie Silyl-Anionen existieren in der Gasphase). So enthält aus Tetrahydrofuran (THF) kristallisiertes $NaSitBu_3 \times 2THF$ tetraedrisch ko-

ordiniertes Si und trigonal-planar koordiniertes Na, wobei zwei derartige Moleküle (vgl. Formelbild auf S. 989) lose über $CH_3\cdots Na$-Kontakte zu Paaren verknüpft sind; aus Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) oder Benzol (C_6H_6) kristallisiertes $NaSitBu_3 \times PMDTA$ oder $KSitBu_3 \times 3C_6H_6$ weist keine derartigen Kontakte auf (Si wie M tetraedrisch koordiniert), während donorfreies $NaSitBu_3$ über Na verbrückte Dimere mit der Koordinationszahl 5 (!) des Siliciums bildet (vgl. Formelbilder auf S. 989 und Alkalimetallorganyle, S. 1296).

Silyl-Kationen SiR_3^+. Da Silicium *weniger elektronegativ* (elektropositiver) als Kohlenstoff ist, wirken zwar Silyl-Anionen deutlich basischer (nucleophiler) als Organyl-Anionen, doch sollten dann umgekehrt Silyl-Kationen weniger sauer (weniger elektrophil) als Organyl-Kationen sein. Trotzdem fand man lange Zeit keine Hinweise auf die Existenz *trigonal-planar* gebauter „*Silylium-Ionen*“ SiR_3^+ in kondensierter Phase (freie Silyl-Kationen existieren in der Gasphase). Lange bekannt sind demgegenüber aus R_3SiHal und Donoren zugängliche *tetraedrisch* bzw. *trigonal-bipyramidal* gebaute „*Silicenium-Ionen*“ R_3SiD^+ bzw. $R_3SiD_2^+$ in kondensierter Phase (vgl. Formelbilder sowie hypovalente Silane, S. 930). Ein Weg zu R_3Si^+-Kationen besteht in der Abstraktion von H^- oder R^- aus Silanen $\geqslant$Si—H oder $\geqslant$Si—R mit Ph_3C^+ oder verwandten Kationen z. B.:

$$R_3Si{-}H + Ph_3C^+ \rightarrow R_3Si^+ + Ph_3CH. \qquad (1)$$

Tatsächlich ist es durch Reaktion der Trimesitylsilylverbindung $Mes_3Si{-}R$ ($R = {-}CH_2CH{=}CH_2$) mit $(Et_3SiCH_2)Ph_2C^+\ B(C_6F_5)_4^-$ in nicht basischem Medium gelungen, erstmals ein Silylium-Salz, $Mes_3Si^+\ B(C_6F_5)_4^-$, in kondensierter Phase zu gewinnen (vgl. Formelbild; die Isolierbarkeit beruht auf der sterischen Überladung des Silylium-Ions und der Abwesenheit nucleophiler (Lewis-basischer) Gruppen im Kation und Anion). Weniger überladene Kationen wie Me_3Si^+ oder Et_3Si^+ (Gewinnung gemäß (1)) werden selbst von Benzol, Toluol oder Methylenchlorid koordiniert; auch können σ- und π-Bindungen innerhalb des Kations gegebenenfalls als „Donoren“ wirken (vgl. Formelbilder; Gewinnung der Kationen jeweils gemäß (1)). Kationen Me_3SiD^+ mit schwachen Donoren wie C_6H_6 oder $C_6H_5CH_3$ wirken als starke Elektrophile und vermögen z. B. $P(SiMe_3)_3$, $As(SiMe_3)_3$, Et_2O unter Bildung der Kationen $(Me_3Si)_4P^+$, $(Me_3Si)_4As^+$, $(Me_3Si)OEt_2^+$ zu silylieren (eine analoge Reaktion mit $N(SiMe_3)$ erfolgt – möglicherweise sterisch bedingt – nicht).



Silyl-Radikale $SiR_3^{\cdot}$. Die *Thermolyse* von Disilanen erfolgt in der Regel unter Bildung von – ihrerseits weiterreagierenden – *pyramidal* gebauten *Silyl-Radikalen* $SiR_3^{\cdot}$ ($\measuredangle$ CSiC in $SiMe_3$ 112°; *Organylradikale* $CR_3^{\cdot}$ sind im Gegensatz hierzu *planar* strukturiert; vgl. S. 930). Z. B. spaltet *Hexamethyldisilan* bei 400 °C in zwei Trimethylsilyl-Radikale auf, die sich u. a. wie folgt stabilisieren: $Me_3Si{-}SiMe_3 \leftrightarrows 2SiMe_3^{\cdot} \rightarrow Me_3SiH + CH_2{=}SiMe_2 \rightarrow Me_3Si{=}CH_2{-}SiMe_2{-}H$. Anders als Hexaphenylethan $Ph_3C{-}CPh_3$ neigt *Hexaphenyldisilan* $Ph_3Si{-}SiPh_3$ bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln nicht zur Spaltung der EE-Bindung, da $SiPh_3^{\cdot}$ durch *Mesomerie* anders als $CPh_3^{\cdot}$ unzureichend stabilisiert wird. Zusätzliche *sterische* Stabilisierung der Silylradikale kann jedoch eine Disilanspaltung ermöglichen. So dissoziiert etwa *Hexamesityldisilan* bei -60 bis -32 °C reversibel in geringem Ausmaß nach:

$$80\,kJ + Mes_3Si{-}SiMes_3 \underset{\rightarrow}{\overset{-60\ \text{bis}\ -32\,^\circ C}{\leftarrow}} 2SiMes_3^{\cdot}\ (Mes = 2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2).$$

Oberhalb -32 °C verschwinden die Radikale durch irreversible Reaktionen. In analoger Weise spaltet *Hexamesityldigerman* $Mes_3Ge{-}GeMes_3$ im Bereich von -12 bis 53 °C reversibel in Radikale $GeMes_3^{\cdot}$ auf, während die erst oberhalb 50 °C einsetzende irreversible Dissoziation von *Hexa-tert-butyldisilan*: $150\,kJ + tBu_3Si{-}SitBu_3 \rightarrow 2SitBu_3^{\cdot}$ zu Folgeprodukten der Tri-*tert*-butylsilyl-Radikale führt.

Die auch durch *Photolyse* von $Hg(SiR_3)_2$ oder $R_3SiH/tBuOOtBu$-Mischungen erzeugbaren mehr oder weniger instabilen Silylradikale stabilisieren sich u. a. durch *Abstraktion* von Atomen oder Atomgruppen (z. B. H, Hal, OR) aus der chemischen Umgebung bzw. durch *Addition* an ungesättigte Systeme (z. B. an Alkene, Aromaten, Cyclopentadien, Acetonitril, Azide). Eine wichtige Rolle spielen Silylradikale etwa bei der radikalinduzierten *Hydrosilierung* von Olefinen, der folgende Radikalkettenreaktion zugrunde liegt:

$$SiR_3^{\cdot} + \rangle C{=}C\langle + H{-}SiR_3 \rightarrow R_3Si\rangle C{-}\dot{C}\langle + H{-}SiR_3 \rightarrow R_3Si\rangle C{-}C\langle H + SiR_3^{\cdot}.$$

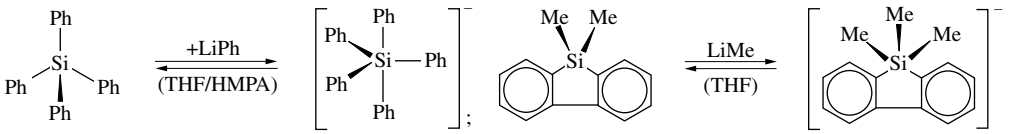
Auch sind Silylradikale vorzüglich zur *Gewinnung von Metallsilylen* geeignet, z. B.: $h\nu + Hg(SiMe_3)_2 + 2Li/THF \rightarrow 2LiSiMe_3 + Hg$; $h\nu + Hg(SiMe_3)_2 + Mg/DME \rightarrow Mg(SiMe_3)_2 + Hg$: $h\nu + Hg(SiMe_3)_2 + Fe(CO)_5 \rightarrow (Me_3Si)_2Fe(CO)_4 + Hg + CO$.

Silan-Donoraddukte $R_nSiX_{4-n}(D)_m$. Wie auf S. 935 bereits angedeutet wurde, vermögen Silane (hier: R_nSiX_{4-n}) unter Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums von 4 auf 5 oder 6 (in Ausnahmefällen 7 oder 8) *Donoren* D wie Halogenid, Ether, Amine unter Bildung *anionischer, neutraler* oder *kationischer hyperkoordinierter Silane* zu addieren (Ladungen sind in nachfolgender Gleichung nicht berücksichtigt):

$$R_nSiX_{4-n} \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D) \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D)_2 \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D)_3 \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D)_4.$$

Hinsichtlich bestimmter Silane R_nSiX_{4-n} (X = elektronegativer Rest) wächst hierbei die *Lewis-Basizität der Donoren* in der Regel in Richtung $Cl^- < Br^- <$ Ether < Amine < F^- (< R^-); hinsichtlich bestimmter Donoren erhöht sich andererseits die Lewis-Acidität der Silane mit der Zahl und Elektronegativität der Substituenten X. Zusätzlich bestimmen die *Raumerfüllung* der Donoren und Silansubstituenten die Addukstabilitäten.

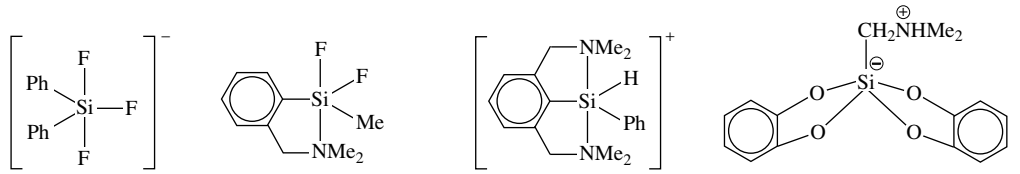
Den *Tetraorganylsilanen* ($n = 4$ in R_nSiX_{4-n}) kommt besonders geringe Lewis-Acidität zu. Offensichtlich bilden sich aber Anionen SiR_5^- in mehr oder weniger großer Gleichgewichtskonzentration beim Versetzen von SiR_4-Lösungen mit Alkalimetallorganylen MR in Anwesenheit von Donoren, welche die Kationen M^+ koordinativ stabilisieren, z. B. (THF = Tetrahydrofuran, HMPA = Hexamethylphosphortriamid $(Me_2N)_3PO$):



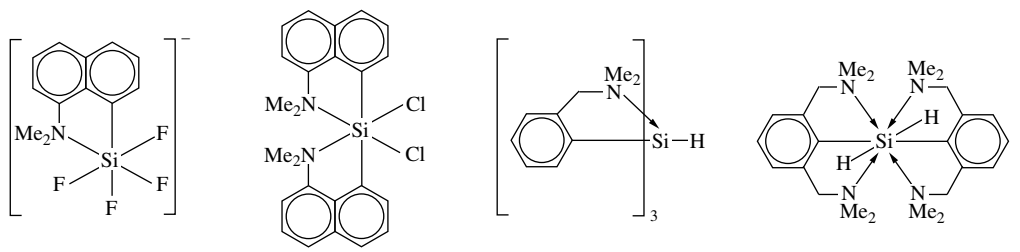
$Li(HMPA)_4^+$ **$SiPh_5^-$** $Li(THF)_4^+$ **$SiMe_3Ar_2^-$**

In Anwesenheit von HMPA im Überschuss liegt letzteres Produkt selbst bei 20°C in THF undissoziiert vor.

Von *Tri-, Di-* und *Monoorganylsilanen* ($n = 3, 2, 1$ in R_nSiX_{4-n}) sind zahlreiche Addukte bekannt. Einige Verbindungsbeispiele fasst das Formelschema zusammen. Anionische, neutrale bzw. kationische *pentakoordinierte Silane* sind in der Regel *trigonal-bipyramidal* gebaut (f, g, h) (Organylgruppen in äquatorialer Stellung; vgl. aber das Bipyridyladdukt $Me_3Si(bipy)$, S. 990) und nur sehr selten *quadratisch-pyramidal* (i). Letztere Verbindung stellt einen von vielen – im Normalfalle wie $Me_2HN{-}CH_2{-}SiMeF_3$ *trigonal-bipyramidal* gebauten – wasserlöslichen und -beständigen *zwitterionischen* Komplexen[80] dar. Anionische und neutrale *hexakoordinierte Silane* weisen *oktaedrischen* Bau auf (k, l). In den *hepta-* bzw. *oktakoordinierten Silanen* (m) und (n) ist Si von 3C + 1H bzw. von 2C + 2H *tetraedrisch koordiniert*



(f) **$Ph_2SiF_3^-$** (g) **$\{Me_2NCH_2C_6H_4\}MeSiF_2$** (h) **$\{(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}HPhSi^+$** (i) **$(C_6H_4O_2)_2SiCH_2NHMe_2$**



(k) **$\{Me_2NC_{10}H_6\}SiF_4^-$** (l) **$\{Me_2NC_{10}H_6\}_2SiCl_2$** (m) **$\{Me_2NCH_2C_6H_4\}_3SiH$** (n) **$\{(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}_2SiH_2$**

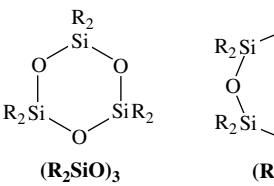
(der Übersichtlichkeit halber nicht korrekt wiedergegeben), während die Amindonoren die Tetraederflächen überkappen und lose mit dem Si-Atom verknüpft sind. Analoges gilt für andere Komplexe mit 7- bzw. 8fach koordiniertem Si. Bezüglich der *Bindungsverhältnisse* in den hyperkoordinierten Silanen vgl. S. 935.

Silicone[80]

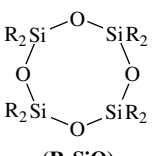
Die Kondensation der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ lässt sich nur schwer bei bestimmten Zwischenstufen des Polykondensationsvorgangs aufhalten (S. 960). Es liegt nahe, solche Zwischenstufen bestimmter Molekülgröße und Konfiguration dadurch zu gewinnen, dass man nicht von der Orthokieselsäure, sondern von Verbindungen ausgeht, in welchen einzelne OH-Gruppen des $Si(OH)_4$-Moleküls durch organische Reste R ersetzt sind, welche sich – da die SiC-Bindung thermisch sehr stabil und auch chemisch nicht besonders reaktiv ist (S. 987) – am Kondensationsvorgang nicht beteiligen. In der Tat gelingt es so, durch Kondensation von *Silandiolen* $R_2Si(OH)_2$ in An- oder Abwesenheit gewisser Mengen an *Silanolen* R_3SiOH oder *Silantriolen* $RSi(OH)_3$ ring-, ketten- oder raumvernetzte Siloxane bestimmten Kondensationsgrades aufzubauen (R vielfach Methyl oder Phenyl). Sie werden heute ganz allgemein als **„Silicone“**[78] bezeichnet und spielen wegen ihrer *Temperatur-, Sauerstoff-* und *Wasserbeständigkeit* sowie ihrer *Gasdurchlässigkeit* und *Stromundurchlässigkeit* als anorganische *Kunst-, Werk-* und *Hilfsstoffe* (Öle, Kautschuk, Harze) eine bedeutsame technische Rolle.

Die zur *Darstellung der Silicone* erforderlichen Ausgangsverbindungen R_3SiOH, $R_2Si(OH)_2$ und $RSi(OH)_3$ werden durch Hydrolyse der entsprechenden Halogenverbindungen R_3SiCl, R_2SiCl_2 und $RSiCl_3$ gewonnen. Somit gliedert sich die Siliconherstellung in die auf S. 988 bereits behandelte *Synthese von Organylchlorsilanen* sowie die *Hydrolyse der Organylchlorsilane*, wobei die spätere *Nutzanwendung der Silicone* die Verfahrensweise der Hydrolyse bestimmt.

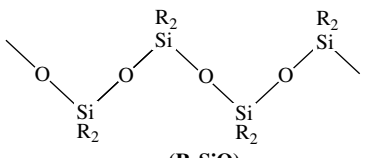
Hydrolyse von Organylchlorsilanen (Siliconherstellung). Wie auf S. 939 bereits angedeutet wurde, führt die Kondensation der – durch Hydrolyse von R_3SiCl, R_2SiCl_2 und $RSiCl_3$ gebildeten – Silanole im Falle von *Silanolen* R_3SiOH zu Disiloxanen ($2\,R_3SiOH \rightarrow R_3Si{-}O{-}SiR_3 + H_2O$). *Silandiole* $R_2Si(OH)_2$ kondensieren andererseits zu Polysiloxanen $(R_2SiO)_n$, die bei kleiner Gliederzahl ($n = 3, 4, 5 \ldots$) als Ringe, bei großer Gliederzahl als Ketten vorliegen (vgl. Formeln). Die Kondensation von *Silantriolen* $RSi(OH)_3$ liefert schließlich Polysiloxane $(RSiO_{1.5})_n$, die bei kleiner Gliederzahl ($n = 8, 10, 12, \ldots$) Käfige, bei großer Gliederzahl Schichten bilden.



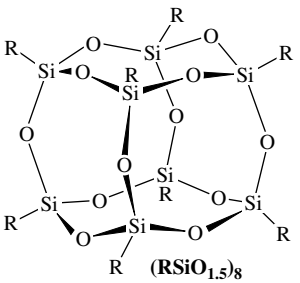
$(R_2SiO)_3$



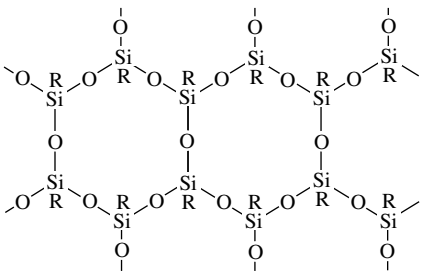
$(R_2SiO)_4$



$(R_2SiO)_x$



$(RSiO_{1.5})_8$



$(RSiO_{1.5})_x$

Durch Beimischung von R_3SiOH zu $R_2Si(OH)_2$ kann die Kettenlänge der Polysiloxane $(R_2SiO)_n$ nach Belieben begrenzt werden, da R_3SiOH einen Kettenabbruch herbeiführt:

$$R_3Si{-}O{:}H + HO{:}{-}SiR_2{-}O{-}[SiR_2{-}O]_n{-}SiR_2{-}{:}OH + H{:}O{-}SiR_3.$$

In analoger Weise lässt sich die Ausdehnung und Vernetzung der Polysiloxane $(RSiO_{1.5})_n$ durch Beimischung von R_3SiOH und $R_2Si(OH)_2$ zu $RSi(OH)_3$ nach Belieben variieren. Silanole R_3SiOH fungieren hierbei als *monofunktionelle Endgruppen* R_3SiO (Kurzzeichen M), Silandiole als *difunktionelle mittlere Kettenglieder* (Kurzzeichen D) und Silantriole $RSi(OH)_3$ sowie Kieselsäure $Si(OH)_4$ als *tri-* und *quadrifunktionelle Verzweigungsstellen* (Kurzzeichen T bzw. Q). Die oben wiedergegebenen Siloxane werden

demgemäß durch die Symbole D_3 für $(Me_2SiO)_3$, D_4 für $(Me_2SiO)_4$, D_n für $(Me_2SiO)_n$, T_8 für $(MeSiO_{1.5})_8$ und T_n für $(MeSiO_{1.5})_n$ charakterisiert. Durch geeignete Mischung der drei Komponenten kann man den mittleren Kondensationsgrad „einstellen" und auf diese Weise ganz „nach Maß" leichtflüssige, ölige, kautschukähnliche oder harzige Silicone mit charakteristischen Eigenschaften aufbauen.

Die Herstellung linearer hochmolekularer Polydimethylsiloxane erfolgt über *oligomere cyclische* und *acyclische* Siloxane. Letztere erhält man durch *Hydrolyse* von Me_2SiCl_2 in der *Flüssig-* oder der *Dampfphase* (Bildung von Salzsäure bzw. gasförmigem Chlorwasserstoff) bzw. durch *Methanolyse* von Me_2SiCl_2 (Bildung von Methylchlorid): $n Me_2SiCl_2 + n H_2O \rightarrow (Me_2SiO)_n + 2n HCl$; $n Me_2SiCl_2 + 2n MeOH \rightarrow (Me_2SiO)_n + 2n MeCl + n H_2O$ (das nach $MeOH + HCl \rightarrow MeCl + H_2O$ zurückgewonnene oder das direkt gebildete MeCl wird mit Si durch Direktsynthese wieder zu Me_2SiCl_2 umgesetzt). Häufig wird das erhaltene Gemisch von Oligodimethylsiloxan durch Behandlung mit KOH bei 160 °C in *Octamethylcyclotetrasiloxan* $(Me_2SiO)_4$ umgewandelt, das nach destillativer Feinreinigung und Zugabe von Endgruppen-liefernden Substanzen (z. B. $Me_3SiOSiMe_3$) in Anwesenheit von KOH oder von Säure bei erhöhter Temperatur „*polymerisiert*" wird. Die direkte Umwandlung der durch Hydrolyse von Me_2SiCl_2 gebildeten acyclischen Oligodimethylpolysiloxane $HO—(SiMe_2O)_n—SiMe_2—OH$ kann in Anwesenheit von Katalysatoren wie $(NPCl_2)_x$ erfolgen. Verzweigte hochmolekulare Polysiloxane werden im Prinzip wie die linearen Polysiloxane hergestellt; man setzt nur ein Organylchlorsilangemisch aus R_3SiCl, R_2SiCl_2 und $RSiCl_3$ ein. Die durch *unvollständige Hydrolyse* von Organylchlorsilanen erhältlichen Oligosiloxane mit SiCl-Endgruppen sind wichtige Ausgangsprodukte für Siliconcopolymere (z. B. Polyether/Silicon-Copolymere).

Technische Siliconprodukte und ihre Verwendung. Die erwähnte Wärme-, Luft- und Wasserstabilität sowie die wasserabweisenden, gasdurchlässigen und stromisolierenden Eigenschaften der Silicone (Weltjahresproduktion von Ölen, Kautschuk, Harzen: Megatonnenmaßstab) werden auf vielfältige Weise genutzt:

Siliconöle stellen meist acyclische Silicone des Typs $Me_3Si—O—[SiMe_2—O]_n—SiMe_3$ dar (statt einiger $SiMe_2$-Gruppen können auch SiMePh- oder $SiPh_2$-Gruppen eingebaut sein) und weisen je nach Kondensationsgrad unterschiedliche Viskositäten auf (Stockpunkte zwischen -60 bis -35 °C ≙ Temperaturen, bei denen die Öle in einem genormten Rohr gerade zu fließen aufhören). Die temperaturbeständigen Öle zeichnen sich durch geringe Flüchtigkeit, kleine Temperaturkoeffizienten der Viskosität, Feuersicherheit, hohe Resistenz gegen Säuren und Laugen, hohen elektrischen Widerstand, niedrige Oberflächenspannung aus; auch sind sie geruch- und geschmacklos sowie physiologisch indifferent. Man verwendet sie als Schmiermittel, Brems- und hydraulische Flüssigkeiten, Wärmeübertragungsmittel, Transformatorenöle, Lackverlaufs- und Glanzverbesserungsmittel, Bestandteile von Hautcremes und Schutzpolituren. „*Siliconölemulsionen*" dienen als Formentrenn- und Entlüftungsmittel, zur Hydrophobierung und Griffverbesserung von Textilien, als Entschäumer. „*Siliconpasten*" und -„*fette*" (Mischungen von Siliconölen und Kieselsäuren bzw. Li- oder Ca-Seifen) stellen Spezialschmiermittel dar.

Siliconkautschuke (-elastomere, -gummis) werden in Form von kaltvulkanisierendem bzw. heißvulkanisierendem Kautschuk hergestellt. Der „*kaltvulkanisierende Einkomponentensiliconkautschuk*" besteht meist aus acyclischen Polysiloxanmolekülen $MeX_2Si—O—[SiMe_2—O]_n—SiX_2Me$ mit funktionellen Endgruppen („*Vernetzerkomponenten*" X; z. B. organische Acylreste wie $MeCO_2$), die sich bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit nach X/OH-Austausch langsam vernetzen ($—SiX_2Me + 2H_2O \rightarrow —Si(OH)_2Me + 2HX$; $2—Si(OH)_2Me \rightarrow —Si(OH)Me—O—Si(OH)Me— + H_2O$). Zur Verbesserung der mechanischen und elastischen Eigenschaften werden dem Kautschuk Füllstoffe (z. B. hochdisperse Kieselsäure) sowie Siliconöl, zur Kondensationsbeschleunigung Zinnverbindungen (z. B. Dibutylzinndilaurat) beigemengt. Man nutzt den Einkomponentenkautschuk als Fugendichtmasse im Bauwesen, Sanitär-, Glas-, Autobereich und als hitzebeständigen Klebstoff für Dichtungen. Beim „*kaltvulkanisierenden Zweikomponentensiliconkautschuk*" werden die Polymerkomponenten (meist $HO—[SiMe_2—O]_n—SiMe_2OH$) und Vernetzerkomponenten (meist $Si(OR)_4$) erst vor der Verwendung miteinander vermischt. Er dient als Abformmasse in der Restaurierungstechnik, Möbelindustrie, Dentaltechnik, zum Vergießen elektronischer Bauelemente sowie zum Beschichten von Papier und Kunststofffolien (z. B. Abziehpapiere für selbstklebende Etiketten). Der „*heißvulkanisierende Siliconkautschuk*" besteht im Wesentlichen aus Polysiloxanmolekülen des Typs $Me_3SiO—[SiMe_2—O]_n—SiMe_3$, in welchen einige $SiMe_2O$-Einheiten durch SiViMeO-Einheiten ersetzt sind (Vi = Vinyl $CH=CH_2$). Die Vernetzung erfolgt bei höheren Temperaturen mit organischen Peroxiden oder mit SiH-haltigem Polysiloxan (Hydrosilierung mit Pt-Katalysatoren). Auf den besprochenen Wegen stellt man Schläuche für die medizinische Technik (z. B. Katheder, Transfusionsschläuche), Kabel für die Elektroindustrie, Dichtungen für die Automobilindustrie, Implantate für den menschlichen Körper (z. B. Herzklappenventile, Kontaktlinsen) her.

Siliconharze sind verzweigte Polysiloxane. Die Bildung der polymeren festen Harze erfolgt meist durch mehrstündiges Erhitzen („*Aushärten*") – zwischenzeitlich hergestellter – flüssiger Siliconharze bei 180 bis 250 °C. Sie dienen als Lackrohstoffe und Bindemittel sowie als Bautenschutzmittel (z. B. für Hausfassaden).

Höhere Organylsilane (Organyloligosilane)[26,81]

Darstellung. Man kennt eine große Anzahl *acyclischer*, *cyclischer* und *oligocyclischer höherer Organylsilane* Si_nR_{2n+m} ($n > 1$; $m = 2, 0, -2, -4, \ldots$). Sie entstehen durch *Enthalogenierung* organischer Halogensilane R_3SiHal, R_2SiHal_2, $RSiHal_3$, $R_2HalSi—SiHalR_2$, $RHal_2Si—SiHal_2R$ bzw. Gemischen dieser Silane mit Alkali- oder Erdalkalimetallen unter geeigneten Bedingungen in organischen Medien gemäß:

$$\geqslant Si—Hal + Hal—Si\leqslant + 2M \rightarrow \geqslant Si—Si\leqslant + 2MHal$$

Beispielsweise bilden sich bei der Einwirkung von Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran (THF) auf R_3SiCl *Disilane* $R_3Si—SiR_3$, auf Me_2SiCl_2/Me_3SiCl *acyclische Oligo-* und *Polysilane* Si_nMe_{2n+2} (n bis 100), auf R_2SiCl_2 *cyclische Silane* Si_nR_{2n} ($n = 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$; R z. B. Me, Ph), auf $Me_2SiCl_2/MeSiCl_3$ *oligocyclische Silane* Si_nMe_{2n+m} (z. B. Si_8Me_{14}, Si_9Me_{16}, $Si_{10}Me_{18}$, $Si_{10}Me_{16}$, $Si_{11}Me_{18}$, $Si_{13}Me_{22}$; alle Verbindungen *farblos* und flüssig bis fest), bei der Einwirkung von Na in THF auf Me_2SiCl_2 *Polydimethylsilan* $(SiMe_2)_x$ (*farbloses* Pulver, nicht schmelzbar), bei der Einwirkung von $NaSitBu_3$ in THF auf $RBr_2Si—SiBr_2R$ mit sperrigen Gruppen R wie $SitBu_3$ *Tetrahedrane* Si_4R_4 (*orangefarbene* Kristalle), bei der Einwirkung von Mg in THF auf $DipCl_2Si—SiCl_2Dip/DipSiCl_3$ (Dip = 2,6-$iPr_2C_6H_3$) das *Prisman* Si_6Dip_6 (*orangefarbene* Kristalle), bei der Einwirkung von Na in Toluol auf $RSiBr_3$ mit nicht allzu sperrigen Gruppen R *Cubane* Si_8R_8 (*dunkelgelbe* Kristalle).

Strukturen. Bezüglich der Strukturen einiger erwähnter und nicht erwähnter höherer Organylsilane R_nSi_{2n+m} vgl. Fig. 218 (für $m = 0, -2, -4, -6, -8$ liegen *mono-*, *di-*, *tri-*, *tetra-*, *pentacyclische* Oligosilane vor), bezüglich der Bindungsverhältnisse S. 937. Die *SiSi-Abstände* in diesen Silanderivaten sind innerhalb weiter Bereiche *variabel*; sie wachsen in der Regel mit zunehmender Sperrigkeit der Organylsubstituenten (normaler Abstand von 2.34 Å z. B. in $Me_3Si—SiMe_3$; größter bisher aufgefundener Abstand von 2.70 Å in $tBu_3Si—SitBu_3$).

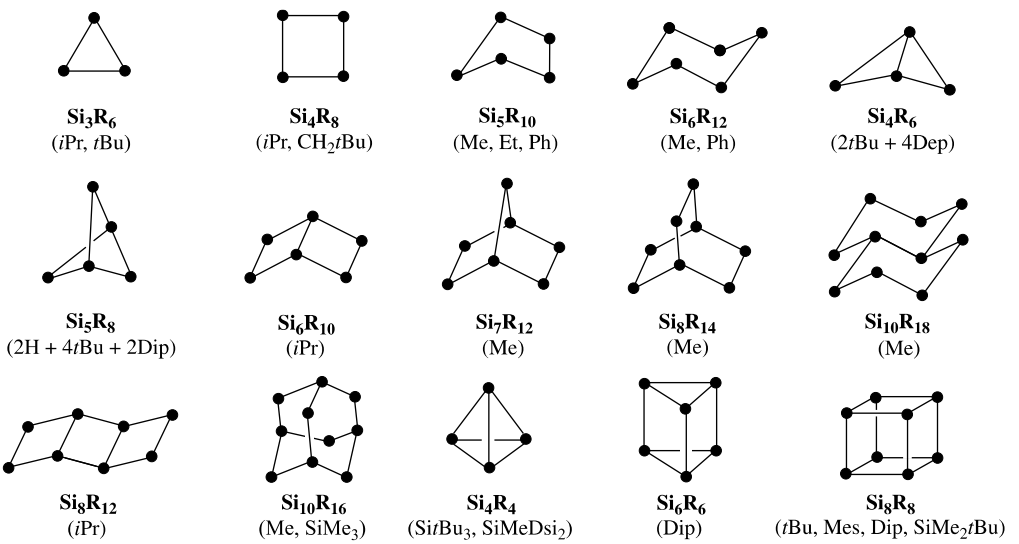
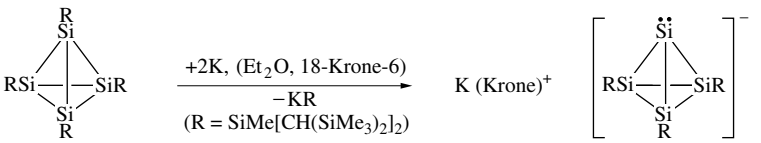


Fig. 218 Strukturen einiger höherer gesättigter Organylsilane Si_nR_{2n+m} (● = SiR_2 oder SiR; in Klammern an Si gebundene Reste R; Dep = 2,6-$Et_2C_6H_3$, Dip = 2,6-$iPrC_6H_3$, Dsi = $CH(SiMe_3)_2$).

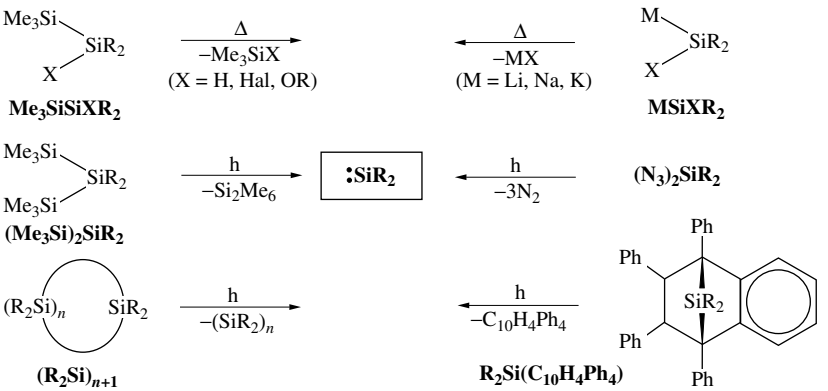
[81] **Literatur.** E. Hengge, K. Hassler: „*Silicon Homocycles (Cyclopolysilanes) and Related Heterocycles*“ in: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press 1987, S. 191–220; E. Hengge: „*Properties and Preparations of SiSi-Linkages*“, Topics Curr. Chem. **51** (1974) 1–127; M. Weidenbruch: „*Cyclotrisilanes*“, Chem. Rev. **95** (1995) 1479–1493; E. Hengge, R. Janoschek: „*Homocyclic* Silanes“, Chem. Rev. **95** (1995) 1495–1526; S. Nagase: „*Polyhedral Compounds of the Heavier Group* 14 *Elements Silicon, Germanium, Tin, Lead*“ Acc. Chem. Res. **28** (1995) 469–476; A. Sekiguchi, H. Sakurai: „*Cage Cluster Compounds of Silicon, Germanium, and Tin*“, Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 1–38; S. Kyushin, H. Matsomoto: „*Ladder Polysilanes*“, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 133–167; J.Y. Corey: „*Dehydrocoupling of Hydrosilanes to Polysilanes and Silcon Oligomers: A 30 Year Overview*“, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 1–52.

Eigenschaften. Zum Unterschied von den höheren Alkanen, die nur kurzwelliges UV-Licht ($\lambda < 160$ nm) absorbieren, liegen die *Absorptionsbanden* der höheren Organylsilane im langwelligen UV-Bereich und werden zudem bei wachsender Si-Atomzahl zunehmend bathochrom verschoben (Grenzwert für λ im Falle acyclischer Polysilane: 350 nm). Dieser Befund deutet auf eine gewisse *Delokalisierung der Elektronen* im σ-Bindungsbereich der Si-Ketten, -Ringe und -Käfige. Dementsprechend gehen Cyclosilane Si_nR_{2n} durch *Oxidation* vergleichsweise leicht in *Radikalkationen* $Si_nR_{2n}^{\cdot+}$ über (kleine Ringe weisen wegen der Ringspannung besonders kleine Ionisierungspotentiale auf), auch folgt aus ESR-Untersuchungen eine Delokalisation des Radikalelektrons. Entsprechendes gilt für die durch *Reduktion* der Cyclosilane gebildeten, in der Regel *farbigen Radikalanionen* $Si_nR_{2n}^{\cdot-}$ (z. B. *blaues* $Si_5Me_{10}^{\cdot-}$, *gelbes* $Si_6Me_{12}^{\cdot-}$). Oxidations- und Reduktionsreaktionen können darüber hinaus zu Spaltungen der SiSi-Bindungen führen, z. B.: $Si_6Me_{12} + PCl_5 \rightarrow Cl(SiMe_2)_6Cl + PCl_3$; $Si_2Ph_6 + 2Na \rightarrow 2NaSiPh_3$. Ein interessantes Beispiel letzteren Reaktionstyps bietet die reduktive Spaltung einer Si-Silyl-Bindung eines silylierten Silatetrahedrans durch K, eingesetzt als KC_8:



Organylsilylene[26, 82]

Darstellung. Ähnlich thermolabil wie das Silylen $:SiH_2$ und seine anorganischen Derivate wie $:SiHal_2$ (S. 949), SiChalk (S. 953) sind dessen *organische Derivate* $:SiR_2$ (gleiche oder ungleiche Organylgruppen bzw. ein organischer, ein anorganischer Rest). Sie können gemäß $R_2SiXY \rightarrow SiR_2 + XY$ durch thermische oder photochemische α-*Eliminierungsreaktionen* als Reaktionszwischenprodukte erzeugt werden (vgl. Schema; die konzertiert verlaufenden thermischen Eliminierungen erfolgen in der Reihe $R_2SiHal(SiMe_3)$, $R_2SiH(SiMe_3)$, $R_2SiOR'(SiMe_3)$ rascher). Darüber hinaus führen u. a. thermische *Zersetzungen von Silylenoiden* $R_2SiHalM$ (gewinnbar aus R_2SiHal_2 + Alkalimetall), *Photolyse von Diaziden* $R_2Si(N_3)_2$ sowie *Cycloreversionen* zu Silylenen (vgl. Schema; auch die Thermolyse bzw. Photolyse von SiR_2-Addukten an Acetylen, Benzol, Anthracen liefert Silylene; bzgl. der Spaltung von Disilenen s. weiter unten).



Eigenschaften. Bzgl. der *Strukturen* und *Bindungsverhältnisse* der *farbigen* Organylsilylene $:SiR_2$ vgl. S. 930 (Silylene mit anorganischen Resten F, OR, NR_2 sind *farblos*). Sie sind meist nur bei *niedrigen* Temperaturen

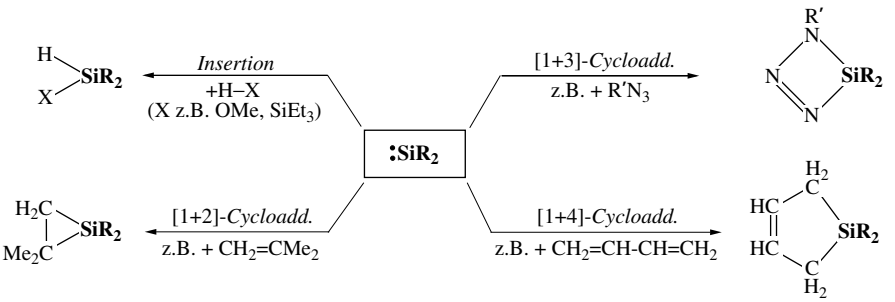
[82] **Literatur.** M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West: „*Stable Silylenes*", Acc. Chem. Res. **33** (2000) 704–714; N. Tokitoh, R. Okazaki: „*Recent topics in the chemistry of heavier congeners of carbenes*" Coord. Chem. Rev. **210** (2000) 251–277; L. Belzner, H. Ikmels: „*Silylene Coordinated to Lewis-Bases*", Adv. Organomet. Chem. **42** (1998) 1–43; C.S. Liv, T.-L. Hwang: „*Inorganic Silylenes. Chemistry of Silylene, Dichlorsilylene and Difluorsilylene*", Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 1–40; Ch. Zybill: „*The Coordination Chemistry of Low Valent Silicon*", Topics Curr. Chem. **190** (1991) 1–45; W. Petz: „*Transition Metal Complexes with Derivates of Divalent Silicon, Germanium, Tin, and Lead as Ligands*", Chem. Rev. **86** (1986) 1019–1047; M.F. Lappert, R.S. Rowe: „*The Role of Group 14 ElementsCarbene Analogues in Transition Metal Chemistry*", Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 267–292; Ch. Zybill, H. Handwerker, H. Friedrich: „*Sila-Organometallic Chemistry on the Basis of Multiple Bonding*", Adv. Organomet. Chem. **36** (1994) 229–281; T. Kühler, P. Jutzi: „*Decamethylsilicocen: Synthesis, Structure, Bonding and Chemistry*", Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 1–35; H. Nakazawa: „*Transition Metal Complexes Bearing a Phosphenium Ligand*", Adv. Organomet. Chem. **50** (2004) 108–144.

gegen Di-, Oligo- oder Polymerisation metastabil, wobei etwa die Tendenz zur Dimerisierung:

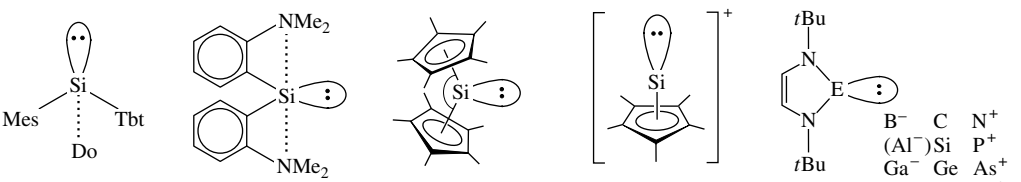
$$R_2Si: + :SiR_2 \leftrightarrows R_2Si{=}SiR_2$$

mit der Sperrigkeit der siliciumgebundenen Reste R sinkt. Z. B. verwandelt sich *gelbes* Dimethylsilylen $SiMe_2$ in der Argonmatrix bereits oberhalb 10 K auf dem Wege über $Me_2Si{=}SiMe_2$ in polymeres $(SiMe_2)_x$ und *tiefgelbes* Di-*tert*-butylsilylen $:Si{t}Bu_2$ auf dem Wege über $t Bu_2Si{=}Si{t}Bu_2$ in cyclotrimeres $(Si{t}Bu_2)_3$, *grünblaues* Dimesitylsilylen $:SiMes_2$ erst oberhalb 77 K in $Mes_2Si{=}SiMes_2$ (erstmalige Disilendarstellung durch *Silendimerisierung*[78]). Das Disilen Tbt(Mes)Si=Si(Mes)Tbt (Tbt = 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$ mit Dsi = $CH(SiMe_2)_2$) bildet umgekehrt in Lösung ab ca. 50 °C das – seinerseits weiterreagierende – Silylen :Si(Mes)Tbt (Silylendarstellung durch *Disilenspaltung*; auch $Dsi_2Si{=}SiDsi_2$ dissoziiert in Lösung bei Bestrahlung). Mit *orangefarbenem*, luft- und wasserempfindlichem, kristallinem Silylen $:Si[{-}C(SiMe_3)_2CH_2CH_2C(SiMe_3)_2{-}]$ konnte erstmals ein *dimerisierungsstabiles* Silylen isoliert werden (in Lösung lagert sich das Silylen bei Raumtemperatur unter Wanderung einer $SiMe_3$-Gruppe vom C- zum Si-Atom in ein Silaethen um).

Die instabilen Silylene $:SiR_2$ lassen sich vor ihrer Polymerisation mit geeigneten Reaktanden *abfangen*, z. B. durch *Insertion* in Einfachbindungen (α-Addition; vgl. hierzu auch „Direktsynthese“, S. 988) oder durch *Cycloadditionen* an Doppelbindungssysteme (vgl. Schema; die Azidaddukte zerfallen unter N_2-Eliminierung in Silanimine $R_2Si{=}NR'$).



Die zur Diskussion stehenden Spezies $:SiR_2$ wirken als elektrophile Silylene und vereinigen sich demgemäß mit Donoren D wie Halogenid, Ethern, Thioethern, Aminen, Phosphanen in Gleichgewichtsreaktionen unter Bildung von **Silylen-Donoraddukten $:SiR_2(D)$** (Wechselwirkung des nichtbindenden Donorelektronenpaars mit dem elektronenfreien p-Orbital des Silylens, vgl. S. 931). Die Addition ist mit einer hypsochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande (vgl. S. 931) verbunden. Darüber hinaus wächst zugleich die Metastabilität der Silylene, die allerdings vielfach noch keine Isolierung der Addukte ermöglicht (vgl. z. B. die zur Erzeugung von $:SiR_2$ genutzten „Silylenoide“ $:SiR_2X^-$, oben). In Substanz isoliert werden konnte etwa das Isonitriladdukt (a) des im Gleichgewicht mit seinem Dimeren vorliegenden Silylens :Si(Mes)Tbt (s. oben), das im „nackten“ Zustand sehr reaktiv ist und sich sogar an eine CC-Doppelbindung des Benzols cycloaddiert. Die Adduktbildung kann auch intramolekular – und dann sogar zweimal (b) – erfolgen (Bildung von $:SiR_2(D)_2$).



(Do = C≡NR) (= 180 bzw. 155°)

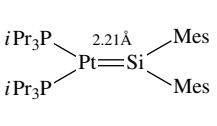
(a) **Mes(Tbt)Si** (b) **$\{Me_2NC_6H_4\}_2Si$** (c) **Cp^*_2Si** (d) **$Cp^*Si^+[B(C_6F_5)]^-$** (e) **$(R_2N)_2E$**

Die Donoraddukte $:SiR_2(D)$ wirken als nucleophile Silylene (Wechselwirkung des nichtbindenden Silylenelektronenpaars mit elektronenfreien Orbitalen des Reaktionspartners). Entsprechendes gilt für *farbloses*, mäßig luft-, aber sehr hydrolyseempfindliches, unter Normalbedingungen isolierbares **Decamethylsilicocen $:SiCp^*_2$** (c), in welchem Pentamethylcyclopentadienyle $Cp^* = C_5Me_5$ η^5-π-gebunden vorliegen (der Kristall enthält gewinkelte und nicht-gewinkelte Silicocenmoleküle)[78]. Letzteres Silylen reagiert mit vielen Verbindungen X—Y (z. B. HHal, HOR, HNR_2, Hal_2) – wohl auf dem Wege über $Cp^*_2SiX^+Y^-$ – unter *α-Addition* bei gleichzeitigem Übergang der Cp*-Reste in den η^1-σ-gebundenen Zustand. Mit der starken Trifluormethansulfonsäure HSO_3CF_3 lässt sich die Bildung des Salzes $Cp^*_2SiH^+$ $H(SO_3CF_3)_2^-$ nachweisen. Tatsächlich reagieren jedoch starke Säuren mit $:SiCp^*_2$ leicht unter *hydrolytischer Abspaltung eines Cp*-Restes*, z. B.: $SiCp^*_2 + HBF_4 \rightarrow Cp^*H + \{Cp^*Si^+BF_4^-\} \rightarrow Cp^*H + \frac{1}{2}(Cp^*SiF)_2 + BF_3$. Das *elekt-*

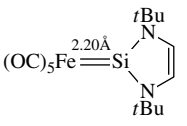
rophile Kation η^5-Cp*Si^+ (d) entsteht gemäß $SiCp^*_2 + Cp^*H_2^+\ B(C_6F_5)_4^- \rightarrow Cp^*Si^+\ B(C_6F_5)_4^- + 2Cp^*H$ in CH_2Cl_2 bei $-70\,^\circ C$ in Form des *farblosen*, thermostabilen, aber luft- und wasserlabilen, in CH_2Cl_2 löslichen Salzes $Cp^*Si^+\ B(C_6F_5)_4^-$ (in Cp^*Si^+ kommt Silicium formal ein Elektronenoktett zu: 2 Außenelektronen von Si^{2+}, 6π-Elektronen von Cp^{*-}).

Nucleophilen Charakter weisen auch – nicht eigentlich zu den Organylsilylenen zu zählende – **Diaminosilylene :Si(NR$_2$)$_2$** auf, in welchen eine Silylenstabilisierung durch Wechselwirkung der nichtgebundenen Elektronenpaare der Aminogruppen mit dem unbesetzten p-Orbital der Silylene (vgl. S. 931) erfolgt: $[R_2N{=}\ddot{S}i{-}\ddot{N}R_2 \leftrightarrow R_2\ddot{N}{-}\ddot{S}i{-}\ddot{N}R_2 \leftrightarrow R_2\ddot{N}{-}\ddot{S}i{-}NR_2]$. Sie lassen sich in Substanz isolieren, falls R raumerfüllend ist, oder wenn die NSiN-Gruppierung wie im Falle des Silylens (e; E = Si) Teil eines – bevorzugt fünfgliederigen – Rings ist[78] (analog (e) existieren isoelektronische Spezies mit E = Ga^-, C, Ge, Sn, N^+, P^+, As^+, Sb^+; vgl. bei den betreffenden Elementen). Das durch Photolyse des Silacyclopropens $(Me_3Si)_2C_2Si(N\mathit{i}Pr_2)_2$ mit C_2Si-Dreiring erzeugbare und durch geeignete Reagenzien abfangbare Diaminosilylen **:**$Si(N\mathit{i}Pr_2)_2$ bildet in 3-Methylpentenlösung ein Gleichgewicht mit $(\mathit{i}R_2N)_2Si{=}Si(N\mathit{i}Pr_2)_2$ aus, das bei Raumtemperatur auf der Silylen-, bei 77 K auf der Disilenseite liegt.

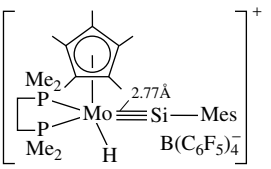
Ähnlich wie Silyle $\cdot SiR_3$ (S. 991) wirken auch *Silylene* **:**SiR_2 und *Silyline* **:**SiR als Komplexliganden und bilden mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand wie CO, Cp = C_5H_5, Cp* = C_5Me_5, R_3P) **Silylen-** und **Silylin-Metallkomplexe** z. B. des Typs (f), (g) und (h) (weitere Silylenkomplexe sind etwa $Cp^*(CO)_2Re{=}Si\mathit{t}Bu_2$ oder $(CO)_2Ni[{=}Si(\mathit{t}BuNCH_2CH_2N\mathit{t}Bu)]_2$[78]. Komplexe des Typs (f) und (h) sind hierbei wie andere „Silene" $R_2Si{=}Y$ oder „Siline" $RSi{\equiv}Y$ (s. unten) nur bei guter sterischer Abschirmung der ungesättigten Si-Atome isolierbar und werden analog Silenen (S. 996) durch Addition von Donoren wie Tetrahydrofuran oder Hexamethylphosphorsäuretriamid $PO(NMe_2)_3$ (HMPA) stabilisiert (vgl. hierzu den „Silylen-Komplex" (i) bzw. den „Siliciumatom-Komplex" $(CO)_4Fe{-}Si(HMPA)_2{-}Fe(CO)_4$). Auch die Koordination an zwei Übergangsmetall-Komplexfragmente führt zu einer Stabilisierung polymerisationslabiler Silylene, z. B.: $Cp(CO)_2Fe(\mu\text{-}SiMe_2)_2Fe(CO)_2Cp$.



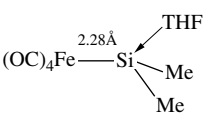
(Si planar)
(f) **(*i*Pr$_3$P)$_2$PtSiMes$_2$**



(Si planar)
(g) **(CO)$_5$FeSi(NR$_2$)$_2$**



(Si ≈ linear)
(h) **Cp*(diphos)HMoSiMes**



(Si ≈ tetraedisch)
(i) **(CO)$_4$FeSiMe$_2$(THF)**

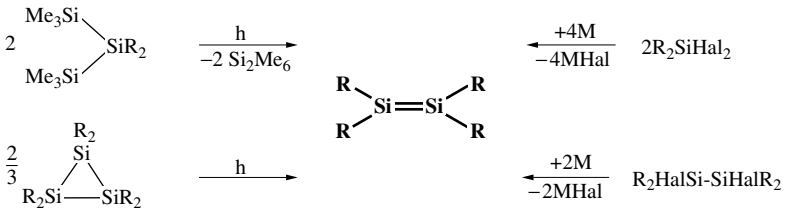
Ungesättigte Organylsilane[26, 83]

Disilene R$_2$Si=SiR$_2$ und Disiline RSi≡SiR. Anders als gesättigte Silane $\gtrless Si{-}Si\lessgtr$ („*Silane*" im engeren Sinne, vgl. S. 994) ließen sich ungesättigte Silane des Typs $>Si{=}Si<$ („*Disilene*") lange Zeit hindurch nicht fassen. Erst im Jahre 1981 konnte mit $Mes_2Si{=}SiMes_2$ eine derartige – unter Normalbedingungen metastabile – Spezies isoliert[78] und damit gezeigt werden, dass die Substitution von H-Atomen in Disilen $H_2Si{=}SiH_2$ durch raumerfüllende Reste dessen Tendenz zur Polymerisation drastisch reduziert. Inzwischen wurden knapp 50 acyclische und mehrere cyclische Disilene isoliert, darüber hinaus eine große Anzahl von Disilenen als Intermediate nachgewiesen. Dieser Sachverhalt stimulierte naturgemäß die Suche nach isolierbaren, polymerisationsmetastabilen ungesättigten Silanen des Typs —Si≡Si— („*Disiline*"), die mit dem Nachweis und der Charakterisierung von RSi≡SiR (R = $(\mathit{t}Bu_3Si)_2MeSi$; $(Me_3Si)_2CH_2\mathit{i}PrSi$) erfolgreich war.[78]

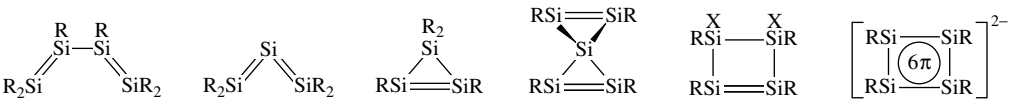
---

[83] **Literatur.** M. Weidenbruch: „*Some Silicon, Germanium, Tin, and Lead Analogues of Carbenes, Alkenes, and Dienes*", Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 373–381; mehrere Autoren: „*Multiple Bonded Main Group Metals and Metalloids*", Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 71–324; R. Okazaki, N. Tokitoh: „*Heavy Ketons, the Heavier Element Congeners of a Keton*", Acc. Chem. Res. **33** (2000) 625–630; „*Recent Advances in the Chemistry of Group 14 – Group 16 Double-Bond Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 121–166; T.L. Morkin, W.J. Leigh: „*Substituent Effects on the Reactivity of the Silicon-Carbon Double Bond*", Acc. Chem. Res. **34** (2001) 129–136: P.P. Power: „*π-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements*", Chem. Rev. **99** (1999) 3463–3503; M. Driess, H. Grützmacher: „*Hauptgruppenelementanaloga von Carbenen, Olefinen und kleinen Ringen*", Angew. Chem. **108** (1996) 900–929; Int. Ed. **35** (1996) 828; B. Eichler, R. West: „*Chemistry of Group 14 Heteroallenes*", Adv. Organomet. Chem. **46** (2000) 1–46; L.F. Grusel'nikov, N.S. Nametkin: „*Formation and Properties of Instable Intermediates Containing Multiple $p_\pi p_\pi$-Bonded 4B Metals*", Chem. Rev. **79** (1979) 529–577; G. Rabe, J. Michl: „*Multiple Bonding to Silicon*", Chem. Rev. **85** (1985) 419–509; R. West: „*Chemie der Silicium-Silicium-Doppelbindung*", Angew. Chem. **99** (1987) 1231–1241; Int. Ed. **26** (1987) 1201; A.G. Brook, K.M. Baines: „*Silenes*", Adv. Organomet. Chem. **25** (1986) 1–44; R.S. Grev: „*Structures and Bonding in the Parent Hydrides and Multiply Bonded Silicon and Germanium Compounds: from MH_n to $R_2M{=}MR_2$ and $RM{\equiv}MR'$*", Adv. Organomet. Chem. **33**

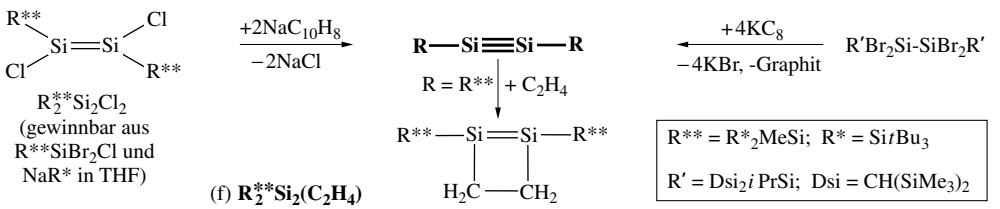
Darstellung. Metastabile **Disilene** $R_2Si{=}SiR_2$ mit gleich- oder ungleichartigen Organylgruppen R bzw. mit organischen und zugleich anorganischen Resten gewinnt man hauptsächlich durch *Photolyse* von Trisilanen $(Me_3Si)_2SiR_2$ bzw. Cyclotrisilanen $(SiR_2)_3$ in Lösung, darüber hinaus durch *Dehalogenierung* von Dihalogensilanen R_2SiHal_2 bzw. Dihalogendisilanen $R_2HalSi{-}SiHalR_2$ u. a. mit Alkalimetallen M, Naphthaleniden $MC_{10}H_8$, Kaliumgraphit KC_8 oder Supersilylnatrium $NaSitBu_3$ in Tetrahydrofuran:



(R u. a. *t*Bu, $CH(SiMe_3)_2$, 2,4,6-$R'_3C_6H_2$ (R′ = Me, Et, *i*Pr, $CH(SiMe_3)_2$), $SiMe_3$, $SiMe_2tBu$, $SiMeiPr_2$, $SiiPr_3$; Disilene RR′Si=SiR′R liegen sowohl E- wie Z-konfiguriert vor, R/R′ = Ph/$SitBu_3$, Mes/N$(SiMe_3)_2$, $(tBu_3Si)_2MeSi$/Cl. Als weitere, durch Enthalogenierungen oder spezielle Methoden erzeugte[83], isolierbare ungesättigte Silane seien das *Tetrasilabutadien* (a) (R = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$), das *Trisilaallen* (b) (R = —$C(SiMe_3)_2CH_2CH_2C(SiMe_3)_2$—), die *Cyclotrisilene* (c) (R u. a. $SiMe_2tBu$, $SiMetBu_2$), das *Spiropentasiladien* (d) (R = $SiMe_2tBu$), die *Cyclotetrasilene* (e) (R/X u. a. $SiMe_2tBu$/$SiMe_2tBu$; $SitBu_3$/I), die *Cyclotetrasilendiide* (e′) (R = $SitBu_3$, $SiMetBu_2$; gefalteter 6π-Aromat, vgl. S. 1210) und das *Disilenid* $[Tip_2Si{=}SiTip]^-$ (Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$; man kennt auch $[Tip_2Si{-}SiTip = SiTip]^-$), ferner der aus (c) durch Reaktion mit Ph_3C^+ gewinnbare 2π-Aromat $Si_3R_3^+$ (R = $SitBu_3$ (2x), $SiMetBu_2$ (1x); vgl. Formel (h), S. 1039) erwähnt.[78] Nichtaromatisches *ungeladenes Tetrasilabutadien* Si_4R_4 (e′; 4π-Elektronen) ist bisher nur in komplexgebundener Form $[\eta^4\text{-}Si_4R_4Fe(CO)_3]$ (R = $SiMetBu_2$) zugänglich.



Entsprechend den Disilenen lassen sich metastabile **Disiline** RSi≡SiR erzeugen:

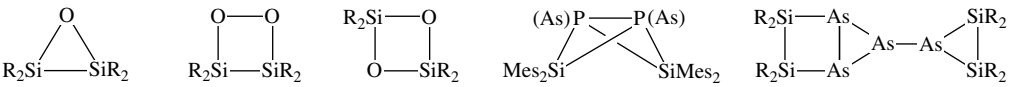


Strukturen. Bezüglich der *Strukturen* und *Bindungsverhältnisse* der *blassgelben* bis *roten*, oxidationsempfindlichen Disilene sowie Disiline vgl. S. 934. Die SiSi-Abstände betragen im Falle der Tetraorganyldisilene in der Regel 2.14–2.16 Å, im Falle der Tetrasilyldisilene 2.20–2.25 Å, im Falle von (a) 2.17 Å (d_{Si-Si} = 2.32 Å, ∢ SiSiSi = 135°, ∢ SiSiSiSi = 51°), von (b) 2.18 Å (∢ SiSiSi = 137°) von (c) 2.14 Å (d_{Si-Si} = 2.36 Å, ∢ SiSiSi ca. 60°), von (d) 2.19 Å (∢ zwischen den Ringebenen 78°) und von (e)/(e′) 2.17/

(1991) 125–170; T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune: „*Verbindungen mit SiSi-, GeGe- und SnSn-Doppelbindungen sowie gespannte Ringsysteme mit Si-, Ge- und Sn-Gerüsten*“, Angew. Chem. **103** (1991) 916–944; Int. Ed. **30** (1991) 902; N. Wiberg: „*Unsaturated Compounds of Silicon and Group Homologues. Unsaturated Silicon and Germanium Compounds of the Types $R_2E{=}C(SiR_3)_2$ and $R_2E{=}N(SiR_3)$ (E = Si, Ge)*“, J. Organomet. Chem. **273** (1984) 141–177; M. Drieß: „*Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen*“, Chemie in unserer Zeit **27** (1993) 141–148; „*Some Aspects of the Chemistry of Silylidenphosphoranes and -arsanes*“, Coord. Chem. Rev. **145** (1995) 1–26; J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo: „*Silenes, germenes and stannenes: The French Contribution*“, Coord. Chem. Rev. **178–180** (1998) 565–592; P. Jutzi: „*Stabile Systeme mit Dreifachbindung zu Silicium oder seiner Homologen: eine weitere Herausforderung*“, Angew. Chem. **112** (2000) 3953–3957; Int. Ed. **39** (2000) 3797; L.E. Gusel'nikov: „*Hetero-π-systems from [2+2] Cycloreversions: Gusel'nikov-Flowers route to silenes and origination of the chemistry of doubly bonded silicon*“, Coord. Chem. Rev. **244** (2003) 149–240; P.P. Power: „*Silicon, germanium, tin and lead analogues of acetylenes*“, Chem. Commun. (2003) 2091–2101.

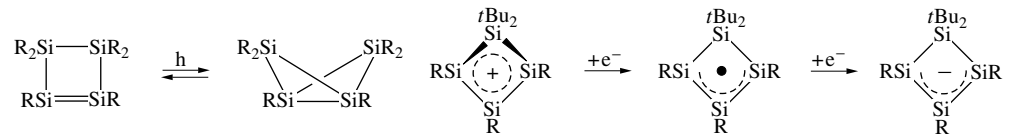
2.26 Å (nicht planare Si_4-Ringe). *Klassische Strukturen* mit planarem, nicht verdrilltem Gerüst $\gtrless Si{=}Si \lessgtr$ weisen nur wenige Disilene auf (*trans*-RR′Si═SiR′R mit R/R′ = 2,4,6-*i*-$Pr_3C_6H_2$/*t*Bu, *i*Pr_3Si/*i*Pr_3Si, *t*Bu_3Si/Ph, (*t*$Bu_3Si)_2$MeSi/Cl). Meist beobachtet man *nichtklassischen Bau* mit *trans*-abgewinkelten SiR_2-Gruppen (Faltungswinkel φ im Bereich bis 20°) und/oder Verdrillungen der SiR_2-Gruppen (Torsionswinkel τ im Bereich bis 20°). Auch die bisher bekannten Disiline RSi≡SiR sind *nichtklassisch* mit *trans*-abgewinkeltem, planar-zentralem Gerüst strukturiert (*gelbes* $Si_2R_2^{**}$ bzw. *grünes* Si_2R_2': d_{SiSi}/$\measuredangle$ SiSiSi = 2.07 Å/148° (ber.) bzw. 2.06 Å/137.4°).

Eigenschaften. Die Reaktionen der **Disilene** $R_2Si{=}SiR_2$ (eingehender studiert: *t*$Bu_2Si{=}Si$*t*Bu_2, $[(Me_3Si)_2CH]_2Si{=}Si[CH(SiMe_3)_2]_2$, $Mes_2Si{=}SiMes_2$, (*t*Bu_3Si)PhSi═SiPh(Si*t*Bu_3)) gleichen denen der Silene $R_2Si{=}CR_2'$ (vgl. Reaktionsschema, dort), und betreffen im Wesentlichen *XY-Additionen* (z. B. XY = HOH, HOR, HNR_2, LiR, Hal_2) und *Cycloaddition* des Typs [2 + 1] (z. B. Reaktionen mit Chalkogenen), [2 + 2] (z. B. Reaktionen mit Ketonen, Ketiminen), [2 + 3] (z. B. Reaktionen mit N_2O, R′N_3) und [2 + 4] (z. B. Reaktionen mit organischen Dienen). Die Einwirkung von *Sauerstoff* $^3O_2$ führt auf dem Wege über (g) und (h) zu cyclischen Dioxiden (i), von *weißem Pohsphor* P_4 zu Bicyclen (k) und von *gelbem Arsen* As_4 zu Bicyclen (k) und Tricyclen (l):



(g) **R_4Si_2O** (h) **$R_4Si_2O_2$** (i) **$R_4Si_2O_2$** (k) **$Mes_4Si_2E_2$** (l) **$R_8Si_4As_4$** (R = Mes)

Erwähnenswert ist des weiteren die zum Bicyclus (m) führende Photolyse von (e) (thermische Rückreaktion im Dunkeln), sowie die zum Kation (n) führende Demethylierung von (c) mit Et_3Si^+ (→Et_3SiMe); das Kation lässt sich weiter zum isolierbaren (!) Radikal (o) und ferner zum Anion (p) reduzieren.



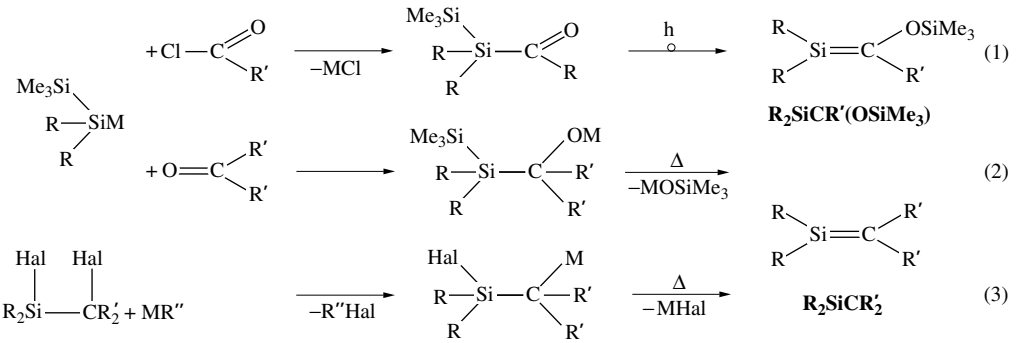
(R = $SiMe_2$*t*Bu) (*rotbraun*) (*gelb*) (*purpurfarben*) (*grün*)
(e) **Si_4R_6** (m) **Si_4R_6** (n) **$[Si_4R_5]^+$** (o) **Si_4R_5** (p) **$[Si_4R_5]^-$**

Entsprechend der Disilene liefern auch **Disiline** Additions- und Cycloadditionsprodukte. Abweichend von den Disilenen bildet R**Si≡SiR** mit Ethylen $CH_2{=}CH_2$ ein [2 + 2]-Cycloaddukt (f). Diese – nach den Orbitalsymmetrieregeln von Woodward und Hoffmann (S. 402) verbotene – Reaktion dokumentiert die hohe Reaktivität der Disiline. Ähnlich wie Alkene (S. 1838) und Silene (s. unten) bilden Disilene mit geeigneten Komplexfragmenten ML_n **Disilen-π-Metallkomplexe**, z. B. $P_2Pt(\pi\text{–}Si_2Ph_4)$ mit $P_2 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ oder $(CO)_4Fe(\pi\text{-}Si_2Cl_2(SiMe$*t*$Bu_2)_2)$. Offensichtlich existieren auch *Disilan-σ-Metallkomplexe*. So koordiniert die SiSi-σ-Bindung des Azadisilirans $Si_2Me_4(NR)$ mit dreigliederigem Si_2N-Ring an Nb im Komplex $Cp_2HNb(Si_2Me_4NR)$.

Silene $R_2Si{=}CR_2'$ und Siline RSi≡CR′. Ähnlich wie Disilen $H_2Si{=}SiH_2$ wird auch *Silen* (*Silaethen*, *Methylensilan*) $H_2Si{=}CH_2$ erst nach Substitution der H-Atome durch raumerfüllende Reste polymerisationsstabil. Mit $(Me_3Si)_2Si{=}C$*t*$Bu(OSiMe_3)$ konnte im Jahre 1979 erstmals ein relativ stabiles Silaethen $R_2Si{=}CR_2'$ synthetisiert werden[78], nachdem zuvor bereits viele Verbindungsbeispiele als Zwischenprodukte erzeugt und eigenschaftsmäßig untersucht worden waren (erster Hinweis auf die intermediäre Existenz eines Silaethens, $Me_2Si{=}CH_2$, L. E. Gusel'nikov 1967). Inzwischen ließen sich noch einige weitere Silaethene (z. B. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)(SiMe$*t*$Bu_2)$, $(Me_3Si)_2Si{=}$(2-Adamantylen), darüber hinaus Silaallene $R_2Si{=}C{=}CR_2'$, Silafulvene und Silaaromaten gewinnen[78].

Die Stabilisierung von *Silin* (*Silaethin*, *Methylinsilan*) HSi≡CH durch Austausch der H-Atome gegen sterisch anspruchsvolle Reste dürfte schwieriger sein als die von Silen $H_2Si{=}CH_2$. Nach ab initio Studien wandeln sich nämlich Siline RSi≡CR′ leicht in Methylensilylene **:**Si═CRR′ um (z. B. HSiCH → $SiCH_2$: $\Delta H = -138$, $E_a = 25$ kJ/mol). Elektronegative, siliciumgebundene Reste R wie F, Cl, OR″ erniedrigen jedoch die Umlagerungstendenz RSi≡SiR′ ⇆ **:**Si═CRR′ sowohl in thermodynamischer als auch in kinetischer Sicht. Ein erster schlüssiger Hinweis auf die Existenz von Silinen, HalSi≡CH (Hal = F, Cl), erbrachte die Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (S. 68), wobei das zu neutralisierende Kation $HalSi{\equiv}CH^+$ durch Elektronenstoß gemäß $Hal_2Si(\text{—}CH_2CH_2CH_2\text{—}) + e^- \rightarrow C_2H_4 + HHal + HalSi{\equiv}CH^+ + 2e^-$ erzeugt wurde. Hiernach könnten Verbindungen R″O—Si≡C—R′ mit sterisch überladenen Resten R″ und R′ isolierbar werden.

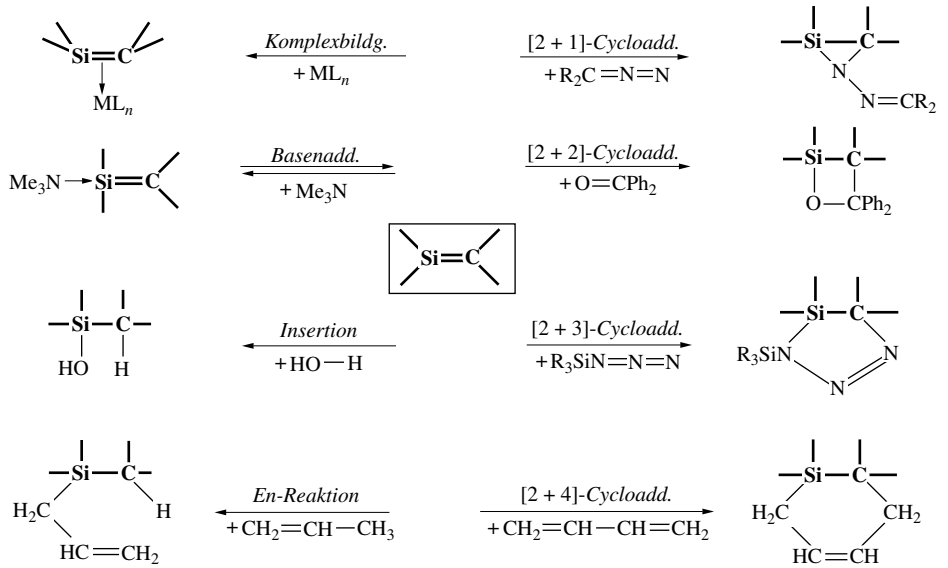
Darstellung. Silene $R_2Si{=}CR'_2$ können wie Phosphaalkene $RP{=}CR'_2$ (S. 819) in einfacher Weise auf dem Wege (1) gewonnen werden (Nutzung der *Oxophilie* des Siliciums; erstmalige Synthese eines Silaethens[78]), des weiteren durch MX-Eliminierungen (X z. B. $OSiMe_3$ (2), Hal (3)):



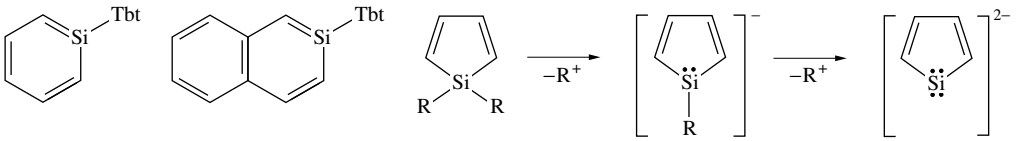
Auch durch thermische und photochemische *Cycloreversionen* (z. B. $R_2Si(—CH_2CH_2CH_2—) \rightarrow R_2Si{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2$) bzw. *1,3-Silylwanderungen* (z. B. $R_3Si—R_2Si—CR'{=}C\!<\ \rightarrow R_2Si{=}CR'—C(SiR_3)\!<$; vgl. auch (2)) sind Silaethene zugänglich.

Strukturen. Nach bisherigen Untersuchungen weisen *Silene* $R_2Si{=}CR'_2$ ein *planares* $>Si{=}C<$-Gerüst mit SiC-Abständen im Bereich 1.70–1.76 Å auf, wobei raumerfüllende Reste an den Doppelbindungsatomen gegebenenfalls eine geringfügige Verdrillung um die SiC-Achse verursachen. Die Strukturen der Silene gleichen damit denen der Ethene und nicht denen der Disilene, die in der Regel *trans*-abgewinkelt gebaut sind (S. 934). Analoges gilt offenbar nicht für *Siline* $RSi{\equiv}CR'$, welche – laut Berechnungen – nicht die lineare Struktur der Ethine, sondern den gewinkelten Bau der Disiline (S. 934) aufweisen.

Eigenschaften. Silene $R_2Si{=}SiR'_2$ stabilisieren sich, falls die Reste R und R′ nicht zu voluminös sind, durch Dimerisierung (Bildung von 1,3-Disilacyclobutanen, in Ausnahmefällen auch von 1,2-Disilacyclobutanen). Als wichtige Reaktionen der Silene seien genannt (vgl. Reaktionsschema): *Additionen* von Basen, *Insertionen* in Einfachbindungen, *En-Reaktionen* mit Alkenen, [2 + 1]-, [2 + 2]-, [2 + 3]- und [2 + 4]-*Cycloadditionen* an das π-System ungesättigter Verbindungen (dimerisierungslabile Silaethene lassen sich auf diese Weise „abfangen“). Insbesondere – die zur kinetischen Stabilisierung der Silene führende – Basenaddition erfolgt in der Regel reversibel, sodass Donoren wie Ether, Amine, Halogenid-Ionen hinsichtlich der Silene als „Speicher“ wirken. Mit geeigneten Komplexfragmenten bilden – selbst labile – Silene darüber hinaus isolierbare **Silen-π-Metallkomplexe** (vgl. Schema). Ein Beispiel bietet die Verbindung $Cp^*(Cy_3P)HRu(\pi\text{-}Ph_2Si{=}CH_2)$.

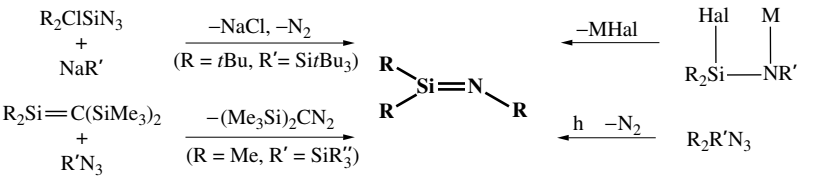


Doppelbindungen des Typs $>Si{=}C<$ enthalten auch **Silaaromaten**. Isolierbar sind etwa das Silabenzol (q) sowie das Silanaphthalin (r) (Tbt = 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$ mit Dsi = $CH(SiMe_3)_2$). Die aus substituierten *Silolen* (s) zugänglichen *Silol-Anionen* (t) (z. B. $Me_4C_4SiHal(SiMe_3) + M \rightarrow Me_4C_4Si(SiMe_3)^- + MHal$) enthalten pyramidale Si-Atome mit vergleichsweise geringer Ringaromatizität (vgl. isoelektronische Phosphole, S. 820). Demgegenüber weisen *Silol-Dianionen* (u) wie $Me_4C_4Si^{2-}$ (Gegenionen: $K(Krone)^+$; gewinnbar durch Dehalogenierung von $Me_4C_4SiCl_2$) aromatischen Charakter auf (CC-Bindungen anders als in (s) und (t) gleich lang).



(q) **$RSiC_5H_5$** (r) **$RSiC_9H_7$** (s) **$R_2SiC_4H_4$** (t) **$[RSiC_4H_4]^-$** (u) **$[SiC_4H_4]^{2-}$**

Iminosilane $R_2Si{=}NR'$ und Nitridosilane $RSi{\equiv}N$. Einige wichtige Darstellungswege zu *Iminosilanen* (*Silaniminen*, *Silaketiminen*) fasst nachfolgendes Reaktionsschema zusammen:



Die Reaktion von tBu_2ClSiN_3 mit $NaSitBu_3$ führte erstmals zu einem isolierbaren Silanimin, $tBu_2Si{=}N{-}SitBu_3$[78]. Photolysiert man nicht Monoazide R_3SiN_3, sondern Diazide $R_2Si(N_3)_2$ bzw. Triazide $RSi(N_3)_3$, so bilden sich gegebenenfalls *Bis*(*imino*)*silane* $RN{=}Si{=}NR$ bzw. *Nitridosilane* $RSi{\equiv}N$ als Intermediate, die durch geeignete Reaktanden abfangbar und dadurch nachweisbar sind, z. B.: $(Me_3Si)_2Si(N_3)_2 \rightarrow 2N_2 + Me_3SiN{=}Si{=}NSiMe_3$ ($+ 2Me_3SiOMe \rightarrow (Me_3Si)_2N{-}Si(OMe)_2{-}N(SiMe_3)_2$), $PhSi(N_3)_3 \rightarrow 4N_2 + PhSi{\equiv}N \rightarrow 4N_2 + Si{=}NPh$ ($+ 2tBuOH \rightarrow Ph(tBuO)_2Si{-}NH_2$ sowie $(tBuO)_2HSi{-}NHPh$). – Strukturen. $tBu_2Si{=}N{-}SitBu_3$ weist ein *planares* C_2SiNSi-Gerüst mit fast *linearer* SiNSi-Gruppierung auf ($d_{Si=N} = 1.568$ Å, $\sphericalangle$ SiNSi 177.8°; analog gebaut ist $tBu_2Si{=}N{-}SiPhtBu_2$). – Eigenschaften. Die Reaktionen der Silanimine $R_2Si{=}NR'$ gleichen jenen der Silene $R_2Si{=}CR'_2$ (vgl. Reaktionsschema, oben) und betreffen im Wesentlichen XY-*Additionen* sowie *Cycloadditionen*. Auch existieren π-*Komplexe* der Silanimine.

Sonstige ungesättigte Silane. Analog Silenen $R_2Si{=}CR'_2$ und Disilenen $R_2Si{=}SiR_2$ ließ sich mit $Mes_2Si{=}GeMes_2$ auch ein **Silgermen** $R_2Si{=}GeR'_2$ synthetisieren und isolieren (gewinnbar durch Photolyse des Disilagermirans Si_2GeMes_6) sowie ein **Silstannen** $(tBu_2MeSi)_2Si{=}SnTip_2$ (gewinnbar aus $(tBu_2MeSi)_2SiLi_2$ und Tip_2SnCl_2 mit Tip = 2,4,6-$iPrC_6H_2$). Als isolierbare Homologen der Iminosilane $R_2Si{=}NR'$ sei das **Phosphimino-** sowie **Arsiminosilan** $(Tip)tBuSi{=}ESiiPr_3$ genannt (E = P, As; Tip = 2,4,6-$iPrC_6H_2$; Gewinnung durch LiF-Eliminierung; $d_{Si=P/Si=As} = 2.062/2.164$ Å; $\sphericalangle$ SiPSi/SiAsSi = 112.8/110.9°; *trigonal-planare* Koordination des ungesättigten Si-Atoms). Erstaunlicherweise entsteht Z- und E-$RR'Si{=}PH$ (R = $SitBu_3$, R′ = Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$) als „halber" Phosphimino-Stammkörper $H_2Si{=}PH$ durch Einwirkung von LiBu auf $RR'SiF{-}PH_2$ in Hexan in Form *gelbgrüner*, in siedendem Toluol thermostabiler Kristalle (planares Gerüst; $d_{Si=P} = 2.094$ Å; $\sphericalangle$ CSiSi 120.3°). Das „Phosphasilan" lässt sich mit $ZnMe_2$ in Gegenwart von tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ bei −78 °C metallieren: $RR'Si{=}PH + ZnMe_2$/tmeda $\rightarrow CH_4 + RR'Si{=}P{-}ZnMe(tmeda)$ (*orangefarben*). Bisher ließen sich **Silanone** (*Oxosilane*) $R_2Si{=}O$ nur als Reaktionszwischenprodukte erzeugen und durch geeignete Reaktanden abfangen und dadurch nachweisen. Demgegenüber gelang die Isolierung eines **Silanthions** (*Thiosilan*) $R_2Si{=}S$ durch Thermolyse der aus (Tbt)(Tip)Si (S. 996) mit Schwefel zugänglichen Verbindung (Tbt)(Tip)SiS_4 mit SiS_4-Fünfring (Tbt = 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$, Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; Tip = 2,4,6-$iPrC_6H_2$). *Gelbes*, kristallines (Tbt)(Tip)Si=S enthält ein *planares* C_2SiS-Gerüst ($d_{Si=S} = 1.948$ Å). Auf entsprechendem Wege entsteht offensichtlich aus (Tbt)(Tip)Si und Selen das *rote* **Silanselenon** (*Selenosilan*) (Tbt)(Tip)Si=Se.

3 Das Germanium, Zinn und Blei[84]

3.1 Die Elemente Germanium, Zinn, Blei[84,85,86]

Nachfolgend werden zunächst *Vorkommen*, *Darstellung*, *Eigenschaften* und *Verwendung* von Germanium, Zinn und Blei, dann *ionogene* und *allotrope* Formen dieser Elemente besprochen. Bezüglich der *Geschichte* und *Physiologie* von Germanium, Zinn und Blei vgl. Anm.[85,86].

[84] **Literatur.** V.I. Darydov: „*Germanium*“, Gordon and Breach, New York 1967; F. Glockling: „*The Chemistry of Germanium*“, Acad. Press, New York 1969; E.G. Rochow: „*Germanium*“, E.W. Abel: „*Tin*“, „*Lead*“, Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973), 1–146; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Germanium*“, „*Tin*“, „*Lead*“ (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): „*Germanium and Germanium Compounds*“, „*Tin and Tin Alloys*“, „*Tin Compounds*“, „*Lead*“, „*Lead-Alloys*“, „*Lead Compounds*“, **A12** (1989) 351–363, **A27** (1995), **A15** (1990) 193–257; Gmelin: „*Germanium*“, „*Tin*“, „*Lead*“, Syst.-Nr. **45**, **46**, **47**, jeweils mehrere Bände; J.A. Zubieta, J.J. Zuckerman: „*Structural Tin Chemistry*“, Progr. Inorg. Chem. 24 (1978) 251–475; S.W. Ng, J.J. Zuckerman: „*Where are the Lone-pair electrons in Subvalent Fourth-Group Compounds*“, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 297–325; Kirk-Othmer (4. Aufl.): „*Germanium and Germanium Compounds*“, „*Tin and Tin alloys*“, „*Tin compounds*“, „*Lead*“, „*Lead alloys*“, „*Lead compounds*“, **12** (1994) 540–555, **23** (1983) 18–77, **15** (1995) 69–158; P.G. Harrison: (Hrsg.): „*Chemistry of Tin*“, Blackie, Glasgow 1989; P.G. Harrison: „*The Structural Chemistry of Bivalent Germanium, Tin and Lead*“ Coord. Chem. Rev. **20** (1976) 1–36; J.D. Donaldson: „*The Chemistry of Bivalent Tin*“, Progr. Inorg. Chem. **8** (1967) 287–356; R.C. Burns, R.J. Gillespie, J.A. Barnes, M.J. McLinchey: „*Molecular Orbital Investigations of the Structure of Some Polyatomic Cations of the Main-Group Elements*“, Inorg. Chem. **21** (1982) 799–807; T.F. Fässler: „*Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie: Was verbindet Fullerene mit homoatomaren Zintl-Ionen?*“, Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161; J.D. Corbett: „*Diverse Naked Clusters of the Heavy Main-Group Elements. Regularities and Analogies*“, Structure and Bonding **87** (1997) 157–193; „*Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze*“, Angew. Chem. **112** (2000) 682–704; Int. Ed. **39** (2000) 670; „*Polyatomic Zintl-Anions of the Post-Transition Elements*“, Chem. Rev. **85** (1985) 383–397; T.F. Fässler: „*The renaissance of homoatomic nine-atom polyhedra of heavier carbon-group elements*“, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 347–378; „*The role of non-bonding electron pairs in intermetallic compounds*“, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 80–86; L.H. Gade: „*Tripodal Triamidometallates of the Heavy Group 14 Elements: Inorganic Cages with Remarkable Ligand Properties*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 1257–1268. Vgl. auch Anm. 87, 88, 92, 94–98.

[85] **Geschichtliches.** *Entdeckt* wurde **Germanium** im Jahre 1886 von dem deutschen Chemiker Clemens Winkler (1838–1904). Diesem war bei der Analyse eines bei Freiberg in Sachsen aufgefundenen silberreichen Minerals (Argyrodit) aufgefallen, dass die Summe der darin gefundenen Bestandteile stets einen Fehlbetrag von 7% ergab, ohne dass sich bei planmäßiger Suche ein noch in Frage kommendes Element nachweisen ließ. Die eingehende Nachprüfung dieses Ergebnisses führte dann zu der Erkenntnis, dass das Mineral ein bis dahin noch *unbekanntes Element* enthält, dem Winkler wegen der Entdeckung in Deutschland den **Namen** Germanium gab (auf ähnliche Weise wie Ge wurde das Element Li durch J.A. Arfredson 1817 entdeckt, vgl. S. 1259). Elementares Germanium wurde im gleichen Jahr durch Reduktion des aus Argyrodit erhältlichen Sulfids mit Wasserstoff gewonnen. – **Zinn** ist in Form von Bronze (Cu/Sn-Legierung) seit ca. 3500 v. Chr. *bekannt* (Waffen- und Werkzeugfunde in Mesopotamien). *Kupferfreies* Zinn wurde offenbar in China und Japan bereits um 1800 v. Chr. *gewonnen* (Funde von Zinngegenständen). Der **Name** Zinn bzw. tin (engl.) geht auf die alten Bezeichnungen „Zin“ (althochdeutsch) bzw. „tin“ (altnordisch), das *Symbol* Sn (eingeführt von J.J. Berzelius) auf die lateinische Bezeichnung „stannum“ für das Metall zurück. – *Elementares* **Blei** war bereits den ältesten Kulturvölkern (z. B. in Ägypten, Vorderasien, Spanien, Mitteleuropa) um 3000 v. Chr. als Grundstoff für Gebrauchsgegenstände bekannt. Entsprechend alt ist die Kunde von *Bleivergiftungen*[86]. Der deutsche **Name** Blei (engl.: *lead*; franz.: *plomb*; ital.: *piombo*) leitet sich ab von bhlei (indogerm.) = schimmern, leuchten, glänzen, das *Symbol* Pb von der lateinischen Bezeichnung *plumbum* für das Metall.

[86] **Physiologisches. Germanium**, ein *nicht essentielles* Element, ist wie Silicium *ungiftig*. Man findet es in manchen Pflanzen angereichert vor. – **Zinn**, ein für den Menschen *essentielles* Element, ist in pflanzlichen und tierischen Geweben weit verbreitet (Mensch: ca. 2 mg/kg). Ein *Mangel* kann Appetitlosigkeit, Haarausfall und Akne hervorrufen. Selbst größere Mengen an Zinnsalzen (MAK-Wert = 2 mg Sn pro m^3) führen aber nur vorübergehend zu Verdauungsstörungen, weshalb man Zinngeschirr (Teller, Becher, Krüge) bedenkenlos verwenden kann (für Völker, die wie einige Indianerstämme nie mit Zinngeschirr in Berührung kamen, wirkt Zinn vergleichsweise giftig). Höhere Giftigkeit kommt dem *Zinnwasserstoff* sowie *organischen Zinnverbindungen* zu. – Sowohl elementares wie gebundenes **Blei** wirken für Organismen *giftig* (MAK-Wert: 0.1 mg pro m^3; menschliches Gewebe enthält ca. 0.5 mg pro kg), indem es u. a. die Synthese des Hämoglobins, des Chlorophylls, einer Reihe von Enzymen oder Proteinen hemmt. Wegen der geringen Bleiresorption treten *akute Bleivergiftungen* beim Menschen allerdings nur bei Aufnahme sehr hoher Bleidosen auf (Folge: Erbrechen, Koliken, Kollaps, Tod). *Chronische Bleiexpositionen* (Pb^{2+}-Ablagerung in Knochen, Zähnen, Haaren) führen zur „*Bleikrankheit*“ (Folge: Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, Koliken, Hautblässe, Anämie, Muskelschwäche, Nierenentzündung, Ablagerung von PbS als „Bleisaum“ am Zahnfleischrand). Eine *längere Berührung* des Menschen mit Blei oder dessen Verbindungen (Verwendung von Bleigeschirr, -farben, -glasuren; Einsatz von Bleitetraethyl im Benzin) ist daher tunlichst zu vermeiden (vielfach wird der Untergang der Römer, die Blei u. a. für Küchengeräte und Wasserrohrleitungen nutzten und bis zu 60000 Tonnen Blei pro Jahr produzierten, auf chronische Vergiftungen durch Blei zurückgeführt).

3.1.1 Vorkommen

In der Natur kommt **Germanium** hauptsächlich in Form von **Sulfiden** (*Thiogermanaten*) in Gestalt seltener Mineralien wie „*Argyrodit*" Ag_8GeS_6 (= „$4Ag_2S \cdot GeS_2$") und „*Germanit*" $Cu_6FeGe_2S_8$ (= „$3Cu_2S \cdot FeS \cdot 2GeS_2$") vor. – Das schon im Altertum genutzte **Zinn** findet sich gediegen nur selten, gebunden häufig in Form von **Oxiden** und **Sulfiden**. Das wichtigste Zinnerz ist der „*Zinnstein*" SnO_2 („*Kassiterit*"; von griech. Kassiteros = Zinn). Die Hauptfundstätten liegen auf der malaiischen Halbinsel (Kuantan), in Indonesien (Malaka, Inseln Bangka und Belitung), auf dem Hochplateau von Bolivien sowie in Russland, Thailand, China. Weiterhin kommt das Zinn noch als „*Zinnkies*" („*Stannin*") Cu_2FeSnS_4 (= „$Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$") vor. – Wie Zinn findet sich auch **Blei** *selten gediegen*. *Gebunden* kommt es ausschließlich in Form von **Blei(II)-Verbindungen** (*Sulfide*, *Salze*) vor. Das wichtigste und meistverbreitete Bleierz ist der „*Bleiglanz*" („*Galenit*") PbS, welcher graphitfarbene, metallisch glänzende, meist würfelförmige Kristalle bildet. Seltener ist das Vorkommen als „*Weißbleierz*" („*Cerussit*") $PbCO_3$, „*Rotbleierz*" („*Krokoit*") $PbCrO_4$, „*Gelbbleierz*" („*Wulfenit*") $PbMoO_4$, „*Scheelbleierz*" („*Stolzit*") $PbWO_4$, „*Anglesit*" („*Bleivitriol*") $PbSO_4$ und „*Boulangerit*" $Pb_5Sb_4S_{11}$ (= „$5PbS \cdot 2Sb_2S_3$").

Isotope (vgl. Anhang III). *Natürliches* **Germanium $_{32}$Ge** besteht aus den 4 Isotopen mit den Massenzahlen (in Klammern: Häufigkeit) 70 (20.5%), 72 (27.4%), 73 (7.8%), 74 (36.5%), *natürliches* **Zinn $_{50}$Sn** aus den 10 Isotopen mit den Massenzahlen 112 (1%), 114 (0.7%), 115 (0.4%), 116 (14.7%), 117 (7.7%), 118 (24.3%), 119 (8.6%), 120 (32.4%), 122 (4.6%), 124 (5.6%), *natürliches* **Blei $_{82}$Pb** aus den 4 Isotopen mit den Massenzahlen 204 (1.4%), 206 (24.1%), 207 (22.1%), 208 (52.4%). Für *NMR-spektroskopische* Untersuchungen nutzt man die künstlich erzeugten Nuklide ^{73}Ge, ^{115,117,119}Sn, ^{207}Pb, für *Tracerexperimente* die *künstlich erzeugten* Nuklide ^{76}Ge (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 287$ Tage), ^{71}Ge (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 11.4$ Tage), ^{77}Ge (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 11.3$ Sekunden), ^{113}Sn (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 115$ Tage), ^{121}Sn (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 27.5$ Stunden), ^{210}Pb (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 20.4$ Jahre).

3.1.2 Darstellung

Zur Darstellung von **Germanium** dienen insbesondere die GeO_2-haltigen *Rauchgase* der Zinkerzaufbereitung (s. dort). Zur *Anreicherung* von GeO_2 löst man aus dem Flugstaub mit Schwefelsäure zunächst GeO_2 zusammen mit ZnO heraus und fällt dann aus der H_2SO_4-Lösung durch Zugabe von Natronlauge bei pH = 5 ein Gemisch der Oxide GeO_2 und ZnO (Ge-Anreicherung von 2 auf 10%). Zur *Abtrennung* von GeO_2 führt man GeO_2/ZnO mit Salzsäure in ein Gemisch der Chloride $GeCl_4$ und $ZnCl_2$ über, destilliert das flüchtige Tetrachlorid $GeCl_4$ ab (Sdp. 83.1 °C; $ZnCl_2$ siedet bei 756 °C), reinigt $GeCl_4$ durch wiederholte Destillation und hydrolysiert es schließlich zum *Dioxid* GeO_2, das sich mit Wasserstoff leicht zum Germanium *reduzieren* lässt. Die Hochreinigung von Ge kann durch das Zonenschmelzverfahren (S. 920) erfolgen.

Zur Darstellung des **Zinns** aus dem *Zinnstein* wird dieser durch *Rösten* von Verunreinigungen wie Schwefel und Arsen befreit und dann durch Erhitzen mit *Koks* in Schacht- oder Flammöfen reduziert:

$$360\,kJ + SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO\,.$$

Das so gewonnene *Rohzinn* ist in der Hauptsache noch stark durch *Eisen* verunreinigt. Um es von diesem zu befreien, erhitzt man es unter Luftkontakt ganz wenig über seinen Schmelzpunkt. Dabei kommt nur das *reine Zinn* zum Schmelzen und läuft auf einer schrägen Unterlage ab („*Seigern*"), während das *Eisen* in Form einer schwer schmelzbaren Legierung mit Zinn bzw. in Form von Eisenoxid zurückbleibt. Wichtig ist auch die *Wiedergewinnung* des Zinns aus Abfällen von *verzinntem Eisenblech* („*Weißblech*"). Sie erfolgt heute meist auf *elektrolytischem* Wege (elektrolytische Auflösung der Weißblechabfälle und elektrolytische Wiederabscheidung des Zinns).

Für die *technische* Darstellung von **Blei** dient fast ausschließlich der *Bleiglanz* als Ausgangsmaterial. Die Verarbeitung des Bleiglanzes erfolgt dabei in der Hauptsache nach dem so genannten „*Röstreduktionsverfahren*". Daneben ist auch das „*Röstreaktionsverfahren*" in Anwendung.

Beim **Röstreduktionsverfahren** wird das Bleisulfid durch Rösten *möglichst vollständig* in *Bleioxid* PbO übergeführt, indem man bei Rotglut Luft hindurchbläst oder -saugt, wobei das einmal entzündete PbS von selbst weiterbrennt. Das so durch „*Verblaserösten*“ erhaltene PbO wird im Schachtofen (Hochofen) mit Koks bzw. dem durch Verbrennung daraus entstehenden Kohlenoxid zu Blei reduziert:

$$PbS + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow PbO + SO_2 \quad (\text{„}\textit{Röstarbeit}\text{“}),$$
$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2 \quad (\text{„}\textit{Reduktionsarbeit}\text{“}).$$

Beim **Röstreaktionsverfahren** wird der Bleiglanz *unvollständig* in der Weise geröstet, dass nur zwei Drittel des Sulfids in Oxid (bzw. Sulfat) übergehen, der Rest unverändert bleibt. Das entstehende Produkt wird dann unter Luftabschluss auf dem „*Herd*“ weiter erhitzt, wobei sich Bleisulfid und Bleioxid (bzw. Bleisulfat) zu metallischem Blei umsetzen:

$$3\,PbS + 3\,O_2 \rightarrow PbS + 2\,PbO + 2\,SO_2 \quad (\text{„}\textit{Röstarbeit}\text{“}),$$
$$PbS + 2\,PbO \rightarrow 3\,Pb + SO_2 \quad (\text{„}\textit{Reaktionsarbeit}\text{“}).$$

Das nach einem dieser Verfahren erhaltene „*Werkblei*“ enthält noch *Verunreinigungen* wie Kupfer, Silber, Gold, Zink, Arsen, Antimon, Zinn, Schwefel; und zwar enthält es in der Regel bis 1 % Silber und Gold sowie 1–2 % andere Metalle. Die Abtrennung dieser Verunreinigungen erfolgt durch Schmelzen unter Luftzutritt. Hierbei kommen *Arsen, Antimon* und *Zinn* als Bleiarsenat, -antimonat und -stannat an die Oberfläche und werden als „*Antimonabstrich*“ abgezogen, während *Kupfer* mit Blei eine verhältnismäßig schwer schmelzende Legierung bildet, die sich gleichfalls abscheidet und dabei allen *Schwefel* aus dem Blei aufnimmt. Die *Entsilberung* des Werkbleis, die für die Silbergewinnung von großer Bedeutung ist, wird beim Silber besprochen (S. 1453). Auch auf elektrolytischem Wege kann Werkblei gereinigt werden.

Scheidet man Blei aus Salzlösungen (z. B. Nitrat- oder Acetatlösungen) elektrolytisch ($Pb^{2+} + 2\ominus \rightarrow Pb$) oder durch Zink ($Pb^{2+} + Zn \rightarrow Pb + Zn^{2+}$) ab, so setzt es sich in Form einer verästelten kristallinen Masse („*Bleibaum*“) oder auch schwammartig („*Bleischwamm*“) ab (vgl. hierzu Überspannung).

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Germanium („α-Germanium“) ist ein *grauweißer*, in Form von Oktaedern ausgezeichnet kristallisierender, sehr spröder Feststoff (Dichte = 5.323 g/cm³) vom Schmelzpunkt 937.4 °C und Siedepunkt 2830 °C. Seine Struktur entspricht der des ebenfalls kubisch kristallisierenden Diamanten (GeGe-Abstand: 2.445 Å). Es leitet als *Halbleiter* wie Silicium den elektrischen Strom (Diamant/Graphit ist ein Isolator/Halbmetall, α-Zinn ein Halbmetall, β-Zinn wie Blei ein Metall).

Durch Einwirkung sehr hoher Drücke (120 000 bar) ist noch eine spezifisch dichtere, elektrisch leitende tetragonale *Hochdruckmodifikation* des Germaniums (**„β-Germanium“**; Dichte = 5.88 g/cm³) synthetisierbar, die beim Erwärmen in das normale kubische Germanium übergeht und die die gleiche Struktur wie das metallische β-Zinn (s. u.) besitzt (GeGe-Abstände: 2.533 und 2.692 Å). Neben β-Germanium kennt man als weitere, unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur) erhältliche, metastabile Modifikationen **„γ“-** sowie **„δ-Germanium“** (vgl. Silicium, S. 921).

Durch Abschrecken einer Germaniumschmelze oder durch Aufdampfen von Germanium auf gekühlte Flächen erhält man **„amorphes Germanium“**. In diesem ist im Allgemeinen jedes Germaniumatom wie in der kristallisierten Phase von vier anderen tetraedrisch umgeben, jedoch ist die Verknüpfung dieser Tetraeder eine *unregelmäßige*. Da sich nur in einer geordneten Struktur alle Valenzen gegenseitig absättigen können, sind in der amorphen Phase *freie Valenzen* vorhanden. Die amorphe Phase ist dementsprechend nur beständig, wenn diese Valenzen durch *Sauerstoff* oder *andere Atome* abgesättigt sind. Eine abgeschreckte, glasig erstarrte Schmelze *extrem gereinigten* Germaniums dagegen ist instabil und wandelt sich nach einiger Zeit plötzlich unter starker Wärmeentwicklung in kristallisiertes Germanium um (vgl. explosives Antimon, S. 826).

In der **Schmelze** ist das Netzwerk aus vierbindigen Germaniumatomen nicht mehr beständig. Hier umgibt sich jedes Germaniumatom im Mittel mit 8 anderen Atomen. Das Germanium wird dadurch metallähnlicher, da für Metalle, sowohl in der kristallisierten Form wie in der Schmelze, eine hohe Koordinationszahl charakteristisch ist. Der GeGe-Abstand ist gegenüber dem kristallisierten Zustand von 2.45 auf 2.70 Å aufgeweitet. Gleichwohl bedingt die höhere Koordinationszahl in der Schmelze eine bessere Raumerfüllung als in der diamantartigen α-Germanium-Form. Germanium dehnt sich daher wie Wasser beim Erstarren aus.

Zinn ist ein *silberweißes, stark glänzendes*, bei 231.91 °C schmelzendes und bei 2687 °C siedendes *Metall* (elektrische Leitfähigkeit: $9.1 \times 10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Es ist von geringer Härte, aber bedeutender Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit; daher lässt es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu sehr dünnen Blättern („*Zinnfolie*", „*Stanniol*") auswalzen. Bei 100 °C kann man es zu Draht ausziehen.

Aus dem Schmelzfluss erstarrt Zinn gewöhnlich in *tetragonalen* Kristallen (**„β-Zinn"**, **„weißes Zinn"**). Das kristalline Gefüge kommt deutlich zum Vorschein, wenn man die Oberfläche mit Salzsäure anätzt; es erscheinen dann eisblumenartige Zeichnungen („*moiriertes Zinn*"). Beim Biegen von Zinn vernimmt man ein eigentümliches *Knirschen* („*Zinngeschrei*"); es rührt von der Reibung der Kriställchen aneinander her. Die Dichte des β-Zinns beträgt 7.285 g/cm³. Jedes Sn-Atom ist im Kristall (verzerrte dichteste Sn-Atompackung) verzerrt-oktaedrisch von 6 anderen Sn-Atomen (4 im Abstand von 3.016, 2 im Abstand von 3.175 Å) umgeben. Unterhalb von 13.2 °C wandelt sich das metallische β-Zinn in eine halbmetallische Modifikation um:

$$2.09\ \text{kJ} + \alpha\text{-Zinn} \underset{<13.2\,^\circ\text{C}}{\overset{>13.2\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-Zinn}.$$

Dieses *kubische* **„α-Zinn"** (Dichte 5.769 g/cm³) stellt gewöhnlich ein *graues Pulver* dar (**„graues Zinn"**) und kristallisiert im kubischen Diamantgitter (SnSn-Abstand: 2.810 Å).

Der unter Abgabe von 2.09 kJ/mol erfolgende Übergang von weißem, dichterem β-Zinn in graues, weniger dichtes α-Zinn unterhalb von 13.2 °C erfolgt für gewöhnlich mit äußerst kleiner Geschwindigkeit. Haben sich aber – z. B. bei anhaltender großer Kälte – erst einmal an vereinzelten Stellen des Zinns graue Pusteln von pulvrigem grauem Zinn gebildet, so wirken die Staubteilchen des grauen Zinns als *Kristallisationskeime* für andere Stellen, sodass sich die zerstörende Umwandlung wie eine ansteckende Krankheit („*Zinnpest*") weiter ausbreitet. Die Neigung zur Umwandlung ist naturgemäß um so größer, je tiefer man unter 13.2 °C abkühlt. Andererseits nimmt mit fallender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Daher existiert eine Temperatur, bei der die *Umwandlungsgeschwindigkeit* ein *Maximum* erreicht: sie liegt bei etwa −48 °C. Durch Berühren mit einer alkoholischen Lösung von Pinksalz, $(NH_4)_2[SnCl_6]$, lässt sich die Umwandlung beschleunigen.

Blei ist ein *bläulich-graues*, weiches und dehnbares *Schwermetall* (Dichte: 11.34 g/cm³) vom Schmelzpunkt 327.43 °C und Siedepunkt 1751 °C (elektrische Leitfähigkeit: $4.8 \times 10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Es kristallisiert mit kubisch-dichtester Packung der Pb-Atome (PbPb-Abstand 3.49 Å; ber. für Pb—Pb-Einfachbindung: 2.88 Å; vgl. hierzu *relativistische Effekte* (S. 340). Eine Diamantform wie beim Zinn ist hier nicht bekannt, worin sich die Instabilität der kovalenten Pb—Pb-Bindung und der Vierbindigkeit des Bleis dokumentiert. Wegen seiner geringen Härte und großen Dehnbarkeit lässt sich Blei leicht zu Blech auswalzen und zu Drähten ausziehen. Die Drähte haben aber nur geringe Festigkeit.

3.1.4 Chemische Eigenschaften

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich kompaktes **Germanium** an der *Luft* unverändert. Oberhalb Rotglut verbrennt es unter Bildung eines weißen Rauches zu Germaniumdioxid GeO_2 ($\Delta H_f = -551.4$ kJ/mol). In *nichtoxidierenden Säuren*, wie Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, ist Germanium *unlöslich*; von *oxidierenden Säuren*, wie konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure, wird es in das *Dioxid* übergeführt. *Verdünnte Kalilauge* greift es kaum an.

Das **Zinn** ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen *Luft* und *Wasser* beständig. Erst bei starkem Erhitzen – besonders als feinverteiltes Pulver – verbrennt es an der Luft mit intensiv weißem Licht (ΔH_f von $SnO_2 = -581.1$ kJ/mol) zu Zinndioxid SnO_2 („*Zinnasche*"). Mit den freien *Halogenen* verbindet sich Zinn zu den Tetrahalogeniden SnX_4 (X = Halogen). Ebenso verbindet es sich beim Erhitzen mit manchen anderen Nichtmetallen (z. B. *Schwefel* und *Phosphor*).

Gegen *schwache Säuren* und *Basen* ist Zinn recht beständig. Dagegen wird es von *starken Säuren* unter Bildung von Sn(II)- und von *starken Basen* unter Bildung von Sn(IV)-Verbindungen angegriffen. So löst es sich in Salzsäure bzw. heißer Alkalilauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinn(II)-chlorid bzw. Hexahydroxostannaten $M_2[Sn(OH)_6]$:

$$Sn + 2\,HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2; \qquad Sn + 4\,HOH + 2\,OH^- \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} + 2\,H_2.$$

Frische Schnittflächen von **Blei** zeigen starken Glanz. Die glänzende Metalloberfläche läuft aber an der *Luft* schnell mattblaugrau an, da sie sich mit einer dünnen Schicht von Bleioxid

überzieht; diese Oxidschicht schützt das darunterliegende Metall vor weiterer oxidativer Zerstörung. *Feinverteiltes Blei* dagegen entzündet sich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst („*pyrophores Blei*“). Beim Schmelzen von *kompaktem Blei* an der Luft bedeckt sich das Blei zunächst mit einer grauen Oxidschicht („*Bleiasche*“), welche bei fortgesetztem Erhitzen zunächst in gelbe Bleiglätte PbO und dann in rote Mennige Pb_3O_4 (= „$2\,PbO \cdot PbO_2$“) übergeht. Auch mit anderen Nichtmetallen als Sauerstoff, z. B. mit *Schwefel* und mit den *Halogenen*, vereinigt sich das Blei in der Hitze direkt.

Destilliertes und *luftfreies Wasser* greift Blei nicht an. Dagegen wird Blei bei *Gegenwart von Luftsauerstoff* von Wasser langsam in Blei(II)-Verbindungen übergeführt; schematisch:

$$Pb + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\,.$$

Diese Einwirkung von Luft und Wasser ist deshalb von Bedeutung, weil Wasser vielfach durch bleierne Röhren geleitet wird, was bei der Giftigkeit der Bleiverbindungen nach Genuss des Wassers zu Gesundheitsschädigungen führen kann. *Kohlensäurehaltiges Wasser* löst Blei mit der Zeit als Bleihydrogencarbonat auf: $Pb + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\,CO_2 \rightarrow Pb(HCO_3)_2$. Gegenüber *Säuren* wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Flusssäure, welche mit Blei *schwerlösliche Salze* (Bleisulfat, Bleichlorid, Bleifluorid) bilden, ist Blei beständig, da sich auf der Oberfläche sogleich ein schwerlöslicher, schützender Überzug bildet ($Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$). Säuren, bei denen dies nicht der Fall ist, greifen Blei an; im Falle *oxidierender Säuren* (Salpetersäure) erfolgt dabei die Auflösung unter Bildung von *Blei(II)-Salz* leicht und direkt, im Falle *nichtoxidierender Säuren* (Essigsäure) bei Zutritt von Luftsauerstoff. In heißen *Laugen* löst sich Blei unter Bildung von *Plumbiten*.

3.1.5 Verwendung, Legierungen

Eine breite Anwendung findet **Germanium** (Weltjahresproduktion: Hundert Kilotonnenmaßstab) in der *Transistortechnologie* sowie für *optische Geräte* (Fenster, Prismen, Linsen; Ge ist für infrarotes Licht durchlässig). Darüber hinaus nutzt man es u. a. für Speziallegierungen, Supraleiter, Dehnungsmessstreifen und – in Form von Magnesiumgermanat – als Leuchtstoff.

Wegen seiner Beständigkeit an feuchter Luft und gegen schwache Säuren sowie Alkalilaugen wird **Zinn** (Weltjahresproduktion: 200 Kilotonnenmaßstab) als Material für Teller, Kannen und Becher sowie zum Überziehen anderer Metalle verwendet, die in dieser Hinsicht weniger beständig sind. So wird vor allem *Eisenblech* verzinnt, um es vor dem Rosten zu schützen (vgl. S. 1644); es heißt dann **„Weißblech“**. Die Verzinnung wird einfach in der Weise ausgeführt, dass man das mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte Eisenblech in geschmolzenes Zinn eintaucht.

Während *reines Zinn* heute nur noch wenig benutzt wird, sind **Zinnlegierungen** vielfach in Gebrauch. Wichtige Zinnlegierungen sind z. B. die *Bronzen*, das *Britanniametall*, das *Weichlot* und zahlreiche *Lagermetalle*. **Lagermetalle** („Babbitt-Metalle“, benannt nach dem Metallurgen I. Babbitt) sind Legierungen, aus denen die Achsenlager für Maschinenwellen usw. hergestellt werden. Ihr Hauptbestandteil kann Zinn oder Kupfer oder Blei sein. Die *Zinn-* oder *Weißguss-Lagermetalle* (über die Blei- und Kupfer-Lagermetalle s. u. bzw. S. 1438) enthalten 50–90 % Zinn, 7–20 % Antimon und meist einige Prozente Kupfer. Das **Weichlot** oder **Schnelllot** besteht aus 40–70 % Zinn und 60–30 % Blei. Man benutzt es wegen seiner leichten Schmelzbarkeit (den niedrigsten Schmelzpunkt von 181 °C besitzt eine Legierung von 64 % Sn und 36 % Pb) zum *Löten*, d. h. zum metallischen Verbinden von Metallteilen (zur besseren Schmelzbarkeit wird dem Lot gegebenenfalls Cd, Ga, In oder Bi zugesetzt). Zum Löten von Gefäßen wie Konservendosen, die zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln dienen, dürfen wegen der Gesundheitsschädlichkeit des Bleis nur Lote mit höchstens 10 % Blei verwendet werden. Unter **Britanniametall** versteht man Legierungen von 88–90 % Zinn, 10–8 % Antimon und 2 % Kupfer. Sie dienen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen wie z. B. Tischgeschirr, aber auch als Metall für Orgelpfeifen. Die **Bronzen** sind Kupfer-Zinn-Legierungen und werden beim Kupfer besprochen (S. 1438). Für **supraleitende Magneten** verwendet man die Legierung Nb_3Sn.

Die Verwendung von **Blei** (Weltjahresproduktion: 10 Megatonnenmaßstab) beruht insbesondere auf seiner beachtlichen *Korrosionsbeständigkeit* gegenüber Mineralsäuren, Atmosphärilien und Salzen. Von Bedeutung für seine Anwendung sind darüber hinaus seine leichte *Verformbarkeit*, sein *niedriger Schmelzpunkt*, seine *hohe Dichte* und seine *geringe Härte*. So dient es z. B. zur Herstellung von Behältern und Röhren für aggressive Flüssigkeiten, als Akkumulatorenmaterial, als Kabelummantelung, als Heizbad-

Flüssigkeit, als Verbundmaterial für Metalle, zur Herstellung von Flintenschrot. Im Strahlenschutz wird es zur Absorption von Röntgen- und Gammastrahlen eingesetzt. Wichtig ist das Blei ferner als Elektrode in Bleiakkumulatoren sowie als Ausgangsstoff einer Reihe von Bleiverbindungen (z. B. Bleitetraethyl, Bleilegierungen).

Unter den wichtigeren **Bleilegierungen** seien erwähnt das Letternmetall und die Blei-Lagermetalle. Das **Letternmetall** (*Schriftmetall*) enthält gewöhnlich 70–90 % Blei, daneben Antimon und meist auch etwas Zinn. Die **Blei-Lagermetalle** enthalten gewöhnlich 60–80 % Blei und als härtenden Bestandteil Antimon (bzw. Antimon und Zinn) oder geringe Mengen Alkali- oder Erdalkalimetall. So besteht z. B. das bei der Bundesbahn für Achsenlager allgemein verwendete „*Bahnmetall*" aus Blei mit einem Zusatz von etwa 0.7 % Calcium, 0.6 % Natrium und 0.04 % Lithium. Zum Unterschied von dem als „*Weichblei*" bezeichneten reinen Blei nennt man das durch Antimonzusatz gehärtete Blei auch „*Hartblei*".

3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Germanium, Zinn, Blei

Überblick

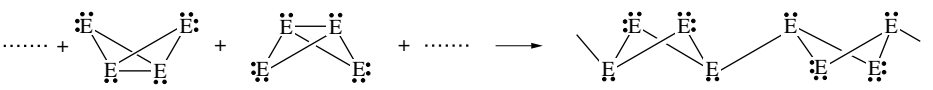
Allotrope. Gemäß dem auf S. 1004 Besprochenen bilden Germanium, Zinn und Blei verschiedene *hochmolekulare*, *polymorphe Modifikationen*, die sich in der Anordnung ihrer Atombestandteile im Raum unterscheiden. *Niedermolekulare allotrope Modifikationen* dieser Tetrele sind unbekannt (vgl. hierzu die Periodennachbarn As, Sb, Bi, S. 828; in der Gasphase existieren niedermolekulare Tetrelspezies). Denkbar wäre es allerdings, dass – in Analogie zur Bildung von *negativ-geladenen* („*nulldimensionalen*") Ge_9-Dimeren (e) und *eindimensionalen* Ge_9-Polymeren (f) durch Oxidation von Ge_9^{4-} – eine Weiteroxidation der Ketten (f) zu einem *neutralen zweidimensionalem* Ge_9-Polymeren (g) führt (s. u.), das wie entsprechende Si_9-, Sn_9-, Pb_9-Polymere als *polyallotrope Modifikation* klassifiziert werden könnte. Möglich erscheinen auch die Synthese eines neutralen *dreidimensionalen* E_4-Polymers, in welchem E_4-Tetraeder die Atompositionen des Diamantgitters einnehmen. Bzgl. komplexgebundenen E-Atomen und E_2-Molekülen vgl. S. 1008.

Kationen. Wie von *Silicium* sind auch von *Germanium* bisher keine Verbindungen mit *kationischem Element* bekannt (von *Kohlenstoff* existieren Graphitsalze der Zusammensetzung $C_{24}^{+}X^{-}$, vgl. S. 880). Kationen $\mathbf{Ge}_n^+$ entstehen jedoch aus Germaniumdampf in der Ionenquelle eines Massenspektrometers. Als Folge des sich in Richtung Si → Pb verstärkenden metallischen Charakters der Elemente bilden sich offensichtlich von Zinn und Blei niedrigwertige Kationen $\mathbf{Sn}_n^{m+}$ bzw. $\mathbf{Pb}_n^{m+}$ noch unbekannter Clustergröße durch Reduktion von Zinn- bzw. Bleidichlorid mit *Zinn* bzw. Blei in geschmolzenem $SnCl_2$ bzw. $PbCl_2$ oder $NaAlCl_4$. Bezüglich kationischen Zinns und Bleis in *wässriger Lösung* vgl. S. 1020, 1024.

Anionen. In anionischer (richtiger: *anionisch polarisierter*) Form existieren Germanium, Zinn und Blei (E) in den als **Zintl-Phasen** (S. 925) zu klassifizierenden, *aus den Elementen* gewinnbaren *Metallgermaniden*, *-stanniden* und *-plumbiden* $\mathbf{M}_m\mathbf{E}_n$ (M insbesondere Alkali- und Erdalkalimetall).

Germanide, Stannide, Plumbide[84]

Die Alkali- und Erdalkalimetallgermanide, -stannide und -plumbide enthalten wie entsprechende Silicide (vgl. Fig. 205a–i auf S. 926) *Inseln* $\mathbf{E}^{4-}$ (z. B. in Mg_2E, Ca_2E, Sr_2E, Ba_2E), *Hanteln* $\mathbf{E}_2^{6-}$ (z. B. in $BaMg_2Ge_2$ sowie in Sr_5Sn_3, Ba_5Sn_3, Ba_5Pb_3 neben Sn^{4-} bzw. Pb^{4-}), *Zick-Zack-Ketten* $[\mathbf{E}^{2-}]_x$ (z. B. in CaGe, SrGe, CaSn, SrSn, BaE), *gewellte Sechsringschichten* $[\mathbf{E}^{-}]_x$ (z. B. in $CaGe_2$, $SrGe_2$, $BaGe_2$), *Tetraeder* $\mathbf{E}_4^{4-}$ (z. B. in NaE, KE, RbE, CsE, $SrGe_2$, $BaGe_2$), *Bicyclen* $\mathbf{E}_4^{6-}$ (z. B. in Ba_3Ge_4), *sechs- und fünfgliedrige Aromaten* $\mathbf{E}_6^{10-}$ (z. B. in $Ba_4Li_2Ge_{10}$) und $\mathbf{E}_5^{6-}$ (z. B. in $Li_{11}Ge_6$), *überkappt-quadratische Antiprismen* $\mathbf{E}_9^{4-}$ (z. B. in Rb_4Ge_9, K_4Pb_9, Rb_4Pb_9, Cs_4Pb_9 sowie in $K_{12}Sn_{17}$, $Rb_{12}Sn_{17}$, $Cs_{12}Sn_{17}$ neben $2Sn_4^{4-}$ bzw. $2Pb_4^{4-}$). Von Ba_5Ge_4 (s. o.) kennt man eine α- und – oberhalb ca. 360 °C – eine *β*-Phase, wobei nur letztere analog Ba_3Si_4 gebaut ist (vgl. S. 926), wogegen in ersterer die Hälfte aller Ge_4^{6-}-Bicyclen zu Strängen miteinander verknüpfter Ge_4^{6-}-Monocyclen polymerisiert vorliegt:



Durch *Reduktion* von Germanium, Zinn oder Blei (E) mit *Alkalimetallen* in flüssigem *Ammoniak* (Sdp. − 33.4 °C) bzw. mit K, Rb, Cs in *18-Krone-6* $(—CH_2CH_2O—)_6$ bei 40 °C oder durch *Extraktion* erstarrter *Na/E bzw. K/E-Schmelzen* geeigneter Zusammensetzung (z. B. $NaSn_{1.0-1.7}$, $NaPb_{1.7-2.0}$) mit Ethylendiamin (en) $H_2NCH_2CH_2NH_2$ oder 2,2,2-Cryptand (crypt) $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$ in Anwesenheit organischer Lösungsmittel wie Toluol (tol) entstehen Lösungen von – z. Teil isolierbaren – Salzen aus *donorstabilisierten Kationen* $\mathbf{M}^+$ und *farbigen*, *freien* **Zintl-Ionen** E_5^{2-} sowie $E_9^{2-/3-/4-}$ (man kennt auch

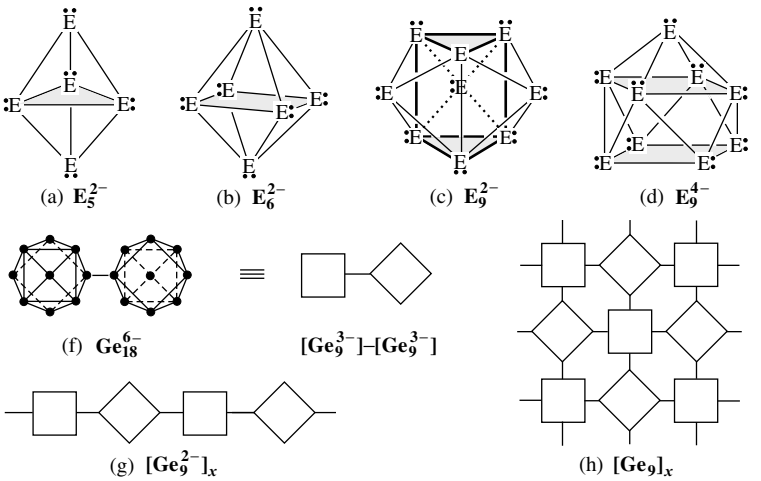


Fig. 219 Germanium-, Zinn- und Bleibaueinheiten in einigen Germaniden, Stanniden und Plumbiden (in der durch Quadrate symbolisierten Ge_9-Verbänden sind die übersichtlichkeitshalber nicht gezeichneten Ge_5-Kappen abwechselnd ober- und unterhalb der Ge_4-Fragmente lokalisisert).

$E'_nE_{9-n}^{4-}$ mit E′/E = Ge/Sn und Sn/Pb, $n = 0–9$). Die experimentell gefundenen Strukturen letzterer *Clusteranionen mit Elektronenmangel* sind mithilfe der „*Wade'schen Clusterregel*“ Z_e = „$(2n + m)$-*Regel*“ ableitbar ($2n + m$ = Clusterelektronenzahl, Z_e = Gesamtaußenelektronenzahl von E_n^{m-}, abzüglich eines Elektronenpaars für jedes der n Clusteratome; $m = 2, 4, 6$ bei *closo-*, *nido-*, *arachno*-Clusterstruktur; vgl. Anm.[31] auf S. 926).

$\mathbf{E_5^{2-}}$ ($m = 2$) kommt etwa in *rotem* $[Na(crypt)]_2Sn_5$ oder *rotem* $[Na(crypt)]_2Pb_5$ *trigonal-bipyramidaler* Bau (a), also eine *closo*-Struktur zu, $\mathbf{E_9^{2-}}$ ($m = 2$) bzw. $\mathbf{E_9^{4-}}$ ($m = 4$) besitzen in *tiefrotem* $[K(crypt)^+]_6Ge_9^{2-}Ge_9^{4-} \cdot 2.5en$, *dunkelrotem* $[Na(crypt)]_4Sn_9$, *braunem* $[K(18\text{-Krone-6}]_4Sn_9$, *dunklem* $[K(crypt)]_4Pb_9$ oder *schwarzrotem* $[K(18\text{-Krone-6})]_4Pb_9 \cdot en \cdot tol$ *dreifach-überkappt-trigonal-prismatischen* Bau (c), also eine *closo*-Struktur, bzw. *überkappt-quadratisch-antiprismatischen* Bau (d), also eine *nido*-Struktur. Ebenfalls denkbare Salze mit *closo*-strukturiertem, *oktaedrisch* gebautem Anion $\mathbf{E_6^{2-}}$ (b) sind bisher unbekannt (s. aber unten, Komplexe). In diesem Zusammenhang seien auch die in Salzen aufgefundenen Clusteranionen $TlSn_8^{3-}$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch) und $TlSn_9^{3-}$ (zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatisch) erwähnt. Die milde *Oxidation* von E_9^{4-} führt zu *Radikalen* $\mathbf{E_9^{3-}}$ wie etwa *rotem* $[K(crypt)]_3Ge_9 \cdot 0.5en$, *dunkelrotem* $[K(crypt)]_3Sn_9 \cdot 1.5en$ oder *dunkelbraunem* $[K(crypt)]_3Pb_9 \cdot 0.5en$ mit Strukturen, die als verzerrte dreifach überkappte trigonale Prismen (c) oder als verzerrte überkappte quadratische Antiprismen (d) interpretierbar sind (vgl. hierzu das flukturierende Verhalten des Kations Bi_9^{5+} (S. 828); auch die isoelektronischen Anionen E_9^{4-} sind nicht-starre Teilchen). Im Falle der Reduktion von Ge_9^{4-} erhält man auch Salze mit zwei-, drei- oder sehr vielen Ge_9-Einheiten, wie sie etwa in *dunkelrotem* $Cs_2[K(crypt)]_4Ge_{18}$ (e), in *dunkelgrünem* $[Rb(crypt)]_6Ge_{27}$ und in *blassgrünblauem* $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2Ge_9 \cdot en\}_x$ (f) vorliegen. Die Oxidation von Pb_9^{4-} mit Ph_3PAuCl liefert in $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) das *closo*-Anion $\mathbf{E_{10}^{2-}}$ (zweifach überkappter Anticubus; Gegenion $K(18\text{-Krone-6})^+$).

Einige isolierte bzw. als solche noch nicht zugängliche, Lewis-basisch wirkende Zintl-Ionen E_n^{m-} ergeben mit Lewis-sauren Komplexfragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand) isolierbare **Germanium-, Zinn-** sowie **Blei-Komplexe**. So existiert Pb_5^{4-} (planar) als Salzbestandteil von *schwarzem*, kronen- und en-haltigem $K_4[Pb_5\{Mo(CO)_3\}_2]$ (Addition von $Mo(CO)_3$ auf beiden Ringseiten) sowie E_6^{2-} als Bestandteil von *rotem* $Ge_6[Cr(CO)_3]_6^{2-}$ sowie *tiefrotem* $Sn_6[Cr(CO)_5]_6^{2-}$ (Addition von $Cr(CO)_5$ an jedes Clusteratom); auch bildet E_9^{4-} (d) Komplexe des Typs $Sn_9[Cr(CO)_3]^{4-}$ sowie $Pb_9[Cr(CO)_3]^{4-}$ ($Cr(CO)_3$ überkappt die freie Quadratfläche). Darüber hinaus sind die mit Sb_2 und Bi_2 (vgl. S. 827) isoelektronischen Spezies Sn_2^{2-} und Pb_2^{2-} in Form von Salzen mit den Anionen $Sn_2[Cr(CO)_5]_3^{2-}$ und $Pb_2[W(CO)_5]_4^{2-}$ isolierbar (kurze EE-Abstände weisen auf Mehrfachbindungsanteile; drei Liganden koordinieren *side-on* mit E_2^{2-}, ein Ligand im Falle des Pb_2-Komplexes zusätzlich *end-on*). Ferner liegt Ge_2 in Komplexen $(diphos)_2ClM{\equiv}Ge{-}Ge{\equiv}MCl(diphos)_2$ *end-on* gebunden von (M = Mo, W; lange GeGe-, kurze MGe-Abstände; vgl. S. 1037). Schließlich kennt man Salze mit den Anionen $E[Fe(CO)_4]_3^{2-}$ und $E[Cr(CO)_5]_3^{2-}$ (E = Sn, Pb; planar EM_3^{2-}-Zentren mit EM-Mehrfachbindungsanteilen ($4z6\pi e$-Systeme; vgl. NO_3^-), welche wie die Ge- und Sn-käfigzentrierten Anionen $[Ni_{12}(\mu_{12}\text{-Ge})(CO)_{22}]^{2-}$, $[Ni_{12}(\mu_{12}\text{-Sn})(CO)_{22}]^{2-}$ und $[Ni_{10}(\mu_{10}\text{-Ge})(CO)_{20}]^{2-}$ Komplexe von Tetrelatomen darstellen.

Erwähnt sei noch das beim Vereinigen der Lösungen von $[K(crypt)^+]_4Pb_9^{4-}$ und $Pt(PPh_3)_4$ in Toluol erhältliche *dunkelbraune,* luftstabile Salz $[K(crypt)^+]_2 \cdot Pt@Pb_{12}^{2-}$, dessen ikosaedrisch gebautes Anion *closo*-Pb_{12}^{2-} mit $26 = 2n + 2$ Clusterelektronen von einem Pt(0)-Atom zentriert und demgemäß zu den **intermetalloiden Clustern** zu zählen ist. Offensichtlich stabilisiert das mit dem Pb_{12}^{2-}-Cluster in keiner chemischen Bindungsbeziehung stehende Pt-Atom (analog Ni in $Ni@Pb_{10}^{2-}$) das Clusterion. Entsprechendes gilt wohl allgemein: die Grenze für „ungefüllte" Cluster M_n^{m-} der schweren Homologen M der III., IV. und V. Hauptgruppe ist mit $n = 10$ erreicht.

3.1.7 Germanium, Zinn und Blei in Verbindungen

Gegenüber *elektropositiveren* Partnern betätigen Germanium, Zinn und Blei *negative* Oxidationsstufen (bis $-$**4**, z. B. in Mg_2**E**), gegenüber elektronegativeren Partnern *positive*, und zwar hauptsächlich $+$**4** (z. B. **E**F_4, **E**O_2) und $+$**2** (z. B. **E**F_2, **E**O). Wie das ausschließliche Vorkommen von Pb(II)-Verbindungen in der Natur zeigt (s^2-Elektronenkonfiguration) ist beim Blei zum Unterschied von Zinn die *zweiwertige* Stufe die beständigere; die vierwertige Stufe (s^0-Elektronenkonfiguration) wirkt stark oxidierend und geht – wenn man von bleiorganischen Verbindungen absieht – leicht in die zweiwertige über. Beim Zinn und insbesondere Germanium werden umgekehrt die E(II)-Verbindungen leicht zu den E(IV)-Verbindungen *oxidiert*. Dementsprechend tritt Ge und Sn in der *Natur* gleich C und Si nur vierwertig auf (die Chemie des Germaniums gleicht noch deutlich der von Silicium). Darüber hinaus sind Ge-, Sn-, Pb-Verbindungen in Zwischenoxidationsstufen bekannt.

Als Koordinationszahlen betätigen Germanium, Zinn und Blei *eins* (im matrixisoliertem **E**O), *zwei* (linear in matrixisoliertem O═**E**═O, gewinkelt in gasförmigem **E**Hal_2), *drei* (planar in matrixisoliertem F_2**Ge**═O sowie in R_2**Sn**$Cr(CO)_5$ mit R = $CH(SiMe_3)_2$; pyramidal in gasförmigem **E**R_3), *vier* (tetraedisch in **E**Hal_4, pyramidal in :**E**pc mit pc = Phtalocyanin, wippenförmig in $[$:**Ge**$F_2]_x$ und $[$:**Sn**$F_2]_x$), *fünf* (trigonal-bipyramidal in R_2**E**Hal_3^-, quadratisch-pyramidal in F**Ge**$(1,2\text{-}O_2C_6H_4)_2^-$ und Cl**Sn**$(1,2\text{-}S_2C_6H_3Me_2^-)$, *sechs* (oktaedrisch in **E**F_6^{2-}, in festem **Pb**S, **Pb**Se), *acht* (dodekaedrisch in **Sn**$(NO_3)_4$, **Pb**$(O_2CMe)_4$, quadratisch-antiprismatisch in **Sn**$(pc)_2$, **Pb**$(O_2CC_6F_5)_2(MeOH)_2$, hexagonal-bipyramidal in Ph_2**Pb**$(O_2CMe)_3^-$), *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch in festem **Sn**Cl_2, **Sn**Br_2, **Pb**Cl_2, **Pb**Br_2), *zehn* (z. B. in **Pb**$_3(PO_4)_2$, *zwölf* (z. B. in festem **Pb**$(NO_3)_2$, **Pb**SO_4).

Ähnlich wie ungesättigte Si-Verbindungen sind auch ungesättigte Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen nur bei *hoher sterischer Abschirmung* der $p_\pi p_\pi$-Bindungen als metastabile Produkte isolierbar (vgl. S. 997). Folgende Typen von Doppelbindungen konnten bisher auf diese Weise stabilisiert werden:

$>$E═E$<$	$>$E═C$<$	$>$E═N$<$	$>$E═P$<$	$>$E═Y$<$
(E = Ge, Sn, Pb)	(E = Ge, Sn, Pb)	(E = Ge, Sn)	(E = Ge)	(E = Ge, Sn; Y = S, Se, Te)

Wie Silicium kommt auch Germanium, Zinn und Blei eine Tendenz zur *Clusterbildung* („*Catenisierung*") zu. Wegen der Abnahme der EE-Bindungsstärken in Richtung C → Pb (Dissoziationsenergien für $C_2/Si_2/Ge_2/Sn_2/Pb_2$ = 607/327/274/195/81 kJ/mol), sinkt die Stabilität der Element*ketten* und *-ringe* mit wachsender Masse des Tetrels. Die Elemente Ge, Sn, Pb neigen jedoch zur Bildung *käfigartiger* Cluster.

3.2 Wasserstoffverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis[84, 87]

Überblick. Die Zahl zugänglicher bzw. nachweisbarer *Tetrelwasserstoffe* nimmt in Richtung Kohlenwasserstoffe (in unübersehbarer Vielfalt bekannt), Silicium-/Germaniumwasserstoffe (weniger als 50/20 Spezies bekannt), Zinn-/Bleiwasserstoffe (SnH_4, Sn_2H_6, PbH_4 bekannt) drastisch ab. Anders als die exotherme Verbindung CH_4 ($\Delta H_f = -75$ kJ/mol) und entsprechend der endothermen Verbindung SiH_4 ($\Delta H_f = +34$ kJ/mol) stellen **GeH_4, SnH_4** und **PbH_4** – und zwar in wachsendem Ausmaße – endotherme Verbindungen dar:

$$91\,kJ + Ge + 2H_2 \leftrightarrows GeH_4; \quad 163\,kJ + Sn + 2H_2 \leftrightarrows SnH_4; \quad 278\,kJ + Pb + 2H_2 \leftrightarrows PbH_4.$$

Eine *Gewinnung aus den Elementen* kann demgemäß nur mit *nascierendem* oder *atomarem Wasserstoff* erfolgen (vgl. Bildung von AsH_3, SbH_3, BiH_3).

[87] **Literatur.** E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides*", Elsevier, Amsterdam 1971, S. 639–680.

Germaniumwasserstoffe. Darstellung. Germane $\mathbf{Ge_nH_{2n+2}}$ (nachgewiesen bis Ge_9H_{20}) lassen sich wie die – analog strukturierten – Silane Si_nH_{2n+2} (s. dort) durch *Protolyse* von Germaniden, z. B. durch Einwirkung von Bromwasserstoff (in Form von NH_4Br) auf Dimagnesiumgermanid (s. oben) in flüssigem Ammoniak, gewinnen

$$Mg_2Ge + 4HBr \rightarrow GeH_4 + 2MgBr_2.$$

Hierbei bilden sich „*Monogerman*“ GeH_4 (Hauptprodukt), „*Digerman*“ Ge_2H_6 (1 mol auf 5–6 mol GeH_4) und geringe Mengen „*Trigerman*“ Ge_3H_8, „*Tetragerman*“ Ge_4H_{10} sowie „*Pentagerman*“ Ge_5H_{12} (Germanausbeute insgesamt ca. 1/3 der Theorie). Die Protolyse von Calciumdigermanid mit konzentrierter Salzsäure führt andererseits bei $-30\,^\circ C$ im Laufe von 12 h gemäß $[CaGe_2]_x + 2x\,HCl \rightarrow x\,CaCl_2 + [GeH]_{2x}$ zu „*Polygermin*“ $\mathbf{[GeH]_\infty}$ (bzgl. der Struktur vgl. blattförmiges Polysilin, S. 941).

Reines Monogerman ist in hoher Ausbeute durch *Hydrierung* von Germaniumtetrachlorid mit Lithiumalanat in etherischer Lösung zugänglich; ebenso entsteht es (neben Ge_2H_6) bei der Hydrierung von Germaniumdioxid mit Natriumboranat in schwach saurer wässeriger Lösung:

$$GeCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow GeH_4 + LiAlCl_4; \qquad GeO_2 + NaBH_4 \rightarrow GeH_4 + NaBO_2.$$

Die *höheren Germane* sind am bequemsten durch *elektrische Entladung* in zirkulierendem GeH_4-Gas bei 0.5 bar gewinnbar. So ergab eine typische Umsetzung z. B. 20 % Ge_2H_6, 30 % Ge_3H_8, 6 % Ge_4H_{10}, 0.4 % Ge_5H_{12}, 0.12 % Ge_6H_{14}, 0.10 % Ge_7H_{16}, 0.04 % Ge_8H_{18} und Spuren Ge_9H_{20}. Auch Isomere von Ge_4H_{10} und Ge_5H_{12} ließen sich dabei abtrennen, jedoch konnten keine cyclischen Germane nachgewiesen werden. Bezüglich des nur in der Gasphase stabilen „*Germylens*“ $\mathbf{GeH_2}$ vgl. S. 930.

Eigenschaften. GeH_4 (Smp./Sdp. $= -164.8/-88.1\,^\circ C$, $\Delta H_f = +90.9$ kJ/mol) ist ein *farbloses*, bis 285 °C thermostabiles Gas; Ge_2H_6 (Smp./Sdp. $= -109/+29\,^\circ C$; $\Delta H_f = +137$ kJ/mol), Ge_3H_8 (Smp./Sdp. $= -105.6/+110.5\,^\circ C$; $\Delta H_f = +194$ kJ/mol) und die höheren Germane (Sdp. von Ge_4H_{10}/Ge_5H_{12} $= 176.9/234\,^\circ C$) stellen *farblose*, leicht bewegliche bis ölige Flüssigkeiten, Polygermin $[GeH]_\infty$ einen *blassroten*, im Infraroten photolumineszierenden Festkörper dar. Verglichen mit den Silanen ist die *Sauerstoffempfindlichkeit* der Germane *geringer* (GeH_4 entflammt bei ca. 170 °C, Ge_2H_6 bei ca. 100 °C); auch sind sie *schwächere Reduktionsmittel* und wesentlich *stabiler gegen Hydrolyse* (GeH_4 ist z. B. gegen 20 %ige Alkalilauge beständig). In flüssigem Ammoniak reagiert GeH_4 als *Säure* ($GeH_4 + NH_3 \rightarrow NH_4^+GeH_3^-$). Gegenüber Alkalimetallen wirkt GeH_4 als *Oxidationsmittel* und entwickelt Wasserstoff (z. B. $GeH_4 + Na \rightarrow NaGeH_3 + 1/2\,H_2$). Letztere Reaktionen deuten darauf, dass der Wasserstoff in Germanium weniger hydridisch ist als der in Silanen (Elektronegativitäten für C/Si/Ge = 2.50/1.74/2.02). Offensichtlich wächst die Acidität in der Reihe CH_4, SiH_4, GeH_4 (sinkt die Basizität in der Reihe CH_3^-, SiH_3^-, GeH_3^-) ähnlich wie im Falle der isoelektronischen Spezies NH_4^+, PH_4^+, AsH_4^+ (NH_3, PH_3, AsH_3).

Derivate. Neben reinen Germanen sind auch gemischte farblose „*Siliciumgermaniumwasserstoffe*“ wie $H_3Si{-}GeH_3$, $H_3Si{-}GeH_2{-}SiH_3$ oder $H_3Ge{-}SiH_2{-}GeH_3$ durch elektrische Durchladung von SiH_4/GeH_4-Gasgemischen gewinnbar. „*Halogengermane*“ $GeH_{4-n}X_n$ wie GeH_3Cl, GeH_2Cl_2, $GeHCl_3$ (*farblose* Flüssigkeiten) entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf GeH_4, während die Reaktion von Alkalimetallen mit GeH_4 *Alkalimetallgermyle* $MGeH_3$ liefert (*farblose* Festsubstanzen; $KGeH_3$ und $RbGeH_3$ mit NaCl-Struktur, $CsGeH_3$ mit TlI-Struktur; pyramidales GeH_3^--Ion, Winkel HGeH 92.5 °C). Insbesondere „*Iodgerman*“ $\mathbf{GeH_3I}$ und „*Kaliumgermanid*“ $\mathbf{KGeH_3}$ sind wichtige Edukte für die Herstellung von Germylverbindungen. Besonders eingehend untersucht ist *Trichlorgerman* $\mathbf{HGeCl_3}$ (*farblose* Flüssigkeit, Smp./Sdp. $-71/75.2\,^\circ C$; C_{3v}-Symmetrie; $\sphericalangle$ ClGeCl 108°). Man gewinnt es aus Ge und HCl neben $GeCl_4$ bzw. aus GeS und HCl (man kennt auch die Homologen $HCCl_3$ (S. 891), $HSiCl_3$ (S. 938), $HSnCl_3$, aber kein $HPbCl_3$). $HGeCl_3$ stellt eine starke Säure dar und bildet mit Ethern Salze des Typs $[R_2O{-}H{-}OR_2]^+[GeCl_3]^-$ mit dem nucleophilen Ion $GeCl_3^-$ (z. B. $RHal + GeCl_3^- \rightarrow RGeCl_3 + Hal^-$). Es führt Alkene $R_2C{=}CR_2$ bzw. Alkine $RC{\equiv}CR$ in $R_2HC{-}CR_2(GeCl_3)$ bzw. $RHC{=}CR(GeCl_3)$ über, wirkt gemäß $HGeCl_3 \leftrightarrows HCl + GeCl_2$ darüber hinaus als Quelle für $GeCl_2$ (s. u.), gemäß $HGeCl_3 \rightarrow GeCl_3 + H^+ + \ominus$ als Quelle für $GeCl_3$-Radikale. Erwähnt sei des weiteren das „*Iminogerman*“ $\mathbf{H_2Ge{=}NCF_3}$, das durch Einwirkung von CF_3NO auf GeH_4 entsteht (Addition von HI unter Bildung von $H_2IGe{-}NHCF_3$).

Zinnwasserstoffe. Darstellung. „*Monostannan*“ $\mathbf{SnH_4}$ lässt sich durch *Protolyse* von *Dimagnesiumstannid* Mg_2Sn mit Salzsäure sowie durch chemische oder elektrochemische *Reduktion* von *Sn(II)-Salzlösungen* mit naszierendem oder atomarem Wasserstoff gewinnen:

$$Sn^{4-} + 4H^+ \rightarrow SnH_4; \qquad Sn^{2+} + 6H \rightarrow SnH_4 + 2H^+.$$

Bei allen diesen Reaktionen entweicht in der Hauptsache *Wasserstoff* H_2, dem geringe Mengen Stannan SnH_4 beigemengt sind. Mit 80–90 %iger Ausbeute entsteht SnH_4 durch *Hydridierung* von *Zinntetrachlorid* mit etherischen Lösungen von Lithiumalanat bei $-30\,^\circ C$:

$$SnCl_4 + 4\,LiAlH_4 \rightarrow SnH_4 + 4\,LiCl + 4\,AlH_3.$$

Die Reaktion verläuft auf dem Wege über „*Zinnalanat*“ $SnH_4 \cdot 4\,AlH_4 = Sn(AlH_4)_4$, das sich bei $-60\,^\circ C$ isolieren lässt und oberhalb $-40\,^\circ C$ in Monostannan (bzw. Zinn sowie Wasserstoff) und Aluminiumwasserstoff zerfällt. Bei der Hydridierung von Zinndichlorid $SnCl_2$ in Wasser mit Natriumboranat $NaBH_4$ entsteht auch „*Distannan*“ $\mathbf{Sn_2H_6}$ neben Monostannan in kleiner Ausbeute. Noch höhere Stannane sind bisher unbekannt.

Eigenschaften. SnH_4 (Smp./Sdp. $= -146/52.5\,^\circ C$), ein stark giftiges, *farbloses* Gas, ist in reinen Gefäßen bei Normaltemperatur tagelang haltbar. Beim Erwärmen auf $150\,^\circ C$ zersetzt es sich rasch unter Bildung eines *Zinnspiegels* (thermolabiler ist Sn_2H_6):

$$SnH_4 \rightarrow Sn + 2\,H_2 + 163\,kJ.$$

Gegen 15%ige NaOH-Lösung und verdünnte Säuren ist SnH_4 beständig. SnH_4 wirkt stärker *reduzierend* als GeH_4, wie überhaupt die Reduktionskraft von EH_4 mit steigender Masse des Tetrels wächst (vgl. Potentialdiagramme, S. 1017). Ähnlich wie von GeH_4 kennt man auch von SnH_4 teilhalogenierte Spezies, z. B. $SnCl_2 + HCl \rightarrow HSnCl_3$ (liefert in Et_2O ein Etherat, s. $HGeCl_3$).

Bleiwasserstoffe. *Monoplumban* $\mathbf{PbH_4}$ (Sdp. $-13\,^\circ C$) entsteht in geringen Mengen durch *Reduktion* von Pb z. B. bei der Einwirkung von kathodisch entwickeltem (atomarem) Wasserstoff auf zerstäubtes Blei: $Pb + 4H \rightarrow PbH_4$. Leitet man das – zur Hauptsache aus Wasserstoff bestehende – gasförmige Reaktionsprodukt durch ein erhitztes Rohr, so scheidet sich ein Bleispiegel ab: $PbH_4 \rightarrow Pb + 2\,H_2 + > 278\,kJ$. In Analogie zum Monobismutan BiH_3 (S. 830) lässt sich PbH_4 auch durch *Disproportionierung* von Dimethylplumban oberhalb $-50\,^\circ C$ als sich rasch zersetzendes Zwischenprodukt gewinnen:

$$2\,Me_2PbH_2 \rightarrow Me_4Pb + PbH_4.$$

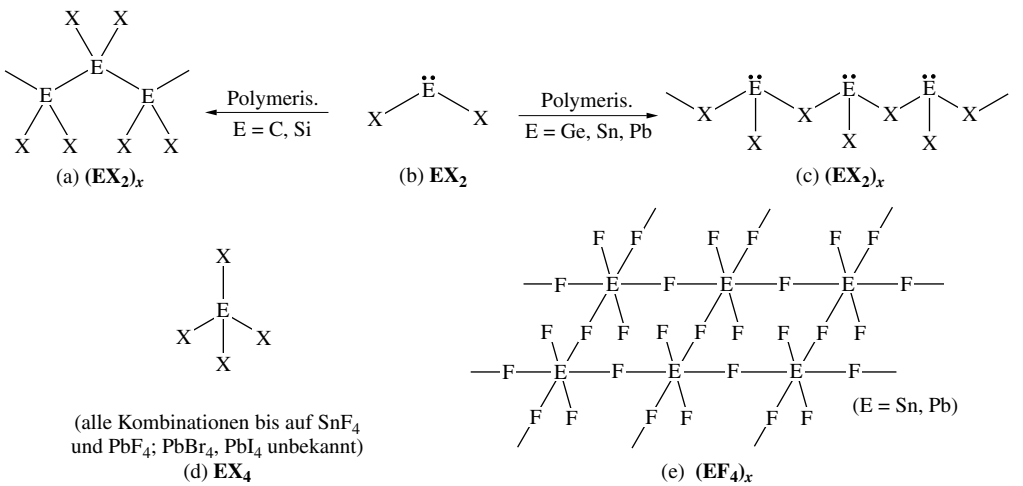
Ein *Diplumban* $\mathbf{Pb_2H_6}$ ist *unbekannt*.

3.3 Halogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis[84]

3.3.1 Überblick

Systematik. Von Germanium, Zinn und Blei existieren *Monohalogenide* **EX** (bisher GeCl, GeBr), *Dihalogenide* $\mathbf{EX_2}$ (alle Kombinationen) und *Tetrahalogenide* $\mathbf{EX_4}$ (alle Kombinationen bis auf $PbBr_4$ und PbI_4), darüber hinaus *höhere Germaniumchloride* $\mathbf{Ge_nCl_{2n+2}}$ und das *höhere Zinnchlorid* $\mathbf{Sn_2Cl_6}$ (vgl. Tab. 99).

Strukturen. Die **Monohalogenide GeX** (X = Cl, Br) bilden in der *Gasphase* bei hohen Temperaturen Monomere, in *kondensierter Phase* bei Raumtemperatur Polymere, welche in *Toluol* unlöslich sind, aber nach Zusatz von Donoren wie NPr_3 löslich werden (Bildung von (D)XGe—GeX(D)?). Alle **Dihalogenide** $\mathbf{EX_2}$ der Tetrele C, Si, Ge, Sn, Pb („*Dihalogentetrelylene*“) liegen in der *Gasphase* als molekulare, *gewinkelte*



(a) $(\mathbf{EX_2})_x$ (b) $\mathbf{EX_2}$ (c) $(\mathbf{EX_2})_x$

(alle Kombinationen bis auf SnF_4 und PbF_4; $PbBr_4$, PbI_4 unbekannt)
(d) $\mathbf{EX_4}$

(e) $(\mathbf{EF_4})_x$

Tab. 99 Germanium-, Zinn-, Bleihalogenide EX_n (Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C]/ΔH_f [kJ/mol]; Ox. = Oxidationsstufe).

Ox.	EX_n	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
+1	EX	–	**GeCl**[a] *Orangeroter* Feststoff 60° Zers.	**GeBr**[a] *Dunkelroter* Feststoff 90° Zers.	–
+2	EX_2[b]	**GeF_2** *Farblose* Kristalle Smp. 110°C **SnF_2** *Farblose* Kristalle Smp. 213°/Sdp. 853° **PbF_2** *Farblose* Kristalle Smp. 818°/Sdp. 1290°	**$GeCl_2$** *Blassgelber* Feststoff [c] **$SnCl_2$** *Farblose* Kristalle 247°/623°/−325 kJ **$PbCl_2$** *Farblose* Kristalle 498°/954°/−360 kJ	**$GeBr_2$** *Gelbe* Kristalle Smp. 122°C[c] **$SnBr_2$** *Farblose* Kristalle Smp. 216°/Sdp. 619° **$PbBr_2$** *Farblose* Nadeln Smp. 373°/Sdp. 916°	**GeI_2** *Orangegelbe* Kristalle Smp. 448°/ΔH_f −92 kJ **SnI_2** *Rote* Nadeln Smp. 316°/Sdp. 720° **PbI_2** *Goldglänzende* Krist. Smp. 412°/Zers. 950°
„+3“	„EX_3“	**E_2F_6**[d]	**E_2Cl_6**[e]	–	–
+4	EX_4[f]	**GeF_4** *Farbloses* Gas Sblp. −36.6°/Smp. −15°[h] **SnF_4** *Farblose* Kristalle Sblp. 705°C **PbF_4** *Gelbe* Kristalle Smp. ~600°C	**$GeCl_4$** *Farblose* Flüssigkeit[g] −49.5°/83.1°/−531 kJ **$SnCl_4$** *Farblose* Flüssigkeit[g] −33.3°/114.1°/512 kJ **$PbCl_4$** *Gelbes* Öl Smp. −15°/Zers. 50°	**$GeBr_4$** *Farblose* Kristalle Smp. 26.1°/Sdp. 186.5° **$SnBr_4$** *Farblose* Kristalle Smp. 33.0°/Sdp. 203.3° **$PbBr_4$** Existenz unsicher	**GeI_4** *Orangefarbene* Krist. 146°/356°/−142 kJ **SnI_4** *Farblose* Kristalle Smp. 144.5°/Sdp. 346° –

a) Zur Darstellung leitet man HCl- bzw. HBr-Gas bei einem Druck von 10^{-2} mbar über 1550°C heißes Germanium ($Ge + HX \rightarrow GeX + \frac{1}{2}H_2$) und kondensiert gebildetes GeX-Gas zusammen mit Toluol auf −196°C kalte Flächen (H_2 wird kontinuierlich abgezogen). In dem auf Raumtemperatur erwärmten Toluol ist GeX unlöslich. – **b)** Man kennt viele gemischte Dihalogenide **EXX′**. – **c)** Bei erhöhten Temperaturen (ab ca. 150°C) Disproportionierung in $GeCl_4$ und Ge bzw. höhere Germaniumchloride. – **d)** Sn_2F_6 enthält im Sinne von $SnF_2 \cdot SnF_4$ keine SnSn-Bindungen, sondern Zinn(II)- und Zinn(IV)-Atome. Entsprechendes gilt für $Ge_5F_{12} = 4GeF_2 \cdot GeF_4$ bzw. $Sn_3F_8 = 2SnF_2 \cdot SnF_4$ bzw. $Pb_3F_8 = 2PbF_2 \cdot PbF_4$. – **e)** Die thermische Stabilität hinsichtlich einer Disproportionierung $Cl_3E{-}ECl_3 \rightarrow ECl_2 + ECl_4$ sinkt in der Reihe C_2Cl_6 (thermisch sehr stabil), Si_2Cl_6 (bei Abwesenheit von Katalysatoren thermisch metastabil), Ge_2Cl_6 (Zerfall oberhalb Raumtemperatur), Sn_2Cl_6 (Zerfall weit unterhalb Raumtemperatur), Pb_2Cl_6 (unbekannt). Ge_2Cl_6 (Smp. 41°C, *farblos*) läßt sich analog Si_2Cl_6 gewinnen, Sn_2Cl_6 (*farblos*) durch Reaktion von $Sn_3(OAc)_6$ (Ac = CH_3CO) mit flüssigem Chlorwasserstoff bei −100°C. – **f)** Man kennt viele gemischte Tetrahalogenide $EX_nX'_{4-n}$ (z. B. Sdp. von $GeClF_3/GeCl_2F_2/GeCl_3F$ = −20.3/−2.8/37.5°C). – **g)** Dichte von $GeCl_4$ (30°C) 1.844 g/cm³, von $SnCl_4$ (20°C) 2.234 g/cm³. – **h)** Bei 4 bar.

Singulett-Spezies (b) vor (vgl. S. 930; Winkel XEX 95–100°). Der Übergang in die *kondensierte Phase* ist mit einer Polymerisation unter Ausbildung von —E—E— -Ketten (a) bzw. —E—X—E—X— -Ketten (c) verbunden. In letzteren liegen trigonale $:EX_3$-Pyramiden vor (einschließlich des freien Elektronenpaares pseudo-tetraedische Koordination von E), welche über gemeinsame X-Atome verbrückt sind. Die *eindimensionalen* Ketten (c) lagern sich über schwächere bis ähnlich starke weitere EXE-Kontakte zu *zwei-* oder *dreidimensionalen-*„Clustern“ zusammen, in welchen die E-Atome mehr oder weniger verzerrt-wippenförmig bzw. oktaedrisch bzw. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von X koordiniert sind (siehe Einzelverbindungen).

Alle **Tetrahalogenide EX_4** der Tetrele C, Si, Ge, Sn, Pb („*Tetrahalogentetrelane*“) bilden in der *Gasphase* molekulare tetraedische Spezies (d) mit E in der Tetraedermitte. Diese bleiben in *kondensierter Phase* – sofern man von SnF_4 und PbF_4 absieht – erhalten: Bildung von „*Inselstrukturen*“ (dichteste Kugelpackung der Halogenatome, in der 1/8 aller tetraedischen Lücken mit E in der Weise besetzt sind, dass E-Atome durch mindestens 2 Halogenatome voneinander getrennt sind). SnF_4 und PbF_4 bilden „*Schichtstrukturen*“ (**SnF_4-Struktur**), wobei SnF_6- bzw. PbF_6-Oktaeder über gemeinsame äquatoriale F-Atome im Sinne von (e) zu planaren Schichten verknüpft sind.

Darstellung, Eigenschaften. Die Gewinnung der Halogenide von Ge, Sn, Pb erfolgt – gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur – durch *Halogenierung* der Tetrele mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen, durch *Dehalogenierung* der Tetreltetrahalogenide sowie durch *Halogenidierung* von Oxiden, Sulfiden usw. Die Reaktion von Ge mit HBr bei 10^{-2} mbar (Analoges

gilt für HCl) führt bei steigender Temperatur zunächst zu $GeBr_4$ (Umsetzung kinetisch gehemmt), dann – ab ca. 200 °C – zu $GeBr_2$ und schließlich – ab ca. 1000 °C – zu GeBr gemäß:

$$Ge + nHBr \rightarrow GeBr_n + n/2\,H_2.$$

Bezüglich einiger *Kenndaten* der Tetrelhalogenide vgl. Tab. 99. Die Bildungstendenz von EX_4 (E = Si, Ge, Sn, Pb) nimmt in Richtung *Fluoride* > *Chloride* > *Bromide* > *Iodide* ab, die Stabilität der zweiwertigen Stufe EX_2 in Richtung $CX_2 \ll SiX_2 < GeX_2 < SnX_2 < PbX_2$ zu, die der vierwertigen Stufe EX_4 in gleicher Richtung ab (GeX_2 und SnX_2 sind instabiler als GeX_4 und SnX_4, PbX_2 ist umgekehrt stabiler als PbX_4). $GeX_{2,4}$, $SnX_{2,4}$ und $PbX_{2,4}$ wirken als *Lewis-Säuren* und addieren sowohl Halogenid (z. B. Bildung von EX_3^-, EX_6^{2-}, seltener EX_4^{2-}, EX_5^-) als auch neutrale Donoren. Die Lewis-Acidität der Tetrahalogenide wächst in Richtung $SiX_4 < GeX_4 < SnX_4 < PbX_4$ und in Richtung $EI_4 < EBr_4 < ECl_4 < EF_4$. Demgemäß kennt man von SiX_4 nur das Hexahalogensilicat SiF_6^{2-}, während GeX_4 die Germanate GeF_6^{2-} sowie $GeCl_6^{2-}$ und SnX_4 alle denkbaren Stannate SnX_6^{2-} bildet. Letzteres gilt offensichtlich auch für PbX_4, doch sind $PbBr_6^{2-}$ und PbI_6^{2-} wegen ihrer Redoxinstabilität ($\rightarrow PbX_4^{2-} + X_2$) bisher unbekannt.

Nachfolgend sei zunächst auf Dihalogenide, dann auf Tetrahalogenide von Ge, Sn, Pb eingegangen (bezüglich einiger E(I)- und E(II-IV)-Halogenide vgl. Tab. 99.

3.3.2 Dihalogenide EX_2

Darstellung. Die Dihalogenide des Germaniums, Zinns und Bleis (E) werden durch *Halogenierung* der Tetrele mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen (1a,b), durch *Dehalogenierung* der Tetreltetrahalogenide EX_4 mit E oder anderen Reduktionsmitteln (1c) sowie durch Halogenidierung der Monooxide EO mit Halogenwasserstoffen (1d) hergestellt:

$$\underset{(a)}{E + X_2 \longrightarrow EX_2} \xleftarrow[(b)]{-H_2} E + 2HX;\ EX_4 \xrightarrow[(c)]{-X_2} EX_2;\ EO + 2HX \xrightarrow[(d)]{-H_2O} EX_2. \qquad (1)$$

Unter den **Germaniumdihalogeniden** lässt sich *farbloses* $\mathbf{GeF_2}$ aus GeF_4 und Ge oberhalb 150 °C (1c) oder aus Ge und HF bei 225 °C (1b) gewinnen. $GeCl_2$ bildet sich in der Gasphase auf dem Wege (1c) gemäß 146 kJ + Ge (f) + $GeCl_4$ (g) $\leftrightarrows$ 2 $GeCl_2$ (g) ab 300 °C (quantitativen Umsatz bei 650 °C) und scheidet sich aus der Gasphase als *blassgelber* Feststoff ab. Das Dichlorid entsteht auch, wenn man $HGeCl_3$ auf 70 °C erhitzt: $HGeCl_3 \leftrightarrows GeCl_2 + HCl$ (bei 20 °C Rückreaktion). *Gelbes* $\mathbf{GeBr_2}$ ist aus Ge + HBr bei 400 °C (1b) bzw. aus $GeBr_4$ + Zn (1c), *orangegelbes* $\mathbf{GeI_2}$ aus $GeI_4 + H_3PO_2$ (1c) gewinnbar. Unter den **Zinndihalogeniden** bildet sich *farbloses* $\mathbf{SnF_2}$ beim Eindampfen einer Lösung von SnO in 40%iger Flusssäure (1d). *Farbloses* $\mathbf{SnCl_2}$ wird *technisch* durch Lösen von Zinnspänen in Salzsäure dargestellt (1b); es kristallisiert wasserhaltig als $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ („*Zinnsalz*“) in klaren Kristallen vom Smp. 40.5 °C aus. Wegen der leicht eintretenden *Hydrolyse* kann man das Hydrat nur durch Erhitzen im HCl-Strom bei Rotglut entwässern. Direkt erhält man wasserfreies $SnCl_2$ als *weiße*, fettglänzende Masse beim Erhitzen von Sn im Chlorwasserstoffstrom (1b). *Farbloses* $\mathbf{SnBr_2}$ und *rotes* $\mathbf{SnI_2}$ sind durch Halogenierung von Zinn mit Halogenen (1a) bzw. Halogenwasserstoffen (1b) zugänglich. Die **Bleidihalogenide** sind in kaltem Wasser alle schwerlöslich; *farbloses* $\mathbf{PbF_2}$, $\mathbf{PbCl_2}$ bzw. $\mathbf{PbBr_2}$ sowie *goldglänzendes* $\mathbf{PbI_2}$ fallen demgemäß aus Pb(II)-Salzlösungen auf Zusatz der entsprechenden Halogenid-Ionen aus (1d):

$$Pb^{2+} + 2X^- \rightarrow PbX_2.$$

Das in rhombischen Nadeln oder Prismen kristallisierende $PbCl_2$ erstarrt beim Abkühlen der Schmelze (Smp. 498 °C) zu einer hornartigen Masse („*Hornblei*“). Entsprechendes gilt für $PbBr_2$.

Strukturen. In kristallinem $\mathbf{GeF_2}$ lagern sich die exoständigen F-Atome einer GeF_2-Spirale des Typus (c) so an Ge-Atome einer zweiten GeF_2-Kette an, dass jedes Ge-Atom pseudo-trigonal-bipyramidal von 2 axialen und 2 äquatorialen F-Atomen sowie 1 äquatorialem freiem Elektronenpaar umgeben ist. Insgesamt resultiert eine „*Raumstruktur*“ aus *wippenförmigen*, über gemeinsame F-Atome verknüpften GeF_4-Einheiten. Die Struktur von festem $\mathbf{GeCl_2}$ ist bisher unbekannt. $\mathbf{GeBr_2}$ soll eine verzerrte, $\mathbf{GeI_2}$ eine nichtverzerrte „*CdI_2-Schichtstruktur*“ haben (oktaedrische Umgebung von Ge mit Iodatomen; in $GeBr_2$ verhindert offensichtlich die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars die Bildung eines unverzerrten $GeBr_6$-Oktaeders).

Im kristallinen **SnF_2** liegen die Ketten des Typus (c) geschlossen in Form gewellter achtgliedriger (—Sn(F)—F—)$_4$-Ringe vor, die ihrerseits über F-Brücken in der Weise zu einer „*Raumstruktur*" (verzerrte Rutilstruktur) verknüpft sind, dass jedes Sn-Atom in den Genuss einer *verzerrt-oktaedrischen* Koordination mit F-Atomen kommt. In festem **$SnCl_2$** sind Ketten des Typus (c), derart zusammen gelagert, dass insgesamt eine verzerrte „*$PbCl_2$-Raumstruktur*"(vgl. S. 1970) mit verzerrter dreifach-überkappt-trigonal-prismatischer Koordination der Sn-Atome resultiert. Für **$SnBr_2$** gilt offensichtlich Entsprechendes. **SnI_2** besitzt eine einmalige „*Raumstruktur*": $\frac{1}{3}$ aller Sn-Atome sind unverzerrt *oktaedrisch* von Iodatomen koordiniert (parallel angeordnete Ketten kantenverknüpfter SnI_6-Oktaeder), $\frac{2}{3}$ aller Sn-Atome *überkappt-trigonal-prismatisch* (Doppelketten aus kantenverknüpften Ketten flächenverknüpfter Sn_7-Einheiten; erstere Ketten und letztere Doppelketten über gemeinsame I-Atome verknüpft).

Die Bleidihalogenide **PbF_2**, **$PbCl_2$** und **$PbBr_2$** weisen die „*$PbCl_2$-Raumstruktur*" (S. 1970) auf, in welcher Pb verzerrt-dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von 9 Halogenatomen koordiniert vorliegt, wobei die PbX_9-Polyeder über gemeinsame Flächen miteinander kondensiert vorliegen (PbF_2 nimmt oberhalb 316° die *CaF_2-Raumstruktur* an mit der Koordinationszahl 8 der Pb-Atome). **PbI_2** kristallisiert in der „*CdI_2-Schichtstruktur*" (Koordinationszahl 6 der Pb-Atome). Bezüglich der *PbClF-Struktur* vgl. S. 1943.

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten (Farbe, Smp., Sdp., ΔH_f, Dichte) der Dihalogenide vgl. Tab. 99. Thermisches Verhalten. Die Beständigkeit der Oxidationsstufe $+2$ nimmt in der IV. Hauptgruppe von C bis Pb hin stark zu, die der Oxidationsstufe $+4$ umgekehrt ab, sodass die Disproportionierung $2EX_2 \leftrightarrows E + EX_4$ der *Bleidihalogenide* (E = Pb) bereits ein endothermer Prozess ist. Das Gleichgewicht der exothermen Disproportionierung der *Germanium-* und *Zinndihalogenide* (E = Ge, Sn) liegt bei wachsenden Temperaturen zunehmend auf der Seite der Dihalogenide. Letztere sind demgemäß in der Gasphase – gegebenenfalls teilweise in di- oder trimerer Form – bei hohen Temperaturen *thermodynamisch stabil*. Z. B. verdampft $[GeF_2]_x$ im Vakuum unter Bildung von GeF_2 ($d_{GeF} = 1.723$ Å; $\measuredangle$ FGeF = 97°) und $(GeF_2)_2$; auch weist die Dampfdichte von $SnCl_2$ in der Nähe des Siedepunktes (623 °C) auf teilweise Assoziation der $SnCl_2$-Monomeren hin (oberhalb 1100 °C liegen nur $SnCl_2$-Moleküle vor); schließlich siedet $[PbF_2]_x$ bei 1290 °C unter Bildung von monomerem PbF_2. Bei Raumtemperatur sind die Germanium- bzw. Zinndihalogenide *kinetisch stabil*. Bei erhöhter Temperatur disproportionieren $[GeF_2]_x/[GeCl_2]_x/[GeBr_2]_x$ in kondensierter Phase um 150 °C, $[GeI_2]_x$ ab 540 °C in Germanium (gegebenenfalls Subhalogenide) und Germaniumtetrahalogenide.

Redox-Verhalten. Die hervorstechendste Eigenschaft des Zinn(II)-chlorids ist sein *Reduktionsvermögen*, d. h. die Neigung des *zweiwertigen* Zinns in die *vierwertige* Stufe überzugehen:

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ominus \qquad (\varepsilon_0 = +0.154\,V).$$

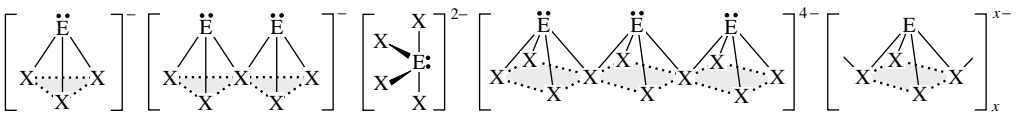
Zweiwertiges Blei ist zu einer analogen Reduktionswirkung nicht befähigt, da umgekehrt die vierwertige Stufe ein starkes Oxidationsmittel ist ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = 1.698$ V), wogegen zweiwertiges Germanium noch leichter als zweiwertiges Zinn in die vierwertige Stufe übergeht ($Ge^{2+} \rightarrow Ge^{4+} + 2\ominus$; $\varepsilon_0 = -0.370$ V). Als Folge der Reduktionstendenz fällen wässrige Lösungen von $SnCl_2$ die Metalle Gold, Silber und Quecksilber aus den Lösungen ihre Salze. In gleicher Weise reduzieren saure wässerige $SnCl_2$-Lösungen Fe(III) zu Fe(II), AsO_4^{3-} zu AsO_3^{3-}, CrO_4^{2-} zu Cr^{3+}, MnO_4^- zu Mn^{2+}, SO_2 zu H_2S, I_2 zu I^-. Durch *Luftsauerstoff* wird $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung zu Zinn(IV) oxidiert: $SnCl_2 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SnCl_4 + H_2O$. Als Folge der starken Reduktionskraft von Ge(II) werden saure Lösungen von GeX_2 sogar in Abwesenheit von Sauerstoff oxidiert: $Ge(II) + 2H^+ \rightarrow Ge(IV) + H_2$. Die *Halogenierung* der Germanium- und Zinndihalogenide führt zu Tetrahalogeniden (z. B. $GeF_2 + I_2 \rightarrow GeF_2I_2$; $2GeF_2 + SeF_4 \rightarrow 2GeF_4 + Se$; $GeCl_2 + Br_2 \rightarrow GeBr_2Cl_2$). *Butadien* bzw. *Acetylen* addieren sich an GeI_2 unter Bildung von $I_2Ge(—CH_2—CH{=}CH—CH_2—)$ bzw. $I_2Ge(—CH{=}CH—)_2GeI_2$; in RCl-Bindungen vermag sich $GeCl_2$ unter Bildung von $RGeCl_3$ einzuschieben.

Säure-Base-Verhalten. In *Wasser* hydrolysieren die *Germaniumdihalogenide* – wohl auf dem Wege über Addukte $GeX_2(OH_2)$ – gemäß: $GeX_2 + 2H_2O \rightarrow Ge(OH)_2 + 2HX$, wobei sich HX an GeX_2 anlagern kann: $GeX_2 + HX \leftrightarrows HGeX_3$ (in Substanz zugänglich aus wasserfreiem HX und GeX_2; vgl. Darstellung sowie oben). In Anwesenheit von Halogenid entstehen in wässrigen GeX_2-Lösungen Trihalogenokomplexe GeX_3^- (der stabile Dioxankomplex $GeCl_2 \cdot$ Dioxan dient als Quelle für $GeCl_2$). Entsprechendes wie für Germaniumdihalogenide (H_2O-Adduktbildung, Hydrolyse, Addition von X^-) gilt für *Zinndihalogenide* (alle Halogenokomplexe $[SnXX'X'']^-$ mit X/X′/X″ = Cl, Br, I wurden nachgewiesen). Allerdings erfolgt die Hydrolyse einer konzentrierten wässrigen $SnCl_2$-Lösung erst beim Verdünnen, wobei sich die zunächst klare Lösung infolge Ausscheidung von *basischem Salz* trübt: $SnCl_2 + H_2O \leftrightarrows Sn(OH)Cl + HCl$ (exakte Formel des in *farblosen* Plättchen ausfallende Salzes: $Sn_{21}Cl_{16}O_6(OH)_{14} = 8SnCl_2 \cdot 7Sn(OH)_2 \cdot 6SnO$). Auch sinkt die Wasserlöslichkeit der Sn(II)-Halogenide von $SnCl_2$ (84 g pro 100 g H_2O bei 0 °C) zu SnI_2 (0.96 g pro 100 g H_2O bei 0 °C) drastisch (SnF_2 ist schwerlöslich in Wasser). Unter den *Bleidihalogeniden* ist das Difluorid nahezu unlöslich in kaltem Wasser, während bei den übrigen Halogeniden die Löslichkeit in Richtung von – etwas löslichem – Chlorid zu Iodid hin abnimmt.

Mit der Bildung von Donoraddukten $:EX_2 \cdot D$ (E = Ge, Sn) wächst die Basizität des freien Elektronenpaares, sodass diese als Lewis-basische Liganden in **Komplexen** zu wirken vermögern. So addieren etwa die Addukte $:SnX_2(NMe_3)$ mit X = Cl, Br, I Bortrifluorid unter Bildung von $(F_3B)SnX_2(NMe_3)$. Auch vermag $:SnCl_3^-$ sogar Phosphanliganden von Übergangsmetallzentren zu verdrängen.

Verwendung. $\mathbf{SnF_2}$ wird manchen *Zahnpasten* und anderen Zahnpflegemitteln zur *Fluoridierung* und *Karies-Prophylaxe* der Zähne zugesetzt. $\mathbf{SnCl_2}$ dient als *Reduktionsmittel*, und zwar in der *analytischen Chemie* (Iodometrie, Bestimmung von Fe(III), Nachweis von As nach Bettendorf, Reagenz auf Bi, Au, Pt, Re), in der *anorganischen Chemie* (elektrolytische Beschichtung mit Zinn, stabilisierendes Agens für die Silberspiegelherstellung) sowie in der *organischen Chemie* (Beize für Wolle, Reservierungsmittel für Wolle, Seide usw. gegen Säurefarbstoffe, Aktivierung von Alizarin-Färbungen, Beschweren von Seide, Herstellung von Lackfasern, Reduktion von Nitro-, Azo- und Diazonium-Verbindungen, in Tintenentfernungsmitteln). $\mathbf{PbF_2}$ wird als Aufdampfsubstanz in der Optik, zur Herstellung von Spezialgläsern, $\mathbf{PbCl_2}$ als Flussmittel und Lot sowie zur Herstellung von Bleichromat genutzt.

Halogenokomplexe. Die Dihalogenide EX_2 (E = Ge, Sn, Pb; X = F, Cl, Br, I) bilden mit Halogeniden M^+X^- (M^+ z. B. Alkalimetall-Kationen, Ammonium-Ionen, donorstabiliserte Übergangsmetall-Kationen) viele kristallisierbare Halogenogermanite, -stannite, -plumbite $E_mX_n^{p-}$. Isolierte trigonal-pyramidale Anionen $\mathbf{EX_3^-}$ (f) enthalten Salze MEX_3 mit großen Kationen M^+, z. B.: $[C_{11}H_{17}N_2O_2][GeCl_3] \cdot H_2O$, $CsSnCl_3$, $K_2SnCl_4 \cdot H_2O = K_2[SnCl_3][Cl] \cdot H_2O$, $[Co(en)_3]SnCl_5 = [Co(en)_3][SnCl_3][Cl]_2$. Im „Zinnsalz" $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ finden sich Doppelschichten miteinander verbrückter $:SnCl_2(OH_2)$-Pyramiden, die sich mit Schichten aus H_2O-Molekülen abwechseln. Auch das Sn_2F_5-Ion im Salz $Na_2Sn_2F_5$ (gewinnbar aus wässrigen $NaSnF_3$-Lösungen) weist trigonal-pyramidale SnF_3-Einheiten auf, die über ein gemeinsames F^--Ion verbrückt sind (g). Man kennt auch Salze mit dem analog strukturierten $Sn_2Cl_5^-$-Ion. Isolierte wippenförmige Anionen $\mathbf{EX_4^{2-}}$ (h) liegen dem Salz $[Co(NH_3)_6]SnCl_5 = [Co(NH_3)_6][SnCl_4]Cl$ zugrunde. Die Salze $Na_4Sn_3I_{10}$, $[KSnF_3]_x$ sowie $[NH_4SnBr_3 \cdot H_2O]_x$ enthalten SnX_4-Einheiten mit gemeinsamen X^--Ionen, die allerdings gemäß (i) und (k) nicht wippenförmig, sondern quadratisch-pyramidal (E an der Pyramidenspitze) konformiert sind.



(f) $\mathbf{[EX_3]^-}$ (g) $\mathbf{[E_2X_5]^-}$ (h) $\mathbf{[EX_4]^{2-}}$ (i) $\mathbf{[E_3X_{10}]^{4-}}$ (k) $\mathbf{[EX_4^-]_x}$

$NH_4SnBr_3 \cdot H_2O$ enthält über Br^--Ionen zu Ketten verknüpfte quadratisch-pyramidale $\mathbf{EX_5}$-Einheiten (Sn in der Pyramide etwas oberhalb der Br_4-Basis). Oktaedrische Anionen $\mathbf{EX_6^{4-}}$ liegen den Salzen Cs_4SnBr_6 sowie Cs_4PbX_6 (X = Cl, Br) zugrunde. Auch enthalten viele Salze der Zusammensetzung MEX_3 mit Perowskit-Struktur (S. 1527) eckenverbrückte EX_6-Oktaeder, die als Folge der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaares von E meist verzerrt sind. Beispiele sind etwa: $MGeX_3$ (M = Rb, Cs; X = Cl, Br, I), $CsSnX_3$ (X = Cl, Br), $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I). $CsSnI_3$ und $RbRbI_3$ enthalten Doppelketten kantenverknüpfter EI_6-Oktaeder. Einfach- oder zweifach-überkappte trigonal-prismatische $\mathbf{EX_7}$- bzw. $\mathbf{EX_8}$-Einheiten liegen den Hydraten $2SnBr_2 \cdot H_2O$, $3SnBr_2 \cdot H_2O$, $6SnBr_2 \cdot 3H_2O$, $3RbBr_2 \cdot 2H_2O$ zugrunde (Kappen teils Br^--Ionen, teils H_2O-Moleküle).

3.3.3 Tetrahalogenide EX_4

Germaniumtetrahalogenide (vgl. Tab. 99) lassen sich wie Zinn- und Bleitetrahalogenide durch *Halogenierung* der zugrunde liegenden Tetrele mit Halogenen sowie durch *Halogenidierung* der Tetreldioxide mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren *darstellen*:

$$\underset{\text{(a)}}{E + 2X_2 \longrightarrow EX_4}; \qquad \underset{\text{(b)}}{EO_2 + 4HX \longrightarrow EX_4 + 2H_2O}. \tag{2}$$

$\mathbf{GeF_4}$, das analog SiF_4 auch durch Erhitzen von $BaGeF_6$ auf 700 °C als *farbloses*, an der Luft rauchendes Gas entsteht, reagiert mit Wasser zu GeO_2 und „*Hexafluorogermaniumsäure*" H_2GeF_6. Aus einer mit KF versetzten wässrigen GeF_4-Lösung kristallisiert das *farblose* „*Hexafluorogermanat*" $K_2[GeF_6]$ aus (GeF-Abstand in oktaedrischem GeF_6^{2-} 1.77 Å, in GeF_4 1.67 Å). Auch sonst ist GeF_4 wie SiF_4 eine starke Lewis-Säure. *Farbloses*, flüssiges $\mathbf{GeCl_4}$ wird durch Wasser oder Säuren auf dem Wege über Verbindungen $GeCl_{4-n}(OH)_n$ (bzw. deren Kondensate) langsam unter Bildung von wasserhaltigem GeO_2 hydrolysiert und raucht daher an feuchter Luft. Mit Chloriden bildet $GeCl_4$ *Chlorokomplexe* des Typus $GeCl_6^{2-}$. Beim

homologen $SiCl_4$ kennt man solche Komplexe nicht. $GeCl_4$ ist Ausgangsverbindung für viele organische Germaniumverbindungen (vgl. S. 1029). *Farbloses* **$GeBr_4$** und *orangefarbenes* **GeI_4** (beides Feststoffe) werden durch Wasser leichter zersetzt als $GeCl_4$. Das Tetraiodid beginnt oberhalb des Schmelzpunktes (146 °C) in GeI_2 und I_2 zu zerfallen.

Zinntetrahalogenide (vgl. Tab. 99) werden durch direkte Vereinigung des Zinns mit dem entsprechenden Halogen *gewonnen* (2a). Chlor und Brom reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur (zur *technischen* Darstellung von $SnCl_4$ verwendet man *Weißblech*abfälle), Iod bei gelindem Erwärmen. Mit Fluor setzt sich Zinn bei Raumtemperatur nicht merklich um; dagegen erfolgt bei 100 °C Reaktion unter Feuererscheinung. Einfacher gewinnt man SnF_4 durch Eintragen von $SnCl_4$ in wasserfreie Flusssäure: $SnCl_4 + 4HF \leftrightarrows SnF_4 + 4HCl$.

Das Tetrachlorid **$SnCl_4$** bildet eine *farblose*, an Luft stark rauchende, nach dem Entdecker A. Libavius (1550–1616) früher auch „Spiritus fumanus libavii“ (rauchender Geist des Libavius) genannte Flüssigkeit. Beim Zusammenbringen mit wenig Wasser oder beim Stehenlassen an feuchter Luft geht $SnCl_4$ in eine halbfeste, kristallisierte Masse der Zusammensetzung $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ („*Zinnbutter*“; Smp. ca. 60 °C) über. Die wässerige $SnCl_4$-Lösung ist weitgehend hydrolytisch gespalten: $SnCl_4 + 2H_2O \leftrightarrows SnO_2 + 4HCl$. Das dabei entstehende SnO_2 bleibt *kolloidal* in Lösung. Leitet man in konzentrierte wässerige $SnCl_4$-Lösung Chlorwasserstoff ein, so bildet sich gemäß $SnCl_4 + 2HCl \leftrightarrows H_2[SnCl_6]$ „*Hexachlorozinnsäure*“ $H_2[SnCl_6]$, die aus Lösung in Form blätteriger Kristalle der Zusammensetzung $H_2SnCl_6 \cdot H_2O$ (Smp. 19.2 °C) auskristallisiert. Unter den Salzen der Säure („*Hexachlorostannate*“) ist vor allem das *Ammoniumsalz* $(NH_4)_2[SnCl_6]$ („*Pinksalz*“) erwähnenswert. Auch Chlorokomplexe des Typus $SnCl_5^-$ (isoelektronisch mit $SbCl_5$) sind bekannt. In analoger Weise wie HCl vermögen sich viele andere *Donoren* wie z. B. Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Phosphorpentachlorid, Phosphorylchlorid und Schwefeltetrachlorid an $SnCl_4$ *anzulagern*. Wegen seines Lewis-Säure-Charakters *verwendet* man $SnCl_4$ als *Friedel-Crafts-Katalysator* für homogene Alkylierungs- und Cyclisierungsreaktionen. Darüber hinaus ist $SnCl_4$ Ausgangsprodukt vieler organischer Zinnverbindungen (vgl. S. 1029). Das Pinksalz dient in der Färberei als Beizmittel.

Das Tetrafluorid **SnF_4** stellt einen *farblosen* Festkörper dar (zur Struktur vgl. S. 1014), der in wässeriger Lösung mit HF oder MF zu „*Hexafluorozinnsäure*“ $H_2[SnF_6]$ bzw. „*Hexafluorostannaten*“ $M_2[SnF_6]$ abreagiert. Ähnlich wie SnF_4 und $SnCl_4$ bilden *farbloses*, festes **$SnBr_4$** und **SnI_4** mit Halogeniden der Alkalimetalle „*Hexahalogenostannate*“ $M_2[SnX_6]$ und mit Donoren D Komplexe des Typus $SnX_4(D)$ sowie $SnX_4(D)_2$ (*cis*- und *trans*-Konfiguration).

Bleitetrahalogenide (vgl. Tab. 99). **$PbCl_4$** ist ein unbeständiges, an feuchter Luft rauchendes Öl, das oberhalb 50 °C in $PbCl_2$ und Cl_2 zerfällt. Umgekehrt kann $PbCl_2$ – allerdings nur als Chlorokomplex – Chlor unter Bildung von Pb(IV)-chlorid aufnehmen, indem man in eine Suspension von $PbCl_2$ in Salzsäure unter Eiskühlung Cl_2 einleitet und das in der Lösung dabei als Chlorokomplex gebildete $PbCl_4$ durch Zusatz von NH_4Cl als *zitronengelbes* „*Ammonium-hexachloroplumbat(IV)*“ $(NH_4)_2[PbCl_6]$ abscheidet. Es zersetzt sich beim Eintragen in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung des gewünschten Bleitetrachlorids: $(NH_4)_2[PbCl_6] + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2PbCl_6$ ($\rightarrow 2HCl + PbCl_4$). Das in konz. H_2SO_4 unlösliche $PbCl_4$ scheidet sich hierbei als Öl ab, das stark oxidierende Eigenschaften besitzt ($Pb^{4+} + 2\ominus \rightarrow Pb^{2+}$; $\varepsilon_0 = +1.70\,V$). Mit Cl_2O setzt sich $PbCl_4$ gemäß $PbCl_4 + Cl_2O \rightarrow PbOCl_2 + 2Cl_2$ unter Bildung eines – formal dem homologen Phosgen $COCl_2$ entsprechenden – *violetten* „*Bleidichloridoxids*“ $PbOCl_2$ um, das sich ab 90 °C zu $PbCl_2$ und $\frac{1}{2}O_2$ zersetzt.

Gelbes **PbF_4** (Struktur analog SnF_4), das aus PbF_2 und F_2 oberhalb von 250 °C in Form tetragonaler Nadeln darstellbar ist (2a), bildet Fluorokomplexe PbF_5^- und PbF_6^{2-}. Die Existenz von **$PbBr_4$** ist unsicher. **PbI_4** lässt sich nicht synthetisieren (vgl. hierzu TlI_3).

3.4 Chalkogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis[84, 88]

3.4.1 Überblick

Systematik. Von Germanium, Zinn und Blei (E) existieren gemäß Tab. 100 auf S. 1018 **Mono**- sowie **Dichalkogenide EY** sowie **EY_2** (Y = O, S, Se, Te), darüber hinaus **Oxide Sn_3O_4** und **Pb_3O_4**, die im Sinne der Formulierung $E^{II}_2E^{IV}O_4$ Tetrele unterschiedlicher Oxidationsstufen enthalten. Entsprechendes gilt für die Oxide **$Pb_{12}O_{19/18/17}$**.

[88] **Literatur.** W.S. Sheldrick, M. Wachhold: „*Solvothermal Synthesis of Solid State Chalcogenidometalates*“, Angew. Chem. **109** (1997) 214–234; Int. Ed. **36** (1997) 206.

Strukturen. Alle Germanium-, Zinn- und Bleichalkogenide sind *hochmolekular* und bilden *Raum-* sowie *Schichtstrukturen* (vgl. Tab. 100 und Einzelverbindungen). Bezüglich *niedermolekularer,* in der Tieftemperaturmatrix isolierter Chalkogenide vgl. Anm.[89].

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Die Mono- und Dioxide des Germaniums, Zinns rund Bleis stellen Anhydride der in Substanz nicht isolierbaren **Hydroxide E(OH)$_n$** = H_nEO_n (n = 2, 4) dar. Die **Acidität** der amphoteren Verbindungen sinkt in Richtung $Ge(OH)_n$, $Sn(OH)_n$, $Pb(OH)_n$ sowie $E(OH)_4$, $E(OH)_2$. Für die **Basizität** gilt das Umgekehrte. Von den Di- bzw. Tetrahydroxiden leiten sich isolierbare **Tetrel-Salze** sowie **Tetrelate** und von diesen *Schwefel-*, *Selen-* und *Tellurderivate* ab. – Redox-Verhalten. Wie aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** hervorgeht, welche Redoxpotentiale einiger wichtiger Oxidationsstufen der Tetrele bei pH = 0 und 14 wiedergegeben, ist die *Oxidationskraft* der Spezies im Sauren größer als im Alkalischen (stärkstes Oxidationsmittel PbO_2), die *Reduktionskraft* im Alkalischen größer als im Sauren (stärkstes Reduktionsmittel HCO_2^-, gefolgt von $Sn(OH)_3^-$). Entsprechend ihrem starken Reduktionsvermögen *disproportionieren* zweiwertige Verbindungen des *Zinns* (Stannate(II)) im alkalischen Medium in Stannate(IV) und fein verteiltes Zinn, während sich Zinn(II)-Salze in saurem Milieu durch *Komproportionierung* aus Zinn und Zinn(IV) bilden. Im Falle von *Blei*, das im vierwertigen Zustand ein viel stärkeres Oxidationsmittel als vierwertiges Zinn ist, erfolgt auch im alkalischen Milieu keine Disproportionierung. Zweiwertiges *Germanium* disproportioniert andererseits auch in saurem Milieu, doch ist die Disproportionierungsgeschwindigkeit klein.

pH = 0

$CO_2 \xrightarrow{-0.106} CO \xrightarrow{+0.517} C \xrightarrow{+0.132} CH_4$

$SiO_2 \xrightarrow{\quad -0.909 \quad} Si \xrightarrow{+0.102} SiH_4$

$GeO_2 \xrightarrow{-0.370} Ge^{2+} \xrightarrow{+0.225} Ge \xrightarrow{<-0.3} GeH_4$

$SnO_2 \xrightarrow{+0.154} Sn^{2+} \xrightarrow{-0.137} Sn \xrightarrow{-1.071} SnH_4$

$PbO_2 \xrightarrow{+1.698} Pb^{2+} \xrightarrow{-0.125} Pb \xrightarrow{?} PbH_4$

pH = 14

$CO_3^{2-} \xrightarrow{-1.01} HCO_2^- \xrightarrow{-1.07} H_2CO \xrightarrow{-0.4} CH_4$

$SiO_3^{2-} \xrightarrow{\quad -1.69 \quad} Si \xrightarrow{-0.73} SiH_4$

$GeO_2 \xrightarrow{?} Ge(OH)_3^- \xrightarrow{?} Ge \xrightarrow{<1.1} GeH_4$

$Sn(OH)_6^{2-} \xrightarrow{-0.93} Sn(OH)_3^- \xrightarrow{-0.91} Sn \xrightarrow{?} SnH_4$

$Pb(OH)_6^{2-} \xrightarrow{+0.28} Pb(OH)_3^- \xrightarrow{-0.54} Pb \xrightarrow{?} PbH_4$

Nachfolgend werden die **Oxide** und **Sulfide**, zugehörige *Säuren* und *Basen* sowie davon abgeleitete *Tetrel(II,IV)-Salze* und *Tetrelate(II,IV)* von Ge, Sn, Pb besprochen, denen wegen ihres *natürlichen Vorkommens* und ihrer *praktischen Bedeutung* (vgl. z. B. *Bleiakkumulator*, Unterkapitel 3.4.5) zum Teil besonderes Interesse zukommt. Bezüglich der **Selenide** und **Telluride**, unter denen SnSe, $SnSe_2$, PbSe und insbesondere PbTe als *Halbleiter* genutzt werden (PbTe findet zudem in *photoelektrischen* Zellen und *Wärmefühlern* Verwendung) vgl. Tab. 100, bezüglich *sonstiger binärer Ge-, Sn-, Pb-Verbindungen* Anm.[90].

---

[89] Zur *Erzeugung* und *Isolierung* von **Germaniummonoxid** GeO (r_{GeO} = 1.62 Å; Bindungsenergie BE_{GeO} = 654 kJ/mol) bzw. **Germaniummonosulfid** GeS (r_{GeS} = 2.01 Å; BE_{GeS} = 547 kJ/mol) leitet man O_2- oder H_2S-Spuren im Vakuum über 1500 K heißes Germanium und kondensiert das gebildete, sehr verdünnte GeO- bzw. GeS-Gas mit viel Argon auf mit flüssigem Helium gekühlte Flächen. In Anwesenheit von O-Atomen bildet sich aus GeO **Germaniumdioxid** O=Ge=O (linearer Bau, $D_{\infty h}$-Symmetrie; r_{GeO} = 1.62 Å; BE_{GeO} = 495 kJ/mol). Kondensiert man GeO zusammen mit F_2 oder GeS zusammen mit COS, XeF_2 oder Cl_2 und bestrahlt anschließend die Tieftemperaturmatrix, so bildet sich **Germaniumdifluoridoxid** O=GeF_2 (planar; C_{2v}-Symmetrie; $r_{GeS/GeF}$ = 1.62/1.70 Å; ∢ FGeF = 100 °C), **Germaniumdisulfid** S=Ge=S (linear; $D_{\infty h}$-Symmetrie; r_{GeS} = 2.01 Å; BE_{GeS} = 435 kJ/mol), **Germaniumdifluoridsulfid** S=GeF_2 (planar; C_{2v}-Symmetrie; $r_{GeS/GeF}$ = 2.02/1.71 Å; ∢ FGeF = 98 °C) oder **Germaniumdichloridsulfid** S=$GeCl_2$ (planar; C_{2v}-Symmetrie; $r_{GeS/GeCl}$ = 2.03/2.16 Å; ∢ ClGeCl = 105 °C).

[90] Beispiele für **Pentelide** von Ge, Sn, Pb sind etwa **Ge_3N_4** (*farblos*, Bau analog Si_3N_4, aus Ge + NH_3 bei 700 °C oder $Ge(NH)_2$ bei 400 °C), **Ge_3N_2** (*dunkelbraun*, gewinnbar durch Erhitzen des aus GeI_2 + NH_3 zugänglichen Imids GeNH auf 250–300 °C), **GeP** (NaCl-Struktur Halbleiter, Supraleiter < 4.2 K), **GeAs**, **Sn_3N_4** (*schwarz*), **Sn_4P_3** (Raumstruktur), **SnP** (NaCl-Struktur), **SnP_3** (Schichtstruktur, Halbleiter wie SnP, Sn_4P_3, Thermolyse zu Sn_4P_3), **SnAs**, **Sn_3As_2**, **PbN_6** = $Pb(N_3)_2$ (*farblos*, explosiv). Tetrelazide $E(N_3)_4$ = EN_{12} sind bisher nur für E = Si bekannt; es existieren aber Azidokomplexe $E(N_3)_6^{2-}$ (E = Ge, Sn, Pb).

Tab. 100 Germanium, Zinn und Bleichalkogenide (Smp./Sdp./Sbpl. in [°C], ΔH_f in [kJ/mol]; Raumstrukturen: SiO_2 (Quarz), TiO_2 (Rutil), NaCl; Schichtstrukturen: P_x (schwarzer Phosphor), As_x (graues Arsen), PbO (vgl. S. 1023), CdI_2).

[a]	**Oxide**	**Sulfide**	**Selenide**	**Telluride**
+2	**GeO** *Gelb*, Zers. 700 °C[b] Struktur?	**GeS** *Grauglänzend*, Smp. 530° P_x-Struktur	**GeSe** *Schwarzbraun*, Smp. 667° P_x-Struktur	**GeTe** *Dunkel*, Smp. 725° As_x-Struktur
	SnO *Blauschwarz*[e], Zers. 250° ΔH_f − 286.0 kJ; PbO-Strukt.	**SnS** *Blaugrau*, Smp. 882° Sdp. 1230°; NaCl-Struktur	**SnSe** *Graublau*, Smp. 667° P_x-Struktur	**SnTe** *Dunkel* NaCl-Struktur
	PbO *Rot*[d], Smp./Sdp. 897/1470° ΔH_f − 219.5 kJ; PbO-Strukt.	**PbS** *Schwarz*, Smp. 1114° Sdp. 1281°; NaCl-Struktur	**PbSe** *Grau*, Smp. 1065° NaCl-Struktur	**PbTe** *Silbergrau*, Smp. 917° NaCl-Struktur
+2.6	Sn_3O_4[f] Pb_3O_4[f]	–	–	–
+4	**GeO_2** *Farblos*[g], Smp. 1086° ΔH_f − 551.4 kJ; TiO_2-Strukt.	**GeS_2** *Farblos*[h], Smp. 800° Raumstruktur	**$GeSe_2$** *Orangef.*, Smp. 707° Raumstruktur?	**$GeTe_2$** –
	SnO_2 *Farblos*, Smp./Sblp. 1630/1800° ΔH_f − 581.1 kJ; TiO_2- Strukt.	**SnS_2** *Goldglänzend*, Zers. 600° ΔH_f − 198 kJ; CdI_2- Strukt.	**$SnSe_2$** *Dunkel*, Smp. 625° CdI_2-Struktur	**$SnTe_2$** Existenz fraglich
	PbO_2 *Schwarzbraun*[i], Zers. 290° ΔH_f − 277.6 kJ; TiO_2-Strukt.	**PbS_2** *Tiefrot*[e, k] CdI_2-Struktur	**$PbSe_2$** Instabil (→ PbSe + Se)	**$PbTe_2$** Instabil (→ PbTe + Se)

a) Oxidationsstufe. – **b)** Sublimiert bei 700 °C im Vakuum. – **c)** Stabile α-Form; metastabile *β*-Form: *Rot*. – **d)** Stabile Form: Dichte 9.355 g/cm³; metastabile Form: *Gelb*, ΔH_f − 217.5 kJ/mol, Dichte 9.642 g/cm³; verzerrte PbO-Struktur (vgl. S. 1024). – **e)** Pulverform; in kristallisierter Form *silberglänzend* (PbS) bzw. *schwarzglänzend* (PbS_2). – **f)** $E_3O_4 = E^{II}E^{IV}O_4\ xPb_3O_4$; *Rot*, Smp. 830 °C, ΔH_f − 718.9 kJ, Raumstruktur (S. 1026). Man kennt außer $Pb_3O_4 = Pb_{12}O_{16}$ auch die *dunkelbraunen* bis *schwarzen* Oxide $Pb_{12}O_{17}$, $Pb_{12}O_{18}$ (Dichte 10.04 g/cm³) und $Pb_{12}O_{19}$. Offenbar existieren analoge $Sn^{II}Sn^{IV}$-Oxide unter denen Sn_3O_4 am besten charakterisiert ist. – **g)** Stabile Rutilform; metastabile Quarzform: *Farblos*, Smp. 1115 °C. – **h)** Stabile α-Form; metastabile *β*-, *γ*- und *δ*-Form (vgl. bezüglich der Strukturern S. 1019. – **i)** Stabile α-Form: Dichte 9.634 g/cm³; metastabile *β*-Form (gewinnbar bei 300 °C und 40000 bar: *Schwarz*, Dichte 9.773 g/cm³). – **k)** Nur unter Druck haltbar; zerfällt bei Normalbedingungen in PbS und S. Noch instabiler sind offenbar $PbSe_2$ und $PbTe_2$ (vgl. hierzu PbX_4 mit X = Cl, Br, I).

3.4.2 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Germaniums

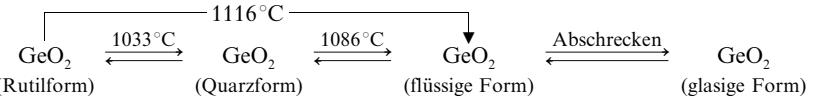
Germaniummonoxid GeO (Tab. 100), das zum Unterschied vom instabilen homologen SiO recht beständig ist, entsteht durch Komproportionierung von Ge und GeO_2 bei 1000 °C als *gelbes*, oberhalb 700 °C in Umkehrung der Bildung disproportionierendes Sublimat, falls man das bei hohen Temperaturen gebildete monomere, gasförmige GeO[89] rasch abkühlt:

$$Ge + GeO_2 \leftrightarrows 2\,GeO\,.$$

Das sich von GeO ableitende „*Germaniumdihydroxid*“ $Ge(OH)_2$, das nur in Lösung zu existieren scheint und bei 650 °C zu GeO entwässert wird, reagiert deutlich *sauer* (**„Germanige Säure“ H_2GeO_2**). Die aus $GeCl_2$ und LiOR gewinnbaren Ester **$Ge(OR)_2$** sind bei sperrigem R in monomerer Form isolierbar (z. B. R = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$: *gelbe* Verbindung, Winkel OGeO = 92°). In analoger Weise sind aus $GeCl_2 \cdot$ Dioxan und $LiNR_2$ monomere Imidoderivate **$Ge(NR_2)_2$** („Bisaminogermylene“) der „Germanigen Säure“ herstellbar (R z. B. *t*Bu, $SiMe_3$: *gelbe* bis *orangefarbene* Verbindungen; $(NR_2)_2$ = —*t*BuNCH$_2$—CH$_2$N*t*Bu— oder —*t*BuNCH=CHN*t*Bu (vgl. S. 997); *farblose* Feststoffe, die mit $Ni(CO)_4$ unter Verdrängung von CO zu $Ni\{Ge(NR_2)_2\}_3$ abreagieren). GeO und $Ge(OH)_2$ verhalten sich *amphoter* und lösen sich in starken Säuren bzw. Basen unter Bildung von **Germanium(II)-Salzen** (z. B. $Ge(OH)_2 + 2HClO_4 \rightarrow Ge(ClO_4)_2 + 2H_2O$; $GeO + 3HCl \rightarrow GeCl_2 + HCl + H_2O$) bzw. **Germaniten** (schematisch: $Ge(OH)_2 + OH^- \rightarrow Ge(OH)_3^-$).

Germaniumdioxid GeO_2 (vgl. Tab. 100) entsteht *aus den Elementen*, beim *Rösten von Germaniumdisulfid* (das seinerseits beim Erhitzen von feingepulvertem Germanit $Cu_6FeGe_2S_8$ in sauerstofffreiem Gasstrom als Sublimat erhalten wird) oder durch Behandlung von Ge bzw. GeS_2 mit konzentrierter *Salpetersäure*

als feuerbeständiges, *weißes*, bei starkem Erhitzen allmählich erweichendes Pulver. Es kristallisiert sowohl in einer mit Siliciumdioxid SiO_2 (tetraedisch koordiniertes Ge; *Quarz-Struktur*) als auch einer mit Zinndioxid SnO_2 (oktaedrisch koordiniertes Ge; *Rutil-Struktur*) isomorphen Modifikation, darüber hinaus einer durch Abschrecken einer GeO_2-Schmelze erhältlichen glasigen Form:



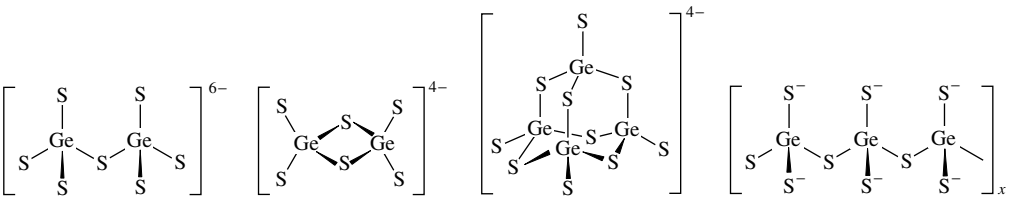
Die Quarzform ist zum Unterschied von der Rutilform etwas in Wasser löslich (ca. 0.4 g in 100 g H_2O bei 20 °C). Die Lösung, die möglicherweise „*Germaniumtetrahydroxid*" $Ge(OH)_4$ enthält, reagiert *deutlich sauer* (**„Germaniumsäure" H_4GeO_4**; $pK_1 = 9.03$, $pK_2 = 12.33$). GeO_2 verhält sich *amphoter*, wobei der saure den basischen Charakter überwiegt (GeO_2 löst sich nur in sehr *starken* Säuren, dagegen *leicht* in Basen).

Die beim Auflösen von GeO_2 in wässrigen Basen entstehenden **Germanate**, die auch beim Zusammenschmelzen von GeO_2 mit Oxiden erhalten werden können, entsprechen in ihrer Zusammensetzung und Struktur weitgehend den Silicaten (S. 962). So kennt man z. B. *Orthogermanate* mit isolierten GeO_4^{4-}-Einheiten (z. B. Na_4GeO_4, Ca_2SiO_4, Be_2GeO_4, Zn_2GeO_4; lösliches Na_4GeO_4 bildet in wässriger Lösung Salze mit den Anionen $GeO(OH)_3^-$, $GeO_2(OH)_2^{2-}$, $\{[Ge(OH)_4]_8(OH)_3\}^{3-}$), *Digermanate* mit $Ge_2O_7^{6-}$-Inseln (z. B. $Sc_2Ge_2O_7$), *Cyclogermanate* mit $Ge_3O_9^{6-}$-Ringen (z. B. $BaTiGe_3O_9$), *Metagermanate* mit $[GeO_3^{2-}]_x$-Ketten und *Metadigermanate* mit $Ge_2O_5^{2-}$-Bändern. Auch *Hexahydroxogermanate* wie $Fe[Ge(OH)_6]$ sind bekannt. Die diesen Salzen entsprechenden *Germaniumsäuren* existieren nicht als definierte *reine Verbindungen*, da sie wie die Siliciumsäuren in wässriger Lösung nur als Gemische unterschiedlichen Kondensationsgrades vorliegen (vgl. S. 960).

Unter den formal als **Germanium(IV)-Salzen** zu klassifizierenden Verbindungen seien die aus GeO_2 und HX hervorgehende *Germanium(IV)-halogenide* GeX_4 (vgl. S. 1015) sowie das aus $GeCl_4$ und SO_3 bei 160 °C zugängliche instabile *Germanium(IV)-sulfat* $Ge(SO_4)_2$ erwähnt. *Germanium(IV)-acetat* $Ge(OAc)_4$ (*farblose* Nadeln, Smp. 150 °C) entsteht durch Einwirkung von TlOAc auf $GeCl_4$.

Germaniummonosulfid GeS (Tab. 100) lässt sich durch *Reduktion* von GeS_2 mit Wasserstoff ($GeS_2 + H_2 \rightarrow GeS + H_2S$), mit Germanium ($GeS_2 + Ge \rightarrow 2\,GeS$) oder mit Phosphinsäure bzw. durch *Einleiten von Schwefelwasserstoff* in eine wässrige Ge^{2+}-haltige Lösung ($Ge^{2+} + H_2S \rightarrow GeS + 2H^+$; analog: $Ge^{2+} + H_2Se \rightarrow GeSe + 2H^+$) in Form *grauschwarzer*, metallisch glänzender Plättchen gewinnen (Schichtstruktur analog schwarzem Phosphor, S. 747). GeS ist zum Unterschied von instabilem homologen SiS recht beständig.

Germaniumdisulfid GeS_2 (Tab. 100) fällt als *farbloser* Niederschlag beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in eine stark saure *Germanium(IV)-Salzlösung* aus (analog Bildung von $GeSe_2$ aus $Ge(IV) + H_2Se$). Es entsteht auch *aus den Elementen* bei 1100 °C unter Druck. Das bei Normalbedingungen stabile **α-GeS_2** bildet – anders als das *kettenförmige*, aus kantenverknüpften SiS_4-Tetraedern aufgebaute SiS_2 – eine *Raumstruktur* mit eckenverknüpften GeS_4-Tetraedern. Es wandelt sich bei höheren Temperaturen in **β-GeS_2** um (bei Raumtemp. metastabil), das eine *Schichtstruktur* kanten- und eckenverknüpfter GeS_4-Tetraeder aufweist. Bei Temperatur- und Druckeinwirkung erhält man **γ-GeS_2** mit *Cristobalit-ähnlicher* Struktur (vgl. S. 952) sowie **δ-GeS_2**. Letztere Form entsteht auch durch Polykondensation des Anions $Ge_4S_{10}^{4-}$ (c) unter sauren Bedingungen. Es besitzt ebenfalls *Raumstruktur*, die näherungsweise aus der Struktur der γ-Form dadurch folgt, dass man die Ge-Atome durch Ge_4S_6-Käfige mit P_4O_6-Struktur (c) ersetzt. Von der hypothetischen **Thiogermaniumsäure** H_4GeS_4, deren Thioanhydrid GeS_2 ist, leiten sich eine Reihe von **Thiogermanaten** ab. So kennt man Salze mit den *Inselionen* $Ge_2S_7^{6-}$ (a), $Ge_2S_6^{4-}$ (b), $Ge_4S_{10}^{4-}$ (c) sowie dem *Kettenion* $[GeS_3^{2-}]_x$ (d).



(a) z.B. **$Na_6Ge_2S_7$** (b) z.B. **$Tl_4Ge_2S_6$** (c) z.B. **$Ba_2Ge_4S_{10}$** (d) z.B. **Na_2GeS_3 , $PbGeS_3$**

Man kennt auch Homologe der Ionen (a), (b), (c) und (d), z. B.: $Sn_2S_7^{6-}$, $Ge_2Se_6^{4-}$, $Sn_2S_6^{2-}$, $Sn_2Se_6^{2-}$, $Sn_2Te_6^{2-}$, $Ge_4S_{10}^{4-}$, $Ge_4Te_{10}^{4-}$, GeS_3^{2-}, $GeTe_3^{2-}$. Das nach Ersatz der exoständigen Sulfidionen in (c) durch Bromid resultierende $Ge_4S_6Br_4$ entsteht nach: $4\,GeBr_4 + 6\,H_2S \rightarrow Ge_4S_6Br_4 + 12\,HBr$ in $AlBr_3$-haltigem Schwefelkohlenstoff CS_2.

3.4.3 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Zinns

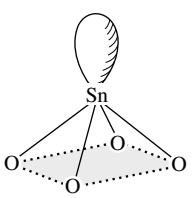
Zinnmonoxid SnO (Tab. 100) entsteht in Form eines Hydrates $\mathbf{SnO \cdot \mathit{x}H_2O}$ ($x < 1$) beim Versetzen einer Sn(II)-Salzlösung mit wenig Alkalihydroxid oder wässrigem Ammoniak als *farbloser*, flockiger, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Beim Erwärmen unter Luftabschluss (z. B. im CO_2-Strom) wird es bei 60–70 °C zu *blauschwarzem* **SnO** („*α-Zinn(II)-oxid*“) dehydratisiert. Erhitzt man eine Suspension von $SnO \cdot xH_2O$ in wässerigem Ammoniak in Anwesenheit von Phosphinat auf 90–100 °C, so bildet sich *rotes*, bezüglich α-SnO metastabiles SnO („*β-Zinn(II)-oxid*“), das sich beim Erwärmen bzw. unter Druck bzw. durch Impfen mit α-SnO in die stabilere α-Form umwandelt. Beim Erhitzen auf 250–425 °C disproportioniert α-SnO über verschiedene gemischt-valente Oxide, unter denen $Sn_3O_4 = Sn^{II}_2Sn^{IV}O_4$ (vgl. Pb_3O_4, unten) am besten charakterisiert ist, in Zinn und Zinndioxid: $2SnO \leftrightarrows Sn + SnO_2$ (vgl. GeO, oben). An Luft verbrennt es ab 300 °C zu SnO_2.

Blauschwarzes α-SnO besitzt die gleiche Schichtstruktur wie rotes PbO (vgl. S. 1023). Jedes Sn-Atom liegt hierbei an der Spitze einer quadratischen Pyramide, deren Basis jeweils vier O-Atome bilden (e). Hierbei sind die SnO_4-Pyramiden (e) so über gemeinsame OO-Kanten verknüpft, dass die O-Atome eine quadratische Packung bilden (Sn abwechselnd ober- und unterhalb der Sauerstoffschicht). Die Struktur von *β*-SnO ist mit der von α-SnO verwandt.

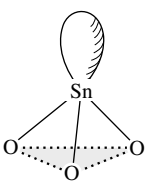
Zinn(II)-oxid (hydratisiert oder nicht hydratisiert) löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalilaugen, zeigt also *amphoteren* Charakter (Bildung von *Zinn(II)-Salzen* bzw. *Stannaten(II)* („*Stanniten*“):

$$SnO + 2H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + H_2O \quad \text{bzw.} \quad Sn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O,$$
$$SnO + OH^- + H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^- \quad \text{bzw.} \quad Sn(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^-.$$

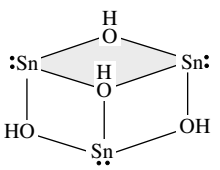
Wässerige **Zinn(II)-Lösungen** enthalten je nach Salz- sowie Protonenkonzentration unterschiedliche Mengen verschiedener mono- und polynuklearer kationischer bzw. anionischer Spezies (vgl. hierzu auch S. 1158). In *stark saurem* Milieu liegen $\mathbf{Sn(OH_2)_3^{2+}}$- sowie $\mathbf{SnOH(OH_2)_2^{+}}$-Ionen (f), in *weniger saurem* Milieu bevorzugt $\mathbf{Sn_3(OH)_4^{2+}}$-Ionen (g) vor (in einem Würfel sind vier nicht benachbarte Ecken durch OH-Gruppen, drei Ecken durch Sn(II)-Atome besetzt; eine Würfelecke bleibt unbesetzt). In *stark alkalischem* Milieu existieren die Anionen $\mathbf{Sn(OH)_3^-}$ (f) und $\mathbf{Sn_2O(OH)_4^{2-}} = (HO)_2Sn{-}O{-}Sn(OH)_2^{2-}$. Viele *basische Sn(II)-Salze*, die sich unter geeigneten Bedingungen aus Sn(II)-Lösungen fällen oder aus Sn(II)-oxid und Säuren gewinnen lassen, enthalten das $Sn_3(OH)_4^{2+}$-Ion, viele *Stannate(II)* das mit $As(OH)_3$ isovalenzelektronische $Sn(OH)_3^-$-Ion oder dessen Kondensationprodukt, das $Sn_2O(OH)_4^{2-}$-Ion. Aus $Sn_3(OH)_4^{2+}$-haltigen Lösungen lässt sich bei vorsichtiger pH-Erhöhung das *Zinnoxid-Hydrat* $\mathbf{Sn_6O_4(OH)_4} = 6SnO \cdot 2H_2O$ (h) fällen: $2Sn_3(OH)_4^{2+} + 4OH^- \rightarrow Sn_6O_4(OH)_4 + 2H_2O$ (in (h) sind die SnO_4-Pyramiden (e) so über gemeinsame OO-Kanten verknüpft, dass die O-Atome an den Ecken eines Würfels lokalisiert sind und die Sn-Atome die 6 Würfelflächen überkappen). Reines „*Zinndihydroxid*“ $\mathbf{Sn(OH)_2}$ lässt sich nicht aus Sn(II)-Lösungen ausfällen; es entsteht jedoch gemäß $2R_3SnOH + SnCl_2 \rightarrow Sn(OH)_2 + 2R_3SnCl$ (R = Organischer Rest) in aprotischen Lösungsmitteln (Struktur unbekannt). In entsprechender Weise lassen sich durch Umsetzung von $SnCl_2$ mit Alkalisalzen von Alkoholen ROH oder Aminen R_2NH (R = Organischer Rest, Silylgruppe) Derivate $Sn(OR)_2$ und $Sn(NR_2)_2$ des Zinndihydroxids gewinnen. Diese sind normalerweise dimer (SnOSnO- bzw. SnNSnN-Vierringe), bei Vorliegen sehr sperriger Reste R auch monomer (R z. B. 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$ in $Sn(OR)_2$ bzw. tBu oder $SiMe_3$ in $Sn(NR_2)_2$).



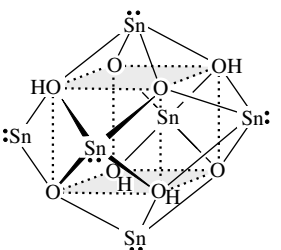
SnO_4-Einheit in
(e) $\mathbf{[SnO]_x}$



SnO_3-Einheit in
(f) $\mathbf{Sn(OH_2)_3^+}$, $\mathbf{Sn(OH)_3^-}$



(g) $\mathbf{Sn_3(OH)_4^{2+}}$



(h) $\mathbf{Sn_6O_4(OH)_4}$

Als Beispiele für **Zinn(II)-Salze** seien genannt: *Farbloses* „*Zinn(II)-perchlorat*" $Sn(ClO_4)_2$ (gewinnbar gemäß $Cu(ClO_4)_2 + Sn(Amalgam) \rightarrow Sn(ClO_4)_2 + Cu$), *farbloses* „*Zinn(II)-sulfat*" $SnSO_4$ (gewinnbar gemäß $CuSO_4 + Sn(Amalgam) \rightarrow SnSO_4 + Cu$), basisches „*Zinn(II)-nitrat*" $[Sn_3(OH)_4](NO_3)_2$, „*Zinn(II)-phosphate*" wie $Sn_3(PO_4)_2$, $Sn(HPO_4)$, $Sn(H_2PO_4)_2$, SnP_2O_7, $Sn(PO_3)_2$, $Sn(HPO_3)$ sowie Zinn(II)-Salze organischer Säuren wie „*Zinn(II)-formiat*", „*-acetat*", „*-oxalat*" $Sn(HCO_2)_2$, $Sn(OAc)_2$, SnC_2O_4. „Nacktes" Sn^{2+} liegt dem aus SnF_2 und SbF_5/AsF_5 zugänglichen Salz $[Sn^{2+}][SbF_6^-]_2 \cdot 2AsF_5$ zugrunde. Beispiele für **Stannate(II)** sind etwa „*Oxohydroxostannate*" $Na_2[SnO(OH)_4]$, $Na_4[Sn_4O(OH)_{10}] = 2Na[Sn(OH)_3] \cdot Na_2[Sn_2O(OH)_4]\cdot$ und $Ba[SnO(OH)]_2$ (enthält polymere Ionen $[—O—Sn(OH)—]_x$ mit SnO_3-Pyramiden). Die Stannate(II) kommen auch in wasserfreier Form vor. Man **verwendet** die Zinn(II)-Salze organischer Säuren (Acetat, Oxalat, Oleat, Stearat) zum Härten von Siliconelastomeren sowie insbesondere zur Herstellung von Polyurethanschäumen. Von der reduzierenden Wirkung der Stannate $Sn(OH)_3^-$ macht man technisch z. B. in der Küpenfärberei Gebrauch.

Zinndioxid SnO_2 (Tab. 100) kommt in der *Natur* als tetragonal im *Rutil-Typ* kristallisierter *Zinnstein* (*Kassiterit*) vor; daneben vermag es noch rhombisch und hexagonal aufzutreten. *Technisch* wird SnO_2 durch Verbrennen von *Zinn* im *Luftstrom* hergestellt. Es stellt ein in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unter Normalbedingungen unlösliches *weißes* Pulver dar, das oberhalb von 1800 °C sublimiert und durch Glühen mit Koks (S. 1003) oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Zinn reduziert wird.

Zinndioxid weist wie Zinnmonoxid (S. 1020) *amphoteren Charakter* auf und reagiert demgemäß sowohl mit *Säuren* (z. B. heißer verdünnter Schwefelsäure) zu **Zinn(IV)-Salzen** als auch mit *Basen* (z. B. einer Schmelze von Natriumhydroxid oder -oxid) zu **Stannaten(IV)**:

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2; \qquad SnO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2SnO_3.$$

Aus der schwefelsauren Lösung lässt sich das *farblose*, hygroskopische „*Zinn(IV)-sulfat-Dihydrat*" $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ auskristallisieren. Weitere Beispiele isolierbarer „Salze" sind etwa das stark nitrierend wirkende, *farblose* „*Zinn(IV)-nitrat*" $Sn(NO_3)_4$ (gewinnbar gemäß $SnCl_4 + 4XNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_4 + 4ClX$ mit X = Cl, Br, NO_2) und das *farblose*, kristalline „*Zinn(IV)-phosphinat*" $Sn(H_2PO_2)_4$ (gewinnbar gemäß $SnO + \frac{1}{2}O_2 + 4H_3PO_2 \rightarrow Sn(H_2PO_2)_4 + 2H_2O$).

Aus der konzentrierten wässerigen Lösung der $NaOH/SnO_2$-Schmelze kristallisiert andererseits „*Natrium-hexahydroxostannat*" $Na_2[Sn(OH)_6]$ („*Präpariersalz*") als wasserlösliches Salz aus. Es enthält das oktaedrisch gebaute $[Sn(OH)_6]^{2-}$-Ion, das dem Hexachlorostannat $SnCl_6^{2-}$ (s. o.) entspricht. Analoge Zusammensetzung und Struktur besitzt das gut kristallisierte „*Kaliumhexahydroxostannat*" $K_2[Sn(OH)_6]$ (Bau analog Brucit $Mg(OH)_2$, S. 1229: Ersatz von $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{1}{3}Mg^{2+}$ durch K^+ bzw. Sn^{4+}). Durch Umsetzung mit löslichen Calcium-, Strontium- oder Blei-Salzen lassen sich hieraus „*Calcium-*", „*Strontium-*" und „*Bleihexahydroxostannate*" $M^{II}[Sn(OH)_6]$ gewinnen. Es existieren aber auch *wasserfreie* Stannate wie etwa die „*Orthostannate*" K_4SnO_4, Mg_2SnO_4 und Zn_2SnO_4 (letztere beiden mit Spinellstruktur) oder die „*Metastannate*" Li_2SnO_3, Na_2SnO_3, K_2SnO_3 (in letzterem Stannat sind quadratisch-pyramidale SnO_5-Einheiten über jeweils zwei gemeinsame Basissauerstoffatome zu Ketten verknüpft; Pyramidenspitzen abwechselnd ober- und unterhalb der O_4-Basisflächen).

Die den Hexahydroxostannaten entsprechende **Zinnsäure** $H_2[Sn(OH)_6] = SnO_2 \cdot 4H_2O$ ist in freiem Zustande nicht bekannt. Versetzt man *Alkalihexahydroxostannat*-Lösungen mit der doppelt-äquivalenten Menge *Säure*, so fallen weiße, voluminöse *Zinndioxid-Hydrate* $SnO_2 \cdot xH_2O$ aus ($x < 2$), die den Charakter von *Gelen* (S. 962) besitzen und auch durch *Hydrolyse* von *Zinn(IV)-Salzen* zugänglich sind. Das Hydrat $SnO_2 \cdot 2H_2O = Sn(OH)_4$ ist unbekannt, doch lässt sich durch Trocknen der Gele bei 110 °C das Hydrat $SnO_2 \cdot H_2O = SnO(OH)_2$ gewinnen. Die weitergehende Dehydratisierung führt schließlich bei 600 °C zu kristallinem SnO_2 (vgl. Kieselsäuren, S. 960). Parallellaufend mit der Wasserabspaltung werden die Verbindungen mehr und mehr in Säuren und Basen unlöslich. Früher nannte man die frischen, wasserreichen, niedermolekularen Niederschläge „α-*Zinnsäure*" („gewöhnliche Zinnsäure"), die gealterten, wasserarmen, hochmolekularen Niederschläge „β-*Zinnsäure*" (Metazinnsäure).

Zinndioxid (Weltjahresproduktion: zehn Kilotonnenmaßstab) findet technisch ausgedehnte **Verwendung** zur Herstellung *weißer Glasuren* und *Emaillen* (S. 978), da es Glasflüsse milchigweiß trübt und chemisch sowie thermisch sehr widerstandsfähig ist. Auch dient es als Grundstoff für *Farbpigmente* von Gläsern und Glasuren (SnO_2/V_2O_5 für *Gelb-*, SnO_2/Cr_2O_3 für *Rosa-*, SnO_2/Sb_2O_5 für *Blaugrautöne*). Dünne SnO_2-*Schichten* (< 0.1 µm) auf Glasoberflächen (Bildung durch Aufdampfen von $SnCl_4$) erhöhen den Abriebwiderstand des Glases, dickere Schichten (0.1–1.0 µm) führen zu schillernden *Interferenzfarben*, noch dickere Filme eignen sich – da sie IR-Licht reflektieren und für sichtbares Licht durchlässig sind – zur *Fensterwärmeisolierung*. Mit Sb- oder F-Ionen dotierte, elektrisch leitende SnO_2-Schichten nutzt man für *Elektroden*, *elektrolumineszierende Geräte*, *enteisbare Windschutzscheiben* usw. Zinn/Vanadiumoxid bzw. Zinn-/Antimonoxid werden als Katalysatoren bei Oxidationen organischer Verbindungen ein-

gesetzt (z. B. Bildung aromatischer Carbonsäuren aus Alkylaromaten, von Acrylnitrit aus Propen). Das *Präpariersalz* $Na_2Sn(OH)_6$ wird in der Färberei zur Vorbereitung von Textilien für die Aufnahme von Beizfarbstoffen verwendet. Man nutzt es darüber hinaus zur stromlosen oder galvanischen Verzinnung sowie als Flammschutzmittel.

Zinnmonosulfid SnS (Tab. 100; NaCl-Struktur) fällt beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in *Zinn(II)-Salzlösungen* als dunkelbrauner Niederschlag aus:

$$Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS,$$

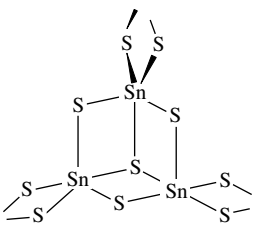
der sich zum Unterschied vom Zinn(IV)-sulfid SnS_2 (s. u.) in „farblosem Schwefelammon“ (S. 560) oder Alkalihydrogensulfid nur bei Gegenwart von Schwefel (Übergang von SnS in SnS_2) löst: $SnS + S + S^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$. Beim Schmelzen von *Zinn* mit *Schwefel* kann Zinn(II)-sulfid als *blaugraue*, kristalline Masse erhalten werden. Im Wasserstoffstrom ist es unzersetzt sublimierbar.

Zinndisulfid SnS_2 (Tab. 100, CdI_2-Struktur) wird technisch durch Erhitzen von *Zinn* oder Zinnamalgam mit *Schwefelblume* in Gegenwart von Salmiak NH_4Cl dargestellt: $Sn + 2S \rightarrow SnS_2$. Auch aus nicht zu stark sauren Zinn(IV)-Salzlösungen fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff SnS_2 aus (analog Bildung von $SnSe_2$). Man erhält das Disulfid aus den Elementen in Form *goldglänzender*, durchscheinender Blättchen, durch Fällung als *gelbbraunes* Pulver.

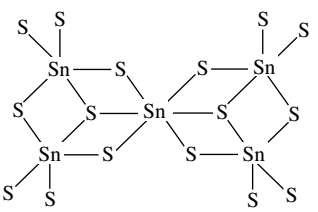
Ähnlich wie sich SnO_2 mit Alkalioxiden zu Stannaten(IV) vereinigt (s.oben), ergibt SnS_2 mit Alkalisulfiden **Thiostannate(IV)**:

$$SnS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2[SnS_3].$$

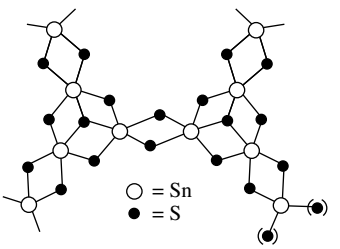
Jedoch erfolgt die Umsetzung leichter als dort, sodass sie bereits in wässeriger Lösung durchgeführt werden kann. In wasserhaltigem Zustande besitzen die „*Trithiostannate*“ die Zusammensetzung $M_2SnS_3 \cdot 3H_2O = M_2[Sn(SH)_3(OH)_3]$, welche der Formel $M_2[Sn(OH)_6]$ der wasserhaltigen Stannate entspricht. Auch wasserhaltige „*Tetrathiostannate*“ $M_4SnS_4 \cdot 2H_2O = M_4[Sn(SH)_4(OH)_2]$ sind bekannt. Viele *wasserfreie* Thiostannate enthalten *isolierte* Anionen mit SnS_4-Tetraedern, wie z. B. die Salze mit den Anionen $\mathbf{Sn_2S_7^{6-}} = S_3SnSSnS_3^{6-}$ und $\mathbf{Sn_2Y_6^{4-}} = Y_2Sn(Y)_2SnY_2^{4-}$ (Y = S, Se, Te; vgl. (a) und (b) auf S. 1019, Sn statt Ge). Das Anion $\mathbf{[SnS_3^{2-}]_x}$ (z. B. in Na_2SnS_3) weist andererseits über gemeinsame S-Atome zu einer Raumstruktur verbrückte SnS_6-Oktaeder auf. Ähnliches trifft für $\mathbf{[Sn_2S_5^{2-}]_x}$ (z. B. in $K_2Sn_2S_5$, $Tl_2Sn_2S_5$) zu. Die Anionen $\mathbf{[Sn_3S_7^{2-}]_x}$ (z. B. in $Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2H_2O$ kommt andererseits *Schichtstruktur* zu; die Schichten bauen sich aus netzartig miteinander über gemeinsame S_2-Kanten verknüpfte Sn_3S_{10}-Fragmente (i) mit verzerrt-trigonal-bipyramidalen SnS_5-Gruppen auf (die gemeinsamen S-Atome dürfen hier wie auch in (k) und (l) nur zur Hälfte gezählt werden; analog gebaut ist $[enH_2]Sn_3Se_7 \cdot 0.5\,en$ mit $en = H_2NCH_2CH_2NH_2$). Die Anionen $\mathbf{[Sn_5S_{12}^{4-}]_x}$ (z. B. in $(Cs_4Sn_5S_{12} \cdot H_2O)$ enthalten miteinander über gemeinsame S_2-Kanten zu Schichten verknüpfte Sn_5S_{16}-Fragmente (k), welche formal aus den Sn_3S_{10}-Fragmenten (i) hervorgehen und neben trigonal-bipyramidalen SnS_5-Gruppen auch oktaedrische SnS_2-Gruppen aufweisen (die erwähnten Thiostannate sind hydrothermal aus $Rb_2CO_3/SnS_2/H_2S$ bzw. Cs_2CO_3/SnS_2 in H_2O bei 150 °C gewinnbar). Die Ionen $\mathbf{[Sn_4S_9^{2-}]_x}$ (z. B. in $[tBu_4N]_2Sn_4S_9$) bestehen aus Schichten miteinander über Sn(IV) verknüpften Sn_6S_{18}-Fragmenten (l) und enthalten trigonal-bipyramidale SnS_3-Gruppen sowie tetraedrische SnS_4-Gruppen (rechts unten angedeutet).



(i) z.B. in $\mathbf{Rb_2Sn_3S_7}$



(k) z.B. in $\mathbf{Cs_4Sn_5S_{12}}$



(l) z.B. in $\mathbf{(R_4N)_2Sn_4S_9}$

3.4.4 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bleis

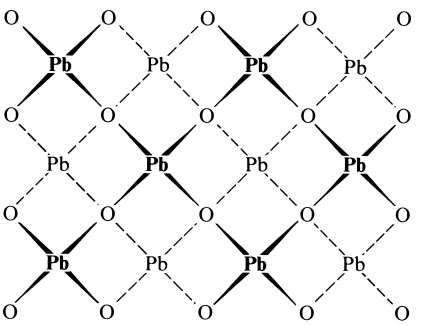
Bleimonoxid PbO (Tab. 100) wird *technisch* durch Oxidation von *geschmolzenem Blei* durch darüber geblasene *Luft* oberhalb 600 °C dargestellt: $Pb + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow PbO$. Geschmolzenes PbO ist *rot* und erstarrt beim Erkalten zu einer *rotgelben*, kristallin blätterigen Masse („*Bleiglätte*“), die sich durch H_2, C, CO oder KCN in der Hitze leicht zum Metall reduzieren lässt. PbO kommt in der Natur sowohl in einer *gelben* rhombischen Form („*Massicotit*“) als auch in

einer *roten* tetragonalen Form („*Lithargit*“) vor (Bleiglätte stellt eine Mischung beider Formen dar):

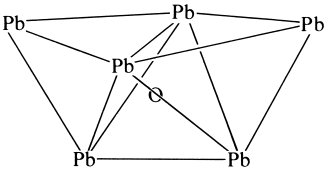
$$1.6\,\text{kJ} + \underset{\text{(Lithargit)}}{\text{PbO}_{\text{rot}}} \overset{488\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(Massicotit)}}{\text{PbO}_{\text{gelb}}} \overset{897\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(flüssige Form)}}{\text{PbO}}$$

Die bei gewöhnlicher Temperatur *stabile* Modifikation ist die *rote*. Jedoch lässt sich auch die *gelbe* Modifikation unterhalb des Umwandlungspunktes als *metastabile* Verbindung erhalten, da die Umwandlungsgeschwindigkeit gering ist. Erwärmt man z. B. Bleicarbonat oder Bleinitrat vorsichtig, so erhält man das Blei(II)-oxid als gelbes zartes Pulver („*Massicot*“): $PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2$. Es wurde früher als Farbe benutzt. Bei längerem Kochen mit Wasser wandelt sich das gelbe Oxid in das rote um, da letzteres als stabile Modifikation den geringeren Dampfdruck besitzt und damit in Wasser schwerer löslich als das gelbe ist, sodass die mit *gelbem Oxid gesättigte* wässrige Lösung in Bezug auf das *rote Oxid übersättigt* ist.

Rotes PbO besitzt wie blauschwarzes SnO *Schichtstruktur*. Innerhalb jeder Schicht (m) bilden die Sauerstoffatome eine quadratische Kugelpackung, in deren durch jeweils vier O-Atome gebildeten Mulden die Blei(II)-Ionen liegen und zwar abwechselnd oberhalb und unterhalb der Sauerstoffebene. Jedes Bleiatom liegt mithin an der Spitze einer quadratischen Pyramide mit einer Basis aus jeweils vier Sauerstoffatomen (vgl. Formel (e) auf S. 1020; PbO-Abstand = 2.30 Å). Die PbO-Struktur lässt sich auch als Fluorit-Struktur deuten, in der jede übernächste Sauerstoffschicht fehlt. Ähnlich rotem ist *gelbes* PbO gebaut. Die vier PbO-Abstände sind allerdings hier nicht identisch (2.21 Å und 2.49 Å).



(m) **PbO**



(n) Pb_6O Baueinheit aus $\mathbf{Pb_6O(OH)_6^{4+}}$ (6 OH-Gruppen über den Dreiecksflächen der äußeren beiden Tetraeder)

Beim Versetzen einer *Blei(II)-Salzlösung* mit *Alkalilauge* fällt das Hydrat $\mathbf{PbO \cdot \mathit{x}H_2O}$ ($x < 1$) als *weißer* Niederschlag aus. Durch vorsichtige Hydrolyse einer Blei(II)-acetatlösung erhält man ein kristallines Produkt der Zusammensetzung $6\,PbO \cdot 2\,H_2O = \mathbf{Pb_6O_4(OH)_4}$ ($x = \frac{1}{3}$ in obiger Formel; Struktur analog $Sn_6O_4(OH)_4$, S. 1020). Reines $\mathbf{Pb(OH)_2}$ ($x = 1$) konnte bisher noch *nicht dargestellt* werden. Durch Reaktion von $PbCl_2$ mit Alkalisalzen von Alkoholen ROH oder Aminen R_2NH (R = Organischer Rest, Silylgruppe) lassen sich aber *rote* Derivate $Pb(OR)_2$ (R z. B. 2,4,6-t-$Bu_3C_6H_2$) und $Pb(NR_2)_2$ (R z. B. $SiMe_3$) herstellen. Beim *Erwärmen* auf 100 °C geht $PbO \cdot xH_2O$ in *rotes* PbO über; bei niedrigeren Temperaturen entsteht dagegen *gelbes* PbO. Blei(II)-oxid-Hydrat ist in Wasser etwas löslich; die wässrige Lösung zeigt *alkalische* Reaktion. Die Dissoziationskonstante entspricht etwa der des Ammoniaks.

Als *Base* löst sich das Oxid-Hydrat leicht in *Säuren* unter Bildung von **Blei(II)-Salzen**. Wesentlich schwächer ausgeprägt ist der *saure* Charakter. Daher ist Blei(II)-oxid-Hydrat nur in *konzentrierten* Laugen unter Bildung von **Plumbaten(II)** („*Plumbiten*“) löslich:

$$PbO + 2H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + H_2O \text{ bzw. } Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O,$$
$$PbO + OH^- + H_2O \rightleftarrows [Pb(OH_3)]^- \text{ bzw. } Pb(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows [Pb(OH)_3]^-.$$

Entsprechend der Zunahme der Stabilität der zweiwertigen Stufen mit wachsendem Gewicht der Kohlenstoffgruppenelemente ist das *Reduktionsvermögen* von Blei(II)-Salzen und Plumbaten(II) wesentlich kleiner als das der entsprechenden Zinn(II)-Verbindungen (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1017).

Wässerige **Blei(II)-Lösungen** enthalten – je nach *Salz-* und *Protonenkonzentration* – unterschiedliche Mengen verschiedener mono- und polynuklearer, kationischer, neutraler und anionischer, zum Teil hydratisierter Spezies (vgl. S. 1020): $\mathbf{Pb^{2+}}$, $Pb(OH)^+$, $\mathbf{Pb_4(OH)_4^{4+}}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $\mathbf{Pb_6O(OH)_6^{4+}}$, $Pb(OH)_2$, $\mathbf{Pb(OH)_3^-}$ (fett: wichtigere Spezies). In *saurem* Milieu (bis etwa pH = 6) liegen im Falle 0.1 molarer Lösungen insbesondere Pb^{2+}- und $Pb_4(OH)_4^{4+}$-Ionen vor (in den $Pb_4(OH)_4^{4+}$-Ionen besetzen die Pb(II)-Ionen und OH^--Gruppen abwechselnd die Ecken eines Würfels). Bei *mittleren* pH-Werten (ca. 6–12) dominiert das $Pb_6O(OH)_6^{4+}$-Ion (n), das in Form von basischem Blei(II)-perchlorat $[Pb_6O(OH)_6](ClO_4)_4$ isolierbar ist (drei flächenverknüpfte Pb-Tetraeder; das mittlere Tetraeder ist mit einem O-Atom zentriert, das somit 4 Pb-Atome bindet; über den insgesamt sechs freien Dreiecksflächen der beiden äußeren Tetraeder liegt jeweils eine Hydroxidgruppe, welche somit mit 3 Pb-Atomen verknüpft ist). In *stark alkalischem* Milieu (ab etwa pH = 12) existieren $Pb(OH)_3^-$-Ionen (Struktur analog $Sn(OH)_3^-$-Ionen; vgl. Formel (f) auf S. 1020).

Bleimonoxid (Weltjahresproduktion: fünfhundert Kilotonnenmaßstab) findet als Zusatz zu Glas, keramischen Glasuren und glasartigen Emaillen **Verwendung**, da es Gläser schwerer, thermisch weniger leitfähig, stärker glänzend und stabiler macht. Darüber hinaus nutzt man es in Bleiakkumulatoren als solches oder im Gemisch mit Blei („Bleischwarz“) für die Herstellung der Batterieplatten (= netzartige Träger, auf die eine PbO/H_2SO_4-Paste aufgebracht wurde; vgl. S. 1026). Bezüglich der Verwendung von $Pb(NO_3)_2$ als NO_2-Lieferant und von Pb-Salzen als Farbpigmente s. unten. Wichtig sind $Pb(NO_3)_2$ sowie $Pb(OAc)_2$ auch zur Darstellung von Bleichemikalien nach „Nassverfahren“, die Verbindungen $PbCN_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $PbSiO_3$, $PbCrO_4$ als Korrosionsschutzpigmente[91] und $Pb(ClO_4)_2$ sowie $Pb(BF_4)_2$ zur elektrolytischen Abscheidung von Blei auf Metallteilen zwecks Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Gleiteigenschaften. Viele Mischoxide wie $PbO \cdot TiO_2$ (ferroelektrisch bis 490 °C, Perowskitstruktur) oder $PbO \cdot Nb_2O_5$ (ferroelektrisch bis 560 °C) haben hohe Curie-Temperaturen, was sie als Hochtemperatur-Ferroelektrika wertvoll macht.

Blei(II)-nitrat $Pb(NO_3)_2$. Das gut wasserlösliche Blei(II)-nitrat wird *technisch* durch Auflösen von *Blei* oder *Bleioxid* in heißer verdünnter *Salpetersäure* gewonnen. Es kristallisiert in großen wasserklaren Kristallen und zersetzt sich beim Erhitzen gemäß

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

unter Abspaltung von Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Daher kann man es zur Darstellung von Stickstoffdioxid (S. 713) und als Sauerstoffüberträger für Zündmischungen benutzen.

Blei(II)-sulfat $PbSO_4$ (Smp. 1170 °C) findet sich in der Natur oft in schön ausgebildeten, großen, rhombischen, in reinem Zustande glasklaren („*Bleiglas*“) Kristallen als *Anglesit* (*Vitriolbleierz*). In Wasser ist die Verbindung nahezu unlöslich, sodass sie durch Versetzen einer *Blei(II)-Salzlösung* mit verdünnter *Schwefelsäure* oder einem löslichen *Sulfat* erhalten werden kann: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ (Verwendung zum „*Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Blei*“; es lösen sich 42.5 mg pro Liter bei 25 °C; ähnlich unlöslich ist $PbSeO_4$). Erheblich besser löst sich Bleisulfat in konzentrierten starken Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure), z. B.: $PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Pb(SO_4H)_2$. Daher enthielt die nach dem Bleikammerverfahren früher hergestellte und in Bleipfannen konzentrierte Schwefelsäure des Handels Bleisulfat, das beim Verdünnen größtenteils wieder ausfällt. Auch in konzentrierten Alkalilaugen löst sich Bleisulfat, wobei Alkali-hydroxoplumbite (s. unten) entstehen.

Blei(II)-carbonat $PbCO_3$ kommt in der Natur als *Cerussit* (*Weißbleierz*) vor. *Technisch* erhält man es durch Einleiten von *Kohlendioxid* in eine verdünnte *Bleiacetatlösung* oder durch Versetzen einer *Bleinitratlösung* mit *Ammoniumcarbonatlösung* in der *Kälte* als wasserunlöslichen Niederschlag: $Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3$. Fällt man Bleisalzlösungen in der *Wärme* mit Alkalicarbonat, so entstehen *basische Bleicarbonate* $PbCO_3 \cdot xPb(OH)_2$. Ein solches basisches Bleicarbonat ist z. B. das als Anstrichfarbe geschätzte „*Bleiweiß*“, welches gewöhnlich die Zusammensetzung $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ besitzt, sich im Misthaufen

[91] Die in Verbindung mit Lacken auf Metallen als Anstriche oder Grundierungen aufgebrachten **Korrosionsschutzpigmente** sollen die Metallkorrosion (von lat. corrodere = zernagen) unterbinden (*passiver Korrosionsschutz*). Dies kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen, etwa durch *Passivierung* (z. B. Bildung von Oxidschutzschichten durch Einwirkung starker Oxidationsmittel wie Chromate, Pb_3O_4 oder durch anodische Oxidation), durch *kathodische Schutzwirkung* (Aufbringen von reduzierend wirkenden Stoffen wie Zinkstaub, Blei(II)-Verbindungen), durch *Schutzschichtbildung* (Aufbringen von Chromat-, Phosphatschichten).

gemäß $3Pb + 1.5O^{2} + 2CO_2 + H_2O \rightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ bildet und in der Natur als *Hydrocerussit* vorkommt. Da es von allen weißen Farben den schönsten Glanz, die größte Deckkraft und das beste Haftvermögen aufweist, lässt es sich trotz seiner Giftigkeit und seiner Empfindlichkeit gegenüber Schwefelwasserstoff (Bräunung infolge Bildung von Bleisulfid) als Ölfarbe nicht ganz verdrängen.

Blei(II)-chromat $PbCrO_4$ stellt ebenfalls eine wichtige Farbe („*Chromgelb*“) dar. In der Natur findet es sich in gelblichroten Kristallen als *Rotbleierz* (*Krokoit*, *Kallochrom*). Technisch wird es durch Versetzen einer *Bleiacetatlösung* mit *Kaliumdichromatlösung* als *gelbes* Pulver gewonnen:

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 + 2H^+.$$

Da Farbe und Glanz von anderen gelben Präparaten nicht erreicht werden, ist Bleichromat trotz seiner Giftigkeit und des Nachteils der Nachdunklung (vgl. Bleiweiß) eine wichtige gelbe Malerfarbe. Fällt man Blei(II)-Salzlösungen nicht mit *saurer*, sondern mit *neutraler* oder *schwach alkalischer* Chromatlösung, so erhält man *basisches Bleichromat* der ungefähren Zusammensetzung $PbCrO_4 \cdot PbO$, welches leuchtend *rot* ist und als „*Chromrot*“ in der Ölmalerei Verwendung findet.

Blei(II)-acetat $Pb(CH_3CO_2)_2$ (wasserlöslich) lässt sich *technisch* durch Auflösen von *Bleioxid* in *Essigsäure* gewinnen: $PbO + 2CH_3CO_2H \rightarrow Pb(CH_3CO_2)_2 + H_2O$. Wegen seines süßen Geschmacks heißt es auch „*Bleizucker*“. Es ist stark giftig. Verwendet man bei der Darstellung mehr Bleioxid, als der Bildungsgleichung für Bleizucker entspricht, so erhält man *basische Acetate* wie $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$ und $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$, deren wässerige Lösungen als „*Bleiessig*“ bezeichnet werden.

Bleidioxid PbO_2 (Tab. 100), das zum Unterschied von den homologen Dioxiden SiO_2, GeO_2 und SnO_2 keine Struktur mit EO_4-Tetraedern, sondern ausschließlich mit EO_6-Oktaedern bildet und unter Normalbedingungen mit *Rutilstruktur* kristallisiert, entsteht ganz allgemein bei der *Oxidation von Blei(II)-Salzen*. Die Oxidation wird in der *Technik* auf *elektrolytischem* Wege an der Anode oder auf *chemischem* Wege durch starke Oxidationsmittel wie Chlor, Brom oder Hypochlorit durchgeführt:

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2\ominus,$$
$$Pb^{2+} + 2H_2O + Cl_2 \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2Cl^-.$$

Die *elektrolytische* Abscheidung benutzt man z. B. zur „*quantitativen Bestimmung von Blei*“, indem man eine schwach salpetersaure Bleinitratlösung unter Verwendung einer mattierten Platinschale als Anode und eines spiralförmigen Platindrahts als Kathode elektrolysiert. Die technische Darstellung auf *chemischem* Wege erfolgt durch Oxidation von Bleiacetatlösungen mit Chlorkalk als Oxidationsmittel. Geht man zur Darstellung von einer Verbindung des vierwertigen Bleis aus, so bedarf es natürlich keines Oxidationsmittels; so wird z. B. das Bleidioxid technisch auch durch Behandeln von Mennige (s. unten) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen:

$$Pb_2[PbO_4] + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_4 (\rightarrow PbO_2 + 2H_2O).$$

Neben dem auf diese Weise gewinnbaren **α-PbO_2** existiert noch *schwarzes* **β-PbO_2**, das aus α-PbO_2 bei 300 °C und 40000 bar entsteht. α-PbO_2 besitzt *stark oxidierende* Wirkung (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1017) und geht beim Erhitzen unter O_2-Abspaltung auf dem Wege über *schwarzes* **$Pb_{12}O_{19}$**, *schwarzes* **$Pb_{12}O_{17}$** und *rotes* **Pb_3O_4** (s. unten, schließlich in *rotgelbes* **PbO** (s. oben) über: ($58.6\,kJ + PbO_2 \rightarrow PbO + \frac{1}{2}O_2$):

$$PbO_2 (\triangleq Pb_{12}O_{24}) \xrightarrow{293\,^\circ C} Pb_{12}O_{19} \xrightarrow{351\,^\circ C} Pb_{12}O_{17} \xrightarrow{374\,^\circ C} Pb_3O_4 (\triangleq Pb_{12}O_{16}) \xrightarrow{605\,^\circ C} PbO (\triangleq Pb_{12}O_{12}).$$

Unter Sauerstoffdruck (1400 bar) entsteht bei 580–620 °C darüber hinaus *schwarzes* **Pb_2O_3** $= Pb_{12}O_{18}$.

In *Wasser* ist Bleidioxid praktisch *unlöslich*. Es zeigt aber wie Zinndioxid (S. 1021) schwach *amphoteren Charakter*. Demgemäß löst es sich etwas in Säuren unter Bildung von *Blei(IV)-Salzen* und reagiert mit Alkali- oder Erdalkalioxid-Schmelzen in der Hitze unter Bildung von *Plumbaten(IV)*, schematisch:

$$PbO_2 + 4H^+ \rightleftarrows Pb^{4+} + 2H_2O; \qquad PbO_2 + O^{2-} \text{ (oder } 2O^{2-}) \rightleftarrows PbO_3^{2-} \text{ (oder } PbO_4^{4-}).$$

Als Beispiele für **Blei(IV)-Salze** seien genannt: *Farbloses*, feuchtigkeitsempfindliches „*Blei(IV)-acetat*“ $Pb(OAc)_4$ (Smp. 175–180 °C), das durch Lösen von Mennige Pb_3O_4 in heißem Eisessig ($Pb_3O_4 + 8\,CH_3CO_2H \rightarrow 2\,Pb(CH_3CO_2)_2 + Pb(CH_3CO_2)_4 + 4\,H_2O$) oder durch elektrolytische Oxidation einer Blei(II)-acetatlösung gewonnen wird und „*Blei(IV)-sulfat*“ $Pb(SO_4)_2$, das sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei(IV)-acetat oder bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen Bleielektroden an der Anode als *gelbliches* Pulver bildet. $Pb^{IV}(SO_4)_2$ (isomer mit $Pb^{II}S_2O_8$) *hydrolysiert* in Wasser auf dem Wege über *farbloses basisches Blei(IV)-sulfat* unter Abscheidung von Bleidioxid:

$$Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O \rightarrow Pb(OH)_2(SO_4) + H_2SO_4 \rightarrow PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Es übertrifft an Oxidationsvermögen noch PbO_2. Gleiches gilt von den den Hexachloroplumbaten entsprechenden „*Trisulfatoplumbaten*“ $M_2[Pb(SO_4)_3]$.

Aus der heißen Lösung von PbO_2 in konzentrierter Kalilauge kristallisiert *wasserhaltiges* **Plumbat(IV)** $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O = K_2[Pb(OH)_6]$ aus. Es enthält wie andere „*Hexahydroxoplumbate*“ $M^I_2[Pb(OH)_6]$ oder $M^{II}[Pb(OH)_6]$ das oktaedrisch gebaute $[Pb(OH)_6]^{2-}$-Ion. Die diesen Plumbaten zugrundeliegende Säure $H_2[Pb(OH)_6]$ ist unbekannt. *Wasserfreie* Plumbate(IV), nämlich „*Metaplumbate*“ $M^I_2PbO_3$ und $M^{II}PbO_3$ sowie „*Orthoplumbate*“ $M^{II}_2PbO_4$ entstehen durch Erhitzen von PbO_2 (oder PbO an der Luft) mit Metalloxiden, Metallhydroxiden oder Metallsalzen einer Oxosäure im stöchiometrischen Verhältnis. Ein besonders wichtiges Orthoplumbat stellt „*Mennige*“ $Pb^{II}_2Pb^{IV}O_4 = Pb_3O_4$ dar (s. u.).

Man **verwendet** *Bleidioxid* als Oxidans zur Herstellung von Chemikalien und Farbstoffen, als Reibmasse in Zündhölzern (s. dort), in der Feuerwerkerei, als Elektrode in Akkumulatoren (s. dort), zur Härtung von Sulfidpolymeren. *Bleitetraacetat* wird in der organischen Chemie als starkes, selektiv wirkendes Oxidationsmittel genutzt.

Mennige Pb_3O_4 (Tab. 100) entsteht als *leuchtend rotes*, wasserunlösliches Pulver beim Erhitzen von feinverteiltem *Bleioxid* an der Luft auf 450–500 °C: $3\,PbO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Pb_3O_4 + 61.5\,kJ$. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel, beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück. Oberhalb von 550 °C zersetzt sich Pb_3O_4 unter Sauerstoffabspaltung in PbO.

Pb_3O_4 kann formal als ein Blei(II)-plumbat(IV) $Pb_2[PbO_4]$ aufgefasst werden. Dementsprechend wird es durch Salpetersäure in Blei(II)-nitrat und Bleidioxid zerlegt (s. oben). In $Pb_2[PbO_4]$ bildet der $Pb^{IV}O_4$-Teil Ketten von PbO_6-Oktaedern mit gemeinsamen, gegenüberliegenden Kanten, wobei die Ketten ihrerseits durch dreifach von Sauerstoff koordinierte (pyramidale) Pb^{2+}-Ionen miteinander verbunden sind. Im ebenfalls bekannten „*Bleisesquioxid*“ **Pb_2O_3** $= Pb[PbO_3]$ (s. oben) sind $Pb^{IV}O_6$-Oktaeder zu Schichten verknüpft, die durch Pb^{2+}-Ionen miteinander verknüpft sind. Demgegenüber leiten sich die Strukturen der Oxide $Pb_{12}O_{19}$ und $Pb_{12}O_{17}$ (s. oben) wie die Struktur des Oxids $PbO = Pb_{12}O_{12}$ von der Fluoritstruktur dadurch ab, dass offensichtlich in übernächsten Oxidschichten die O^{2-}-Ionen teilweise oder vollständig fehlen.

Mennige (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenmaßstab) wird im Gemisch mit Leinöl oder anderen organischen Bindemitteln in ausgedehntem Maße zum Schutzanstrich von Eisen gegen Rosten in der Atmosphäre und im Meer **verwendet**. Neuerdings dient als *Korrosionsschutz*[91] zudem Ca_2PbO_4. Mennige wird darüber hinaus zur Herstellung von Bleigläsern (vgl. S. 976), Kitten und keramischen Glasuren, von Vulkanisierungsmitteln sowie als Farbstoff in der Malerei, in Kautschuk und Kunststoffen verwendet.

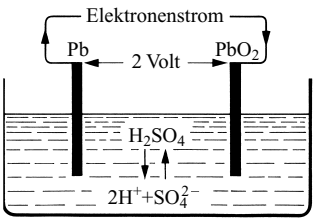
Bleimonosulfid PbS (Tab. 100; NaCl-Struktur) kommt in der Natur in großen Mengen als „*Bleiglanz*“ („*Galenit*“) – oft in großen, bleigrauen, metallglänzenden, leicht spaltbaren, regulären Kristallen (Würfeln, Oktaedern) – vor (analog: PbSe als „*Clausthalit*“, PbTe als „*Altait*“). Als schwer lösliche Verbindung fällt PbS beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Pb(II)-Salzlösungen als schwarzer Niederschlag aus: $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$ (analog: $Pb^{2+} + Se^{2-} \rightarrow PbSe$). Die Reaktion ist sehr empfindlich, sodass selbst Spuren von Pb(II) in Wasser durch die Dunkelfärbung mit H_2S erkannt werden können. PbS wirkt wie PbSe und PbTe als Eigenhalbleiter und Photohalbleiter (**Verwendung** in photographischen Lichtmessern).

Bleidisulfid PbS_2 (Tab. 100; CdI_2-Struktur) bildet sich aus *Bleimonosulfid* und *Schwefel* bei hohem Druck ($PbS + S \leftrightarrows PbS_2$) und zerfällt unter Normalbedingungen in Umkehrung der Bildung in PbS und Schwefel ($PbSe_2$ und $PbTe_2$ sind instabiler und bisher unbekannt).

3.4.5 Der Bleiakkumulator („Bleiakku“)

Aufbau des Pb-Akkus. Der bis jetzt immer noch gebräuchlichste Akkumulator ist der im Jahre 1859 von Gaston Planté (1834–1889) entwickelte „*Bleiakkumulator*“ (vgl. S. 239). Er besteht in *geladenem Zustande* aus zwei, in wässerige Schwefelsäure (2.5- bis 4-molare „*Akkumulatorensäure*“, Dichte 1.15–1.22 g/cm^3) eintauchenden, stromführenden, gitterförmigen Bleigerüsten, von denen das eine mit *schwammförmigem Blei*, das andere mit *Bleidioxid* ausgefüllt ist. Die „*Aktivmassen*“ (Pb, PbO_2) müssen in poröser Form

vorliegen, um eine gute Durchdringung mit der Schwefelsäure und damit eine hohe reaktive Oberfläche von Elektrode und Elektrolyt zu gewährleisten. Auch nutzt man besonders reines Pb, an welchem sich infolge von Überspannung kein H_2 entwickelt (Spuren Gold oder Platin machen den Bleiakku wegen Erniedrigung der Überspannung unbrauchbar; an reinem Pb erfolgt 3–5% H_2-Entwicklung pro Monat bei 20°C). Darüber hinaus verwendet man nichtstöchiometrisches *schwarzes* PbO_{2-x}, welches anders als PbO_2 den Strom leitet. Verbindet man die beiden Elektrodenplatten leitend miteinander, so fließt wegen der vorhandenen Spannung von etwa 2 V unter gleichzeitiger Bildung von $PbSO_4$ ein Elektronenstrom von Pb zu PbO_{2-x} (Fig. 220), wobei sich – vereinfacht – die chemischen Vorgänge (1) und (2) abspielen (H_2SO_4 beteiligt sich an den betreffenden Reaktionen und muss mithin zur Aktivmasse hinzugezählt werden; die wiedergegebenen Potentiale ε_0 beziehen sich auf die sehr kleine Pb^{2+}-Konzentration in Anwesenheit von schwerlöslichem $PbSO_4$):



$$\overset{\pm 0}{Pb} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \overset{+2}{PbSO_4} + 2\ominus \qquad (\varepsilon_0 = -0.356\,V) \quad (1)$$

$$\overset{+4}{PbO_2} + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\ominus \rightleftharpoons \overset{+2}{PbSO_4} + 2H_2O \qquad (\varepsilon_0 = +1.685\,V) \quad (2)$$

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O + \text{Energie} \quad (3)$$

Fig. 220 Schema des Bleiakkumulators.

Die gemäß der E_{MK} von $0.356 + 1.685 = 2.041$ V pro Molumsatz freiwerdenden elektrischen Energie von $2 \times 2.041 = 4.082$ Faradayvolt (394 kJ) kann zur *Leistung von Arbeit nutzbar gemacht werden*, z. B. zur Durchführung von Elektrolysen, zum Antrieb von Motoren, für Beleuchtungszwecke, für den Notbetrieb von Computern, Telefonzentralen, Rechenzentren, zum Starten von Kraftwägen. Da beim Entladen des Akkumulators, wie aus der Gesamtgleichung (3) hervorgeht, *Schwefelsäure verbraucht* wird und *Wasser entsteht*, sinkt während des Entladungsvorganges die Säurekonzentration. Daher lässt sich der Ladungszustand des Bleiakkus durch Kontrolle der *Säuredichte* (z. B. mithilfe eines Schwimmers) verfolgen.

Laden des Pb-Akkus. Im *entladenen Zustande* des Pb-Akkus sind beide Elektrodenplatten mit feinstkristallinem $PbSO_4$ bedeckt, dessen Löslichkeit etwas höher als die von grobkristallinem $PbSO_4$ ist. Zur *Wiederaufladung* legt man an die Elektroden eine äußere Spannung von *mehr* als 2 V in umgekehrter Richtung derart an, dass man die vorher *positive PbO_2-Platte* mit dem *positiven*, die *negative Pb-Platte* mit dem *negativen Pol* der *äußeren Stromquelle* verbindet (man macht damit die PbO_2-Platte zur Anode, die Pb-Platte zur Kathode). Dabei kehren sich die chemischen Prozesse (1) und (2) um, sodass insgesamt gemäß (3) das in geringen Mengen gelöste $PbSO_4$ an den Gitterelektroden wieder in *Blei* und *Bleidioxid* verwandelt wird. Ist alles $PbSO_4$ verbraucht, so wird bei weiterer Energiezufuhr das Wasser elektrolytisch unter kathodischer Bildung von Wasserstoff ($2H^+ + 2\ominus \leftrightarrows H_2$) und anodischen Entwicklung von Sauerstoff ($2H_2O \leftrightarrows O_2 + 4H^+ + 4\ominus$) zersetzt („*Gasen*“ des Pb-Akkus). Da für diese Elektrolyse eine höhere Spannung erforderlich ist als für das Laden des Akkus, macht sich das Ende der Aufladung durch eine deutliche Steigerung der Klemmspannung bemerkbar. Um das zu Knallgasgemischen führende – natürlich (s. oben) oder durch Überladung hervorgerufene – „Gasen“ des Akkus zurückzudrängen, nutzt man heute abgeschlossene Pb-Akkus, in welchen der an der positiven Elektrode gebildete Sauerstoff an der negativen Elektrode wieder zu Wasser reduziert wird ($O_2 + 4H^+ + 4\ominus \leftrightarrows 2H_2O$), wodurch sich zugleich der Anteil der H_2-Bildung an dieser Elektrode erniedrigt. Gebildeter Wasserstoff entweicht über ein Druckventil. Der Sauerstofftransfer zwischen den Elektroden im Elektrolyten kann dadurch erleichtert werden, dass ein „*fester Elektrolyt*“ in Form von H_2SO_4-getränktem porösem Siliciumdioxid oder Vlies genutzt wird (Pb-Akkus werden dadurch in jeder Lage betreibbar).

Betrieb des Pb-Akkus. Zur Überwindung des Leitungswiderstandes der Säure wird sowohl bei der Ladung als auch bei der Entladung elektrischer Energie verbraucht (Umwandlung von elektrischer in Wärmeenergie). Schon aus diesem Grunde ist daher die zum *Laden* eines Pb-Akkus erforderliche *Energiemenge stets größer* als die beim *Entladen freiwerdende*. In gleicher Richtung wirken andere Vorgänge (z. B. das „Gasen“, die Entnahme zu großer Entladungsstromstärken). In der Praxis rechnet man mit einem Energieverlust von 20–25%.

Die *Güte* und *Lebensdauer* eines Pb-Akkus ist aus verschiedenen Gründen *begrenzt*. So verwandelt sich mit der Betriebsdauer kleinkristallines $PbSO_4$ zunehmend in *grobkristallines*, welches für die Ladereaktion nicht mehr zur Verfügung steht, da infolge von dessen verminderter Löslichkeit (kleinere

Pb^{2+}-Konzentration) die Elektrolyse des Wassers vor der von $PbSO_4$ erfolgt (*Abnahme der Energiespeicherfähigkeit* eines Pb-Akkus). Des weiteren *korrodiert* das stromleitende Pb-Gitter dadurch, dass es mit wachsender Betriebszeit des Pb-Akkus zunehmend in PbO_2 verwandelt wird (*Begrenzung der Zahl von Lade-/Entlade-Cyclen*).

Andere Akkumulatoren. Mit Sn und SnO_2 lässt sich kein dem Bleiakkumulator entsprechender *Zinnakkumulator* aufbauen, da hierzu die Oxidationsstufe von SnO_2 nicht ausreicht. Bezüglich anderer Akkumulatoren sowie der in neuerer Zeit an Interesse gewinnenden „*Brennstoffzellen*“ vgl. S. 238 und 269. Bei der Verwirklichung z. B. des Vorganges $C + O_2 \rightarrow CO_2$ in einer galvanischen Zelle ließe sich der „freie Anteil“ der dabei entwickelten Wärmemenge von 395 kJ/mol quantitativ in Arbeit umwandeln, während auf dem Umwege über eine Wärmekraftmaschine nur 20% der Wärme in Arbeit übergehen.

3.5 Organische Verbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis[92, 93, 94]

Überblick

Die Reste R der *germanium-, zinn- und bleiorganischen Verbindungen* E_nR_p (E = Ge, Sn, Pb) können wie im Falle der siliciumorganischen Verbindungen Si_nR_p (s. dort) über *Einfach-* oder *Mehrfachbindungen* mit einem *ein-* bis *sechszähligen* (gegebenenfalls auch höherzähligen), ungeladenen oder geladenen *zentralen Tetrelatom* ($n = 1$) verknüpft sein (vgl. hierzu Formelschema auf S. 986: E anstelle von Si). Des weiteren existieren *höhere gesättigte* oder *ungesättigte* Organylgermane, -stannane, -plumbane ($n > 1$) mit *Ketten, Ringen, Käfigen* miteinander verknüpfter („*catenierter*“), R-tragender oder – in Ausnahmefällen – R-freier E-Atome. In Richtung silicium-, germanium-, zinn-, bleiorganischer Verbindungen wächst die Tendenz zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen von E und damit die Strukturvielfalt der Substanzen. In gleicher Richtung nimmt die Stärke sowohl der EE-Bindungen wie auch EC-Bindungen ab und sinkt die Bildungstendenz ungesättigter Verbindungen. Von *technischer und praktischer Bedeutung* sind insbesondere Zinnorganyle. Das als Antiklopfmittel in großer Menge produzierte *Bleitetraethyl*

---

[92] **Literatur.** Houben-Weyl: „*Metallorganische Verbindungen*: Ge, Sn“, „*Metallorganische Verbindungen*, Pb“ **13/6** (1978), **13/7** (1975); Gmelin: „*Organogermanium Compounds*“, „*Organotin Compounds*“, „*Organolead Compounds*“, Syst.-Nr. **45, 46, 47**; S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg. der Serie: „The Chemistry of Functional Groups“): „*The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*“, **Vol. 1, Vol. 2** (Part 1, 2), Wiley, Chichester 1995, 2002; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Aufl., B.G. Teubner, Wiesbaden 2005, S. 199–246; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Germanium*“, „*Tin*“, „*Lead*“ (vgl. Vorwort); M. Lesbre, P. Mazerolles; J. Satgé: „*The Organic Compounds of Germanium*“, Wiley, London 1971; K.C. Molloy, J.J. Zuckerman: „*Structural Organogermanium Chemistry*“, Adv. Inorg. Radiochem. **27** (1983) 113–156; A.G. Davis: „*Organotin chemistry*“, VCH, Weinheim 1997; A.G. Davies, P.J. Smith: „*Recent Advances in Organotin Chemistry*“, Adv. Inorg. Radiochem. **23**(1980) 1–77; M. Pereyre, J.P. Quintard, A. Rahm: „*Tin in Organic Synthesis*“, Butterworth, London 1987; K. Das, S.W. Ng, M. Gielen: „*Chemistry and Technology of Silicon and Tin*“, Oxford Univeristy Press, Oxford 1992; J.M. Buriak: „*Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces*“, Chem. Rev. **102** (2002) 1271–1308. Vgl. auch Anm. 94, 95, 96, 97, 98.

[93] **Geschichtliches.** Lange Zeit hindurch blieb das von C. Winkler im Jahre 1897 aus $GeCl_4$ und $ZnEt_2$ synthetisierte *Tetraethylgerman* $GeEt_4$ die einzige germaniumorganische Verbindung. Eingehende Studien ab 1925 deckten dann viele chemische Analogien von Germanium- mit Siliciumorganylen auf (vgl. hierzu die in Anm.[78] auf S. 985 aufgelisteten „Meilensteine“ siliciumorganischer Verbindungen). Die erste zinnorganische Verbindung, *Diethylzinndiiodid* Et_2SnI_2, erhielt E. Frankland bereits im Jahre 1849 durch Reaktion von Sn mit EtI. Unabhängig hiervon stellte C.J. Löwig 1852 *Polydiethylstannylen* $[SnEt_2]_x$ durch Einwirkung von EtI auf Na/Sn dar. Hierbei bilden sich, wie kurze Zeit später gefunden wurde, auch Et_3SnI, $SnEt_4$ und $Et_3SnSnEt_3$. Eingehend werden Zinnorganyle seit 1900 untersucht. Inzwischen kennt man eine große Zahl gesättigter Zinnorganyle, unter denen einige in der *Technik* und der *Pharmakologie* genutzt werden. Auch höhere, zweiwertige sowie ungesättigte Zinnorganyle sind synthetisiert worden. Bleiorganische Verbindungen (z. B. Et_3PbI oder $Et_3PbPbEt_3$) beschreibt in den Jahren 1852–1853 erstmals C.J. Löwig (gewonnen auf ähnlichem Wege wie die zinnorganischen Verbindungen). Sie werden ab 1915 eingehender untersucht.

[94] **Physiologisches.** Organogermane R_nGeX_{4-n} sind bis auf wenige Ausnahmen *nicht giftig*. Mit Siliciumorganylen vergleichbare Verbindungen verhalten sich dabei weniger toxisch als erstere (z. B. ist $PhGeX_3$ 100-mal ungiftiger als $PhSiX_3$; X = $(—OCH_2CH_2)_3N$). Von Interesse ist die Antitumorwirkung einiger komplex zusammengesetzter „Spiroverbindungen“. Die Toxizität der *Organostannane* R_nSnX_{4-n} wächst mit dem Organylierungsgrad *n* und abnehmender Kettenlänge von R. Besonders *giftig* sind Zinnorganyle, welche Me_3Sn^+ bilden können (MAK-Wert = 0.1 mg Sn pro m^3), weniger giftig etwa Verbindungen wie $(Octyl)_2Sn(Maleat)_2$. Die R_3Sn-haltigen Verbindungen schädigen u. a. das die Nervenfasern („Axone“) umgebende und für deren Funktion wichtige „*Myelin*“ (von griech. Myelos = Mark). Die Toxizität der Organoplumbane R_nPbX_{4-n} ist deutlich größer als die der entsprechenden Organostannane (MAK-Wert = 0.075 mg Pb pro m^3). Besonders *giftig* sind Lieferanten für Kationen R_3Pb^+ bzw. R_2Pb^{2+}, welche u. a. die oxidative Phosphorylierung bzw. die Funktion der SH-haltigen Enzyme blockieren.

$PbEt_4$ wird heute wegen seiner Giftigkeit in der Regel nicht mehr den Autokraftstoffen beigemengt. Bezüglich der Geschichte und der Physiologie der Ge-, Sn-, Pb-Organyle vgl. Anm.[93,94].

Nachfolgend werden zunächst *Organylmonotetrelane* (>E<), dann *höhere gesättigte Organyltetrelane* (Organyloligotetrelane ≥E—E≤), des weiteren *Organyltetrelylene* (>E:) und schließlich *ungesättigte Organyltetrelane* („*Tetrelene*“ >E═; „*Tetreline*“ —E≡) – mit Derivaten – besprochen.

Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate[92,95]

Tetraorganylgermane, -stannane, -plumbane ER_4 werden analog den Tetraorganylsilanen SiR_4 (s. dort) durch *Direktsynthese* (1), *Metathese* (2) sowie *Hydrogermierung*, *-stannierung*, *-plumbierung* („Hydrotetrelylierung“) (3) im Laboratorium sowie in der Technik (Sn-Verbindungen) dargestellt, z. B. (X = Halogen):

$$\underset{(E = Ge/Cu,\ Sn,\ Pb)}{E + nRX} \xrightarrow{(a)} R_nEX_{4-n};\quad \underset{(E = Ge,\ Sn)}{EX_2 + RX} \xrightarrow{(b)} REX_3:\quad \underset{(R = Me,\ Et)}{4NaPb + 4RX} \xrightarrow{(c)} PbR_4 + 3Pb + 4NaX; \tag{1}$$

$$\underset{(E = Ge,\ Sn,\ Pb)}{EX_4 + 4RMgX} \xrightarrow{(a)} ER_4 + 4MgX_2;\quad 2PbX_2 + 4RMgX \xrightarrow[-4MgX_2]{(b)} \{2PbR_2\} \xrightarrow{(c)} PbR_4 + Pb; \tag{2}$$

$$\underset{(E = Ge,\ Sn,\ Pb)}{R_3EH + CH_2{=}CH_2R'} \xrightarrow{(a)} R_3ECH_2CH_2R';\quad \underset{(E = Ge,\ Sn,\ Pb)}{R_3EH + HC{\equiv}CR'} \xrightarrow{(b)} R_3ECH{=}CHR'. \tag{3}$$

Die Produkte der Direktsynthese (1a, b) müssen noch durch Metathese in ER_4 umgewandelt werden, wobei man für (2a) auch andere R^--Überträger wie LiR, AlR_3, NaR nutzen kann (z. B. $Me_2GeCl_2 + 2LiR \rightarrow Me_2GeR_2 + 2LiCl$; $3SnCl_4 + 4AlR_3 + 4NaCl \rightarrow 3SnR_4 + 4NaAlCl_4$; $Me_3SnCl + RBr + 2Na \rightarrow Me_3SnR + 2NaX$; $Me_2PbI_2 + 2LiBu \rightarrow Me_2PbBu_2 + 2LiI$). Zur Darstellung der *Tetraorganylplumbane* durch das Direktverfahren (1) nutzt man auch die *Elektrolyse* von RMgX in einer Etherlösung unter Verwendung einer *Bleianode* ($4R^- + Pb \rightarrow PbR_4 + 4\ominus$). Auch setzt man zur Metathese (2) anstelle von $PbCl_4$ das Tetraacetat $Pb(OAc)_4$ ein. Hingewiesen sei auf die Reaktion (2c): während normalerweise die Komproportionierung $Pb(0) + Pb(IV) \rightarrow 2Pb(II)$ energetisch bevorzugt ist (vgl. Bleiakkumulator), kehren sich die Verhältnisse im Falle von PbR_2 um.

Eigenschaften. Die *tetraedisch* gebauten Tetraorganyltetrelane (monomer, T_d-Symmetrie) stellen *ungiftige* (GeR_4), *giftige* (SnR_4) bzw. *sehr giftige* (PbR_4) *farblose* Flüssigkeiten oder Feststoffe dar, z. B. (jeweils Smp./Sdp.): $GeMe_4$ (−88/43.4°C); $SnMe_4$ (−54.8/78°C); $PbMe_4$ (−27.5/110°C); $GePh_4$ (235.7/>400°C); $SnPh_4$ (226/>420°C); $PbPh_4$ (28/>270°C). Die Verbindungen sind wie SiR_4 unter Normalbedingungen *hydrolysestabil*, *luftunempfindlich* (nach Zündung Verbrennung zu GeO_2, SnO_2, PbO, CO_2, H_2O) und *thermostabil* (die gemäß $ER_4 \rightarrow ER_3^{\cdot} + R^{\cdot}$ einsetzende Thermolyse erfolgt in der Reihe $SiR_4 < GeR_4 < SnR_4 < PbR_4$ sowie mit zunehmender Stabilität von R, also in Richtung Ph < Me < Et < *i*Pr leichter; z. B. zersetzt sich $SiMe_4$ um 700°C, $SnMe_4$ um 400°C). Leichter als in SiR_4 – und in Richtung $GeR_4 < SnR_4 < PbR_4$ sowie für ≥E—R in Richtung R = Bu < Ar < Et < Me < Vi < Ph < Bz < Allyl < CH_2CN < COOMe zunehmend leichter – lassen sich die EC-Bindungen durch *Halogene* X_2 sowie *Halogenwasserstoffe* HX (4a), des Weiteren durch *Tetrahalogenide* EX_4 und andere *Lewis-Säuren* (4b) spalten (die Reaktionen von GeR_4 mit HX oder EX_4 müssen durch Lewis-Säure katalysiert werden):

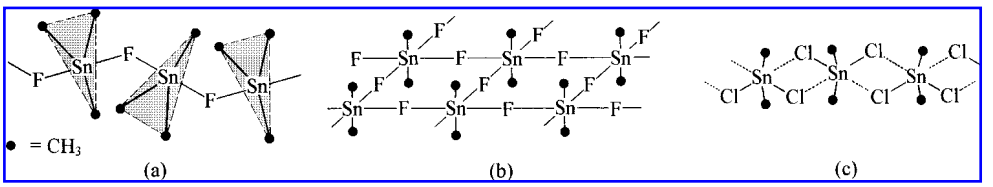
$$ER_4 + nX_2\ (HX) \xrightarrow{(a)} R_{4-n}EX_n + nRX\ (RH);\quad ER_4 + EX_4 \xrightarrow{(b)} R_3EX + REX_3 \rightarrow 2R_2EX_2. \tag{4}$$

---

[95] **Literatur.** I. Haiduc, D.B. Sowerby (Hrsg.): „*The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*“ (Beiträge von I. Haiduc, M. Dräger, P.G. Harrison, M. Veith, B. Mathiasch), Acad. Press, London 1987, S. 361–416; F. Colomer, R.J.P. Corriu: „*Chemical and Stereochemical Properties of Compounds with Silicon- and Germanium-Transition Metal Bonds*“, Topics Curr. Chem. **96** (1981) 79–107; M. Veith: „*Cage Compounds with Main-Group Metals*“, Chem. Rev. **90** (1990) 3–16; „*Alkyl- and Arylsubstituted Main-Group Metal Amides*“, Adv. Organomet. Chem. **31** (1990) 264–300; K.C. Molloy: „*Organotin Heterocycles*“, Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 171–234; M.A. Paver, C.A. Russel, D.S. Wright „*Struktur und Bindung bei metallorganischen Anionen schwerer Elemente der 4. und 5. Hauptgruppe*“, Angew. Chem. **107** (1995) 1679–1688; Int. Ed. **34** (1995) 1545; P.P. Power: „*Persistent and Stable Radicals of the Heavier Main Group Elements and Related Species*“, Chem. Rev. **103** (2003) 789–809; V.Y. Lee, A. Sekiguchi: „*Si-, Ge-, and Sn-Centered Free Radicals: From Phantom Species to Grams-Order-Scale Materials*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1209–1222.

Gute Abgangsgruppen lassen sich sogar durch *Lithiumorganyle* substituieren (z. B. $Sn(CH{=}CH_2)_4 + 4\,LiPh \rightarrow SnPh_4 + LiCH{=}CH_2$). Ähnlich wie Halogene vermögen *andere Nichtmetalle* die EC-Bindungen zu spalten. Vergleichsweise leicht – und in Richtung $R_3SiCp < R_3GeCp < R_3SnCp < R_3PbCp$ rascher – erfolgen darüber hinaus *metallotrope 1,2-Verschiebungen* in Cyclopentadienyltetrelanen R_3ECp ($Cp = C_5H_5$) unter Spaltung und gleichzeitiger Neubildung von EC-Bindungen (vgl. Formelbild auf S. 987).

Halogengermane, -stannane, -plumbane R_nEX_{4-n} lassen sich durch *Direktsynthese* (1), *Teilhalogenierung von ER_4* (4) oder durch *Addition* von EX_2 an ungesättigte organische Verbindungen (vgl. S. 988) gewinnen. Unter ihnen sind die *Stannane* und *Plumbane*, falls R nicht sehr raumbeanspruchend ist – anders als die *monomeren, tetraedisch* gebauten Silane oder Germane (Koordinationszahl von Si, Ge = *vier*) in fester Phase über Halogenbrücken anelliert und besitzen im Falle „starker“ EXE-Brücken vergleichsweise hohe Schmelzpunkte. Die Tendenz zur EXE-Brückenbildung wächst hierbei in der Reihe $R_nGeX_{4-n} \ll R_nSnX_{4-n} < R_nPbX_{4-n}$ und $R_nECl_{4-n} < R_nEF_{4-n}$ wobei Zinn und Blei in R_nEX_{4-n} insbesondere die Koordinationszahlen *fünf* (trigonal-bipyramidale EX_5-Einheiten) und *sechs* besitzen (oktaedrische EX_6-Einheiten). So bilden Me_3SnF (Zers. bei 375 °C vor Erreichen des Smp.) und Me_3SnCl (Smp. 38 °C, Sdp. 152 °C) *Kettenpolymere* des Typs (a) mit SnXSnX-Zick-Zack-Ketten (∢ EFE/ClE = 140°/152°), Ph_3SnF (Zers. bei 357 °C vor Erreichen des Smp.) Kettenpolymere (a) mit linearer SnFSnF-Kette (∢ EFE = 180°), Ph_3SnCl (Smp. 144 °C) und Ph_3SnBr (Smp. 128 °C) Monomere, Ph_3PbCl und Ph_3PbBr Kettenpolymere. Me_2SnF_2 (Zers. 400 °C vor Erreichen des Smp.) kommt die *Schichtstruktur* (b) zu (vgl. hierzu Struktur von SnF_4, S. 1011), während Me_2SnCl_2 (Smp. 100 °C) und Ph_2SnCl_2 die *Bandstruktur* (c) aufweisen (analog ist Ph_2PbCl_2 gebaut, doch sind PbClPb-Brücken symmetrisch). Die Halogenide R_nEX_{4-n} sind luftstabil, hydrolysestabil und mehr oder weniger thermostabil (die Verbindungen $RPbX_3$ nähern sich in ihrer Zersetzlichkeit den Tetrahalogeniden PbX_4 an, doch sind $MePbBr_3$ und $MePbI_3$ zum Unterschied von $PbBr_4$ und PbI_4 noch zugänglich). Die Organyltetrelhalogenide stellen wichtige Edukte für die Herstellung anorganischer und organischer Derivate der Tetraorganyltetrelane dar.



Germane, Stannane, Plumbane R_nEH_{4-n} entstehen insbesondere durch Hydrierung der Halogenide R_nEX_{4-n} mit $NaBH_4$ in Wasser oder $LiAlH_4$ in Ether als luftempfindliche Substanzen, deren Zersetzlichkeit mit abnehmender Zahl *n* der Organylgruppen wächst und sich der Instabilität von EH_4 annähert (z. B. ist Me_3SnH bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, während SnH_4 unter gleichen Bedingungen langsam zerfällt; Me_3PbH zersetzt sich bereits bei −40 °C, Plumbane R_3PbH mit längeren Alkylresten R sind thermostabiler). Wichtige Reaktionen der Verbindungsklasse stellen die *Hydrogermolyse*, *-stannolyse* und *-plumbolyse* sowie die *Hydrogermierung*, *-stannierung* und *-plumbierung* (Hydrogermylierung, -stannylierung, -plumbylierung) dar. In ersterem Falle erfolgt die Spaltung der σ-Bindung einer Verbindung A—B (5a), in letzterem Falle die Spaltung einer π-Bindung eines Alkens $\rangle C{=}C\langle$ (5b):

$$\underset{\text{(a)}}{R_3E{-}H + A{-}B \longrightarrow R_3E{-}A + H{-}B}; \quad \underset{\text{(b)}}{R_3E{-}H + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow \rangle(R_3E)C{-}CH\langle} \qquad (5)$$

Besonders gut untersucht sind die Hydrostannolysen und Hydrostannierungen (Stannane sind wohlfeiler als Germane und weniger giftig sowie beständiger als Plumbane).

Im Zuge der **Hydrostannolyse** kann der zinngebundene Wasserstoff teils „*protisch*“ reagieren (z. B. $Ph_3SnH + LiPh \rightarrow Ph_3SnLi + HPh$; analog verhalten sich Ph_3GeH und Ph_3PbH; $4\,R_3SnH + Ti(NR_2)_4 \rightarrow Ti(SnR_3)_4 + 4HNR_2$), teils aber auch „*hydridisch*“ (z. B. $R_3SnH + RCO_2H \rightarrow RCO_2SnR_3 + H_2$; $R_3SnH + \rangle C{=}O \rightarrow \rangle CH{-}OSnR_3$; analog verhalten sich R_3GeH, R_3PbH, anders $HECl_3$: $\rightarrow \rangle(Cl_3E)C{-}OH$) oder „*radikalisch*“ (z. B. $Bu_3SnH + RX \rightarrow R_3SnX + RH$; analog verhalten sich R_3GeH, R_3PbH). Letztere Reaktionen verlaufen in Anwesenheit – bei R_3PbH auch in Abwesenheit – von Radikalstartern im Zuge einer Radikalkettenreaktion ($R_3Sn^{\cdot} + RX \rightarrow R_3SnX + R^{\cdot}$; $R^{\cdot} + R_3SnH \rightarrow R_3Sn^{\cdot} + RH$) und stellen eine bequeme Methode zur Überführung von Halogeniden RX in Kohlenwasserstoffe dar.

Mithilfe der **Hydrostannierung** können CC-Mehrfachbindungen *chemoselektiv, stereo-* und *regiospezifisch* gemäß (5b) sowohl ohne Katalysator als auch in Anwesenheit von Radikalen (häufig Bildung von *cis-*/*trans*-Isomergemischen) oder von Lewis-Säuren wie H_2PtCl_6 bzw. $Pd(PPh_3)_4$ *hydriert* werden (vergleiche hierzu Hydrosilierung), z. B.: $PhCH{=}CH{-}CH{=}O + R_3SnH$, dann $+ H_2O \rightarrow$

$PhCH_2—CH_2—CH=O$; $R_3SnH + PhC\equiv CH \rightarrow$ *trans*-$PhCH=CHSnR_3$; $R_3SnH + CH_2=CH—C\equiv N \rightarrow CH_3—CH(SnR_3)—C\equiv N$ (ohne Katalysator), $\rightarrow (R_3Sn)CH_2—CH_2—C\equiv N$ (mit Radikalstarter), $R_2SnH_2 + HC\equiv C—CH_2—C\equiv CH \rightarrow R_2Sn(—CH=CH—CH_2—CH=CH—)$ (die Hydroplumbierungen erfolgen bereits bei Temperaturen unterhalb 0 °C und sind zum Teil stark lösungsmittelabhängig, z. B. $Bu_3PbH + CH_2=CH—CN \rightarrow (Bu_3Pb)CH_2—CH_2—CN$ (in Et_2O), $\rightarrow CH_3—CH(PbBu_3)—CN$ (in BuCN).

Germanole, Stannanole, Plumbanole $R_nE(OH)_{4-n}$. Die *Hydrolyse* der Halogenide R_nGeX_{4-n} ist – anders als im Falle von R_nSiX_{4-n} – nicht nur für X = F, sondern auch für X = Cl, Br, I *reversibel* (die Hydrolyseneigung nimmt in Richtung X = F < Cl < Br < I zu). Die gebildeten *Germanole* $\mathbf{R_nGe(OH)_{4-n}}$ kondensieren wie die entsprechenden Silanole unter Bildung von *Germoxanen* wie $R_3Ge—O—GeR_3$ (bzgl. der Bindungsverhältnisse vgl. S. 929), $(—R_2Ge—O—)_x$ (acyclisch und cyclisch; wegen Hydrolyseempfindlichkeit – anders als Silicone (S. 992) – nicht als Kunststoffe geeignet), $(RGeO_{1.5})_x$. Die durch Hydrolyse von R_nSnX_{4-n} gewinnbaren *Stannanole* $\mathbf{R_nSn(OH)_{4-n}}$ weisen *amphoteren Charakter* auf und bilden mit starken Säuren *hydratisierte Stannyl-Kationen* (z. B. $Me_3SnOH + H^+ + H_2O \rightarrow Me_3Sn(OH_2)_2^+$; mit großen Anionen fällbar; trigonal-bipyramidaler Bau mit H_2O in axialen Positionen), mit starken Basen *Stannate* (z. B. $1/n\ (R_2SnO)_n + 2OH^- + H_2O \rightarrow R_2Sn(OH)_4^{2-}$; oktaedrischer Bau). Die Tendenz der Stannanole zur Kondensation unter Bildung von *Stannoxanen* wächst mit abnehmendem Organylierungsgrad; sie ist insgesamt geringer als die der entsprechenden Germanole. Ähnlich wie zinngebundene F-Atome bilden auch zinngebundene O-Atome starke Brücken aus. Demgemäß ist R_3SnOH in Lösung *dimer*, in fester Phase analog Me_3SnF (a) *polymer*; auch lagern sich die aus $R_2Sn(OH)_2$ hervorgehenden Polystannanone $—R_2Sn—O—R_2Sn—O—R_2Sn—O–$ zu Doppelketten zusammen (trigonal-bipyramidales Zinn mit R in äquatorialen Positionen), wogegen die aus $RSn(OH)_3$ hervorgehenden *Stannonsäuren* RSnO(OH) über SnOSn-Brücken vernetzte Polymere bilden (die Stannonsäure TsiSnO(OH) mit dem voluminösen Rest Tsi = $C(SiMe_3)_3$ ist im Sinne der Formulierung $[TsiSnO(OH)]_3$ trimer mit zentralem Sn_3O_3-Sechsring). Die durch *Hydrolyse* von R_nPbX_{4-n} erhältlichen Plumbanole $\mathbf{R_nPb(OH)_{4-n}}$ weisen wie die Stannanole *amphoteren Charakter* auf und bilden *Plumbyl-Kationen* sowie *Plumbate*. Beispielsweise existiert $R_2Pb(OH)_2$ im pH-Bereich 8–10, während bei pH < 5 $R_2Pb_{aq}^{2+}$, bei pH 5–8 $[R_2Pb(OH)]_2^{2+}$ und bei pH > 10 $R_2Rb(OH)_3^-$ vorliegt. Plumbanole zeigen keine Kondensationsneigung; die Bildung von *Plumboxanen* erfolgt nur bei Wasserentzug.

Die *Alkoholyse* der Halogenide R_nEX_{4-n} in Anwesenheit von NR_3 führt zu **Estern** $R_nE(OR)_{4-n}$ (Bau von Me_3SnOMe und Me_3PbOMe analog Me_3SnF (a)). Sehr reaktives Et_3PbOMe addiert sich an $CH_2=CH—CN$ unter *Oxyplumbierung*, wobei gebildetes $MeOCH_2—CH(PbEt_3)—CN$ zu $Et_3PbOMe + MeOCH_2—CH_2—CN$ methanolisierbar ist (Addition von MeOH an Doppelbindungen mit Et_3PbOMe als Katalysator). Die Reaktion von R_nEX_{4-n} mit *Schwefelwasserstoff* ergibt mehr oder weniger kondensationsfreudige **Thiole** $R_nE(SH)_{4-n}$ (z. B. Bildung von sesselförmig gebautem $(Ph_2SnS)_3$ bzw. $(Ph_2PbS)_3$), die Reaktion mit *Alkalimetallamiden* führt zu **Amiden** $R_nE(NR_2)_{4-n}$ (bezüglich der Bindungsverhältnisse der Verbindungen $N(EMe_3)_3$, $P(EMe_3)_3$ vgl. S. 929).

Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Anionen $\mathbf{ER_3^-}$. Alkalimetallgermanide, -stannide, -plumbide MER_3 (R z. B. Me, Et, Bu, *t*Bu, Ph, Mes, Bz, $SiMe_3$; anstelle Alkali- auch Erdalkalimetalle) lassen sich analog den Silaniden $MSiR_3$ (S. 989) u. a. durch Spaltung von EH-Bindungen durch Alkalimetallhydride bzw. durch Spaltung von ER-, EHal-, EE-Bindungen durch Alkalimetalle in flüssigem NH_3, Ethern, Benzol, Hexamethylphosphortriamid und ähnlichen Medien darstellen, z. B. $R_3EH + MH \rightarrow MER_3 + H_2$; $EPh_4 + 2Na \rightarrow NaEPh_3 + NaPh$, $2R_3EHal + 4Na \rightarrow \{R_3E—ER_3 + 2Na + 2NaHal\} \rightarrow 2NaER_3 + 2NaHal$ (in Anwesenheit von Quecksilber bilden sich gemäß $2R_3EHal + 2Na + Hg \rightarrow Hg(ER_3)_2 + 2NaHal$ Quecksilberverbindungen $Hg(ER_3)_2$). Die „Salze" MER_3 enthalten *pyramidal* gebaute Anionen ER_3^-. Die Lage des Gleichgewichts $MER_3 \leftrightarrows M^+ + ER_3^-$ hängt u. a. von der Solvatationskraft des Lösungsmittels für M^+ ab. Für $NaSnPh_3$ wird etwa in flüssigem Ammoniak vollständige Dissoziation angenommen. Die *Brönsted-Basizität* der Anionen ER_3^- sinkt wie die der isoelektrischen Pentelane $E'R_3$ (E′ = Element der V. Hauptgruppe) mit wachsender Ordnungszahl der Elemente:

Brönsted-Basizität $SiR_3^- > GeR_3^- > SnR_3^- > PbR_3^-$,

sodass Germane R_3GeH hinsichtlich flüssigem NH_3 und Plumbane hinsichtlich wässerigem Ammoniak bereits als Protonendonatoren wirken (die Basizität ist für die geladenen Spezies größer als für die ungeladenen). Offensichtlich lassen sich auch *Dianionen* ER_2^{2-} wie z. B. $Li_2Ge(SiiPr_3)_2 \cdot THF$ (im Kristall dimer) gewinnen. Als gute Lewis-Basen reagieren die Alkalimetallgermyle, -stannyle, -plumbyle MER_3 mit Elementhalogeniden als Nucleophile (z. B. $NaGePh_3 + Me_3SnCl \rightarrow Ph_3Ge—SnMe_3 + NaCl$; $NaSnPh_3 + Me_3GeCl \rightarrow Ph_3Sn—GeMe_3 + NaCl$; $Ph_3PbMgBr + Ph_3PbBr \rightarrow Ph_3Pb—PbPh_3 + MgBr_2$). Ähnlich wie $E'R_3$ (E′ = As, Sb, Bi) bilden auch die Anionen ER_3^- (E = Ge, Sn, Pb) als gute Liganden mit Übergangsmetallfragmenten ML_n **Germyl-, Stannyl-** bzw. **Plumbyl-Komplexe**, z. B. $2GePh_3^- + (R_3P)_2PdCl_2 \rightarrow (R_3P)_2Pd(GePh_3)_2 + 2Cl^-$; $SnPh_3^- + Ni(CO)_4 \rightarrow (CO)_3Ni(SnPh_3)^- + CO$; $PbPh_3^- + Pt(PR_3)_4 \rightarrow (R_3P)_2Pt(PbPh_3)^- + 2PPh_3$.

Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Radikale $ER_3^{\cdot}$. Die Spaltung von Disilanen, Digermanen, Distannanen, Diplumbanen gemäß

$$R_3E{-}ER_3 \leftrightarrows 2ER_3^{\cdot}$$

in *pyramidal* gebaute, *paramagnetische* Silyl-, Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Radikale $ER_3^{\cdot}$ (Radikale $CR_3^{\cdot}$ sind planar, S. 931) erfolgt *thermisch* nur dann glatt, wenn die Reste sehr – und in Richtung Disilan bis Diplumban wegen des wachsenden Radius von E zunehmend – raumbeanspruchend sind. So dissoziieren etwa Si_2Mes_6 ab $-60\,^{\circ}C$ und Ge_2Mes_6 ab $-12\,^{\circ}C$ (S. 990), während Pb_2Mes_6 bis zum Zersetzungspunkt (ca. 300 °C) diamagnetisch bleibt (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$). Entsprechend dissoziationsstabil ist Sn_2Mes_6, doch bildet Sn_2Ar_6 mit den sperrigen Gruppen Ar = 2,4,6-$Et_3C_6H_2$ ab 100 °C Stannyl-Radikale. Die durch *Photolyse* von $Hg(ER_3)_2$ oder von Mischungen R_3EH/tBuOO*t*Bu erzeugbaren reaktiven Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-Radikale $ER_3^{\cdot}$ mit nicht allzu raumerfüllenden Resten R stabilisieren sich u. a. mehr oder weniger rasch durch *Dimerisierung* ($SnMe_3^{\cdot}$ bildet diffusionskontrolliert Sn_2Me_6), durch *Abstraktion* von Atomen oder Atomgruppen aus der chemischen Umgebung (vgl. z. B. Hydrostannierung, S. 1030) bzw. durch *Addition* an Verbindungen mit Mehrfachbindungen. Als Konsequenz der vergleichsweise hohen Inversionsbarriere der Radikale $ER_3^{\cdot}$ erfolgen radikalische Reaktionen chiraler Verbindungen RR'R''EH unter Konfigurationserhalt (z. B. RPhGe*—H + CCl_4 (tBu_2O_2, 80 °C) → RMePhGe*—Cl + $HCCl_3$; R = Naphthyl C_8H_9).

Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Kationen ER_3^+ bilden sich aus R_3EX in Supersäuren sowie durch Abstraktion von H^- aus R_3EH mit Ph_3C^+ bzw. von Cl^- aus R_3ECl mit Ag^+ in nicht-basischen organischen Solvenzien wie CH_2Cl_2, Me_2SO, $(Me_2N)_3PO$, z. B.:

$$R_3SnH + HSO_3F \xrightarrow[-H_2]{(HSO_3F)} R_3Sn^+SO_3F^-;\ R_3SnH + Ph_3C^+X^- \xrightarrow[-Ph_3CH]{} R_3Sn^+X^-;$$

$$R_3SnCl + Ag^+ClO_4^- \xrightarrow[-AgCl]{} R_3Sn^+ClO_4^-$$

Die hierbei erhältlichen Kationen liegen allerdings nicht in „freier“ Form vor, sondern sind mehr oder weniger schwach mit einem oder zwei Gegenionen oder Solvensmolekülen koordiniert und dann *tetraedrisch* oder *trigonal-bipyramidal* strukturiert (E in der Polyedermitte; „maskierte“ Stannyl-Kationen $N(SnMe_3)_4^+$ bzw. $P(SnMe_3)_4^+$ bilden sich durch Umsetzung von $N(SnMe_3)_3$ bzw. $P(SnMe_3)_3$ mit Me_3SnO-SO_2CF_3 in Toluol). Offensichtlich führt jedoch die Reaktion von Mes_3GeR bzw. Mes_3SnR (R = —$CH_2CH{=}CH_2$) mit $(Et_3SiCH_2)Ph_2C^+B(C_6F_5)_4^-$ zu Salzen $Mes_3E^+\ B(C_6F_5)_4^-$, welche *trigonal-planare,* (praktisch) unkoordinierte Kationen Mes_3Ge^+ bzw. Mes_3Sn^+ enthalten. Entsprechendes gilt für das gemäß $GeR_3^{\cdot} + Ph_3C^+ \rightarrow GeR_3^+ + Ph_3C^{\cdot}$ zugängliche, sehr elektrophile Kation GeR_3^+ (R = SiMe*t*Bu$_2$; Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$; mit CH_3CN Bildung von $R_3Ge{-}NCCH_3$, mit Li*t*Bu Bildung von R_3Ge*t*Bu; in der Gasphase sind freie Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Kationen lange bekannt). Insbesondere beim Blei besteht wohl die Möglichkeit, unter geeigneten Bedingungen lineare, mit HgR_2 isoelektronische Dikationen ER_2^{2+} zu gewinnen.

Hyperkoordinierte Germane, Stannane, Plumbane $R_nEX_{4-n}(D)_m$ (früher: *hypervalente Tetrelane*). Ähnlich wie Silane R_nSiX_{4-n} (X = Halogen) vermögen auch Germane, Stannane, Plumbane R_nEX_{4-n} unter Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralelements *Donoren* D wie Halogenid, Ether, Amine unter Bildung *anionischer*, *neutraler* oder *kationischer* Komplexe $R_nEX_{4-n}(D)_m$ anzulagern. Wieder kommt den Tetraorganyl-Verbindungen ER_4 besonders geringe Lewis-Acidität zu; doch bilden sich Anionen ER_5^- wie dort in mehr oder weniger großer Gleichgewichtskonzentration beim Versetzen von ER_4-Lösungen mit Alkalimetallorganylen MR, sofern das Kation M^+ ausreichend donorstabilisiert wird. Bezüglich dieser Problematik sowie der Struktur von Komplexen $R_nEX_{4-n}(D)_m$ (n = 3, 2, 1) vgl. das bei den hyperkoordinierten Silanen $R_4SiX_{4-n}(D)_m$ Gesagte (S. 935).

Verwendung. Zinnorganyle (Weltjahresproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) werden in großen Mengen als *PVC-Stabilisatoren* genutzt (Hemmung der durch Einwirkung von Wärme, Licht, Sauerstoff verursachten Verfärbung und Versprödung von PVC; man setzt u. a. Bu_2SnX_2 mit X = $SCH_2COOiC_8H_{17}$ ein). Darüber hinaus dienen sie zur *Vulkanisierung* von Siliconen; auch werden sie (z. B. $(C_6H_{11})_3SnOH$, $(Bu_3Sn)_2O$, $Bu_3SnOOC{-}C_{11}H_{23}$, $Ph_3SnOOC{-}CH_3$) als *Biozide* u. a. gegen Pilz-, Motten- und Milbenbefall sowie gegen Fäulnis u. a. zur Konservierung von Schiffsrümpfen eingesetzt. Me_2SnCl_2 wird zudem zum Aufbringen dünner SnO_2-Schichten auf Glas genutzt (Hydrolyse bei 400–500 °C). Eine Verwendung von Bleiorganylen (z. B. als Antiklopfmittel, Kunststoffadditive oder Biozide) verbietet sich aufgrund der hohen Toxizität der Bleiverbindungen.

Höhere Organylgermane, -stannane und -plumbane[92,96]

Darstellung. Ähnlich wie von Silicium, so kennt man auch von Germanium und Zinn eine große Anzahl *acyclischer*, *cyclischer* und *oligocyclischer höherer Tetrelane* E_nR_{2n+m} (E = Ge, Sn; $n > 1$; $m = 2, 0, -2, -4, \ldots$), wobei auch Ge- und Sn-Cluster mit „nackten" Tetrelatomen neben ER-Gruppen existieren ($n > 2n+m$). Von Blei sind bisher nur wenige höhere Plumbane Pb_nR_{2n+m} synthetisiert worden, was verwundert, da Bleiclusteranionen (S. 1008) leicht zugänglich sind. Man gewinnt die Titelverbindungen meist durch *Dehalogenierung* organischer Halogengermane, -stannane bzw. -plumbane R_3EX, R_2EX_2, REX_3, $R_2XE{-}EXR_2$, $RX_2E{-}EX_2R$ sowie Gemischen dieser Verbindungen mit Alkali-, Erdalkalimetallen, Alkalimetallnaphthaleniden, -organylen, -silylen unter geeigneten Bedingungen in flüssigem Ammoniak, organischen Medien oder ohne Lösungsmittel. Die Reduktion erfolgt im Sinne von (6a,b) auf dem Wege über Metallgermanide, -stannide bzw. -plumbide. Letztere, auf den weiter oben beschriebenen Wegen (S. 1031) zugänglichen Verbindungen M—E$\lesssim$ lassen sich auch als solche mit Halogenverbindungen $\gtrsim$E—X gemäß (6b) zu Spezies kuppeln („*Würtz-Reaktion*"), deren E-Atome unterschiedliche organische Reste tragen oder unterschiedliche Tetrele darstellen. Da Metallorganyle (Analoges gilt für Metallsilyle) sowohl als Nucleophile als auch Dehalogenierungsmitttel zu wirken vermögen, führt die Einwirkung von R^- (bzw. SiR_3^-) auf Halogenide EX_4, EX_2, EX (vgl. S. 1011) gegebenenfalls direkt zu höheren Organyl-(Silyl-)germanen, -stannanen, -plumbanen. Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von EE-Gruppierungen besteht in der (durch Amine katalysierbaren) *Dehydrierung* (7a) organischer Germane, Stannane, Plumbane R_3EH, R_2EH_2 usw. und in der *Desaminierung* (7b) sowie in der *Pyrolyse* (s. unten) höherer Germane, Stannane, Plumbane.

$$\gtrsim E{-}X + 2M + X{-}E\lesssim \xrightarrow[(a)]{-MX} \{\gtrsim E{-}M + X{-}E\lesssim\} \xrightarrow[(b)]{-MX} \gtrsim E{-}E\lesssim; \tag{6}$$

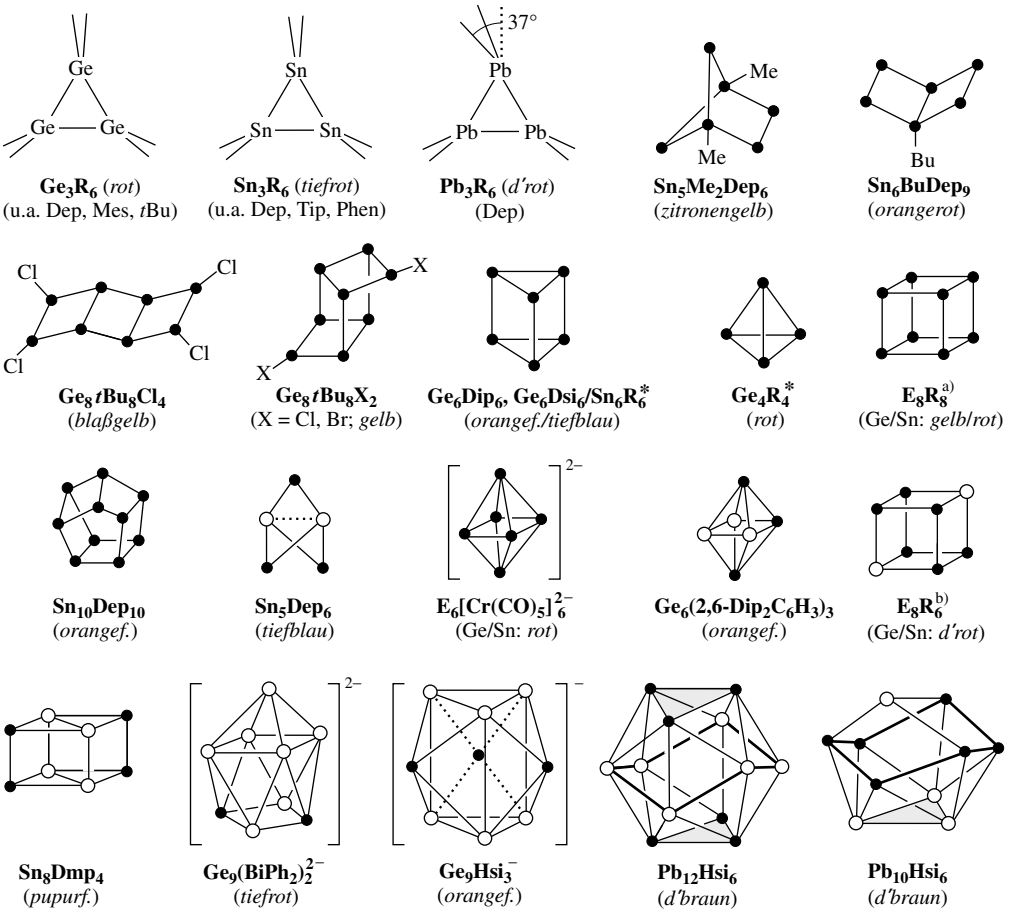
$$\gtrsim E{-}H + H{-}E\lesssim \xrightarrow[(a)]{-H_2} \gtrsim E{-}E\lesssim \xleftarrow[(b)]{-R_2NH} \gtrsim E{-}H + \gtrsim E{-}NR_2. \tag{7}$$

Beispielsweise bilden sich bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf R_3ECl (E = Ge, Sn, Pb) bzw. R_2ECl_2 (E = Ge, Sn) *Ditetrelane* E_2R_6 (zahlreiche Beispiele für E = Ge, Sn mit R = Alkyl, Aryl, wenige Beispiele für E = Pb) sowie *Cyclo-* und *Polygermane* sowie *-stannane* $(ER_2)_{3,4,5,6,7,x}$ (wachsende Raumerfüllung der Reste R erhöht die Bildungstendenz kleinerer Ringe). Durch Spaltung der Cyclogermane und- stannane $(ER_2)_m$ mit Halogenen und sich anschließender Umsetzung der gebildeten Dihalogenide $X(ER_2)_mX$, welche unter geeigneten Bedingungen auch durch teilweise Dehalogenierung von R_2EX_2 zugänglich sind, z. B. mit MR erhält man *unverzweigte Organyloligogermane* und *-stannane* E_nR_{2n+2}. Letztere sind auch durch sukzessive Kettenverlängerung erzeugbar, zum Beispiel (schematisch): $R(ER_2)_mH + R_2EH(NR_2) \rightarrow R(ER_2)_{m+1}H + HNR_2$ (E = Sn). Die Reaktion von $GeCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_6^{2-}$ mit MER_3 führt zu *verzweigten* Oligotetrelanen $E(ER_3)_4$ (in analoger Weise erhält man aus EX_2 und $LiER_3$ nach Methylierung der zunächst gebildeten Germanide, Stannide, Plumbide $ME(ER_3)_3$ verzweigte Spezies des Typs $MeE(ER_3)_3$). Das Silanid $NaSitBu_3$ verwandelt $RCl_2Ge{-}GeCl_2R$ in THF in das *Tetrahedran* Ge_4R_4 (R = $SitBu_3$; Sn_4R_4 bzw. Pb_4R_4 sind bisher unbekannt), das Diamid $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ in THF in das *Prisman* Sn_6R_6 (R = $SitBu_3$). Li oder Mg führen $RGeCl_3$ in THF in Prismane Ge_6R_6 (R = 2,6-*i*PrC_6H_3, $CH(SiMe_3)_2$) und *Cubane* Ge_8R_8 (R = $CMeEt_2$, CMe_2iPr, 2,6-$Et_2C_6H_3$) über. Die Pyrolyse des Cyclotristannans $(SnR_2)_3$ liefert die *Zinnclusterverbindungen* Sn_8R_8, $Sn_{10}R_{10}$, Sn_5R_6 und Sn_7R_{10} (R = 2,6-$Et_2C_6H_3$), die Pyrolyse von Sn_3R_4 den Cluster Sn_8R_6 (R = $SitBu_3$). Durch Reduktion von RSnCl mit K in THF bzw. von RGeCl mit KC_8 in THF erhält man Sn_8R_4 (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$) bzw. Ge_6R_2 (R = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ mit Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3); die Reaktion von „GeBr" in Toluol/NPr_3 mit LiR führt zu den Clustern Ge_8R_6 und $Ge_9R_3^-$ (R = $N(SiMe_3)_2$), die Reaktion einer Lösung von K_4Ge_9 in $H_2NCH_2CH_2NH_2$ mit $BiPh_3$ zum Cluster $Ge_9(EPh_2)_2^{2-}$ (E = Bi, zugänglich auch mit E = P, As, Sb), die Umsetzung von $PbHsi_2$ (Hsi = $Si(SiMe_3)_3$) mit PH_3 bzw. mit $(Ph_3PCuH)_6$ in Pentan bzw. Toluol bei tiefen Temperaturen wohl auf dem Wege über HPbHsi zu den Clustern $Pb_{12}Hsi_6$ und $Pb_{10}Hsi_6$. Bzgl. weiterer Gewinnungsmethoden vgl. auch Eigenschaften.

---

[96] **Literatur.** A. Sekiguchi, H. Sakurai: „*Cage Cluster Compounds of Silicon, Germanium and Tin*", Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 1–38; R. Sita: „*Structure/Property Relationships of Polystannanes*", Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 189–244; S. Nagase: „*Polyhedral Compounds of the Heavier Group 14 Elements Silicon, Germanium, Tin, Lead*", Acc. Chem. Res. **28** (1995) 469–476; H. Gilman, W. H. Atwell, F. K. Cartledge: „*Catenated Organic Compounds of Silicon, Germanium, Tin and Lead*", Adv. Organomet. Chem. **4** (1966) 1–94; P. Braunstein, X. Morise: „*Dehydrogenative Coupling of Hydrostannanes Catalyzed by Transition-Metal Complexes*", Chem. Rev. **100** (2000) 3541–3552; A. Schnepf: „*Neuartige Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe: ligandenstabilisierte Cluster mit „nackten" Atomen*", Angew. Chem. **116** (2004) 680–682; Int. Ed. **43** (2004) 664.

Strukturen. Bezüglich der Strukturen einiger erwähnter und nicht erwähnter höherer Organyltetrelane R_nE_{2n+m} (E = Ge, Sn, Pb) sowie einiger Halogen- und Alkalimetallderivate vgl. Fig. 221 (für $m = 0, -2, -4, -6, -8$ liegen *mono-*, *di-*, *tri-*, *tetra-*, *pentacyclische* Oligotetrelane vor), bezüglich der nicht wiedergegebenen monocyclischen Verbindungen Fig. 218 auf S. 994 (Ge, Sn anstelle von Si). Die *EE-Abstände* in den betreffenden Spezies sind innerhalb weiter Bereiche *variabel*; sie wachsen in der Regel mit zunehmender Raumerfüllung der R-Hülle um den E_n-Clusterkern (normale Abstände $d_{SiSi/GeGe/SnSn/PbPb} = 2r_{Si/Ge/Sn/Pb} = 2.34/2.44/2.80/2.92$ Å; d_{SnSn} z. B. in Tip*t*Bu$_2$Sn—Sn*t*Bu$_2$Tip 3.034 Å).



Ge_3R_6 (*rot*) (u.a. Dep, Mes, *t*Bu)

Sn_3R_6 (*tiefrot*) (u.a. Dep, Tip, Phen)

Pb_3R_6 (*d'rot*) (Dep)

$Sn_5Me_2Dep_6$ (*zitronengelb*)

Sn_6BuDep_9 (*orangerot*)

$Ge_8tBu_8Cl_4$ (*blaßgelb*)

$Ge_8tBu_8X_2$ (X = Cl, Br; *gelb*)

Ge_6Dip_6, $Ge_6Dsi_6/Sn_6R^*_6$ (*orangef./tiefblau*)

$Ge_4R^*_4$ (*rot*)

E_8R_8[a] (Ge/Sn: *gelb/rot*)

$Sn_{10}Dep_{10}$ (*orangef.*)

Sn_5Dep_6 (*tiefblau*)

$E_6[Cr(CO)_5]^{2-}_6$ (Ge/Sn: *rot*)

$Ge_6(2,6\text{-}Dip_2C_6H_3)_3$ (*orangef.*)

E_8R_6[b] (Ge/Sn: *d'rot*)

Sn_8Dmp_4 (*pupurf.*)

$Ge_9(BiPh_2)^{2-}_2$ (*tiefrot*)

$Ge_9Hsi_3^-$ (*orangef.*)

$Pb_{12}Hsi_6$ (*d'braun*)

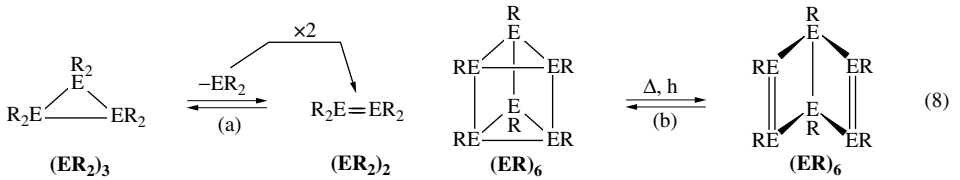
$Pb_{10}Hsi_6$ (*d'braun*)

Fig. 221 Strukturen einiger höherer gesättigter Organylgermane, -stannane, -plumbane E_nR_{2n+m} (E = Ge, Sn, Pb; ● = ER_2, ER; ○ = „nacktes“ E-Atom mit ungebundenem Elektronenpaar; R = Organyl- und andere Reste; Dep = 2,6-$Et_2C_6H_3$, Dip = 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$, Tip = 2,4,6-*i*$Pr_3C_6H_2$, Phen = Phenanthrenyl, Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, R* = Si*t*Bu_3, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$, Bsa = $N(SiMe_3)_2$). – **a)** $Ge_8(CMeEt_2)_8$, $Ge_8(CMe_2iPr)_8$, Sn_8Dep_8. – **b)** Ge_8Bsa_6, $Sn_8R^*_6$, darüber hinaus $[Sn_8R^*_6]^{2-}$.

Bindungsverhältnisse. (i) Während die Reste R in den dreigliedrigen Ringen $(GeR_2)_3$ und $(SnR_2)_3$ die erwarteten Positionen einnehmen, weicht die Orientierung der Substituenten in $(PbR_2)_3$ um 37° von den idealen Positionen ab (vgl. Fig. 221). Dieser Befund weist auf eine unvollständige Hybridisierung des äußeren – relativistisch kontrahierten (S. 340) – 6s-Orbitals mit den drei 6p-Orbitalen des Bleis hin: drei Plumbylene PbR_2 werden schwach über Wechselbeziehungen der elektronenbesetzten s-Orbitale einer Einheit mit dem elektronenleeren p-Orbital einer anderen Einheit verknüpft ($d_{PbPb} = 3.18$ Å). – (ii) In den in Fig. 221 wiedergegebenen Tetrelclusterverbindungen E_5R_8, E_6R_{10}, E_8R_{12}, E_8R_{10}, E_nR_n ($n = 4, 6, 8, 10$) sind die E-Atome durch Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen verknüpft. – (iii) Der punktierte Abstand in Sn_5Dep_6 (Fig. 221) ist mit 3.367 Å deutlich größer als die übrigen SnSn-Abstände (2.84–2.87 Å); offensichtlich stehen die beiden „nackten“ Sn-Atome in einer Singulett-Diradikal-Beziehung (Sn_5Dep_6 geht aus $Sn_5Me_2Dep_6$ formal durch Abspaltung zweier Methylradikale hervor). – (iv) In

den in Fig. 221 wiedergegebenen Tetrelverbindungen $E_6R_6^{2-}$, E_6R_2, E_8R_6, E_8R_4, $E_9R_2^{2-}$, $E_9R_3^-$ reichen die Clusterelektronen nicht für die Bildung von Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen zwischen allen EE-Paaren aus: es liegen *Elektronenmangelverbindungen* vor. Gemäß den „*Wade'schen Regeln*" (S. 926, 1060) kommen hierbei den nackten Clustern $E_6R_6^{2-}$ und E_6R_2 mit $(2n+2)$ Clusterelektronen *closo*-Strukturen (Oktaeder), dem Cluster $E_9R_3^-$ mit $(2n+4)$ *Clusterelektronen eine* nido-Struktur (überkapptes quadratisches Antiprisma) zu. Weniger einsichtig sind die Bindungsverhältnisse von E_8R_6 (kubisch), Sn_8Dmp_4 (rhombisch-prismatisch), $Ge_9Hsi_3^-$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch; analog gebaut Sn_9R_3 ($R = 2,6\text{-}Tip_2C_6H_3$); in $Sn_{10}R_3^+$ ($R = 2,6\text{-}Mes_2C_6H_3$) liegt überkapptes Sn_9R_3 vor), $Pb_{12}Hsi_6$ (ikosaedrisch), $Pb_{10}Hsi_6$ (vgl. Fig. 221).

Eigenschaften. Die gemäß Fig. 221 *gelben* bis *roten*, aber auch *blauen* bis *schwarzen* höheren Organyltetrelane sind in der Regel *Feststoffe* (Smp./Sdp. für Ge_2Me_6: −40/140°C; Ge_2Ph_6: 346°C/Zers.; Sn_2Me_6: 23/182°C; Sn_2Ph_6: 237°C/Zers. 280°C; Pb_2Me_6 und Pb_2Ph_6: thermolabil). Ihre *Thermostabilität* sinkt in Richtung Organyl-oligosilane, -germane, -stannane, -plumbane. Bezüglich der Spaltung von E_2R_6 in Radikale $ER_3^{\cdot}$ vgl. S. 1032. Von Interesse ist die thermo- oder photochemisch induzierte Cycloreversion einiger Cyclotrigermane und -stannane (8a) oder Hexasila- und Hexagermaprismane (8b), darüber hinaus die thermische Disproportionierung des Diplumbans Pb_2Ph_6 ($\rightarrow PbPh_4 + PbPh_2$; $Pb_2Ph_6 + PbPh_2 \rightarrow Ph_3Pb{-}PbPh_2{-}PbPh_3 \rightarrow Pb + 2\,PbPh_4$).



Auch die *Luftempfindlichkeit* sinkt in Richtung Germane, Stannane, Plumbane. So wird Sn_2Me_6 an Luft – anders als unzersetzt destillierendes Ge_2Me_6 – langsam, Pb_2Ph_6 rasch oxidiert (Bildung von $Me_3SnOSnMe_3$, $Ph_3PbOPbPh_3$; Sn_2Me_6 entzündet sich beim Sdp.) *Halogene* X_2 bzw. *Alkalimetalle* M führen zur Spaltung von EE-Bindungen (z. B. $(ER_2)_n + X_2$ oder $2M \rightarrow X(ER_2)_nX$ oder $M(ER_2)_nM$; $Ge_8tBu_8 + X_2 \leftrightarrows Ge_8tBu_8X_2$ (vgl. Fig. 221); $Sn_8R_6^* + 2Na \rightarrow Na_2Sn_8R_6^*$). *Halogenwasserstoffe* vermögen EPh-Bindungen zu spalten (z. B. $(GetBuPh)_4 + 4HCl \rightarrow (GetBuCl)_4 + 4PhH$). Ditetrelane $R_3E{-}ER_3$ (E = Ge, Sn, Pb) eignen sich zur Synthese von **Übergangsmetallkomplexen**, z. B.: Sn_2Me_6 oder $Pb_2Ph_6 + Pt(PPh_3)_4 \rightarrow$ *trans*-$(Ph_3P)_2Pt(ER_3)_2 + 2PPh_3$; $Sn_2Me_6 + Co_2(CO)_8 \rightarrow 2(CO)_4Co(SnMe_3)$.

Organylgermylene, -stannylene, -plumbylene und Derivate[92, 97]

Darstellung. Die Organyltetrelylene ER_2 und REX (E = Ge, Sn, Pb; X = Hal, OR, NR_2) lassen sich wie die Organylsilylene SiR_2 und RSiX (S. 995) durch *thermische*, *photochemische* oder *chemische α-Eliminierung* von XY aus R_2EXY und REX_2Y gemäß (9a) erzeugen (z. B. *Dehydrierung* von R_2EH_2 (XY = H_2) mit $HgtBu_2$ *Dehalogenierung* von R_2EHal_2 (XY = Hal_2) mit Alkalimetallen, *Methanolabspaltung* aus $R_2EH(OMe)$ (XY = MeOH), *R_3ECl-Abspaltung* aus $R_3E{-}R_2ECl$ (XY = R_3ECl), *Salzeliminierung* aus R_2EHalM (XY = MHal)). Darüber hinaus führt die *Substitution* von X^- in EX_2 durch R^- (Organyl-, Silylanionen usw.) gemäß (9b,c) zu ER_2 und REX (wegen des Fehlens geeigneter Edukte SiX_2 ist letztere Darstellungsmethode für Silylene ungebräuchlich):

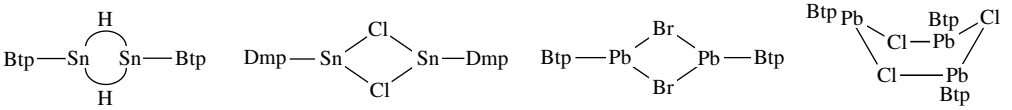
$$R_2EXY \text{ (oder } REX_2Y) \xrightarrow[(a)]{-XY} R_2E \text{ (oder REX)}; \quad EX_2 \xrightarrow[(b)]{+MR;\ -MX} REX \xrightarrow[(c)]{+MR;\ -MX} ER_2. \quad (9)$$

Eigenschaften. Erst im Falle hoher sterischer Abschirmung von E in den *farbigen*, diamagnetischen Tetrelylenen durch raumerfüllende Reste R werden ER_2 und REX isolierbar. Beispiele sind etwa $EDsi_2$ ($Dsi = CH(SiMe_3)_2$; ≮ CGeC/CSnC/CPbC = 107/97/103.6°), $EMes_2^*$ ($Mes^* = 2,4,6\text{-}tBu_3C_6H_2$; ≮ CGeC/CSnC/CPbC = 108.0/103.6/?), $EDmp_2$ ($Dmp = 2,6\text{-}Mes_2C_6H_3$; ≮ CGeC/CSnC/CPbC = 114.4/114.7/

[97] **Literatur.** J. Barrau, G. Riwa: „*Stable germanium analogs of carbenes, imines, ketones, thiones, selenons, tellons*", Coord. Chem. Rev. **178–180** (1998) 593–622; M. Veith: „*Ungesättigte Moleküle mit Hauptgruppenmetallen*", Angew. Chem. **99** (1987) 1–14; Int. Ed. **26** (1987); J. Satgé: „*Reactive Intermediates in Organogermanium Chemistry*", Pure Appl. Chem. **56** (1984) 137–150; W.P. Neumann: „*Germylenes and Stannylenes*", Chem. Rev. **91** (1991) 311–334; M. Veith, D. Recktenwald: „*Structure and Reactivity of Monomeric Molecular Tin(II) Compounds*", Top. Curr. Chem. **104** (1982) 1–55; J.W. Connolly, C. Hott: „*Organic Compounds of Divalent Tin and Lead*", Adv. Organomet. Chem. **19** (1981) 123–153; M. Driess, H. Grützmacher: „*Hauptgruppenelementanaloga von Carbanen, Olefinen und kleinen Ringen*", Angew. Chem. **108** (1996) 900–929; Int. Ed. **35** (1996) 828; P. Jutzi, N. Burford: „*Structurally Diverse π-Cyclopentadienyl Complexes of the Main Group Elements*", Chem. Rev. **99** (1999) 969–990; P. Jutzi: „*Sandwich-artige Cyclopentadienylkomplexe von Hauptgruppenelementen*", Chemie in unserer Zeit **33** (1999), 342–353.

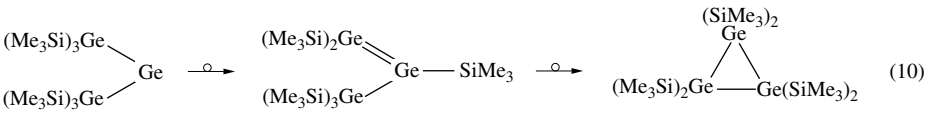
114.5°), E[—C(SiMe$_3$)$_2$CH$_2$CH$_2$C(SiMe$_3$)$_2$—] (⊀ CGeC/CSnC = 91.0/86.7°) und BtpEHal (Btp = 2,6-Tip$_2$C$_6$H$_3$ mit Tip = 2,4,6-*i*Pr$_3$C$_6$H$_2$; ⊀ CGeCl/CSnI/CPbBr = 101.3/102.7/95.4°). Allerdings sind die nach $EX_2 + 2\,LiDsi \rightarrow EDsi_2 + 2\,LiX$ (E/X = Ge/N(SiMe$_3$)$_2$, Sn/Cl, Pb/Cl) zugänglichen „*Bis(disyl)tetrelylene*“ EDsi$_2$ (E = Ge/Sn/Pb: *gelbe*/*rote*/*purpurfarbene* Kristalle mit Smp. 180/136/44°C) mit den weniger voluminösen Resten Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$ nur in der Gas- und Lösungsphase monomer, in der festen Phase dagegen dimer: Dsi$_2$E=EDsi$_2$.

Die *Stabilisierung* der Tetrelylene ER$_2$/REX erfolgt durch *Di-*, *Oligo-* bzw. *Polymerisation* unter Bildung von Ditetrelenen R$_2$E=ER$_2$/RXE=EXR (vgl. nachfolgendes Unterkapitel), von Cyclotetrelanen oder Polytetrelanen (ER$_2$)$_n$/(REX)$_n$ oder (ER$_2$)$_x$ (n = 3, 4, 5,. . .; vgl. vorstehendes Unterkapitel, z. B. (EDep$_2$)$_3$) des weiteren unter Bildung von X-verbrückten Tetrelylenen (REX)$_n$ z. B. des Typs (a), (b), (c), (d) (Btp = 2,6-Tip$_2$C$_6$H$_3$, Tip = 2,4,6-*i*Pr$_3$C$_6$H$_2$, Dmp = 2,6-Mes$_2$C$_6$H$_3$):



(a) **(RSnH)$_2$** (b) **(RSnCl)$_2$** (c) **(RPbBr)$_2$** (d) **(RPbCl)$_3$**

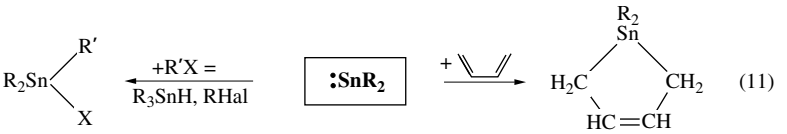
In Richtung *Silylene*, *Germylene*, *Stannylene*, *Plumbylene*, d. h. mit *wachsender Ordnungszahl* von E, sowie mit *zunehmender Elektronegativität* der tetrelgebundenen Reste wächst die Tendenz der Tetrelylene zur Oligomerisierung über EXE-Brücken (*zunehmende Raumerfüllung* von R erniedrigt insgesamt die Oligomerisationsneigung). So stabilisiert sich etwa DmpGeCl unter Bildung von (Dmp)ClGe=GeCl(Dmp), DmpSnCl unter Bildung von (b), HsiSnCl unter Bildung von (HsiSnCl)$_4$ mit Sn$_4$-Ring (der Hypersilylrest Hsi = Si(SiMe$_3$)$_3$ ist elektropositiver als Dmp). Außer in der beschriebenen Weise kann die Stabilisierung der Tetrelylene z. B. auch durch *Disproportionierung* (z. B. $2\,PbR_2 \rightarrow Pb + PbR_4$) oder durch *intramolekulare Umlagerungen* wie (10) erfolgen (analog (10) reagiert Ge(Hsi)$_2$, während SnHsi$_2$ und PbHsi$_2$ umlagerungsstabil sind):



(10)

Ge$_3$(SiMe$_3$)$_6$ **Ge$_3$(SiMe$_3$)$_6$** **Ge$_3$(SiMe$_3$)$_6$**

Die oligomerisierungs*labilen* Germylene und Stannylene lassen sich wie die entsprechenden Silylene (S. 995) mit geeigneten Reaktanden abfangen, wodurch ihre intermediäre Existenz sichtbar wird, z. B.:



(11)

R$_2$R′SnX **R$_2$Sn(C$_4$H$_6$)**

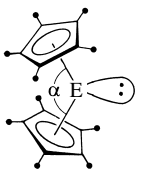
Die Spezies ER$_2$ sowie REX wirken als elektrophile Germylene, Stannylene, Plumbylene und vereinigen sich demgemäß mit Donoren D zu **Tetrelylen-Donoraddukten ER$_2$(D)** sowie **REX(D)** mit ähnlichen Strukturen, wie sie Silylen-Donoraddukte aufweisen (vgl. Formeln (a) und (b) auf S. 996). Auch die oben wiedergegebenen Oligomeren (a)–(d) stellen derartige Donoraddukte dar. Über eine vorgelagerte Adduktbildung verläuft auch die Substitution von X in REX durch andere Reste, z. B.: Organylierung von BtpPbBr mit LiR unter Bildung von BtpPbR mit R = Me, *t*Bu, Ph; Germylierung von DmpECl (E = Ge, Sn) mit LiGe*t*Bu$_3$ unter Bildung von DmpEGe*t*Bu$_3$; Hydrierung von BtpSnCl mit LiAlH$_4$ unter Bildung von (a) (BtpPbBr wird von LiAlH$_4$ reduziert: $2\,BtpPbBr + 2\,H^- \rightarrow 2\,BtpPbH + 2\,Br^- \rightarrow BtpPbPbBtp + 2\,Br^- + H_2$).

Die Donoraddukte :ER$_2$(D) sowie :ERX(D) wirken wie die Silylenaddukte (S. 996) als nucleophile Germylene, Stannylene, Plumbylene. Entsprechendes gilt für die gemäß

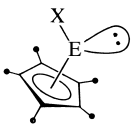
$$EHal_2 + MgCp_2\ (\text{oder } 2\,NaCp) \rightarrow ECp_2 + MgHal_2\ (\text{oder } 2\ NaHal)$$

erzeugbaren und isolierbaren, *farblosen* bis *gelben* Verbindungen **Germanocen, Stannocen** und **Plumbocen ECp$_2$** (kinetische Stabilität $GeCp_2 < SnCp_2 < PbCp_2$, Smp. Zers./105/138°C). Die Cyclopentadienylringe Cp = C$_5$H$_5$ sind hierbei im Sinne des Formelbildes (e) η^5-π-gebunden („*Sandwich-Komplexe*“), wobei aber die Achsen der beiden Ringe nicht wie im Ferrocen FeCp$_2$ einen Winkel α von 180°, sondern < 180° bilden (152/144/135°). Somit ist das freie Elektronenpaar stereochemisch wirksam. Mit wachsendem Raumbedarf der Cp-Reste (Substitution von ● = H durch Me/Ph) nähert sich der Winkel in zunehmen-

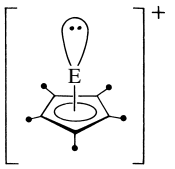
dem Maße dem Wert von 180° (ECp^*_2: 158/155/151°, ECp'_2: ?/180°/?; $Cp^* = C_5Me_5$, $Cp' = C_5Ph_5$); auch werden die Metallocene in gleicher Richtung thermostabiler (z. B. ist $SiCp^*_2$ anders als $SiCp_2$ isolierbar).



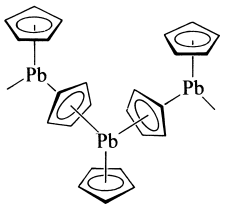
(e) $\mathbf{Cp^*_2E}$



(f) $\mathbf{Cp^*EX}$



(g) $\mathbf{[Cp^*E]^+}$



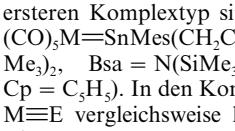
(h) $\mathbf{[Cp_2Pb]_x}$

Die hydrolyse- und luftempfindlichen, festen Metallocene ECp_2, ECp^*_2 und ECp'_2 liegen bis auf polymeres $PbCp_2$ (h) monomer vor. Die Bindungen zwischen E und Cp sind vergleichsweise polar; demgemäß lässt sich Cp^- leicht von ECp_2 *verdrängen*, z. B.: $ECp_2 + EHal_2 \rightarrow 2CpEHal$ bzw. $ECp_2 + HHal \rightarrow CpE\text{-}Hal + CpH$; $PbCp_2 + THF \leftrightarrows CpPb(THF)^+Cp^-$ (Bildung von „*Halbsandwich-Komplexen*“ (f)); $ECp_2 + 2HOR \rightarrow E(OR)_2 + 2CpH$. Mit HBF_4 lassen sich die Metallocene ECp^*_2 in die mit GaCp*, InCp*, TlCp* isoelektronischen *Kationen* ECp^{*+} (g) überführen, in welchen E formal ein Elektronenoktett zukommt (2 Außenelektronen von E^{2+}, 6π-Elektronen von Cp^-; gemäß $BtpPbMe + B(C_6F_5)_3 \rightarrow BtpPb^+\ BMe(C_6F_5)_4^-$ konnte zudem ein Cp-freies Kation RPb^+ erzeugt werden). Bezüglich der mit den Cp-Komplexen verwandten E(II)-Arenkomplexe wie etwa $Sn(C_6H_6)^{2+}_2$ vgl. S. 1204. Ähnlich wie Silicocene reagieren Germanocene und Stannocene mit geeigneten Reagenzien unter *oxidativer Addition*, z. B. $Sn^{II}Cp_2 + MeI \rightarrow Cp_2(Me)Sn^{IV}I$ (Übergang von η^5- in η^1-gebundenes Cp). Oxidative Additionen an $PbCp_2$ erfolgen wegen der geringen Tendenz von Pb zum Übergang in die vierwertige Stufe in der Regel nicht ($PbCp_2$ reagiert mit MeI gemäß $PbCp_2 + MeI \rightarrow CpPbI + CpMe$).

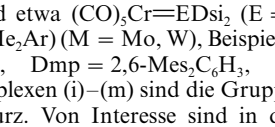
Die Polymerisation von *Plumbocen* $PbCp_2$ im Sinne von (h) (man kennt auch eine hexamere Form; in der Gasphase ist $PbCp_2$ monomer) deutet auf einen *elektrophilen Charakter* des Plumbocens und dokumentiert die hohe Koordinationstendenz von Pb(II). Demgemäß lässt sich an $PbCp_2$ Cyclopentadienid Cp^- unter Bildung der Anionen $PbCp_3^-$, $Pb_2Cp_5^-$, $Pb_4Pb_9^-$ addieren (man kennt auch $SnCp_3^-$), welche Ausschnitte aus $(PbCp_2)_x$ repräsentieren. Die elektrische Leitfähigkeit von $PbCp_2$-Lösungen in THF könnte ebenfalls auf eine derartige „at“-Komplexbildung zurückgehen: $PbCp_2 + THF \leftrightarrows CpPb(THF)^+ + PbCp_3^-$.

Nucleophilen Charakter weisen – nicht eigentlich zu den Organyltetrelylenen zu zählende – **Diaminotetrelylene $E(NH_2)_2$** auf, in welchen die Tetrelylenstabilisierung durch Mesomerie erfolgt (vgl. hierzu Diaminosilylene, S. 997). Sie lassen sich in Substanz isolieren, falls die NEN-Gruppierung Teil eines – bevorzugt einfach-ungesättigten fünfgliederigen – Rings ist, z. B. wie in E(—NR—CH=CH—NR—) mit R = *t*Bu, Mes. Allerdings nimmt die Stabilität letzterer Verbindungen hinsichtlich eines Zerfalls in E und RN=CH—CH=NR in Richtung der Tetrelylene mit E = Ge, Sn, Pb ab (Pb-Verbindungen sind bisher unbekannt). Auch sinkt in gleicher Richtung die Tendenz zur oxidativen Addition geeigneter Reaktanden (z. B. addiert das Germylen zusätzlich RN=CH—CH=NR, das Stannylen nicht; die Austauschbarkeit von zinngebundenem RNCH=CHNR gegen R′NCH=CHNR′ weist aber auf zwischenzeitlich gebildete Addukte hin).

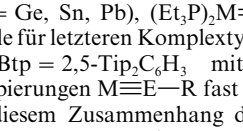
Ähnlich wie Tetrelyle ER^*_3 (S. 1032) wirken auch Tetreldiyle (Germylene, Stannylene, Plumbylene) $:ER_2$ und Tetreltriyle $:ER^*$ (Germyline, Stannyline, Plumbyline) als Komplexliganden und bilden mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand) **Tetrelylen-** und **Tetrelylin-Metallkomplexe**, die bei guter sterischer Abschirmung der ungesättigten Tetrelatome isolierbar werden. Beispiele für ersteren Komplextyp sind etwa $(CO)_5Cr{=}EDsi_2$ (E = Ge, Sn, Pb), $(Et_3P)_2M{=}GeBsa_2$ (M = Ni, Pt), $(CO)_5M{=}SnMes(CH_2CMe_2Ar)$ (M = Mo, W), Beispiele für letzteren Komplextyp (i)–(m) (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Bsa = $N(SiMe_3)_2$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$, Btp = 2,5-$Tip_2C_6H_3$ mit Tip = 2,4,6-*i*$Pr_3C_6H_2$, Cp = C_5H_5). In den Komplexen (i)–(m) sind die Gruppierungen M≡E—R fast linear und die Abstände M≡E vergleichsweise kurz. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang die Verbindungen *trans*-$ClP_2M{\equiv}Ge{-}Ge{\equiv}MP_2Cl$ ($P_2 = Et_2PCH_2CH_2PEt_2$; M = Mo, W; vgl. S. 1008) mit „*end-on*“ komplexierten Ge_2-Einheiten (vgl. hierzu „*side-on*“ komplexiertes As_2 sowie Sb_2, S. 827).



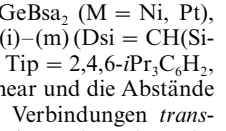
(i) $\mathbf{[Cp(CO)_2MGeR]}$



(k) $\mathbf{[(R_3P)_4HalMGeR]}$



(l) $\mathbf{[(R_3P)_4ClWSnR]}$

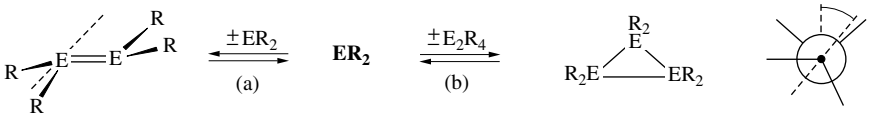


(m) $\mathbf{[(R_3P)_4BrMPbR]}$

Metallkomplexe von ER_2 bzw. ER mit weniger raumerfüllenden Resten R werden dann zugänglich, wenn die Tetrelylene bzw. Tetrelyline donorstabilisiert sind oder Brücken zwischen zwei Übergangsmetall-Komplexfragmenten bilden, z. B.: $(CO_5)Cr—GeMe_2(THF)$, $(CO)_4Fe—SntBu_2(THF)$, $(CO)_4Fe—PbBu_2(THF)$, $(CO)_3Fe(\eta\text{-}GeMe_2)_3Fe(CO)_3$, $(CO)_3Co(\eta\text{-}SnMe_2)_2Co(CO)_3$, $(CO)_4Fe(\eta\text{-}PbBu_2)Fe(CO)_4$ (es wurden Gleichgewichte wie $(CO)_nM(\eta\text{-}ER_2)_2M(CO)_n + 2D \leftrightarrows 2(CO)_nM—ER_2(D)$ aufgefunden). In diesem Zusammenhang seien noch donorstabilisierte und -freie Germanium-, Zinn- und Bleiatom-Komplexe erwähnt: $(CO)_4Fe—Ge(py)_2—Fe(CO)_4$, $(CO)_5Cr—Sn(py)_2—Cr(CO)_5$, $Cp(CO)_2Mn=Ge=Mn(CO)_2Cp$, $Cp(CO)_2Mn—Pb—Mn(CO)_2Cp$, $[CpFe(CO)_2]_3Pb$.

Ungesättigte Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate[92,97,98]

Digermene, Distannene, Diplumbene $R_2E=ER_2$. Die Darstellung der Ditetrelene $R_2E=ER_2$ läuft in der Regel auf eine Dimerisierung (12a) intermediär erzeugter Ditetrelylene ER_2 hinaus. Allerdings sind Ditetrelene nur bei guter sterischer Abschirmung der Doppelbindung durch die Reste R isolierbar, wobei letztere jedoch weder überaus voluminös noch ungenügend raumerfüllend sein dürfen, da ansonsten die Dimerisierung (12a) unterbleibt oder eine Trimerisierung auf dem Wege (12a,b) erfolgt:



E_2R_4 E_3R_6 (12)

So existiert etwa PbR_2 mit R = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2$ (Tbt) bzw. 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$ (Tip) bzw. 2,4,6-$Et_3C_6H_2$ (Tep) im Kristall monomer bzw. dimer bzw. trimer (in Anwesenheit des Donors D = $MgBr_2(THF)_4$ bleibt $PbTep_2$ monomer und $PbMes_2$ dimer: $Tep_2Pb(\mu\text{-}D)PbTep_2$, $(D)Mes_2PbPbMes_2(D)$). Sind die Reste R in ER_2 weniger voluminös, so stabilisieren sich die Tetrelylene durch Bildung größerer cyclischer Verbindungen $(ER_2)_n$ oder von Kettenpolymeren $(ER_2)_x$ (E = Ge, Sn) bzw. durch Disproportionierung in E und ER_4 (E = Pb).

Zur Gewinnung der Ditetrelene E_2R_4 setzt man im Sinne des Besprochenen *E(II)-Verbindungen* EX_2 (X = elektronegativer Rest, z. B. Hal, $N(SiMe_3)_2$) mit MR (M = Li, Na, MgHal) in organischen Medien wie THF um. Des weiteren dehalogeniert man *E(IV)-Verbindungen* R_2EX_2 mit Alkali- oder Erdalkalimetallen sowie Lithiumnaphthalenid $LiC_{10}H_8$ oder Supersilylnatrium $NaSitBu_3$ in organischen Solvenzien. Hierbei kann die E_2R_4-Bildung gemäß (12a) durch Dimerisierung intermediär gebildeter Tetrelylene ER_2 erfolgen. Bei R_2EX_2 mit weniger raumerfüllenden Gruppen beobachtet man auch andere Reaktionsfolgen, z. B.: $2R_2EX_2 + 2M \rightarrow R_2EXM + MX + R_2EX_2 \rightarrow R_2XE—EXR_2 + 2MX$; $R_2XE—EXR_2 + 2M \rightarrow R_2XE—EMR_2 + MX \rightarrow R_2E=ER_2 + 2MX$ (analog: $nR_2EX_2 + 2nM \rightarrow R_2XE(ER_2)_{n-2}EXR_2 + 2M + (2n\text{-}2)MX \rightarrow (ER_2)_n + 2nMX$). Schließlich lassen sich Cyclotritetrelane gemäß (12a,b) thermo- oder photochemisch in – hinsichtlich einer Umwandlung in $(ER_2)_3$ metastabile oder instabile – Ditetrelene $(ER_2)_2$ umwandeln.

Auf den betreffenden Wegen konnten bisher über zehn Digermene Ge_2R_4 und knapp zehn Distannene Sn_2R_4 sowie Diplumbene Pb_2R_4 erzeugt und strukturanalytisch charakterisiert werden. Für einige Beispiele vgl. Fig. 222a,b,c,d,e (als erstes Ditetrelen E_2R_4 wurde das im Kristall dimere $Dsi_2Sn=SnDsi_2$ 1976 durch M. F. Lappert aus $SnCl_2/NaN(SiMe_3)_2$ erzeugt). Weitere isolierte ungesättigte Germane und Stannane sind u. a. die in Fig. 222f,g,h,i,k wiedergegebenen Verbindungen ($Ge_3R_3^*$ ist ein 2π-Aromat).

Strukturen. Bezüglich der *Struktur-* und *Bindungsverhältnisse* der *farbigen*, oxidationsempfindlichen Digermene, Distannene und Diplumbene vgl. S. 933. Die GeGe-/SnSn-/PbPb-Doppelbindungsabstände liegen im Bereich ca. 2.20–2.50/2.70–3.00/3.00–3.60 Å (vgl. Fig. 222), und sind damit teils kürzer (Ge), teils sogar länger (Sn, Pb) als die entsprechenden Einfachbindungsabstände ($2r_{Ge/Sn/Pb}$ = 2.44/2.80/2.92 Å).

---

[98] **Literatur.** J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé: „*Multiple Bonded Germanium Species. Recent Developments*“, Chem. Rev. **90** (1990) 283–319; J Satgé: „*Multiply Bonded Germanium Species*“, Adv. Organomet. Chem. **21** (1983) 241–287; T.T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune: „*Verbindungen mit SiSi-, GeGe- und SnSn-Doppelbindungen sowie gespannten Ringsystemen mit Si-, Ge- und Sn-Gerüsten*“, Angew. Chem. **103** (1991) 916–944; Int. Ed. **30** (1991) 902; J. Escudié, H. Ranaivonjatovo: „*Doubly Bonded Derivatives of Germanium*“, Adv. Organomet. Chem. **44** (1999) 114–174; P. Jutzi: „*π-Bonding to Main Group Elements*“, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 217–295; J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigu: „*Heavy Allenes and Cumulenes E=C=E′ and E=C=C=E′ (E = P, As, Si, Ge; Sn; E′ = C, N, P, As, O, S)*“, Chem. Rev. **100** (2000) 3639–3696; P.P. Power: „*π-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements*“, Chem. Rev. **99** (1999) 3436–3503; M. Weidenbruch: „*Dreifachbindungen bei schweren Hauptgruppenelementen: Acetylen- und Alkylidin-Analoga der Gruppe 14*“, Angew. Chem. **115** (2003) 2322–2324, Int. Ed. **42** (2003) 2222; P.P. Power: „*Silicon, germanium, tin and lead analogues of acetylenes*“, Chem. Commun. (2003) 2091–2101.

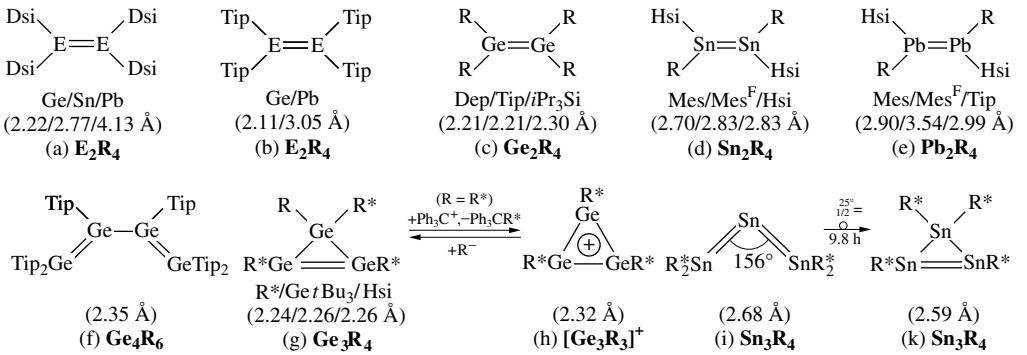
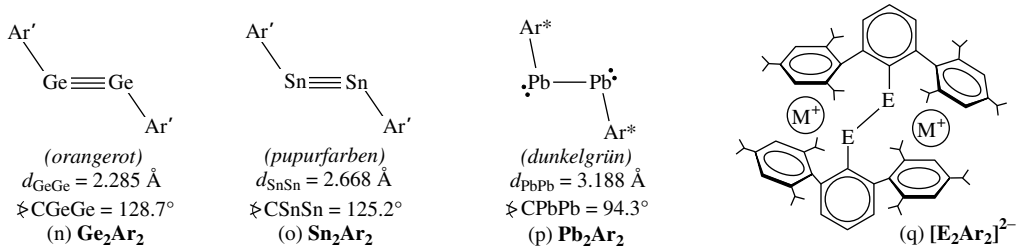


Fig. 222 Ungesättigte Germane, Stannane, Plumbane (in Klammern jeweils Abstand E═E [Å], Synthesen von (f)–(k): $Ge_2Tip_4 \rightarrow Ge_2LiTip_3 \rightarrow Ge_2BrTip_3$; $Ge_2LiTip_3 + Ge_2BrTip_3 \rightarrow$ (f); $GeCl_2/NaR^* \rightarrow (GeClR^*)_2 \rightarrow$ (g) ⇆ (h); $SnX_2/NaR^* \rightarrow$ (i) → (k)). Abkürzungen: Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$, Dep = 2,6-$Et_2C_6H_3$, Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$; Mes^F = 2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, R* = $SitBu_3$.

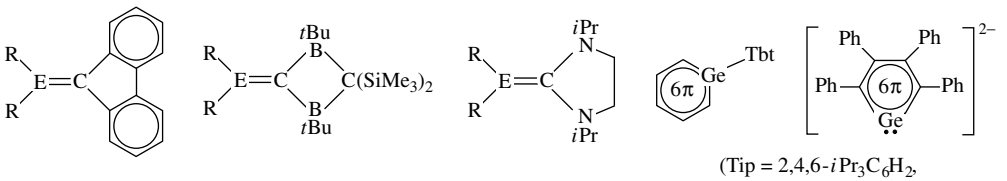
Besonders kurz sind die SnSn-Doppelbindungen in $Sn_3R_4^*$, besonders lang die PbPb-Bindung in Pb_2Dsi_4 (vgl. Fig. 222i,k,a). Die Ditetrelene bilden keine klassischen Strukturen mit planaren, nicht verdrilltem Gerüst >E═E< aus, sondern haben *nichtklassischen Bau*. Die Faltungs- und Twistwinkel (vgl. Gleichung (12), linke und rechte Formel) liegen für $Ge_2R_4/Sn_2R_4/Pb_2R_4$ nach bisherigen Untersuchungen im Bereich φ ca. 0–50/20–50/30–70° und τ ca. 0–40/0/0° (in $(R_3Si)_2Ge{=}Ge(SiR_3)_2$ und $Sn_3R_4^*$ (Fig. 222k) sind die Doppelbindungen planar und praktisch nicht verdrillt, in Sn_2Hsi_4 (Fig. 222d) ausnahmsweise nur verdrillt (τ = 62.2°); gegenseitige Verdrillung der SnR_2^*-Gruppen findet man in $Sn_3R_4^*$ (Fig. 222i)).

Eigenschaften. Einige Digermene Ge_2R_4 (z. B. Ge_2Dsi_4) und alle Distannene Sn_2R_4 sowie Diplumbene Pb_2R_4 erfahren in Lösung eine *thermische* Spaltung gemäß (12a) in Tetrelylene. Tbt(Mes)Ge═Ge(Mes)Tbt (Tbt = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_3$) zerfällt in Lösung bis zu einem Gleichgewicht in das Germylen Ge(Mes)Tbt, dessen Dimerisierung sowohl E- wie Z-konfiguriertes Digermen liefert. $Dep_2Ge{=}GeDep_2$ (Fig. 222c) lagert sich in Lösung gemäß (12a,b) in $(GeDep_2)_3$ um. Bezüglich der Thermolyse von $Sn_3R_4^*$ vgl. Fig. 222i,k. Die undissoziierten Digermene *reagieren* mit geeigneten Edukten zu Produkten, welche denen entsprechender Umsetzungen der Disilene entsprechen. (vgl. S. 999).

Digermine, Distannine, „Diplumbine" RE≡ER. Die Reduktion von REHal (E = Ge, Sn, Pb; R = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ = Ar′ bzw. 2,6-$Tip_2C_6H_3$ = Ar*; Dip = 2,6-$iPrC_6H_3$, Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$) mit Alkalimetallen in Ethern wie THF führt zu „Ditetrelinen" REER sowie deren Reduktionsprodukten, den Radikalanionen $REER^-$ sowie Dianionen $REER^{2-}$ (Gegenionen z. B. Li^+, Na^+, K^+, $Na(THF)_3^+$, $K(THF)_6^+$, $K(Krone)(THF)_2^+$; die Dianionen sind isoelektronisch mit RE′E′R, E′ = As, Sb, Bi). Die *farbigen*, neutralen Ditetreline enthalten im Sinne der Formeln (n), (o), (p) ein planares, *trans*-abgewinkeltes CEEC-Gerüst, wobei die CEE-Winkel in Richtung $Ge_2R_2 > Sn_2R_2 \gg Pb_2R_2$ abnehmen und die GeGe-/SnSn-/PbPb-Abstände etwa der Bindungsordnung 2/2 – 1/1 entsprechen. Bezüglich der *Struktur-* und *Bindungsverhältnisse* vgl. S. 933. Die Reduktion der Ditetreline ist – bei Erhalt des planaren zentralen Gerüsts – mit einer deutlichen CEE-Winkelverkleinerung um bis zu 32° verbunden, während sich die EE-Abstände weniger ändern. Die Alkalimetallkationen der „Salze" $(M^+)_2E_2R_2^{2-}$ sind im Sinne des Formelbildes (q) durch Phenylringe der Gruppen R koordiniert.



Germene, Stannene, „Plumbene“ $R_2E{=}CR'_2$. Die Darstellung instabiler und metastabiler *Germene* $R_2Ge{=}CR'_2$ sowie *Stannene* $R_2Sn{=}CR'_2$ kann nach den gleichen Methoden erfolgen wie die der Silene $R_2Si{=}CR'_2$ (S. 1000). Darüber hinaus erhält man die betreffenden Spezies sowie *Plumbene* $R_2Pb{=}CR'_2$ durch Vereinigung von Tetrelylenen ER_2 (vgl. S. 1035) mit Carbenen CR'_2 ($R_2E{:} + {:}CR'_2 \rightarrow R_2E{=}CR'_2$; R′ z. B. —*t*BuB—C(SiMe$_3$)$_2$—B*t*Bu—, —*i*PrN—CH_2CH_2—N*i*Pr—). Beispielsweise ließen sich die metastabilen Verbindungen (r), (s) und (t) gewinnen, welche ein planares zentrales $\rangle E{=}C\langle$-Gerüst (r), planare, gegeneinander verdrillte $\rangle E{-}/C\langle$-Gruppen (s) (τ = 36 und 31°) bzw. stark *trans*-abgewinkelte $\rangle E{=}/{=}C\langle$-Gruppen (t) enthalten (τ ca. 70°). In letzteren Verbindungen hat hiernach die Ylid-Grenzformel der Mesomerie $[\rangle E{=}C\langle \leftrightarrow \rangle E{-}C\langle]$ vor der Doppelbindungs-Grenzformel Vorrang. Demgemäß liegen die EC-Abstände mit 2.38 und 2.54 Å im Einfachbindungsbereich, während die EC-Abstände der Tetrelene (r) (1.80 Å für die Ge-Verbindung) sowie (s) (1.83 und 2.03 Å) deutlich kürzer sind. Entsprechendes gilt auch für das isolierbare Germaallen $Tip_2Ge{=}C{=}C(t\text{Bu})Ph$ (d_{Ge} = 1.78 Å). Die Reaktionen der isolierten und intermediär erzeugten Germene und Stannene entsprechen jenen analoger Silene (S. 1000).



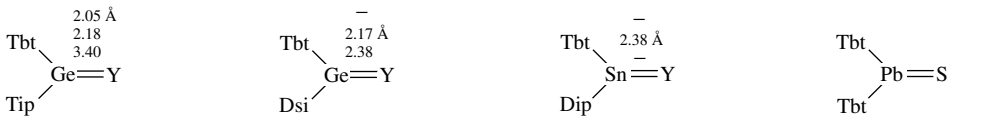
R/E = Mes/Ge, Tip/Sn (r) **$R_2ECR'_2$** | R/E = Bsa/Ge, Dsi/Sn (s) **$R_2ECR'_2$** | R/E = Tip/Sn, Tip/Pb (t) **$R_2ECR'_2$** | (Tip = 2,4,6-*i*Pr$_3$C$_6$H$_2$, Bsa = N(SiMe$_3$)$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$) (u) **$RGeC_5H_5$** (v) **$[GeC_4Ph_4]^{2-}$**

(Bsa = N(SiMe$_3$)$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$, Tip = 2,4,6-*i*Pr$_3$C$_6$H$_2$, Tbt = 2,4,6-Dsi$_3$C$_6$H$_2$)

Bisher unbekannt sind **Tetreline** RE≡CR′ (E = Ge, Sn, Pb). Offensichtlich bildet sich jedoch durch Thermolyse von RGe—C(SiMe$_3$)=N=N das Germin RGe≡CSiMe$_3$ als reaktive Zwischenstufe (R = 2,6-(*i*Pr$_2$NCH$_2$)$_2$C$_6$H$_3$; abfangbar durch Alkohole).

Doppelbindungen des Typs $\rangle E{=}C\langle$ enthalten auch **Germaaromaten** wie das isolierbare *Germabenzol* (u) (Tbt = 2,4,6-[(Me$_3$Si)$_2$CH]$_3$C$_6$H$_2$; man kennt auch ein *2-Germanaphthalin* mit einer GeTbt-Gruppe) sowie das *Germol-Dianion* (v) und das entsprechende *Stannol-Dianion* (Sn statt Ge in (V)) (die Monoanionen sowie die Neutralverbindungen verhalten sich nicht aromatisch).

Sonstige ungesättigte Germane, Stannane, Plumbane. Analog den Ditetrelenen $\rangle E{=}E\langle$ und Tetrelenen $\rangle E{=}C\langle$ ließen sich mit $Mes_2Ge{=}SiMes_2$ und $Mes_2Ge{=}SnTip_2$ auch ein **Germasilen** (S. 1001) und **Germastannen** erzeugen und isolieren. **Iminogermane** und **-stannane** $R_2E{=}NR'$ (E = Ge, Sn; für E = Pb unbekannt) werden meist durch Reaktion von Aziden $R'N_3$ mit Germylenen oder Stannylenen erzeugt ($R_2E + R'N_3 \rightarrow R_2E{=}NR' + N_2$). Isolierbare Spezies stellen etwa (Dsi$_2$Ge=N)$_2$SiMes$_2$ (Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$), $R_2Ge{=}NMes$ (R = Mes(Me$_3$Si)N), $R_2Ge{=}NDip$ (R = Dip(Me$_3$Si)N; Dip = 2,6-*i*Pr$_2$C$_6$H$_3$), $R_2Sn{=}NDip$ (R = N(SiMe$_3$)$_2$) und Dsi$_2$E=NSi*t*BuN$_3$ mit E = Ge, Sn dar (jeweils planares E-Atom; Abstände GeN/SnN im Bereich 1.68–1.70/1.90–1.92 Å; Winkel ENR′ 120–140°). Darüber hinaus kennt man noch die isolierbaren **Phosphiminogermane** $(Mes)_2RGe{=}PMes^*$ (R = *t*Bu, Mes; Mes* = 2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_3$; d_{GeP} = 2.14 Å, ∢ GePC ca. 111°), welche durch Salzeliminierung aus Vorstufen gewonnen werden.

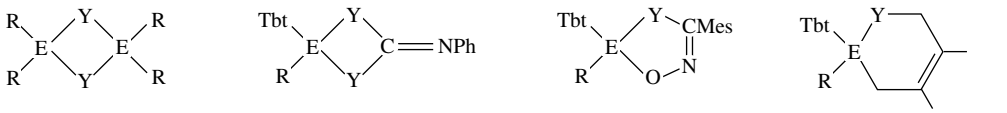


Y = S : *orangegelb*
Se : *rot*
Te : *grün*
(w) **R_2GeY**

gelb
orangerot
blau
(x) **R_2GeY**

orangefarben
rot
–
(y) **R_2SnY**

nur in Lösung bei tiefen Temperaturen
(z) **R_2PbS**



(aa) **$(R_2EY)_2$** | (bb) **$[R_2EY(PhNCY)]$** | (cc) **$[R_2EY(RCNO)]$** | (dd) **$[R_2EY(C_4H_4Me_2)]$**

(Tbt = 2,4,6-Dsi$_3$C$_6$H$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$), Tip = 2,4,6-*i*Pr$_3$C$_6$H$_3$, Dip = 2,6-*i*Pr$_2$C$_6$H$_3$)

Schließlich ließen sich einige schwere **Chalkogenotetrelane** $R_2E{=}Y$ (w)–(z) gewinnen und im Falle (w)–(y) auch isolieren und strukturell charakterisieren (Verbindungen des Typs $R_2E{=}O$ konnten bisher nur als reaktive Zwischenprodukte erzeugt werden). Ihre *Darstellung* erfolgt in der Regel durch *Chalkogenierung* von Tetrelylenen mit sich ansschließender thermischer oder chemischer Dechalkogenierung (*n* meist 4; Chalkogen = Y; Dehalogenierung gegebenenfalls mit PR_3):

$$R_2E + nY \text{ (oder } R_3PY) \rightarrow R_2E(-Y_n-) \rightarrow R_2E{=}Y + (n-1)Y.$$

Die Verbindungen (q) und (r) ließen sich auch aus $R_2E(-PhC{=}CPh-)$ (dreigliedriger EC_2-Ring) durch Cycloreversion in Anwesenheit von Chalkogenen gewinnen ($\rightarrow R_2Ge{=}Y + PhC{\equiv}CPh$).

Die *strukturell* geklärten Spezies $R_2E{=}Y$ weisen ein planares zentrales Atomgerüst auf, und die EY-Doppelbindungsabstände (vgl. Formelbilder) sind um 9% kürzer als entsprechende EY-Einfachbindungsabstände. Unter den *Reaktionen* von (w)–(y) seien die [2 + 3]- bzw. [2 + 4]-Cycloaddition mit $PhN{=}C{=}S$ sowie $MesC{\equiv}N{-}O$ bzw. $CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2$ unter Bildung von (bb) sowie (cc) bzw. (dd) erwähnt. Die Verbindungen sind hinsichtlich einer Dimerisierung unter Bildung von (aa) metastabil (das nur in Lösung bei tiefen Temperaturen zugängliche Plumbanthion (z) stabilisiert sich durch Isomerisierung: (z) → TbtPb—STbt). Verbindungen (Tbt)RE=Y mit weniger raumbeanspruchenden Resten R wie Mes, 2,6-$Et_2C_6H_3$ (E = Ge, Sn) oder 2,4,6-i-$Pr_3C_6H_2$ (E = Sn) sind dimerisierungslabil.

Kapitel XVI

Die Borgruppe („Triele“)

Die Borgruppe (**„Triele“**; 13. Gruppe bzw. III. Hauptgruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente *Bor* (B), *Aluminium* (Al), *Gallium* (Ga), *Indium* (In) und *Thallium* (Tl) und *Eka-Thallium* (Element 115). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (B), auf S. 1137 (Al) und S. 1178 (Ga, In, Tl) sowie im Kap. XXXVII (Eka-Bor) besprochen. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich Wasser- und Lufthülle sind sie mit 1×10^{-3} (B), 7.7 (Al), 1.6×10^{-3} (Ga), 1×10^{-5} (In), 5×10^{-5} (Tl) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von rund 100 : 1 000 000 : 160 : 1 : 5. Auch hier beobachtet man also wie bei den meisten anderen Elementhauptgruppen, dass das zweite Elementhomologe wesentlich häufiger in der Erdhülle vorkommt als alle übrigen (bezüglich der überaus geringen Häufigkeit von Bor vgl. S. 1921).

Gelegentlich wurden an Stelle der Elemente Gallium, Indium und Thallium auch die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan (aus der III. Nebengruppe) zur Borgruppe (III. Hauptgruppe) gerechnet, da B und Al zu diesen Elementen ebenfalls große chemische Verwandtschaft besitzen. Da jedoch die drei Außenelektronen beim Ga, In und Tl wie beim B und Al einer s- (2 Elektronen) und einer p-Schale (1 Elektron) entstammen, während sie beim Sc, Y und La einer d- (1 Elektron) und einer s-Schale (2 Elektronen) angehören, ist die Einordnung von Ga, In und Tl als Hauptgruppen- und von Sc, Y und La als Nebengruppen-Elemente atomtheoretisch mehr gerechtfertigt als die andere Zuordnung (vgl. S. 1513).

1 Das Bor[1,2,3]

1.1 Das Element Bor

1.1.1 Vorkommen

Bor findet sich in der Natur wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff *nie in freiem*, sondern nur in *Sauerstoff-gebundenem* Zustand, in Form von **Borsäure** H_3BO_3 oder Salzen von Borsäuren (**Boraten**) der allgemeinen Formel $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ sowie **Borosilicaten** (S. 858).

---

[1] **Literatur.** N. N. Greenwood: „*Boron*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 665–991 und Pergamon Press, Oxford 1975; Gmelin: „*Boron*“, „Boron Compounds“, Syst.-Nr. **13**; Ullmann (5. Aufl.): „*Boron and Boron Alloys*“, „*Boron Compounds*“, **A 4** (1985) 281–293, 309–330; L. E. Muetterties: „*The Chemistry of Boron and its Compounds*“, Wiley, New York 1967; R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, H. Steinberg (Hrsg.): „*Progress in Boron Chemistry*“, 3 Bände, Pergamon Press, New York 1964–1970; G. Gaulé: „*Boron*“, 2 Bände, Plenum Press, New York 1970/1966; R. Thompson: „*Boron and its Temperature Resistant Compounds*“, Endeavour **29** (1970) 34–38; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Boron*“ (vgl. Vorwort); E. G. Jemmis, Jayasree: „*Analogies between Boron and Carbon*“, Acc. Chem. Res. **36** (2003) 816–824; J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed: „*Electrochemistry of Boron Compounds*“, Chem. Rev. **85** (1985) 51–76; H. Nöth, B. Wrackmeyer: „*NMR Spectroscopy of Boron Compounds*“, NMR Basic Principles and Progress, Vol. **14**, Springer, Berlin 1978. Vgl. auch Anm. 6, 7, 16, 19, 21, 22, 24, 26, 32, 34.

[2] **Geschichtliches.** Das Bor wurde 1808 von Louis-Joseph Gay-Lussac und Louis Jacques Thenard in Frankreich und zur gleichen Zeit unabhängig davon durch Sir Humphrey Davy in England als Produkt der Reduktion von Borsäure H_3BO_3 mit Kalium *entdeckt*. Reinere Proben erhielt 1892 H. Moissan durch Reduktion von B_2O_3 mit Magnesium (bzgl. der Bormodifikationen vgl. S. 1044). Der englische **Name** „*boron*“ für Bor deutet auf das Vorkommen des Elements im *Borax* (bereits in der Antike bekannt) und seine Ähnlichkeit mit Kohlenstoff (engl. carb*on*).

[3] **Physiologisches.** Bor, das spurenweise in allen Organismen vorkommt (z. B. 3.1/43/95 mg pro kg Roggen/Bohnen/Mohn als Trockensubstanz, ca. 0.2 mg pro kg im Menschen) ist für die Tiere und den Menschen nicht essentiell und nicht toxisch, aber für viele Pflanzen als Spurenelement zum Wachstum unentbehrlich (Bormangel verursacht z. B. die Trockenfäule der Rüben). Einige Borverbindungen (z. B. Diboran) sind für den Menschen giftig. **Literatur.** W. Kliegel: „*Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie*“, Springer, Heidelberg 1980.

Das *wichtigste Bormineral* ist der „*Kernit*“ $Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$ = „$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$“; er kommt – zusammen mit „*Borax*“ („*Tinkal*“) $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ = „$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$“ – insbesondere in Kalifornien, aber auch in der Türkei und in Argentinien in riesigen Lagern vor und bildet das wichtigste Ausgangsmaterial für die Industrie der Borsäure und ihrer Salze. Andere wirtschaftlich wichtige Borate sind: „*Probertit*“ $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$, „*Ulexit*“ $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, „*Colemanit*“ $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, „*Meyerhofferit*“ $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, „*Pandermit*“ („*Priceit*“) $Ca_5B_{12}O_{23} \cdot 5H_2O$, (bezüglich der Strukturen vgl. S. 1108). Erwähnt seien hier ferner der „*Szajbelit*“ („*Acharit*“) $MgB_2O_5 \cdot H_2O$, der „*Boracit*“ $Mg_3B_7O_{13}Cl$ sowie die farbenreichen „*Turmaline*“ (S. 963) mit einem Borgehalt von etwa 10 %.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich* vorkommendes Bor hat die Isotopenzusammensetzung $^{10}_{5}B$ (19.10–20.31 %) und $^{11}_{5}B$ (80.90–79.69 %). Beide Isotope sind in Form isotopenreiner Verbindungen im Handel. Sie eignen sich zum *NMR-spektroskopischen Nachweis*. Der Neutroneneinfangquerschnitt von $^{10}_{5}B$ ist fast 1 Millionen mal höher als der von $^{11}_{5}B$. Diesen Sachverhalt nutzt man in *Kernreaktoren* („*Brennstäbe*“) und in der *Nuklearmedizin* („*Krebstherapie*“[4]).

1.1.2 Darstellung

Kristallisiertes oder glasiges Bor *hoher Reinheit* (> 99.9 %) lässt sich durch *Reduktion* von *Bortrichlorid* BCl_3 und *Bortribromid* BBr_3 mit *Wasserstoff* bei 1000–1400 °C an Wolfram- oder Tantaldrähten sowie durch *thermische Zersetzung* von *Bortriiodid* BI_3 bei 800–1000 °C oder *Diboran* B_2H_6 bei 600–800 °C an Tantal-, Wolfram- bzw. Bornitrid-Oberflächen darstellen (für die Reduktion von *Bortrifluorid*: $1628\,kJ + 2BF_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HF$ würden Reaktionstemperaturen von über 2000 °C benötigt; die entsprechende Reduktion von *Bortriiodid* bereitet Schwierigkeiten):

$$256\,kJ + 2BCl_3(g) + 3H_2 \rightarrow 2B(f) + 6HCl; \qquad 196\,kJ + 2BBr_3(g) + 3H_2 \rightarrow 2B(f) + 6HBr;$$

$$44\,kJ + 2BI_3(g) \rightarrow 2B(f) + 3I_2(g); \qquad B_2H_6 \rightarrow 2B(f) + 3H_2 + 36\,kJ.$$

Hierbei hängt der Zustand des sich bildenden Bors (kristallisiert in einer der nachfolgend beschriebenen Formen oder auch amorph-glasig) wesentlich von der gewählten Temperatur der Oberflächen ab.

Man nutzt die Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) von Bor aus BCl_3/H_2-Gemischen an 1200–1300 °C heißen Wolfram- oder (besser) Kohlenstoffäden zur Synthese von *Borfasern*, die zur Verstärkung von Bauteilen in Flugzeugen, Raumkapseln, Sportgeräten usw. dienen.

Amorphes Bor *geringerer Reinheit* erhält man als braunes Pulver (Dichte = 1.73 g/cm³) durch Reaktion von *Dibortrioxid* mit metallischem *Magnesium* („Moissan'sches Bor“; analog wirken z. B. Li, Na, Ca, Al, Fe reduzierend):

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO + 533\,kJ$$

(vgl. die analoge Gewinnung von Silicium, S. 919). Es lässt sich durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser von den gleichzeitig gebildeten Beimengungen befreien und enthält 98 % Bor. Aus einer Platinschmelze kristallisiert es bei 800–1200 °C als reines Bor (α-rhomboedrisch, s. unten), aus geschmolzenem Aluminium nur in Form der Aluminiumverbindungen AlB_{12} („*quadratisches Bor*“) bzw. AlB_{10} aus.

---

[4] Zur **^{10}B-Neutroneneinfang-Krebstherapie** (insbesondere bei Gehirntumoren) spritzt man Lösungen geeigneter ^{10}B-Clusterverbindungen wie $B_{12}H_{11}X^{2-}$ (X z. B. OH, SH, NH_2; vgl. S. 1088) in den Tumor. Die durch die Neutronenbestrahlung aus ^{10}B erzeugten, in entgegengesetzte Richtungen schießenden, nicht radioaktiven Nuklide ^{7}Li und ^{4}He (Reichweite ca. 5.5 und 9 µm; vgl. S. 1911) zerstören dann das umliegende kranke (und gesunde) Gewebe. **Literatur.** M. F. Hawthorne: „*Die Rolle der Chemie in der Entwicklung einer Krebstherapie durch die Bor-Neutroneneinfangreaktion*“, Angew. Chem. **105** (1993) 997–1033; Int. Ed. **32** (1993) 950; M. F. Hawthorne, A. Maderna: „*Applications of Radiolabeled Boron Clusters to the Diagnosis and Treatment of Cancer*“, Chem. Rev. **99** (1999) 3421–3503; D. Gabel: „*Bor-Neutroneneinfangtherapie von Tumoren*“, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 235–240; A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-J. Rong, A. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson: „*The Chemistry of Neutron Capture Therapy*“, Chem. Rev. **98** (1998) 1515–1562; D. Gabel, Y. Endo: „*Boron Clusters in Medical Applications*“, in M. Driess, H. Nöth: „Molecular Clusters of Main Group Elements“, Wiley-CH, Weinheim 2004, S. 95–125.

In analoger Weise entsteht 96%iges Bor durch Reduktion von *Bortrichlorid* mit *Zink* bei 900 °C ($2BCl_3 + 3Zn \rightarrow 2B + 3ZnCl_2$) und feinverteiltes 95%iges Bor durch Schmelzelektrolyse, z. B. von KBF_4 in einer KF/KCl-Schmelze bei 800 °C ($BF_4^- + 3\ominus \rightarrow B + 4F^-$).

1.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Bor liegt im Periodensystem der Elemente auf der *Grenze* zwischen *Metall* (Be) und *Nichtmetall* (C), wodurch seine physikalischen Eigenschaften bedingt sind. Der Schmelzpunkt des β-rhomboedrischen Bors beträgt ca. 2250 °C, der Siedepunkt ca. 3660 °C. Es leitet den elektrischen Strom nur schlecht; die elektrische *Leitfähigkeit* ($0.56 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 0 °C) nimmt aber mit steigender Temperatur rasch (zwischen 20 und 600 °C auf das Hundertfache) zu („*Halbleiter*“, S. 1421). Die *Härte* des kristallisierten Bors übertrifft die des Korunds und kommt etwa der des Borcarbids gleich.

Reine Bormodifikationen

Von Bor sind neben der undurchsichtigen, *schwarzen* **glasig-amorphen Form** ($\varrho = 2.34–2.35\ g/cm^3$) *vier allotrope* **kristalline Modifikationen** bekannt: *rotes* durchscheinendes „*α-rhomboedrisches Bor*“ ($\varrho = 2.46\ g/cm^3$; entdeckt 1958), *dunkelgraues* „*β*-rhomboedrisches Bor“ ($\varrho = 2.35\ g/cm^3$; entdeckt 1957), *schwarzes* „*α-tetragonales Bor*“ ($\varrho = 2.31\ g/cm^3$; bekannt seit 1943) und *rotes* „*β-tetragonales Bor*“ ($\varrho = 2.36\ g/cm^3$; entdeckt 1959). Zum Unterschied von den rhomboedrischen Bormodifikationen sowie vom β-tetragonalen Bor bildet sich das reine α-tetragonale Bor, das möglicherweise nur in Anwesenheit von Fremdatomspuren existiert und somit keine „reine“ Bormodifikation darstellt, nur auf den erhitzten Oberflächen des *Borcarbids* $B_{24}C$ und *-nitrids* $B_{24}N$, welche die gleiche Struktur wie α-tetragonales Bor besitzen („*Epitaxie*“). Letztere Verbindungen entstehen bei der Reduktion von Borhalogeniden mit Wasserstoff (s. oben) in Gegenwart von Spuren Methan CH_4 oder Stickstoff N_2. Die unter Normaldruck bei allen Temperaturen *thermodynamisch allein stabile* Modifikation ist das *β-rhomboedrische Bor*. Sie geht aus amorphem Bor unter Abgabe von 3.7 kJ/mol hervor:

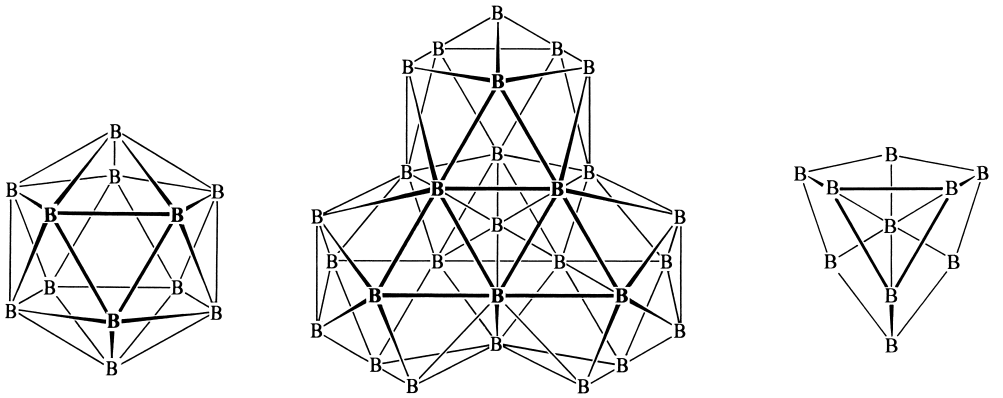
amorphes Bor $\rightarrow$ β-rhomboedrisches Bor + 3.7 kJ.

Neben den erwähnten Normaldruckmodifikationen des Bors existiert noch eine dunkle, pechartige, in dünner Schicht *tiefrote* **Hochdruckmodifikation**, die sich aus normalem Bor bei 100000 bar und 1500–2000 °C bildet.

Strukturen. Alle Borarten enthalten das Bor in Form von **B_{12}-Ikosaedern** (Fig. 223 a), die in den *kristallisierten* Modifikationen in *geordneter* Weise direkt oder über Boratome bzw. Boratomgruppen verknüpft sind und in der *glasigen* Borform in *ungeordneter* Weise neben Ikosaederfragmenten vorliegen.

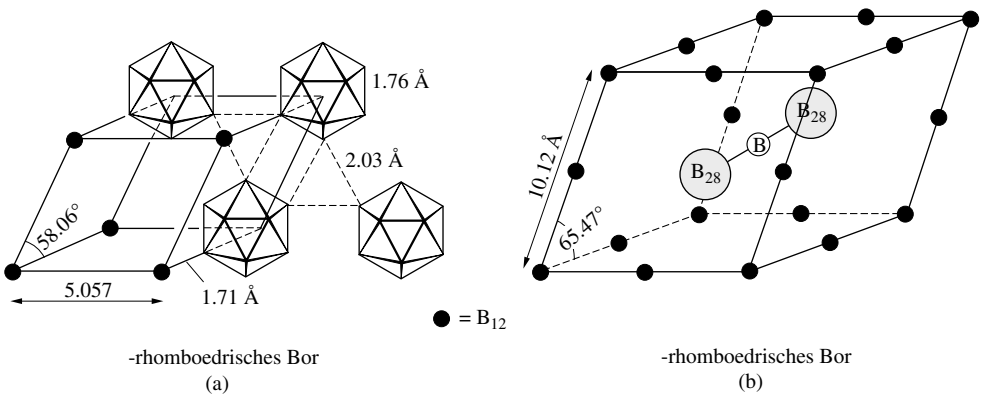
Vergleichsweise einfach ist die Struktur des **α-rhomboedrischen Bors**, in welchem die B_{12}-Baueinheiten (mittlerer BB-Abstand 1.76 Å) näherungsweise eine kubisch-flächenzentrierte Packung einnehmen (= übereinanderliegende dichtest-gepackte B_{12}-Kugelschichten; Schichtfolge ABCABC ...; vgl. S. 116). Jedes Ikosaeder ist hierbei mit 6 anderen Ikosaedern *innerhalb* einer dichtest-gepackten B_{12}-Kugelschicht durch geschlossene BBB-Dreizentrenbindungen (gestrichelt in Fig. 224a; BB-Abstand 2.05 Å), darüber hinaus mit je 3 weiteren Ikosaedern der jeweils *darunter* und *darüber* liegenden Ikosaederschicht durch normale kovalente B—B-Bindungen (Abstand 1.71 Å) verknüpft. Die der kubisch-flächenzentrierten B_{12}-Packung zugrunde liegende rhomboedrische Elementarzelle (vgl. Fig. 224a) umfasst nur ein einzelnes B_{12}-Ikosaeder (jede der 8 B_{12}-Einheiten an den Ecken der Elementarzelle gehört zugleich 8 Zellen an und darf nur zu $\frac{1}{8}$ gezählt werden; bezüglich der Relation zwischen kubisch-flächenzentrierter Packung und rhomboedrisch-primitiver Elementarzelle vgl. Legende von Fig. 224). Die Raumausnutzung beträgt in α-Bor, der dichtesten Bormodifikation (s. o.), 37% (zum Vergleich: 74%ige Raumnutzung in einer dichtesten Kugelpackung).

Die Struktur des **β-rhomboedrischen Bors**, das man u. a. durch Erhitzen von α-rhomboedrischem Bor auf 1200 °C erhalten kann, ist dagegen recht kompliziert. Die rhomboedrische Elementarzelle dieser Modifikation umfasst 105 Boratome, welche sich auf B_{12}-Ikosaeder, zwei B_{28}-Einheiten und ein einzelnes B-Atom verteilen. Die (zum Teil leicht verzerrten) B_{12}-Ikosaeder besetzen die 8 *Ecken* sowie die 12 *Kantenmitten* der Zelle, das Boratom das Zellen-*Zentrum* (vgl. Fig. 224b). Die B_{28}-Einheiten, die aus je drei sich gegenseitig partiell durchdringenden B_{12}-Ikosaedern bestehen (Fig. 223b) und eine zentrale B_{10}-



(a) B_{12}-Ikosaeder (b) B_{28}-Einheit (c) B_{10}-Einheit

Fig. 223 (a) B_{12}-Ikosaeder; (b) B_{28}-Einheit in β-rhomboedrischem Bor (die durch das mittlere B-Atom und die mittlere vordere Dreiecksfläche verlaufende Gerade (nicht gezeichnet) ist identisch mit der langen Raumdiagonale der β-rhomboedrischen Elementarzelle); (c) Zentrale B_{10}-Einheit der B_{28}-Einheit.



-rhomboedrisches Bor (a) -rhomboedrisches Bor (b)

Fig. 224 Elementarzellen des α- und β-rhomboedrischen Bors (bei flächenzentriert-kubischer B_{12}-Packung wäre der in (a) wiedergegebene Winkel statt 58.06° exakt 60°).

Einheit aus drei miteinander kondensierten B_5-Ringen mit einem zentralen, 9fach koordinierten Boratom aufweisen (vgl. Fig. 223c), sind auf *beiden Seiten* des einzelnen, 6fach koordinierten (oktaedrischen) Boratoms (je drei B-Atome jeder B_{10}-Einheit) längs der langen *Raumdiagonalen* der Elementarzelle angeordnet (Fig. 224b). Damit folgt der Elementarzelleninhalt des β-rhomboedrischen Bors, wie gefordert, zu: $8 \times \frac{1}{8} B_{12}$ (an Ecken) $+ 12 \times \frac{1}{4} B_{12}$ (auf Kanten) $+ B_{28}—B—B_{28}$ (im Inneren) = 105 Boratome[5].

Die dritte Bormodifikation, das **α-tetragonale Bor**, enthält gemäß Fig. 225a B_{12}-Ikosaeder sowie B-Atome, die jeweils vier Ikosaeder derart miteinander verknüpfen, dass jedes B_{12}-Ikosaeder von zwei B-Atomen und jedes B-Atom von vier B_{12}-Ikosaedern umgeben ist. Die tetragonale Elementarzelle (Fig. 225a) enthält 50 B-Atome; die sich auf 4 B_{12}-Ikosaeder sowie 2 B-Atome (eines im Zellenzentrum,

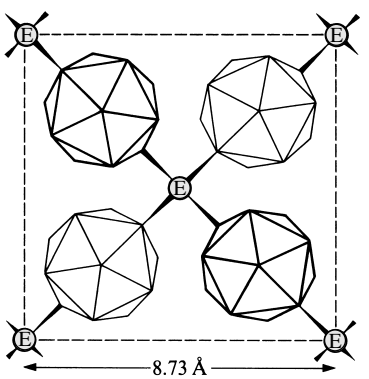
[5] Die Struktur von β-rhomboedrischem Bor lässt sich auch wie folgt beschreiben: B_{84}-Baueinheiten nehmen näherungsweise eine kubisch-flächenzentrierte Packung ein, wobei die der Packung zugrundeliegende rhomboedrische Elementarzelle (vgl. α-rhomboedrisches Bor und Fig. 224a; ● = B_{84}) längs der langen Raumdiagonalen zwei, über ein einzelnes B-Atom verknüpfte B_{10}-Einheiten (Fig. 223c) enthält ($B_{84} + B_{10} + B + B_{10} = 105$ Boratome). B_{84} besteht seinerseits aus einem größeren B_{60}-Käfig mit Fullerenstruktur (S. 870) und einem innenliegenden B_{12}-Käfig mit Ikosaederstruktur (Fig. 223a). Beide Käfige sind über 12 B-Atome miteinander verknüpft, die oberhalb der B-Atome des B_{12}-Käfigs und unterhalb der B_5-Ringmitten des B_{60}-Käfigs lokalisiert sind ($B_{60} + 12B + B_{12} = 84$ Boratome).

8 zu je $\frac{1}{8}$ zählende B-Atome an den Zellenecken) verteilen. Die Ikosaeder sind räumlich so miteinander vernetzt, dass jedes Ikosaeder (Borabstände innerhalb des Ikosaeders 1.79–1.85 Å) mit 10 anderen Ikosaedern durch kovalente Einfachbindungen (BB-Abstände 1.66–1.86 Å) direkt verbunden ist, während die beiden restlichen (axialen) Ecken jedes Ikosaeders über je ein B-Atom mit einem elften und zwölften Ikosaeder verbunden sind.

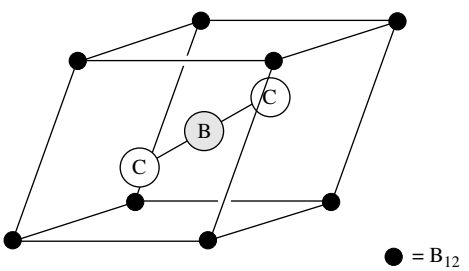
Die vierte Bormodifikation, das ***β*-tetragonale Bor**, weist je Elementarzelle 190 Boratome auf, die sich auf 8 B_{12}-Ikosaeder, 4 B_{21}-Zwillingsikosaeder und 10 einzelne Boratome verteilen.

Bormodifikationen mit Heteroatomen

Von den reinen Bormodifikationen mit B_{12}-Ikosaedern *leiten sich* einige Bauformen ab, die außer Bor (Hauptbestandteil) zusätzlich geringe Mengen eines anderen Elements enthalten. Dem **tetragonalen Borcarbid $B_{24}C$** liegt die gleiche Struktur wie dem α-tetragonalen Bor zugrunde (Ersatz der isolierten B-Atome durch C-Atome; Fig. 225a; auf der Oberfläche von $B_{24}C$ wächst α-tetragonales Bor epitaktisch auf). Die Elementarzelle des **rhomboedrischen Borcarbids $B_{13}C_2$** ist in Fig. 225b wiedergegeben. Wie in α-rhomboedrischem Bor (Fig. 224a) besetzen in ihr B_{12}-Ikosaeder die Ecken der rhomboedrischen Zelle; darüber hinaus befindet sich im Inneren der Zelle eine lineare CBC-Einheit längs der langen Raumdiagonale (vgl. β-rhomboedrisches Bor), wobei jedes C-Atom außer mit dem zentralen B-Atom der CBC-Gruppe mit zwei B_{12}-Ikosaedern über CB-Zweizentren-Zweielektronenbindungen verknüpft ist. Eine analog gebaute, reine Bormodifikation (Ersatz von C durch B) ist bisher unbekannt. Von $B_{13}C_2 = B_{12}$(CBC) leiten sich „*kohlenstoffreiche Borcarbide*“ (Grenzstöchiometrie: **$B_{12}C_3$**) dadurch ab, dass Boratome in den CBC- und/oder B_{12}-Baueinheiten durch Kohlenstoffatome ersetzt werden. Im *schwarzen*, rhomboedrischen, aus den Elementen gewinnbaren **Siliciumborid α-SiB_3** ($SiB_{2.8-4.0} \triangleq Si_{3.0-4.2}B_{12}$) ist die CBC-Einheit des Carbids B_{12}(CBC) durch eine SiSi-Einheit vertauscht; zusätzlich sind in B_{12}-Ikosaedern einige B- gegen Si-Atome ersetzt. Demgegenüber liegen im *bernsteinfarbenen,* oxidationsunempfindlichen, orthorhombischen, aus den Elementen in Ga-Schmelzen erzeugbaren ***β*-SiB_3** ($Si_{1.0-0.8}B_{3.0-3.2} \triangleq Si_4B_{12}$) Schichten dichtest-gepackter, untereinander verknüpfter B_{12}-Käfige vor, die sich mit Schichten aus gefalteten Si_4-Bicyclen vom Typus Si_4^{6-} (S. 926) abwechseln, wobei die Si_4-Einheiten untereinander (Bildung parallel angeordneter $(Si_4)_x$-Zick-Zack-Stränge) und mit den B_{12}-Käfigen verbunden sind. Die Elementarzelle des aus den Elementen synthetisierbaren *dunkelfarbigen* Borids **SiB_6** ($SiB_{5.7-6.1} \triangleq Si_{2.1-2.0}B_{12}$) enthält B_{12}-Ikosaeder (20 B_3-Flächen), B_{15}-Ikosahexaeder (26 B_3-Flächen) sowie 8 Einzelatome (Si + B), wobei die B-Atome der Polyeder teilweise gegen Si-Atome vertauscht sind, und im Ikosahexaeder, das anstelle von 3 pentagonalen B_6-Pyramiden des Ikosaeders 3 hexagonale B_7-Pyramiden mit Si an der Spitze aufweist, zum Teil 1–3 Pyramidenspitzen unbesetzt vorliegen (in der ternären Phase BeB_3Al_x finden sich ausschließlich intakte Ikosahexaeder mit Be-Pyramidenspitzen). Das **Natriumborid Na_2B_{29}** $\triangleq (Na + 2.5B)B_{12}$ baut sich aus B_{12}-Ikosaedern und Na- sowie B-Atomen, das **Berylliumborid BeB_{12}** aus B_{12}-Ikosaedern und Be-Atomen und das **Aluminiumborid α-AlB_{12}** aus B_{12}-Ikosaedern und Al-Atomen auf (*β*-AlB_{12} stellt keine reine binäre Phase dar). Das **Bornitrid $B_{24}N$** hat die gleiche Struktur wie α-tetragonales Bor (Ersatz der



(a) -tetragonales Bor (E = B)
bzw. tetragonales Borcarbid $B_{24}C$
oder Bornitrid $B_{24}N$ (E = C oder N)



(b) rhomboedrisches Borcarbid $B_{13}C_2$
bzw. Borsilicid, -phosphid, -arsenid, -sulfid, -oxid
(statt CBC: SiSi, PP, AsAs, S, OBO)

Fig. 225 (a) Elementarzelle des α-tetragonalen Bors sowie von $B_{24}C$ und $B_{24}N$ (in Richtung der *c*-Achse (5.03 Å) gesehen; B_{12}-Ikosaeder abwechselnd oberhalb (fett) und unterhalb der Papierebene); (b) $B_{13}C_2$.

einzelnen B-Atome durch N-Atome), während im **Borphosphid $B_{12}P_2$**, **Borarsenid $B_{12}As_2$**, **Borsulfid $B_{12}S$** bzw. **Boroxid B_{12}(OBO)** CBC-Einheiten von B_{12}(CBC) durch P_2, As_2, S bzw. OBO substituiert sind (im Phosphid und Arsenid zum Teil Leerstellen; Grenzstöchiometrie: $B_{12}P_{1.8}$, $B_{12}As_{1.8}$).

1.1.4 Chemische Eigenschaften

Bor ist bis etwa 400 °C chemisch recht reaktionsträge und oberhalb etwa 1200 °C außerordentlich reaktiv. Beim Erhitzen an der *Luft* oder in *Sauerstoff* entzündet sich amorphes Bor bei 700 °C und verbrennt zu Boroxid B_2O_3. Mit *Chlor*, *Brom* und *Schwefel* vereinigt es sich in der Hitze zu Borchlorid BCl_3 (oberhalb 400 °C), Borbromid BBr_3 (oberhalb 700 °C) bzw. Borsulfid B_2S_3. Bei Temperaturen oberhalb 900 °C bindet es *Stickstoff* unter Bildung von BN. Auch die Vereinigung mit *Metallen* erfolgt erst bei hohen Temperaturen (S. 1048), doch bilden sich mit fast allen Metallen Boride (s. u.).

Von siedender Flusssäure und Salzsäure wird Bor nicht angegriffen. Heiße konzentrierte *Salpetersäure* und *Königswasser* oxidieren fein verteiltes Bor zu Borsäure H_3BO_3. Konzentrierte *Schwefelsäure* wirkt erst bei 250 °C, *Phosphorsäure* bei 800 °C ein. Bei Rotglut reduziert Bor *Wasserdampf*, bei sehr hohen Temperaturen selbst *Kohlenoxid* und *Siliciumdioxid*. Bor ist also bei sehr hohen Temperaturen ein starkes Reduktionsmittel. Dem entspricht auch sein negatives Reduktionspotential ($\varepsilon_0 = -0.890$ im sauren, -1.24 V im basischen Milieu). Beim Schmelzen mit *Alkali* wird Bor unter H_2-Entwicklung in Alkaliborate übergeführt (S. 1108).

Ähnlich inert wie B ist das Carbid B_4C, das etwa von geschmolzenem $KClO_3$ und von HNO_3 nicht angegriffen wird und mit Cl_2 sowie O_2 unterhalb 1000 °C nur langsam reagiert.

1.1.5 Verwendung

Bor wird technisch überwiegend in **gebundener Form** genutzt. Verwendung finden insbesondere Borsäure H_3BO_3, Dibortrioxid B_2O_3, Borax $Na_2B_4O_7 \cdot n\,H_2O$, Ammonium- und Kaliumborate $MB_5O_8 \cdot n\,H_2O$ (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab, bezogen auf B_2O_3) in der *Glas-* und *Keramikindustrie* (S. 976), in der *Waschmittelindustrie* (S. 1110), zur Herstellung von *Fluss-* und *Lötmassen*, *Imprägnierungsmitteln*, *Herbiziden*, *Düngemitteln* usw. Darüber hinaus nutzt man die hohe Temperatur- und chemische Beständigkeit sowie Härte von Metallboriden MB_2 und -carbiden wie B_4C sowie $B_{24}C$ (vgl. S. 1046) für *Schleifzwecke* und für Bauteile in der *chemischen Industrie*, der *Raumfahrttechnik*, für *Brems-* und *Kupplungsbeläge*, *Panzerungen*, *kugelsicheren Westen* usw., den hohen Neutroneneinfangquerschnitte von ^{10}B in *Kernreaktoren* (Brennstäbe z. B. aus $^{10}B_4C$) und in der Nuklearmedizin (vgl. Anm.[4]). In **elementarer Form** dient *amorphes Bor* als Additiv in *pyrotechnischen Mischungen* sowie *Raketentreibstoffen*. *Kristallisiertes Bor* hoher Reinheit findet in der *Halbleitertechnik* Anwendung (Herstellung von Thermistoren; Dotierung von Si-Halbleitern). Durch *Borfasern* verstärkte Kunststoffe oder Leichtmetalle werden im *Flug-*, *Raumfahrt-* und *Sport-Sektor* eingesetzt.

1.1.6 Bor-Ionen. Boride

Überblick

Bor tritt zum Unterschied von seinen *Gruppenhomologen* in Wasser nie als **Kation** E^{3+} auf, sodass sich seine wässrige Chemie weitgehend von der der letzteren unterscheidet. Anders als vom Kohlenstoff, seinem rechten *Periodennachbarn*, kennt man vom Bor bisher auch *keine* Verbindungen mit *mehratomigen* Kationen E_n^{m+}. In seinen Verbindungen mit *Nichtmetallen* – also **Borverbindungen** des *Wasserstoffs* (S. 1054), der *Halogene* (ohne At; S. 1097), der *Chalkogene* (ohne Po; S. 1104), der *Pentele* (ohne Sb, Bi; S. 1111) oder des *Kohlenstoffs* (S. 1125) – ist Bor allerdings mehr oder weniger *positiv polarisiert*.

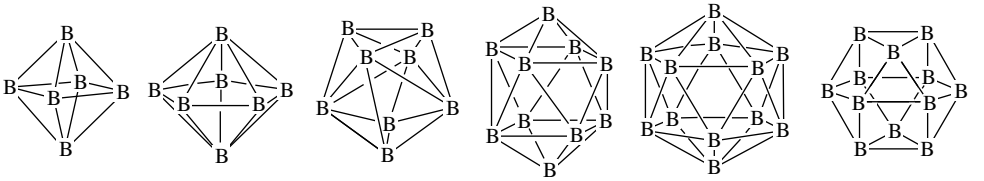
In seinen Verbindungen mit den übrigen Elementen (*Halbmetalle*, *Metalle*) liegt Bor *negativ polarisiert* vor. Unter diesen **Boriden** (bekannt von allen Metallen und Halbmetallen mit Ausnahme von K, Rb, Cs, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Te, Po, At) enthalten die – bei nicht zu hohem Metallgehalt nähe-

rungsweise noch als Zintl-Phasen (S. 925) aufzufassenden – *Alkali-* und *Erdalkalimetallboride* M_mB_n (vgl. nachfolgende Zusammenstellung) – extrem formuliert – mehratomige **Anionen** B_n^{m-}:

Li$_5$B$_{4-5}$, Li$_2$B$_6$, Li$_3$B$_{14}$; **Na**$_3$B$_{20}$, Na$_2$B$_{29}$;
Be$_5$B, Be$_4$B, Be$_2$B, BeB$_{12}$; **Mg**B$_2$, MgB$_4$; **Ca**B$_6$; **Sr**B$_6$; **Ba**B$_6$.

Boride[6]

Entsprechend der isoelektronischen Verwandtschaft von B^- mit C enthalten die Boride LiB bzw. MgB_2 *kohlenstoffanaloge Boratomnetze* (s. unten), während die borärmeren Boride Be_nB ($n = 4$, 2) *isolierte Boratome* aufweisen und sich die borreichen Alkali- und Erdalkalimetallboride, in welchen den B-Atomen weniger als eine negative Ladung zukommt, aus miteinander verknüpften *Boratomkäfigen* des Typus (a) bis (e) aufbauen.



Oktaeder (a) | **pentagonale Bipyramide** (b) | **Dodekaeder** (c) | **2fach überkapptes Antiprisma** (d) | **Ikosaeder** (e) | **Kuboktaeder** (f)

Ähnlich wie im Falle der Carbide, Silicide, Nitride, Phosphide (s. dort) kennt man außer diesen **salzartigen** auch **kovalente** und **metallartige Boride**, die sich allerdings weniger auffällig in ihren Eigenschaften unterscheiden, sodass eine Abgrenzung sinnvollerweise unterbleibt.

Darstellung. Die Erzeugung der „*Metallboride*“ erfolgt u. a. durch *Erhitzen* von Gemischen aus Metall und Bor, aus Metalloxid und Bor, aus Metalloxid und Borcarbid sowie aus Metalloxid und Reduktionsmitteln (insbesondere C, Mg, Al, aber auch Na, Ca, H_2) auf *hohe Temperaturen* (1000–2000 °C) oder durch *anodische Reduktion* von Metalloxid/Boroxid-Gemischen (Metallboraten) in geeigneten Schmelzen, z. B.:

$$Sc_2O_3 + 6\,B \xrightarrow[-\,B_2O_3]{1800\,^\circ C} 2\,ScB_2; \quad Eu_2O_3 + B_{12}C_3 \xrightarrow[-\,3CO]{1600\,^\circ C} 2\,EuB_6; \quad V_2O_5 + B_2O_3 + 8\,C \xrightarrow[-\,8CO]{} 2\,VB.$$

Auf diese Weise konnten von fast allen Metallen (für Ausnahmen s. oben) *binäre Boride* gewonnen werden (bisher über 200 Verbindungsbeispiele), deren Zusammensetzungen in weiten Grenzen variieren, wie folgende Beispiele (geordnet nach fallendem M/B-Verhältnis) zeigen: M_5B, M_4B, M_3B, M_5B_2, M_7B_3, **M_2B**, M_5B_3, M_3B_2, M_4B_3, **MB**, M_3B_4, M_2B_3, **MB_2**, M_2B_5, MB_3, **MB_4**, M_3B_{14}, **MB_6**, M_3B_{20}, MB_{10}, MB_{12}, M_2B_{29}, MB_{66} (Fettdruck: bevorzugte Typen mit über 75%igem Anteil an den Boriden). Die elektropositiveren Metalle (u. a. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Metalle der III. Nebengruppe, Lanthanoide, Actinoide) bilden bevorzugt *borreichere Boride*, die übrigen (weniger elektropositiven) Metalle bevorzugt *metallreichere Boride* (MB_2-Boride existieren von Metallen beider Sorten).

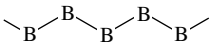
Eigenschaften. Die den Carbiden ähnlichen Metallboride sind im Allgemeinen hart und besitzen oft bemerkenswerte Eigenschaften (z. B. hohen Schmelzpunkt, beachtliche elektrische Leitfähigkeit; MgB_2 wird unterhalb 39 K (!) supraleitend). Ihre chemische Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation wächst mit dem Borgehalt. Nur die Boride stark elektropositiver Metalle (z. B. MgB_2) werden leichter oxidiert und von Wasser oder Säuren angegriffen (MgB_2 ist eine gebräuchliche Ausgangsverbindung zur Herstellung von Boranen und Übergangsmetallboriden). In den übrigen Fällen wächst die Säurebeständigkeit der Metallboride mit steigender Ordnungszahl der Metalle innerhalb einer Periode oder Gruppe.

---

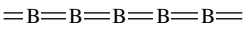
[6] **Literatur.** B. Aronsson, T. L. Lundström, S. Rundquist: „*Borides, Silicides, and Phosphides*“, Methuen, London 1965; N. N. Greenwood, R. V. Parish, P. Thornton: „*Metal Borides*“, Quart. Rev. **20** (1966) 441–464; V. I. Matkovich (Hrsg.): „*Boron and Refractory Borides*“, Springer-Verlag, Berlin 1977; Ullmann (5. Aufl.): „*Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides*“, **A4** (1985) 295–307; G. Schmid: „*Metall-Bor-Verbindungen – Probleme und Aspekte*“, Angew. Chem. **82** (1970) 920–930; Int. Ed. **9** (1970) 819; R. Telle: „*Boride – eine neue Hartstoffgeneration*“, Chemie in unserer Zeit, **22** (1988) 93–99; B. Albert: „*The Structure Chemistry of Boron-Rich Solids of the Alkali Metals*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1679–1685.

Strukturen. Boride mit niedrigem Borgehalt (M/B-Verhältnis ≥ 2). Metallboride mit *höherem Metallgehalt* wie M_4B (M z. B. Be, Mn), M_3B (M z. B. Tc, Re, Co, Ni, Pd), M_5B_2 (M z. B. Pd), M_7B_3 (M z. B. Tc, Re, Ru, Rh), M_2B (M z. B. Be, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ni) enthalten *isolierte Boratome* in (bis zu dreifach-metallüberkappten) trigonal-prismatischen, in tetragonal-antiprismatischen oder in kubischen Lücken zwischen Metallatomschichten (z. B. hat Ni_3B Cementit-, Be_2B Antifluoritstruktur; s. dort).

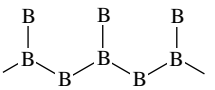
Boride mit mittlerem Borgehalt ($2 > $ M/B-Verhältnis $> \frac{1}{3}$). In dem Maße in dem der *Borgehalt wächst* treten die Boratome zu „ein"- oder „zweidimensionalen Netzen" zusammen, nämlich zu „*Hanteln*" (z. B. Cr_5B_3, M_3B_2 mit M = V, Nb, Ta), zu „*gewinkelten Ketten*" (g) (z. B. M_4B_3 mit M = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni; MB mit M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni), zu „*verzweigten Ketten*" (h) (z. B. $Ru_{14}B_8$), zu „*Doppelketten*" (i) (z. B. M_3B_4 mit M = V, Nb, Ta, Cr, Mn) oder zu „*planaren* (in einigen Fällen auch gewellten) *Schichten*" (l) (z. B. MB_2 mit M = Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, U, Np, Pu und M_2B_5 mit M = Ti, Mo, W). Die Boratome sind hierbei häufig in überkappten trigonal-prismatischen Lücken zwischen Metallatomschichten lokalisiert (Koordinationszahl der B-Atome einschließlich der M- und/oder B-Atomkappen = 9; vgl. z. B. Fig. 226a; BB-Abstände im Bereich 1.70–1.85 Å). Im Falle der **Diboride** MB_2 (analoges gilt für $M_{0.8}B_2$), die zu den am besten elektrisch leitenden, härtesten und höchst schmelzenden Boriden zählen, liefern die Metallatome formal die für die Ausbildung des Graphitnetzes erforderlichen Elektronen (B^- isoelektronisch mit C). Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die mechanisch stabilen, elektrisch leitenden, Li-aufnehmenden und -abgebenden **Monoboride** $LiB_{0.8-1.0} \triangleq Li_5B_{4-5}$, deren B-Atome „*lineare Ketten*" (k) bilden, ummantelt von Li-Atomen. Der mittlere BB-Abstand liegt bei letzteren Boriden $[Li^+]_{1.25-1.00}[e^-]_{0.25-0.00}[B^-]_x$ mit 1.59 Å im Bereich kurzer BB-Doppelbindungen (isoelektronisch mit $[B^-]_x$-Ketten ist Polycarbin $[-C{\equiv}C-C{\equiv}C- \leftrightarrow =C{=}C{=}C{=}C{=}]$, das als Kohlenstoffmodifikation nicht existiert). In den weiter oben erwähnten Monoboriden MB mit gewinkelten B-Atomketten verhalten sich die Boratome formal analog Chalkogenatomen (B^{3-} isoelektronisch mit S, Se, Te).



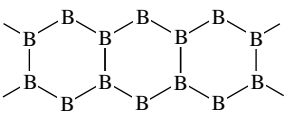
(g) z.B. in **M_4B_3, MB**



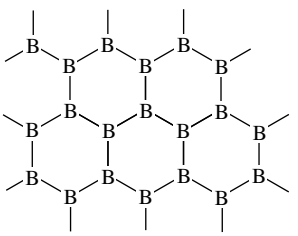
(k) z.B. in **LiB**



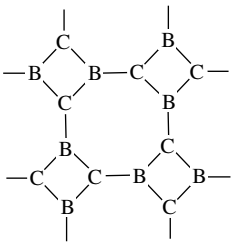
(h) z.B. in **$Ru_{14}B_8$**



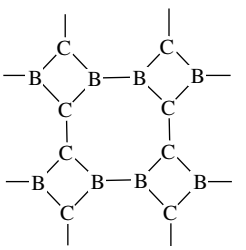
(i) z.B. in **M_3B_4**



(l) z.B. in **MB_2, M_2B_5**



(m) z.B. in **CaB_2C_2**

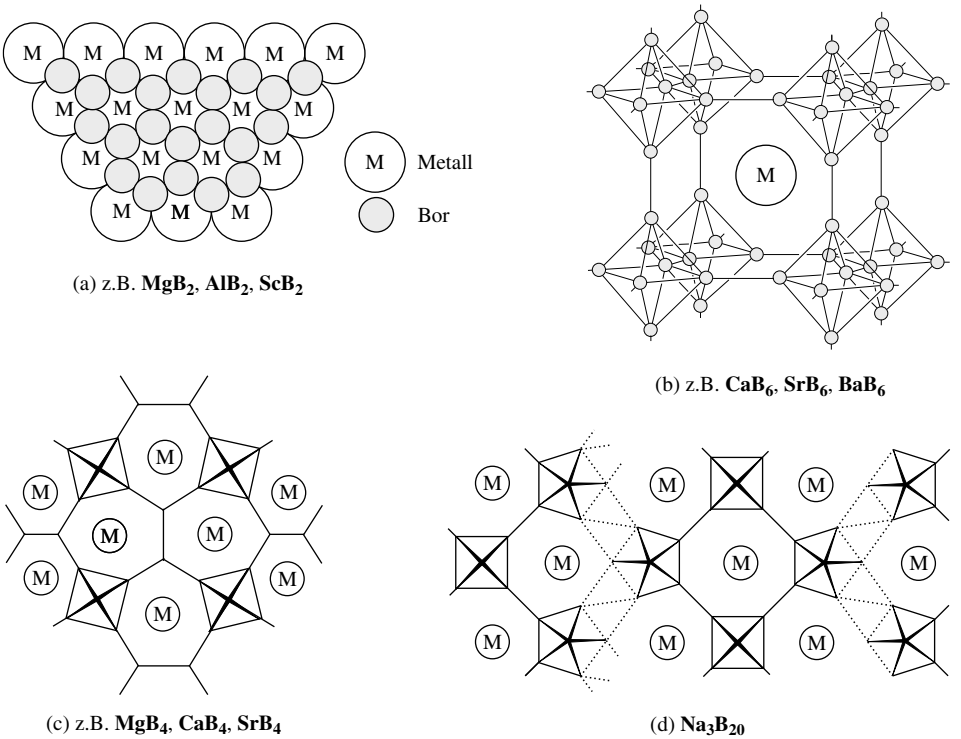


(n) z.B. in **LaB_2C_2**

(MgB_2C_2 enthält B_2C_2-Wabennetz)

Ersetzt man in Erdalkalimetalldiboriden $M^{II}B_2$ die Hälfte der B- gegen C-Atome und reduziert zugleich den Anteil der M^{II}-Atome auf die Hälfte, so gelangt man zu isoelektronischen **Carbaboriden (Boracarbiden)** der Zusammensetzung $M^{II}B_2C_2$. Tatsächlich weist der anionische Teil von LiBC sowie MgB_2C_2 wie der von MgB_2 eine wabennetzförmige Schichtstruktur auf, wogegen die Schichten von CaB_2C_2 im Sinne von (m) aus miteinander kondensierten B_2C_2-Vier- und B_4C_4-Achtringen bestehen (die gleiche Struktur besitzt LaB_2C_2, doch enthalten die Schichten nicht abwechselnd B- und C- Atome, sondern gemäß (n) abwechselnd B_2- und C_2-Baueinheiten).

Boride mit hohem Borgehalt (M/B-Verhältnis $\leq \frac{1}{3}$) enthalten Bor in Form „*dreidimensionaler Netzwerke*" („*Raumstrukturen*"). So entspricht die Struktur der **Hexaboride MB_6** (M z. B. Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Lanthanoide, Actinoide) der CsCl-Struktur, in welcher B_6-Oktaeder (a) und Metallkationen die Stellen der Chlorid- und Cäsium-Ionen einnehmen. Die B_6-Oktaeder sind dabei untereinander über ihre sechs Ecken nach allen drei Richtungen des Raumes mit je sechs anderen B_6-Oktaedern zu einer starren Raumstruktur vernetzt, in deren polyedrischen Lücken die Metallionen eingebettet sind (vgl. Fig. 226b; intra-/interpoly-edrische BB-Abstände 1.76/1.71 Å; die Koordinationszahl von M beträgt 24). Aufgrund der



(a) z.B. **MgB_2**, **AlB_2**, **ScB_2**

(b) z.B. **CaB_6**, **SrB_6**, **BaB_6**

(c) z.B. **MgB_4**, **CaB_4**, **SrB_4**

(d) **Na_3B_{20}**

Fig. 226 (**a**) Struktur der Boride **MB_2** mit M = Mg, Al, Sc usw. (abwechselnd Metall- und Boratomschichten). – (**b**) Struktur der Boride **MB_6** mit M = Ca, Sr, Ba. – (**c**) Struktur der Boride **MB_4** mit M = Mg, Ca, Sc usw. (Projektion). – (**d**) Struktur des Borids Na_3B_{20} (Projektion).

Unbeweglichkeit des Bornetzes sind die Kristallgitterkonstanten der Hexaboride unabhängig vom Metallionendurchmesser etwa gleich; auch zeigen die Hexaboride einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizient. Formal gehen auf jedes B_6-Oktaeder der Hexaboride zwei Elektronenladungen vom Metallatom über, welchem dann $14 = 2n + 2$ Gerüstelektronen zukommen (2 von jedem B-Atom + $2e^-$; jeweils 1 Borelektron wird für die kovalente Bindung zum B-Atom eines benachbarten B-Oktaeders benötigt: n = Zahl der Clusterelektronen). Gemäß den „*Wade'schen Regeln*“ (vgl. S. 926, 1060) kommt damit den B_6-Einheiten eine *closo*-Struktur (= Oktaeder) zu. Die Erdalkalimetallhexaboride $[M^{2+}][B_6^{2-}]$ stellen demgemäß entsprechend ihrem Bau „salzartige“ Nichtleiter, die Boride $[M^{3+}][e^-][B_6^{2-}]$ sowie $[M^{4+}][e^-]_2[B_6^{2-}]$ demgegenüber „metallartige“ Leiter dar. Gleiche Struktur wie die Boride $M^{II}B_6$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) hat das Borid Li_2B_6 (= **„Triborid“** LiB_3), nur besetzen jeweils zwei Lithiumkationen statt eines Erdalkalimetallkations die Lücken zwischen dem Raumnetzverband aus B_6-Oktaedern. Offensichtlich lassen sich Paare schwererer Alkalimetallkationen aus Platzgründen nicht mehr in den Lücken zwischen den B_6-Oktaedern unterbringen, weshalb man keine Boride MB_3 mit M = Na bis Cs kennt. Doch existieren **Carbaboride** M^IB_5C (M^I = Na, K), die mit $M^{II}B_6$ isoelektronisch sind und die gleiche Struktur wie letztere Boride aufweisen (vgl. Fig. 226b, B_5C anstelle von B_6 mit statistisch verteilten C-Atomen).

Bei den **Tetraboriden** MB_4 (M z. B. Mg, Ca, Sc, Y, La, Mo, W, Lanthanoide, Actinoide) liegen im Sinne von Fig. 226c Stränge miteinander verknüpfter B_6-Oktaeder vor, die über $\rangle$B—B$\langle$-Gruppen zu einem Raumnetzwerk verbunden sind (jede B_2-Gruppe verbrückt in Ebenen senkrecht zu den Oktaedersträngen jeweils vier B_6-Oktaeder; CrB_4 und UB_4 haben andere Strukturen; vgl. auch SiB_{3-12}, S. 1046). In Li_3B_{14} (≈ **Pentaborid**) bzw. Na_3B_{20} (≈ **Heptaborid**) besteht das Boratomraumnetzwerk aus miteinander verknüpften anionischen B_8- und B_{10}-Käfigen (c, d) in ersterem und anionischen B_6- und B_7-Käfigen (a, b) in letzterem Falle (Alkalimetallkationen in den Lücken des Boratom-Raumnetzes). Hierbei sind in Na_3B_{20} gemäß Fig. 226d die B_6-Oktaeder sowie trigonalen B_7-Bipyramiden zu – senkrecht zur Papierebene verlaufenden – Strängen verbunden, welche ihrerseits über BB-Zwei- sowie Dreizentren-Zweielektronenbindungen zu einem Raumverband verknüpft sind.

Die **Dodecaboride** MB_{12} von *Nebengruppenmetallen* (M z. B. Sc, Y, Zr, Lanthanoide, Actinoide) besitzen einen kubischen Bau nach Art der NaCl-Struktur, bei dem anionische B_{12}-*Kuboktaeder* (f) und Metallkationen die Stellen der Chlorid- und Natriumionen einnehmen, wobei die B_{12}-Cluster ihrerseits durch kovalente Bindungen untereinander verknüpft sind. Demgegenüber leiten sich die Decaboride von *Hauptgruppenmetallen* von den einfachen Bormodifikationen ab und enthalten Packungen anionischer B_{12}-*Ikosaeder* (e), deren Lücken durch Metallatome (M z. B. Li, Na, Be, Al, Si, aber auch B, C, P, As) gefüllt werden (z. B. $Na_2B_{29} = (2Na + 5B)(B_{12})_2$, BeB_{12}, AlB_{30}, AlB_2, α-AlB_{12}, $Li_2B_{12}C_2 \triangleq (2Li + CC)(B_{12})$, $LiB_{13}C_2 \triangleq (Li + CBC)(B_{12})$; Näheres S. 1046).

Verwendung. Viele Diboride stellen äußerst harte, chemisch indifferente, nicht flüchtige, hitzebeständige Stoffe dar mit hohen Schmelzpunkten (z. B. $> 3000°C$ im Falle ZrB_2, HfB_2, NbB_2, TaB_2) und elektrischen Leitfähigkeiten, welche häufig die der Metalle übersteigen (z. B. ist TiB_2 fünfmal leitfähiger als Ti). Man verwendet sie deshalb für Ofenauskleidungen, Turbinenschaufeln, Hitzeschilder, Raketenspitzen, Hochtemperaturreaktoren, Schmelztiegel, Verdampfungsgefäße, Pumpenlaufräder, Thermoelementverkleidungen. Denkbar wäre die Nutzung als Hochtemperaturelektroden sowie die von MgB_2 als Supraleiter.

1.1.7 Bor in Verbindungen

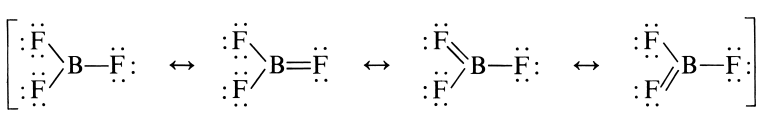
Das Bor verwirklicht insbesondere in seinen Wasserstoff- und organischen Verbindungen (S. 1054, 1126) eine singuläre Vielfalt von Bindungssituationen.

Oxidationsstufen. Bor ist in seinen Verbindungen mit *elektronegativeren Bindungspartnern* überwiegend *dreiwertig* und weist die Oxidationsstufe $+3$ auf (z. B. in B_2H_6, BF_4^-, B_2O_3, BN). *Zweiwertig* tritt es mit der Oxidationsstufe $+2$ u. a. in den Verbindungen B_2F_4, $B_2(OH)_4$, $B_2(NMe_2)_4$, *einwertig* mit der Oxidationsstufe $+1$ in B_4Cl_4, $B_6(NMe_2)_6$ sowie in – instabilen, nur bei hohen Temperaturen stabilen und bei sehr tiefen Temperaturen in der Matrix metastabilen – „*Borylenen*" („*Borandiylen*") wie BF, BCl, B_2O auf. Man kennt aber auch Verbindungen, in denen Bor *keine ganzzahlige* positive Oxidationsstufe zukommt (vgl. höhere Borane). Analoges gilt – mit umgekehrtem Vorzeichen der Oxidationsstufen – für Verbindungen des Bors mit *elektropositiveren Bindungspartnern* (vgl. Metallboride).

Koordinationszahlen. Bor betätigt in seinen Verbindungen die Koordinationszahlen *eins* (z. B. in matrixisoliertem **B**F), *zwei* (linear in gasförmigem O═**B**—**B**═O, gewinkelt in gasförmigem $\mathbf{B}F_2$), *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{B}F_3$, $\mathbf{B}(OR)_3$, $\mathbf{B}(NR_2)_3$, $\mathbf{B}_2Cl_4$), *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{B}F_4^-$, $H_3\mathbf{B}NMe_3$, $\mathbf{B}_4Cl_4$), *fünf* (quadratisch-pyramidal in $\mathbf{B}_5H_9$, $\mathbf{B}_6H_6^{2-}$), *sechs* (pentagonal-pyramidal in $\mathbf{B}_6H_{10}$, $\mathbf{B}_7H_7^{2-}$, $\mathbf{B}_{12}H_{12}^{2-}$; oktaedrisch in β-rhomboedrischem Bor $\mathbf{B}B_{104}$), *sieben* (z. B. in $\mathbf{B}_{11}H_{11}^{2-}$), *acht* (kubisch in $Be_2\mathbf{B}$, antikubisch in $Ni_2\mathbf{B}$), *neun* (dreifach überkappt-trigonal-prismatisch in $Re_3\mathbf{B}$). Besonders häufig treten die Koordinationszahlen drei und vier auf.

Bindungen mit einwertigen Gruppen X. Als Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems besitzt das Bor drei Außenelektronen. Seine Verbindungen mit einwertigen Gruppen X haben infolgedessen die Zusammensetzung BX_3 (planare Moleküle mit sp^2-hybridisiertem Bor und XBX-Winkeln von 120°). In ihnen kommt dem Boratom nur ein *Elektronensextett* zu. Daher erstrebt es auf *drei* verschiedenen Wegen eine Valenzabsättigung unter Ausbildung eines *Elektronenoktetts*: durch $p_\pi p_\pi$-Bindungen, durch Dreizentrenbindungen, durch Adduktbildung:

(i) Der erste Weg, die Ausbildung von **π-Bindungen**, wird z. B. bei den *Borhalogeniden*, *Borsäureestern* und *Borsäureamiden*, also Verbindungen BX_3 mit freien Elektronenpaaren an X (X z. B. gleich F, OR oder NR_2) eingeschlagen, bei welchen gemäß dem Schema (X z. B. F)

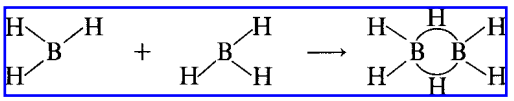


ein freies p-Elektronenpaar des Halogens, Sauerstoffs oder Stickstoffs zur Auffüllung des vierten, noch unbesetzten p-Orbitals am Boratom dient. Da sich alle drei Substituenten X

in Resonanz (vgl. S. 137) an dieser Bindungsbeziehung beteiligen, beobachtet man somit im Mittel einen Bindungsgrad $1\frac{1}{3}$ zwischen sp^2-hybridisiertem Bor (Koordinationszahl 3) und X. Dies kommt in einer Verkürzung der Bindung im Vergleich zu dem für eine einfache BX-Bindung zu erwartenden Wert zum Ausdruck:

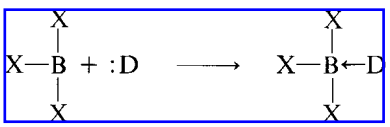
Bindungslänge in		**B—F** BF_3	**B—Cl** BCl_3	**B—Br** BBr_3	**B—O** $B(OMe)_3$	**B—N** $B(NHMe)_3$	**B—C** BMe_3
gefunden (Å)		1.30	1.73	1.87	1.38	1.41	1.56
berechnet aus Radien	B–X	1.46	1.81	1.96	1.48	1.52	1.59
	B=X	1.26	1.61	1.76	1.28	1.32	1.39

ii) Im Falle des BX_3-Moleküls BH_3, in welchem zum Unterschied vom BF_3 eine Valenzstabilisierung infolge fehlender freier Elektronenpaare an X nicht möglich ist, hilft sich das Boratom durch **Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen** (S. 359), indem gemäß



zwei *Wasserstoffatome* als Brücke zwischen zwei Boratomen ihr Elektronenpaar nicht nur mit *einem*, sondern noch mit einem *zweiten Boratom* teilen (S. 164). Auch zwischen *drei Boratomen* ist eine solche Dreizentrenbindung möglich (S. 1060). Letzterer Fall findet sich namentlich bei den höheren *Borwasserstoffen* (S. 1073), beim *elementaren Bor* (S. 1044), bei den *Metallboriden* (S. 1048) und einer Reihe von *Borsubverbindungen*, d. h. Verbindungen, in denen die Oxidationsstufe des Boratoms unter (lat. sub) der Zahl 3 liegt (S. 1102, 1107, 1121). Eine ebenfalls denkbare Dimerisierung von BMe_3 und anderen Bortriorganylen unterbleibt wohl aus sterischen Gründen.

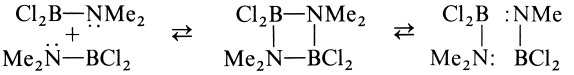
(iii) Statt durch *innermolekularen* (*intramolekularen*) Valenzausgleich wie in (i) und (ii) kann die Achterschale für das Boratom in BX_3-Molekülen auch *außermolekular* (*intermolekular*) durch Anlagerung von *Donormolekülen* D mit freiem Elektronenpaar und Ausbildung einer **σ-Bindung** (Übergang der sp^2- in eine sp^3-Hybridisierung) erreicht werden:



(D z. B. = NR_3, OR_2, OR^-, F^-, H^-; die Wiedergabe des Bindungssymbols ← ist dann vertretbar, wenn die betreffende koordinative Bindung leichter als die übrigen σ-Bindungen spaltbar ist). Dementsprechend sind die Borverbindungen BX_3 *Lewis-Säuren*, wobei die Lewis-Acidität etwa der Halogenide BX_3 gegenüber Lewis-Basen in der Richtung $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ zunimmt, da in gleicher Richtung die Neigung der Halogenatome zur Ausbildung von π-Bindungen mit dem Boratom abnimmt, sodass die Elektronenpaarlücke am Bor im Falle des Borfluorids durch die in (i) behandelte π-Rückbindung am stärksten „ausgefüllt“ wird. $B(OR)_3$ und $B(NR_2)_3$ sind aus dem gleichen Grunde wesentlich schwächere Lewis-Säuren als die Borhalogenide BX_3, da die B—O- und B—N-Bindung in weit stärkerem Maße als die B—F-Bindung zu $p_\pi p_\pi$-Bindungen neigt (allerdings spielen hier auch induktive und sterische Effekte eine Rolle; bzgl. eines Vergleichs der Lewis-Acidität von BF_3 und BH_3 vgl. S. 253). Da in den aus BX_3 und D gebildeten Addukten BX_3D wegen Erreichung der Achterschale am Bor keine zusätzlichen π-Bindungen mehr erforderlich sind, entsprechen hier

die Längen der Bindungen zwischen sp^3-hybridisiertem Bor (Koordinationszahl 4) und D dem Werte einer Einfachbindung (z. B. r_{BF} in BF_4^- = 1.43 Å; $r_{BF/BO}$ in $BF_3(OMe_2)$ = 1.40/1.50 Å).

Auch durch *Dimerisierung* (bzw. Oligo- oder Polymerisierung) einer Borverbindung BX_3, deren Gruppen X noch freie Elektronenpaare aufweisen, lässt sich die Bor-Elektronenschale vervollständigen:



Bezüglich der hier möglichen *Gleichgewichte* zwischen monomeren (intramolekular durch $p_\pi p_\pi$-Bindung abgesättigten) und dimeren (intermolekular durch σ-Bindung abgesättigten) Molekülen vgl. S. 1117.

Bindungen mit zweiwertigen Gruppen Y. Borverbindungen X—B═Y, in welchen Bor neben einer einwertigen Gruppe X eine zweiwertige Gruppe Y trägt, sind kinetisch bezüglich einer Di-, Tri- bzw. Polymerisierung erheblich instabiler als entsprechende Kohlenstoffverbindungen $X_2C{=}Y$ bzw. Y═C═Y und lassen sich im allgemeinen nicht isolieren, es sei denn, die **Mehrfachbindung** wäre durch raumbeanspruchende Gruppen X und Y *abgeschirmt* und/oder das *Bor-Elektronensextett* durch Elektronenabgabe seitens der Gruppen X und Y formal zum Elektronenoktett ergänzt:

$$[{:}X{-}B{=}Y{:} \leftrightarrow X{=}B{=}Y{:} \leftrightarrow {:}X{-}B{\equiv}Y{:}].$$

Als Beispiel seien die *Borene* Tbt—B═Y (Tbt = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2$; Y = O, S; vgl. S. 1105), *t*Bu—B═N—*t*Bu (vgl. S. 1119) und *t*Bu—B═C$(SiMe_3)_2$ (S. 1130) sowie die *Diborene* $R_2N{-}B{=}B{-}NR_2$ (R = *i*Pr, *i*Bu, 2,6-$NC_5H_8Me_2$) genannt (Diborene RB═BR, denen ein Triplett-Grundzustand zukommen sollte, ließen sich bisher nicht isolieren).

Clusterverbindungen. Die Neigung von Bor zur Bildung von **BB-Bindungen** ist zwar schwächer ausgeprägt als beim rechten Periodennachbarn, dem Kohlenstoff, aber viel größer als beim Gruppennachbarn, dem Aluminium. Demgemäß bildet Bor – anders als Aluminium – u. a. zahlreiche allotrope Modifikationen (S. 1044), Boride (s. u.), höhere Borane (S. 1073), Borsubhalogenide (S. 1102) mit Bor-Atomclustern.

Schrägbeziehung Bor/Silicium. Gemäß der „Schrägbeziehung" im Periodensystem (S. 144) ist das nichtmetallische *Bor* (Ladung/Radius für B^{3+} = 3 : 0.20 = 15) – abgesehen von der Wertigkeit – dem nichtmetallischen *Silicium* (Ladung/Radius = 4 : 0.41 = 10) in der IV. Hauptgruppe ähnlicher als dem höheren, metallischen Element-Homologen *Aluminium* (Ladung/Radius = 3 : 0.50 = 6), das seinerseits gemäß der Schrägbeziehung mehr dem metallischen Beryllium gleicht (vgl. S. 1218). Einige dieser Ähnlichkeiten seien hier herausgegriffen (bzgl. eines Vergleichs von B mit Al vgl. S. 1144).

(i) Analog den Siliciumwasserstoffen Si_nH_{2n+2} existieren zahlreiche, gleichfalls flüchtige, oxidationsempfindliche, niedermolekulare Borwasserstoffe B_nH_{n+4} und B_nH_{n+6}, während vom Aluminium nur ein einziges, nichtflüchtiges, hochpolymeres Hydrid $(AlH_3)_x$ bekannt ist.

(ii) BCl_3 ist wie $SiCl_4$ flüssig, monomer und leicht hydrolysierbar, während $AlCl_3$ fest, polymer und weit weniger hydrolyseempfindlich ist.

(iii) B_2O_3 und SiO_2 bilden schwierig zu kristallisierende, feuerbeständige Gläser und lösen als Säureanhydride Metalloxide unter Bildung salzartiger Borate bzw. Silicate auf, die ihrerseits – wie etwa die kettenförmigen Metaborate und -silicate oder die isomorphen Mischungen von Alkali-Erdalkali-boraten und -silicaten (in Form der *Turmaline* (S. 963)) zeigen – analoge Strukturen besitzen. Al_2O_3 ist dagegen gut kristallisierbar und bildet als amphoteres Anhydrid sowohl mit basischen Metalloxiden als auch sauren Nichtmetalloxiden „Salze".

(iv) $B(OH)_3$ und $Si(OH)_4$ kondensieren zu höhermolekularen Säuren und lösen sich nur in Basen, nicht in wasserhaltigen Säuren. $Al(OH)_3$ neigt weit weniger zur Kondensation und löst sich als amphoteres Hydroxid sowohl in Säuren als auch in Basen.

(v) Bor und Silicium stellen harte, schlecht leitende, hochschmelzende Halbmetalle dar, Aluminium ist dagegen ein dehnbares, gut leitendes, wesentlich niedriger schmelzendes Metall.

1.2 Wasserstoffverbindungen des Bors[7, 8, 9, 10]

1.2.1 Überblick

Systematik

Das *Anfangsglied* der Verbindungsgruppe der *Borwasserstoffe* (**„Borane“**)[8] besitzt in Übereinstimmung mit der *Außenelektronenzahl drei* des Boratoms die Zusammensetzung $\mathbf{BH_3}$. Seine *Molekülmasse* entspricht aber nicht der monomeren Formel BH_3, sondern der dimeren Formel $\mathbf{B_2H_6} = (BH_3)_2$ (monomeres BH_3 ist nur als Reaktionszwischenprodukt nachweisbar). Wie auf den Seiten 164 und 1061 näher erläutert wird, erreicht das Bor durch die BH_3-

---

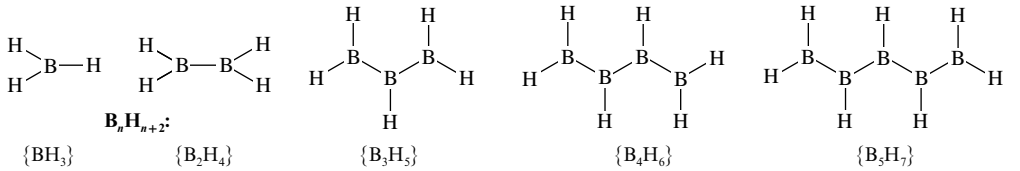
[7] **Literatur.** Allgemein. A. Stock: „*The Hydrides of Boron and Silicon*“, Cornell University Press, New York 1933; W.N. Lipscomb: „*Boron Hydrides*“, Benjamin, New York 1963; „*Boron Hydride Chemistry*“, Acad. Press, New York 1975, „*Die Borane und ihre Derivate*“, Angew. Chem. **89** (1977) 685–696; E.L. Muetterties, W.H. Knoth: „*Polyhedral Boranes*“, Dekker, New York 1968; E.L. Muetterties: „*Boron Hydride Chemistry*“, Acad. Press, New York 1975; R.L. Hughes, I.C. Smith, E.W. Lawless: „*Production of Borane and related Research*“, Acad. Press, New York 1967; H.D. Johnson, S.G. Shore: „*Lower Boron Hydrides*“, Topics Curr. Chem. **15** (1970) 87–145; E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides*“, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 81–380; H. Beale, C.H. Bushweller: „*Dynamic Processes in Boranes, Carboranes and Related Compounds*“, Chem. Rev. **73** (1973) 465–486; J.F. Liebman, A. Greenberg, R.F. Williams (Hrsg.): „*Advances in Boron and the Boranes*“, Verlag Chemie, Weinheim 1988; N.N. Greenwood: „*Boron Hydride Clusters*“ in H.W. Roesky (Hrsg.): „Rings, Clusters and Polymeres of Main Group and Transition Elements“, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 49–105; H. Nöth: „*Homonuclear Boron Clusters*“ in M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): „Molecular Clusters of Main Group Elements“, Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 34–94; C.E. Housecroft: „*Demanding the Boron Atom of B—H Interactions in Transition Metal Boron Chemistry*“, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 215–229. – Strukturen, Bindung. K. Wade: „*Structural and Bondings Patterns in Cluster Chemistry*“, Adv. Inorg. Radiochem. **18** (1976) 1–66; R.E. Williams: „*Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structures*“, Adv. Inorg. Radiochem. **18** (1976) 67–142; R.W. Rudolph: „*Boranes and Heteroboranes: A Paradigm of the Electron Requirements of Clusters?*“ Acc. Chem. Res. **9** (1976) 446–452; R. Grinter: „*Elektronen-Abzählregeln und chemische Strukturen*“ Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 176–180; L. Barton: „*Systematization and Structures of the Boron Hydrides*“, Topics Curr. Chem. **100** (1982) 169–206; A.A. Korkin, P. v. R. Schleyer, M.L. McKee: „*Theoretical Ab Initio Study of Neutral and Charged B_3H_n ($n = 3–9$). Importance of Aromaticity in Determining the Structural Preferences*“, Inorg. Chem. **34** (1995) 961–977; P. v. R. Schleyer, K. Najafian, A.M. Mebel: „*The Large closo-Borane Dianions $B_nH_n^{2-}$ ($n = 13–17$) are Aromatic. Why are they Unknown?*“ Inorg. Chem. **37** (1998) 6765–6772; R.B. Bruce: „*Three Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules*“, Chem. Rev. **101** (2001) 1119–1152; R.E. Williams: „*Homoaromaticity*“, Chem. Rev. **101** (2001) 1185–1204. – Einzelverbindungen. H. Long: „*Recent Studies of Diborane*“, Progr. Inorg. Chem. **15** (1972) 1–99; „*The Reaction Chemistry of Diborane*“, Adv. Inorg. Radiochem. **16** (1974) 201–216; R.D. James, M.G. Wallbridge: „*Metal Tetrahydroborates*“. Progr. Inorg. Chem. **11** (1970) 99–231; T.J. Marks, J.R. Kolb: „*Covalent Transition Metal, Lanthanide, and Actinide Tetrahydoborate Complexes*“, Chem. Rev. **77** (1977) 263–293; E.R.H. Walker: „*The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents*“, Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 23–50; W. Preetz, G. Peters: „*The Hexahydro-closo-hexaborate Dianion $[B_6H_6]^{2-}$ and ist Derivates*“, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 1831–1846; M.F. Hawthorne: „*Decaborane-14 and ist Derivatives*“, Adv. Inorg. Radiochem. **5** (1963) 307–345; O. Volker, P. Paetzold: „*The Chemistry of Undecaborates*“, J. Organomet. Chem. **680** (2003) 301–311; T. Mennekes, A. Neu, P. Paetzold: „*Tetraboranes of Type B_4R_4, $B_4H_2R_4$, $B_4H_4R_4$*“ in M.G. Paridson (Hrsg.): Contempory Boron Chemistry“, The Royal Soc. Chem., Cambridge 2000, S. 187–194 (vgl. hierzu auch „*Novel tetrahalkyltetraboranes of the type B_4R_4, $B_4H_2R_4$ and $B_4H_4R_4$*“, Inorg. Chem. Acta **289** (1999) 58–69; M.F. Hawthorne, K. Shelly, F. Li: „*The versatile chemistry of the $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ ions:novel reactions and structural motivs*“, Chem. Commun. (2002) 547–554. Vgl. auch Anm. 16, 19.

[8] **Geschichtliches.** Borwasserstoffe wurden bereits im 19. Jahrhundert verschiedentlich durch Protolyse von Metallboriden erhalten, aber weder korrekt analysiert noch identifiziert. Erst die ab 1912 durchgeführten Untersuchungen von Alfred Stock (1876–1946) erhellten den Charakter, die Stöchiometrie und die Reaktivität der betreffenden Stoffe. Gestützt auf Röntgenstrukturuntersuchungen ab 1948 (die durch K. Hedberg und V. Schomaker geklärte B_2H_6-Struktur wurde 1921 von W. Dilthey postuliert) sowie Überlegungen von H.C. Longuet-Higgins entwickelten dann William L. Lipscomb (Nobelpreis 1976, im Jahre des Hundersten Geburtstages von Alfred Stock) ab 1951 ein brauchbares Bindungsmodell für die Borwasserstoffe, K. Wade, R.E. Williams, R.W. Rudolph sowie D.M.P. Mingos ab 1971 Elektronenabzählregeln zur Clusterstrukturvorhersage.

[9] **Physiologisches.** Die flüchtigen Borane sind für den Menschen giftig und erzeugen – eingeatmet – Übelkeit, Kopfweh, Magengeschwüre. Weder aus Erfahrungen mit Menschen noch aus Tierversuchen liegen bisher hinreichende Informationen für die Aufstellung von MAK-Werten für Borane vor.

[10] **Nomenklatur** (vgl. Anh. VIII). Die **Bezeichnung** („*Nomenklatur*“) der *neutralen* Borwasserstoffe erfolgt so, dass man vor dem Wortstamm „*boran*“ die Zahl der B-Atome durch einen griechischen Zahlenwert angibt. Die Zahl der H-Atome fügt man als arabische Ziffern dem Wortstamm in Klammern an (vgl. Tab. 101 auf S. 1074; bezüglich der Vorsilben *closo*, *nido*, *arachno*, *hypho*, *conjuncto* vgl. weiter unten). Die *anionischen* Borwasserstoffe werden noch gelegentlich als „*Boranate*“ bezeichnet (z. B. $B_3H_8^-$ = Triboranat; $B_{12}H_{12}^{2-}$ = Dodecaboranat). Rationell sind sie jedoch als Komplexverbindung zu behandeln und als „*Hydridoborate*“ (häufig kurz: „*Hydroborate*“) zu benennen. Die Ladung des Komplexions kann man dem Komplexnamen in Klammern anfügen (z. B.: $B_3H_8^-$-Octahydridotri-

Dimerisierung ein Elektronenoktett in seiner Außenschale. In analoger Weise kommen auch die *höheren Borwasserstoffe*[10] (formal) durch Zusammenlagerung gleicher oder verschiedener, für sich alleine nicht existenzfähiger, nachfolgend wiedergegebener *homologer* Verbindungen B_nH_{n+2} ($n = 2, 3, 4, \ldots$) des Borans BH_3 ($n = 1$) zustande. Die treibende Kraft hierfür besteht wieder im Erlangen eines Elektronenoktetts für jedes B-Atom:



Und zwar vereinigen sich bevorzugt entweder *zwei* oder *drei* Einheiten B_nH_{n+2} zu einem Boranmolekül, wobei die Borwasserstoffreihen B_nH_{n+4} ($= B_{n'}H_{n'+2} \cdot B_{n''}H_{n''+2}$; $n = n' + n''$) und B_nH_{n+6} ($= B_{n'+2} \cdot B_{n''}H_{n''+2} \cdot B_{n'''}H_{n'''+2}$; $n = n' + n'' + n'''$) resultieren:

B_nH_{n+4}: B_2H_6, $\{B_3H_7\}$, $\{B_4H_8\}$, B_5H_9, B_6H_{10}, B_8H_{12}, $\{B_5H_{13}\}$, $B_{10}H_{14}$, $B_{11}H_{15}$, $B_{12}H_{16}$, $B_{14}H_{18}$, $B_{16}H_{20}$, *syn*- sowie *anti*-$B_{18}H_{22}$;

B_nH_{n+6}: $\{B_3H_9\}$, B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_7H_{13}, B_8H_{14}, *n*- sowie *i*-B_9H_{15}, $B_{10}H_{16}$, $B_{13}H_{19}$, $B_{14}H_{20}$, $B_{20}H_{26}$.

Darüber hinaus existieren auch Verbindungen der Reihen **B_nH_{n+8}** und **B_nH_{n+10}** (formal zusammengesetzt aus *vier* oder *fünf* Einheiten B_nH_{n+2}) sowie ein *wasserstoffarmes* Hydrid **$B_{20}H_{16}$**:

B_nH_{n+8}: B_6H_{14}, B_8H_{16}, B_9H_{17}, $B_{10}H_{18}$, $B_{14}H_{22}$, $B_{15}H_{23}$, $B_{30}H_{38}$;

B_nH_{n+10}: B_8H_{18}, $B_{26}H_{36}$, $B_{40}H_{50}$.

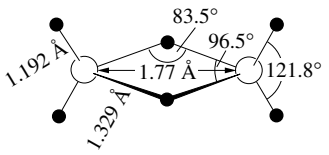
Die nur als Intermediate nachweisbaren „klassisch" gebauten Borane B_nH_{n+2} stabilisieren sich im Falle von B_2H_4 durch Hyperkonjugation (vgl. S. 1132), im Falle von B_3H_5, B_4H_6, B_5H_7 durch Ausbildung intramolekularer Bindungsbeziehungen (vgl. S. 1133, 1135, 1136). Sie werden nach Substitution von H gegen NR_2-Gruppen, die „Rückbindungen" eingehen können, isolierbar (S. 1121).

Von den isolierbaren sowie einigen nicht isolierbaren Boranen B_nH_{n+m} ($n = 1, 2, 3, \ldots$; $m = 2, 4, 6, \ldots$) leiten sich eine Reihe, durch ein- oder mehrfachen Protonenentzug hervorgehende **Hydridoborate** ab[10], z. B.: B_nH_{n+2} (unbekannt) $\rightarrow B_nH_{n+1}^- \rightarrow B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12); $B_{11}H_{15} \rightarrow B_{11}H_{14}^- \rightarrow B_{11}H_{13}^{2-} \rightarrow B_{11}H_{12}^{3-}$ (man kennt darüber hinaus ein durch *Protonenaddition* an ein Boran gebildetes **Boran-Kation:** $B_6H_{10} \rightarrow B_6H_{11}^+$). Die Hydridoborate lassen sich formal auch als *Hydrid-Addukte* wasserstoffärmerer Borane beschreiben, wobei H^- vielfach durch *Donoren* wie R_2O, R_2S, R_3N, R_3P unter Bildung von **Boran-Donoraddukten** ersetzbar ist, z. B.: $B_3H_8^- \rightarrow B_3H_7 \cdot D \rightarrow B_3H_6 \cdot 2D^+$). Auch ein Ersatz von H^- durch andere Anionen wie Hal^-, CN^-, NCS^- ist möglich.

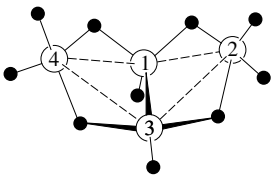
Strukturen

Wie bereits besprochen (S. 1052), ist im **Diboran** B_2H_6 jedes Boratom *verzerrt tetraedrisch* mit *zwei einbindigen Endwasserstoffatomen* sowie *zwei zweibindigen Brückenwasserstoffatomen* verknüpft, wobei die beiden BH_4-Tetraeder einen *Doppeltetraeder* mit gemeinsamer Kante bilden (Fig. 227). Demgemäß liegen die end- und brückenständigen H-Atome von B_2H_6 in verschiedenen, zueinander senkrecht angeordneten Ebenen. Auf der gemeinsamen Schnittkante befinden sich die beiden B-Atome, welche außer durch die beiden Brückenwasserstoff-

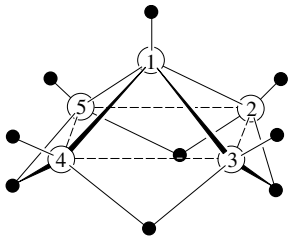
borat(1 −) bzw. Octahydrotriborat(1 −), $B_{12}H_{12}^{2-}$ = Dodecahydridododecaborat(2 −) bzw. Dodecahydridodecaborat(2 −)). Zur Numerierung der Boratome in Boranen und Hydridoboraten projiziert man die Borwasserstoffe auf die Papierebene und zählt im Uhrzeigersinn zunächst die inneren, dann die äußeren Boratome (vgl. Fig. 227 und nachfolgende Figuren).



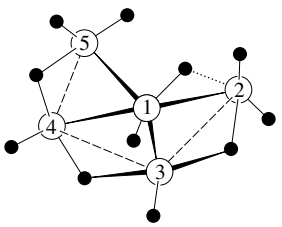
B_2H_6 (D_{2h})



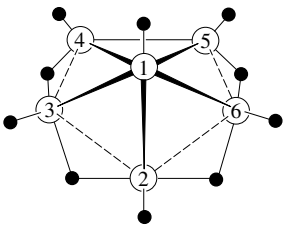
B_4H_{10} (C_{2v})



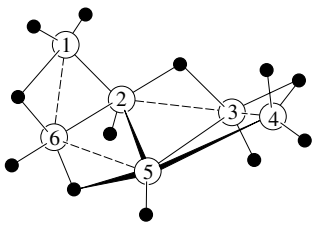
B_5H_9 (C_{4v})



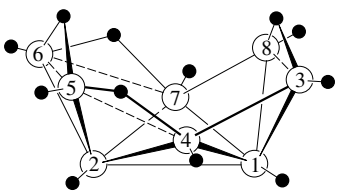
B_5H_{11} (C_1)



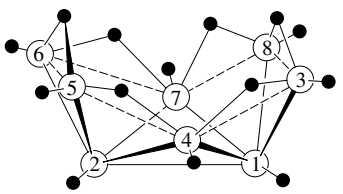
B_6H_{10} (C_s)



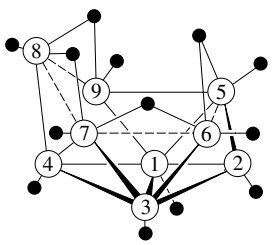
B_6H_{12} (C_2)



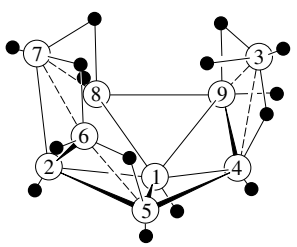
B_8H_{12} (C_s)



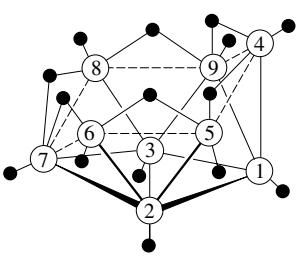
B_8H_{14} (C_{2v})



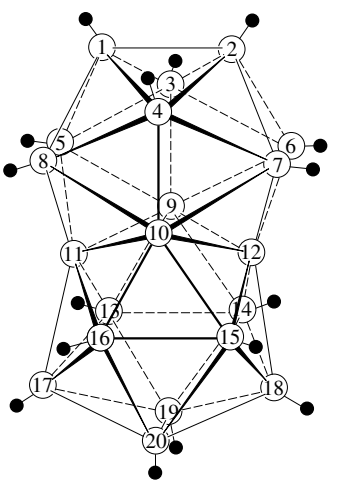
B_9H_{13} (C_1)



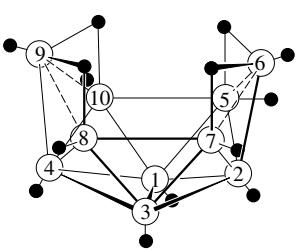
***n*-B_9H_{15}** (C_s)



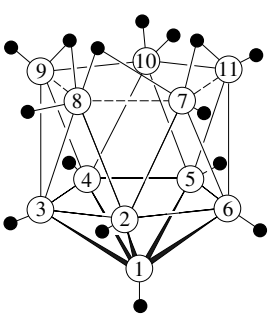
***i*-B_9H_{15}** (C_{3v})



$B_{20}H_{16}$ (C_{2v})



$B_{10}H_{14}$ (C_{2v})



$B_{11}H_{15}$ (C_s)

○ = Boratom

● = Wasserstoffatom

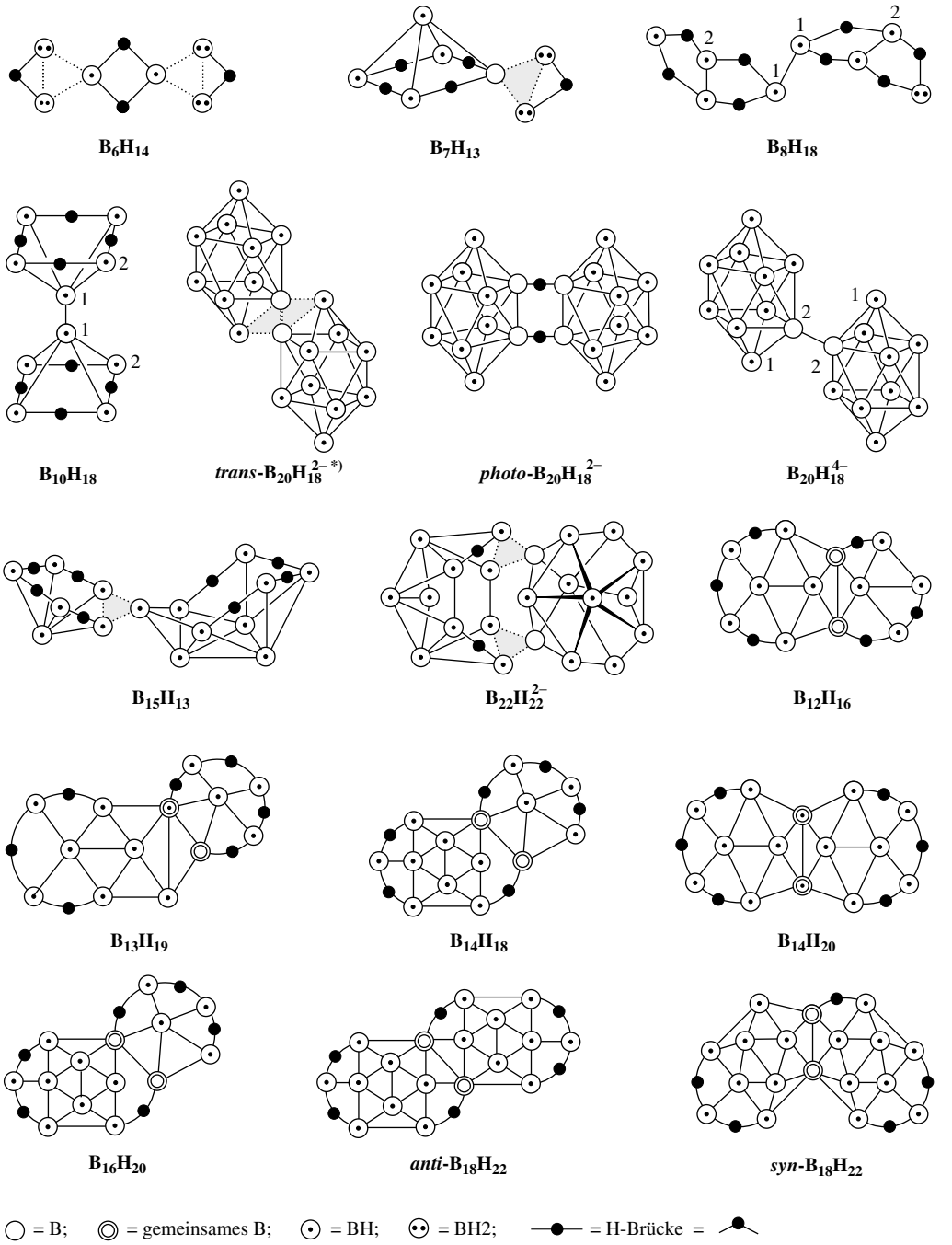


Fig. 228 Struktur- bzw. Projektionsformeln einiger neutraler oder geladener *conjuncto*-Borane. Die Striche zwischen B und B stellen Konnektivitäten, die Striche zwischen B und H Bindungen dar. *) Man kennt auch ein *cis*-$B_{20}H_{18}^{2-}$, das aus den *trans*-Isomeren durch Drehung einer $B_{10}H_9$-Untereinheit um 180° hervorgeht.

◀ **Fig. 227** Strukturen isolierter *nido*- und *arachno*-Borane sowie $B_{20}H_{16}$ (in Klammern Molekülsymmetrie; die Struktur von *hypho*-B_8H_{16} ist nicht in Einzelheiten geklärt). Die Striche zwischen B und B stellen Konnektivitäten, die Striche zwischen B und H Bindungen dar.

atome auch durch eine schwache Bor-Bor-Bindung verknüpft sind (BB-Abstand: gefunden 1.77 Å; ber. für die Einfachbindung 1.64 Å).

In den **Polyboranen** sind die B-Atome zu *einseitig geöffneten* (gegebenenfalls untereinander verknüpften, s. u.) **Boratomkäfigen** verbunden, wie in Fig. 227 anhand *räumlicher Molekül-darstellungen* („*Strukturformeln*“) bisher isolierter, nicht miteinander verknüpfter Borane B_nH_{n+4} sowie B_nH_{n+6} veranschaulicht ist. Alle Boratome tragen jeweils ein *endständiges* H-Atom, die Boratome an der *Käfigöffnung* zusätzlich *brückenbildende* H-Atome und/oder bei einigen Boranen ein *weiteres endständiges* H-Atom (vgl. Fig. 227). Eine Ausnahme bildet der Borwasserstoff $B_{20}H_{16}$ (Fig. 227), dem ein *geschlossener* Käfig von 20 B-Atomen zugrunde liegt, von denen vier wasserstofffrei sind.

In den neutralen sowie geladenen Polyboranen haben die B-Atome meist 4 oder 5, selten 2, 3, 6 oder 7 **Bornachbarn**. Die BB-Abstände liegen im Bereich 1.6–2.0 Å, und zwar < 1.75 Å bzw. 1.75–1.85 Å bzw. > 1.85 Å, sofern die an der Bindung beteiligten B-Atome 4 bzw. 5 Bornachbarn haben bzw. durch H verbrückt sind.

Der *räumlichen Anordnung* sowohl der H- als auch der B-Atome liegen in den Polyboranen einfache **Strukturprinzipien** zugrunde. So befindet sich von dem mit jedem B-Atom verknüpften Wasserstoffatom ein endständiges H-Atom jeweils auf der Außenseite des Boratomkäfigs, wobei die Verlängerung der B—H-Bindung auf das Käfigzentrum weist. Man bezeichnet es als „*exo*“-Wasserstoffatom. Die Bindungen der – teils symmetrisch, teils asymmetrisch zwischen den B-Atomen lokalisierten – *Brückenwasserstoffatome* bzw. von weiteren mit Bor verknüpften endständigen H-Atomen („*endo*“-Wasserstoffatome) verlaufen demgegenüber tangential zur Oberfläche des Boratomkäfigs (Fig. 227). Sie befinden sich – wie oben angedeutet – an den Öffnungen der Boratomkäfige und vertauschen in der Regel rasch ihre Plätze (*fluktuierende* H-Atome).

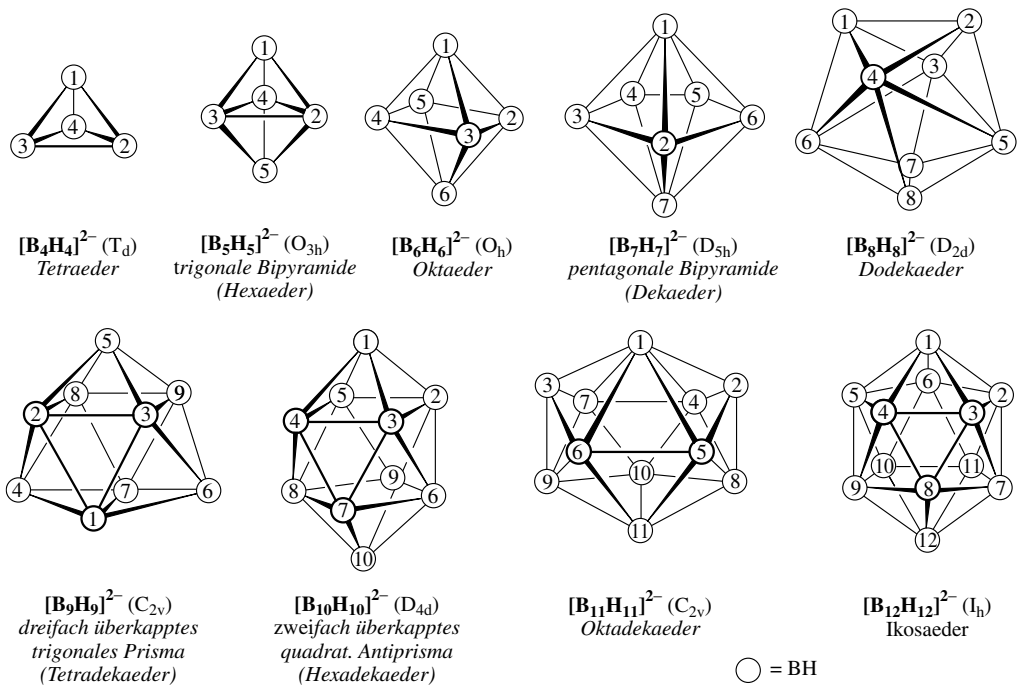


Fig. 229 Deltapolyeder mit 4–12 Ecken sowie zugleich Strukturen der *closo*-Hydridoborate $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12; $B_3H_3^{2-}$, $B_4H_4^{2-}$, $B_5H_5^{2-}$ sowie $B_{>12}H_{>12}^{2-}$ existieren nur in Form von Derivaten).

Die Boratome der Polyborane besetzen andererseits die Ecken solcher Polyeder („*Deltapolyeder*"; vgl. Fig. 229), die wie das *Tetraeder* (4 Ecken), die *trigonale Bipyramide* (5 Ecken), das *Oktaeder* (6 Ecken), die *pentagonale Bipyramide* (7 Ecken), das *Dodekaeder* (8 Ecken), das *dreifach-überkappte trigonale Prisma* (9 Ecken), das *zweifach-überkappte quadratische Antiprisma* (10 Ecken), das *Oktadekaeder* (11 Ecken) oder das *Ikosaeder* (12 Ecken) nur von Dreiecksflächen begrenzt sind. Und zwar besetzen nach der im Jahre 1971 aufgefundenen **Wade'schen Regel** (exakter: Regel von K. Wade, R.E. Williams, R.W. Rudolph) in Hydriden des Typs B_nH_{n+2} (***closo*-Borane**[11]) die Boratome *alle Ecken von Deltapolyedern*, in Hydriden des Typs B_nH_{n+4} (***nido*-Borane**[11]) *alle bis auf eine* Ecke, in Hydriden des Typs B_nH_{n+6} (***arachno*-Borane**[11]) *alle bis auf zwei Ecken*, in Hydriden B_nH_{n+8} (***hypho*-Borane**[11]) *alle bis auf drei Ecken* usw. Entsprechende Boratomgerüste wie die Borane B_nH_{n+m} ($m = 2, 4, 6, 8, \ldots$) haben deren Protonierungs- und Deprotonierungsprodukte (*closo*-Borane B_nH_{n+2} sind nur deprotoniert als $B_nH_{n+1}^-$ und $B_nH_n^{2-}$ bekannt).

So leiten sich im Sinne der Fig. 229 und 230 die *closo*-Hydridoborate $\mathbf{B_nH_n^{2-}}$ von den unveränderten Deltapolyedern ab. Das *nido*-Tetraboran(8) $\mathbf{B_4H_8}$ (analog $\mathbf{B_4H_7^-}$) bzw. *arachno*-Triboran(6) $\mathbf{B_3H_9}$ (analog $\mathbf{B_3H_8^-}$) resultiert aus einer *trigonalen Bipyramide* (1 bzw. 2 Ecken frei), das *nido*-Pentaboran(9) $\mathbf{B_5H_9}$ (analog $\mathbf{B_5H_8^-}$) bzw. das *arachno*-Tetraboran(10) $\mathbf{B_4H_{10}}$ (analog $\mathbf{B_4H_9^-}$) aus einem *Oktaeder* (1 bzw. 2 Ecken frei), das *nido*-Hexaboran(10) $\mathbf{B_6H_{10}}$ (analog $\mathbf{B_6H_9^-}$, $\mathbf{B_6H_{11}^+}$) bzw. das *arachno*-Pentaboran(11) $\mathbf{B_5H_{11}}$ (analog $\mathbf{B_5H_{10}^-}$, $\mathbf{B_5H_9^{2-}}$) aus einer *pentagonalen Bipyramide* (1 bzw. 2 Ecken frei), das *arachno*-Hexaboran(12) $\mathbf{B_6H_{12}}$ (analog $\mathbf{B_6H_{11}^-}$) bzw. das *hypho*-Hydridopentaborat $\mathbf{B_5H_{12}^-}$ (B_5H_{13} unbekannt) von einem *Dodekaeder* (2 Ecken bzw. 3 Ecken frei), das *nido*-Octaboran(12) $\mathbf{B_8H_{12}}$ bzw. das *arachno*-Hydridoborat $\mathbf{B_7H_{12}^-}$ von einem *dreifach-überkappten-trigonalen Prisma* (1 bzw. 2 Ecken frei), das *nido*-Nonaboran(13) $\mathbf{B_9H_{13}}$ (instabil, analog $\mathbf{B_9H_{12}^-}$) bzw. das *arachno*-Octaboran(14) $\mathbf{B_8H_{14}}$ von einem *zweifach-überkappten-quadratischen Antiprisma*, das *nido*-Decaboran(14) $\mathbf{B_{10}H_{14}}$ (analog $\mathbf{B_{10}H_{13}^-}$, $\mathbf{B_{10}H_{12}^{2-}}$) bzw. das *arachno*-Nonaboran(15) $\mathbf{B_9H_{15}}$ (analog $\mathbf{B_9H_{14}^-}$, $\mathbf{B_9H_{13}^{2-}}$) bzw. das *hypho*(*?*)-Octaboran(16) $\mathbf{B_8H_{16}}$ von einem *Oktadekaeder* (1 bzw. 2 bzw. 3 Ecken frei) und das *nido*-Undecaboran(15) $\mathbf{B_{11}H_{15}}$ (analog $B_{11}H_{14/13/12}^{1-/2-/3-}$) von einem *Ikosaeder* (1 bzw. 2 Ecken frei).

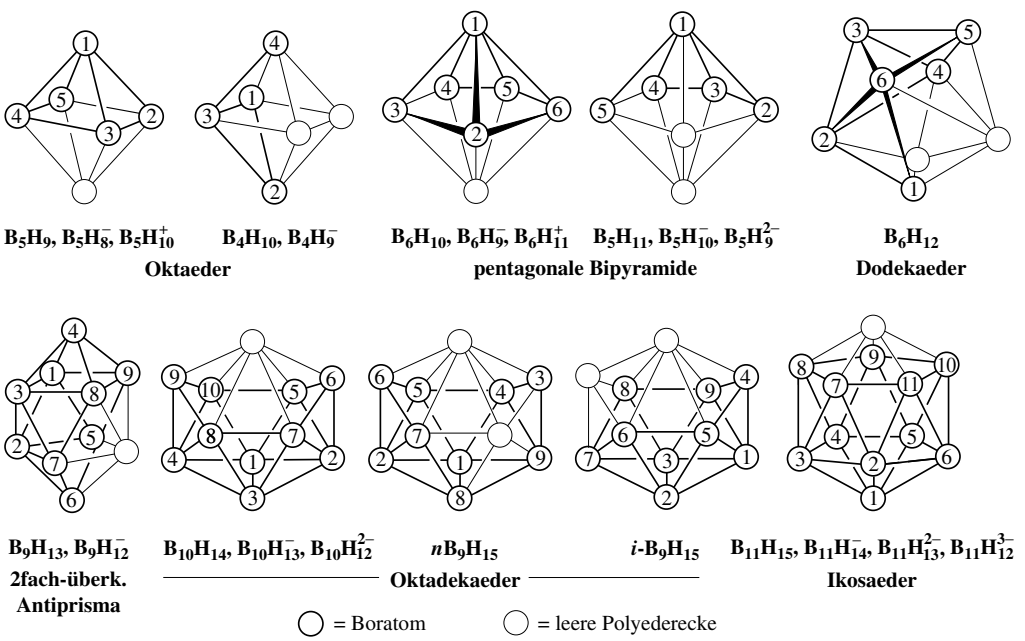


Fig. 230 Boratomgerüste einiger *nido*- und *arachno*-Borane, -Hydridoborate und -Boran-Kationen.

[11] closed (engl.) = geschlossen; nidus (lat.) = Nest; arachno (griech.) = Spinne; hypho (griech.) = Netz; prae (lat.) = vor; hyper (griech.) = vor; conjunctus (lat.) = verbunden.

Die angesprochene *Wade'sche Regel* lässt sich auch in Form einer **Elektronenabzählregel** zur Vorhersage der *Strukturen von Elektronenmangelverbindungen* nutzen. Und zwar kommt einem Elektronenmangelverband aus n Atomen, der durch $(2n+2)$, $(2n+4)$, $(2n+6)$ bzw. $(2n+8)$ Elektronen zusammengehalten wird, eine *closo*-, *nido*-, *arachno*- bzw. *hypho*-Struktur mit einem geschlossenen oder zunehmend geöffneten Polyatomkäfig zu. Dabei steuert jedes *Hauptgruppenelement* $(v+l-2)$-Gerüstelektronen bei (*Nebengruppenelemente* liefern $(v+l-12)$-Gerüstelektronen). Hierbei bedeuten v = Anzahl der Valenzelektronen der betreffenden Elementatome, l = Anzahl der von den zusätzlichen Resten bzw. Liganden L des Elementatoms beigesteuerten Elektronen ($l = 1$ im Falle L = H, 2 im Falle L = Lewis-Base wie R_2O, R_3N). Demgemäß liefert etwa eine BH-Gruppe $3+1-2=2$, eine BH_2-Gruppe $3+2-2=3$, eine CH-Gruppe $4+1-2=3$ und ein N-Atom $5+0-2=3$ Gerüstelektronen. In den Polyboranen B_nH_{n+4} bzw. B_nH_{n+6}, die man formal aus $(n-4)$ BH- und 4 BH_2-Gruppen bzw. $(n-6)$ BH- und 6 BH_2-Gruppen zusammensetzen kann, stehen dann insgesamt $(n-4)\times 2+4\times 3=2n+4$ bzw. $(n-6)\times 2+6\times 3=2n+6$ Elektronen für die Borkäfige zur Verfügung, sodass erstere Hydride zu den *nido*-, letztere zu den *arachno*-Boranen zu zählen sind. In analoger Weise haben gemäß der Elekronenabzählregeln die *Carborane* (S. 1090) $B_{10}C_2H_{12}$, $B_3C_2H_7$ bzw. $B_7C_2H_{13}$ eine *closo*-, *nido*- bzw. *arachno*-Struktur, die *Heteroborane* (S. 1094) $B_{11}H_{11}S$ sowie $B_{10}CPH_{11}$ eine *closo*-Struktur und die *Hydridoborate* (S. 1084) $B_{12}H_{12}^{2-}$ bzw. $B_3H_8^{2-}$ eine *closo*- bzw. *arachno*-Struktur (negative Ladungen sind den Gerüstelektronen zuzurechnen). Des Weiteren bleibt gemäß der Wade'schen Regel bei der *Deprotonierung* der Borane (z. B. $B_5H_9 \rightarrow B_5H_8^-$) oder beim Ersatz *zweier H-Atome* der Borane durch einen Lewis-basischen *Donor D* (z. B. $B_4H_{10} \rightarrow B_4H_8 \cdot D$) die *closo*-, *nido*-, *arachno*-, *hypho*-Struktur des Boratomgerüstes erhalten, während sich der Boratomkäfig bei *Addition eines Donors D* öffnet (z. B. $B_4H_8 \cdot D \rightarrow B_4H_8 \cdot 2D$).

Ganz allgemein gilt nach der durch D. M. P. Mingos erweiterten Wade'schen Regel (**„Wade-Mingos'sche Regel“**), dass $(2n+m)$ Clusterelektronen für $m = 2$ zu *closo*-Strukturen und für $m = 4, 6, 8, \ldots$ bzw. $m = 0, -2$, usw. zu *closo*-Clustern führen, in welchen ein, zwei, drei ... Clusteratome der Deltapolyeder *fehlen* (*nido*-, *arachno*-, *hypho-Strukturen*) bzw. ein, zwei, ... Flächen der Polyeder durch *zusätzliche* Clusteratome überkappt sind (*hypercloso*-, *hyperpräcloso-Strukturen*[11]).

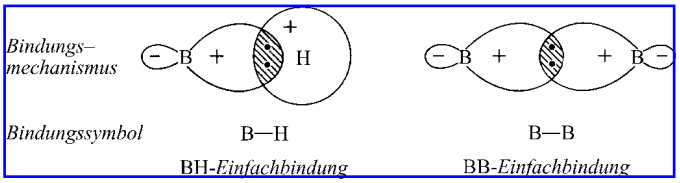
Conjuncto-Borane. Eine Reihe von Borwasserstoffen bestehen aus zwei oder mehreren ungeladenen sowie geladenen *closo-, nido*- bzw. *arachno*-„*Grundboranen*“, die miteinander über BB-Bindungen *verknüpft* oder über gemeinsame B-Atome miteinander *kondensiert* sind. Man bezeichnet diesen Typ von Boranen, in welchen – anders als in den Grundboranen – einige B-Atome wasserstofffrei sein können, als ***conjuncto*-Borane**[11].

Die Verknüpfung der neutralen oder geladenen Grundborane erfolgt vielfach durch eine **BB-Einfachbindung.** $\geqslant B{-}H + H{-}B\leqslant \rightarrow \geqslant B{-}B\leqslant + H_2$. Beispiele sind $\mathbf{B_8H_{18}}$ ≙ $B_4H_9{-}B_4H_9$ (1,1′-, 1,2′- oder 2,2′-Verknüpfung möglich; vgl. Fig. 228), $\mathbf{B_9H_{17}}$ ≙ $B_4H_9{-}B_5H_8$ (1,2′-Verknüpfung), $\mathbf{B_{10}H_{16}}$ ≙ $B_5H_8{-}B_5H_8$ (1,1′-, 1,2′- oder 2,2′-Verknüpfung; vgl. Fig. 228), $\mathbf{B_{10}H_{18}}$ ≙ $B_5H_8{-}B_5H_{10}$, $\mathbf{B_{12}H_{10}^{4-}}$ ≙ $B_6H_5{-}B_6H_5^{4-}$, $\mathbf{B_{20}H_{26}}$ ≙ $B_{10}H_{13}{-}B_{10}H_{13}$ (11 Isomere möglich; vgl. Tab. 101 auf S. 1074), $\mathbf{B_{30}H_{38}/B_{40}H_{50}}$ ≙ $B_{10}H_{13}{-}(B_{10}H_{12})_n{-}B_{10}H_{13}$ ($n = 1, 2$; viele Isomere möglich), $\mathbf{B_{20}H_{18}^{4-}}$ ≙ $B_{10}H_9{-}B_{10}H_9^{4-}$ (1,1′-, 1 2′- oder 2,2′-Verknüpfung; vgl. Fig. 228), $\mathbf{B_{24}H_{22}^{4-}}$ ≙ $B_{12}H_{11}{-}B_{12}H_{11}^{4-}$, $\mathbf{B_{22}H_{24}^{2-}}$ ≙ $B_{10}H_{13}{-}B_1H_{11}^{2-}$. Die Verknüpfung erfolgt aber auch über **BHB-Dreizentrenbindungen** wie im Falle von $\mathbf{B_6H_{14}}$ ≙ $H_6B_3(\mu\text{-}H)_2B_3H_6$ (Fig. 228), ***photo*-$\mathbf{B_{20}H_{18}^{2-}}$** ≙ $B_{10}H_8(\mu\text{-}H)_2B_{10}H_8^{2-}$ (Fig. 228), $\mathbf{B_{20}H_{19}^{3-}}$ ≙ $B_{10}H_9(\mu\text{-}H)B_{10}H_9^{3-}$, $\mathbf{B_{24}H_{23}^{3-}}$ ≙ $B_{12}H_{11}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{11}^{3-}$, $\mathbf{B_{48}H_{45}^{5-}}$ ≙ $H_{11}B_{12}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{10}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{10}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{11}^{5-}$ oder über **BBB-Dreizentrenbindungen** (●) wie im Falle von $\mathbf{B_7H_{13}}$ ≙ $B_5H_8 \cdot B_2H_5$ (Fig. 228), $\mathbf{B_{20}H_{18}^{2-}}$ ≙ $B_{10}H_9 : B_{10}H_9^{2-}$ (Fig. 228), $\mathbf{B_{15}H_{23}}$ ≙ $B_6H_{10} \cdot i\text{-}B_9H_{13}$, $\mathbf{B_{22}H_{22}^{2-}}$ ≙ $B_{10}H_{12} : B_{12}H_{10}^{2-}$ (Fig. 228). Viele *conjuncto*-Borane weisen **gemeinsame B-Atome** auf (in Klammern jeweils Grundborane; vgl. Fig. 228), nämlich *zwei gemeinsame B-Atome:* $\mathbf{B_{12}H_{16}}$ (B_6H_{10}/B_8H_{12}), $\mathbf{B_{13}H_{19}}$ ($B_6H_{10}/n\text{-}B_9H_{15}$; analog $\mathbf{B_{13}H_{18}^-}$), $\mathbf{B_{14}H_{18}}$ ($B_{10}H_{14}/B_6H_{10}$), $\mathbf{B_{14}H_{20}}$ (B_8H_{12}/B_8H_{12}), $\mathbf{B_{14}H_{22}}$ (Struktur noch unbekannt; analog gebaut $\mathbf{B_{14}H_{21}^-}$), $\mathbf{B_{16}H_{20}}$ ($B_{10}H_{14}/B_8H_{12}$), $\mathbf{B_{18}H_{22}}$ ($B_{10}H_{14}/B_{10}H_{14}$; *anti*- und *syn-Isomer*; analog $\mathbf{B_{18}H_{21}^-}$, $\mathbf{B_{18}H_{20}^{2-}}$); *vier gemeinsame B-Atome*: $\mathbf{B_{20}H_{16}}$ (formal $B_{10}H_{14}/B_{10}H_{14}$). *Conjuncto*-Borane mit *drei gemeinsamen B-Atomen* sind noch unbekannt (es existiert hier das Addukt $B_{20}H_{16} \cdot 2MeCN$).

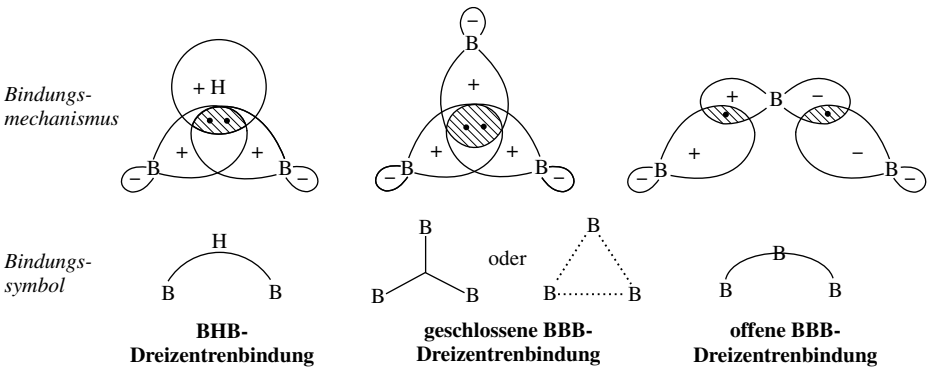
Bindungsverhältnisse

Die Borwasserstoffe zählen zu den „*Elektronenmangel-Verbindungen*“ („*electron deficient compounds*“), da in ihnen mehr Atome kovalent miteinander verknüpft sind, als Elektronenpaare vorhanden sind. Nach W. N. Lipscomb lassen sich die Bindungsverhältnisse der Borane in einfacher Weise durch BH- und BB-Zweielektronen-Zweizentren- sowie BHB- und BBB-Zweielektronen-Dreizentrenbindungen (S. 354, 360) beschreiben, welche – im Sinne des auf S. 343 Besprochenen – *Molekülorbitale* bedingen, die an Stellen zwischen zwei Atomen (B und H

bzw. B und B) oder *drei* Atomen (B, B und H bzw. B, B und B) *lokalisiert* sind. Die Zweizentrenbindungen resultieren aus der Kombination eines sp^3-Hybridorbitals eines Boratoms mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms („*BH-Einfachbindung*“) oder dem sp^3-Hybridorbital eines zweiten Boratoms („*BB-Einfachbindung*“):



Die Dreizentrenbindungen gehen aus der Überlappung je eines sp^3-Hybridorbitals zweier Boratome untereinander und gleichzeitig mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms („*BHB-Dreizentrenbindung*“) bzw. mit einem sp^3-Hybridorbital eines dritten Boratoms („*geschlossene BBB-Dreizentrenbindung*“) bzw. mit einem p-Atomorbital eines dritten Boratoms („*offene BBB-Dreizentrenbindung*“) hervor:

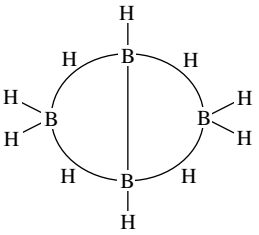


Eine Berechtigung für die Annahme eines Vorliegens lokalisierter Zwei- und Dreizentrenbindungen folgt u. a. aus der *Additivität der Bindungsenergien*. Letztere sind vergleichsweise hoch und betragen für die Zweizentrenbindungen BB 332 sowie BH 382 kJ/mol und für die Dreizentrenbindungen BBB 380 sowie BHB 441 kJ/mol (zum Vergleich CC: 345, CH: 416; BC: 372; HH 436 kJ/mol).

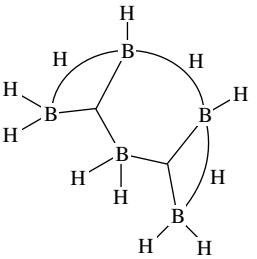
Mit den wiedergegebenen Symbolen für die Zwei- und Dreizentrenbindungen ergeben sich etwa folgende, auf die Papierebene projizierte *Valenzstrichformeln* für die Borwasserstoffe B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_5H_9, B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$, welche die Bindungsverhältnisse der betreffenden Borane wiedergeben, während die in Fig. 227 und 228 genutzten *Strukturformeln* bzw. *Projektionsformeln* die *räumliche Anordnung* bzw. die *Konnektivitäten* der B-Atome aufzeigen[12].

Wie ersichtlich, setzt sich das *arachno*-B_4H_{10} aus den Boranen BH_3, $H_2B{-}BH_2$ und BH_3 zusammen, die über vier BHB-Dreizentrenbindungen so untereinander verknüpft sind, dass jedem H-Atom formal eine Helium- und jedem B-Atom eine Neonelektronenschale zukommt. Auch leiten sich *arachno*-B_5H_{12} und -B_6H_{12} von *arachno*-B_4H_{10} durch Ersatz von einem oder zwei (gegenüberliegenden) Brückenwasserstoffatomen durch BH_2-Gruppen ab (mit dem H/BH_2-Austausch erfolgt eine geringfügige Umorganisation der H-Positionen). Der Übergang $B_4H_{10}/B_5H_{11}/B_6H_{12}$ ist mit einer Verlängerung der zentralen BB-Bindung (1.705/1.742/1.821 Å), einer Verkürzung der BHB-Abstände der zentralen B_4-Gruppe (1.856/1.821/1.699 Å) und einer Öffnung des zentralen B_4-Schmetterlings (Vergrößerung des BBBB-Diederwin-

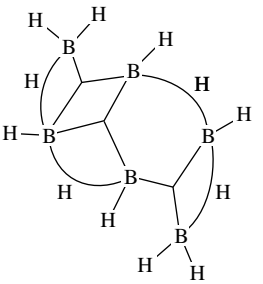
[12] Zur Rationalisierung der Strukturen und Bindungsverhältnisse in Boranen kodifiziert man letztere durch die **„styx-Zahl“** (die *styx* im griech. Mythos = ein Fluss in der Unterwelt, bei dem die Götter ihre unverbrüchlichen Eide schwören): s = Zahl der BHB-, t = Zahl der BBB-, y = Zahl der BB-Bindungen und x = Zahl der BH_2-Gruppen. Beispiele (in Klammern *styx*): B_2H_6 (2002), B_4H_{10} (4012), B_5H_9 (4120), B_5H_{11} (3203), B_6H_{10} (4220), B_6H_{12} (4302), $B_{10}H_{14}$ (4620).



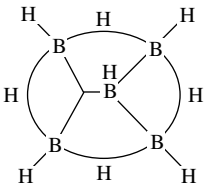
B_4H_{10}



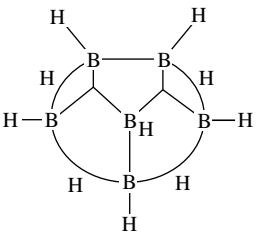
B_5H_{11}



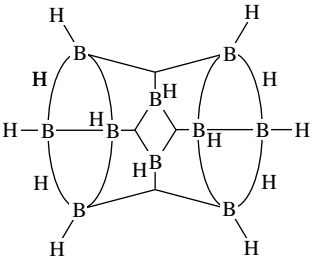
B_6H_{12}



B_5H_9



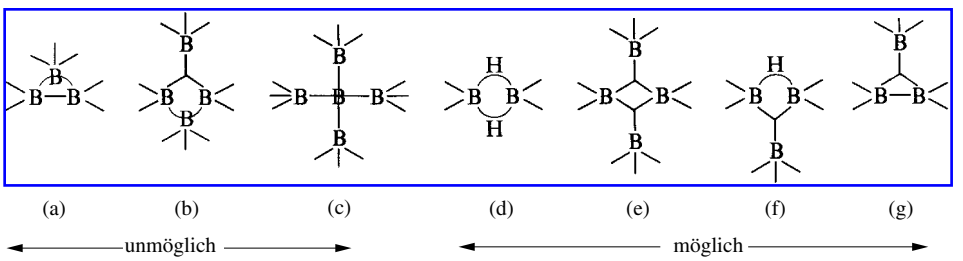
B_6H_{10}



$B_{10}H_{14}$

kels: 117.1/138.9/167.4°) verbunden. Bei den übrigen Polyboranen ist ein Aufbau aus Grundboranen weniger leicht erkennbar.

Bei der *Aufstellung der Boran-Valenzstrichformeln*[13] sind folgende Regeln zu beachten: 1. Von jedem B-Atom müssen *vier Bindungen* ausgehen (*Oktettregel;* die offene Dreizentrenbindung B—B—B liefert für das mittlere B-Atom nur eine Bindung). – 2. *Unmöglich* ist eine Kombination *offener BBB-Dreizentrenbindungen* mit BB-Zwei- bzw. geschlossener BBB-Dreizentrenbindung (a, b); auch dürfen sich offene BBB-Dreizentrenbindungen *nicht kreuzen* (c). – 3. *Möglich* ist die Kombination *zweier BHB-Dreizentrenbindungen* (d) sowie eine *geschlossene BBB-Dreizentrenbindung* mit einer BHB- bzw. geschlossenen BBB-Dreizentrenbindung (e, f); auch kann eine geschlossene BBB-Dreizentren- mit einer BB-Zweizentrenbindung verknüpft werden (g), wobei die an den Bindungen beteiligten B-Atome in der Regel sp^2-hybridisiert sind (vgl. hierzu Formelbilder auf S. 1061).

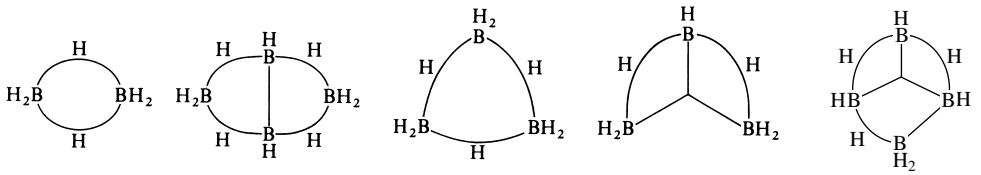


[13] Hilfreich für die **Aufstellung der Valenzstrichformeln** neutraler oder geladener Borane sind neben den erwähnten Regeln folgende beiden Zusammenhänge:

Summe der Valenzorbitale $\Sigma VO = 3t + 2y$; *Summe der Valenzelektronen* $\Sigma VE = 2t + 2y$

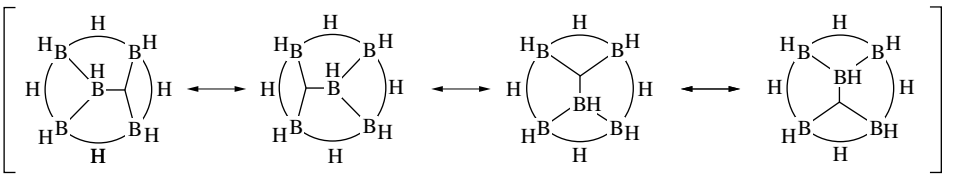
(t = Zahl der 3z2e-, y = Zahl der 2z2e-Bindungen). Z. B. beträgt im Falle von B_4H_{10} die $\Sigma VO = 4 \times 4$ (B) $+ 10 \times 1$ (H) gleich 26, die $\Sigma VE = 4 \times 3$ (B) $+ 10 \times 1$ (H) $= 22$, womit die Valenzstrichformel $\Sigma VO - \Sigma VE = t = 26 - 22 = 4$ Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (BHB-Bindungen) und $y = \Sigma VE/2 - t = 22/2 - 4 = 7$ Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (BH-, BB-Bindungen) aufweist. Entsprechend ergeben sich für die Borane $B_5H_{11}/B_6H_{12}/B_5H_9/B_6H_{10}/B_{10}H_{14}$ 5/6/5/6/10 3z2e- sowie 8/9/7/7/10 2z2e-Bindungen (vgl. Formelbilder) und für das Hydridoborat $B_3H_8^-$ ($\Sigma VO = 3 \times 4 + 8 = 20$; $\Sigma VE = 3 \times 3 + 8 \times 1 + 1 = 18$) zwei 3z2e- und sieben 2z2e-Bindungen (vgl. Formel auf S. 1076).

Aus der Möglichkeit oder Unmöglichkeit, eine geeignete Valenzstrichformel für ein Boran beliebiger Zusammensetzung unter Berücksichtigung der besprochenen Regeln aufzustellen, lässt sich auf die Existenz oder Nichtexistenz des betreffenden Borans schließen. Kann man für ein Boran eine geeignete Valenzstrichformel aufzeichnen, so spielt noch die „Spannung" der einzelnen Bindungen eine wichtige Rolle hinsichtlich der *Verbindungsstabilität*. So erniedrigt sich etwa die Stabilität in der Reihe der Borane B_2H_6, B_4H_{10}, B_3H_9, da sich der BHB-Winkel in gleicher Richtung vom Idealwert (80° wie in B_2H_6) zunehmend entfernt. B_4H_{10} zersetzt sich infolgedessen zum Unterschied von B_2H_6 bereits bei Raumtemperatur, während B_3H_9 selbst bei tiefen Temperaturen nicht isolierbar ist. Analoges wie für B_3H_9 gilt für die Borane B_3H_7 und B_4H_8, in welchen Boratome gleichzeitig über BHB- und geschlossene BBB-Dreizentrenbindungen verknüpft sind, was zwar erlaubt ist, aber zu „Bindungsspannungen" führt:



B_2H_6 **B_4H_{10}** **B_3H_9** **B_3H_7** **B_4H_8**

Eine Reihe von Boranen wie etwa B_5H_9 oder B_5H_{11} lässt sich durch mehrere Valenzstrichformeln beschreiben. Diese sind dann als *Grenzformeln* – ähnlich wie etwa die beiden möglichen Formeln des Ozons (O═O—O und O—O═O) – zu einer *Mesomerieformel* zusammenzufassen, z. B.:



B_5H_9

Die Anzahl der möglichen Grenzformeln für ein bestimmtes Boran (bzw. auch Boranat) nimmt mit der Zahl der Boratome und insbesondere mit der Symmetrie des Borhydrids rasch zu und beträgt etwa für $B_{10}H_{14}$ bereits 24 und für $B_{12}H_{12}^{2-}$ sogar 70. In letzterem Falle beschreibt man die Bindungsverhältnisse des Borwasserstoff-Moleküls vorteilhafter durch delokalisierte Molekülorbitale (vgl. Spezialliteratur, Anm.[7]).

Die Atome der neutralen Borwasserstoffe tragen **reale Ladungen** zwischen ca. $+0.1$ bis -0.1. Endständige H-Atome sind stets negativ, brückenständige H-Atome dagegen schwach positiv geladen. Letztere lassen sich infolgedessen häufig durch Basen abspalten. Unter den B-Atomen sind solche, die von vielen B-Atomen umgeben sind (insbesondere die apicalen), negativ, die übrigen meist positiv polarisiert.

Nachfolgend wird zunächst das *Diboran* behandelt. Es schließt sich die Besprechung der *Polyborane* sowie der *Heteroborane* (Carbaborane usw.) an.

1.2.2 Diboran(6) B_2H_6, Tetrahydridoborat BH_4^- [2,7]

Im Folgenden werden *Darstellung* und *Eigenschaften* zunächst von **B_2H_6**, dann von **BH_4^-** besprochen. Im Zusammenhang hiermit kommen auch die *Borane* **BH_3** (instabil), **BH_5** (instabil), **B_2H_4** (instabil), die *Borate* **$B_2H_6^{2-}$** (nicht isoliert), **$B_2H_7^-$** (Protonierungsaddukt von $B_2H_6^{2-}$, Hydridaddukt von B_2H_4) sowie die *Donoraddukte* **$BH_3 \cdot D$**, **$BH_2 \cdot 2D^+$** und **$B_2H_4 \cdot 2D$** zur Sprache.

Darstellung von B_2H_6

Das Anfangsglied B_2H_6 der isolierbaren Borane entsteht mit nahezu quantitativer Ausbeute durch Hydridolyse bei der Umsetzung von BCl_3 mit etherischer $LiAlH_4$-Lösung (S. 1150) sowie beim Eintropfen von $BF_3 \cdot OEt_2$ in eine Lösung von $NaBH_4$ (S. 1072) in Diglym:

$$4\,BCl_3 + 3\,LiAlH_4 \rightarrow 2(BH_3)_2 + 3\,LiAlCl_4,$$
$$4\,BF_3 + 3\,NaBH_4 \rightarrow 2(BH_3)_2 + 3\,NaBF_4.$$

Für die *technische* Gewinnung von Diboran eignet sich die Hydridolyse *von Bortrifluorid* mit *Natriumhydrid* bei 180 °C:

$$2\,BF_3(g) + 6\,NaH(f) \rightarrow (BH_3)_2(g) + 6\,NaF(f).$$

Besonders einfach lässt sich B_2H_6 im *Laboratorium* durch Protolyse von Boranaten BH_4^- mit nichtoxidierenden Säuren gewinnen (S. 1072); in entsprechender Weise zersetzt Iod (bzw. auch $BHal_3$, vgl. S. 1072) BH_4^- zu B_2H_6:

$$2\,BH_4^- + 2\,H^+ \rightarrow (BH_3)_2 + 2\,H_2 \quad \text{oder} \quad 2\,BH_4^- + I_2 \rightarrow (BH_3)_2 + 2\,I^- + H_2.$$

Diboran entsteht als endotherme Verbindung erst bei höheren Temperaturen aus den Elementen (Hydrogenolyse). Die oberhalb 800 °C beginnende B_2H_6-Bildung (Reaktionszwischenprodukt: BH_3) verläuft aber selbst bei 1000 °C noch sehr langsam (ca. 0.06 ml B_2H_6 pro Stunde aus 50 mg Borpulver). Demgegenüber erhält man B_2H_6 mit 30 %iger Ausbeute bei der Umsetzung von BBr_3 und H_2 in einer elektrischen Glimmentladung:

$$36\,kJ + 2\,B_{\beta\text{-rhomboedrisch}} + 3\,H_2 \rightarrow B_2H_6; \qquad 2\,BBr_3 + 6\,H_2 \rightarrow (BH_3)_2 + 6\,HBr.$$

Eigenschaften und Verwendung von B_2H_6

Diboran B_2H_6 ($\Delta H_f = +36$ kJ/mol) ist ein *farbloses*, *giftiges* Gas[4], welches bei −92.49 °C zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert und bei −164.85 °C erstarrt (B_2D_6: Sdp. −93.35 °C). Das Hydrid riecht eigentümlich widerlich und verursacht, eingeatmet, Kopfschmerzen und Übelkeit. Bezüglich der Molekülstruktur vgl. Fig. 227, S. 1056. Unter den Umsetzungen des *hydrolyseempfindlichen* und an der Luft *entzündlichen* Diborans B_2H_6, dessen chemisches Verhalten zum Teil durch die Eigenschaften des der Verbindung zugrundeliegenden Monoborans bedingt werden, seien nachfolgend die *Thermolyse*, *Spaltungsreaktionen*, *Substitutionsreaktionen*, die *Hydroborierung* und *Redoxreaktionen* besprochen.

Thermolyse. Bei *Raumtemperatur* liegt praktisch kein **Monoboran(3) BH_3** (*planar*, $d_{BH} = 1.19$ Å) im Gleichgewicht mit Diboran B_2H_6 vor. Und selbst bei *erhöhter Temperatur* (200–300 °C) sowie *stark vermindertem Druck* spaltet B_2H_6 nur zu einem äußerst geringen Bruchteil in BH_3 auf. Der Partialdruck beträgt bei 10^{-2} mbar nur 10^{-7} mbar (300 °C). Etwas höhere Partialdrücke (bis zu 10^{-2} mbar) lassen sich dadurch erzeugen, dass man die Boranaddukte $BH_3 \cdot CO$ bzw. $BH_3 \cdot PF_3$ (S. 1066) gasförmig bei niedrigen Drücken durch erhitzte Röhren leitet. Oberhalb 300 °C beobachtet man langsame, oberhalb 400 °C rasche Zersetzung des Borans in die Elemente:

$$164\,kJ + B_2H_6 \rightleftarrows 2\,BH_3; \qquad BH_3 \rightleftarrows \tfrac{1}{x}B_x + \tfrac{3}{2}H_2 + 100\,kJ.$$

Man **nutzt** die *pyrolytische Zersetzung* von verdünntem, gasförmigem Diboran bei 600–800 °C zur Gewinnung von reinem Bor (Abscheidung an Ta-, W- bzw. BN-Oberflächen) bzw. zur Herstellung von Borfilmen auf festen Oberflächen bzw. zur Dotierung von Halbleitermaterial.

Gasförmiges Diboran ist unter *normalem* Druck bis ca. 50 °C metastabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur im Wesentlichen zu H_2, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ sowie höhermolekularen, festen, gelben Borwasserstoffen $(BH_{\approx 1})_x$. Untergeordnet bilden sich zudem B_6H_{10}, B_6H_{12}, B_8H_{12} und B_9H_{15}. Unter besonderen Reaktionsbedingungen lässt sich die B_2H_6-Pyrolyse so leiten, dass wahlweise eines dieser Hydride als Hauptprodukt entsteht oder dass sich zusätzlich weitere Borwasserstoffe bilden.

Im Zuge der Thermolyse von B_2H_6 entsteht – falls der B_2H_6-Druck nicht verschwindend klein ist (s. o.) – zunächst nach (1) thermolabiles Tetraboran(10) B_4H_{10}, das sich in Anwesenheit von B_2H_6 nach (2) rasch in – seinerseits weiter thermolysierendes – Pentaboran(11) B_5H_{11} verwandelt:

$$2\,B_2H_6 \rightleftarrows B_4H_{10} + H_2 + 14\,kJ \quad \text{(Reaktionsord. 1.5; } E_a \text{ ca. 100 kJ/mol)}, \tag{1}$$

$$B_4H_{10} + \tfrac{1}{2}B_2H_6 \rightleftarrows B_5H_{11} + H_2 + 9\,kJ \quad \text{(Reaktionsord. 1; } E_a \text{ ca. 100 kJ/mol)}. \tag{2}$$

Der *Zerfall von Diboran (6) unter Bildung von Tetraboran (10)* wird hierbei durch die Umwandlung von $B_2H_6 = (BH_3)_2$ in nicht isolierbares $\{B_3H_9\} = (BH_3)_3$, welches auf dem Wege über ebenfalls nicht isolierbares $\{B_3H_7\}$ in B_4H_{10} übergeht (vgl. S. 1076, 1133):

$$\tfrac{1}{2}B_2H_6 \rightleftarrows \{BH_3\} \xrightleftharpoons{\pm B_2H_6} \{B_3H_9\} \xrightleftharpoons{\mp H_2} \{B_3H_7\} \xrightleftharpoons[\mp\{BH_3\}]{\pm B_2H_6} \mathbf{B_4H_{10}}. \tag{3}$$

Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt die *Wasserstoffabspaltung* aus B_3H_9 oder – nach neueren Ergebnissen – der *konzertiert verlaufende Übergang* $\{BH_3\} + B_2H_6 \rightleftarrows \{B_3H_7\} + H_2$ dar[14]. Wegen der Reversibilität aller Teilreaktionen (3) vermindert sich die Geschwindigkeit des Zerfalls (1) in Anwesenheit von Wasserstoff; auch verwandelt sich B_4H_{10} in Anwesenheit eines überaus großen Wasserstoffüberschusses unter Umkehrung von (1) in B_2H_6.

Wesentlich rascher als die Abspaltung von Monoboran aus B_4H_{10} (Bildung von $\{B_3H_7\}$) erfolgt eine *Eliminierung von Wasserstoff*. Das hierbei gebildete, nicht isolierbare $\{B_4H_8\}$ (S. 1135, 1175) reagiert mit überschüssigem B_2H_6 rasch unter *Bildung von Pentaboran (11)* B_5H_{11}. Somit wickelt sich der *Zerfall von Tetraboran (10) in B_2H_6-Anwesenheit* (Summengleichung (2)) in zwei Teilschritten ab:

$$B_4H_{10} \xrightleftharpoons{\mp H_2} \{B_4H_8\} \xrightleftharpoons[\mp\{BH_3\}]{\pm B_2H_6} \mathbf{B_5H_{11}} \tag{4}$$

(in B_2H_6-Abwesenheit reagiert das B_4H_8-Intermediat hauptsächlich gemäß $2\,B_4H_8 \rightarrow B_5H_{11} + \{B_3H_5\}$ unter Bildung von isolierbarem B_5H_{11} und kurzlebigem, in polymere Borane übergehendem B_3H_5; vgl. S. 1133).

Wieder sind die einzelnen Reaktionsschritte (4) reversibel. Demgemäß lassen sich durch leichtes Erwärmen gasförmiger B_4H_{10}/D_2-Gemische in Abwesenheit von B_2H_6 die B_4H_{10}-Wasserstoffatome sukzessive durch Deuterium ersetzen: $B_4H_{10} \rightarrow \{B_4H_8\} + H_2$; $\{B_4H_8\} + D_2 \rightarrow B_4H_8D_2$ usw. Auch vermindert sich die Geschwindigkeit des Zerfalls (2) in Anwesenheit von Wasserstoff, und es entsteht aus B_5H_{11} bei großem Wasserstoffüberschuss unter Umkehrung der Reaktionen (2) und (1) B_2H_6 (zwischenzeitliche Bildung von B_4H_{10}).

Im Zuge des weiteren Zerfalls von Pentaboran(11) B_5H_{11} in Anwesenheit von B_2H_4 und B_4H_{10} (aus B_2H_6-Thermolyse) entstehen die erwähnten höhermolekularen, nichtflüchtigen Borwasserstoffe sowie darüber hinaus die thermostabilen Borane B_5H_9 und $B_{10}H_{14}$ (zwischenzeitlich wohl auch B_6H_{10} und B_6H_{12}). Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aller Folgereaktionen des Pentaborans B_5H_{11} stellt die *Abspaltung von Monoboran* $\{BH_3\}$ dar (Rückreaktion von (4)). Gebildetes $\{B_4H_8\}$ reagiert dann mit sich selbst bzw. anderen Boranteilchen in verwickelter Weise zu den erwähnten nichtflüchtigen und flüchtigen Boranen. So erfolgt die *Bildung von Pentaboran (9)* B_5H_9 aus B_5H_{11} nicht direkt durch H_2-Eliminierung ($B_5H_{11} \rightarrow B_5H_9 + H_2$), sondern in mehreren Schritten unter gleichzeitiger Bildung von B_2H_6.

$$3\,B_5H_{11} \rightarrow 2\mathbf{B_5H_9} + 2\tfrac{1}{2}B_2H_6 \qquad \text{(Reaktionsord. 1; } E_a \text{ ca. 75 kJ/mol)}. \tag{5}$$

(u. a.: $B_5H_{11} \rightleftarrows \{B_4H_8\} + \{BH_3\}$; $2\{B_4H_8\} \rightarrow B_5H_9 + \{B_3H_7\}$; $\{B_3H_7\} + \{B_4H_8\} \rightarrow B_5H_9 + B_2H_6$).

Einzelheiten des Mechanismus der *Bildung von Hexaboran (10)* $\mathbf{B_6H_{10}}$ und *Hexaboran (12)* $\mathbf{B_6H_{12}}$ sind noch unbekannt. Der *Zerfall von Hexaboran (10)* B_6H_{10} in Anwesenheit von B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_{11} (letztere Borane aus der B_2H_6-Thermolyse; B_5H_9 hat keinen Einfluss auf die B_6H_{10}-Thermolyse) führt vielstufig zur *Bildung von Decaboran (14)* $B_{10}H_{14}$, der *Zerfall von Hexaboran (12)* B_6H_{12} unter Eliminierung von $\{BH_3\}$ zum bereits erwähnten Pentaboran(9) B_5H_9:

$$B_6H_{10} + 2\,B_2H_6 \rightarrow \mathbf{B_{10}H_{14}} + 4\,H_2 \qquad \text{(Reaktionsord. 1.5; } E_a \text{ ca. 100 kJ/mol)}; \tag{6}$$

$$B_6H_{12} \rightarrow \mathbf{B_5H_9} + \{BH_3\} \qquad \text{(Reaktionsord. 1; } E_a \text{ ca. 75 kJ/mol)}. \tag{7}$$

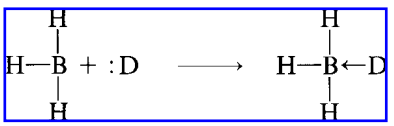
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zum Decaboran $B_{10}H_{14}$ ist die Bildung des instabilen Triborans $\{B_3H_7\}$ aus B_2H_6 bzw. des instabilen Tetraborans $\{B_4H_8\}$ aus B_4H_{10} oder B_5H_{11} (vgl. (3) sowie (4) bezüglich der Bildung des Tri- und Tetraborans und (1), (2) sowie (5) bezüglich der Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien). Beide Teilchen reagieren mit B_6H_{10} unter Bildung des *Nonaborans (15)* ***n***-

[14] Der postulierte Mechanismus führt in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem (über weite Druck- und Temperaturbereiche gültigen) **Geschwindigkeitsgesetz:** $-dc_{B_2H_6} = RG_{\rightarrow} = k'c_{BH_3}c_{B_2H_6} = K \cdot k' \cdot c_{B_2H_6}^{3/2} = kc_{B_2H_6}^{3/2}$ mit K = Konstante des Gleichgewichts $\frac{1}{2}B_2H_6 \rightleftarrows BH_3$; $K = c_{BH_3}/c_{B_2H_6}^{1/2}$. Demgemäß nimmt RG mit sinkendem Diboran-Druck ab, weshalb B_2H_6 bei niedrigen Drücken bis auf 300 °C ohne Umwandlung in Polyborane erhitzt werden kann (s. o.).

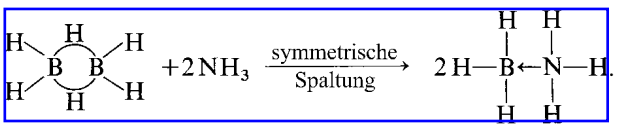
B_9H_{15}, das sich unter Eliminierung von $\{BH_3\}$ und *Bildung des Octaborans(12)* **B_8H_{12}** zersetzt: $B_6H_{10} + \{B_3H_7\} \rightarrow B_9H_{15} + H_2$; $B_6H_{10} + \{B_4H_8\} \rightarrow B_9H_{15} + \{BH_3\}$; $B_9H_{15} \rightleftarrows B_8H_{12} + \{BH_3\}$ (B_9H_{15} ist erstes Hauptprodukt der B_6H_{10}/B_4H_{10}-Cothermolyse). Durch Einwirkung von $\{B_3H_7\}$ geht B_8H_{12} auf dem Wege über $\{B_9H_{13}\}$ (Anm.[17], S. 1080) letztendlich in $B_{10}H_{14}$ über: $B_8H_{12} + \{B_3H_7\} \rightarrow \{B_9H_{13}\} + B_2H_6$; $\{B_9H_{13}\} + \{B_3H_7\} \rightarrow B_{10}H_{14} + B_2H_6$.

Spaltungsreaktionen. Als koordinativ ungesättigte Teilchen streben die Boran-Moleküle BH_3 wie die Moleküle der Borhalogenide BX_3 danach, durch Anlagerung anderer Moleküle die Koordinationszahl 4 zu erreichen. Hierfür stehen zwei Wege zur Verfügung, je nachdem ob der Reaktionspartner freie Elektronenpaare oder Elektronenlücken aufweist.

Elektronenpaardonatoren. Im Falle der Einwirkung von Donatoren :D (Lewis-Basen, z. B. Verbindungen der V., VI. und VII. Gruppe des Periodensystems wie $:NR_3$, $:OR_2$, $:F^-$ sowie auch Hyrid $:H^-$) erfolgt die Anlagerung unter Ausbildung einer *kovalenten* (koordinativen) *Bindung*:



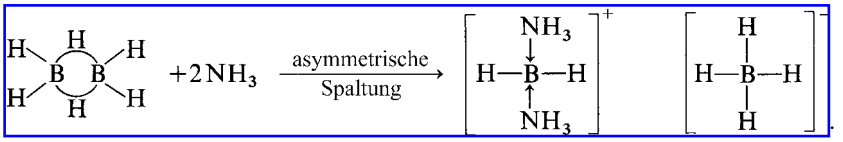
indem das freie Elektronenpaar des Reaktionspartners das Elektronensextett des Monoborans zu einer Achterschale ergänzt. Diesem Anlagerungsmechanismus entspricht z. B. die Verbindung $BH_3 \leftarrow NH_3$ („*Ammin-boran*“), die sich u. a. beim Einleiten von gasförmigem *Ammoniak* in eine Lösung von *Diboran* in *n*-Hexan bei $-44\,^\circ C$ unter „*symmetrischer Spaltung*“ des Diborans als farblose Festsubstanz bildet (vgl. S. 1117):



Die Ausbeute an $BH_3 \cdot NH_3$ beträgt 23% neben 77% $BH_2(NH_3)_2^+BH_4^-$ (s. unten; höhere Ausbeuten erzielt man durch Reaktion von NH_3 mit B_2H_6 in THF oder von $LiBH_4$ mit $(NH_4)_2SO_4$ in Et_2O). In entsprechender Weise wie mit NH_3 setzt sich B_2H_6 mit Donoren D zu *farblosen* **Addukten** $BH_3 \cdot D$ um, etwa mit NMe_3 zu $BH_3 \cdot NMe_3$ (Festsubstanz), mit Pyridin zu $BH_3 \cdot NC_5H_5$ (Flüssigkeit), mit MeCN zu $BH_3 \cdot NCMe$ (Festsubstanz), mit PH_3 zu $BH_3 \cdot PH_3$ (Flüssigkeit; Sdp. 37 °C), mit PF_3 zu $BH_3 \cdot PF_3$ (Festsubstanz), mit Me_2O zu $BH_3 \cdot OMe_2$ (nur bei tiefen Temperaturen beständig; Smp. ca. $-60\,^\circ C$), mit Me_2S zu $BH_3 \cdot SMe_2$ (Flüssigkeit; Smp./Sdp. $-39/+97\,^\circ C$) oder mit H^- zu BH_4^- (in Form von Alkalimetallsalzen isoliert). Das Ion P^{3-} kann sogar vier BH_3-Moleküle unter Bildung des mit PO_4^{3-} isoelektronischen Ions $P(BH_3)_4^{3-}$ addieren ($3\,LiBH_4 + BH_3 \cdot PH_3 \rightarrow Li_3P(BH_3)_4 + 3\,H_2$). Auch CO bildet mit B_2H_6 ein Addukt $BH_3 \cdot CO$ („*Kohlenmonoxidboran*“; Smp./Sdp. $-137/-64\,^\circ C$; $d_{BC} = 1.54$ Å; BC-Dissoziations-energie ca. 92 kJ/mol), das bei 100 °C/200 mbar zu 95% in B_2H_6 und CO gespalten vorliegt[15]. Addukte $BH_3 \cdot OH_2$ und $BH_3 \cdot SH_2$ konnten bisher nicht gefasst werden. Die Beständigkeit der als Lewis-Base-Addukte zu klasifizierenden Verbindungen $BH_3 \cdot D$ hinsichtlich einer Spaltung in B_2H_6 und D wächst in der Reihe $D = PF_3 < CO < Et_2O < Me_2O < Me_2S < C_5H_5N < NMe_3 < H^-$ (vgl. hierzu harte und weiche Säuren, S. 244).

Die Umsetzung von NH_3 mit B_2H_6 in Hexan erfolgt außer unter symmetrischer Spaltung (s. oben) zugleich unter „*asymmetrischer Spaltung*“ in die *farblose* Verbindung $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ („*Diammin-boronium-tetrahydridoborat*“; $d_{BN} = 1.57$ Å; quantitative Ausbeute durch Reaktion von NH_3 mit B_2H_6 bei $-96\,^\circ C$), wobei sich das Kation BH_2^+ mit einem Elektronenquartett zur Erreichung eines Elektronenoktetts für das B-Atom durch Anlagerung zweier Donormoleküle stabilisiert:

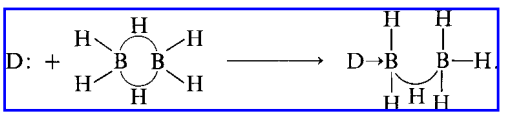
[15] H_3BCO ist isoelektronisch mit CO_2 (da BH_3 isoelektronisch mit O) und reagiert analog CO_2 unter Bildung eines „Carbonats“ $Ca[H_3BCO_2]$, aus dem mit Säuren wieder H_3BCO in Freiheit gesetzt wird, und mit NH_3 unter Bildung eines „Carbaminats“ $NH_4^+H_2N{-}CO{-}BH_3^-$.



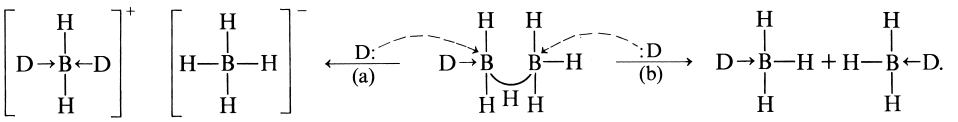
Beim Behandeln mit Ether wandelt sich $[BH_2(NH_3)_2]^+$ $[BH_4]^-$ in Anwesenheit von Spuren B_2H_6 langsam in $BH_3 \cdot NH_3$ um. Die asymmetrische Spaltung des Diborans unter Bildung von **Monoboronium-Addukten $BH_2 \cdot 2D^+$** lässt sich auch mit anderen Basen (z. B. $MeNH_2$, Me_2NH, H_2O, Me_2SO) erzwingen. Das aus dem Tieftemperaturkondensat (−200 °C) von gasförmigem B_2H_6 und H_2O (Überschuß) beim Erwärmen auf −130 °C erhältliche Addukt $[BH_2(H_2O)_2]^+[BH_4]^-$ zersetzt sich allerdings unter Mitwirkung von Wasser bereits bei −110 °C:

$$[BH_2(H_2O)_2][BH_4] + 4H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2.$$

Mechanismus. Der *erste Schritt* der Umsetzung von Diboran mit Elektronendonatoren besteht in einer *nucleophilen Verdrängung* eines Brückenwasserstoffs vom Bor durch den Donator D:

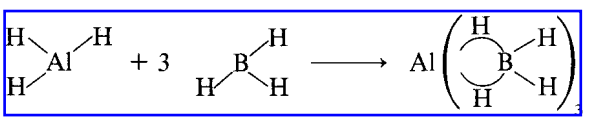


Unter besonderen Reaktionsbedingungen lassen sich die hierbei gebildeten *Diboran-Addukte* $D \cdot B_2H_6$ nachweisen. So ist etwa das **Heptahydrido-diborat $B_2H_7^-$** ($D = H^-$) in Form von Salzen wie $[Ph_3PNPPh_3]^+$ $B_2H_7^-$ isolierbar (BHB-Winkel in $H_3BHBH_3^-$ 127°; gestaffelte Konformation der H-Atome der BH_3-Gruppen; $\approx C_s$-Symmetrie). Im *weiteren Reaktionsverlauf* greift dann der Donator am gleichen Boratom (a) oder am anderen (b) unter Verdrängung auch des zweiten Brückenwasserstoffatoms an:



Weniger sperrige Moleküle D (NH_3, H_2O) reagieren bevorzugt gemäß (a), sperrigere (NR_3, OR_2) gemäß (b) mit B_2H_6. Bezüglich des **Tetrahydridoborats BH_4^-** (aus $B_2H_6 + H^-$) vgl. S. 1071.

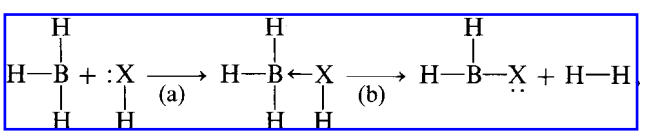
Elektronenpaarakzeptoren. Besitzt der Reaktionspartner keine freien Elektronenpaare, sondern umgekehrt Elektronenlücken, so erfolgt die gegenseitige Bindung des Monoborans mit dem Reaktanden wie bei der Vereinigung zweier BH_3-Moleküle durch *Brückenbindungen*, z. B.:



(Näheres vgl. S. 1071).

Substitutionsreaktionen. Auch die Substitutionsreaktionen des Borans verlaufen auf dem Wege über die vorstehend beschriebenen Additionsverbindungen, indem die primär gebildeten Addukte mit Elektronenpaardonatoren bzw. -akzeptoren sekundär unter Bildung von Substitutionsverbindungen des Monoborans zersetzt werden, die erneut in Reaktion treten können.

Elektronenpaardonatoren. Die Einwirkung von Wasserstoffverbindungen mit freien Elektronenpaaren (z. B. NH_3, NH_2R, NHR_2 H_2O, HOR, HCl) erfolgt somit gemäß dem Schema:



wobei über abwechselnde Additions- und Substitutionsschritte hinweg unter Wasserstoffentwicklung (Vereinigung des negativ an B und positiv an X gebundenen Wasserstoffs) letztlich ein Übergang des Borans BH_3 in ein trisubstituiertes Derivat BX_3 (X = NH_2, NHR, NR_2, OH, OR, Cl) stattfindet:

$$BH_3 \xrightarrow[-H_2]{+HX} BH_2X \xrightarrow[-H_2]{+HX} BHX_2 \xrightarrow[-H_2]{+HX} BX_3.$$

Die *Anlagerungsfreudigkeit* (Teilreaktion (a)) der Elementwasserstoffe nimmt von der VII. zur V. Gruppe des Periodensystems, also etwa vom Chlorwasserstoff HCl zum Ammoniak NH_3 hin zu. Die *Neigung zur Wasserstoffabspaltung* (Teilreaktion (b)) steigt in umgekehrter Richtung, also etwa vom Ammoniak zum Chlorwasserstoff hin. Dementsprechend zeigt das Diboran gegenüber *Wasser* ein Maximum an Zersetzlichkeit (leichte H_2O-Anlagerung, leichte H_2-Abspaltung), sodass hier die Zwischenverbindungen der Reaktionsreihe unter normalen Bedingungen nicht fassbar sind und eine schnelle *Hydrolyse* bei Raumtemperatur zu Borsäure $B(OH)_3$ und H_2 erfolgt:

$$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3(aq) + 6H_2 + 466.7\,kJ.$$

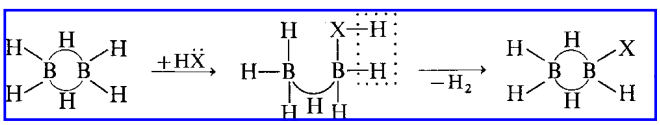
Demgegenüber bleibt die Reaktion mit *Methylamin* (große $MeNH_2$-Anlagerungs-, geringe H_2-Abspaltungsneigung) bei Raumtemperatur bei der Anlagerungsstufe $BH_3 \cdot NH_2Me$ stehen und lässt sich erst bei erhöhter Temperatur weiterführen, während beim *Chlorwasserstoff* (geringe HCl-Anlagerungs-, große H_2-Abspaltungsneigung) die Umsetzung bei Raumtemperatur nur sehr langsam erfolgt und sofort zu den Substitutionsprodukten führt, ohne dass vorausgegangene Additionsverbindungen nachweisbar wären. Innerhalb einer Gruppe von Elementwasserstoffen nimmt die Substitutionsgeschwindigkeit ab. So setzt sich etwa H_2S bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit B_2H_6 unter Wasserstoffentwicklung um.

Die bei Vermeidung eines HX-Überschusses gewinnbaren **Boranderivate** BH_2X und BH_2X zeigen in der Richtung von den Amin- zu den Halogen- und von den Di- zu den Mono-Derivaten hin eine zunehmende Neigung zur *Symmetrisierung* nach:

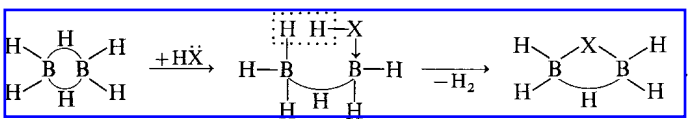
$$3BH_2X \rightleftarrows (BH_3)_2 + BX_3 \qquad \text{und} \qquad 3BHX_2 \rightleftarrows \tfrac{1}{2}(BH_3)_2 + 2BX_3.$$

So sind beispielsweise *Stickstoffverbindungen* $BH_2(NR_2)$ (dimer) und $BH(NR_2)_2$ (monomer) beständig, während eine Reindarstellung der entsprechenden *Chlorverbindungen* wegen der Symmetrisierungsneigung im Falle von BH_2Cl (dimer) nicht möglich und im Falle von $BHCl_2$ (monomer) schwierig ist und die *Sauerstoffverbindungen* $BH_2(OR)$ und $BH(OR)_2$ (monomer) eine Mittelstellung einnehmen, indem sie zwar isolierbar sind, aber leicht in $(BH_3)_2$ und $B(OR)_3$ übergehen. Stabile Addukte $BHX_2 \leftarrow D$ und $BHX_2 \leftarrow D$ sind naturgemäß disproportionierungsstabil.

Beständiger als die – bisher nicht isolierten – Halogenide $(BH_2X)_2$ sind die Kombinationen $BH_3 \cdot BH_2X$, die sich bei der Umsetzung von B_2H_6 mit Halogenwasserstoff HX zunächst bilden:



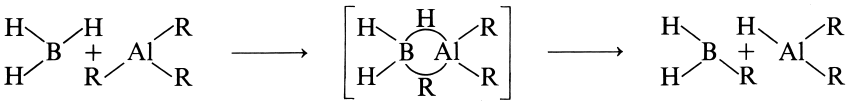
Auch im Falle der Umsetzungen mit Alkoholen oder Aminen (Entsprechendes gilt für Phosphane, Sulfane usw.) entstehen als Primärprodukte Verbindungen der Formel $BH_3 \cdot BH_2X$, wobei jedoch hier der Substituent X (neben Wasserstoff) als Brückenligand fungiert:



In entsprechender Weise erfolgt die Dimerisierung von BH_2X über 2 X-Brücken (X = NR_2), während BHX_2 (X = Hal, OR, NR_2) wegen der starken innermolekularen Valenzabsättigung durch π-Bindungen der freien Elektronenpaare von X monomer auftritt (s. o.).

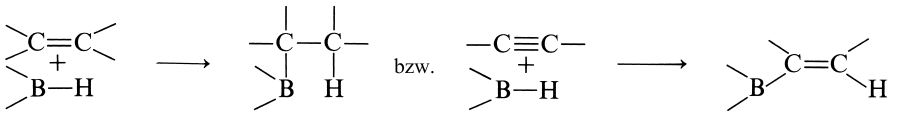
Elektronenpaarakzeptoren. In analoger Weise wie im Falle der Umsetzung mit Donatoren führen die bei Einwirkung von Verbindungen mit Elektronenlücken (z. B. Alkylverbindungen

von Elementen der II. oder III. Gruppe des Periodensystems) stattfindenden Substitutionsreaktionen über Anlagerungsverbindungen, indem hier die Substitutionen nach dem – die Verhältnisse etwas vereinfachenden – folgendem Schema verlaufen:



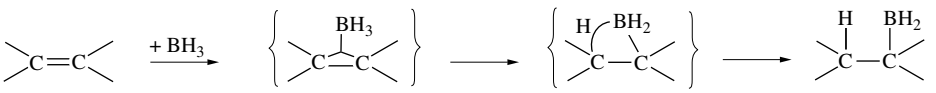
Die Umsetzung eignet sich z. B. zur Methylierung des Diborans mittels Bortrimethyl ($BH_3 + BMe_3 \rightarrow BH_2Me + BMe_2H$) sowie zur Gewinnung von Wasserstoffverbindungen der Elemente der II. und III. Gruppe des Periodensystems mittels Diboran. In analoger Weise lassen sich teilhalogenierte Halogenborane aus Diboran und Borhalogeniden darstellen, z. B.: $B_2H_6 + BX_3 \rightleftarrows B_2H_5X + BHX_2$ (X = Cl, Br, I). Vgl. hierzu auch die oben erwähnten Symmetrisierungsreaktionen teilhalogenierter Halogenborane.

Hydroborierung[7,16]. *Alkene* (z. B. Ethylen $H_2C{=}CH_2$), *Alkine* (z. B. Acetylen $HC{\equiv}CH$) oder andere Mehrfachbindungssysteme (z. B. Ketone $>C{=}O$, Nitrile $-C{\equiv}N$) vermögen sich in B—H-Bindungen einzuschieben, z. B.:



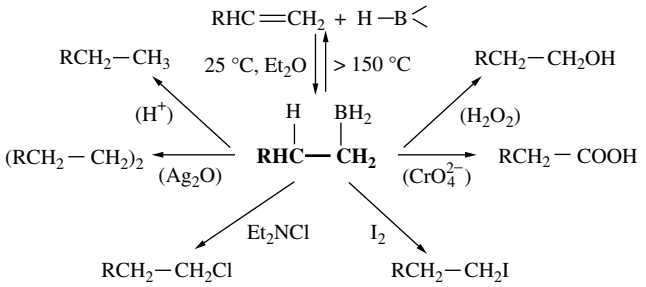
Bei dreimaliger Wiederholung dieses „*Insertions*"-Vorgangs entstehen so aus Ethylen und Diboran gemäß $BH_3 + 3C_2H_4 \rightarrow B(C_2H_5)_3$ Bortriethyl, aus einem Olefin und Diboran ein *Bortrialkyl* BR_3, aus einem Keton $R_2O{=}O$ oder Nitril $RC{\equiv}N$, ein Borsäureester $(R_2CH{-}O)_3B$ oder ein trimeres Borazin $(-RCH_2N{-}BH-)_3$. Man nennt die von D. T. Hurd entdeckte und von H.-C. Brown (Nobelpreis 1979) eingehend studierte und ausgebaute Umsetzung ungesättigter organischer Verbindungen mit Diboran und anderen Boranen, die – hälftig – zur Hydrierung und Borierung der Mehrfachbindungen führt, „*Hydroborierung*".

Die *Geschwindigkeit* der Hydroborierung, die normalerweise in Ether durchgeführt wird, in der B_2H_6 in Form von BH_3-Etheraddukten vorliegt, sinkt mit zunehmender Sperrigkeit des eingesetzten Olefins sowie in der Reihe $BH_3 > BH_2R > BHR_2$. Dementsprechend bilden sich bei der Umsetzung von mono- bzw. disubstituierten Ethylenen im Allgemeinen Triorganylborane, während bei der Reaktion von tri- oder tetrasubstituierten Ethylenen Di- oder Monoorganylborane entstehen. Die Hydroborierung erfolgt *regiospezifisch* (Addition der BH_2-Gruppen an das *niedriger alkylierte* C-Atom des Olefins) und *stereospezifisch* (Addition von $H{-}BH_2$ auf der gleichen Seite der Mehrfachbindung: *syn*-Addition bei Olefinen, *cis*-Addition bei Alkinen). Der folgende, u. a. mögliche *Mechanismus* der Hydroborierung, ist mit diesen Ergebnissen in Übereinstimmung:



Man nutzt die Hydroborierung nicht nur zur Darstellung von Organylboranen R_nBH_{3-n}, sondern insbesondere zur Herstellung von Folgeprodukten letzterer wie *Kohlenwasserstoffen*, *Alkoholen*, *Carbonsäuren*, *Organylhalogeniden*, z. B.:

[16] **Literatur.** H. C. Brown: „*Hydroboration*", Benjamin, New York 1962; „*Boranes in Organic Chemistry*", Adv. Organomet. Chem. **11** (1973) 1–20; „*Organic Syntheses via Boranes*", Wiley, New York 1975; „*Boranes in Organic Chemistry*", Cornell University Press, New York 1972; H. Hopf: „*Hydroborierung*", Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 95–98; K. Avasthi, D. Devaprabhakara, A. Suzuki: „*Non-Catalytic Hydrogenation via Organoboranes*", Organomet. Chem. Rev. **7** (1979) 1–44; H. C. Brown: „*Organoboron Compounds in Organic Synthesis*", M. Zaidlewicz: „*Hydroboration*", E. Negishi: „*Organoboron Compounds and Reaction*", Comprehensive Organomet. Chem. **7** (1982) 111–142, 143–254, 255–363.



Die *Reversibilität* der Hydroborierung kann zur Olefinisomerisierung dienen, z. B. CH_3—CH═CH—CH_3 + >B—H ⇆ CH_3—CH(B<)—CH_2—CH_3 ⇆ H—B< + CH_2═CH—CH_2—CH_3. Die auf dem Wege einer *Hydroborierung* und *Peroxohydrolyse* mit H_2O_2 in summa erreichte Anlagerung von Wasser an die Olefine erfolgt in umgekehrter Weise („*anti-Markownikov*“-Addition: OH mit geringer alkyliertem C-Atom verknüpft) wie die normale, durch Säure katalysierte H_2O-Anlagerung („*Markownikov*“-Addition: OH mit höher alkyliertem C-Atom verknüpft). Auch gehen Acetylene RC≡CR bzw. Olefine RR′C═CRR′ auf dem Wege einer Hydroborierung und *Hydrolyse* (z. B. mit Essigsäure) in ein *cis*-Olefin RHC═CHR bzw. *syn*-Alkan RR′HC—CHRR′ über. In der Praxis haben sich *sperrige* bzw. *chirale Diorganylborane* R_2BH anstelle von Diboran als Ausgangsborane zur Erzielung gewünschter Selektivitäten bewährt (z. B. *regioselektive* Überführung von Ph—CH═CH—CH═O in Ph—CH═CH—CH_2—OH, *enantioselektive* Überführung prochiraler Alkene in chirale Alkohole).

Redox-Reaktionen. Im Diboran kommen Bor und Wasserstoff formal die Oxidationsstufen + 3 und − 1 zu. Demgemäß wird bei *Oxidationsreaktionen* die Oxidationsstufe des Wasserstoffs erhöht, bei *Reduktionsreaktionen* die Oxidationsstufe des Bors erniedrigt.

Oxidationen. Diboran *verbrennt* mit hoher Wärmeentwicklung und war deshalb sogar als möglicher Raketentreibstoff im Gespräch (die spez. Verbrennungsenthalpie ist mit 77 kJ/g doppelt so hoch wie die der Kohlenwasserstoffe):

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O + 2066\,kJ.$$

Sehr reines B_2H_6 *entflammt* in der *Luft* ab ca. 145 °C und in reinem *Sauerstoff* ab ca. 130 °C. Durch Spuren höherer Borane verunreinigtes B_2H_6 ist bereits bei Raumtemperatur und darunter *selbstentzündlich* (vgl. die entsprechenden Verhältnisse im Falle von Phosphan PH_3, S. 764). Unter bestimmten Druckbedingungen *explodieren* B_2H_6/O_2-Gemische bei höheren Temperaturen (vgl. Knallgasreaktion, S. 391). *Chlor* führt B_2H_6 bei Raumtemperatur in BCl_3, *Brom* in B_2H_5Br sowie *Iod* bei 50 °C in B_2H_5I über.

Reduktionen. Lässt man auf Diboran Natrium (in Form von Natriumamalgam) einwirken, so gehen die BHB-*Brückenbindungen* des B_2H_6-Moleküls in eine normale *Kovalenz* über, indem die zwei Na-Atome das hierfür noch fehlende Elektronenpaar beisteuern:

$$B_2H_6 \xrightarrow{+\,2Na} 2Na^+ \left[\begin{array}{c} H\ \ H \\ |\ \ | \\ H{-}B{-}B{-}H \\ |\ \ | \\ H\ \ H \end{array}\right]^{2-} \xrightarrow{+\,B_2H_6} Na^+BH_4^- + Na^+B_3H_8^-.$$

Das primär entstehende **Hexahydridodiborat $B_2H_6^{2-}$**, formal das Deprotonierungsprodukt von $B_2H_7^-$ (s. oben) reagiert mit weiterem Diboran unter Bildung von etherunlöslichem Natriumhydridoborat $NaBH_4$ (s. unten) und etherlöslichem Natriumhydridotriborat NaB_3H_8 weiter (vgl. S. 1072).

Boran-Addukte **$B_2H_4 \cdot 2D$**, die sich von bisher nicht isoliertem $B_2H_6^{2-}$ durch Ersatz zweier Ionen H^- gegen D ableiten, sind durch Reaktion von B_4H_{10} mit geeigneten Donoren D wie NMe_3, PMe_3, SMe_2 zugänglich. Das den Teilchen $B_2H_6^{2-}$ bzw. $B_2H_4 \cdot 2D$ zugrunde liegende **Diboran(4) B_2H_4** hat nach ab initio Kalkulation eine gestaffelte Konformation (D_{2d}-Symmetrie), die 50 kJ/mol energieärmer als die ekliptische ist ($d_{BB/BH}$ = 1.67/1.20 Å; ∢ HBH = 116.6°; BB-Dissoziationsenergie 420 kJ/mol). Bisher wurde noch kein Zugang zu diesem labilen, wohl rasch zu B_4H_8 (S. 1075) dimerisierenden Borwasserstoff gefunden.

Tetrahydridoborate BH_4^- [7]

Allgemeines. Das *einfachste* Borwasserstoffanion ist das *tetraedrisch* gebaute, mit CH_4 und NH_4^+ isoelektronische **Tetrahydridoborat BH$_4^-$** (früher „*Monoboranat*“; $d_{BH} = 1.26$ Å; bzgl. $B_2H_7^-$ und $B_2H_6^{2-}$ s. oben). Von BH_4^- leiten sich zahlreiche, häufig nur solvatisiert isolierbare Salze ab, z. B. M^IBH_4 (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, Cu), $M^{II}(BH_4)_2$ (M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), $M^{III}(BH_4)_3$ (M^{III} = Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, La, Lanthanoide, Mn, Fe), $M^{IV}(BH_4)_4$ (M^{IV} = Zr, Hf, U, Th, Np, Pu). Man kann sie unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel auf verschiedenen Wegen erhalten, z. B. durch Einwirkung von Hydriden auf Diboran (1), von Hydriden auf Borverbindungen BX_3 (2) oder durch doppelte Umsetzung (3):

$$\mathrm{LiH} + \mathrm{BH_3} \rightarrow \mathrm{LiBH_4}, \qquad \mathrm{NaH} + \mathrm{BH_3} \rightarrow \mathrm{NaBH_4}, \tag{1}$$

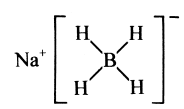
$$4\,\mathrm{LiH} + \mathrm{BF_3} \rightarrow \mathrm{LiBH_4} + 3\,\mathrm{LiF}, \qquad 4\,\mathrm{NaH} + \mathrm{B(OMe)_3} \rightarrow \mathrm{NaBH_4} + 3\,\mathrm{NaOMe}, \tag{2}$$

$$\mathrm{AlCl_3} + 3\,\mathrm{NaBH_4} \rightarrow \mathrm{Al(BH_4)_3} + 3\,\mathrm{NaCl}, \qquad \mathrm{UF_4} + 2\,\mathrm{Al(BH_4)_3} \rightarrow \mathrm{U(BH_4)_4} + 2\,\mathrm{AlF_2(BH_4)}. \tag{3}$$

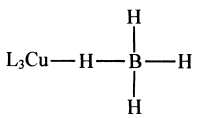
Von BH_4^- sind auch zahlreiche Substitutionsprodukte bekannt, z. B. $[BH_3(CN)]^-$, $[BH_3(SH)]^-$, $[BHF_3]^-$ oder $[BH(OMe)_3]^-$.

Ein Metall-tetrahydridoborat ist naturgemäß umso *ionogener* aufgebaut, je *größer der Radius* und je *kleiner die Ladung* des Metallions ist. Daher sind die Alkalimetall-tetrahydridoborate wesentlich salzartiger als etwa $Be(BH_4)_2$ oder gar $Al(BH_4)_3$ sowie $Zr(BH_4)_4$. Dies drückt sich darin aus, dass z. B. die Salze $NaBH_4$ und KBH_4 zum Unterschied von $Al(BH_4)_3$ und $Zr(BH_4)_4$ nicht in Ether, wohl aber in *Wasser löslich* sind und dass $Be(BH_4)_2$ (Smp. $\approx 60\,^\circ$C, Zers.), $Al(BH_4)_3$ (Smp. $-64.5\,^\circ$C, Sdp. 44.5 °C) und $Zr(BH_4)_4$ (Smp. 28.7 °C, Sdp. 123 °C) zum Unterschied vom *schwerflüchtigen*, festen $LiBH_4$ (Smp. 284 °C), $NaBH_4$ (Smp. 505 °C) und KBH_4 (Smp. 585 °C, Zers.) *leichtflüchtige* feste bzw. flüssige Stoffe darstellen.

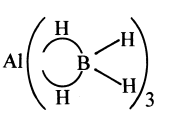
Strukturen. $NaBH_4$ und KBH_4 bzw. $LiBH_4$ kristallisieren in der kubischen bzw. orthorhombisch-verzerrten „NaCl-Struktur“, also einer typischen Salzstruktur, in welcher die Boranatgruppen als *isolierte Ionen* von jeweils 6 Alkalimetallionen umgeben sind (a), während die Tetrahydridoboratgruppen in den kovalenten **Tetrahydridoborat-Komplexen** $CuBH_3 \cdot 3\,L$ (L = Ph_2MeP), $Al(BH_4)_3$ und $Zr(BH_4)_4$ jeweils einem Metallion zugeordnet sind, an welches sie über *ein*, *zwei* oder *drei* Wasserstoffbrücken gebunden sind (b, c, d). BH_4^- kann darüber hinaus wie etwa im Falle von $[LiBH_4 \cdot tmeda]_2$ oder $HFe_3(CO)_9BH_4$ an mehrere Metallzentren gleichzeitig koordiniert sein (e, f). Auch kennt man Komplexe des in Form einfacher Salze $M_2B_2H_6$ bisher unbekannten „*Diborats*“ $B_2H_6^{2-} = H_3B{-}BH_3^{2-}$ (vgl. Reduktion von B_2H_6 mit Na). Es liegt u. a. in dem aus Cp*Ta(μ-X)$_4$TaCp* (Cp* = C_5Me_5; X = Cl, Br) und $LiBH_4$ zugänglichen **Hydridodiborat-Komplex** $(Cp^*TaX)_2(B_2H_6)$ als Ligand vor (g). Der betreffende Komplex steht in Lösung mit seinem Tautomeren (h) ohne intakten B_2H_6-Liganden im Gleichgewicht, welches in kristallinem Zustand ausschließlich vorliegt. Entsprechend enthalten auch andere Komplexe wie $(Cp^*Ta)_2(B_2H_6)_2$, $(Cp^*Nb)_2(B_2H_6)$, $\{(CO)_3Fe\}_2(B_2H_6)$ oder $[(CO)_3Ru]_3(B_2H_6)$ keine intakten B_2H_6-Liganden.



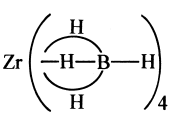
(a) **NaBH$_4$**



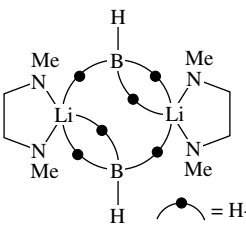
(b) **L$_3$CuBH$_4$**



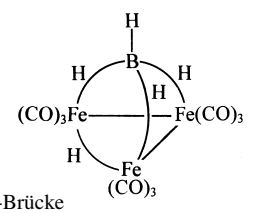
(c) **Al(BH$_4$)$_3$**



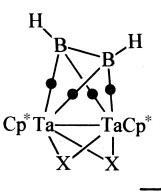
(d) **Zr(BH$_4$)$_4$**



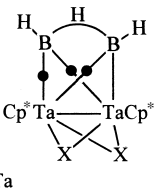
(e) **[LiBH$_4$·tmeda]$_2$**



(f) **Fe$_3$(CO)$_9$BH$_4$**



(g)



(Cp*TaX)$_2$(B$_2$H$_6$) (h)

Natriumtetrahydridoborat („*Natriumboranat*“) **$NaBH_4$.** Darstellung. Besonders repräsentativ für die Alkaliboranate ist $NaBH_4$ ($\Delta H_f = -193$ kJ/mol). Es wird durch Hydrierung von $B(OMe)_3$ mit NaH bei 250–270 °C („*Schlesinger-Verfahren*“) oder durch Umsetzung von feingemahlenem Borosilicatglas $Na_2B_4O_7 \cdot 7SiO_2$ mit Na und H_2 als *farblose*, kristalline, nicht flüchtige, an trockener Luft bis 600 °C stabile Substanz gewonnen:

$$B(OMe)_3 + 4\,NaH \rightarrow NaBH_4 + 3\,NaOMe,$$
$$Na_2B_4O_7 \cdot 7SiO_2 + 16\,Na + 8\,H_2 \rightarrow 4\,NaBH_4 + 7\,Na_2SiO_3.$$

Redox-Verhalten.. Lösungen von $NaBH_4$ in Wasser, Tetrahydrofuran C_4H_8O und Diglyme dienen als wirksame selektive *Hydrierungsmittel* in der synthetischen Chemie. Beispielsweise werden Aldehyde, Ketone oder Carbonsäurechloride glatt zu Alkoholen, Schwefeldioxid SO_2 zu Dithionit $S_2O_4^{2-}$ reduziert, während Carbonsäureester, organische Nitrile und Nitrite nicht angegriffen werden ($LiBH_4$ vermag anders als $NaBH_4$ Carbonsäureester zu Alkoholen zu hydrieren).

Säure-Base-Verhalten. Behandlung von $NaBH_4$ mit Brönsted-Säuren (z. B. HCl) oder Lewis-Säuren (z. B. BCl_3) führt zur Entwicklung von *Diboran*:

$$BH_4^- + H^+ \rightarrow \tfrac{1}{2}(BH_3)_2 + H_2 \quad \text{oder} \quad BH_4^- + BCl_3 \rightarrow \tfrac{1}{2}(BH_3)_2 + [BCl_3H]^-.$$

Bei Gegenwart von Olefinen kann man so eine *Hydroborierung* (S. 1069) durchführen. Als Zwischenprodukt der Umsetzung $H^+ + BH_4^-$ entsteht möglicherweise **„Monoboran(5)“ BH_5**, das ein nicht starres (flukturierendes) Molekül mit der Koordinationszahl 5 des Bors darstellt. Es zerfällt nach einer durchschnittlichen Lebensdauer von 10^{-10} s in $BH_3 + H_2$.

Thermisches Verhalten. Mit Diboran reagiert $NaBH_4$ je nach den Versuchsbedingungen unter Bildung *höherer Hydridoborate*, z. B. NaB_2H_7, NaB_3H_8 und $Na_2B_{12}H_{12}$, mit $BF_3 \cdot OEt_2$ zu $NaB_{11}H_{14}$:

$$NaBH_4 + \tfrac{1}{2}(BH_3)_2 \xrightarrow[\text{Polyether}]{0\,^\circ C} NaB_2H_7,$$

$$NaBH_4 + (BH_3)_2 \xrightarrow[\text{Diglyme}]{100\,^\circ C} NaB_3H_8 + H_2,$$

$$2\,NaBH_4 + 5(BH_3)_2 \xrightarrow[NEt_3]{100-180\,^\circ C} Na_2B_{12}H_{12} + 13\,H_2.$$

$$17\,NaBH_4 + 20\,BF_3(OEt_2) \xrightarrow[\text{Diglyme}]{105\,^\circ C} 2\,NaB_{11}H_{14} + 15\,NaBF_4 + 20\,Et_2O + 20\,H_2.$$

In Analogie zur Thermolyse von Diboran, die zum Aufbau von Polyboranen führt (S. 1064), erfolgt eine Bildung von *Hydridopolyboraten* durch *Thermolyse von Tetrahydridomonoborat*. Hierbei hängt Art und Ausbeute der Produkte wesentlich von der Thermolysetemperatur und -zeit ab. So entsteht aus BH_4^- (als Et_4N^+-Salz) in Ether bei 155 °C nach 20 h bevorzugt $B_3H_8^-$ ($3\,Et_4N^+BH_4^- \rightarrow Et_4N^+B_3H_8^- + 2\,Et_3N + H_2 + 2\,EtH$), nach 200 h $B_{10}H_{10}^{2-}$ und bei 200 °C nach 190 h bevorzugt $B_{12}H_{12}^{2-}$ (nebenbei erhält man als weitere *closo*-Borate $B_9H_9^{2-}$ und $B_{11}H_{11}^{2-}$).

Eine Kombination der Umsetzung von BH_4^- mit Diboran sowie der BH_4^--Thermolyse stellt die *Reaktion von Iod mit Hydridotetraborat* in Ether (z. B. Diglyme) dar, wobei Art und Ausbeute der Produkte nicht nur von der Thermolysetemperatur und -zeit, sondern auch vom Molverhältnis Monoborat zu Iod abhängen. Unter Normalbedingungen reagieren etwa BH_4^- und I_2 je nach Mengenverhältnis zu $B_2H_7^-$ bzw. B_2H_6:

$$2\,BH_4^- + I_2 \rightarrow B_2H_6 + 2\,I^- + H_2 \quad \text{oder} \quad 4\,BH_4^- + I_2 \rightarrow 2\,B_2H_7^- + 2\,I^- + H_2.$$

In maximaler Ausbeute entstehen darüber hinaus $B_9H_{14}^-$ aus BH_4^-: $I_2 = 9:4$ bei 115 °C in 5 h und $B_{11}H_{14}^-$ aus BH_4^-: $I_2 = 11:6$ bei 135 °C in 2.5 h. Zur Gewinnung von *closo*-Boraten $B_nH_n^{2-}$ ist letztere Methode weniger geeignet.

Man verwendet $NaBH_4$ (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) u. a. als *Reduktionsmittel* (s. o.), zur *Diborangewinnung* (s. o.), als *Bleichmittel* für Holzmelasse sowie zur stromlosen *Abscheidung von Metallschutzüberzügen* (z. B. Ni; Redoxpotential ε_o für $BH_4^-/B(OH)_4^- = -1{,}24$ V).

1.2.3 Höhere Borane, höhere Hydridoborate[1, 7]

Überblick

Darstellung. Die *höheren Borane* (**Polyborane**) B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ entstehen neben B_2H_6 und $B(OH)_3$ durch **Protolyse** des Borids MgB_2 mit nichtoxidierenden Säuren wie Phosphorsäure (vgl. die analoge Darstellung höherer Silane und Phosphane durch Protolyse von Mg_2Si bzw. CaP, S. 763, 937). Dieses, von Alfred Stock aufgefundene Syntheseverfahren hat aber nur noch geringe praktische Bedeutung. Doch dient die *Protonierung von Hydridoboraten* (gegebenenfalls mit nachfolgender H_2-Abspaltung und/oder B-Gerüstumorganisation) zur Erzeugung von Polyboranen. Gewinnbar sind auf diese Weise u. a. B_4H_{10} aus $B_3H_8^-$, B_5H_{11} aus $B_5H_9^{2-}$, B_6H_{12} aus $B_6H_{11}^-$, B_8H_{14} aus $B_8H_{13}^-$, *i*-B_9H_{15} aus $B_9H_{14}^-$, $B_{18}H_{22}$ aus $B_{18}H_{20}^{2-}$.

Mit Vorteil werden Polyborane darüber hinaus durch **Pyrolyse** von Diboran (S. 1064) oder von leicht zugänglichen Polyboranen sowie durch *Copyrolyse* unterschiedlicher Borane gewonnen.

Zur Isolierung gewünschter B_2H_6-Thermolyseprodukte bedient man sich eines **„Heiß-Kalt-Reaktors“**, der aus zwei ineinandergestellten Röhren (Wandabstand ca. 10 cm) besteht, von denen die innere Röhre heiß (B_2H_6-Thermolysezone), die äußere Röhre kalt ist (Kondensationszone des Thermolysats). Erwärmt man etwa das Innenrohr auf 120 °C und kühlt das Außenrohr auf − 78 °C, so zersetzt sich das in den Röhrenzwischenraum geleitete B_2H_6 an der heißen Außenseite des Innenrohrs zu Tetraboran(10) B_4H_{10}, das schwerer flüchtig ist als B_2H_6 und infolgedessen an der kalten Innenseite des Außenrohrs abgeschieden und hierdurch vor einer weiteren thermischen Zersetzung geschützt wird. Kühlt man das Außenrohr nur auf − 30 °C, so kondensiert B_4H_{10} noch nicht am Außenrohr und kann sich am Innenrohr thermisch weiter in Pentaboran(11) B_5H_{11} verwandeln, das am Außenrohr abgeschieden wird.

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Polyboranen besteht in der **Hydrid-Abstraktion** aus Hydridoboraten etwa mit $BHal_3$ oder MeI, wodurch etwa BH_4^-, $B_3H_8^-$, $B_4H_9^-$, $B_9H_{14}^-$ in hohen Ausbeuten in B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ umgewandelt werden können. Die durch *lichtinduzierte* bzw. durch *$PtBr_2$ katalysierte* bzw. durch *Oxidationsmittel ausgelöste* **Dehydrierung** der Borane führt naturgemäß zu *conjuncto*-Boranen.

Die benötigten höheren *Hydridoborate* (**Hydridopolyborate**) gewinnt man u. a. (i) *durch Pyrolyse von Diboran* oder anderen Boranen in Gegenwart von Basen wie NR_3, SMe_2 (vgl. S. 1072 und weiter unten), (ii) durch *Einwirkung von Diboran auf Tetrahydridoborat* (S. 1085) oder auf höhere Hydridoborate, (iii) durch *Thermolyse von $Et_4N^+BH_4^-$* in inerten Medien (S. 1072), (iv) durch *Reaktion von $NaBH_4$ und Iod* in Diglyme (S. 1072) sowie (v) durch *Reduktion von Boranen mit Alkalimetallen* in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin (z. B. $B_5H_9 + 2e^- \rightarrow B_5H_9^{2-}$).

Eigenschaften. Alle Polyborane sind wie Diboran *toxisch*[9] und riechen mit Ausnahme der nichtflüchtigen Glieder eigentümlich widerlich. *Tetraboran* ist analog Diboran ein *farbloses* Gas, die *Penta-* bis *Nonaborane* sind *farblose* Flüssigeiten, die Borwasserstoffe ab den *Decaboranen* stellen teils *farblose*, teils *gelbe* Feststoffe dar. Schmelz-, Siedepunkte, Bildungsenthalpien ΔH_f sowie Stabilitäten der Borwasserstoffe gehen aus Tab. 101, die Strukturen aus Fig. 227 und 228 (S. 1056, 1057) hervor. *Chemisch* verhalten sich höhere Borane vielfach nicht prinzipiell, sondern nur graduell anders als Diboran und gehen wie B_2H_6 (S. 1063) *Thermolyse-*, *Spaltungs-*, *Substitutions-*, *Hydroborierungs-* sowie *Redoxreaktionen* ein.

So reagieren BH_2-gruppenhaltige Borane (B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, *n*-B_9H_{15}; Fig. 227) mit Donatoren unter *symmetrischer* oder *asymmetrischer Abspaltung* von BH_3 bzw. BH_2^+. Als einziges Boran ohne BH_2-Gruppe setzt sich B_5H_9 mit NH_3 unter $BH_2(NH_3)_2^+$-Eliminierung um (s. dort). Ähnlich *hydrolyseempfindlich* wie B_2H_6 sind die Borane B_4H_{10}, B_5H_{11} und B_6H_{12}, während sich die verbleibenden Hydride nur langsam – und zum Teil nur in der Hitze – mit Wasser umsetzen. Die Tetra- und Pentaborane sind *sauerstoffempfindlich* und entzünden sich – mit Ausnahme von B_4H_{10} – an Luft spontan. Die höhermolekularen Borwasserstoffe (beginnend mit den Hexaboranen) reagieren unter Normalbedingungen nicht mit Sauerstoff. Die Polyborane wirken als *Brönsted-Säuren* und lassen sich deprotonieren (Abspaltung von Brückenwasserstoffatomen unter Übergang einer BHB- in eine BB-Bindung). Hierbei wächst die Säurestärke

Tab. 101 Borane (ZP = Zwischenprodukt, RT = Raumtemperatur, Smp./Sdp. [0 °C], ΔH_f [kJ/mol])

n	B_nH_{n+4}	B_nH_{n+6}	B_nH_{n+8}, B_nH_{n+10}, $B_{20}H_{16}$
2	**B_2H_6** *nido-Diboram(6)* *Farbl.* Gas, −164.85/−92.49 °C +36 kJ/mol, instabil > 50 °C	–	–
3	{**B_3H_7**} *nidio-Triboran(7)* ZP der B_2H_6-Thermolyse	{**B_3H_9**} *arachno-Triboran (9)* ZP der B_2H_6-Thermolyse	–
4	{**B_4H_8**} *nido-Tetraboran(8)* ZP der B_4H_{10}-Thermolyse	**B_4H_{10}** *arachno-Tetraboran(10)* *Farbl.* Gas; −120/18 °C +58 kJ/mol; instab. RT	–
5	**B_5H_9** *nido-Pentaboran(9)* *Farbl.* Fl.; −46.74/60.10 °C +54 kJ/mol; Zers. > 200 °C	**B_5H_{11}** *arachno-Pentaboran(11)* *Farbl.* Fl.; −122.0/≈ 63 °C +67 kJ/mol; instab. RT	–
6	**B_6H_{10}** *nido-Hexaboran(10)* *Farbl.* Fl.; −62.3/ca. 108 °C +71 kJ/mol; Zers. > 75 °C	**B_6H_{12}** *arachno-Hexaboran(12)* *Farbl.* Fl.; −82/ca. 85 °C +111 kJ/mol; stabil RT	**B_6H_{14}** *conjuncto-Hexaboran(14)* *Farblose* Kristalle
7	–	**B_7H_{13}** *conjuncto-Heptaboran(13)* *Farbl.* Fl., Smp. ca. −20 °C, Zers.	–
8	**B_8H_{12}** *nido-Octaboran(12)* *Farbl.* Fl.; Smp. −20 °C, Zers.	**B_8H_{14}** *arachno-Octaboran(14)* *Farbl.* Fl.; Zers. −30 °C	**B_8H_{16}** *hypho(?)-Octaboran(16)*[a] **B_8H_{18}** *conj.-Octaboran(18)*[b]
9	{**B_9H_{13}**} *nido-Nonaboran(13)* ZP B_9H_{15}/B_4H_{10}-Thermolyse	**B_9H_{15}** *arachno-Nonaboran(15)*[c] *Farbl.* Fl.; Smp. 2.7 °C; stabil RT	**B_9H_{17}** *conj.-Nonaboran(17)*[d] *Farbl.* Fl., Zers. > −20 °C
10	**$B_{10}H_{14}$** *nido-Decaboran(14)* *Farbl.* Krist.; 99.6/213 °C +32 kJ/mol; stabil > 150 °C	**$B_{10}H_{16}$** *conjuncto-Decaboran(16)*[e] *Farbl.* Krist.; Smp. ca. 81 °C +146 kJ/mol, Zers. > 170 °C	**$B_{10}H_{18}$** *conj.-Decaboran(18)* *Farbl.* Festkörper
11	**$B_{11}H_{15}$** *nido-Undecaboran(15)* *Farbl.* Krist.; Zers. 0 °C	–	–
12	**$B_{12}H_{16}$** *conj.-Dodecaboran(16)* *Farbl.* Krist.; Smp. 66 °C; stabil	–	–
13	–	**$B_{13}H_{19}$** *conjuncto-Tridecaboran(19)* *Gelbe* Krist.; Smp. 43.5 °C	–
14	**$B_{14}H_{18}$** *conj.-Tetradecaboran(18)* *Gelbe* Krist.; Zers. 100 °C	**$B_{14}H_{20}$** *conj.-Tetradecaboran(20)* *Gelbe* Krist.; stabil RT	**$B_{14}H_{22}$** *conj.-Tetradecaboran(22)* *Farbl.* Krist., Smp. 25 °C, Zers.
15	–	–	**$B_{15}H_{23}$** *conj.-Pentadecaboran(23)* *Farbl.* Krist.
16	**$B_{16}H_{20}$** *conj.-Hexadecaboran(20)* *Farbl.* Krist.; Smp. 108–112 °C	–	–
18	**$B_{18}H_{22}$** *conj.-Octadecaboran(22)*[f] *Gelbe* Krist.; Smp. 180 °C	–	–
20	–	**$B_{20}H_{26}$** *conjuncto-Icosaboran(26)*[g] *Farbl.* Krist.; Smp.[g]	**$B_{20}H_{16}$** *conj.-Icosaboran(16)* *Farbl.* Krist., Smp. 199 °C

a) Struktur unbekannt. – **b**) 1,1′-$(B_4H_8)_2$ (*farbl.* Fl., Zers. > −30 °C), **2,2′-$(B_4H_8)_2$** (*farblos*), 1,2′-$(B_4H_8)_2$ (bisher unbekannt). – **c)** *n*-B_9H_{15}; ***i*-B_9H_{15}** (Zers. −30 °C). – **d)** 1,2′-$(B_4H_9)(B_5H_8)$. – **e)** 1,1′-$(B_5H_8)_2$; **1,2′-$(B_5H_8)_2$** (Smp. 18.4 °C) und **2,2′-$(B_5H_8)_2$** (Smp. ca. −21 °C); es existiert auch *arachno*-**$B_{10}H_{16}$** als ZP. – **f)** *anti*-$B_{18}H_{22}$; ***syn*-$B_{18}H_{22}$** (*gelbe* Nadeln; es existieren 2 Enantiomere; Smp. 125–128 °C). – **g)** Es existieren 11 Konstitutionsisomere, wovon 4 Enantiomerenpaare bilden (insgesamt 15 Isomere); Smp. [°C] für *n,n*′-$(B_{10}H_{13})_2$: 139–142 (1,2′), 114–115 (1,5′), 178–179 (2,2′), 109–111 (2,5′), 154–155 (2,6′), 97–98 (5,5′), 198–199 (6,6′). Darüber hinaus existieren **$B_{30}H_{38}$** = $B_{10}H_{13}$—$B_{10}H_{12}$—$B_{10}H_{13}$ (*gelbe,* wachsartige Substanz ; insgesamt 546 Isomere denkbar) und **$B_{40}H_{50}$** = $B_{10}H_{13}$—$B_{10}H_{12}$—$B_{10}H_{12}$—$B_{10}H_{13}$.

mit der Boratomzahl der Borane, wobei die *arachno*-Borane acider sind als die *nido*-Borane: B_5H_9 (sehr schwache Säure) < B_6H_{10} < $B_{10}H_{14}$ < $B_{16}H_{20}$ < $B_{18}H_{22}$ (starke Säure); B_4H_{10} < B_5H_{11} < B_6H_{12}; B_6H_{10} < B_4H_{10}. Die schwache Säure B_6H_{10} wirkt umgekehrt als *Brönsted-Base* (Anlagerung eines Protons an die BB-Bindung unter Übergang in eine BHB-Bindung).

Unter den Borwasserstoffen zeichnen sich das *Pentaboran(9)* B_5H_9 und das *Decaboran(14)* $B_{10}H_{14}$ durch besondere Stabilität aus. Sie wurden aus diesem Grund eingehend untersucht

und sollen nachfolgend – zusammen mit *Tetraboran(10)* B_4H_{10}, dem zweiteinfachsten Boran, sowie anderen Polyboranen, Hydridopolyboraten und Polyborankationen – besprochen werden. Bezüglich organischer Derivate der Polyborane vgl. auch S. 1132.

Tri- und Tetraborane

Unter den nachfolgend formulierten *Tri-* und *Tetraboranen*:

hypercloso-**B_3H_3**, *closo*-**B_3H_5**, *nido*-**B_3H_7**, *arachno*-**B_3H_9**,
hypercloso-**B_4H_4**, *closo*-**B_4H_6**, *nido*-**B_4H_8**, *arachno*-**B_4H_{10}**, *hypho*-**B_4H_{12}**,

ist B_4H_{10} *in Substanz isolierbar*, während die verbleibenden Borane nur als instabile *Reaktionszwischenprodukte* – z. B. im Zuge der B_2H_6- bzw B_4H_{10}-Thermolyse (vgl. S. 1064) – gebildet werden oder in Form von *Derivaten* (z. B. B_4tBu_4, $B_4H_2tBu_4$, $B_4H_4tBu_4$) bzw. *Donoraddukten* isolierbar sind (z. B. $B_3H_9 \rightarrow B_3H_7 \cdot D$, $B_3H_6 \cdot 2D^+$, $B_3H_4 \cdot 3D^+$; $B_4H_8 \rightarrow B_4H_8 \cdot D$, $B_4H_7 \cdot 2D^+$; $B_4H_{12} \rightarrow B_4H_8 \cdot 2D$; $D = H^-$, OR_2, NR_3, PR_3 usw.). Nachfolgend wird ***arachno*-Tetraboran(10) B_4H_{10}** eingehender diskutiert. Im Zusammenhang hiermit kommen die *Hydridoborate* $B_3H_8^-$, $B_4H_7^-$ und $B_4H_9^-$ sowie einige *Donoraddukte* der Tri- und Tetraborane zur Sprache. Bezüglich der Strukturen und Valenzstrichformeln der nicht isolierbaren neutralen und geladenen Tri- und Tetraborane sowie ihrer Organylderivate vgl. S. 1132.

Darstellung. ***Arachno*-B_4H_{10}** entsteht aus B_2H_6 beim mehrtägigen Lagern unter Druck bei Raumtemperatur in 30%iger Ausbeute

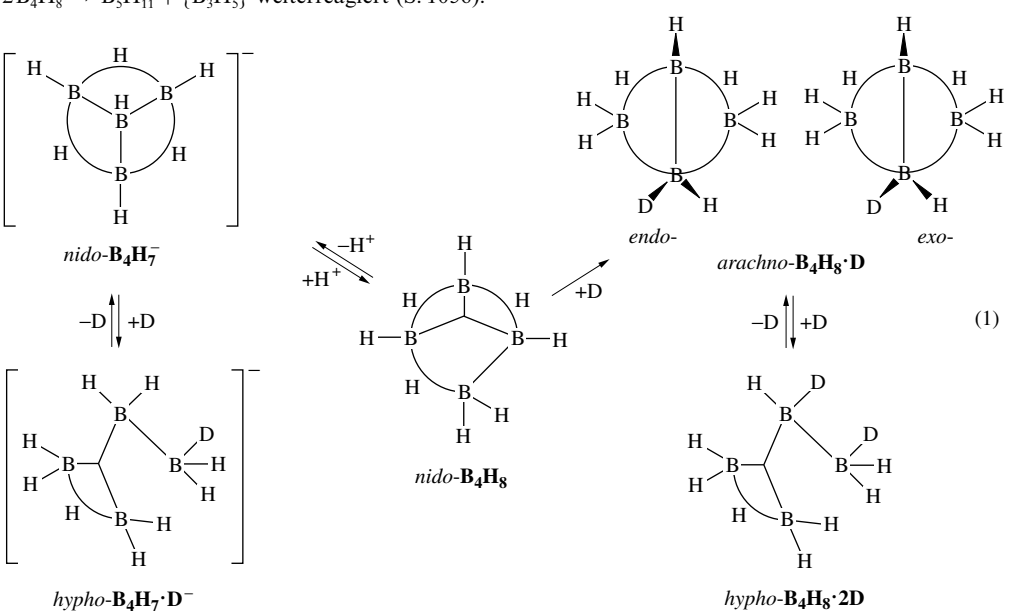
$$2B_2H_6 \leftrightarrows B_4H_{10} + H_2 + 14\,kJ.$$

Vorteilhafter wird B_4H_{10} durch *Thermolyse* von Diboran im „*Heiß-Kalt-Reaktor*“ (+120 °C/−78 °C; S. 1073) in 95%iger Ausbeute gewonnen. Eine weitere günstige Synthese von B_4H_{10} besteht in der Umsetzung von $NaBH_4$ (S. 1073) und NaB_3H_8 (s. unten) mit CH_3I in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur (100%ige Ausbeute):

$$NaBH_4 + NaB_3H_8 + 2CH_3I \rightarrow B_4H_{10} + 2CH_4 + 2NaI.$$

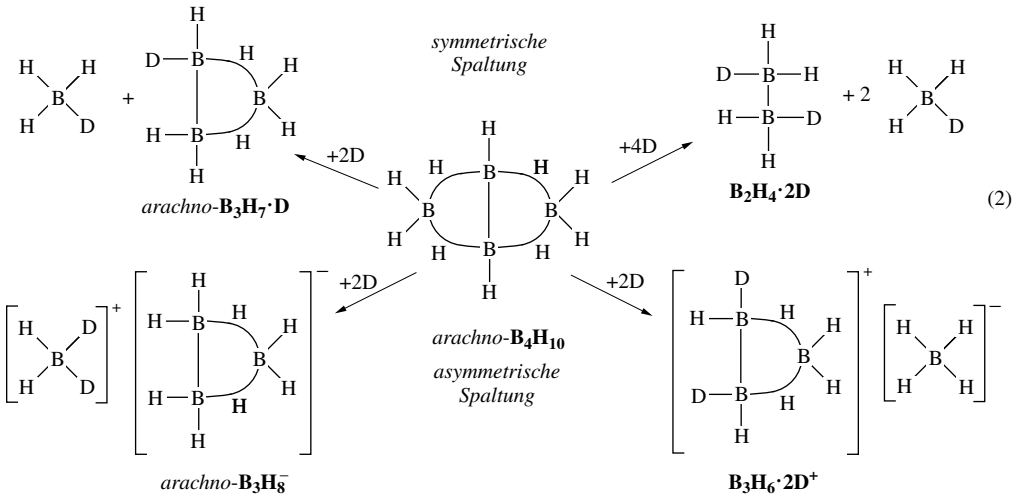
Auch die Reaktion von NaB_3H_8 mit wasserfreiem HCl oder von $Et_4N^+B_3H_8^-$ mit BCl_3 bzw. $AlCl_3$ führt zu hohen B_4H_{10}-Ausbeuten.

Eigenschaften. *Luftstabiles* und *hydrolyseempfindliches* **arachno-B_4H_{10}** (Charakterisierung: Tab. 101; Formel: Gl. (2); Struktur: Fig. 227, S. 1056) ist bei Raumtemperatur thermisch zersetzlich und zerfällt hauptsächlich in H_2, B_5H_{11} sowie polymere Borane, untergeordnet zudem in B_2H_6, B_6H_{12} sowie $B_{10}H_{14}$. Der *einleitende Thermolyseschritt* besteht in einer H_2-Eliminierung unter Bildung von in Substanz nicht isolierbarem ***nido*-Tetraboran(8) B_4H_8** ($B_4H_{10} \rightarrow B_4H_8 + H_2$: Formel: vgl. Gl. (1)), das hauptsächlich gemäß $2B_4H_8 \rightarrow B_5H_{11} + \{B_3H_5\}$ weiterreagiert (S. 1056).



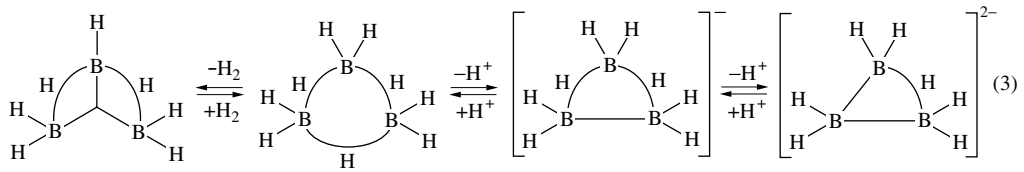
Von B_4H_8 sind Donoraddukte **$B_4H_8 \cdot D$** (*endo*-und *exo*-Form) zugänglich (Gl. 1). So reagiert D = CO mit B_4H_{10} bei 80–110 °C nach $B_4H_{10} + CO \rightarrow B_4H_8 \cdot CO + H_2$ in der Gasphase zu einem Gleichgewichtsgemisch der Addukte *endo*- und *exo*-$B_4H_8 \cdot CO$ (Molverhältnis ca. 2 : 1), welches zur Synthese anderer, auch aus B_5H_{11} und D zugänglicher Addukte $B_4H_8 \cdot D$ (D z. B. NH_3, PH_3, SMe_2, PF_2X mit X = H, F, Cl, NMe_2, *t*Bu) genutzt werden kann (die PF_2X-Addukte liegen bevorzugt *endo*-konformiert vor). Auch das Deprotonierungsprodukt von B_4H_8, das **Heptahydrido-*nido*-tetraborat $B_4H_7^-$** (Formel: Gl. (1); Struktur: S. 1079) ist zugänglich und liegt dem durch Reaktion von B_5H_9 mit NH_3 gewinnbaren *farblosen*, unterhalb 0 °C haltbaren Salz $BH_2(NH_3)_2^+B_4H_7^-$ zugrunde. Die Addition eines Donors an $B_4H_8 \cdot D$ bzw. $B_4H_7^-$ führt zu den *hypho*-Spezies $B_4H_8 \cdot 2D$ bzw. $B_4H_7 \cdot D^-$ (D z. B. PMe_3; Formeln: Gl. (1)), wobei sich $B_4H_8 \cdot 2D$ durch Hydridakzeptoren wie B_4H_{10} ($\rightarrow BH_4^- + B_3H_8^-$) in das Kation $B_4H_7 \cdot 2D^+$ verwandeln lässt.

Ähnlich wie das aus den Grundboranen $BH_3 + BH_3$ hervorgehende Diboran B_2H_6 lässt sich auch B_4H_{10}, welches sich aus den Grundboranen $BH_3 + B_2H_4 + BH_3$ aufbaut (S. 1055), durch Einwirkung von Donoren D im Zuge einer symmetrischen oder asymmetrischen Spaltung unter *Verkleinerung des Boratomgerüsts* in seine Boranbestandteile auftrennen. In der Regel werden in ersterem Falle *zwei* donorstabilisierte Borwasserstoffkomponenten ($BH_3 + B_3H_7$), seltener *drei* ($BH_3 + B_2H_4 + BH_3$) freigesetzt, während in letzterem Falle donorstabilisierte Kationen BH_2^+ bzw. $B_3H_6^+$ neben Anionen $B_3H_8^-$ bzw. BH_4^- entstehen können (vgl. Gl. (2)):.



(2)

Durch *symmetrische Spaltung* (2) sind somit außer den auf S. 1066 bereits erwähnten Addukten $BH_3 \cdot D$ und $B_2H_4 \cdot 2D$ (z. B. $B_4H_{10} + 3PF_3 \rightarrow 2BH_3(PF_3) + B_2H_4(PF_3)_2$) auch Addukte **$B_3H_7 \cdot D$** des nur in dimerer Form B_6H_{14} (S. 1057) existierenden ***nido*-Transborans(7) B_3H_7** erhältlich (z. B. Reaktion von B_4H_{10} mit NR_3, PR_3, R_2O, R_2S, H^-, Hal^-, NCS^-). Letzteres Boran (vgl. hierzu S. 1133) entsteht gemäß Gl. (3) als Zwischenprodukt der über ***arachno*-Triboran(9) B_3H_9** = $(BH_3)_3$ (vgl. hierzu S. 1133) führenden Thermolyse von Diboran $(BH_3)_2$ (S. 1064):

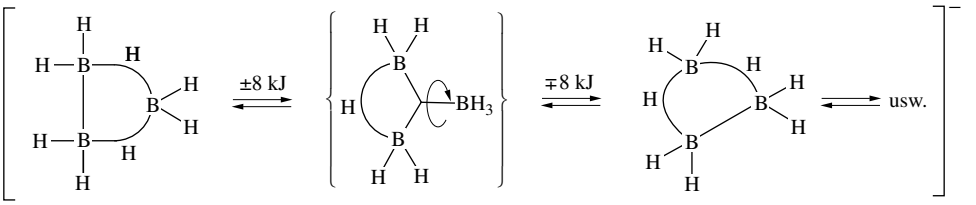


(3)

Die *asymmetrische Spaltung* (2) von B_4H_{10} führt zu den auf S. 1067 erwähnten Kationen $BH_2 \cdot 2D^+$ (z. B. Reaktion von B_4H_{10} mit NH_3). Die Kationen **$B_3H_6 \cdot 2D^+$** werden andererseits durch Übertragung von BH_2^+ ($B_2H_6 \rightarrow BH_2^+BH_4^-$; $B_4H_{10} \rightarrow BH_2^+B_3H_8^-$) auf $B_2H_4 \cdot 2D$ gewonnen, z. B.: $B_2H_4(PMe_3)_2 + B_4H_{10} \rightarrow B_3H_6(PMe_3)_2^+B_3H_8^-$. In diesem Zusammenhang sei auch das Kation **$B_3H_4 \cdot 3D^+$** erwähnt, das gemäß $2B_2H_4(PMe_3)_2 + Ph_3C^+ \rightarrow B_3H_4(PMe_3)_3^+ + BH_3(PMe_3) + Ph_3CH$ auf mehrstufigem Wege entsteht und ein

dreifaches Donorsubstitutionsprodukt des durch zweifache Deprotonierung aus B_3H_9 gemäß Gl. (3) formal gebildeten Anions $B_3H_7^{2-}$ darstellt (Ersatz je eines H^- an jedem B-Atom gegen PMe_3).

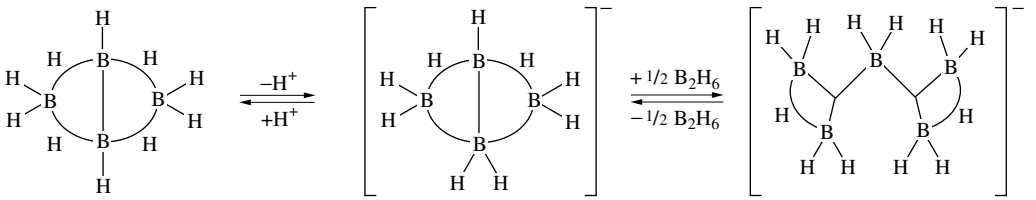
Die Einwirkung von H^- auf B_4H_{10} führt auf dem Wege sowohl einer *symmetrischen* als auch *asymmetrischen Spaltung* neben BH_4^- zu **Octahydrido-*arachno*-triborat $B_3H_8^-$** (früher: „*Triboranat*"; Formel: Gl. (3)), das formal durch einfache Deprotonierung aus B_3H_9 hervorgeht. $B_3H_8^-$, welches zum Unterschied von BH_4^- ein etherlösliches Salz bildet, ist auch durch Einwirkung von Natriumamalgan auf B_2H_6 (S. 1070) sowie – besser – durch Reaktion von BH_4^- mit B_2H_6 bei höheren Drücken ($NaBH_4 + B_2H_6 \rightarrow NaB_3H_8 + H_2$; ca. 90%ige Ausbeute) sowie aus BH_4^- und I_2 in Diglyme gewinnbar ($3\,NaBH_4 + I_2 \rightarrow NaB_3H_8 + 2\,NaI + 2\,H_2$). Es stellt ein *nichtstarres* (*fluktuierendes*) Teilchen dar (S. 383): brücken- und endständige Wasserstoffatome vertauschen gemäß Gl. (4) rasch ihre Rolle:



(4)

Die Alkalimetallsalze $M^IB_3H_8$ sind *thermostabiler* als B_4H_{10}. NaB_3H_8 zerfällt in Lösung bei 80–100 °C in $NaBH_4$ und B_5H_9 ($5\,B_3H_8^- \rightarrow 2\,B_5H_9 + 5\,BH_4^- + H_2$) und bei 160 °C weiter in $Na_2B_{12}H_{12}$ ($2\,BH_4^- + 2\,B_5H_9 \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + 7H_2$). Die *Protolyse* von $B_3H_8^-$ mit HHal führt auf dem Wege über instabiles B_3H_9 und dessen Dehydrierungsprodukt B_3H_7 (vgl. Gl. (3)), zu Substitutionsprodukten $B_3H_7Hal^-$ des Triborats: $B_3H_8^- + HHal \rightarrow B_3H_7Hal^- + H_2$. Letztere lassen sich auch durch *Hydridabstraktion* aus $B_3H_8^-$ mit Halogenen wie Br_2, I_2 erzeugen: $B_3H_8^- + Hal_2 \rightarrow \{B_3H_7 + HHal + Hal^-\} \rightarrow B_3H_7Hal^- + HHal$. Setzt man $B_3H_8^-$ mit Iod in inerten Medien bei −40 °C um, so lässt sich das Dimere B_6H_{14} (S. 1057) von intermediär gebildetem B_3H_7 gewinnen. Aus $M^+B_3H_8^-$ ($M^+ = Na^+$, Tl^+, NMe_4^+) und geeigneten Komplexpartnern L_nMHal_m lassen sich durch Metathese **Hydridotriborat-Komplexe** wie $Be(B_3H_8)_2$, $(CO)_4MnB_3H_8$, $(CO)_4CrB_3H_8$, $Cr(B_3H_8)_2$, $Cp(CO)FeB_3H_8$, $(Ph_3P)_2CuB_3H_8$, $ClCuB_3H_8$ gewinnen, in welchen $B_3H_8^-$ im Sinne von $L_nM(\mu\text{—}H)_2B_3H_6$ über zwei seiner H-Atome an das M-Atom gebunden vorliegt (vgl. hierzu Hydridomono- und -diboratkomplexe S. 1084; in dem aus $(CO)_4MnB_3H_8$ bei 180 °C oder Bestrahlung unter CO-Eliminierung erhältlichen Komplex $(CO)_3MnB_3H_8$ sind 3H-Atome brückenständig an Mn gebunden).

Zum Unterschied von B_2H_6 vermag B_4H_{10} als Säure zu wirken (Gl. (5)):



arachno-**B_4H_{10}** *arachno*-**$B_4H_9^-$** *hypho*-**$B_5H_{12}^-$** (5)

Allerdings ist der saure Charakter nur *außerordentlich schwach*, sodass man zur Verschiebung des Säuregleichgewichts nach rechts *sehr starke Basen* wie NaH, KH, $LiCH_3$ benötigt. Es bildet sich hierbei unter *Erhalt des Boratomgerüsts* das bei Raumtemperatur instabile **Nonahydrido-*arachno*-tetraborat $B_4H_9^-$**, welches sich als *starke Base* durch flüssiges HCl reprotonieren lässt und mit B_2H_6 in Ether bei −35 °C unter *Erweiterung des Boratomgerüsts* gemäß Gl. (5) zum *hypho*-*Pentaborat* $B_5H_{12}^-$ (S. 1079) abreagiert, dessen NBu_4^+- bzw. $PMePh_3^+$-Salze bei Raumtemperatur einigermaßen beständig sind, während das K^+-Salz im Vakuum wieder langsam B_2H_6 unter Rückbildung von $B_4H_9^-$ abgibt. Die Einwirkung der *schwächeren Base* NH_3 auf B_4H_{10} führt nur zu einem Gleichgewicht $B_4H_{10} + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+B_4H_9^-$, wobei nicht umgesetztes NH_3 und B_4H_{10} langsam, aber irreversibel zu $BH_2(NH_3)_2^+B_3H_8^-$ (vgl. Gl. (2)) abreagieren.

Penta- und Hexaborane

Unter den nachfolgend formulierten Penta- und Hexaboranen

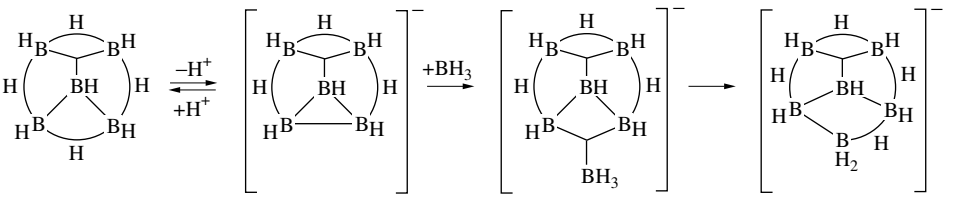
closo-**B_5H_7**, *nido*-**B_5H_9**, *arachno*-**B_5H_{11}**, *hypho*-**B_5H_{13}**,
nido-**B_6H_{10}**, *arachno*-**B_6H_{12}**, *conjuncto*-**B_6H_{14}**

sind B_5H_7 und B_5H_{13} nur in Form von Derivaten ($B_5H_3R_4$, $B_5H_{12}^-$) isolierbar, die übrigen Borane jedoch in Substanz. Sie werden nachfolgend, zusammen mit einigen von den betreffenden Boranen abgeleiteten Penta- und Hexaboran-Ionen ($B_5H_8^-$, $B_5H_{10}^-$, $B_5H_9^{2-}$, $B_5H_{12}^-$; $B_6H_9^-$, $B_6H_{11}^-$, $B_6H_{11}^+$) sowie -Donoraddukten ($B_5H_9 \cdot 2D$) besprochen (bzgl. B_5H_7, $B_5H_5^{2-}$, $B_6H_6^{2-}$ sowie ihren Organylderivaten vgl. S. 1084, 1136).

***Nido*-Pentaboran(9) B_5H_9.** Darstellung. *Nido*-B_5H_9 entsteht beim Durchleiten von gasförmigem, mit Wasserstoff verdünntem *Diboran* B_2H_6 (Molverhältnis $H_2 : B_2H_6 = 5 : 1$) durch ein auf 250 °C erwärmtes Rohr (Verweildauer im Rohr ca. 3 s; der zugesetzte Wasserstoff unterdrückt die Bildung höherer Polyborane insbesondere die von $B_{10}H_{14}$), darüber hinaus im *Heiß-Kalt-Reaktor* (+180 °C/−80 °C; S. 1073) sowie aus *Hydridotriborat* $B_3H_8^-$ und Hal_2 bzw. HHal bei 100 °C (in letzterem Falle erfolgt die Bildung über $B_3H_7Hal^-$, vgl. S. 1077):

$$5B_2H_6 \rightarrow 2B_5H_9 + 6H_2; \qquad 5Bu_4N^+B_3H_8^- + 5HHal \rightarrow 3B_5H_9 + 9H_2 + 5Bu_4N^+Hal^-.$$

Eigenschaften. Das bis 200 °C *stabile*, an Luft *entzündliche* und in heißem Wasser *hydrolysierende nido*-B_5H_9 (Charakterisierung: Tab. 101; Formel: Gl. (6); Struktur: Fig. 227, S. 1056) wirkt wie B_4H_{10} als *schwache Säure* und lässt sich in etherischer Lösung bei −78 °C gemäß Gl. (6) mit *sehr starken Basen* wie LiH, NaH, KH, $LiCH_3$ unter *Erhalt des Boratomgerüsts* zum **Octahydrido-*nido*-pentaborat $B_5H_8^-$** *deprotonieren* (Abspaltung eines Brückenwasserstoffs; die verbleibenden Brückenwasserstoffe wechseln rasch ihre Stellung). Das bei Raumtemperatur mit großen Gegenkationen wie PPh_4^+, $AsPh_4^+$ monatelang haltbare Anion ist in Lösung *instabil* (Zerfall in BH_4^-, B_3H_8 und $B_9H_{14}^-$ sowie $B_{11}H_{14}^-$). Es lässt sich als *starke Base* durch flüssiges HCl reprotonieren und mit B_2H_6 in Ether bei −78 °C unter *Erweiterung des Boratomgerüsts* gemäß Gl. (6) zum *arachno-Hexaborat* $B_6H_{11}^-$ und darüber hinaus langsam zum *hypho-Heptaborat* $B_7H_{14}^-$ (s. unten) umsetzen. Letzteres Hydridoborat zerfällt rasch unter BH_4^--Eliminierung in B_6H_{10} ($B_5H_8^- + B_2H_6 \rightarrow B_7H_{14}^- \rightarrow BH_4^- + B_6H_{10}$). In entsprechender Weise vermögen sich offenbar auch andere Borane mit $B_5H_8^-$ zu vereinigen (z. B. $B_5H_8^- + B_5H_9 \rightarrow \{B_{10}H_{17}^-\} \rightarrow B_9H_{14}^- + BH_3$).



(6)

nido-B_5H_9 *nido*-$B_5H_8^-$ ($B_5H_8^- \cdot BH_3$) *arachno*-$B_6H_{11}^-$

Nido-$B_5H_8^-$ setzt sich mit *Trimethylchlorsilan* Me_3SiCl (Analoges gilt für R_3GeCl, R_3SnCl, R_3PbCl, BCl_3, R_2BCl, R_2PCl) zu einem Silylderivat des Pentaborans(9) um, in welchem die Me_3Si^+-Gruppe die Stellung eines Brückenwasserstoffs H^+ eingenommen hat (vgl. $B_5H_8^- \cdot BH_3$ in Gl. (6)); hieraus bildet sich dann in der Wärme oder basenkatalysiert ein 4: 1 Gleichgewichtsgemisch von $Me_3SiB_5H_8$-Isomeren mit apical und basal gebundener Me_3Si-Gruppe (zur Numerierung vgl. Fig. 230, S. 1059).

$$B_5H_8^- + Me_3SiCl \rightarrow \mu\text{-}Me_3SiB_5H_8 \rightarrow [1\text{-}Me_3SiB_5H_8 \leftrightarrows 2\text{-}Me_3SiB_5H_8].$$

In entsprechender Weise reagieren $(Ph_3P)_2CuCl$, $(Ph_3P)_2AgCl$, $(Ph_3P)_2CdCl_2$, (diphos)$MHal_2$ usw. mit $B_5H_8^-$ unter Bildung von **Hydridopentaborat-Komplexen** $L_nMB_5H_8$, in welchen das Metall des Komplexfragments L_nM in der μ-Position verbleibt.

Ähnlich wie B_2H_6 und B_4H_{10} vermag auch B_5H_9 unter asymmetrischer und symmetrischer Spaltung Donoren zu addieren. So reagiert *Ammoniak* NH_3 mit B_5H_9 langsam (in Wochen) in Ether bei −80 °C unter *Verkleinerung des Boratomgerüsts* (*asymmetrische Abspaltung* von BH_2^+) zum *nido*-Tetraborat $B_4H_7^-$ (S. 1075): $B_5H_9 + 2NH_3 \rightarrow BH_2(NH_3)_2^+B_4H_7^-$. In diesem Zusammenhang sei auf den verwandten Bau der geladenen und neutralen Borane $B_4H_7^-$, B_5H_9 sowie $B_6H_{10}^+$ hingewiesen, deren 4, 5 bzw. 6 BH-Gruppen gemäß Fig. 231 die Ecken einer *trigonalen*, *quadratischen* und *pentagonalen Pyramide* einnehmen, wobei die 3, 4 bzw. 5 B-Atome der Pyramidenbasis durch Wasserstoff verbrückt sind.

Viele Möglichkeiten einer Produktbildung durch *symmetrische Spaltung* von B_5H_9 unter *Erhalt des Atomgerüstes* sind denkbar: so könnte gemäß Fig. 231 die Einwirkung *eines Donors* zu 2-$B_5H_9 \cdot D$ bzw. dessen Umlagerungsprodukt 1-$B_5H_9 \cdot D$, die Einwirkung von *zwei Donoren* zu Folgeprodukten dieser beiden Addukte, nämlich zu 2,4-$B_5H_9 \cdot 2D$, 2,2-$B_5H_9 \cdot 2D$ bzw. 1,2-$B_5H_9 \cdot 2D$ führen. Isoliert wurden bisher nur *Donoraddukte* **$B_5H_9 \cdot 2D$** und zwar des Typus 2,2-$B_5H_9 \cdot 2D$ ($2D = Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) und 1,2-$B_5H_9 \cdot 2D$ ($D = PMe_3$ sowie andere Phosphane). Letztere Verbindung stellt hierbei ein Derivat des noch unbekannten *hypho-Pentaborats* $B_5H_{11}^{2-}$ dar (Ersatz von PMe_3 durch H^-), dessen Protonierungsprodukt, **Dodecahydrido-*hypho*-pentaborat $B_5H_{12}^-$** (Fig. 231) durch Reaktion von $B_4H_9^-$ mit BH_3 (S. 1077) bzw. von B_5H_{11} mit H^- (S. 1079) gewinnbar ist.

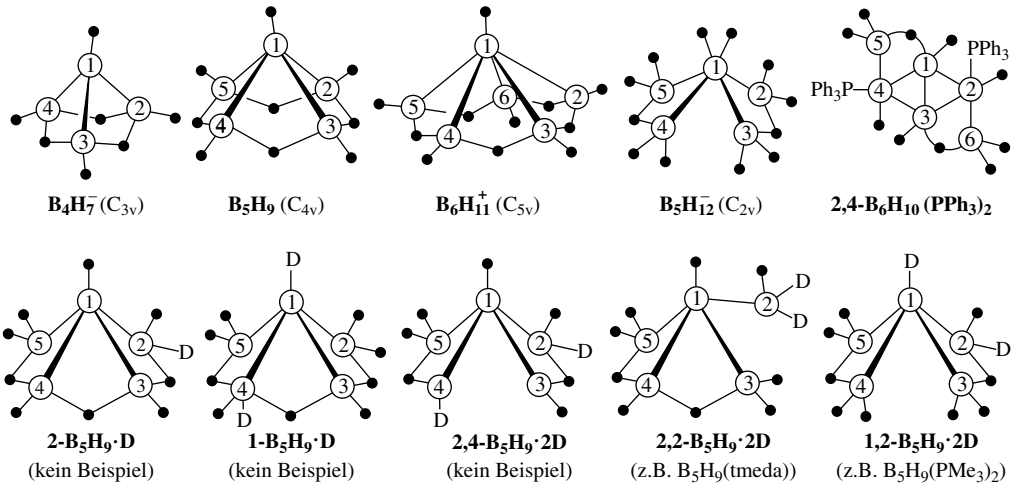
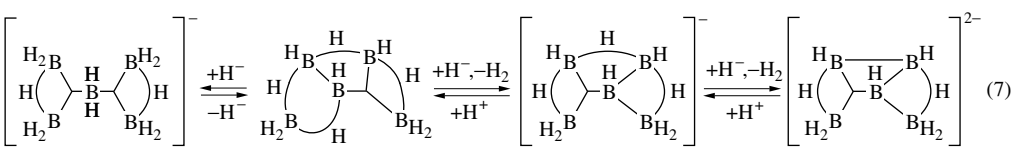


Fig. 231 Strukturen von *nido*-$B_4H_7^-$, -B_5H_9 und -$B_6H_{11}^+$ sowie von *hypho*-$B_5H_{12}^-$ und einigen denkbaren B_5H_9-Donoraddukten (● = H; —●— = H-Brücke).

Während B_5H_9 von *Nucleophilen* (*Basen*) bevorzugt an den *positivierten* Brückenwasserstoffen bzw. den B-Atomen der Pyramidenbasis unter Substitution von Wasserstoff angegriffen wird, reagieren *Elektrophile* mit dem *negativierten* B-Atom der Pyramidenspitze. So führt die *elektrophile Halogenierung* von B_5H_9 mit $Cl_2/AlCl_3$ bzw. Br_2 oder I_2 zu „*1-Halogen-pentaboranen(9)*", welche sich thermisch – oder besser basenkatalysiert – in *2-Halogen-pentaborane(9)* umwandeln lassen, die ihrerseits wieder in 1-Stellung halogeniert werden können usw. Entsprechendes gilt für die *elektrophile Alkylierung* von B_5H_9 mit $RCl/AlCl_3$.

Die Reduktion von B_5H_9 mit Alkalimetallen (eingesetzt als $MC_{10}H_8$) führt in Ether glatt zum *arachno*-Borat $B_5H_9^{2-}$ (s. unten). In Anwesenheit von $PtBr_2$ geht B_5H_9 unter katalytischer Oxidation (*Dehydrierung*) in $B_{10}H_{16}$ über: $2\,B_5H_9 \rightarrow B_5H_8—B_5H_8 + H_2$ (S. 1083). In entsprechender Weise lassen sich B_5H_9/B_2H_6 bzw. B_5H_9/B_4H_{10}-Gemische zu $B_7H_{13} = B_5H_8—B_2H_5$ bzw. $B_9H_{17} = B_5H_8—B_4H_9$ kuppeln (Anm.[17], S. 1080).

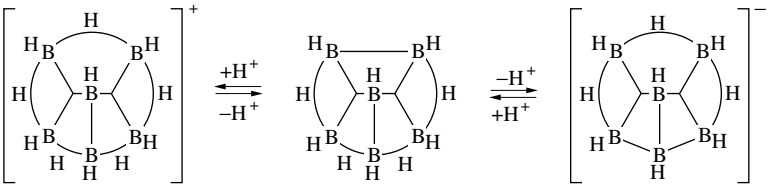
***Arachno*-Pentaboran(11) B_5H_{11}.** Darstellung. B_5H_{11} entsteht durch Thermolyse von B_2H_6 im „*Heiß-Kalt-Reaktor*" (+ 120 °C/− 30 °C; S. 1073) in 70%iger Ausbeute: $2\,B_2H_6 \leftrightarrows B_4H_{10} + H_2$; $2\,B_4H_{10} + B_2H_6 \leftrightarrows 2\,B_5H_{11} + 2\,H_2$. Auch gemäß $B_4H_{10} + KH$ (in Et_2O, − 78 °C) → $KB_4H_9 + H_2$; $KB_4H_9 + \frac{1}{2}B_2H_6$ (in Et_2O, − 35 °C) → KB_5H_{12}; $KB_5H_{12} + HCl$ (in fl. HCl, − 110 °C) → $B_5H_{11} + H_2 + KCl$ wird Pentaboran(11) in bis zu 70%iger Ausbeute, des weiteren gemäß $B_5H_9 + 2Na$ (als $NaC_{10}H_8$) → $Na_2B_5H_9$; $Na_2B_5H_9 + 2HCl$ (in Butan, − 78 °C) → $B_5H_{11} + 2\,NaCl$ in ca. 40%iger Ausbeute gewonnen. Da B_5H_9 ein Handelsprodukt darstellt, stellt letztere Methode den einfachsten und sichersten Weg zu B_5H_{11} dar. – Eigenschaften. *Arachno*-B_5H_{11} (Charakterisierung: Tab. 101; Formel: Gl. (7); Struktur: Fig. 227 auf S. 1056) ist bei Raumtemperatur *thermolabil* und zersetzt sich hauptsächlich in H_2, B_2H_6 (Molverhältnis 2 : 1) und polymere Borane (ca. 50%; bezüglich des einleitenden Thermolyseschritts $B_5H_{11} \leftrightarrows B_4H_8 + BH_3$ vgl. S. 1065). Hinsichtlich der starken Base KH wirkt B_5H_{11} gemäß Gl. (7) sowohl als *Brönsted*- als auch *Lewis-Säure* und geht durch H^+-Abspaltung bzw. H^--Anlagerung unter *Erhalt des Boratomgerüsts* in Borwasserstoff-Anionen über.



Das Anion **Decahydrido-*arachno*-pentaborat $B_5H_{10}^-$** (Formel: Gl. (7)) entsteht auch durch unsymmetrische Spaltung von B_6H_{12} mit NH_3 (→ $BH_2(NH_3)_2^+B_5H_{10}^-$), das Dianion **Nonahydrido-*arachno*-pentaborat $B_5H_9^{2-}$** (Formel: Gl. (7)) zudem durch Reduktion von B_5H_9 mit Alkalimetallnaphthaleniden $M^+C_{10}H_8^-$ in Ethern. Das Salz $K_2B_5H_9$ ist in THF oder Monoglyme mäßig löslich und bei Raumtemperatur thermostabil. Es lässt sich mit HCl oder HBr in Kohlenwasserstoffen auf dem Wege über KB_5H_{10} wieder in B_5H_{11} zu-

rückverwandeln. Salze des auch aus $B_4H_9^-$ und B_2H_6 zugänglichen (s. oben) **Dodecahydrido-*hypho*-pentaborats $B_5H_{12}^-$** (Struktur: Fig. 231; Formel: Gl. (7)) sind in Anwesenheit großer Gegenkationen wie NBu_4^+ oder $PMePh_3^+$ hinsichtlich eines Zerfalls $B_5H_{12}^- \leftrightarrows B_4H_9^- + \frac{1}{2}B_2H_6$ einigermaßen stabil. Das Protonierungsprodukt von $B_5H_{12}^-$, das *hypho*-Boran B_5H_{13} ist unbekannt ($B_5H_{12}^- + H^+ \rightarrow B_5H_{11} + H_2$).

***Nido*-Hexaboran(10) B_6H_{10}** (Charakterisierung: Tab. 101; Formel: Gl. (8); Struktur: Fig. 227 auf S. 1056) lässt sich auf folgendem Wege *gewinnen*: 1-BrB_5H_8 (s. o.) + H^- (in Et_2O, $-78\,^\circ C$) → 1-$BrB_5H_7^-$ + H_2; 1-$BrB_5H_7^-$ + $\frac{1}{2}B_2H_6$ (in Et_2O, $-78\,^\circ C$) → 1-$BrB_6H_{10}^-$ ($> -35\,^\circ C$) → $B_6H_{10} + Br^-$ (75%ige Ausbeute). Reines B_6H_{10} ist bis 75 °C *thermostabil* und zersetzt sich oberhalb 75 °C auf radikalischem Wege (Bildung von $B_5H_9^{\cdot}$). Die Verbindung lässt sich gemäß Gl. (8) unter *Erhalt des Boratomgerüsts* zu **Nonahydrido-*nido*-hexaborat $B_6H_9^-$** *deprotonieren* (Formel: Gl. (8); wachsende Stabilität der Salze mit wachsender Raumerfüllung der Kationen: $Li^+ < Na^+ < K^+ < NBu_4^+ < PPh_4^+$) und zum ***Nido*-hexaboran(11)-Kation $B_6H_{11}^+$** (Formel: Gl. (8); Struktur: Fig. 231) *protonieren*. Die *Basizität* des Borans B_6H_{10} dokumentiert sich auch in seiner Fähigkeit, andere Borane unter Bildung höherer Polyborane zu addieren, z. B.: $B_6H_{10} + \frac{1}{2}B_2H_6 \rightarrow \{B_7H_{11}\} + H_2$; $\{B_7H_{11}\} + B_6H_{10} \rightarrow B_{13}H_{19} + H_2$; $B_6H_{10} + B_8H_{12} \rightarrow B_{14}H_{22}$; $B_6H_{10} + i\text{-}B_9H_{15} \rightarrow B_{15}H_{23} + H_2$.



(8)

nido-$\mathbf{B_6H_{11}^+}$ *nido*-$\mathbf{B_6H_{10}}$ *nido*-$\mathbf{B_6H_9^-}$

***Arachno*-Hexaboran(12) B_6H_{12}** (Charakterisierung: Tab. 101; Formel S. 1062; Struktur Fig. 228 auf S. 1057) *entsteht* analog B_6H_{10} auf dem Wege: $B_5H_9 + H^-$ (in Et_2O; $-78\,^\circ C$) → $B_5H_8 + H_2$; $B_5H_8^- + \frac{1}{2}B_2H_6$ (in Me_2O, $-78\,^\circ C$) → $B_6H_{11}^-$; $B_6H_{11}^- + HCl$ (fl. HCl; $-110\,^\circ C$) → $B_6H_{12} + Cl^-$ (70%ige Ausbeute). B_6H_{12} ist bei Raumtemperatur *thermostabil* und zersetzt sich bei leicht erhöhter Temperatur unter H_2-Entwicklung in B_2H_6 und B_5H_9 (Molverhältnis 1 : 2): $B_6H_{12} \leftrightarrows B_5H_9 + BH_3$ (→ $\frac{1}{2}B_2H_6$). Die Stabilität des durch *Deprotonierung* aus B_6H_{12} bzw. durch BH_3-Addition an $B_5H_8^-$ erhältliche **Undecahydrido-*arachno*-hexaboranats $B_6H_{11}^-$** (Formel: Gl. (6)) erhöht sich mit wachsender Raumerfüllung der Gegenkationen. Die zu B_6H_{12} führende Protonierung von $B_6H_{11}^-$ ist offensichtlich mit einer *Umorganisation des Boratomgerüsts* verbunden.

***Conjuncto*-Hexaboran(14) B_6H_{14}** (Charakterisierung: Tab. 101; Struktur: Fig. 228 auf S. 1057) bildet sich, wie erwähnt (S. 1077), im Zuge der Reaktion von $B_3H_8^-$ mit I_2 oder HI in Kohlenwasserstoffen bei $-40\,^\circ C$, z. B.: $2B_3H_8^- + 2I_2 \rightarrow 2\{B_3H_7\} + 2I^- + 2HI \rightarrow B_6H_{14} + 2I^- + 2HI$.

Hepta-, Octa- und Nonaborane

Aus der Gruppe bisher isolierter Borane **B_7H_{13}, $B_8H_{12/14/16/18}$, $B_9H_{13/15/17}$** (abgeleitete *Hydridoborate:* $B_7H_{12}^-$, $B_8H_{13}^-$, $B_9H_{12}^-$, $B_9H_{14}^-$, $B_9H_{13}^-$; *Boran-Addukte*: $B_8H_{12} \cdot D$, $B_9H_{13} \cdot D$) werden nachfolgend B_7H_{13}, B_8H_{12} und B_9H_{15} besprochen. Bezüglich der verbleibende Borane vgl. Anm.[17] (bezüglich $B_7H_7^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$ und $B_9H_9^{2-}$ vgl. S. 1084).

***Conjuncto*-Heptaboran(13) B_7H_{13}** (Charakterisierung: Tab. 101; Struktur: Tab. 228 auf S. 1057) entsteht im Zuge der $PtBr_2$-katalysierten dehydrierenden Kupplung von Pentaboran(9) und Diboran(6) in Decan

[17] Bezüglich der Charakterisierung nachfolgend aufgeführter Borane vgl. Tab. 101 auf S. 1074, bzgl. der Strukturen Fig. 227/228 auf S. 1056/1057. Das ***hypho(?)*-Octaboran(16) B_8H_{16}** (Struktur unbekannt) entsteht im „*Heiß-Kalt-Reaktor*“ (+ 140 °C/− 20 °C; vgl. S. 1073) aus B_5H_9 und B_2H_6, das ***conjuncto*-Octaboran(18) B_8H_{18}** durch Reaktion von B_3H_7(THF) mit BF_3 bei $-45\,^\circ C$ (→ 2,2′-B_4H_9—B_4H_9; 30% Ausbeute). B_8H_{18} bildet sich zudem durch $PtBr_2$-katalysierte Tieftemperatur-Dehydrierung von B_4H_{10} (→ 1,1′-B_4H_9—B_4H_9; Zersetzung $> -30\,^\circ C$; 1,2′-B_4H_9—B_4H_9 ist bisher unbekannt). Auf gleichem Wege erhält man auch ***conjuncto*-Octaboran(17) B_9H_{17}** aus B_4H_{10} und B_5H_9 (→ 1,2′-B_4H_5—B_5H_8; 60% Ausbeute). Das wasserstoffärmere ***nido*-Nonaboran(13) B_9H_{13}** erhält man demgegenüber neben B_6H_{10}, B_8H_{12} und $B_{18}H_{22}$ (Hauptprodukte) sowie kleineren Mengen $B_{10}H_{14}$ durch Pyrolyse von $B_9H_{13}(SMe_2)$ (s. oben) bei 55 °C als nachweisbare Reaktionszwischenstufe (die Instabilität des Borans beruht offensichtlich auf sterischer Behinderung der vier Brückenwasserstoffe; vgl. Fig. 227, S. 1056). Wesentlich thermostabiler als B_9H_{13} ist dessen Deprotonierungsprodukt, das **Dodecahydrido-*nido*-nonaborat $B_9H_{12}^-$**, das sich durch Einwirkung starker Basen wie $NR_4^+OH^-$ auf $B_9H_{13}(SMe_2)$ bereitwillig bildet und sich strukturell von B_9H_{13} durch Fehlen eines brückenständigen H-Atoms ableitet (vgl. Fig. 227 auf S. 1056).

bei Raumtemperatur: $B_5H_9 + B_2H_6 \rightarrow B_5H_8 \cdot B_2H_5 + H_2$ (zur Unterdrückung der Reaktion $2B_5H_9 \rightarrow B_5H_8{-}B_5H_8 + H_2$ arbeitet man mit einem 5fachen B_2H_6-Überschuss). Das bei Raumtemperatur nur mäßig stabile Heptaboran zerfällt bei 40 °C in 3 h unter Rückbildung von B_5H_9 und B_2H_6 (radikalischer Mechanismus unter H-Atomaufnahme aus der chemischen Umgebung?). Die *Deprotonierung* von B_7H_{13} ist offensichtlich mit einer *Umlagerung des B-Atomgerüsts* verbunden: dem gemäß $B_6H_9^- + \frac{1}{2}B_2H_6 \rightarrow B_7H_{12}^-$ bei − 78 °C in Ether erhältlichen **Dodecahydrido-*arachno*-heptaborat $B_7H_{12}^-$** kommt wohl eine dem *arachno*-$B_6H_{11}^-$ (Gl. (6)) vergleichbare Struktur mit verzerrt-hexagonal-pyramidalem Atomgerüst zu (Anlagerung von BH_3 an die BB-Bindung in $B_6H_9^-$, analog der Anlagerung von BH_3 an $B_5H_8^-$; vgl. Gl. (6)).

***Nido*-Octaboran(12) B_8H_{12}** (Charakterisierung: Tab. 101; Struktur: Fig. 227 auf S. 1056) lässt sich mit Vorteil aus *i*-B_9H_{15} (s. unten) bei − 45 °C in Pentan gewinnen: $2i\text{-}B_9H_{15} \rightarrow B_8H_{12} + B_{10}H_{14} + 2H_2$. Das flüssige, zu B_6H_{10}, $B(OH)_3$ und H_2 *hydrolysierende* Boran ist oberhalb seines Smp. von ca. − 20 °C thermolabil, lässt sich aber durch Bildung von *Addukten* $\mathbf{B_8H_{12} \cdot D}$ (D z. B. Et_2O, Me_3N, CH_3CN) stabilisieren. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang **Tridecahydrido-*arachno*-octaborat $B_8H_{13}^-$** (D = H^-; Gegenkationen z. B. Na^+, NMe_4^+), das sich gemäß $NMe_4^+B_8H_{13}^- + HCl$ (fl. HCl, − 78 °C) zu thermolabilem ***arachno*-Octaboran(14) B_8H_{14}** (Charakterisierung: Tab. 101, Struktur Fig. 227 auf S. 1056) protonieren lässt (B_8H_{14} zerfällt zu 6 % bei − 30 °C in $B_8H_{12} + H_2$).

***Arachno*-Nonaboran(15) B_9H_{15}** (Charakterisierung: Tab. 101; Struktur: Fig. 227 auf S. 1056) existiert in *zwei konfigurationsisomeren Formen* als ***n*-** und ***i*-B_9H_{15}**. Das *thermostabilere* Boran *n*-B_9H_{15} entsteht u. a. durch Reaktion von B_2H_6 mit B_5H_{11} (Molverhältnis 10 : 1) bei Raumtemperatur unter Druck von 25 bar sowie bei der Cothermolyse von B_4H_{10}/B_6H_{10}, das *thermolabilere Boran* *i*-B_9H_{15} durch Protonierung des Borats $B_9H_{14}^-$ bei − 78 °C mit fl. HCl. Der Zerfall von *i*-B_9H_{15} oberhalb − 30 °C in B_8H_{12} und $B_{10}H_{14}$ (s. unten) erfolgt wohl auf dem Wege über das Boran B_9H_{13} als Intermediat ($i\text{-}B_9H_{15} \rightarrow B_9H_{13} + H_2$), das in Form von $B_9H_{13} \cdot D$ abfangbar ist (s. unten). Das für die Darstellung von *i*-B_9H_{15} benötigte, vergleichsweise thermostabile **Tetradecahydrido-*arachno*-nonaborat $B_9H_{14}^-$** (Struktur: Fig. 232 auf S. 1082), das mit LiBu in THF weiter zu hoch reaktivem **Tridecahydrido-*arachno*-nonaborat $B_9H_{13}^{2-}$** *deprotonierbar* ist, erfolgt auf dem Wege: $B_{10}H_{14}$ (KOH, MeOH) $\rightarrow B_{10}H_{13}^- \rightarrow B_9H_{14}^- + B(OMe)_3 + H_2$ (85 %ige Ausbeute; Näheres vgl. bei $B_{10}H_{14}$) oder gemäß: $2LiBH_4 + 2B_5H_9 \rightarrow LiB_9H_{14} + LiB_3H_8 + 2H_2$. Die Deprotonierung sowohl von *n*- als auch von *i*-B_9H_{15} führt zum gleich gebauten Anion $B_9H_{14}^-$. Die Alkalimetallsalze von $B_9H_{14}^-$ reagieren mit B_5H_9 unter Bildung von $B_{11}H_{14}^-$ (s. unten) und stellen hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese von Metallaboranen dar (S. 1095). Von $B_9H_{14}^-$ leiten sich die *Donoraddukte* $\mathbf{B_9H_{13} \cdot D}$ (Ersatz von H^- in $B_9H_{14}^-$ durch D wie SR_2, PR_3, CO) ab. Sie sind z. B. wie folgt erhältlich: $B_{10}H_{14} + 2SR_2 \rightarrow B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + H_2$ (S. 1083); $B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + 3EtOH$ (am Sdp.) $\rightarrow B_9H_{13}(SR_2) + B(OEt)_3 + SR_2 + H_2$.

Deca-, Undeca- und noch höhere Borane

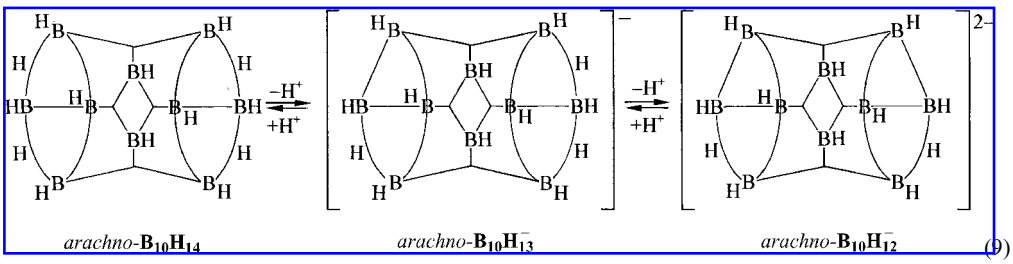
Nachfolgend werden die *Borane* $\mathbf{B_{10}H_{14}}$, $\mathbf{B_{10}H_{16}}$ sowie $\mathbf{B_{11}H_{15}}$ und im Zusammenhang hiermit die *Hydridoborate* $B_{10}H_{13}^-$, $B_{10}H_{12}^{2-}$, $B_{10}H_{14}^-$, $B_{10}H_{14}^{2-}$, $B_{10}H_{15}^-$, $B_{11}H_{14}^-$, $B_{11}H_{13}^{2-}$, $B_{11}H_{12}^{3-}$ sowie die *Donoraddukte* $B_{10}H_{13} \cdot D$, $B_{10}H_{12} \cdot 2D^{2-}$, $B_{10}H_{14} \cdot D$, $B_{11}H_{13} \cdot D^-$ besprochen. Die Borane $\mathbf{B_{>11}H_{>11+m}}$ sind alle vom ***conjuncto*-Typ** (Charakterisierung: Tab. 101 auf S. 1074; Struktur: Fig. 228 auf S. 1057; bzgl. ihrer *Darstellung* vgl. Anm.[18], bzgl. *closo*-$B_{10}H_{10}^{2-}$, *closo*-$B_{11}H_{11}^{2-}$ und *closo*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ sowie anderer *closo*-Borate vgl. S. 1084).

***Nido*-Decaboran(14) $\mathbf{B_{10}H_{14}}$.** (Charakterisierung: Tab. 101; Formel: Gl. (10); Struktur: Fig. 227 auf S. 1056). Darstellung. $B_{10}H_{14}$ lässt sich durch Pyrolyse von B_2H_6 bei 160–200 °C in Gegenwart katalytischer Mengen einer Base wie Dimethylether in guter Ausbeute als – bis über 150 °C *thermostabiles, luft-* und *hydrolyseunempfindliches*, mit *grüner Flamme* brennendes, aufgrund seines hohen Dipolmoments (3.4 Debye) in Wasser und Alkohol lösliches – Boran gewinnen.

---

[18] ***c*-$B_{12}H_{16}$:** *Oxidation* von *nido*-B_6H_{10} mit $FeCl_3$ in Me_2O bei − 78 °C (reversibel deprotonierbar zu $B_{12}H_{15}^-$); ***c*-$B_{13}H_{19}$**: *Reaktion* von *arachno*-$B_7H_{11}Br^-$ mit *nido*-B_6H_{10} in Me_2O bei − 78 bis 25 °C ($B_6H_9Br + H^- \rightarrow B_6H_8Br^- + H_2$; $B_6H_8Br^- + BH_3 \rightarrow B_7H_{11}Br^-$; $B_7H_{11}Br^- + B_6H_{10} \rightarrow B_{13}H_{19} + H_2 + Br^-$; reversibel deprotonierbar zu $B_{13}H_{18}^-$); ***c*-$B_{14}H_{18}$**: *Hydrolyse* von *nido*-$B_{16}H_{20}$ in Hexan bei 60 °C ($B_{16}H_{20} + 6H_2O \rightarrow B_{14}H_{18} + 2H_3BO_3 + 4H_2$); ***c*-$B_{14}H_{20}$**: *Protolyse* von *c*-$B_{14}H_{21}$ bei − 78 °C ($B_6H_9^- + B_8H_{12} \rightarrow B_{14}H_{21}^-$; $B_{14}H_{21}^- + H^+ \rightarrow B_{14}H_{20} + H_2$); ***c*-$B_{14}H_{22}$**: *Kurze Einwirkung* von *nido*-B_8H_{11} auf *nido*-B_6H_{10} im Molverhältnis 1 zu 3 bei − 23 °C (reversibel deprotonierbar zu $B_{14}H_{21}^-$); ***c*-$B_{15}H_{23}$**: *Einwirkung* von *nido*-B_6H_{10} auf *arachno-i*-B_9H_{15}; ***c*-$B_{16}H_{20}$**: *Thermolyse* von *nido*-B_8H_{12} bei 25 °C; ***c*-$B_{18}H_{22}$** in der *anti*-Form: *Thermolyse* von *arachno*-$B_9H_{13}(SMe_2)$, *Protonierung* von *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ in Dioxan bzw. *Dehydrierung* von *nido*-$B_9H_{12}^-$; in der *syn*-Form: *chromatographische Abtrennung* aus einem im Zuge des *hydrolytischen Abbaus* von $[H_3O^+]_2B_{20}H_{18}^{2-}$ (Fig. 228, S. 1057) erhaltenen Gemischs der $B_{18}H_{22}$-Isomeren (reversibel deprotonierbar zu $B_{18}H_{21}^-$ und $B_{18}H_{20}^{2-}$); ***c*-$B_{20}H_{16}$**: *Pyrolyse* von *nido*-$B_{10}H_{14}$ bei 350 °C in Anwesenheit von $BMe_2(NHMe)$ als Katalysator; ***c*-$B_{20}H_{26}$**, ***c*-$B_{30}H_{38}$**, ***c*-$B_{40}H_{50}$**: *Thermolyse* von *nido*-$B_{10}H_{14}$ bei 185 °C (bzw. bei 100 °C in Anwesenheit von Me_2S als Katalysator), darüber hinaus durch *Photolyse* oder *Radiolyse* von *nido*-$B_{10}H_{14}$.

Säure-Base-Verhalten. $B_{10}H_{14}$ stellt eine *mittelstarke Säure* dar ($pK_1 = 2.7$), die sich in wässrig-alkoholischen Medien wie eine einbasige Säure titrieren lässt. Die *Protonenabstraktion* führt gemäß Gl. (10) unter *Erhalt des Boratomgerüstes* zu *gelbem* **Tridecahydrido-*nido*-decaborat $B_{10}H_{13}^-$**, das seinerseits von sehr starken Basen (LiH, NaH) in organischen Medien *langsam* weiter zu *farblosem* **Dodecahydrido-*nido*-decaborat $B_{10}H_{12}^{2-}$** deprotoniert wird:



(9)

Das $B_{10}H_{13}^-$-Ion ist in *wässriger Natronlauge* nicht stabil, sondern verwandelt sich *langsam* unter *Verkleinerung des Boratomgerüsts* (Herausspaltung des B-Atoms 6 von $B_{10}H_{14}$) in das *farblose* (seinerseits protonier- und deprotonierbare) *Nonaborat* $B_9H_{14}^-$ (vgl. Nonaborane und bezüglich der Struktur Fig. 232):

$$B_{10}H_{14} + OH^- + 2H_2O \xrightarrow{12\,h} B_9H_{14}^- + B(OH)_3 + H_2.$$

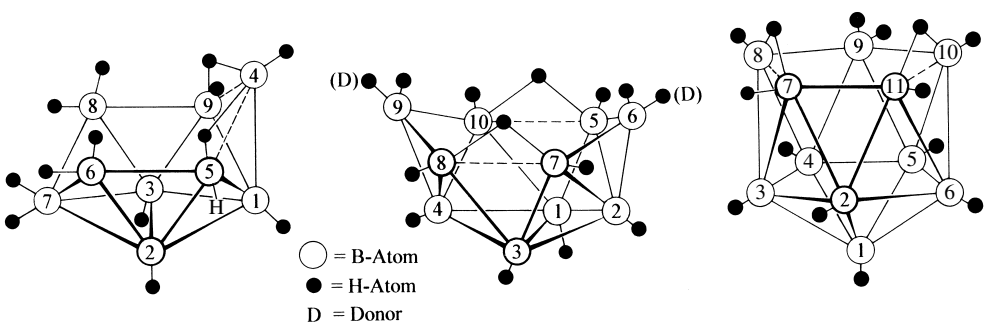
Der „*basische Abbau*“ erfolgt über das OH^--Addukt $B_{10}H_{13}(OH)^{2-}$ (s. unten), das bei OH^--Überschuss rasch aus $B_{10}H_{13}^-$ entsteht und langsam – beim Ansäuern rasch – unter H_2- und $B(OH)_3$-Eliminierung in das erwähnte Ion $B_9H_{14}^-$ zerfällt.

Der umgekehrte Vorgang, die *Erweiterung des Boratomgerüsts* von $B_{10}H_{14}$ um ein B-Atom, lässt sich durch Einwirkung von BH_4^- auf $B_{10}H_{14}$ bei 90 °C in Monoglyme erzwingen. Sie führt – möglicherweise auf dem Wege $B_{10}H_{14} + BH_4^- \rightarrow B_{10}H_{13}^- + \{BH_3\} + H_2 \rightarrow \{B_{11}H_{16}^-\} + H_2 \rightarrow B_{11}H_{14}^- + 2H_2$ – zum *nido*-*Undecaborat* $B_{11}H_{14}^-$ (vgl. Fig. 232 und unten) und darüber hinaus zum *closo*-*Dodecaborat* $B_{12}H_{12}^{2-}$ (S. 1086):

$$B_{10}H_{14} + BH_4^- \rightarrow B_{11}H_{14}^- + 2H_2; \quad B_{11}H_{14}^- + BH_4^- \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + 3H_2.$$

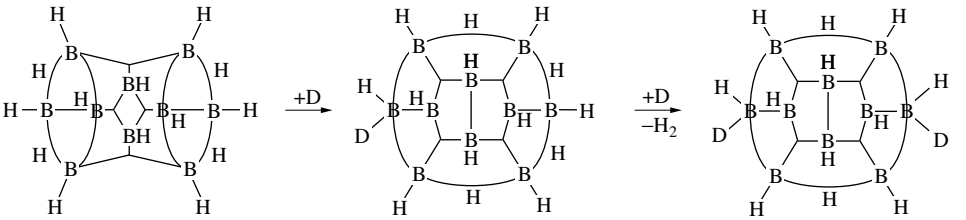
Im Zuge letzterer Reaktionsfolgen wirkt $B_{10}H_{14}$ hinsichtlich BH_4^- gewissermaßen als Lewis-Säure, wobei der offene $B_{10}H_{14}$-Käfig durch Einlagerung von B-Atomen letztendlich in einen geschlossenen Käfig übergeht.

Offensichtlich reagiert $B_{10}H_{14}$ als Lewis-Säure gemäß Gl. (11) auch mit Lewis-basischen Donoren D unter Bildung von *Addukten* $\mathbf{B_{10}H_{14} \cdot D}$, die allerdings unter Aufnahme eines weiteren Donormoleküls und H_2-Eliminierung in *Addukte* $\mathbf{B_{10}H_{12} \cdot 2D}$ übergehen. In entsprechender Weise lassen sich durch Reaktion von $B_{10}H_{13}^-$ (s. oben) mit D *Addukte* $\mathbf{B_{10}H_{13} \cdot D^-}$ gewinnen, die sich von $B_{10}H_{12} \cdot 2D$ durch Austausch eines Donors D gegen H^- ableiten (das oben erwähnte Ion $B_{10}H_{13}OH^{2-}$ ist ein Beispiel für diesen Addukt-Typ). Stärkere Donoren D′ verdrängen schwächere Donoren D aus $B_{10}H_{12} \cdot 2D$ auf dem Wege über $B_{10}H_{12}DD'$ unter Bildung von $B_{10}H_{12}D'_2$ (abnehmende Donorstärke in Richtung Pyridin > R_3N > R_2S). Die gemischten Addukte $B_{10}H_{12}DD'$ stellt man hierbei mit Vorteil durch Einwirkung von D′ auf $B_{10}H_{13} \cdot D^-$ dar.



(10)

Fig. 232 Strukturen von *arachno*-$B_9H_{14}^-$, *arachno*-$B_{10}H_{14}^{2-}$ und *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ sowie der Addukte $B_{10}H_{13} \cdot D^-$ und $B_{10}H_{12} \cdot 2D$ (in Klammern Molekülsymmetrie).



nido-$B_{10}H_{14}$ *arachno*-$B_{10}H_{14}\cdot D$ *arachno*-$B_{10}H_{12}\cdot 2D$ (11)

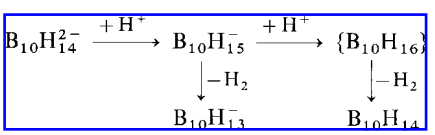
Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit den erwähnten Addukten $B_{10}H_{12}\cdot 2D$ sind die Umsetzungen der Acetonitril- oder Dimethylsulfan-Addukte (D = CH_3CN, Me_2S) mit *Triethylamin* NEt_3 bzw. mit *Acetylen* HC≡CH, die unter Schließen des offenen $B_{10}H_{12}\cdot 2D$-Käfigs in ersterem Falle zu Salzen des *closo*-Decaborats $B_{10}H_{10}^{2-}$ (S. 1086), in letzterem Falle zu *closo*-Dicarbadodecaboran $B_{10}C_2H_{12}$ führen ($B_{10}H_{10}^{2-}$ entsteht auch durch direkte Einwirkung von NEt_3 auf $B_{10}H_{14}$):

$$B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + 2NEt_3 \rightarrow [NHEt_3^+]_2B_{10}H_{10}^{2-} + 2CH_3CN;$$
$$B_{10}H_{12}(SMe_2)_2 + C_2H_2 \rightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2Me_2S + H_2.$$

Redox-Verhalten. *Nido*-$B_{10}H_{14}$ lässt sich durch starke Reduktionsmittel wie Na oder K unter *Öffnung des Boratomgerüsts* auf dem Wege über das *purpurrote Radikalanion* $B_{10}H_{14}^{\bullet -}$ in *farbloses* **Tetradecahydrido-*arachno*-decaborat $B_{10}H_{14}^{2-}$** überführen (Struktur: Fig. 232):

$$B_{10}H_{14} \xrightarrow{+\ominus} \underset{\textit{purpurrot}}{B_{10}H_{14}^{\bullet -}} \xrightarrow{+\ominus} \underset{\textit{farblos}}{B_{10}H_{14}^{2-}}.$$

Das auch durch Anlagerung von H^- (aus BH_4^- in wässerigem Milieu) an $B_{10}H_{13}^-$ oder $B_{10}H_{14}$ erhältliche Ion $B_{10}H_{14}^{2-}$ ($B_{10}H_{13}^- + H^- \rightarrow B_{10}H_{14}^{2-}$; $B_{10}H_{14} + 2H^- \rightarrow B_{10}H_{15}^- + H^- \rightarrow B_{10}H_{14}^{2-} + H_2$) lässt sich mit HCl in Alkohol zum **Pentadecahydrido-*arachno*-decaborat $B_{10}H_{15}^-$** *protonieren* (Struktur: $B_{10}H_{14}\cdot D$, Gl. (11), mit $D = H^-$); es zerfällt leicht unter H_2-Abspaltung in $B_{10}H_{13}^-$ und wandelt sich bei weiterer Protonierung – über das nicht fassbare *„arachno-Decaboran(16)"* $B_{10}H_{16}$ (Struktur unbekannt) – in *nido*-Decaboran(14) um.



(bezüglich *conjuncto*-$B_{10}H_{16}$ und -$B_{10}H_{15}^-$ s. unten). Das Borat $B_{10}H_{14}^{2-}$ stellt formal das Bis(hydrid)-Addukt des in Substanz unbekannten *closo*-Decaborans(12) $B_{10}H_{12}$ dar; es geht aus dem Addukt $B_{10}H_{12}\cdot 2D$ (vgl. Gl. (11)) durch Ersatz neutraler Donoren gegen H^- hervor.

Substitutionsreaktionen. Die *elektrophile Halogenierung* von $B_{10}H_{14}$ mit $Cl_2/AlCl_3$ bzw. Br_2 oder I_2 führt unter Substitution von Wasserstoff zu Halogendecaboranen(14) $B_{10}H_{14-n}X_n$ (n = 1–4), wobei X die Position 1–4 einnimmt (vgl. Fig. 227 auf S. 1056). Entsprechendes gilt für die *elektrophile Alkylierung* mit $RCl/AlCl_3$. Bei der *nucleophilen Alkylierung* mit Metallorganylen werden demgegenüber bevorzugt die Wasserstoffatome der Positionen 5–10 durch Organylgruppen unter Bildung von *Organyldecaboranen(14)* $B_{10}H_{14-n}R_n$ (n = 1, 2, aber auch 3–6) substituiert. So führt die Einwirkung von LiEt auf $B_{10}H_{14}$ im Molverhältnis 1 : 1 ausschließlich zu 6-$B_{10}H_{13}Et$, während viele andere Lithiumorganyle LiR zu Gemischen von 5- und 6-$B_{10}H_{13}R$ führen (RMgBr setzt sich mit $B_{10}H_{14}$ hauptsächlich unter Deprotonierung zu $B_{10}H_{13}MgBr$ und nur untergeordnet unter Substitution zu 6-$B_{10}H_{13}R$ um). An das Borat $B_{10}H_{13}^-$ (vgl. Gl. (10)) lagert sich R^- ähnlich wie andere Donoren (s. oben) unter Bildung von Addukten 6-$B_{10}H_{13}R^{2-}$ an, die sich in 6-$B_{10}H_{13}R$ umwandeln lassen (6-$B_{10}H_{13}R^{2-} + 2H^+ \rightarrow$ 6-$B_{10}H_{14}R^- + H^+ \rightarrow$ 6-$B_{10}H_{13}R + H_2$).

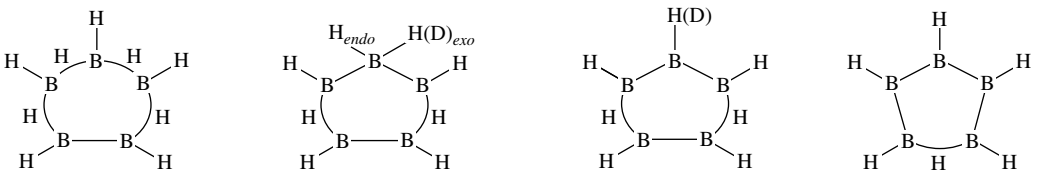
***Conjuncto*-Decaboran(16) und -(18) $B_{10}H_{16/18}$.** Von den drei möglichen, vergleichsweise thermostabilen, *farblosen conjuncto*-$B_{10}H_{16}$-Isomeren (Charakterisierung: Tab. 101; Strukturen: Fig. 228 auf S. 1057) bildet sich luftstabiles **1,1′-B_5H_8—B_5H_8** im Zuge der elektrischen Entladung eines B_5H_9/H_2-Gemischs, luftempfindliches **1,2′-B_5H_8—B_5H_8** durch $PtBr_2$-katalysierte Dehydrierung aus B_5H_9 und luftempfindliches **2,2′-B_5H_8—B_5H_8** durch Metathese aus KB_5H_8 und 2-BrB_5H_8 in Pentan (bzgl. *arachno*-$B_{10}H_{16}$ siehe oben). 1,1′-$(B_5H_8)_2$ liefert mit *Iodwasserstoff* HI bei Raumtemperatur B_5H_9 und B_5H_8I (*Spaltung* der B—B-Bindung), mit Iod I_2 bei 150 °C $B_{10}H_{14}$ in quantitativer Ausbeute (*Umorganisation* des B_{10}-Gerüsts). 1,2′-

und 2,2′-$(B_5H_8)_2$ lassen sich mit *starken Basen* (KH, LiMe) bei niedrigen Temperaturen in Ether zu *conjuncto*-Boraten **1,2′-** und **2,2′-B_5H_8—$B_5H_7^-$** *deprotonieren* (bzgl. isomerem *arachno*-$B_{10}H_{15}^-$ siehe oben), wobei das 2,2′-B_5H_8—$B_5H_7^-$ in Ether nach Zugabe von B_2H_6 und Protonierung des gebildeten Produkts (2,2′-B_5H_8—$B_5H_7 \cdot BH_3$?) in *n*-B_9H_{15} und $B_{10}H_{14}$ übergeht. Umgekehrt addiert 1,2′- $(B_5H_8)_2$ in THF Hydrid H^- (aus $BHEt_3^-$) unter intermediärer Bildung des Borats $B_{10}H_{17}^-$, das im Zuge der Protonierung in *n*-B_9H_{15} und BH_3 zerfällt. Darüber hinaus führt die Behandlung von 1,2′- $(B_5H_8)_2$ mit $BH_3(NEt_3)$ in Decan bei 100 °C zu $[NHEt_3^+]_2B_{12}H_{12}^{2-}$ in hoher Ausbeute. Das *conjuncto*-Boran **$B_{10}H_{18}$** = B_5H_8—B_5H_{10} entsteht im „*Heiß-Kalt-Reaktor*“ (+140 °C/−20 °C; S. 1073) als Produkt der *Cothermolyse* von B_5H_9 und B_2H_6 in kleiner Ausbeute.

***Nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$.** Die Gewinnung von *farblosem*, *stark sauer* wirkendem, in Toluol löslichem, oberhalb 0 °C unter H_2-Eliminierung zerfallendem ***nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$** (Charakterisierung: Tab. 101, Struktur: Fig. 227 auf S. 1056) läuft auf eine *Protonierung* von **Tetradeca-*nido*-Undecaborat(15) $B_{11}H_{14}^-$** mit HCl (fl.) bei −78 °C hinaus. Letzteres Anion erhält man u. a. durch Reaktion von $B_{10}H_{14}$ mit BH_4^-, von $B_{10}H_{13}^-$ mit $BH_3(OEt_2)$, von B_5H_9 mit H^- und – vorteilhafterweise – von BH_4^- mit $BF_3(OEt)_2$:

$$B_{10}H_{14} + NaBH_4 \rightarrow NaB_{11}H_{14} + 2H_2; \qquad NaB_{10}H_{13} + BH_3(OEt_2) \rightarrow NaB_{11}H_{14} + H_2 + Et_2O;$$
$$11B_5H_9 + 5KH \rightarrow 5KB_{11}H_{14} + 17H_2; \qquad 17NaBH_4 + 20BF_3(OEt_2) \rightarrow 2NaB_{11}H_{14} + 15NaBF_4 + 20H_2 + 20Et_2O.$$

In wässerig-alkalischer Lösung wird $B_{11}H_{14}^-$ zu **Trideca-*nido*-undecaborat $B_{11}H_{13}^{2-}$** und dieses mit Li*t*Bu in THF zu **Dodecahydrido-*nido*-undecaborat $B_{11}H_{12}^{3-}$** *deprotoniert* (ein weiterer Protonenentzug unter Bildung von $B_{11}H_{11}^{4-}$, einem in *Undecaborat-Komplexen* vorliegenden Liganden (S. 1095), ist nicht möglich). Das Boratomgerüst der *nido*-Verbindungen $B_{11}H_{15-n}^{n-}$ leitet sich vom geschlossenen B_{12}-Ikosaedergerüst durch Abspaltung einer B-Kappe ab; es verbleibt ein vasenförmiges B_{11}-Boratomgerüst mit einer pentagonalen – nachfolgend wiedergegebenen – Clusteröffnung, aus 5 BH-Gruppen und zusätzlich (ihre Stellung rasch wechselnden) *endo*- sowie *brückenständigen* H-Atomen:


H
B
H
B
H
B

schaften der ***nido-, arachno*** und ***hypho-Hydrido*-borate** sei auf die vorausgehenden Unterkapitel verwiesen.

Unter den Hydridoboraten sind die *farblosen* bis *gelben* **Hydrido-*closo*-borate $B_nH_n^{2-}$** ($n = 6$–12) besonders interessant, da sie geschlossene polyedrische Boratomgerüste mit quasi-aromatischen Bindungscharakter enthalten („*dreidimensionale* bzw. **σ-Aromatizität**"; vgl. Anm.[37], S. 1133). Sie sollen nachfolgend besprochen werden. Bezüglich der in Substanz nicht zugänglichen Hydrido-*closo*-Borate $B_nH_n^{2-}$ ($n = 2$–5) vgl. S. 1132f, bzgl. der Strukturen einiger, ebenfalls nicht zugänglicher **supraikosaedrischer Hydridoborate $B_{>12}H_{>12}^{2-}$**, denen laut ab-initio Kalkulationen zum Teil eine hohe relative thermodynamische Stabilität zukommen soll ($B_{17}H_{17}^{2-} > B_{16}H_{16}^{2-} > B_{12}H_{12}^{2-} > B_{14}H_{14}^{2-} > B_{15}H_{15}^{2-} > B_{13}H_{13}^{2-}$), vgl. nachfolgenden Abschnitt.

Strukturen von $B_nH_n^{2-/1-/0}$ sowie $B_nH_{n+1}^-$ und B_nH_{n+2}. Der Bau der zweifach-negativ geladenen *closo*-Spezies $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12) geht aus Fig. 229 auf S. 1058 hervor, wonach die B-Atome die Ecken von *Deltapolyedern* einnehmen, nämlich eines *Oktaeders* ($\mathbf{B_6H_6^{2-}}$), einer *pentagonalen Bipyramide* ($\mathbf{B_7H_7^{2-}}$), eines *Dodekaeders* ($\mathbf{B_8H_8^{2-}}$), eines *dreifach-überkappten trigonalen Prismas* ($\mathbf{B_9H_9^{2-}}$), eines *zweifach-überkappten quadratischen Antiprismas* ($\mathbf{B_{10}H_{10}^{2-}}$), eines *Oktadekaeders* ($\mathbf{B_{11}H_{11}^{2-}}$) bzw. eines *Ikosaeders* ($\mathbf{B_{12}H_{12}^{2-}}$). Die zugehörigen *monoprotonierten*, einfach-negativ geladenen Spezies $\mathbf{B_nH_{n+1}^-}$ sind analog strukturiert, wobei das zusätzliche Proton einer B-Dreiecksfläche der Deltapolyeder überkappt (vgl. unten, Formel (o); im Falle von $B_{11}H_{12}^-$ überkappt H^+ eine BB-Kante). Das Proton wandert rasch – auf dem Wege über BB-Kanten – um die B_n-Gerüste herum (Umlagerungsbarriere z. B. 10 kJ/mol im Falle von $B_6H_7^-$). Die Strukturen der Polyeder $B_nH_n^{2-}$ bleiben auch bei der Oxidation der Dianionen zu Radikalmonoanionen $\mathbf{B_nH_n^{\bullet-}}$ erhalten. Ungeladene *closo*-Borane B_nH_{n+2} und *hypercloso*-Borane B_nH_n (*n* jeweils 6–12) sind nur in Form von Derivaten bekannt.

Wie aus Fig. 233 hervorgeht, liegen den supraikosaedrischen Hydridoboraten $\mathbf{B_{13}H_{13}^{2-}}$, $\mathbf{B_{14}H_{14}^{2-}}$ und $\mathbf{B_{15}H_{15}^{2-}}$, die ebenfalls nur in Form von Derivaten aufgefunden wurden (vgl. z. B. S. 1090, 1094, 1096), ähnlich wie $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12) deltapolyedrische Boratomgerüste zugrunde. Hierbei besetzen die B-Atome im Falle von $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ und $B_{14}H_{14}^{2-}$ die Ecken eines *zweifach-überkappten quadratischen*, *pentagonalen* und *hexagonalen Antiprismas*. Der Übergang zu den entsprechenden, um eine BH-Gruppe reicheren Hydridoboraten $B_{11}H_{11}^{2-}$, $B_{13}H_{13}^{2-}$ und $B_{15}H_{15}^{2-}$ ist dann jeweils mit dem Ersatz eines überkappenden B-Atoms durch eine B_2-Gruppe verbunden.

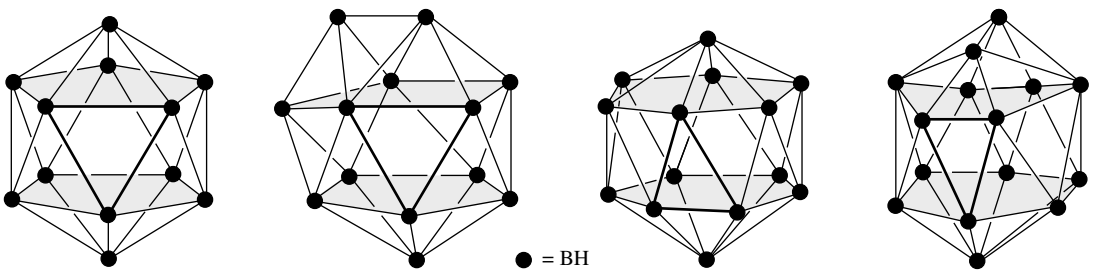


Fig. 233 Strukturen (berechnet) der supraikosaedrischen Hydridoborate B_nH_n mit $n = 13, 14, 15$ (zum Vergleich ist die $B_{12}H_{12}^{2-}$-Struktur wiedergegeben). Vgl. hierzu auch S. 1787.

Darstellung von $B_nH_n^{2-}$. Das Natriumsalz von **Hexahydrido-*closo*-hexaborat $B_6H_6^{2-}$** entsteht in Diglyme wie folgt aus $NaBH_4$ und B_2H_6 neben $Na_2B_{10}H_{10}$ und $Na_2B_{12}H_{12}$ im Molverhältnis 2 zu 1 zu 15:

$$NaBH_4 + B_2H_6 \xrightarrow{90\,^\circ C} NaB_3H_8 + H_2; \qquad 2\,NaB_3H_8 \xrightarrow{162\,^\circ C} Na_2B_6H_6 + 5\,H_2.$$

$[NBu_4^+]_2B_6H_6^{2-}$ lässt sich nach Abtrennung von weniger löslichem $[NBu_4^+]_2B_{10}H_{10}^{2-}$ und $[NBu_4^+]_2B_{12}H_{12}^{2-}$ aus wässeriger Lösung als thermostabiles *farbloses* Salz $Cs_2B_6H_6$ ausfällen (5% Ausbeute). Fluktuierendes **Heptahydrido-*closo*-heptaborat $B_7H_7^{2-}$** sowie fluktuierendes **Octahydrido-*closo*-oktaborat $B_8H_8^{2-}$** (Na-Salze) bilden sich durch Luftoxidation von $Na_2B_9H_9$ (s. unten) in Monoglyme bei 70 °C und lassen sich aus wässriger Lösung als *farblose* Salze $Cs_2B_7H_7$ (stabil bis 400 °C) sowie $Cs_2B_8H_8$ (stabil bis 600 °C) gewinnen (durch Metathese entstehen hieraus Salze mit Gegenkationen wie NBu_4^+, $PMePh_3^+$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$; die Ausbeute an $B_7H_7^{2-}$ ist wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit klein). Nicht fluktuierendes **Nonahydridocloso-nonaborat $B_9H_9^{2-}$** erhält man beim halbstündigen trockenen Erhitzen von RbB_3H_8 bzw.

CsB_3H_8 auf 230°C in 9- bzw. 7%iger Ausbeute und beim zweistündigen Erhitzen von $Na_2B_{12}H_{12}$ auf 240°C in 30%iger Ausbeute nach Fällen des gebildeten Hydridoborats als *farbloses* $Rb_2B_9H_9$ (stabil bis 600°C) aus wässrig-ethanolischer Lösung (Umwandlung in Salze mit anderen Gegenkationen wie K^+, Cs^+, SMe_3^+, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ möglich). **Decahydrido-*closo*-decaborat $B_{10}H_{10}^{2-}$** und **Dodecahydrido-*closo*-dodecaborat $B_{12}H_{12}^{2-}$** werden am besten durch folgende Reaktionen in 80–100%iger Ausbeute gewonnen:

$$B_{10}H_{14} + 2\,NEt_3 \xrightarrow[140\,^\circ C]{(Xylol)} [NHEt_3^+]_2B_{10}H_{10}^{2-} + H_2 \quad (S.\,1083),$$

$$5\,B_2H_6 + 2\,NaBH_4 \xrightarrow[180\,^\circ C]{(NEt_3)} Na_2B_{12}H_{12} + 13\,H_2 \qquad (S.\,1072).$$

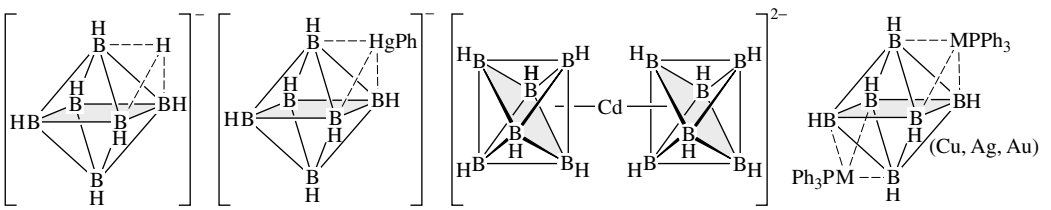
Darüber hinaus wurden eine Reihe anderer Darstellungsmethoden aufgefunden (z. B. $B_{10}H_{10}^{2-}$-Bildung durch Thermolyse von $NEt_4^+BH_4^-$ oder $BH_3(NEt_3)/B_2H_6$ bei 180–185°C). Von beiden Hydridoboraten sind eine Reihe *farbloser* Salze bekannt. Die wasserlöslichen Salze $M_2B_{10}H_{10}$ und -unlöslichen Salze $M_2B_{12}H_{12}$ mit M = K, Rb, Cs sind bis über 600°C stabil; die Tl-Salze beider Anionen sind wasserunlöslich. Fluktuierendes **Undecahydrido-*closo*-undecaborat $B_{11}H_{11}^{2-}$** stellt man durch einstündiges trockenes Erhitzen von $Cs_2B_{11}H_{13}$ auf 250–270°C dar ($Cs_2B_{11}H_{13} \rightarrow Cs_2B_{11}H_{11} + H_2$). Nach Umkristallisieren aus Wasser erhält man $Cs_2B_{11}H_{11}$ (hieraus andere Salze) in ca. 70%iger Ausbeute. Andere Synthesen gehen von $B_{11}H_{12}^{3-}$ ($\rightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + H^-$ bei 80°C) oder $B_{11}H_{13}(SMe_2)$ aus ($B_{11}H_{13}(SMe_2) + 2t\text{Bu}^- \rightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + 2t\text{BuH} + Me_2S$ bei Raumtemperatur). $Cs_2B_{11}H_{11}$ ist bis 400°C stabil und disproportioniert bei 600°C in 1 h in $Cs_2B_{10}H_{10}$ und $Cs_2B_{12}H_{12}$. Hydrido-*closo*-borate $B_nH_n^{2-}$ mit mehr als 12 B-Atomen ($n > 12$) sind bisher unbekannt, obwohl derartige *supra-ikosaedrischen Spezies* nach Berechnungen zumindest bis $n = 22$ stabil sein sollen (z. B. Stabilität: $B_{10}H_{10}^{2-} < B_{17}H_{17}^{2-} < B_{12}H_{12}^{2-}$). Nicht zugänglich sind auch Hydridoborate $B_nH_n^{2-}$ mit weniger als 6 B-Atomen ($n < 6$; vgl. S. 1132f).

Säure-Base-Verhalten von $B_nH_n^{2-}$. Die Hydrido-*closo*-Borate(2−) $B_nH_n^{2-}$ lassen sich in inerten Medien mit Ausnahmen von $B_{12}H_{12}^{2-}$ zu isolierbaren **Hydrido-*closo*-Boraten(1−) $B_nH_{n+1}^-$** *monoprotonieren* (fällbar mit großen Kationen wie PPh_4^+). Die Basizität von $B_nH_n^{2-}$ nimmt hierbei mit steigendem n ab ($B_{12}H_{12}^{2-}$ geht – wohl auf dem Wege über nicht isolierbares $B_{12}H_{13}^-$ – in $B_{24}H_{23}^{3-}$ über: $2\,B_{12}H_{12}^{2-} + H^+ \rightarrow B_{12}H_{13}^- + B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{12}H_{11}^- + H_2 + B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{24}H_{23}^{3-} + H_2$; s. unten). Beim Versuch, $B_nH_{n+1}^-$ zu *closo*-Boranen B_nH_{n+2} zu protonieren, erhält man ausschließlich Zersetzungsprodukte der betreffenden neutralen Spezies. Umgekehrt wären die nicht zugänglichen Borate $B_3H_6^-$, $B_4H_5^-$, $B_3H_4^-$ bzw. $B_2H_3^-$ als *sehr starke Basen* wohl leicht zu B_5H_7, B_4H_6, B_3H_5 bzw. B_2H_4 *protonierbar*. $B_{11}H_{12}^-$ lagert überschüssige Säure HX bzw. anwesende Basen wie H_2O, EtOH, py unter Bildung von $B_{11}H_{13}X^-$, $B_{11}H_{13}OH^-$, $B_{11}H_{13}OEt^-$, $B_{11}H_{12}py^-$ an; bzgl. der Struktur letzterer Verbindungen vgl. S. 1084). In Wasser sind die Hydrido-*closo*-borate innerhalb eines weiten pH-Bereichs mit Ausnahme von $B_7H_7^{2-}$ stabil (im Neutralen langsamer, im Sauren rascher Abbau unter Bildung von H_3BO_3 und H_2), wobei Salze $M_2B_6H_6$ aufgrund der vergleichsweise hohen Basizität von $B_6H_6^{2-}$ (s. oben) in Wasser teilweise hydrolysieren:

$$B_6H_6^{2-} + H_2O \leftrightarrows B_6H_7^- + OH^- \quad (pK_S = 7.0).$$

Die H_2O-Beständigkeit von $B_nH_n^{2-}$ ist nur *kinetisch* bedingt, da *thermodynamisch* gesehen eine glatte Hydrolyse zu Borsäure und Wasserstoff erfolgen sollte. Die den Ionen $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ zugrunde liegende Säure $[H_3O]_2B_{10}H_{10}^{2-}$ (*farblose* Festsubstanz; Smp. 202–206°C/Zers., Sdp. 80°C; > 200°C Zers. u. a. in $B_{24}H_{23}^{3-}$, s. oben) sind *sehr starke Säuren*. Demgemäß wirken Lösungen der Salze $M_2B_{10}H_{10}$ und $M_2B_{12}H_{12}$ in Wasser neutral.

Auch gegen Lewis-Säuren verhalten sich die Hydrido-*closo*-borate bis auf $B_{11}H_{11}^{2-}$ vergleichsweise *inert*. $B_{11}H_{11}^{2-}$ reagiert mit $BH_3(NEt_3)$ – wohl auf dem Wege über $B_{11}H_{11}^{2-} \cdot BH_3$ (Addition von BH_3 an jene, auch von Protonen bevorzugte B—B-Bindung unter Ausbildung einer BBB-Dreizentrenbindung) – gemäß $B_{11}H_{11}^{2-} + BH_3(NEt)_3 \rightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + H_2 + NEt_3$ unter *Erweiterung des Boratomgerüsts*. Andererseits führt



(o) $[B_6H_7]^-$ (p) $[PhHgB_6H_6]^-$ (r) $[Cd(B_6H_6)_2]^{2-}$ (s) $[(R_3PM)_2B_6H_6]$

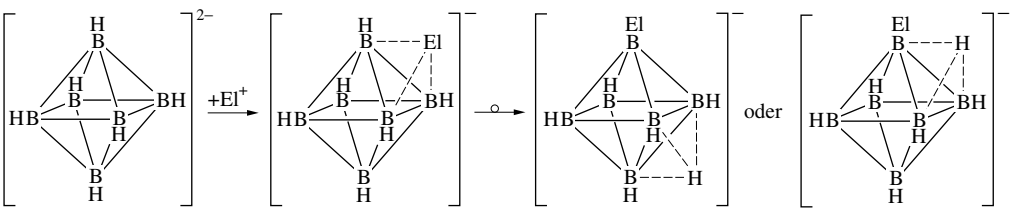
die Reaktion von $(Ph_3P)_3AgCl$ mit $B_6H_6^{2-}$ letztendlich unter *Öffnung des Boratomgerüsts* zum Addukt *hypho*-$B_6H_{10}(PPh_3)_2$ (Fig. 231, S. 1079). Lewis-saures Verhalten entwickeln auch geeignete Komplexfragmente ML_n hinsichtlich $B_nH_n^{2-}$ und reagieren unter Bildung von **Hydrido-*closo*-Polyborat-Komplexen**. Als Beispiele seien die aus L_nMHal und $B_6H_6^{2-}$ gewinnbaren Komplexe $PhHg(\eta^3\text{-}B_6H_6)^-$ (p), $Cd(\eta^3\text{-}B_6H_6)_2^{2-}$ (r) und $[(Ph_3P)M]_2(\mu\text{-bis-}\eta^3\text{-}B_6H_6$ (s) erwähnt (M = Cu, Ag, Au; der Ag-Komplex zersetzt sich unter Ag-Abspaltung zu *hypho*-$B_6H_{10}(PPh_3)_2$, s. oben). In ihnen überkappen die sauren Metallatomzentren wie das Proton in (o) eine B_3-Dreiecksfläche unter *Erhalt des Boratomgerüsts*. In anderer Weise bildet Cp_2Ni (Cp = C_5H_5) mit $B_6H_6^{2-}$ unter *Erweiterung des Boratomgerüsts* die Anionen $CpNiB_6H_6^-$ und $Cp_3Ni_3B_6H_6^-$, deren NiB_6- bzw. Ni_3B_6-Clustergerüst dem B_7- bzw. B_9-Gerüst der *closo*-Boranate $B_7H_7^{2-}$ bzw. $B_9H_9^{2-}$ entspricht.

Redox-Verhalten von $B_nH_n^{2-}$. Die *elektrochemische Oxidation* von $B_nH_n^{2-}$ führt zu kurz- bis langlebigen *Radikalanionen* $B_nH_n^{\bullet -}$, die in Form ihrer *Dimeren* auch durch *chemische Oxidation* zugänglich sind. So reagiert $B_6H_6^{2-}$ in CH_2Cl_2 mit Dibenzoylperoxid unter Bildung von **Dodecahydrido-*conjuncto*-dodecaborat $B_{12}H_{12}^{2-}$** (isomer zu *closo*-$B_{12}H_{12}^{2-}$), das zu ***conjuncto*-$B_{12}H_{11}^{2-}$** und **-$B_{12}H_{10}^{4-}$** deprotonierbar ist (Struktur: $B_{12}H_{10}^{4-} = H_5B_6\text{—}B_6H_5^{4-}$; die zusätzlichen Protonen in $B_{12}H_{11}^{3-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ sind über B_3-Dreiecksflächen der B_6H_5-Clustereinheiten lokalisiert). Bei Lufteinwirkung verwandelt sich $B_8H_8^{2-}$ in Me_2SO, MeCN, CH_2Cl_2 oder H_2O teilweise in das langlebige Radikal **Octahydrido-*closo*-octaborat $B_8H_8^{\bullet -}$**; auch führt Luft $B_9H_9^{2-}$, gelöst in EtOH, THF oder Monoglyme, in $B_8H_8^{2-}/B_8H_8^{\bullet -}$ und darüber hinaus in $B_7H_7^{2-}$ sowie $B_6H_6^{2-}$ über (vgl. Darstellung). Die Oxidation von $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit „harten" Kationen wie Fe^{3+} oder Ce^{4+} führt auf dem Wege über $B_{11}H_{11}^{\bullet -}$ zu dessen Dimerem **Docosahydrido-*conjuncto*-docosaborat $B_{22}H_{22}^{2-}$** (Struktur: Fig. 228 auf S. 1057), während Oxidationsmittel mit „weichem" Zentrum wie Halogene oder Me_2SO zum H^--Entzug führen (z. B. $B_{11}H_{11}^{2-} + Me_2SO \leftrightarrows B_{11}H_{10}(SMe_2)^- + OH^-$). *Farblose* ($Na^+$,$Cs^+$,$NMe_4^+$)-Salze des **Tricosahydrido-*conjuncto*-tetracosaborats $B_{24}H_{23}^{3-}$** ($= H_{11}B_{12}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{11}$) entstehen in kleiner Ausbeute durch elektrochemische Oxidation von $B_{12}H_{12}^{2-}$ in Acetonitril, durch chemische Oxidation von $B_{12}H_{12}^{2-}$ mit $FeCl_3$ in Acetonitril oder durch Thermolyse von $[H_3O^+]_2[B_{12}H_{12}^{2-}]$ bei 100 °C in Anwesenheit von Oxalsäure (als Hauptprodukt der Thermolyse bildet sich $\mathbf{B_{48}H_{45}^{5-}}$, vgl. S. 1084).

Die Untereinheit $B_{12}H_{11}$ findet sich auch in **Tetracosahydrido-*conjuncto*-docosaborat $B_{22}H_{24}^{2-}$** $\triangleq H_{13}B_{10}\text{—}B_{12}H_{11}^{2-}$, das durch Oxidation von $B_{11}H_{14}^-$ (S. 1084) in saurer Lösung mit C_6H_6/H_2O_2 entsteht. Das Decaboranat $B_{10}H_{10}^{2-}$ lässt sich durch Oxidation mit Fe^{3+} oder Ce^{4+} in wässeriger Lösung zum *gelben,* in vielen Salzen vorliegenden ***trans*-Octadecahydrido-*conjuncto*-icosaborat $B_{20}H_{18}^{2-}$** *oxidieren* ($2B_{10}H_{10}^{2-} + 4Fe^{3+} \rightarrow B_{20}H_{18}^{2-} + 4Fe^{2+} + 2H^+$; Struktur: Fig. 228 auf S. 1057). Durch Oxidation von 1,2′-$B_{20}H_{18}^{4-}$ (s. u.) erhält man ***cis*-$B_{20}H_{18}^{2-}$** (Struktur: Fig. 228 auf S. 1057; Umwandlung in *trans*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ bei Raumtemperatur), durch *Bestrahlung* sowohl von *trans*- wie *cis*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ *farbloses* ***photo*-$B_{20}H_{18}^{2-}$** (Struktur: Fig. 228 auf S. 1057; Rückumwandlung in *trans*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ bei 100 °C). Starke *Reduktionsmittel* wie Natrium in NH_3(fl.) führen *trans*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ in *farbloses* **2,2′-Octadecahydrido-*conjuncto*-icosaborat $B_{20}H_{18}^{4-}$** über ($B_{20}H_{18}^{2-} + 2e^- \leftrightarrows B_{20}H_{18}^{4-}$; Struktur Fig. 228 auf S. 1057). 2,2′-$B_{20}H_{18}^{4-}$ lässt sich reversibel zum *farblosen* Anion **2,2′-$B_{20}H_{19}^{3-}$** $\triangleq H_9B_{10}(\mu\text{-}H)B_{10}H_9^{3-}$ protonieren, das sich zunächst zu 1,2′-, dann zu 2,2′-$B_{20}H_{19}^{3-}$ isomerisiert. Die Deprotonierung von $B_{20}H_{19}^{3-}$ führt somit nach kurzer/mittlerer/langer Reaktionszeit zu 2,2′-/1,2′-/1,1′-$B_{20}H_{18}^{4-}$ (letzteres Borat stellt das stabilste der 3 Isomeren dar).

Derivate von $B_nH_n^{2-}$ ($n = 2-5$). Bezüglich organischer Derivate von $B_nH_n^{2-}$ ($n = 2$–5) sowie deren Protonierungs- bzw. Dehydrierungsprodukten B_nH_{n+2} bzw. B_nH_n vgl. S. 1132 f, bezüglich der Halogenide B_4Hal_4 S. 1102.

Derivate von $B_6H_6^{2-}$. Die Wasserstoffatome des in Form von Salzen isolierbaren, pseudoaromatischen Hydrido-*closo*-Hexaborats $B_6H_6^{2-}$ (t) lassen sich ähnlich wie die des aromatischen Benzols C_6H_6 (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie) durch Elektrophile El^+ (eingesetzt z. B. als Hal_2, $(CN)_2$, (SCN), $(SeCN)_2$, RHal) auf dem Wege über Zwischenprodukte (u), die dem H^+-Addukt (o) von $B_6H_6^{2-}$ gleichen, substituieren. Die Intermediate verwandeln sich hierbei unter El/H-Umlagerung in (v) (elektronenziehende Substituenten) bzw. in (w) (elektronenschiebende Substituenten):



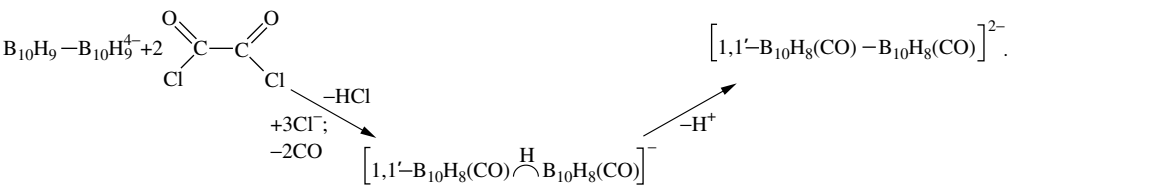
(t) $[B_6H_6]^{2-}$ (u) $[B_6H_6El]^-$ (v) z.B. $[B_6H_6Hal]^-$ (w) z.B. $[B_6H_6R]^-$

Der weitere Ersatz der H-Atome gegen El ($B_6H_6^{2-} + n\,ElHal \rightarrow B_6H_{7-n}El_n^- + n\,Hal^-$; $n = 1–6$) erfolgt entsprechend, ausgehend von *deprotonierten* Hexaboraten ($B_6H_{7-n}El_n^- \rightarrow B_6H_{6-n}El_n^{2-} + H^+$). Da die Acidität mit wachsender Elektronegativität und Zahl der Substituenten zunimmt (z. B. pK_S für $B_6H_6El^+ = 9.60$ (El = *n*-Bu), 8.85 (Me), 7.00 (H), 5.35 (Cl)), lässt sich $B_6H_6^{2-}$ zwar vollständig halogenieren, aber nur teilweise (dreifach) alkylieren. Was die *Halogenverbindungen* betrifft, so liefert die Teilchlorierung und -bromierung *cis*- und *trans*- sowie *mer*- und *fac*-Isomere, die Teiliodierung nur das *trans*- und *mer*-Isomere. Die *Perhalogenhexaboranate* $B_6Hal_6^{2-}$ können elektrochemisch zu relativ stabilen Radikalanionen $B_6Hal_6^{\bullet -}$ (*gelbgrün*/*orange*/*tiefblau* für Hal = Cl/Br/I) oxidiert werden, aber nicht darüber hinaus zu *hypercloso*-Hexaboran B_6Hal_6. Als weiteres Beispiel für $B_6H_6^{2-}$-Derivaten seien genannt: die *Chalkogenverbindungen* $B_6H_5S^{3-}$ und $B_6H_5Se^{3-}$ (gewinnbar aus $B_6H_5SCN^{2-}$ und $B_6H_5SeCN^{2-}$) sowie die *Stickstoffverbindungen* $B_6H_5(NO_2)^{2-}/(B_6H_5)_2N{=}O^{3-}$ (*gelb*/*blau*; gewinnbar durch Nitrierung von $B_6H_6^{2-}$ mit NO_2^-) bzw. $H_5B_6{-}N{=}N{-}B_6H_5^{3-}$ (gewinnbar durch Reduktion von $B_6H_5NO_2^{2-}$ mit Al.

Derivate von $B_7H_7^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-}$. Ähnlich wie von $B_6H_6^{2-}$ lassen sich auch von $B_nH_n^{2-}$ ($n = 7$, 8, 9, 11) *Perhalogenderivate* $B_nHal_n^-$ gewinnen, nämlich $B_7Br_7^{2-}$ durch Bromierung von $B_6H_5{-}B_6H_5$ mit N-Brom-succinimid, $B_8Cl_8^{2-}$ durch Chlorierung von $B_8H_8^{2-}$ mit Cl_2, $B_9Hal_9^{2-}$ und $B_{11}Hal_9^{2-}$ (Hal = Cl, Br, I) durch Halogenierung mit N-Halogen-succinimid. Sie lassen sich zu Radikalanionen $B_nHal_n^{\bullet -}$ ($B_9Hal_9^-$ in Form von Salzen isolierbar) und – mit Ausnahme von $B_{11}Hal_{11}^{\bullet -}$ – weiter zu *hypercloso*-Boranen B_nHal_n oxidieren ($B_{11}Hal_{11}^{\bullet -}$ dimerisiert nicht wie $B_{11}H_{11}^{\bullet -}$, sondern zerfällt irreversibel). Auch *Teilhalogenierungen* werden beobachtet, z. B. Bildung von 1-B_9H_8Hal (Hal = Cl, Br, I) durch Halogenierung von $B_9H_9^{2-}$ mit N-Halogen-succinimid, von $B_{11}H_2Br_9^{2-}$ bzw. $B_{11}H_7Br_4^{2-}$ durch Bromierung von $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit BrO^- oder Br_2, von $B_{11}HCl_{10}^{2-}$ durch Chlorierung von $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit Cl_2.

Derivate von $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$. Im Zuge *elektrophiler Substitutionen* lassen sich die Hydrido-*closo*-Borate $B_{10}H_{10}^{2-}$ bzw. $B_{12}H_{12}^{2-}$ durch Halogene in *Halogenderivate* $B_{10}H_{10-n}Hal_n^{2-}$ bzw. $B_{12}H_{12-n}Hal_n^{2-}$ (Hal = Cl, Br, I; $n = 1$ bis 10 bzw. 12), durch $PhN{\equiv}N^+$ in *Azoderivate*, durch RCO^+ in *Acylderivate* überführen usw. ($B_{10}H_{10}^{2-}$ wird leichter als $B_{12}H_{12}^{2-}$ angegriffen). Dabei erlaubt die Strukturformel von $B_{10}H_{10}^{2-}$ (Fig. 229 auf S. 1058), nach der 2 apicale und 8 äquatoriale Stellungen vorhanden sind, die Existenz von 2 isomeren *Mono-,* 6 isomeren *Di-*, 13 isomeren *Trisubstitutionsprodukten* usw. (gewisse Paare von Isomeren sind allerdings durch Umordnung der Boratome des B_{10}-Käfigs leicht ineinander umwandelbar; auch bildet sich nur 1-$B_{10}H_9Hal$). Beim hochsymmetrischen $B_{12}H_{12}^{2-}$ (Fig. 229 auf S. 1058; nur gleichwertige Positionen) sind es weniger Stellungsisomere, z. B. 1 *Mono*-und 3 isomere *Disubstitutionsprodukte* (in den Stellungen 1,2 bzw. 1,7 bzw. 1,12). Einwirkung von Fluorwasserstoff auf $B_{12}H_{12}^{2-}$ führt unter *nucleophiler Substitution* von H^- durch F^- zu *Fluorderivaten* $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$ (*n* bis 12). Die Ionen $\mathbf{B_{10}Hal_{10}^{2-}}$ bzw. $\mathbf{B_{12}Hal_{12}^{2-}}$ sind wie die unsubstituierten Ionen stabil gegen Säuren, Basen, Oxidationsmittel sowie Wärme (keine Bildung von *hypercloso*-$B_{10}Hal_{10}$ und -$B_{12}Hal_{12}$). Von besonderem Interesse ist die zu *inneren Diazoniumsalzen* **1,10-$B_{10}H_8(N_2)_2$** und **1,12-$B_{12}H_{10}(N_2)_2$** führende Reaktion von $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ zunächst mit $NaNO_2$ dann mit $NaBH_4$. Ein Ersatz von N_2 ist durch CO möglich: 1,10-$B_{10}H_8(N_2)_2$/1,12-$B_{12}H_{10}(N_2)_2 + 2CO \rightarrow$ 1,10-$B_{10}H_8(CO)_2$/1,12-$B_{12}H_{10}(CO)_2 + 2N_2$). Erwähnt sei des weiteren die in Stufen erfolgende Bildung von *Perhydroxo-dodecaborat* $\mathbf{B_{12}(OH)_{12}^{2-}}$ durch Einwirkung von 30%igen H_2O_2 auf $Cs_2B_{12}H_{12}$. Letztere Verbindung lässt sich mit $PhCH_2Cl$ in den Benzylester $\mathbf{B_{12}(OCH_2Ph)_{12}^{2-}}$ überführen (Ikosaeder-Symmetrie), der zum *pupurfarbenen Radikalion* $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}^{\bullet -}$ sowie darüber hinaus zum *hypercloso-Boran* $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$ (D_{3d}-Symmetrie), dem bisher einzigen Beispiel einer Verbindung $B_{12}X_{12}$, oxidiert werden kann. Die Oxidation des durch MeI/$AlMe_3$ erzeugbaren *Permethyl-dodecaborats* $\mathbf{B_{12}Me_{12}^{2-}}$ mit Ce^{4+} liefert das *blaue* Radikalanion $B_{12}Me_{12}^{\bullet -}$, das anders als $B_{12}H_{12}^{\bullet -}$ nicht dimerisiert (*hypercloso*-$B_{12}Me_{12}$ ist unbekannt).

Derivate von $B_{20}H_{18}^{2-/4-}$. Eingehend untersucht wurde auch die Chemie der Hydrido-*conjuncto*-icosaborate $B_{20}H_{18}^{2-}$- und $B_{20}H_{18}^{4-}$ (vgl. Anm.[18]), da Derivate des Ions mögliche Kandidaten für die *Neutroneneinfang-Krebstherapie* mit ^{10}B (S. 1043) sein könnten. Erwähnt sei nur die Bildung von $B_{20}H_{16}(CO)_2^{2-}$ durch Reaktion von $B_{20}H_{18}^{4-}$ (1,1′-Isomer) mit Oxalsäurechlorid:



1.2.4 Heteroborane[1,7,19]

Überblick

Systematik. Die „*Heteroborane*" („Carba-", „Sila-", „Aza-", „Phospha-", „Thia-", „Metalla-Borane" usw.) zählen wie die Borane zu den *Elektronenmangelverbindungen* und leiten sich von diesen durch Ersatz von BH- oder BH_2-Gruppen gegen isoelektronische Elementgruppen EH_n ab (E = C, Si, N, P, S, M usw.). Wie bei den Boranen unterscheidet man auch bei den Heteroboranen zwischen „*closo-Heteroboranen*" mit $(2n + 2)$ Gerüstelektronen, die eine *Käfigstruktur* von B- und E-Atomen aufweisen, „*nido-Heteroboranen*" mit $(2n + 4)$ Gerüstelektronen, die eine geöffnete Käfigstruktur besitzen und „*arachno-*" bzw. „*hypho-Heteroboranen*" mit $(2n + 6)$ bzw. $(2n + 8)$ Gerüstelektronen, denen noch offenere Strukturen zukommen (vgl. hierzu S. 1060). In ihnen besetzen die B- und E-Atome alle Ecken in Dreieckspolyedern bzw. alle bis auf eine, zwei oder drei Ecken.

Nomenklatur. Zur Bezeichnung der neutralen Heteroborane stellt man dem Namen des zugrundeliegenden Borans (S. 1054) die Anzahl sowie Art der Heteroatome voraus, die Anzahl der H-Atome als Zahl in Klammern hintan (z. B. für $C_2B_4H_8$, abgeleitet von *nido*-B_6H_{10}: „Dicarba-*nido*-hexaboran (8)").

Strukturverhältnisse. *Nichtmetallatome* nehmen im Heteroboranpolyeder bevorzugt Ecken mit *niedrigen, Metallatome* solche mit *hohen Koordinationszahlen* ein. Dementsprechend sind Isomerisierungen in der Regel mit einer Erniedrigung (Erhöhung) der Koordinationszahl der Nichtmetallatome (Metallatome) verbunden. Auch suchen *Nichtmetallatome* im Heteroboran bevorzugt *entfernte Ecken* auf (im Falle isomerer *closo*-Dicarbaborane ist das mit benachbarten Kohlenstoffatomen am instabilsten).

Wie im Falle der Borane tragen die Atome der Carbaborane Wasserstoffatome (oder Substituenten), und zwar jeweils ein *exoständiges* H-Atom sowie an der Käfigöffnung zusätzlich ein *endo-* und/oder *brückenständiges* H-Atom. Wasserstoffbrücken existieren hierbei nur zwischen BB-, nicht aber zwischen

---

[19] **Literatur.** Carbaborane. R. N. Grimes: „*Carboranes*", Acad. Press, New York 1970; „*Carbon-rich Carboranes and their Metal Derivatives*", Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 55–117; R. E. Williams: „*Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structure*", Adv. Inorg. Radiochem. **18** (1976) 67–142; T. Onak: „*Polyhedral Organoboranes*", Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 411–457; G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams (Hrsg.): „*Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*", Wiley, New York 1991; R. E. Williams: „*Early Carboranes and their Structural Legacy*", Adv. Organoment. Chem. **36** (1994) 1–55; P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston: „*Supramolecular assemblies formed from o-, m-, and p-carborane*", Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 169–198; C. A. Reed: „*Carboranes: A New Class of Weakley Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants, and Superacids*", Acc. Chem. Res. **31** (1998) 133–139; B. Wrackmeyer: „*Carborane – Wenn Kohlenstoff und Bor sich treffen*", Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 288–299; A. Berndt, M. Hoffmann, W. Siebert, B. Wrackmeyer: „*Carboranes: From Small Organoboranes to Clusters*", in M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): „Molecular Clusters of Main Group Elements", Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 267–309; C. A. Reed: „*Carborane acids: New, ‚strong yet gentle' acids for organic and inorganic chemistry*", Chem. Commun. (2005) 1669–1677. – Sonstige Nichtmetallborane. P. Paetzold: „*Five and Six-Coordinate Nitrogen in Azaborane Clusters*", Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 143–154; N. S. Hosmane, J. A. Magnire: „*Syntheses, Structures, Bonding and Reactivity of Main Group Heterocarboranes*", Adv. Organomet. Chem. **30** (1990) 99–150; P. Paetzold: „*Borane Clusters with Group 15 and Group 16 Heteroatoms: Survey of Compounds and Structures*"; L. Wesemann, N. S. Hosmane: „*Heteropolyboranes With the Heavier Group 14 Elements*", jeweils in M. Dries, H. Nöth (Hrsg.): „Molecular Clusters of Main Group Elements", Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 322–356: S. 310–321; H. Wadepohl: „*Hypoelektronische Dimetallaborane*", Angew. Chem. **114** (2002) 4394–4397; Int. Ed. **41** (2002) 4220; J. D. Kennedy et al.: „*An approach to megalo-boranes. Mixed and multiple Cluster fusion involving iridaborane and platinaborane cluster compounds. Crystal structure determinations by conventional and synchrotron methods*", Inorg. Chim. Acta **289** (1999) 95–124. – Metallaborane. R. N. Grimes: „*Metallocarboranes and Metalloboranes*" und L. J. Todd: „*Heterocarboranes*", Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 459–542, 543–553; K. P. Callahan, M. F. Hawthorne: „*Ten Years of Metalloboranes*", Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 145–186; C. E. Housecroft, T. P. Fehlner: „*Metalloboranes: Their Relationship to Metal-Hydrocarbon Complexes and Clusters*", Adv. Organomet. Chem. **21** (1982) 57–112; R. N. Grimes: „*Structure and Stereochemistry in Metalloboron Cage Componds*", Acc. Chem. Res. **11** (1978) 420–427; N. N. Greenwood, I. M. Ward: „*Metalloboranes and Metal-Boron Bonding*", Chem. Soc. Rev. **3** (1974) 231–271; N. N. Greenwood: „*The Synthesis, Structure and Chemical Reactions of Metalloboranes*", Pure Appl. Chem. **49** (1977) 791–802; C. E. Housecroft: „*Boron Atoms in Transition Metal Clusters*", Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 1–50; J. D. Kennedy: „*The Polyhedral Metalloborans: Metalloborane Clusters with Seven Vertices and Fewer (Part I), with Eight Vertices and More (Part II)*", Progr. Anorg. Chem. **32** (1984) 519–679, **34** (1986) 211–434; R. N. Grimes (Hrsg.): „*Metal Interactions with Boron Clusters*", Plenum Press, New York 1982; C. E. Housecroft: „*Boranes and Metalloboranes*", Horword, Chichester 1990; N. N. Greenwood: „*The concept of boranes as Ligands*", Coord. Chem. Rev. **226** (2002) 61–70; N. S. Hosmane, J. A. Maguire: „*Recent Advances in the Chemistry of Metallacarboranes*", Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 3989–3999.

BC- und CC-Gruppen. Nichtmetalle der Stickstoffgruppe sind in Heteroboranen zum Teil, solche der Sauerstoffgruppe immer wasserstofffrei. Metallatome sind in der Regel nicht mit Wasserstoff, sondern mit anderen exoständigen Liganden (Sulfanen, Phosphanen, Kohlenmonoxid usw.) koordiniert. Die *positive Ladung*, d. h. *die Acidität der H-Atome* verringert sich in den Reihen BHB > CH > BH und NH > CH, die *negative Ladung der B-Atome* mit der Anzahl von Nichtmetall-Bindungsnachbarn.

Bindungsverhältnisse. Die *Bindungsabstände* nehmen in Carbaboranen mit der Koordinationszahl der B- und C-Atome zu; auch vergrößern sie sich – da B-Atome größer als C-Atome sind – in der Reihe CC/CB/BB (ca. 1.45/ 1.65/1.70 Å für KZ = 5; 1.65/1.72/1.77 Å für KZ = 6; –/–/1.86 Å für KZ = 7). Für Carbaborane (Analoges gilt für *closo*-Borane) lassen sich vielfach neben „nicht-klassischen“ *closo*-, *nido*- und *arachno*-Strukturen (KZ der B- und C-Atome ≥ 4) auch „*klassische*“ Strukturen formulieren, in welchen den B-Atomen die Bindigkeit drei, den C-Atomen die Bindigkeit vier zukommt. Tatsächlich wurden in einigen wenigen Fällen Konkurrenzen zwischen klassicher und nicht-klassischer Struktur aufgefunden. So existiert das Carbaboran $C_4B_6R_{10}$ (Organylderivat des unbekannten, von $B_{10}H_{14}$ abgeleiteten nido-Carbaborans $C_4B_6H_{10}$) sowohl mit klassischer *Adamantan*- als auch nicht-klassischer *nido-Struktur*.

Besonders eingehend untersuchte Heteroborane, von denen – einschließlich ihrer Derivate, die nachfolgend nicht berücksichtigt wurden – bisher viele tausend Verbindungsbeispiele bekannt sind, stellen die *Carbaborane* dar. Sie enthalten bis zu 6 C-Atome (besonders häufig 2 C-Atome) und werden nachfolgend zunächst besprochen, dann andere *Nichtmetallaborane* und schließlich *Metallaborane* (vgl. auch heteroatomhaltige Bormodifikationen, S. 1046).

Carbaborane („Carborane“)[19]

***Closo*-Carbaborane.** Die *closo*-Carbaborane leiten sich von den *closo*-Boranaten $B_nH_n^{2-}$ durch Austausch von BH^-- gegen CH-Gruppen ab und haben die Formeln $CB_{n-1}H_n^-$ ($n = 6–12$) bzw. $C_2B_{n-2}H_n$ ($n = 5–12$). Unter den *neutralen Dicarbaboranen* ist das gasförmige, bei 25 °C stabile **Dicarba-*closo*-pentaboran(5) $C_2B_3H_5$** (Smp./Sdp. $-126.4/-3.7$ °C), dessen Molekül eine *trigonale Bipyramide* mit den zwei C-Atomen an den beiden Spitzen bildet (1,5-$C_2B_3H_5$; das isomere 1,2-$C_2B_3H_4$ mit benachbarten C-Atomen existiert nicht), isoelektronisch mit dem bisher unbekannten Boranat $B_5H_5^{2-}$. **Dicarba-*closo*-hexaboran(6) $C_2B_4H_6$**, von *oktaedrischer* Struktur, kommt in zwei isomeren Formen vor: als symmetrisches 1,6-$C_2B_4H_6$ (Smp./Sdp. $-30/+22.7$ °C) mit den beiden C-Atomen in *trans*-Stellung und als asymmetrisches 1,2-$C_2B_4H_6$ (instabil in Bezug auf 1,6-$C_2B_4H_6$) mit den beiden C-Atomen in *cis*-Stellung des Oktaeders. Von $B_6H_6^{2-}$ leitet sich darüber hinaus ein negativ geladenes „*Monocarba-closo-hexaborat*“ $CB_5H_6^-$ ab, das sich zum neutralen „*Monocarba-closo-hexaboran(7)*“ CB_5H_7 protonieren lässt (das „überzählige“ H-Atom ist über einer B_3-Dreiecksfläche lokalisiert). **Dicarba-*closo*-heptaboran(7) $C_2B_5H_7$** bildet wie $B_7H_7^{2-}$ eine *pentagonale Bipyramide* mit den beiden C-Atomen in nichtbenachbarten Stellungen der Äquatorialebene (2,4-$C_2B_5H_7$; die isomeren Formen, 1,2-, 1,7-, bzw. 2,3-$C_2B_5H_7$ mit höherkoordinierten bzw. benachbarten C-Atomen existieren nicht). Man kennt auch ein trigonal-bipyramidal gebautes „*Monocarba-closo-heptaborat*“ $CB_6H_7^-$ mit äquatorial lokalisiertem C-Atom. Den Carbaboranen **Dicarba-*closo*-octaboran(8) $C_2B_6H_8$** (isoliert als 1.7-$C_2B_6H_8$), **-nonaboran(9) $C_2B_7H_9$** (isoliert als 1,6-$C_2B_7H_9$) und **-undecaboran(11) $C_2B_9H_{11}$** (isoliert als 2,3-$C_2B_9H_{11}$) kommen wie $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ und $B_{11}H_{11}^{2-}$ die Strukturen eines *Dodekaeders, dreifach-überkappt-trigonalen Prismas* und *Oktadekaeders* zu (vgl. S. 1058). Entsprechendes gilt für „*Monocarba-closo-octaborat*“ $CB_7H_8^-$, „*-nonaborat*“ $CB_8H_9^-$ und „*-undecaborat*“ $CB_{10}H_{11}^-$. Das von $B_{10}H_{10}^{2-}$ abgeleitete **Dicarba-*closo*-decaboran $C_2B_8H_{10}$** (*zweifach-überkappt-antiprismatisch*) existiert in zwei isomeren Formen als 1,6- und 1,10-$C_2B_8H_{10}$ (vgl. Fig. 234; die Isomeren 1,2-, 2,3-, 2,4-, 2,6- und 2,7-$C_2B_8H_{10}$ mit benachbarten oder höherkoordinierten C-Atomen sind unbekannt). Das von $B_{12}H_{12}^{2-}$ abgeleitete **Dicarba-*closo*-dodecaboran(12) $C_2B_{10}H_{12}$** existiert gemäß seiner *Ikosaeder*-Struktur (vgl. Fig. 234) in drei isomeren Formen als 1,2- oder *ortho*-$C_2B_{10}H_{12}$ (Smp. 320 °C), als 1,7- oder *meta*-$C_2B_{10}H_{12}$ (Smp. 265 °C) und als 1,12- oder *para*-$C_2B_{10}H_{12}$ (Smp. 261 °C). Von $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ leiten sich darüber hinaus negativ geladene **„Monocarba-closo-deca-“** und **„-dodecaborate“ $CB_9H_{10}^-$** und **$CB_{11}H_{12}^-$** ab (Fig. 234). Die Halogenderivate 7,8,9,10,11,12-$CHB_{11}H_5X_6^-$ sowie $CHB_{11}X_{12}^-$ (X = Cl, Br, I) dienen als *extrem schwach koordinierende Anionen* (vgl. S. 252, 1128) zur Isolierung von Kationen hoher Labilität (z. B. $Ag(CO)_2^+$) oder höchster Lewis-Acidität (z. B. R_3Si^+). Die in Substanz isolierbaren (!) konjugierten Säuren $H(CHB_{11}H_5X_6)$ sowie $H(CHB_{11}X_{11})$ sind demgemäß superstark. Die leicht gemäß $Et_3Si^+ CHB_{11}Cl_{11}^- + KCl\,(fl.) \rightarrow Et_3SiCl + K(CHB_{11}Cl_{11})$ zugängliche Säure $H(CHB_{11}Cl_{11})$ stellt die bisher stärkste isolierbare Supersäure dar (z. B. $C_6H_6 \rightarrow C_6H_7^+$, $C_{60} \rightarrow C_{60}H^+$).

Das mit dem Borat $B_{13}H_{13}^{2-}$ (unbekannt) isoelektronische **Dicarba-*closo*-tridecaboran(13) $C_2B_{11}H_{13}$** ist nur in Form eines Substitutionsproduktes bekannt (bzgl. der Struktur vgl. Fig. 233 auf S. 1085). Von $B_nH_n^{2-}$ mit $n > 13$ bzw. $n < 5$ abgeleitete Dicarba-*closo*-borane $C_2B_{n-2}H_n$ lassen sich nicht als solche, aber in Form von Substitutionsprodukten synthetisieren (vgl. S. 1133f).

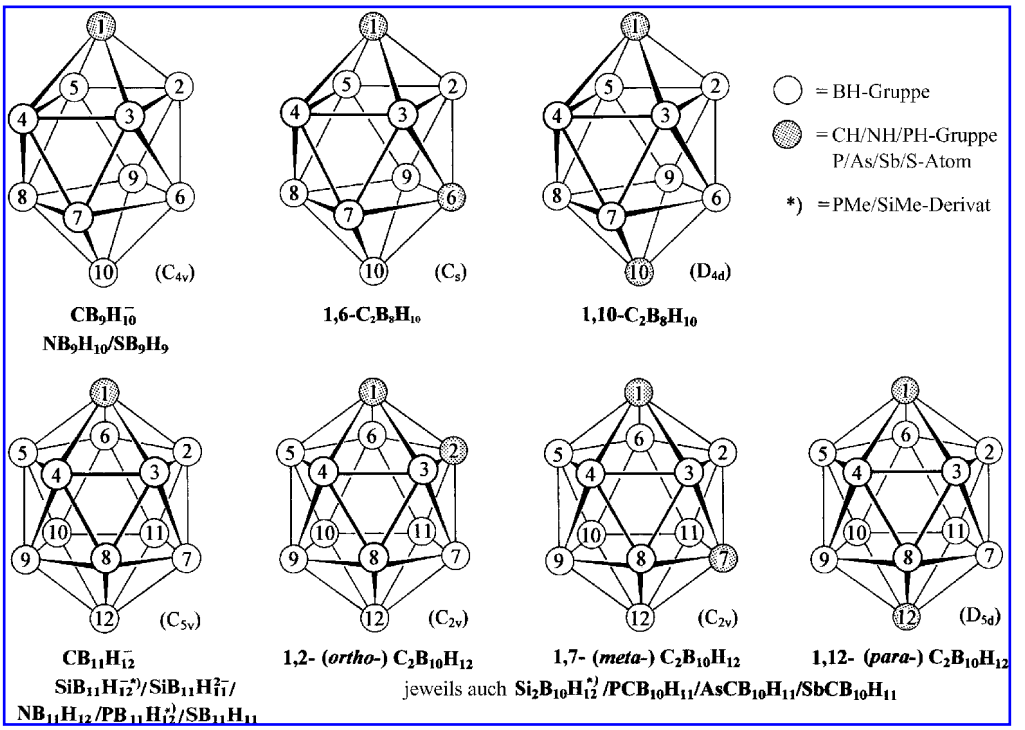


Fig. 234 „*Closo-Heteroborane*", abgeleitet von $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

Darstellung[19]. *Closo*-Carbaborane werden durch Pyrolyse oder elektrische Durchladung von *nido*- sowie *arachno-Boranen* in Anwesenheit von *Acetylen* gewonnen; auch entstehen sie durch Umsetzung dieser Borane mit C_2H_2 bei erhöhter Temperatur oder in Anwesenheit von Katalysatoren. So liefert die Thermolyse des *nido*-Carbaborans 2,3-$C_2B_4H_8$ bzw. die Reaktion des *nido*-Borans B_5H_9 mit C_2H_2 bei 500–600 °C die *closo*-Carbaborane 1,5-$C_2B_3H_5$, 1,6-$C_2B_4H_6$ und 2,4-$C_2B_5H_7$. Die höheren Carbaborane $C_2B_6H_8$, $C_2B_7H_9$, $C_2B_8H_{10}$ und $C_2B_9H_{11}$ werden andererseits am besten aus 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ durch Einwirkung starker Basen bei erhöhter Temperatur gewonnen. Das hierzu benötigte 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ entsteht dabei in hohen Ausbeuten aus *nido*-$B_{10}H_{14}$ und C_2H_2 in Anwesenheit von Donatoren D wie CH_3CN, Et_2S, RNH_2:

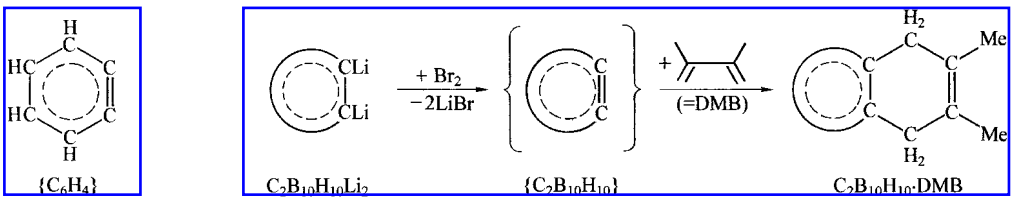
$$B_{10}H_{14} + 2D \rightarrow B_{10}H_{12}D_2 + H_2; \quad B_{10}H_{12}D_2 + C_2H_2 \rightarrow 1,2\text{-}C_2B_{10}H_{12} + 2D + H_2.$$

Das 1,7-Isomer bildet sich aus der 1,2-Verbindung durch thermische Umlagerung in der Gasphase bei ca. 470 °C, das 1,12-Isomer aus der 1,7-Verbindung durch kurzzeitiges Erhitzen auf 700 °C. Bezüglich der *closo*-Clusterexpansion mit Diboran vgl. weiter unten.

Eigenschaften. Den farblosen, flüchtigen *closo*-Carbaboranen kommt aufgrund ihres quasi-aromatischen Bindungscharakters („*dreidimensionale Aromatizität*"; vgl. *closo*-Boranate $B_nH_n^{2-}$ und Fullerene C_n) hohe *Thermostabilität* (meist bis 400 °C) zu. Besonders eingehend sind die gegen Wasser, Säuren, Alkalien und Oxidationsmittel ähnlich wie $B_{12}H_{12}^{2-}$ außerordentlich stabilen **Dicarba-*closo*-dodecaborane(12) $C_2B_{10}H_{12}$** (vgl. Fig. 234) untersucht worden. Wie bereits erwähnt, lagert sich das thermodynamisch weniger stabile 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ bei *erhöhter Temperatur* unter sukzessiver Vergrößerung des Abstands zwischen den C-Atomen über das stabilere Isomer 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ in das thermodynamisch stabilste Isomer 1,12-$C_2B_{10}H_{12}$ um. Hierbei handelt es sich um eine intramolekulare, in Einzelheiten noch unklare Umgruppierung der Bindungsbeziehungen im – bis 630 °C zersetzungsstabilen – C_2B_{10}-Gerüst (möglich erscheint der reversible Übergang „Ikosaeder ⇄ Kuboktaeder"; tatsächlich kommt dem Tetracarbaboran $C_4B_6H_8(SiMe_3)_4$ mit $CSiMe_3$-Gruppe kuboktaedrische Struktur zu).

Wie im Falle von $B_{12}H_{12}^{2-}$ lassen sich auch im Falle der Dicarbadodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$ die Wasserstoffatome ohne Zerstörung der Käfigstrukturen teilweise oder vollständig gegen Halogen, Alkyl, Acyl

und anderen Gruppen *elektrophil substituieren* (vgl. hierzu die elektrophile aromatische Substitution). Die schwach sauren CH-Gruppen können darüber hinaus durch starke Basen wie LiR, RMgBr *deprotoniert* werden. Bei der Umsetzung des hierbei gebildeten Dilithiumsalzes von 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ mit einem Moläquivalent Brom bildet sich intermediär ein – durch organische Diene und Ene abfangbares – Carbaboran $C_2B_{10}H_{10}$ (vergleichbar dem aus C_6H_4LiBr erzeugbaren 1,2-Dehydrobenzol C_6H_4):



In protonenaktiven Lösungsmitteln reagieren starke Basen mit 1,2- und 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ unter *Verkleinerung des Carbaborangerüsts* („*basischer Abbau*“), z. B.: *closo*-1,2-$C_2B_{10}H_{12} + EtO^- + 2\,EtOH \rightarrow$ *nido*-7,9-$C_2B_9H_{12}^- + B(OEt)_3 + H_2$. Der umgekehrte Weg, die *Erweiterung des Carbaborangerüsts* ist durch Einwirkung von Diboran auf *closo*-Borane $C_2B_{n-2}H_n$ ($n < 12$) möglich, z. B.: *closo*-1,6-$C_2B_7H_9 + \frac{1}{2}B_2H_6 \rightarrow$ *closo*-1,6-$C_2B_8H_{10} + H_2$. Durch *Reduktion* mit Alkalimetallen lässt sich $C_2B_{10}H_{12}$ in *nido*-$C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ überführen.

***Nido*-Carbaborane.** Die *nido*-Carbaborane leiten sich von den Boranen B_nH_{n+4} bzw. von deren Deprotonierungsprodukten durch Austausch von BH_2- oder BH^-- gegen CH-Gruppen ab. So entsprechen etwa dem *nido*-Hexaboran(10) B_6H_{10} mit *pentagonal-pyramidalem* Bau (S. 1080) die **Carba-*nido*-hexaborane $CB_5H_9/C_2B_4H_8/C_3B_3H_7/C_4B_2H_6$** (vgl. Fig. 235; von CB_5H_9, $C_2B_4H_8$ und $C_3B_3H_7$ leiten sich *Anionen* mit weniger Brückenprotonen ab, z. B.: $C_2B_4H_7^-$, $C_2B_4H_6^{2-}$). Auffallenderweise besitzt das Di-

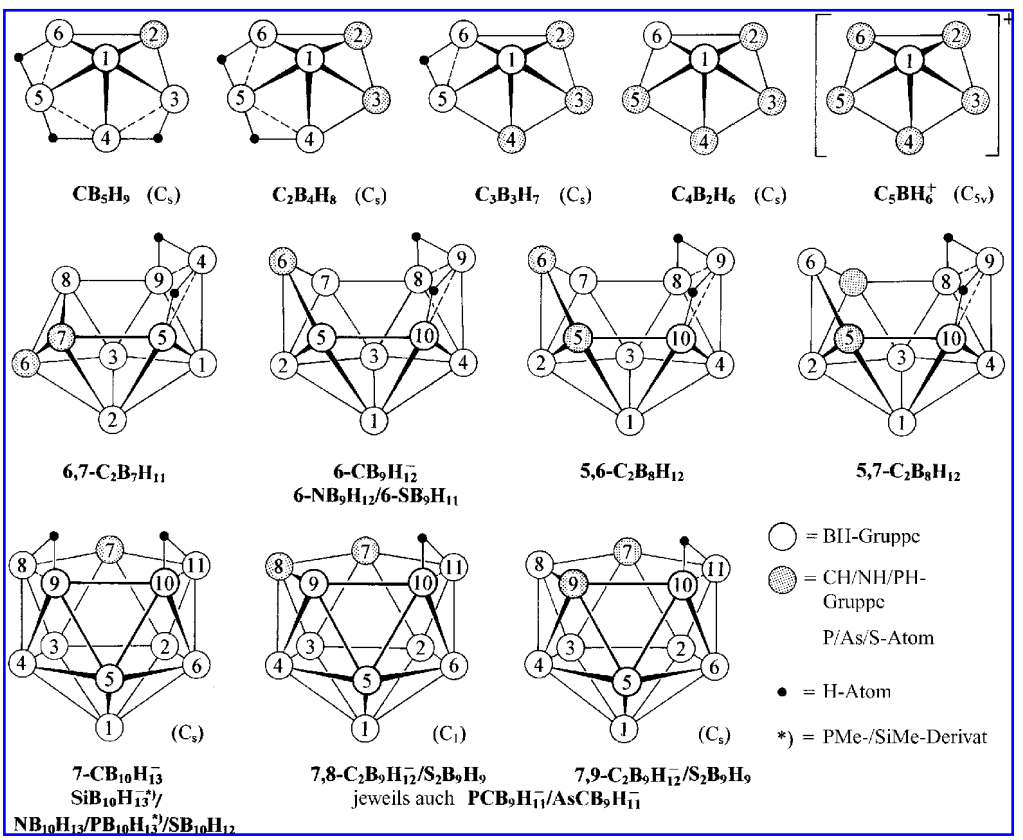


Fig. 235 „*Nido-Heteroborane*“, abgeleitet von B_6H_{10}, B_9H_{13}, $B_{10}H_{14}$, $B_{11}H_{15}$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

fluorderivat $C_4B_2H_4F_2$ mit BF-Gruppen – anders als $C_4B_2H_6$ – klassischen Bau: FB(—CH═CH—)$_2$BF. Da B_6H_{10} nur 4 durch CH-Reste ersetzbare BH_2-Gruppen enthält, existiert kein *neutrales Carbahexaboran mit mehr als vier C-Atomen*. Entsprechend der elektronischen Verwandtschaft von BH mit CH^+ muss das *„Pentacarbahexaboran(6)" einfach-positiv* geladen sein: $\mathbf{C_5BH_6^+}$ (für die Struktur des in Form von Derivaten zugänglichen Kations vgl. Fig. 235; $C_5BH_6^+$ leitet sich von $B_6H_{11}^+$, Fig. 231 auf S. 1079, durch Tausch von fünf BH_2- gegen CH-Gruppen ab). In analoger Weise müsste das *„Hexacarbahexaboran(6)" zwei positive* Ladungen tragen: $\mathbf{C_6H_6^{2+}}$ (bisher auch in Form von Derivaten unbekannt).

Weitere isolierte *nido*-Carbaborane (allgemeine Zusammensetzung $C_aB_{n-a}H_{n+4-a}$) sind u. a.: das von *nido*-Tetraboran(8) B_4H_8 abgeleitete **Carba-*nido*-tetraboran CB_3H_7** (ähnlich wie B_4H_8 nur in Form von Derivaten bekannt, vgl. S. 1136), das von *nido*-Pentaboran(9) B_5H_9 (S. 1135) abgeleitete **1,2-Dicarba-*nido*-pentaboran $C_2B_3H_7$**, die von *nido*-Octaboran(12) B_8H_{12} abgeleiteten **Carba-*nido*-octaborane $C_2B_6H_{10}$/ $C_4B_4H_8$**, die von *nido*-Nonaboran(13) B_9H_{13} (bzw. $B_9H_{12}^-$; vgl. S. 1180) abgeleiteten **Carba-*nido*-nonaborane CB_8H_{12}/$C_2B_7H_{11}$** (für Strukturen von $C_2B_7H_{11}$ vgl. Fig. 235; von $C_2B_7H_{11}$ leiten sich die *Anionen* $C_2B_7H_{10}^-$ und $C_2B_7H_9^{2-}$ ab), die von *nido*-Decaboran(14) $B_{10}H_{14}$ (S. 1181) abgeleiteten **Carba-*nido*-decaborane $CB_9H_{12}^-$/$C_2B_8H_{12}$** (für Strukturen vgl. Fig. 235) und die von *nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$ (bzw. $B_{11}H_{14}^-$, $B_{11}H_{13}^{2-}$; vgl. S. 1184) abgeleiteten **Carba-*nido*-undecaborane $CB_{10}H_{13}^-$/$C_2B_9H_{13}$** (von $CB_{10}H_{13}^-$ leiten sich die Anionen $CB_{10}H_{12}^{2-}$/$CB_{10}H_{11}^{3-}$, von $C_2B_9H_{13}$ die in zwei isomeren Formen existierenden Anionen $C_2B_9H_{12}^-$ ab; für Strukturen vgl. Fig. 235)[20].

Darstellung. Man erhält die *nido*-Carbaborane durch Umsetzung von *Boranen* mit *Acetylen* unter milden Bedingungen (bei schärferen Bedingungen entstehen die *closo*-Carbaborane, s. o.). So bilden sich z. B. aus B_5H_9 und C_2H_2 in der Gasphase bei 215 °C die B_6H_{10}-Derivate CB_5H_9 und 2,3-$C_2B_4H_8$, aus B_4H_{10} und C_2H_2 bei 25–50 °C in der Gasphase die *nido*-Carbaborane $C_2B_3H_7$ (B_5H_9-Derivat) sowie CB_5H_9 und $C_2B_4H_8$ (B_6H_{10}-Derivate). Auch durch Abbau von closo-Carbaboranen mit starken Basen können *nido*-Carbaborane entstehen. So ergibt das *closo*-Carbaboran $C_2B_{10}H_{12}$ bei der Behandlung mit Methylat in Methanol das *nido*-Carbaboran $C_2B_9H_{13}$ ($B_{11}H_{14}^-$-Derivat).

Eigenschaften. Die *nido*-Carbaborane sind thermolabiler und weniger beständig gegen Hydrolyse und Luftoxidation als die *closo*-Carbaborane. Bei der *Pyrolyse oder UV-Bestrahlung* wandeln sie sich ganz allgemein in die stabileren *closo*-Carbaborane um. So geht das *nido*-Carbaboran $C_2B_9H_{13}$ beim Erhitzen auf 100 °C unter H_2-Entwicklung in das *closo*-Carbaboran $C_2B_9H_{11}$ über und das *nido*-Carbaboran 2,3-$C_2B_4H_8$ in die *closo*-Carbaborane 1,5-$C_2B_3H_5$, 1,6-$C_2B_4H_6$ sowie 2,4-$C_2B_5H_7$. Ähnlich wie *nido*-Borane lassen sich auch die (neutralen und anionischen) *nido*-Carbaborane *deprotonieren*, z. B.: $C_2B_4H_8 \rightarrow C_2B_4H_7^- \rightarrow C_2B_4H_6^{2-}$; $C_2B_7H_{11} \rightarrow C_2B_7H_{10}^- \rightarrow C_2B_7H_9^{2-}$; $CB_{10}H_{13}^- \rightarrow CB_{10}H_{12}^{2-} \rightarrow CB_{10}H_{11}^{3-}$. Die aus den Anionen 7,8- und 7,9-$C_2B_9H_{12}$ (Fig. 235) durch Abstraktion des Brückenwasserstoffs mit Basen hervorgehenden Anionen 7,8- und 7,9-$C_2B_9H_{12}^{2-}$ sind ähnlich gute *π-Komplexliganden* wie das Cyclopentadienyl-Anion $C_5H_5^-$ (s. weiter unten).

***Arachno*- und *hypho*-Carbaborane.** Von den *arachno*-Boranen B_nH_{n+6} leiten sich die *arachno*-Carbaborane (allgemeine Zusammensetzung $C_nB_{n-a}H_{n+6-a}$) durch Austausch der BH_2- gegen isoelektronische CH- bzw. CH_2^+-Gruppen ab. Doch sind hier nur wenige Verbindungen bekannt: **CB_8H_{14}/$C_2B_7H_{13}$** (abgeleitet

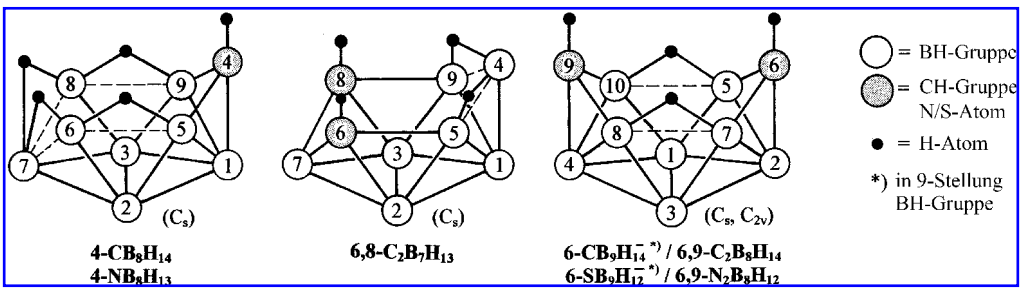


Fig. 236 *Arachno*-Carbaborane, abgeleitet von B_9H_{15}, $B_{10}H_{16}$ bzw. $B_9H_{14}^-$, $B_{10}H_{14}^{2-}$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

[20] Interessanterweise existiert das „Tetracarbadodecaboran(10)" $C_4B_6Me_4Et_6$ in einer „klassischen" Struktur mit C_4B_6-Adamantan-Gerüst (Bildung aus *nido*-Carbaboran(5) $C_2B_3Me_2Et_3$ durch Reduktion mit Kalium und anschließender Oxidation mit Iod) und in einer „nicht-klassischen" Struktur mit C_4B_6-*nido*-Gerüst (Bildung aus ersterer Verbindung beim Erhitzen).

von $B_9H_{14}^-$; vgl. Fig. 236) bzw. **$C_2B_8H_{14}$/$CB_9H_{14}^-$** (abgeleitet von $B_{10}H_{14}^{2-}$; vgl. Fig. 236). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang das kohlenstoffreiche *arachno*-Carbaboran **$C_6B_6H_{12}$**, das sich formal von supraikosaedrischem $B_{14}H_{14}^{2-}$ (unbekannt), vermindert um zwei B-Ecken, ableitet.

Ihre Darstellung kann durch Clusterabbau von *closo*- oder *nido*-Carbaboranen erfolgen, z. B. *closo*-1,6-$C_2B_8H_{10} + OH^- + 2H_2O \rightarrow$ *arachno*-1,3-$C_2B_7H_{12}^- + B(OH)_3$ oder *nido*-1,7-$C_2B_9H_{12}^- + 6H_2O \rightarrow$ *arachno*-1,3-$C_2B_7H_{13} + 2B(OH)_3 + 5H^+ + 6\ominus$ (Oxidationsmittel: Chromsäure). Aus der Gruppe der *hypho-Carbaborane* kennt man bisher die Verbindung $C_3B_4H_{14}$, die aus B_4H_{10} und Propin CH≡CMe im Heiß-Kalt-Reaktor entsteht.

Sonstige Nichtmetallaborane[19]

Die Boratome der Borane und Hydridoborate lassen sich außer durch Kohlenstoff auch durch andere Elemente E der Kohlenstoffgruppe (Tetrele) sowie zudem durch Elemente der Stickstoff- und Sauerstoffgruppe (Pentele, Chalkogene) austauschen, die man unter dem Namen **„Nichtmetallaborane“** zusammenfasst und dadurch von den Metallaboranen (s. unten) abgrenzt (Ersatz von BH_2 bzw. BH^- durch SiH, N, O^+ und Homologe bzw. von BH durch Si, N^+ und Homologe). Beispiele für *Tetrela-*, *Pentela-* und *Chalkogenaborane*, die – mit Ausnahme einiger Sila- und Phosphaborane – keine Substituenten aufweisen, sind in Tab. 102, ihre Strukturen in den Fig. 234, 235 und 236 wiedergegeben. Ersichtlicherweise handelt es sich hauptsächlich um *closo*- und *nido*-, darüber hinaus um *arachno*- und sogar *hypho*-Nichtmetallaborane mit 9 (in einem Falle 8) bis 12 (E + B)-Atomen (zwei Sorten E-Atome finden sich in *nido*-$EAs_2B_8H_8$ mit E = S, Se). Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Verbindung *nido*-Oxaboran $OB_{11}H_{12}^-$, sowie *arachno*-$S_2B_9H_{10}^-$, die sich von einem mono- sowie digekappten 13-Eck-Supraikosaeder (S. 1085) ableiten. Des weiteren kennt man **Heterocarborane** wie z. B. *closo*-$ECB_{10}H_{11}$ (E = P, As, Sb; abgeleitet von *closo*-$CB_{11}H_{12}^-$, Fig. 234), *nido*-$NC_2B_8H_{11}$ (abgeleitet von *nido*-$C_2B_9H_{12}^-$, Fig. 235), *nido*-$ECB_9H_{11}^-$ (E = P, As; abgeleitet von $CB_{10}H_{13}^-$, Fig. 235).

Tab. 102 Verbindungsbeispiele neutraler und negativ geladener Nichtmetallaborane (bezüglich der Struktur vgl. Fig. 234/235/236 für *closo*-/*nido*-/*arachno*-Verbindungen).

	Silaborane und Homologe	**Azaborane und Homologe**	**Thiaborane und Homologe**
Closo (Fig. 234)	$(SiMe)_2B_{10}H_{10}$, $(SiMe)B_{11}H_{11}^-$, $EB_{11}H_{11}^{2-}$ (E = Ge, Sn, Pb), $Sn_2B_{10}H_{10}^{2-}$	$NB_9H_{10}/EB_9H_9^-$ (E = N, P), $NB_{11}H_{12}/EB_{11}H_{11}^-$ (E = N bis Bi), $PB_{11}H_{11}Me$	SB_9H_9, $EB_{11}H_{11}$ (E = S, Se, Te)
nido (Fig. 235)	$(SiMe)B_{10}H_{12}^-$ $(EMe_2)B_{10}H_{12}$ (E = Si, Ge, Sn)	$NB_9H_{12}/NB_9H_{11}^-$, $NB_{10}H_{13}/EB_{10}H_{12}^-$ (E = N, P, As), $NB_{10}H_{11}^{2-}$, $(PMe)B_{10}H_{12}$, $E_2B_9H_{10}^-/E_2B_9H_9^{2-}$ (E = As, Sb)	$SB_8H_9^-$, $SB_9H_{11}/SB_9H_{10}^-$, $SB_{10}H_{12}/EB_{10}H_{11}^-$ (E = S, Se, Te), $SB_{10}H_{10}^{2-}$, $E_2B_9H_9$ (E = S, Se) $OB_{11}H_{12}^-$
arachno (Fig. 236)	–	NB_8H_{13}, $N_2B_9H_{13}$, $N_2B_8H_{12}$, $NB_{10}H_{14}^-$,	$S_2B_7H_9$, $SB_9H_{12}^-$, $SB_9H_{11}^{2-}$, $S_2B_9H_{10}^-$
hypho	–	–	$S_2B_6H_9^-$, $S_2B_7H_{11}$

Darstellung. Die Bildung der *Azaborane* und *Azacarbaborane*, d. h. die „Einführung“ von NH-Gruppen in Borane und Carbaborane gelingt z. B. durch Reaktion letzterer mit Natriumnitrit $NaNO_2$. Auch lässt sich das *nido*-Gerüst von $NB_{10}H_{13}$ durch Einwirkung von BH_3 bei erhöhten Temperaturen zum *closo*-Gerüst schließen: $NB_{10}H_{13} + BH_3 \cdot NEt_3 \rightarrow Et_3NH^+NB_{11}H_{11}^- + 2H_2$. Die *closo-1,2-Phospha-*, *Arsa-* und *Stibacarbaborane* $ECB_{10}H_{11}$ entstehen aus den Halogeniden EX_3 und *nido*-$CB_{10}H_{11}^{3-}$ (Deprotonierungsprodukt von $CB_{10}H_{13}^-$, Fig. 235). Sie lassen sich um 500 °C (um 600 °C) in die 1,7- (die 1,12-)Isomeren umlagern. Der Abbau von *closo*-1,2- und 1,7-$ECB_{10}H_{11}$ mit Basen in protonenaktiven Lösungsmitteln führt wie im Falle von 1,2- und 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ zu *nido*-Verbindungen (7,8- und 7,9-$ECB_9H_{11}^-$). Bei der Umsetzung von *nido*-$B_{10}H_{14}$ mit Ammoniumpolysulfid bildet sich das *Thiaboran arachno*-$SB_9H_{12}^-$ ($B_{10}H_{14} + S^{2-} + 4H_2O \rightarrow SB_9H_{12}^- + B(OH)_4^- + 3H_2$), das bei 200 °C unter H_2-Eliminierung in die deprotonierte Form von *nido*-SB_9H_{11} übergeht.

Eigenschaften. Die erwähnten Heteroborane und -carbaborane stellen wie die Carbaborane *farblose* Verbindungen oder Salze dar, deren thermische und hydrolytische Stabilität in Richtung *closo-*, *nido-*, *arachno*-Heteroboran sinkt. Auch können sie sowohl als *Protonendonatoren* wie *-akzeptoren* wirken (z. B. sind $NB_{11}H_{12}$ sowie $SB_{10}H_{12}$ Säuren, $NB_{10}H_{11}^{2-}$ sowie $SB_{10}H_{10}^{2-}$ Basen) und vermögen hinsichtlich ML_n (M = Metall, L = geeigneter Ligand) als *Komplexliganden* aufzutreten (s. u.).

Metallaborane (Hydridopolyborat-Komplexe)[19]

Die pentagonalen Öffnungen der *nido*-Anionen $B_{11}H_{11}^{4-}$, $CB_{10}H_{11}^{3-}$, $NB_{10}H_{11}^{2-}$, $SB_{10}H_{10}^{2-}$, 7,8- bzw. 7,9-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ usw. (vgl. Fig. 235) sind *strukturell und elektronisch mit dem Cyclopentadienid* $C_5H_5^-$ *vergleichbar* („*isolobal*"; jeweils senkrecht zum planaren fünfgliedrigen Ring angeordnete, mit 6 Elektronen gefüllte „π-Orbitale"; vgl. Fig. 237 und Isolobalprinzip auf S. 1379). Demgemäß bilden die (weniger negativ geladenen) Anionen analog $C_5H_5^- = Cp^-$ **Sandwich-Komplexe**, wie M. F. Hawthorne und seine Arbeitsgruppe 1965 entdeckten. Z. B. entsprechen dem Komplex $FeCp_2$ („*Ferrocen*"; vgl. Fig. 203, S. 917), in welchem Eisen eine Edelgasschale mit 18 Außenelektronen zukommt (6 Elektronen von Fe^{2+}, 2×6 Elektronen von Cp^-), die Komplexe $[CpFe(C_2B_9H_{11})]^-$ und $[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ (Fig. 237; vgl. hierzu auch S. 1850f).

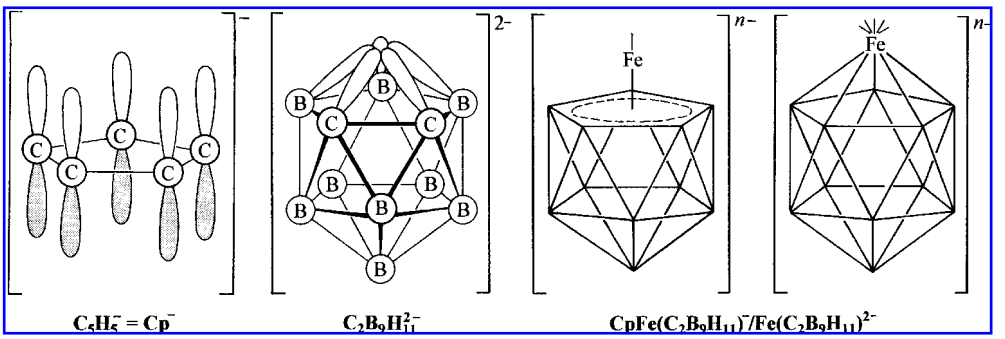


Fig. 237 Die Liganden $C_5H_5^-$ sowie $C_2B_9H_{11}^{2-}$ und ihre Komplexe.

Die betreffenden zweiwertigen Eisenkomplexe lassen sich auch als **closo-Verbindungen** mit $(2n + 2)$ Gerüstelektronen beschreiben (vgl. Fig. 237), die sich vom *closo*-Carbaboran $C_2B_{10}H_{12}$ durch Ersatz einer BH- durch die „isolobale" $FeCp^-$- bzw. $Fe(C_2B_9H_{11})^{2-}$-Gruppe ableiten. Da gemäß dem auf S. 1060 Besprochenen jedes Hauptgruppenelement $(v + l - 2)$ und jedes Nebengruppenelement $(v + l - 12)$ Elektronen zum Käfiggerüst beisteuern (v = Anzahl der Valenzelektronen der betreffenden Elemente = 3/4/8 für B/C/Fe; l = Anzahl der von den zusätzlichen Liganden der Elemente beigesteuerten Elektronen = 1/5 für H/Cp), stehen dem FeC_2B_9-Gerüst des $CpFe(C_2B_9H_{11})^-$-Ions, das formal aus einem FeCp-Rest $v + l - 12 = 8 + 5 - 12 = 1$), zwei CH-Gruppen $(v + l - 2 = 4 + 1 - 2 = 3)$ und neun BH-Gruppen $(v + l - 2 = 3 + 1 - 2 = 2)$ zusammengesetzt ist, nach der „*Elektronen-Abzählregel*" (S. 1060) insgesamt $1 + 2 \times 3 + 9 \times 2 + 1 = 26$ Gerüstelektronen unter Hinzurechnung der negativen Ladung zur Verfügung. 26 Elektronen werden nun exakt für eine *closo*-Verbindung mit 12 Polyederatomen benötigt $(2n + 2 = 2 \times 12 + 2 = 26)$. *Closo*-Strukturen liegen auch anderen Komplexen des Typus $[M^n(C_2B_9H_{11})_2]^{n-4}$ mit Metallionen, die wie Fe(II), Co(III), Ni(IV), Pd(IV) 6 Außenelektronen oder wie Fe(III), Cr(III), Ti(II) weniger als 6 Außenelektronen (5,3,2) besitzen, zugrunde.

Den **nido-** bzw. **arachno-Verbindungen** mit Metall-Bor-Clustern (Ersatz von BH- oder BH_2-Gruppen durch Fragmente ML_n) kommen – wie den *nido*- bzw. *arachno*-Boranen (S. 1060) – $(2n + 4)$ bzw. $(2n + 6)$ Gerüstelektronen zu. Hat infolgedessen ein Metall wie Ni(II), Pd(II), Au(III), Cu(II), Au(II) in Sandwich-Komplexen $[M^n(C_2B_9H_{11})_2]^{n-4}$ mehr d-Außenelektronen (8,9) als Fe(II) (6), so bildet sich eine „offenere" Struktur aus. Das Metall liegt dann etwa in 7,8-$C_2B_9H_{11}^{2-}$-Komplexen nicht mehr zentrisch über dem fünfgliederigen Ring des Liganden, sondern ist in Richtung der drei B-Atome mehr oder weniger stark „versetzt" (Hg(II) mit 10 d-Außenelektronen ist in $(Ph_3P)Hg(C_2B_9H_{11})$ nur noch mit einem B-Atom des fünfgliedrigen Rings kovalent verknüpft).

Darstellung. Aus Boranaten und Heteroboranaten. Ein wichtiges Verfahren zur Erzeugung von metallhaltigen Heteroboranen besteht in der Umsetzung von *Polyboranaten* und *Heteropolyboranaten* mit *Metallhalogeniden* MX_n, bzw. L_mMX_n (L z. B. R_3P, CO, C_5H_5) oder mit *Metallcarbonylen*, z. B.:

$$2\ nido\text{-}C_2B_9H_{11}^{2-} + FeCl_2 \xrightarrow{-2Cl^-} closo\text{-}Fe(C_2B_9H_{11})_2^{2-} \underset{(Na)}{\overset{(Luft)}{\rightleftharpoons}} closo\text{-}Fe(C_2B_9H_{11})_2^-;$$

$$nido\text{-}NB_{10}H_{12}^- + (Ph_3P)_3RhCl \longrightarrow closo\text{-}(Ph_3P)_2HRh(NB_{10}H_{11}) + Cl^- + PPh_3;$$

$$nido\text{-}C_2B_9H_{11}^{2-} + Mo(CO)_6 \xrightarrow{(h\nu)} closo\text{-}(CO)_3Mo(C_2B_9H_{11})^{2-} + 3CO;$$

$$nido\text{-}B_5H_8^- + (Ph_3P)_2(CO)IrCl \longrightarrow nido\text{-}(Ph_3P)_2(CO)Ir(B_5H_8) + Cl^-.$$

(Bezüglich der Strukturen der erzeugten Komplexe vgl. das oben Besprochene sowie Fig. 237, 238.) Ähnlich wie $FeCl_2$ reagieren viele andere Metallhalogenide mit $C_2B_9H_{11}^{2-}$ unter Bildung von – häufig oxidier- oder reduzierbaren – Sandwich-Komplexen $M^n(C_2B_9H_{11})^{n-4}$ (M^n u.a. Ti(II, III), V(II, III), Cr(III), Mn(II), Fe(II, III), Co(II, III), Ni(II, III, IV), Pd(III, IV), Cu(II, III), Au(II, III), Al(III)).

Eine Modifikation des Verfahrens besteht darin, dass man die benötigten *nido*-Heteropolyboranate zunächst aus *closo*-Heteropolyboranaten durch *Reduktion* (z.B. *closo*-$C_2B_{10}H_{12} + 2e^- \rightarrow$ *nido*-$C_2B_{10}H_{12}^{2-}$) oder durch *Clusterabbau mit Basen* (vgl. S. 1094) erzeugt. Auf diese Weise gelangt man in ersterem Falle nach Einführung des Metalls zu einem *vergrößerten* „supraikosaedrischen“ *closo*-*Cluster* (z.B. $C_2B_{10}H_{12}$ mit 12 Ecken → $CpCoC_2B_{10}H_{12}$ mit 13 Ecken → $(CpCo)_2C_2B_{10}H_{12}$ mit 14 Ecken; vgl. Fig. 238 und S. 1085), in letzterem Falle nach Einführung der Metalle zu einem *gleichgroßen closo*-*Cluster* (z.B. $CpCoC_2B_{10}H_{12} \rightarrow (CpCo)_2C_2B_9H_{11}$) oder nach Oxidation des BH-ärmeren Borans zu einem *verkleinerten closo*-*Cluster* (z.B. $CpCoC_2B_9H_{11} \rightarrow CpCoC_2B_8H_{10}$; vgl. Fig. 238).

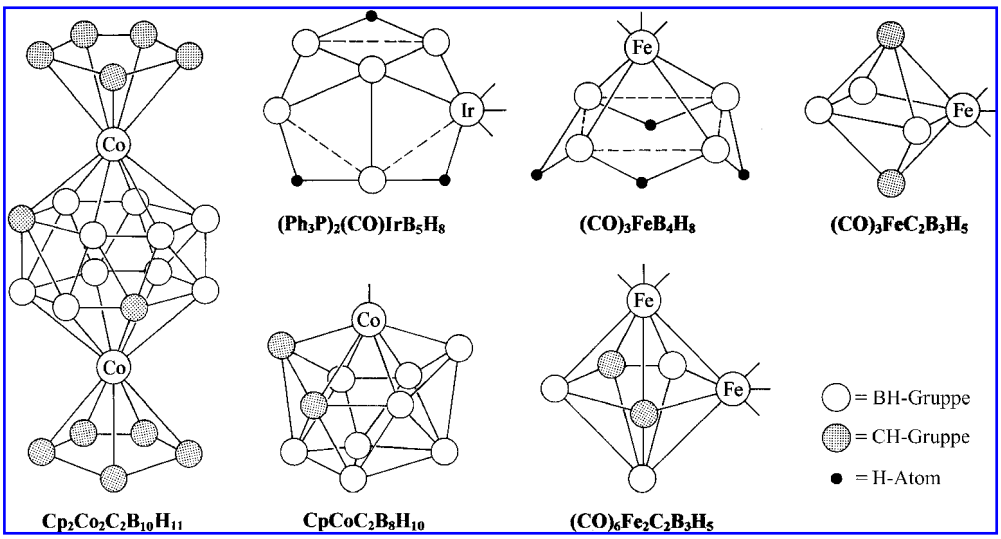


Fig. 238 Metallaborane und -carbaborane.

Aus Boranen und Heteroboranen. Metallhaltige Heteropolyborane werden darüber hinaus durch Umsetzung von *Polyboranen* und *Heteropolyboranen* mit geeigneten Metallverbindungen gewonnen. Beispielsweise setzt sich etwa $Fe(CO)_5$ bei erhöhter Temperatur mit B_5H_9 unter Ersatz von BH gegen $Fe(CO)_3$ zu $(CO)_3FeB_4H_8$ und mit $C_2B_3H_5$ unter Clustererweiterung zu $(CO)_3FeC_2B_3H_5$ sowie $\{(CO)_3Fe\}_2C_2B_3H_5$ um (vgl. Fig. 238). Es lassen sich zusätzlich zur apicalen BH-Gruppe in B_5H_9 auch BH-Gruppen der Basis durch Komplexfragmente ersetzen, wie die Beispiele $[(CO_3)Fe]_2B_3H_7$ und $[(CO_3)Ru]_3B_2H_6$ lehren. Letzterer Komplex enthält bereits mehr Metall- als Boratome und lässt sich deshalb ebensogut als Bora-Metallcluster beschreiben.

Eigenschaften. Übergangsmetallsubstituierte Borane und Nichtmetallaborane stellen in der Regel *farbige*, flüchtige Verbindungen oder nichtflüchtige Salze dar. Die den „Metallocenen“ MCp_2 entsprechenden *closo*-Verbindungen $M^n(C_2B_9H_{11})^{n-4}$ sind in der Regel stabiler als erstere. Dementsprechend vermag der $C_2B_9H_{11}$-Ligand anders als der Cp^--Ligand vergleichsweise hohe und niedrige Oxidationsstufen der Metalle zu stabilisieren (z.B. Ni(IV), Cu(III), Ti(II), Zr(II), Hf(II)). Auch lassen sich in metallgebundenen $C_2B_9H_{11}^{2-}$ die H-Atome ohne Zerstörung des *closo*-Komplexes elektrophil substituieren (z.B. durch Halogen).

1.3 Halogenverbindungen des Bors[1, 21]

Überblick

Systematik. Bor bildet gemäß Tab. 103 **Halogenide** des Typs $\mathbf{BX_3}$ („*Bor(III)-Halogenide*"), $\mathbf{B_2X_4}$ („*Bor(II)-Halogenide*") und $\mathbf{(BX)_n}$ („*Bor(I)-halogenide*"; $n = 4, 7, 8, 9$; Halogenide mit $n = 10, 11, 12$ existieren wohl nur als kurzlebige Intermediate) sowie Fluorverbindungen der Zusammensetzung $\mathbf{B_nF_{n+m}}$ (m bisher = 2, 4), nämlich neben BF_3 und B_2F_4, ferner B_3F_5, B_8F_{12}, (= $(B_4F_6)_2$) und $B_{10}F_{12}$. Darüber hinaus kennt man **Halogenoborate** der Zusammensetzung $\mathbf{BX_4^-}$, $\mathbf{B_2X_6^{2-}}$, $\mathbf{(BX)_n^-}$ ($n = 6–12$), $\mathbf{(BX)_n^{2-}}$ ($n = 6–12$) sowie **teilhalogenierte Borane** und **Hydridoborate** (vgl. S. 1063, 1077, 1079, 1087f). Auch existieren bei höheren Temperaturen monomere Bormonohalogenide **BX („Borylene")**. Bezüglich der **Halogenidoxide** vgl. S. 1107.

Tab. 103 Borhalogenide (ΔH_f in kJ/mol).

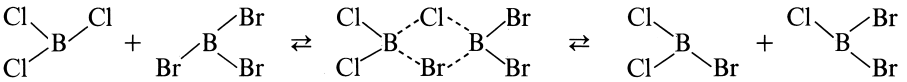
Verbindungstyp	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
$\mathbf{BX_3}$[a] **Bortrihalogenide** (Trihalogenborane)	$\mathbf{BF_3}$ *Farbloses* Gas Smp. −128.4 °C Sdp. −99.9 °C ΔH_f(g) = −1136.0 kJ	$\mathbf{BCl_3}$ *Farbloses* Gas Smp. −107.3 °C Sdp. 12.5 °C ΔH_f(g) = −403.8 kJ (fl) = −427.2 kJ	$\mathbf{BBr_3}$ *Farblose* Flüssigk. Smp. −46 °C Sdp. 91.3 °C ΔH_f(g) = −205.6 kJ (fl) = −239.7 kJ	$\mathbf{BI_3}$ *Farblose* Krist. Smp. 49.9 °C Sdp. 210 °C ΔH_f(g) = +71.1 kJ (fl) = +31 kJ
$\mathbf{B_2X_4}$ **Dibortetrahalogenide** (Tetrahalogendiborane(4))	$\mathbf{B_2F_4}$[b] *Farbloses* Gas Smp. −56 °C Sdp. −34.0 °C ΔH_f(g) = −1440.1 kJ	$\mathbf{B_2Cl_4}$ *Farblose* Flüssigk. Smp. −92.6 °C Sdp. 66.5 °C ΔH_f(fl) = −523.0 kJ	$\mathbf{B_2Br_4}$ *Farblose* Flüssigk. Smp. ca. 1 °C Zers. Raumtemp.	$\mathbf{B_2I_4}$ *Gelbe* Kristalle Smp. 94–95 °C Zers. > 100 °C ΔH_f ca. −80 kJ
$\mathbf{(BX)_n}$ **Bormonohalogenide**	$\mathbf{(BF)_n}$ Bisher nur als Verbindungsgemisch[b]	$\mathbf{(BCl)_n}$ $n = 4, 8, 9$ *Gelbe* bis *dunkelrote* Kristalle[c]	$\mathbf{(BBr)_n}$ $n = 4, 7, 8, 9$ *Gelbe* bis *dunkelrote* Kristalle[d]	$\mathbf{(BI)_n}$ $n = 8, 9$ *Dunkelbraune* Kristalle[e]

a) Gemäß $BX_3 + BX'_3 \leftrightarrows BX_2X' + BXX'_2$ bilden sich auch **gemischte Borhalogenide** (X, X′ = Halogen; vgl. S. 1098), darüber hinaus **teilhalogenierte Borane** (X = Halogen, X′ = Wasserstoff; vgl. S. 1068). Beispiele für letzteren Verbindungstyp: $\mathbf{BHF_2}$ (Sdp. −118 °C), $\mathbf{BHCl_2}$ (Sdp. 0.2 °C), $\mathbf{BHBr_2}$ (Dismutationsneigung: → BH_3/BBr_3), $\mathbf{BHI_2}$ (noch unsicher), $\mathbf{BH_2Cl}$ (instabiles Zwischenprodukt der Umsetzung von $B_2H_6 + HCl$; als $BH_2Cl(SMe_2)$ isolierbar), $\mathbf{B_2H_5F}$ (instabiles Zwischenprodukt der Umsetzung von $B_2H_6 + HF$), $\mathbf{B_2H_5Cl}$ (Smp./Sdp. −143.4/−78.5 °C bei 18 mbar), $\mathbf{B_2H_5Br}$ (Smp./Sdp. −104/10 °C), $\mathbf{B_2H_5I}$ (Smp. −110 °C). – **b**) Es existieren auch $\mathbf{B_3F_5}$ (*farblose* Substanz, Smp. ca. −50 °C, Zers.), $\mathbf{B_8F_{12}}$ (*gelbe* Flüssigkeit), $\mathbf{B_{10}F_{12}}$ (*farblose* Kristalle) und andere Fluoride. – **c**) $\mathbf{B_4Cl_4}$ (*fahlgelbe* Kristalle, Smp. 95 °C, Sblp. 30 °C/31 mbar), $\mathbf{B_8Cl_8}$ (*pupurrote* Kristalle, Smp. 185 °C), $\mathbf{B_9Cl_9}$ (*orangefarbene*, sublimierbare Kristalle, Smp. > 350 °C). – **d**) $\mathbf{B_4Br_4}$ (*tiefgelbe,* sublimierbare Kristalle, Smp. 108 °C/Zers.), $\mathbf{B_7Br_7}$ (*dunkelrote*, nicht sublimierbare, bis über 250 °C thermostabile Kristalle), $\mathbf{B_8Br_8}$ (nicht näher charakterisiert), $\mathbf{B_9Br_9}$ (*dunkelrote*, sublimierbare Kristalle). – **e**) $\mathbf{B_8I_8}$ (*dunkelbrauner* Feststoff), $\mathbf{B_9I_9}$ (*dunkelbrauner* Feststoff).

Strukturen. Die Bor(III)-halogenide haben als *Abkömmlinge des Monoborans* BH_3 *trigonal-planaren* Bau (vgl. nachfolgende Zusammenstellung). Zum Unterschied von BH_3 und den elementhomologen Aluminium(III)-halogeniden (S. 1151) sind sie – gleich den Bortriorganylen (S. 1127) – nicht di- oder polymer, sondern *monomer*. Dass aber auch hier wie im Falle der Aluminiumhalogenide Halogenbrücken wirksam werden können, erkennt man daraus, dass z. B. Mischungen von BCl_3 und BBr_3 bei Raumtemperatur rasch und reversibel ihr Halogen unter Bildung *gemischter Borhalogenide* austauschen (in festem BF_3 liegen schwache intermolekulare Wechselwirkungen vor (trigonal-bipyramidales Bor mit drei kurzen Ab-

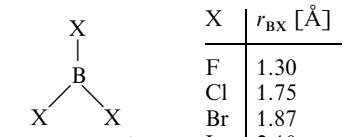
[21] **Literatur.** A. G. Massey: „*The Halides of Boron*", Adv. Inorg. Radiochem. **10** (1967) 1–152; J. S. Hartman, J. M. Miller: „*Adducts of the Mixed Trihalides of Boron*", Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 147–177; W. A. Sharp: „*Fluoroboric Acids and Their Derivatives*", Adv. Fluorine Chem. **1** (1960) 68–128; P. L. Timms: „*Chemistry of Boron and Silicon Subhalides*", Acc. Chem. Res. **6** (1973) 118–123; A. G. Massey: „*The Subhalides of Boron*", Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 1–54; G. Olah: „*Friedel-Crafts and Related Reactions*", 4 Bände, Interscience, New York 1963; J. A. Morrison: *Chemistry of the Polyhedral Boron Halides and the Diboran Tetrahalides*", Chem. Rev. **91** (1991) 35–48.

ständen (1.29 Å) zu den äquatorialen und zwei langen Abständen (2.70 Å) zu den axialen F-Atomen; Analoges gilt für die übrigen Trihalogenide in einer Edelgasmatrix):



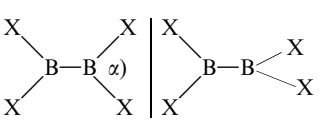
Analoges ist der Fall beim Vermischen anderer Borhalogenide. Bei der Zusammengabe von BF_3, BCl_3 und BBr_3 bzw. BCl_3, BBr_3 und BI_3 erhält man u.a. die Verbindungen BFClBr und BClBrI. *Isolieren* lassen sich alle diese gemischten Borhalogenide *nicht*, da sie untereinander im reversiblen Gleichgewicht stehen, doch ist ihre Existenz schwingungs- und kernresonanzspektroskopisch sichergestellt. Auch andere Borverbindungen BY_3 tauschen mit Borhalogeniden BX_3 ihre Substituenten Y und X aus. So reagieren BF_3 und $B(OR)_3$ in der Gasphase miteinander unter Bildung von $BF_2(OR)$ und $BF(OR)_2$, und B_2O_3 setzt sich mit BF_3 bzw. BCl_3 beim Erwärmen zu Trihalogenboroxinen $(BXO)_3$ um (S. 1107).

Die Bor(II)-halogenide B_2X_4 (isovalenzelektronisch mit $C_2O_4^{2-}$, N_2O_4) leiten sich strukturell vom – nicht isolierbaren – Diboran(4) B_2H_4 ab und weisen demgemäß eine BB-Einfachbindung auf (vgl. nachfolgende Zusammenstellung). Die Moleküle sind im Kristall *planar* gebaut, während in flüssiger oder gasförmiger Phase die beiden BX_2-Hälften um 90° gegeneinander verdreht vorliegen (Rotationsbarriere 7.5 kJ/mol für B_2Cl_4, 12.8 kJ/mol für B_2Br_4). Die BX-Abstände entsprechen wie im Falle der Trihalogenide BX_3 einem Zwischenwert zwischen einfacher und doppelter Bindung (vgl. S. 1051). B_3F_5 leitet sich von B_2F_4 durch Ersatz eines F-Atoms gegen die BF_2-Gruppe ab.



D_{3h}-Symmetrie
BX_3 (gasf.)

X	r_{BX} [Å]
F	1.30
Cl	1.75
Br	1.87
I	2.10



D_{2h}-Symmetrie (fest) **B_2X_4** D_{2d}-Symmetrie (gasf.)

X	$r_{BB/BX}$ [Å]	α[°]	
F	1.67/1.32	120	D_{2h}
Cl	1.75/1.73	120.5	D_{2h}
F	1.72/1.32	117.2	D_{2d}
Cl	1.70/1.75	118.7	D_{2d}

In den Bor(I)-halogeniden $(BX)_n$ bzw. deren *Dianionen* $(BX)_n^{2-}$ (Analoges gilt für die Monoanionen $(BX)_n^-$) nehmen die Boratome in B_4X_4 die Ecken eines *Tetraeders*, in $B_7X_7/B_7X_7^{2-}$ die Ecken einer *pentagonalen Bipyramide*, in $B_8X_8/B_8X_8^{2-}$ die Ecken eines Dodekaeders, in $B_9X_9/B_9X_9^{2-}$ die Ecken eines *dreifach-überkappten trigonalen Prismas* (das B_9-Gerüst ist fluktuierend), in $B_{10}X_{10}^{2-}$, $B_{11}X_{11}^{2-}$ und $B_{12}X_{12}^{2-}$ die Ecken eines *zweifach-überkappten quadratischen Antiprismas*, eines *Oktadekaeders* und eines *Ikosaeders* ein (bezüglich der Polyederstruktur vgl. Fig. 229 auf S. 1058). Jedes Boratom ist mit einem Halogenatom verknüpft, wobei die BX-Bindungen auf den Mittelpunkt des B_n-Käfigs gerichtet sind. Die Halogenide $(BX)_n$ stellen perhalogenierte *hypercloso*-Borane dar, deren Boratomkäfige nur durch $2n$ Elektronen – statt $(2n+2)$ Elektronen wie bei *closo*-Boranen – zusammengehalten werden (jedes B-Atom steuert 2 Elektronen bei). In den tetraedrisch gebauten B_4X_4-Molekülen reichen die 4×2 Elektronen des B_4-Käfigs gerade für vier BBB-Dreizentrenbindungen aus (über jeder B_3-Dreiecksfläche ein Bindungselektronenpaar). Die in B_nX_n ($n = 7, 8, 9$) fehlenden 2 Elektronen werden möglicherweise durch π-Rückbindungen der Halogenatome geliefert. Die Dianionen $B_nX_n^{2-}$ ($n = 6$–12) sind, da ihre Boratomkäfige $(2n+2)$ Elektronen aufweisen, den *closo*-Boranen zuzurechnen. Bezüglich der Struktur der Fluorverbindungen B_8F_{12} und $B_{10}F_{12}$ vgl. S. 1103.

Bor(III)-halogenide und Halogenoborate

Bortrifluorid BF_3. Darstellung. BF_3 wird in der *Technik* durch Erhitzen von *Dibortrioxid* B_2O_3, *Borsäure* H_3BO_3 oder *Borax* $Na_2B_4O_7$ bzw. anderen Boraten mit *Flussspat* und *Oleum* $H_2SO_4 \cdot xSO_3$ hergestellt. Dabei bildet sich zunächst Fluorwasserstoff ($CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$), welcher dann unter der wasserentziehenden Wirkung von Oleum fluorierend auf das Boroxid, die Borsäure bzw. die Borate einwirkt:

$$B_2O_3 + 6HF \rightarrow 2BF_3 + 3H_2O; \qquad H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4.$$

Bessere Ausbeuten erhält man durch den Zweistufenprozess: $Na_2B_4O_7 + 12HF \rightarrow Na_2O \cdot 4BF_3 + 6H_2O$; $Na_2O \cdot 4BF_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + H_2O + 4BF_3$. Auch aus Borsäure und Fluorsulfonsäure ist BF_3 zugänglich: $3HSO_3F + H_3BO_3 \rightarrow BF_3 + 3H_2SO_4$.

Im *Laboratorium* lässt sich BF_3 bequem durch Thermolyse von *Diazonium-tetrafluoroboraten* darstellen, z.B.:

$$Ph{-}N{\equiv}N^{+}BF_4^{-} \rightarrow PhF + N_2 + BF_3 .$$

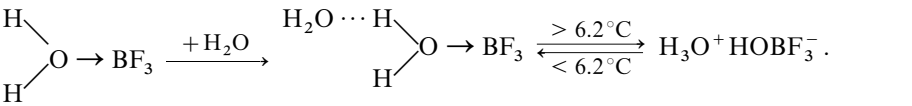
Bortrifluorid kommt als *Druckgas* oder als *Diethylether-Addukt* $BF_3 \cdot OEt_2$ (Smp. $-57.7\,^{\circ}C$; Sdp. $125\,^{\circ}C$) in den *Handel*.

Eigenschaften. BF_3 ist ein *farbloses*, *erstickend riechendes* Gas (vgl. Tab. 103; MAK-Wert $= 3\ mg/m^3$). Es wirkt als starke *Lewis-Säure* und vereinigt sich mit Donatoren D wie Wasser, Alkoholen, Ethern, Thioethern, Ammoniak, Aminen, Cyanverbindungen, Phosphanen, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Fluoridionen usw. leicht zu Addukten (*Bortrifluorid-Komplexen*):

$$D + BF_3 \rightleftarrows D{\rightarrow}BF_3 .$$

Hierbei wirkt das Borzentrum als *harte Säure* und bildet deshalb mit N- oder O-haltigen Donoren stabilere Komplexe als mit P- oder S-haltigen. Substituenten am Donor-Zentrum, welche dieses durch *induktive Effekte* elektronenärmer oder durch *sterische Effekte* sperriger machen, vermindern die D → B-Bindungsstärke. Infolgedessen sinkt die Stabilität von Amin- oder Etheraddukten etwa in der Donorreihenfolge $NMe_3 > Me_2NCl > MeNCl_2 \gg NCl_3$ (elektronischer Einfluss) bzw. C_4H_8O (THF) $> Me_2O > Et_2O > {}^{i}Pr_2O$ (sterischer Einfluss). Kein BF_3-Addukt bildet Fluorwasserstoff in Abwesenheit basischer Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole. Andererseits kann das Metallatom geeigneter Metallkomplexe ML_n hinsichtlich BF_3 als Lewis-Base wirken (z. B. Bildung von $Cp_2H_2\mathbf{W}(BF_3)$, $(Ph_3P)_2(CO)Cl\mathbf{Ir}(BF_3)_2$). In analoger Weise wie BF_3 wirken auch die anderen Trihalogenide BX_3 wie ganz allgemein Bor(III)-Verbindungen als Lewis-Säuren, wobei die Adduktstabilität hinsichtlich eines bestimmten nicht zu sperrigen Donors meist in folgender Reihe der Bor(III)-Verbindungen sinkt (vgl. S. 1052): $BI_3 > BBr_3 > BCl_3 > BH_3 > B(CF)_3 > B(C_6F_5)_3 > BF_3 > BPh_3 > BMe_3 > B(OR)_3 > B(NR_2)_3$.

In den Addukten $D{\rightarrow}BF_3$ tragen die dem Donoratom („Ligator") benachbarten Atome stärkere positive Partialladungen als in den Donoren D selbst. Die Addition protonenaktiver Donatoren wie Wasser, Alkohole, Ammoniak, Amine an BF_3 ist demgemäß mit einer *Erhöhung der Brönsted-Acidität* von D verbunden. So stellt etwa das Wasseraddukt $BF_3 \cdot H_2O$ („*Hydroxytrifluoroborsäure*"), das sich wasserfrei als *farblose*, ölige, zersetzliche Flüssigkeit (Smp. $6.0\,^{\circ}C$) isolieren lässt, eine starke Säure dar (s. u.), welche ein weiteres Wassermolekül unter Bildung einer *farblosen*, flüssigen Verbindung $BF_3 \cdot 2H_2O$ („*Oxonium-hydroxytrifluoroborat*") anlagert, die unterhalb des Schmelzpunktes ($6.2\,^{\circ}C$) als Hydrat, oberhalb als Oxoniumsalz vorliegt:



Bortrifluorid-Hydrat **Bortrifluorid-Dihydrat** **Oxonium-hydroxotrifluoroborat**

In analoger Weise bilden Alkohole oder Carbonsäuren 1 : 1- und 2 : 1-Komplexe.

Die gleichen Gründe, die eine Aciditätserhöhung protonenaktiver Donatoren in Anwesenheit von BF_3 bedingen, haben eine *Steigerung der Organylierungs- und Acylierungstendenz* organischer Verbindungen RX bzw. RCOX (X u. a. Hal, OH, OR) durch BF_3 zur Folge:

$$RX + BF_3 \rightleftarrows R^{+} + XBF_3^{-}; \qquad RCOX + BF_3 \rightleftarrows RCO^{+} + XBF_3^{-}.$$

Bortrifluorid ist demgemäß in der Lage, organische Reaktionen, die über „präformierte" Kationen des Typs R^{+} oder RCO^{+} ablaufen, zu katalysieren. Beispiele derartiger „*Friedel-Crafts-Reaktionen*", die zudem durch Lewis-Säuren wie BCl_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ beschleunigt werden, stellen im engeren Sinne Alkylierungen und Acylierungen von Aromaten dar (z. B. $C_6H_6 + RX$ bzw. $AcX \rightarrow C_6H_5R$ bzw. $C_6H_5Ac + HX$) und im weiteren Sinne Veresterungen von Carbonsäuren, Polymerisation von Alkenen, Isomerisierung von Alkenen und substituierten Alkanen, Cracken von Kohlenwasserstoffen, Nitrieren und Sulfonieren aromatischer Verbindungen (in letzteren Fällen Bildung von NO_2^{+} bzw. HSO_3^{+} gemäß: $HNO_3 + BF_3 \rightarrow NO_2^{+} + HOBF_3^{-}$; $H_2SO_4 + BF_3 \rightarrow HSO_3^{+} + HOBF_3^{-}$).

Durch *Wasser* im Überschuss wird BF_3 unter Substitution von Fluorid gegen Hydroxid in Borsäure und Fluorwasserstoff zerlegt, wobei HF seinerseits mit BF_3 zu Tetrafluoroborsäure HBF_4 abreagiert (vgl. Hydrolyse von SiF_4, S. 946):

$$BF_3 + 3\,HOH \rightleftarrows B(OH)_3 + 3\,HF \quad (1)$$

$$3\times\ |\quad HF + BF_3 \rightleftarrows HBF_4 \quad (2)$$

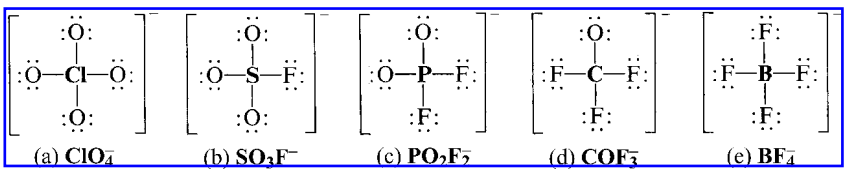
$$4\,BF_3 + 3\,HOH \rightleftarrows B(OH)_3 + 3\,HBF_4\,. \quad (3)$$

Die Hydrolyse (1) stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar (vergleichbare Stärke der Bindungen B—F sowie B—OH) und lässt sich unter wasserentziehenden Bedingungen umkehren (vgl. Darstellung von BF_3). Da die B—Cl- und insbesondere B—Br- sowie B—I-Bindungen viel schwächer als die B—F-Bindungen sind, erfolgt die Hydrolyse von BCl_3, BBr_3 und BI_3 einsinnig in Richtung $B(OH)_3$, und zwar in letzteren Fällen mit explosionsartiger Heftigkeit. (Aus gleichen Gründen lassen sich nur von BF_3, nicht aber von BCl_3, BBr_3, BI_3 Addukte mit protonenaktiven Donatoren wie H_2O, ROH, RNH_2 gewinnen.) Von Metallhydriden oder -organylen (LiH, LiR, RMgBr) wird BF_3 in $(BH_3)_2$ oder BR_3 übergeführt.

Verwendung von BF_3 bzw. BF_3-Addukten (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenmaßstab): Als Friedel-Crafts-Katalysator, als Flussmittel, als Räuchermittel, zur Herstellung anderer Borverbindungen, in Neutronenzählkammern (man nutzt $^{10}BF_3$).

Tetrafluoroborsäure HBF_4. Darstellung. Die durch Zusammentritt von Borfluorid und Fluorwasserstoff gemäß (2) entstehende und in Umkehrung von (1) *technisch* durch Einwirkung von 50%iger Flusssäure auf Borsäure gemäß $B(OH)_3 + 4\,HF \rightarrow HBF_4 + 3\,H_2O$ gewinnbare „*Fluoroborsäure*“ HBF_4 kann nur in wässriger Lösung erhalten werden, worin sie als Oxoniumsalz $H_3O[BF_4]$ vorliegt, das isolierbar ist. Ihre Metallsalze, die „*Fluoroborate*“ MBF_4 lassen sich durch Auflösen der betreffenden Metalloxide, -hydroxide oder -carbonate in wässeriger Fluoroborsäure oder – im Falle der Alkali- und Erdalkaliverbindungen – durch direkte Vereinigung von Metallfluoriden und Bortrifluorid erzeugen.

Eigenschaften. Die wässrige Fluoroborsäure stellt eine *farblose*, *giftige*, stark ätzende Flüssigkeit dar, die *stark sauer* wirkt und Glas nicht angreift. Die Fluoroborate zeigen hinsichtlich ihrer *Kristallstrukturen* und *Löslichkeiten* weitgehende Analogie mit den Perchloraten. Hierin äußert sich der analoge Aufbau von Perchlorat- (a) und Fluoroborat-Ion (e), der auch in den ähnlichen Schmelzpunkten von $H_3O[ClO_4]$ (+ 50 °C) und $H_3O[BF_4]$ (+ 52 °C) zum Ausdruck kommt:



Gleiches wie vom Perchlorat-Ion gilt auch vom isoelektronischen *Fluorosulfat*- (b) (S. 591), *Difluorophosphat*- (c) (S. 803) und *Trifluorocarbonat*-Ion (d), von denen sich wie im Falle (a) und (e) starke Säuren ableiten (Fluoroschwefelsäure, Difluorophosphorsäure, Trifluormethanol) und die alle wie (a) und (e) tetraedrische Struktur besitzen.

Die *Stabilität* der Fluoroborate $M[BF_4]$ nimmt mit der Größe des Kations M^+ zu: $NaBF_4$ zersetzt sich bei 384 °C, $CsBF_4$ schmilzt unzersetzt bei 550 °C. Die zum Unterschied vom BF_4^- sehr hydrolyseempfindlichen Homologen BCl_4^-, BBr_4^- und BI_4^- können überhaupt nur mit großen Kationen isoliert werden.

In *wässriger Lösung* ist Fluoroborsäure HBF_4 (genauer: Oxoniumtetrafluoroborat $H_3O^+BF_4^-$) gemäß

$$HBF_4 + H_2O \rightleftarrows HBF_3(OH) + HF$$

teilweise hydrolysiert, wobei das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt ($K = 2.3 \cdot 10^{-3}$ bei 25 °C). Die dabei gebildete „*Hydroxo-fluoroborsäure*“ $HBF_3(OH) = BF_3 \cdot H_2O$ (s. o.) ist ebenfalls eine starke Säure, wenn auch nicht ganz so stark wie HBF_4. Sie bildet Salze des Typus $M[BF_3(OH)]$, die u. a. auch aus Borfluorid BF_3 und Metallhydroxid MOH synthetisierbar sind. Die weitere Hydrolyse von $HBF_3(OH)$ zu $HBF_2(OH)_2$ (farblose, sirupöse Flüssigkeit, Smp. 4 °C), $HBF(OH)_3$ und $HB(OH)_4$ (= wässrige Borsäure, S. 1105) findet nur in sehr geringem Ausmaße statt. Die Hydrolyseprodukte, deren Acidität mit dem Hydrolysegrad sinkt, werden auch bei der Darstellung der Fluoroborsäure aus Borsäure und Flusssäure (s. oben) als Zwischenstufen gebildet. Die Reaktion

$$HBF_4 \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HBF_3(OH) \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HBF_2(OH)_2 \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HBF(OH)_3 \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HB(OH)_4$$

lässt sich also von beiden Seiten her verwirklichen.

Die *Lewis-Basizität* von BF_4^- ist äußerst *gering*. In der Tat wirkt BF_4^- als eines der schwächsten Komplexliganden, doch sind einige, leicht in die Komponenten dissoziierende *η^1-Tetrafluoroborat-Metallkomplexe* bekannt (in $Ag(Me_2py)_2BF_4$ verknüpft BF_4^- $Ag(Me_2py)_2^+$-Ionen zu Ketten).

Verwendung. Die Fluoroborsäure ermöglicht als starke Säure Reaktionen, die unter der katalytischen Wirkung von Protonen ablaufen (z. B. Bildung von Carbonsäuren aus Alkenen, Wasser und Kohlenmonoxid: $>C{=}C< + H_2O + CO \rightarrow >CH-C<COOH$). Fluoroborate werden als Flussmittel bei der galvanischen Metallabscheidung und als Flammschutzmittel genutzt.

Bortrichlorid BCl_3. Darstellung. BCl_3 kann direkt *aus den Elementen* gewonnen werden: $B + 1.5\,Cl_2 \rightarrow BCl_3 + 427.5$ kJ. In der *Technik* stellt man es durch Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemisch von *Dibortrioxid* und *Kohle* bei 530 °C dar:

$$B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO\,.$$

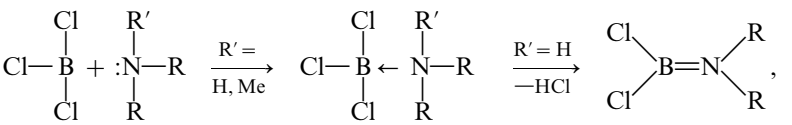
Im *Laboratorium* lässt sich BCl_3 z. B. durch *Chloridierung* von BF_3 mit $AlCl_3$ bei 150–200 °C erzeugen: $BF_3 + AlCl_3 \rightarrow BCl_3 + AlF_3$.

Eigenschaften. Bortrichlorid ist ein *farbloses*, an feuchter Luft stark rauchendes Gas (vgl. Tab. 103). Charakteristisch ist seine große Empfindlichkeit gegenüber *Wasser*, durch welches es unter *Substitution* von Cl^- gegen OH^- sofort zu Borsäure und Salzsäure zersetzt wird:

$$BCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3\,HCl.$$

In entsprechender Weise führt die Einwirkung von Alkoholen ROH zu Borsäureestern $B(OR)_3$, von Aminen R_2NH zu Borsäureamiden $B(NR_2)_3$, von Thioalkoholen RSH zu Thioborsäureestern $B(SR)_3$, von wasserfreier Perchlorsäure (bei −78 °C) zu Bortriperchlorat $B(ClO_4)_3$.

Die Reaktionen mit Wasser, Alkoholen, Aminen usw. verlaufen über Addukte $D \rightarrow BCl_3$ der Donatoren D an das Bortrichlorid, das wie die anderen Bortrihalogenide bestrebt ist, sein Außenelektronensextett zu einem Oktett zu ergänzen; derartige Addukte werden im Falle nicht-protonenaktiver Donatoren isolierbar, z. B.:



sind aber dennoch zersetzlich, z. B.: $X_3B{-}OR_2 \rightarrow X_2B{-}OR + RX$ (langsam).

Die Anlagerungsverbindungen sind erwartungsgemäß *beständiger gegen Wasser* als das freie Bortrichlorid, da bei ihnen die für die primäre Anlagerung des Wassers erforderliche *vierte Koordinationsstelle* des Bors *besetzt* ist. So kann beispielsweise die – besonders stabile – Additionsverbindung $BCl_3 \cdot NMe_3$ (Me = Methyl; *farblose* Kristalle von Smp. 243 °C) aus Wasser umkristallisiert oder mit Wasser gekocht werden, ohne dass eine Hydrolyse der BCl-Bindungen erfolgt (vgl. auch die H_2O-Beständigkeit von $NaBF_4$ oder $NaBH_4$). Bei der Anlagerung eines Chlorid-Ions Cl^- an das BCl_3-Molekül entsteht ein dem Tetrafluoroborat-Ion BF_4^- entsprechendes „*Tetrachloroborat-Ion*“ BCl_4^-. Solche Tetrachloroborate sind aber – wie erwähnt – nur in Form von Salzen mit großem Kation beständig (Et = Ethyl; py = Pyridin):

$$[NEt_4]Cl + BCl_3 \rightarrow [NEt_4][BCl_4]; \qquad [pyH]Cl + BCl_3 \rightarrow [pyH][BCl_4].$$

Auch gemischte Tetrahalogenoborate wie $M[BF_3Cl]$ existieren.

Verwendung von BCl_3 (Weltjahresproduktion: mehrere 100 t): In der Halbleitertechnik (Dotierung mit Bor), zum Herstellen von Bor sowie von Borverbindungen, für Friedel-Crafts-Reaktionen (s. o.).

Bortribromid BBr_3 (*farblose*, stark rauchende Flüssigkeit; Tab. 103) lässt sich analog BCl_3 durch *Halogenierung* von B_2O_3 mit Br_2 in Gegenwart von Kohlenstoff (technischer Prozess) oder durch *Umhalo-*

genidierung von BF_3 mittels $AlBr_3$ (Laborprozess), **Bortriiodid BI_3** (*farblose*, blätterige, hygroskopische Kristalle, Tab. 103) am bequemsten durch Iodierung von $NaBH_4$ gemäß $NaBH_4 + 2I_2 \rightarrow NaI + BI_3 + 2H_2$ darstellen. Beide Trihalogenide zerfallen bei Wärme- oder Lichteinwirkung und bilden „*Tetrabromoborate*" BBr_4^- und „*Tetraiodoborate*" BI_4^-, die allerdings nur in Gegenwart großer Gegenionen stabil sind. BBr_3 dient wie BCl_3 in der Halbleitertechnik, zur Gewinnung von Bor und Borverbindungen sowie darüber hinaus zur Etherspaltung ($Et_2O + BBr_3 \rightarrow EtBr + BBr_2(OEt)$ usw.).

Bor(II)-halogenide

Dibortetrachlorid B_2Cl_4. Darstellung. B_2Cl_4 kann aus BCl_3 durch *Chlorentzug* mittels Quecksilber oder Kupfer unter gleichzeitiger Energiezufuhr gewonnen werden:

$$2BCl_3 + 2Hg \rightarrow B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2; \qquad 2BCl_3 + 2Cu \rightarrow B_2Cl_4 + 2CuCl.$$

Gute Ausbeuten an B_2Cl_4 erzielt man mithilfe einer Mikrowellendurchladung von BCl_3-Gas in Anwesenheit von flüssigem Quecksilber oder durch Cokondensation von Cu-Atomen (erzeugt durch Cu-Verdampfung in einem „Klabunde"-Metallatom-Reaktor) mit BCl_3.

Eigenschaften. Das sehr reaktionsfreudige Dibortetrachlorid (*farblose* Flüssigkeit; vergleiche Tab. 103 sowie für Struktur S. 1098) zersetzt sich bereits oberhalb 0 °C nach $B_2Cl_4 \rightarrow \frac{1}{n}(BCl)_n + BCl_3$ (s. unten) und bildet mit Donatoren :D *Addukte* des Typus $B_2Cl_4 \cdot 2D$ (D z. B. NMe_3, OEt_2, H_2S, Cl^-; $B_2Cl_6^{2-}$ ist isoelektronisch mit C_2Cl_6). In *Sauerstoff* verbrennt es zu B_2O_3 und BCl_3 ($3B_2Cl_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow B_2O_3 + 4BCl_3$), mit *Wasserstoff* reagiert es unter Bildung von $HBCl_2$, *Wasser* zersetzt es zu Borsäure ($B_2Cl_4 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + H_2 + 4HCl$), *Ethylen* führt es unter Sprengung der B—B-Bindung in 1,2-Bis(dichlorboryl)-ethan $Cl_2B—CH_2—CH_2—BCl_2$ über, mit *Phosphortrichlorid* reagiert es zu einem oktaedrisch gebauten *closo*-Diphosphahexaboran $P_2B_4Cl_4$ (P-Atome benachbart). Durch *Dimethylaminolyse* von B_2Cl_4 (ebenso durch Dehalogenierung von $(Me_2N)_2BCl$ mit Alkalimetallen) ist das flüssige, sehr beständige *Dimethylamino-Derivat* $B_2(NMe_2)_4$ zugänglich, aus dem durch Substitutionsreaktionen zahlreiche andere Diborverbindungen, z. B. die *Hypodiborsäure* $B_2(OH)_4$ (durch Hydrolyse), ihre Ester $B_2(OR)_4$ (durch Alkoholyse) oder das Chlorid $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ (durch Umsetzung mit BCl_3) darstellbar sind (s. dort).

Die Fluoridierung von B_2Cl_4 mit SbF_3 führt zu gasförmigem **Dibortetrafluorid B_2F_4**, die Bromidierung mit BBr_3 ebenso wie die mikrowellenenergetische Zersetzung von BBr_3 zu flüssigem, bei Raumtemperatur zersetzlichem **Dibortetrabromid B_2Br_4** und die mikrowellenenergetische Zersetzung von BI_3 zu festem, bei Raumtemperatur zersetzlichem **Dibortetraiodid B_2I_4** (Charakterisierung: Tab. 103; Struktur: S. 1098):

$$3B_2Cl_4 + 4SbF_3\ (BBr_3) \rightarrow 3B_2F_4\ (B_2Br_4) + 4SbCl_3\ (BCl_3); \quad 2BX_3 \xrightarrow[X = Br,\ I]{\lightning} B_2X_4 + X_2.$$

B_2F_4 entsteht darüber hinaus beim Überleiten von BF_3 über Bor bei 1900 bis 2000 °C (s. u.). Die Halogenide B_2X_4 (X = F, Cl, I) lagern analog B_2Cl_4 Donoren zu Addukten $B_2X_4 \cdot 2D$ an und zersetzen sich gemäß $B_2X_4 \rightarrow {}^1/_n(BX)_n + BX_3$ (8 % B_2F_4 pro Tag bei Raumtemperatur; die Zersetzungsstabilität von Diborverbindungen sinkt in der Reihe $B_2(NMe_2)_4 > B_2(OMe)_4 > B_2(OH)_4 > B_2F_4 > B_2Cl_4 > B_2Br_4 > B_2I_4 \gg B_2H_4$). Auch hinsichtlich vieler anderen Reaktanden verhalten sich die Diborane B_2X_4 analog B_2Cl_4.

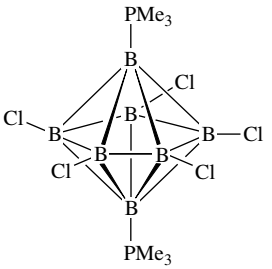
Bor(I)-halogenide

Tetrabortetrahalogenide B_4X_4. Das tetraedrisch gebaute Tetrachlorid **B_4Cl_4** (Tab. 103) entsteht in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der Herstellung von B_2Cl_4 (s. o.) in Form *gelber*, an der Luft selbstentzündlicher, erst oberhalb 200 °C zersetzlicher Kristalle. B_4Cl_4 lässt sich durch BBr_3 auf dem Wege über isolierbare Bromidchloride B_4BrCl_3, $B_4Br_2Cl_2$ und B_4Br_3Cl letztendlich zum tetraedrisch gebauten Tetrabromid **B_4Br_4** (Tab. 103) bromidieren. In analoger Weise führen Lithiumorganyle zu einer Substitution von Chlor in B_4Cl_4 gegen Organylgruppen, z. B. $B_4Cl_4 + n\,LiEt \rightarrow B_4Et_nCl_{4-n} + n\,LiCl$ ($n = 1, 2, 3$); $B_4Cl_4 + Li\,t\,Bu \rightarrow B_4\,t\,Bu_4$ (vgl. S. 1135). PCl_3 bildet mit B_4Cl_4 ein leicht in die Bestandteile dissoziierendes Addukt, PMe_3 neben dem Addukt $BCl_3(PMe_3)$ das *hypercloso*-Boran $B_7Cl_5(PMe_3)_2$ (a).

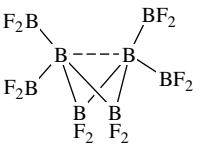
Heptaborhepta-, Octaborocta-, Nonabornonahalogenide B_7X_7, B_8X_8, B_9X_9. Die dodekaedrisch gebauten Halogenide **$B_8Cl_8/B_8Br_8/B_8I_8$** sowie die dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch gebauten Halogenide **$B_9Cl_9/B_9Br_9/B_9I_9$** (Charakterisierung Tab. 103) bilden sich durch thermische Disproportionierung von $B_2Cl_4/B_2Br_4/B_2I_4$:

$$n\,B_2X_4 \rightarrow n\,BX_3 + B_nX_n\ (X = Cl,\ Br,\ I)$$

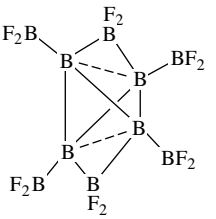
(ob die hierbei gebildeten Verbindungsgemische – wie früher vermutet – neben B_8X_8 und B_9X_9 auch $B_{10}X_{10}$, $B_{11}X_{11}$ und $B_{12}X_{12}$ enthalten, wird angezweifelt). B_8X_8 und B_9X_9 lassen sich reversibel auf dem Wege über mehr oder weniger stabile *Monoanionen* $B_8X_8^{\bullet-}$ und $B_9X_9^{\bullet-}$ (besonders stabil: *blaues* $B_9I_9^{\bullet-}$) reversibel zu *Dianionen* $B_8X_8^{2-}$ und $B_9X_9^{2-}$ reduzieren, welche ihrerseits durch Halogenierung von $B_8H_8^{2-}$ und $B_9H_9^{2-}$ synthetisierbar sind. Tatsächlich besteht der derzeit beste Weg zu B_9X_9 in der Oxidation der durch Halogenierung von $B_9H_9^{2-}$ gewinnbaren Anionen $B_9X_9^{2-}$ mit $Tl(OCOCF_3)_3$. B_8Br_8 und B_9Br_9 bilden sich auch über teilbromierte Zwischenstufen durch *Bromidierung* von B_8Cl_8 und B_9Cl_9 mit BBr_3 bei höherer Temperatur. Eine partielle *Methylierung* von B_9Cl_9 bzw. B_9Br_9 erfolgt mit $SnMe_4$ (man kennt auch B_9Cl_8H, $B_9Cl_7H_2$). Die *Reduktion* von B_9Br_9 mit HI liefert B_9Br_9H und $B_9Br_9H_2$ (die H-Atome überkappen B_3-Dreiecksflächen). Das wohl pentagonal-bipyramidal gebaute Bromid $\mathbf{B_7Br_7}$ (Tab. 103) entsteht offensichtlich bei der Oxidation des durch Bromierung von $Cs[B_6H_5{-}B_6H_5]$ zugänglichen Heptaborats $B_7Br_7^{2-}$ (S. 1088).



(a) $\mathbf{B_7Cl_5(PMe_3)_2}$



(b) $\mathbf{B_8F_{12}}$



(c) $\mathbf{B_{10}F_{12}}$

Halogenborylene und niedere Borfluoride

Beim Überleiten von BF_3 über granuliertes Bor in einem Graphitrohr bei 1900–2000 °C/0.1–1 mbar erhält man in Analogie zur Gewinnung von SiF_2 (S. 949) gemäß

$$BF_3 + 2\,B \rightarrow 3\,BF$$

kurzlebiges, gasförmiges, „*monomeres Bormonofluorid*“ **(Fluorborylen BF)**, welches – in Anwesenheit von Inertgas – durch rasches Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Heliums in den metastabilen Zustand (Tieftemperaturmatrix) überführt werden kann. Das mit CO isoelektronische BF weist – anders als die oben diskutierten „oligomeren Borylene“ – eine s^2-Außenelektronenkonfiguration des Bors auf. Der BF-Bindungsabstand (1.265 Å) und die BF-Bindungsenergie (755 kJ/mol) entsprechen im Sinne der Mesomerie $[B{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \leftrightarrow B{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}} \leftrightarrow B{\equiv}F:]$ einer BF-Doppelbindung (r_{BF} in $BF_3 = 1.34$ Å; BE_{BF} in $BF_3 = 645$ kJ/mol). Durch Cokondensation von BF- und BF_3-Gas bilden sich bei −196 °C durch BF-Insertion in BF_3-Bindungen „*höhere Borfluoride*“:

$$BF_3 \xrightarrow{+BF} B_2F_4 \xrightarrow{+BF} B_3F_5 \xrightarrow{+BF} B_4F_6 \xrightarrow{+BF} \text{noch höhere Borfluoride.}$$

Cokondensation von BF und SiF_4 führen zur BF-Insertion in SiF-Bindungen (z. B. Bildung von F_3SiBF_2), Cokondensation von BF und Ethylen sowie Acetylen zu – ihrerseits weiterreagierenden – Cycloaddukten C_2H_4BF („*B-Fluorboriran*“) und C_2H_2BF („*B-Fluorboriren*“, vgl. S. 1131).

Das auf dem Wege über B_2F_4 entstehende **Triborpentafluorid $\mathbf{B_3F_5}$** (Tab. 103; Struktur $F_2B{-}BF{-}BF_2$) disproportioniert bereits bei −30 °C langsam gemäß $2\,B_3F_5 \rightarrow B_2F_4 + B_4F_6$ in **Tetraborhexafluorid $\mathbf{B_4F_6}$**, das nur in dimerer Form als $(B_4F_6)_2 = B_8F_{12}$ („*Octabordodecafluorid*“; Tab. 103) existiert. Seine Struktur leitet sich von der B_2H_6-Struktur durch Ersatz aller H-Atome gegen BF_2-Gruppen ab (4 endständige, 2 brückenständige mit Bor verknüpfte BF_2-Gruppen), wobei die zentrale B_4-Gruppierung – anders als die planare BH_2B-Gruppe in B_2H_6 – nicht planar ist (vgl. Formelbild (b)). Durch Donatoren lässt sich $(B_4F_6)_2$ wie $(BH_3)_2$ bereitwillig symmetrisch spalten: $(B_4F_6)_2 + 2\,D \rightarrow 2\,B(BF_2)_3 \cdot D$ (D z. B. OR_2, NR_3, CO; man kennt ein analog $(BF_2)_3BCO$ gebautes Chlorid $(BCl_2)_3BCO$). Aus dem Tieftemperaturkondensat von BF konnte bisher *farbloses*, kristallines **Decabordodecafluorid $\mathbf{B_{10}F_{12}}$** aus dem – wohl aus vielen Fluoriden B_nF_{n+m} bestehenden – Reaktionsgemischs isoliert werden. Es baut sich aus einem verzerrt-tetraedrischen B_4-Käfig auf, wobei jedes B-Atom mit einer BF_2-Gruppe verknüpft ist und zwei gegenüberliegende Tetraederkanten durch BF_2-Gruppen überbrückt vorliegen (vgl. Formelbild (c); D_{2d}-Symmetrie).

Auch ein kurzlebiges, gasförmiges **Chlorborylen BCl** (Atomabstand 1.716 Å; Erzeugung durch rasches Leiten von B_2Cl_4-Dampf durch ein 1000 °C heißes Rohr) und **Bromborylen BBr** (Atomabstand 1.87 Å) sind bekannt.

1.4 Sauerstoffverbindungen des Bors[1, 22]

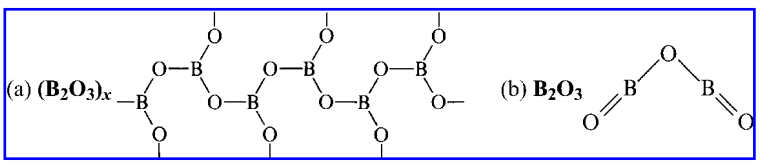
Bor bildet **Oxide** und **Sauerstoffsäuren** der Zusammensetzung $\mathbf{B_2O_3}$, **BO**, $\mathbf{B_2O}$ sowie $\mathbf{H_3BO_3}$, $\mathbf{H_2BO_2}$, **HBO**. Sie enthalten formal drei- zwei- bzw. einwertiges Bor. Von der – besonders wichtigen – „*Bor(III)-säure*“ H_3BO_3, die wie die Kieselsäure (Schrägbeziehung) zur Kondensation neigt, leiten sich eine große Anzahl von **Boraten** (S. 1108) ab. Bezüglich des *borreichen* Oxids $\mathbf{B_{13}O_2}$ (härter als Borcarbid) vgl. S. 1147.

Boroxide

Dibortrioxid $\mathbf{B_2O_3}$ (häufig kurz „*Bortrioxid*“). Darstellung. *Glasiges* B_2O_3 („*Boroxidglas*“) erhält man durch *Glühen von Borsäure* als *farblose*, bei Rotglut erweichende, schlecht kristallisierende Masse ($\varrho = 1.83\ g/cm^3$; MAK-Wert = 16 mg Staub/m³), kristallisiertes B_2O_3 (Smp. 475 °C, Sdp. 2250 °C; $\varrho = 2.56\ g/cm^3$; $\Delta H_f = 1273.6$ kJ/mol) durch *langsame Dehydratisierung von Borsäure* bei 150–250 °C:

$$190.5\ kJ + 2\,H_3BO_3 \rightleftarrows B_2O_3 + 3\,H_2O\ (g).$$

Strukturen. Das *kristalline* Dibortrioxid bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus sich kreuzenden Zickzackketten von eckenverknüpften *planaren* BO_3-Einheiten des Typus (a).



Neben dieser *Normaldruckmodifikation* **$\mathbf{B_2O_3}$-I** (hexagonal) existiert noch eine *Hochdruckmodifikation* **$\mathbf{B_2O_3}$-II** (orthorhombisch), erhältlich bei 400 °C und 22000 bar, welche aus einem Netzwerk eckenverknüpfter BO_4-Tetraeder besteht. Im B_2O_3-I ist jedes B von 3 O-Atomen und jedes O von 2 B-Atomen, in B_2O_3-II jedes B- von 4 O-Atomen und $\frac{3}{4}$O- von 3, $\frac{1}{4}$O- von 2 B-Atomen umgeben.

B_2O_3 verdampft erst bei sehr starkem Erhitzen. Der *Dampf* besteht oberhalb 1000 °C ausschließlich aus monomolekularen B_2O_3-Molekülen des Typus (b) (O═B—O linear, B—O—B gewinkelt), in denen die B—O-Bindungen mit 1.36 Å einem Zwischenzustand zwischen einfacher (ber. 1.47 Å) und doppelter (ber. 1.27 Å) und die B═O-Bindungen mit 1.20 Å einem Zwischenzustand zwischen doppelter (ber. 1.27 Å) und dreifacher Bindung (ber. 1.16 Å) entsprechen.

Eigenschaften. Dibortrioxid ist sehr hygroskopisch und geht unter Wasseraufnahme leicht wieder in Borsäure, durch Umsetzung mit Alkoholen in der Wärme in Borsäureester $B(OR)_3$ über. In Laugen löst es sich zu Boraten (S. 1108). Als sehr beständige Verbindung wird Dibortrioxid durch Kohle selbst bei Weißglut nicht reduziert. Erst bei Gegenwart von Stoffen wie Chlor oder Stickstoff, die an die Stelle des Sauerstoffs treten können, wirkt die Kohle ein: $B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO$ (S. 1101). Mit Fluorwasserstoff liefert Dibortrioxid Bortrifluorid: $B_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,BF_3 + 3\,H_2O$ (S. 1098). Verwendung. B_2O_3 (Weltjahresproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) wird u. a. zur Herstellung von Borhalogeniden sowie Borosilicatgläsern (*Pyrex*) genutzt.

Borsuboxide. Bor bildet außer dem Bor(III)-oxid noch ein wohldefiniertes **Bor(II)-oxid $\mathbf{(BO)_x}$**. Seine Struktur ist bisher unbekannt, doch dürfte es neben B—O—B- auch B—B-Bindungen enthalten. Bei 1300–1500 °C verdampft es zu $(BO)_2$-Molekülen der Struktur [Ö═B—B═Ö ↔ :O≡B—B≡O:]. Man kann es u. a. durch vorsichtiges Erhitzen von $B_2(OH)_4$ auf 250 °C (0.5 mbar) oder durch starkes Erhitzen von B_2O_3 mit B gemäß 211 kJ + B_2O_3 + B(f) → 1.5 B_2O_2 (g) erhalten. Chloridierung mit BCl_3 führt zu $Cl_2B—BCl_2$. Das durch Reduktion von B_2O_3 mit Bor oder Lithium bei über 50 kbar und 1200–1800 °C

[22] **Literatur.** ULLMANN (5. Aufl.): „*Boric Oxide, Boric Acid, and Borates*“, **A 4** (1985) 263–280; J. B. Farmer: „*Metal Borates*“, Adv. Inorg. Radiochem. **25** (1982) 187–237; G. Heller: „*Darstellung und Systematisierung von Boraten*“, Fortschr. Chem. Forsch. **15** (1970) 206–280; „*A Survey of Structural Types of Borates and Polyborates*“, Topics Curr. Chem. **131** (1986) 39–98; I. Haiduc: „*Boron-Oxygen Heterocycles*“, in I. Haiduk, D. B. Sowerby: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press, London 1987, S. 109–141; H. Binder, M. Hein: „*Chalcogeno boronhydrides*“, Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 171–232.

erhältliche **Bor(I)-oxid $(B_2O)_x$** (isoelektronisch mit Graphit) besitzt Graphitstruktur mit statistisch verteilten B- und O-Atomen (vgl. $(BN)_x$).

Borsauerstoffsäuren

Borsäure H_3BO_3. Darstellung. H_3BO_3 kommt in freiem Zustande in den Wasserdampfquellen („*Soffionen*“ oder „*Fumarolen*“) vor, die in Mittelitalien (Toskana) dem Erdboden entströmen. Die Dämpfe werden in künstlich angelegten Lagunen kondensiert und die genügend angereicherten Borsäurelösungen in eisernen, durch die Soffionen erwärmten Pfannen eingedampft, wobei sich die Borsäure in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet. Auch als Mineral („*Sassolin*“) findet sich die Borsäure in Italien bei Sasso (Toskana). Seitdem aber riesige Mengen von *Kernit* $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ und *Colemanit* $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ in Kalifornien, große Lager von *Proberit* $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$ in Chile und erhebliche Mengen von *Pandermit* $Ca_5B_{12}O_{23} \cdot 9H_2O$ in Kleinasien aufgefunden worden sind, hat die toskanische Borsäurefabrikation ihre frühere Bedeutung verloren. Die *Calciumborate* lassen sich durch Kochen mit *Sodalösung* aufschließen, wobei sich schwerlösliches Calciumcarbonat abscheidet; aus der filtrierten Lösung kristallisiert dann beim Erkalten *Borax* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ aus. Durch Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure kann dieser Borax in Borsäure $B(OH)_3$ übergeführt werden: $Na_2B_4O_7 + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2Na^+$. Auch sonst entsteht Borsäure ganz allgemein bei der Hydrolyse von Borverbindungen BX_3 (X z. B. = H, Halogen, OR, NR_2).

Eigenschaften, Struktur. Reine Borsäure $B(OH)_3$ (Smp. 170.9 °C) kristallisiert in schuppigen, *weißglänzenden*, durchscheinenden, sich fettig anfühlenden, sechsseitigen Blättchen der Dichte 1.48 g/cm³. Sie ist in Wasser unter Bildung von antiseptisch wirkendem „*Borwasser*“ (s. u.) gut löslich (19.5 g/l bei 0 °C, 39.9 g/l bei 20 °C). Beim Erhitzen geht die **Orthoborsäure** H_3BO_3 unter Wasserabspaltung zunächst in **Metaborsäure** HBO_2 (3 Modifikationen) und dann in glasiges, wasserhaltiges *Dibortrioxid* B_2O_3 (s. oben) über:

$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{< 130\,^\circ C} \alpha\text{-}HBO_2 \xrightarrow[\text{Tage}]{130\text{–}150\,^\circ C} \beta\text{-}HBO_2 \xrightarrow[\text{Wochen}]{> 150\,^\circ C} \gamma\text{-}HBO_2 \xrightarrow[-\frac{1}{2}H_2O]{500\,^\circ C} \tfrac{1}{2}B_2O_3.$$

Die „*Orthoborsäure*“ **H_3BO_3** bildet im Einklang mit der schuppigen Ausbildung ihrer Kristalle eine zweidimensionale *Schichtenstruktur*, deren einzelne, in Fig. 239 veranschaulichten Ebenen (Schichtenabstand 3.181 Å) durch Ausbildung linearer, unsymmetrischer O—H ··· O-Wasserstoffbrücken (O—H 0.88, H ··· O 1.84 Å) zustandekommen (BO-Abstand = 1.361 Å, entsprechend einem Zwischenwert zwischen einfacher und doppelter Bindung; ber. 1.47 bzw. 1.27 Å).

Unter den „*Metaborsäuren*“ enthält **α-HBO_2** (HBO_2-III; orthorhombisch; Smp. 176.0 °C; ϱ = 1.784 g/cm³) *ringförmige* Moleküle $(HBO_2)_3$ („*trimere Metaborsäure*“; vgl. Formel (a)), denen der planare „*Boroxin*“-Ring B_3O_3 zugrunde liegt. Die einzelnen „*Trihydroxyboroxin*“-Moleküle, deren B-Atome alle die Koordinationszahl 3 aufweisen, sind über Wasserstoffbrücken zu einer zweidimensionalen *Schicht*struktur verknüpft (Fig. 239). **β-HBO_2** (HBO_2-II; monoklin; Smp. 200.9 °C; ϱ = 2.045 g/cm³) bzw. **γ-HBO_2** (HBO_2-I; kubisch; Smp. 236 °C; ϱ = 2.486 g/cm³) bilden *kettenförmige* bzw. *raumnetzartige* Moleküle $(HBO_2)_x$ („*polymere Metaborsäuren*“) mit den Koordinationszahlen 3 und 4 der B-Atome in ersterem Falle (vgl. Formel (b)) bzw. 4 aller B-Atome (vgl. Formel (c); schematisch). Wie im Falle von α-HBO_2 sind auch in β- und γ-HBO_2 Wasserstoffbrücken wirksam. Erhitzt man B_2O_3 in Anwesenheit von H_2O-Dampf (< 0.2 mbar) auf 800–1100 °C, so entsteht gasförmige „*monomere Metaborsäure*“ **HBO_2** = HO—B═O mit linearer OBO Gruppe[23]. Trimere Metaborsäure $(HBO_2)_3$ existiert in der Gasphase nur untergeordnet (< 1 %) neben HBO_2.

[23] **Oxoboran HB≡O und Derivate XB≡O, XB≡S** (linear) sind hinsichtlich ihrer cyclischen Trimeren thermodynamisch und kinetisch instabil. In einer Tieftemperaturmatrix isoliert und/oder in der Gasphase bei hohen Temperaturen nachgewiesen wurden u. a. HBO, FBO, ClBO, BrBO, HOBO, MeBO, HBS, FBS, ClBS, BrBS, MeBS. Eine Isolierung von Derivaten XBO und XBS mit sehr sperrigen Resten X ist möglich; X z. B. 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$ mit Dsi = $CH(SiMe_3)_2$ (vgl. hierzu Methylen- und Iminoborane XB═CH_2, XB≡NH, S. 1130, 1119). Die kurzzeitige Existenz von TbtB═O sowie TbtB═S (Tbt = 2,4,6-[$(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2$) ließ sich durch die Bildung von Abfangprodukten (Addition von H_2O, MeOH; [2 + 3]- bzw. [2 + 4]-Cycloaddition von 2,4,6-$Me_3C_6H_2$—C≡N—O bzw. CH_2═CMe—CMe═CH_2) nachweisen.

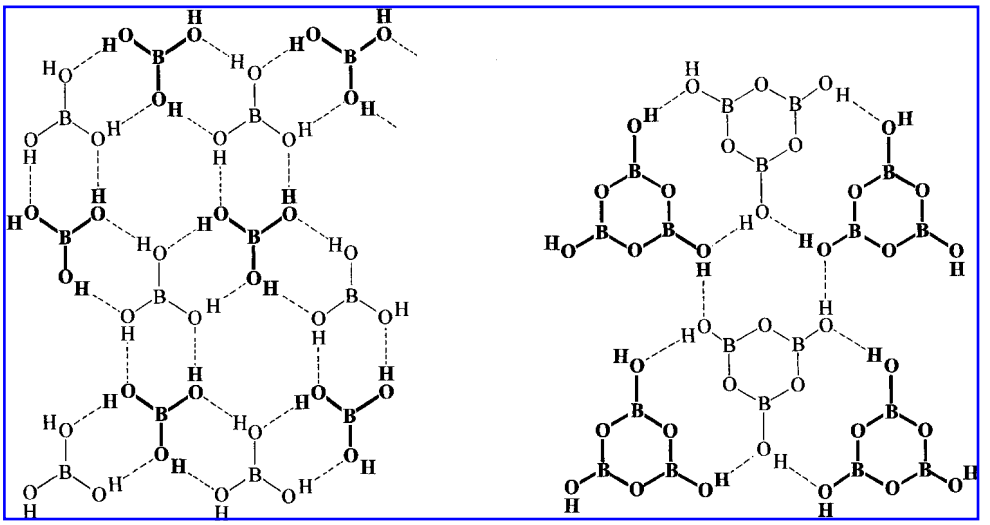
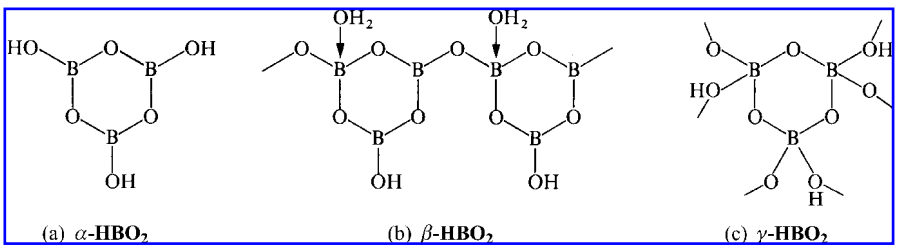


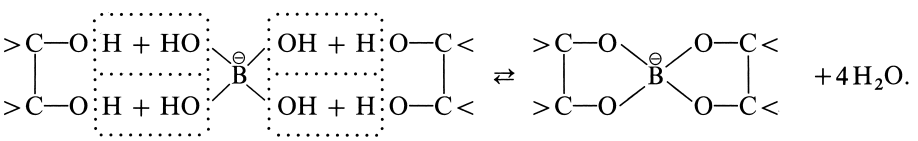
Fig. 239 Struktur der Ortho- und α-Metaborsäure (zur besseren Übersicht sind die H_3BO_3- und trimeren α-HBO_2-Moleküle abwechselnd fett und dünn gedruckt).



Die in *verdünnter wässriger Lösung* vorliegende Orthoborsäure wirkt als *sehr schwache, einbasige Säure*. Und zwar fungiert sie nicht als H^+-Donor (Brönsted-Säure), sondern als OH^--Akzeptor (Lewis-Säure) und setzt sich mit Wasser unter Bildung des *Tetrahydroxoborat-Ions* $B(OH)_4^-$ ins Gleichgewicht:

$$B(OH)_3 + HOH \rightleftarrows H^+ + B(OH)_4^- \quad \text{bzw.} \quad B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B(OH)_4^- . \qquad (1)$$

Ihre Säurestärke ($pK_S = 9.25$) entspricht etwa der des Cyanwasserstoffs. Dementsprechend sind die Salze der Borsäure (Zusammensetzung: $MH_2BO_3 \cdot H_2O = M[B(OH)_4]$) *stark hydrolytisch gespalten* ($B(OH)_4^- \rightleftarrows B(OH)_3 + OH^-$). Durch Zusatz *mehrwertiger Alkohole* wie Mannit kann die Borsäure in *komplexe Säuren* von der Stärke etwa der Essigsäure übergeführt werden (Verschiebung des Säuregleichgewichtes nach rechts; Erhöhung des p*K*- Wertes von 9.25 um 4 Einheiten auf 5.15):



Diese Eigenschaft benutzt man zur „*alkalimetrischen Titration von Borsäure*“. Von titrationsstörenden Stoffen kann die Borsäure dabei leicht durch Abdestillieren als *Borsäuremethylester* $B(OCH_3)_3$ (Sdp. 68.7 °C) abgetrennt werden, indem man die borsäurehaltige Substanz mit Methylalkohol CH_3OH bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel erhitzt:

$B(OH)_3 + 3CH_3OH \rightarrow B(OCH_3)_3 + 3H_2O$. Die *Grünfärbung*, die dieser Borsäuremethylester der brennenden Alkoholflamme erteilt, dient zum „*qualitativen Nachweis von Bor*".

Borsäureester $B(OR)_3$, die sich von $H_3BO_3 = B(OH)_3$ durch Austausch der H-Atome gegen organische Reste ableiten (z. B. „*Trimethylborat*": Smp./Sdp. $-29/68.7\,^\circ C$; „*Triphenylborat*": Smp. 136 °C) lassen sich durch Einwirkung von Alkoholen auf B_2O_3, BCl_3 oder $B(OH)_3$/konz. H_2SO_4 gewinnen. Ihre in Tetrahydrofuran löslichen Addukte $Na[BH(OR)_3]$ mit Natriumhydrid NaH wirken als kräftige Reduktionsmittel.

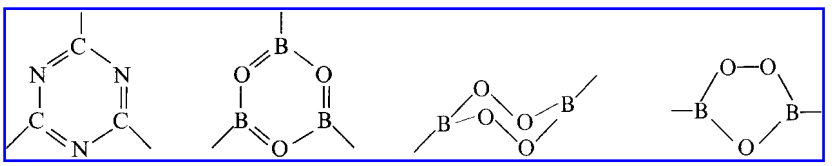
Verwendung von Borsäure (Weltjahresproduktion: 200 Kilotonnenmaßstab): zur Herstellung von Glas (Borosilicatgläser), Porzellan, Emaille, Kerzen (Steifen der Dochte), Leder, als Zusatz zu Vernickelungslösungen, Photoentwicklern, Textilbeizen, Flammschutzmitteln, Hydraulik- und Bremsflüssigkeiten, als schwaches Antiseptikum (Borsalbe, -wasser, -puder; die desinfizierende Wirkung von $B(OH)_3$ beruht wohl auf komplexer Bindung der für Bakterien unentbehrlichen Vitamine). Borsäureester werden in bescheidenem Umfange u. a. in der Schaumstoffindustrie und Kerntechnik verwendet.

Oligo- und Polyborsäuren. Beim Konzentrieren verdünnter wässriger Orthoborsäure-Lösungen bilden sich durch reversible Kondensationsreaktionen „*Oligoborsäuren*", die *stärker sauer* wirken als „Monoborsäure" H_3BO_3. Sie existieren im wässerigen Milieu nur in Form von OH^--Addukten (vgl. Gleichung (1)). Demgemäß ist Art und Menge gebildeter Oligoborsäuren (exakter: Oligoborate) auch vom pH-Wert der Lösung abhängig. Bei *hohen* pH-*Werten* (pH > 12) enthalten wässrige H_3BO_3-Lösungen ausschließlich das Ion $B(OH)_4^-$. Bei *mittleren* pH-*Werten* (pH = 4–12) existieren neben $B(OH)_3$-Molekülen und $B(OH)_4^-$-Ionen auch die Ionen $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, $[B_5O_6(OH)_4]^-$, die formal Kondensationsprodukte von $B(OH)_3$ und $B(OH)_4^-$ darstellen und sich von der „*Cyclotriborsäure*" $H_3B_3O_6 = B_3O_3(OH)_3$ (in wässriger Lösung nicht existent, aber in Substanz isolierbar, $pK_S = 6.84$; vgl. Formel (a)), der „*Bicyclotetraborsäure*" $H_2B_4O_7 = B_4O_5(OH)_2$ (unbekannt; Formel (l), abzüglich $2OH^-$-Gruppen) sowie der „*Bicyclopentaborsäure*" $H_5B_5O_{10} = H[B_5O_6(OH)_4]$ (unbekannt; vgl. Formel (m) abzüglich $2OH^-$-Gruppen) ableiten:

$$B_3O_3(OH)_3 \overset{\pm 2H_2O}{\rightleftarrows} H_3O^+ + B_3O_3(OH)_4^- \overset{\pm 2H_2O}{\rightleftarrows} 2H_3O^+ + B_3O_3(OH)_5^{2-}. \qquad (2)$$

Bei *niedrigen* pH-*Werten* (pH < 4) liegt im Wasser ausschließlich das Molekül $B(OH)_3$ vor. OH^--Addukte höherer Oligoborsäuren bzw. von Polyborsäuren (in Substanz isolierbar, vgl. Formel (b), (c)) bilden sich in Wasser nicht.

Wie aus den Formeln (a), (b), (c) der Metaborsäure und den Formeln (k), (l), (m), (n) von Boraten hervorgeht, kommt dem mit dem organischen „*Triazin*"-Ring (d) isoelektronischen, *planaren* „*Boroxin*"-Ring (d′) eine hohe Bildungstendenz zu (BO-Abstand in $NaBO_2 = 1.36$ Å; ber. für BO-Einfach-/Doppelbindung, 1.47/1.27 Å):



(d) **Triazine** (d') **Boroxine** (e) **Tetraoxadiborinane** (f) **Trioxadiborolane**

Er ist auch in Form anderer *Derivate* $B_3O_3X_3$ bekannt (Substituenten X am Bor z. B. H, Organyl, Halogen, O^-, OR, N^{2-}, NR_2), welche ganz allgemein aus Bor(III)-oxid und den entsprechenden Boranderivaten BX_3 gewinnbar sind: $B_2O_3 + BX_3 \rightleftarrows B_3O_3X_3$, z. B.: $B_3O_3Me_3$ (s. o.), $B_3O_3(OMe)_3$ (Smp. 10 °C, Sdp. Zers.), $B_3O_3(NMe_2)_3$ (Smp. 64 °C, Sdp. 221 °C). Neben Verbindungen mit dem sechsgliedrigen planaren B_3O_3-Ring kennt man auch solche mit sechsgliedrigem gewelltem (sesselförmigem), peroxo-gruppenhaltigem B_2O_4-Ring (e) („*Tetraoxadiborinane*", z. B. im „Perborat"-Ion $B_2O_4(OH)_2 \cdot 2OH^-$, S. 1110) oder mit fünfgliederigem planarem peroxo-gruppenhaltigem B_2O_3-Ring (f) („*Trioxadiborolane*", z. B. $H_2B_2O_3$, s. unten).

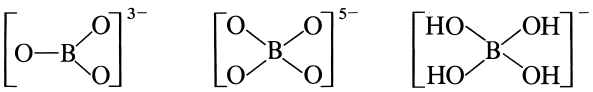
Niedrigwertige Borsäuren. Neben der Bor(III)-säure $B(OH)_3 = H_3BO_3$ existiert auch eine „*Bor(II)-säure*" $B_2(OH)_4 = \mathbf{(H_2BO_2)_2}$, die leicht gemäß $X_2B{-}BX_2 + 4H_2O \rightarrow (HO)_2B{-}B(OH)_2 + 4HX$ (X = Cl, OMe, NMe_2) als *farblose*, in Wasser etwas lösliche Festsubstanz entsteht und beim Erhitzen im Vakuum unter Wasserabgabe in $(BO)_x$ (S. 1104) übergeht. Eine durch Oxidation von B_2H_6 mit Sauerstoff bei niedrigen Drücken gebildete „*Bor(I)-säure*" $\mathbf{(HBO)_3}$ („*Boroxin*") leitet sich strukturell von α-HBO_2 durch Ersatz der OH-Gruppen durch H-Atome ab (vgl. Formel (d)). Man kennt auch eine Verbindung der Formel $\mathbf{H_2B_2O_3}$ (B_2O_3-Fünfring mit einer Peroxogruppe; vgl. Formel (f)), die als Zwischenprodukt der langsamen Oxidation von B_5H_9 mit Sauerstoff entsteht. Sowohl in $(HBO)_3 = H_3B_3O_3$ als auch in

$H_2B_2O_3$ ist der Wasserstoff an Bor gebunden, sodass die Verbindungen keine wahren Sauerstoffsäuren des Bors darstellen. Eine „echte“ Bor(I)-säure wäre etwa das Hydrolyseprodukt $B_6(OH)_6$ des Bor(I)-amids $B_6(NMe_2)_6$ (vgl. S. 1123).

Borate

Die *Salze* der Borsäure („*Borate*“) leiten sich nicht nur von der *Orthoborsäure* H_3BO_3 und von wasserärmeren *Metaborsäuren* HBO_2 (vgl. Formel (a), (b), (c) auf S. 1106), sondern auch von einer Reihe von *Polyborsäuren* ab, die in freier Form nicht isolierbar sind. Insgesamt weisen die Borate sogar eine größere Strukturmannigfaltigkeit als die Silicate auf, da sie sowohl *planare* BO_3- als auch *tetraedrische* BO_4-Baugruppen enthalten (in Silicaten liegen normalerweise nur SiO_4-Baueinheiten vor), wobei beide Baugruppen *isoliert* oder *über Ecken* zu *Insel-*, *Ketten-*, *Schicht-* oder *Raumnetzstrukturen* – BO_4-Gruppen in Ausnahmefällen zudem *über Kanten-* zu Raumnetzstrukturen – *verknüpft* sein können. Die die BO_3- und BO_4-Einheiten verknüpfenden Sauerstoffatome müssen darüber hinaus nicht nur *zwei* B-Atomen, sondern können auch *drei* (in einem Fall sogar *vier*) B-Atomen gemeinsam angehören (in Silicaten hat Sauerstoff normalerweise nur die Koordinationszahl 2). Schließlich kennt man „wasserfreie“ Borate („*Oxoborate*“, z. B. BO_2^-) und wasserhaltige („*Hydroxoborate*“, z. B. $BO_2^- \cdot 2H_2O = B(OH)_4^-$).

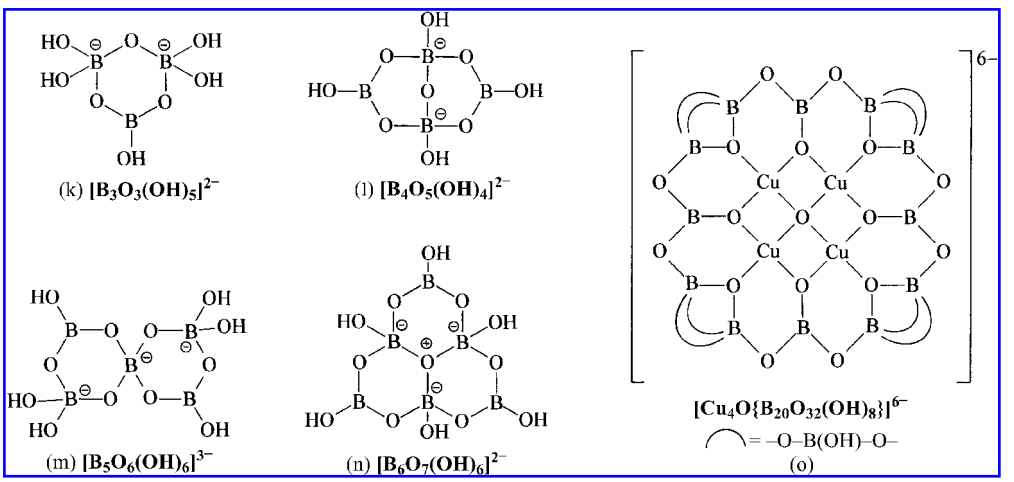
Monoborate. Isolierte *trigonal-planare* Ionen BO_3^{3-} (g) liegen in einigen Mineralen sowie synthetisch – durch Zusammenschmelzen von $B(OH)_3$ oder B_2O_3 mit Metalloxiden – gewonnenen „*Orthoboraten*“ vor (Beispiele: $Li_3[BO_3]$, $Mg_3[BO_3]_2$, $Ca_3[BO_3]_2$, $Co_3[BO_3]_2$, $Ni_3[BO_3]_2$, $Cu_3[BO_3]_2$, $Zn_3[BO_3]_2$, $Ln[BO_3]$ (Ln = Lanthanoid):



(g) $\mathbf{BO_3^{3-}}$ (g) $\mathbf{BO_4^{5-}}$ (g) $\mathbf{B(OH)_4^-}$

Seltener ist das *tetraedrische* Ion BO_4^{5-} (h) (Beispiel: $Ta[BO_4]$). Daneben kennt man Salze mit dem *tetraedrisch* gebauten Tetrahydroxoborat-Ion $B(OH)_4^-$ (i) (Beispiel: $Li[B(OH)_4]$).

Oligoborate. Die natürlich vorkommenden Borate sind fast alle *hydratisiert* und enthalten sowohl *Strukturwasser* (in Form von OH-Gruppen) wie *Kristallwasser* (in Form von H_2O-Molekülen). Dies gilt auch für die aus wässrigen Lösungen auskristallisierenden Salze. Den „*Oligohydroxoboraten*“ liegen in der Regel kompakt gebaute mono- oder mehrcyclische „Inselanionen“ mit kleinen negativen Ladungen zugrunde. So findet man etwa das *Triborat*-Ion (k) im Mineral „*Meyerhofferit*“ $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O = 2Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$, das *Tetraborat*-Ion (l) im technisch wichtigen „*Borax*“ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$, das *Pentaborat*-Ion (m) im „*Ulexit*“ $NaCa[B_5O_9] \cdot 8H_2O =$



(k) $\mathbf{[B_3O_3(OH)_5]^{2-}}$ (l) $\mathbf{[B_4O_5(OH)_4]^{2-}}$

(m) $\mathbf{[B_5O_6(OH)_6]^{3-}}$ (n) $\mathbf{[B_6O_7(OH)_6]^{2-}}$

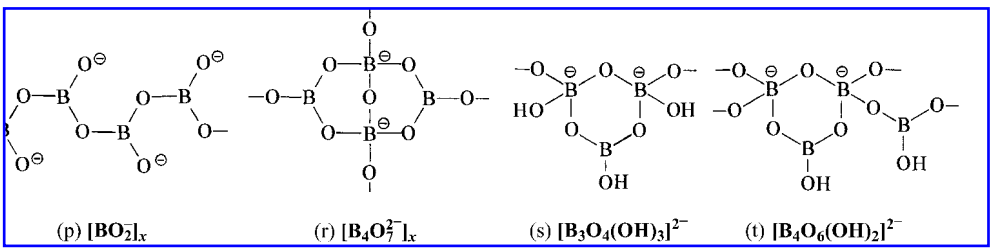
$\mathbf{[Cu_4O\{B_{20}O_{32}(OH)_8\}]^{6-}}$

= –O–B(OH)–O–

(o)

$NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$ und das *Hexaborat*-Ion (n) im „*Aksait*“ $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O = Mg[B_6O_7(OH)_6] \cdot 2H_2O$. Als Beispiele sehr kleiner und großer Oligohydroxoborate seien das *Diborat*-Ion $[B_2O(OH)_6]^{2-}$, das etwa im Mineral „*Pinnoit*“ $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O = Mg[B_2O(OH)_6]$ angetroffen wird, und das *Ikosaborat*-Ion $[B_{20}O_{32}(OH)_8]^{12-}$ (o), das der künstlich hergestellten Verbindung $Na_5H\{Cu_4O[B_{20}O_{32}(OH)_8]\}$ zugrunde liegt, genannt. Neben den Oligohydroxoboraten kennt man auch eine Reihe wasserfreier „*Oligoborate*“, z. B. das Diborat $Mg_2B_2O_5$ („*Suanit*“), das Triborat $CaAlB_3O_7$ („*Johachidolit*“), das Tetraborat $Li_6B_4O_9$ (jeweils gleiches Grundgerüst wie in den entsprechenden Hydroxoboraten).

Polyborate. Den Polyboraten liegt zum Teil das durch Wasserabspaltung aus der Orthoborsäure $B(OH)_3$ über „Orthodiborsäure“ $(HO)_2B—O—B(OH)_2$ zustande kommende Anion (p) der „*Orthopolyborsäure*“ —B(OH)—O—B(OH)—O—B(OH)—O— zugrunde (Beispiele: $Li[BO_2]$, $Ca[BO_2]_2$, $Sr[BO_2]_2$). Unter Druck verwandeln sich derartige „*Metaborate*“ in neue Modifikationen, in denen die B-Atome teilweise oder vollständig von vier O-Atomen umgeben sind (z. B. Koordinationszahl des Bors in $Ca[BO_2]_2$-I: 3; in $Ca[BO_2]_2$-II/-III: 3 und 4; in $Ca[BO_2]_2$-IV: 4). Vielfach liegen den (hydroxygruppenhaltigen und -freien) Polyboraten aber miteinander *kondensierte Inselborate* (s. o.) zugrunde, z. B.: $Li_2B_4O_7$ mit dem polymeren Tetraborat $B_4O_7^{2-}$ (r); „*Colemanit*“ $Ca_2[B_6O_{11}] \cdot 5H_2O = 2Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$ mit dem polymeren Triborat $[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$ (s) und „*Kernit*“ $Na_2[B_4O_7] \cdot 4H_2O = Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$ mit dem polymeren Tetraborat $[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$ (t) (in letzteren drei Formeln sind die Brückensauerstoffatome zwischen zwei Inselboraten je zur Hälfte dem einen und dem anderen Inselborat zuzurechnen).



Die bei hohen *Drücken und Temperaturen* synthetisierten Borate $Ln_4B_6O_{15} = 2Ln_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ (Ln = Dy, Ho) und α-$Ln_2B_4O_9 = Ln_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) weisen Netzwerte aus *ecken- und kantenverknüpfte* BO_4-Gruppen auf (eine Kantenverknüpfung von BO_4-Tetraedern erfolgt wegen des kleinen Radius von Bor offensichtlich nur unter Druck).

Heteroborate. Man kennt auch eine Reihe von Boraten, die neben B andere Nichtmetalle oder Halbmetalle enthalten. In ihnen liegen selbst in Fällen, in denen wie in „*Bortriperchlorat*“ $B(ClO_4)_3$ dieses Heteroatom wenig basisch ist, keine Bor-Kationen vor. Dementsprechend ist auch das beim Erhitzen von Borsäure mit Phosphorsäure oder von Bortrioxid mit Phosphorpentaoxid gemäß

$$B(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow BPO_4 + 3H_2O \quad \text{bzw.} \quad B_2O_3 + P_2O_5 \rightarrow 2BPO_4$$

entstehende „*Borphosphat*“ BPO_4 kein Salz, sondern als *kovalente Verbindung* mit dem Siliciumdioxid SiO_2 in seiner Quarz-, Tridymit- und Cristobalit-Modifikation isostrukturell (Ersatz von Si—O—Si durch die isovalenzelektronische Gruppe B—O—P). Analoges gilt für das „*Borarsenat*“ $BAsO_4$. Bezüglich der Borosilicate vgl. S. 958.

Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (Struktur s. oben) wurde früher unter dem Namen *Tinkal* aus Tibet in großer Menge nach Europa eingeführt. Heute wird die weitaus überwiegende Menge Borax aus *Kernit* $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (Lösen in heißem Wasser unter Druck und Auskristallisierenlassen) oder aus *Calciumboraten* (s. oben) gewonnen. Größter Borax-Produzent ist Kalifornien.

Borax bildet in reinem Zustande große, *farblose*, durchsichtige, an trockener Luft oberflächlich verwitternde Kristalle, welche beim Erhitzen auf 350–400 °C in wasserfreies Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7$ (Smp. der α-Form 743 °C) übergehen (vgl. Formel (r)). Die glasartige Schmelze des Tetraborats vermag viele Metalloxide unter Bildung charakteristisch gefärbter Borate aufzulösen (vgl. die ebenfalls charakteristisch gefärbten Metallaluminate (S. 1164), Metallsilicate (S. 963) und Metallphosphate (S. 798)). Hiervon macht man in der analytischen Chemie zum „*Nachweis von Metalloxiden*“ Gebrauch („*Boraxperle*“). Auch die Verwendung von Borax beim *Löten* beruht auf dieser Boratbildung, indem Borax in der Hitze die Oxidhaut der zu lötenden Metalle beseitigt und so eine saubere Oberfläche schafft.

Große Mengen Borax (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) werden in der Keramik-, Emaille-, Porzellan- und Glasindustrie z. B. zur Herstellung leichtschmelzender Glasuren (Emaille; s. dort) oder besonderer Glassorten mit geringerem Ausdehnungskoeffizienten (für Laborgeräte, optische Gläser) verbraucht. In der Wäscherei diente es früher zur Enthärtung des Wassers („*Kaiserborax*“), heute als Aus-

gangsmaterial für die Gewinnung von „*Perboraten*“ (s. u.). Man nutzt es ferner zur Herstellung von *Dünge-*, *Flammschutz-* und *Korrosionsschutzmitteln* sowie in der Metallurgie als *Fluss-*, *Schweiß-* und *Lötmasse*.

Peroxoborate. Löst man Orthoborsäure in *Wasserstoffperoxid*, so bildet sich u. a. unter Austausch der OH- gegen die OOH-Gruppe *Orthoperoxoborsäure* $B(OH)_2(OOH)$, die sich wie $B(OH)_3$ mit Wasser zum „*Trihydroxohydroperoxoborat-Ion*“ umsetzen kann: $B(OH)_3 + H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B(OH)_3(OOH)^-$. Auch entsteht durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer Lösung von Borsäure in Natronlauge („*Natriummetaborat-Lösung*“; dargestellt aus Borax bei 90 °C nach: $Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH \rightarrow 4\,NaBO_2 + H_2O$) auf dem Wege

$$NaBO_2 + H_2O_2 \rightarrow NaBO_3 + H_2O$$

„*Natriumperoxoborat*“ („*Natriumperborat*“) $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$, dem das Peroxoanion $[(HO)_2B(—O—O—)_2B(OH)_2]^{2-}$ mit sechsgliederigem, sesselförmigem $B_2(O_2)_2$-Ring zugrunde liegt (vgl. Formel (e)).

Viele *Wasch-* und *Bleichmittel* für Wolle, Seide, Stroh, Elfenbein usw. enthalten Natriumperborat (Weltjahresproduktion: fast Megatonnenmaßstab). Auch in der *Kosmetik* (als Bleichmittel für Haare) und als *Desinfektionsmittel* finden Perborate Verwendung. Im Gemisch mit wasserstoffperoxidzersetzenden Stoffen dienen Perborate zur Bereitung von *Sauerstoffbädern*.

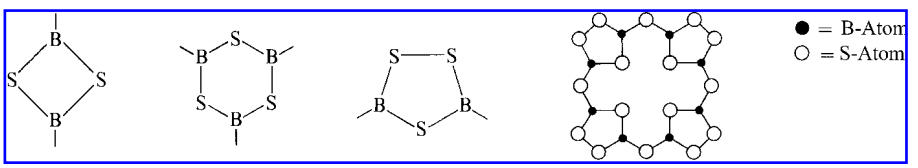
1.5 Schwefelverbindungen des Bors[1, 24, 25]

Borsulfide[25]**. Dibortrisulfid B_2S_3** entsteht durch Vereinigung von *Bor* mit *Schwefel* bei 900 °C oder durch *thermische Schwefelwasserstoffabspaltung* aus Borthiin $(HSBS)_3$ gemäß

$$2B + \tfrac{3}{8}S_8 \rightarrow B_2S_3 \quad \text{bzw.} \quad \tfrac{2}{3}(HSBS)_3 \rightarrow B_2S_3 + H_2S$$

als *blassgelbes*, schwer zu kristallisierendes, meist glasig anfallendes, bei 320 °C erweichendes und bei 700 °C im Vakuum sublimierendes Produkt, das von Luft in der Wärme oxidiert und von Wasser leicht hydrolysiert wird ($B_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + 3H_2S$). Als weiteres (borärmeres) Borsulfid entsteht *farbloses*, hydrolyseempfindliches **Bordisulfid BS_2** beim Erhitzen eines Gemisches von B_2S_3 und S_8 in einem evakuierten Quarzrohr auf 300 °C. Es scheidet sich an kühleren Rohrstellen ab und zwar bei Temperaturen < 100 °C in oktamerer Form $(BS_2)_8$ (Smp. 115 °C, Zers.), bei Temperaturen > 120 °C in polymerer Form $(BS_2)_x$. Ein (borreicheres) **Dodecaborsulfid $B_{12}S$** (möglicherweise auch $B_{12}SB$; vgl. S. 1046) bildet sich durch rasches Erhitzen von Bor und Schwefel auf 1600–1700 °C. Vgl. auch die **Thioborate**, S. 1111.

Strukturen. B_2S_3 besitzt anders als B_2O_3 keine Raumnetz-, sondern eine *Schichtstruktur*, wobei sich die einzelnen Schichten aus viergliederigen *Dithiadiboretan*-Ringen (a) und sechsgliederigen *Trithiatriborinan*-Ringen (b) aufbauen, die über einzelne S-Atome miteinander verknüpft sind (trigonal-planare B-Atome; BS-Abstände ca. 1.81 Å; Schichtabstände 3.55 Å). Und zwar hat jeder B_2S_2-Ring zwei B_3S_3-Nachbarn, jeder B_3S_3-Ring einen B_2S_2- und zwei B_3S_3-Nachbarn. $(BS_2)_8$ setzt sich demgegenüber aus fünfgliederigen *Trithiadiborolan*-Ringen (c) zusammen, wobei jeweils vier B_2S_3-Einheiten über S-Atome zu einem porphinartigen Cyclus verbunden sind (d): $(B_2S_3)_4S_4 = B_8S_{16}$. Analog sind in $(BS_2)_x$ B_2S_3-Ringe über S-Atome untereinander zu unendlichen Ketten verknüpft.



Dithiadiboretane (a) **Trithiatriborinane** (b) **Trithiadiborolane** (c) **B_8S_{16}** (d)

[24] **Literatur.** B. Krebs: „*Thio- und Selenoverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere*“, Angew. Chem. **95** (1983) 113–134; Int. Ed. **22** (1983) 113; W. Siebert: „*Boron-Sulphur and Boron-Selenium Heterocycles*“, in I. Haiduc, D. B. Sowerby: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“, Acad. Press, London 1987, S. 143–165; O. Conrad, C. Jansen, B. Krebs: „*Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen. – Von Prinzipien einzigartiger Molekülstrukturen zu neuartigen Polymermaterialien*“, Angew. Chem. **110** (1998) 3396–3407; Int. Ed. **37** (1998) 3208; O. Conrad, B. Krebs: „*Inorganic Rings in Thio- and Selenoborates*“, Phosphorus, Sulfur, Silicon **124**/**125** (1997) 37–49.

[25] Man kennt auch die **Borselenide B_2Se_3** und **$(BeSe_2)_x$** sowie **Seleno-** und **Telluroborate**, die analogen Bau wie die entsprechenden Bor-Schwefel-Verbindungen aufweisen.

Das bei hohen Temperaturen gebildete monomere B_2S_3 (S═B—S—B═S; V-förmig mit ≮ BSB ca. 120°) lässt sich in der Tieftemperaturmatrix isolieren.

Thioborsäuren, Thioborate. Während eine „*Orthothioborsäure*" $H_3BS_3 = B(SH)_3$ unbekannt ist, lassen sich die **„Metathioborsäuren"$(HBS_2)_2$** $= H_2B_2S_4$ („*Dimercaptodithiodiboretan*" (a) mit B-gebundenen SH-Gruppen; Smp. ca. 120°C) und **$(HBS_2)_3$** $= H_3B_3S_6$ („*Trimercaptotrithiotriborinan*" (b) mit B-gebundenen SH-Gruppen; Smp. 144°C) und die Thiosäure **$H_2B_2S_3$** („*Dimercaptotrithiodiborolan*" (c) mit B-gebundenen SH-Gruppen; zersetzliche, unter Kondensation in $(BS_2)_8$ übergehende Verbindung). Die Säuren lassen sich durch Reaktion von H_2S mit den Halogenoderivaten $B_2S_2Hal_2$, $B_3S_3Hal_3$ und $B_2S_3Hal_2$ der Thiosäuren (Ersatz von SH gegen Hal) synthetisieren, wobei letztere ihrerseits aus $BHal_3$ und H_2S oder H_2S-liefernden Edukten wie HgS, $(Me_2SiS)_{2,3}$ bzw. aus $BHal_3$ und H_2S_2 in Schwefelkohlenstoff zugänglich sind: $n\,BHal_3 + n\,H_2S \rightarrow B_nS_nHal_n + 2n\,HHal$ ($n = 2, 3$); $2\,BHal_3 + 2\,H_2S_2 \rightarrow B_2S_3Hal_2 + 4\,HHal + \frac{1}{8}S_8$ (z. B. $B_3S_3Cl_3$: Zers. 60°C; $B_3S_3Br_3$: Smp. 99°C, Zers. 120°C; $B_3S_3I_3$: Smp. 140°C; Zers. 170°C; $B_2S_3Cl_2$: Sdp. 48°C bei 12 mbar; $B_2S_3Br_2$: Sdp. 66°C bei 12 mbar; $B_2S_3I_2$: Sdp. 85°C bei 0.15 mbar). Als Derivate der erwähnten Thiosäuren (einschließlich H_3BS_3) seien genannt: **Säureester** und **-thioester** $B(SR)_3$, $B_2S_2(YR)_2$, $B_3S_3(YR)_3$ und $B_2S_3(YR)_2$ (Y = O, S); (z. B. $B_3S_3(OMe)_3$: Smp. 27.5°C) sowie **Säureamide** $B(NR_2)_3$, $B_2S_2(NR_2)_2$, $B_3S_3(NR_2)_3$ und $B_2S_3(NR_2)_2$ (z. B. $B_3S_3(NMe_2)_3$: Smp. 118°C; $B_2S_3(NH_2)_2$: Smp. 32°C, Sdp. 110°C bei 0.1 mbar).

Von der Orthothioborsäure leiten sich die „*Orthothioborate*" M_3BS_3 sowie M_5BS_4 mit trigonal-planaren BS_3- bzw. tetraedrischen BS_4-Gruppen, von der Metathioborsäure die „*Metathioborate*" $(MBS_2)_3$ mit trigonal-planaren BS_3-Gruppen ab (M = Metalläquivalent, z. B. Alkalimetall, 1/2 Erdalkalimetall). Daneben existieren $Pb_2B_2S_5$ (enthält adamantanartige $B_4S_{10}^{8-}$-Anionen mit tetraedrischen BS_4-Gruppen), $Ag_3B_5S_9$ (enthält ein Anion aus 10 miteinander verknüpften BS_4-Tetraedern) und $TlBS_3$ (enthält ein kettenförmiges Anion mit BS_4-Tetraedern, die über S—S-Bindungen sowie gemeinsame S-Atome verknüpft sind). Man *gewinnt* die Thioborate durch Zusammenschmelzen der Elemente oder der zugrundeliegenden binären Sulfide. Die Thioborsäuren sowie die Borate mit dreifach koordinierten B-Atomen sind wasserlabil und hydrolysieren zu Orthoborsäure und Schwefelwasserstoff.

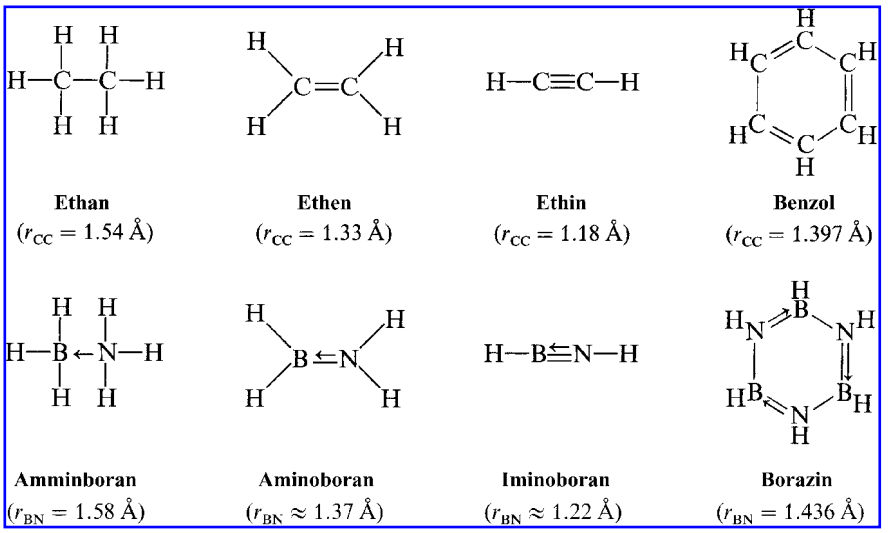
1.6 Stickstoffverbindungen des Bors[1, 7, 26]

Überblick

Zwei benachbarte Kohlenstoffatome weisen zusammen ebenso viele Elektronen auf (4 + 4 = 8) wie eine Gruppe aus einem Bor- und einem Stickstoffatom (3 + 5 = 8). Somit sind CC- und BN-Gruppierungen miteinander *isoelektronisch*, und man gelangt durch Tausch von CC-Paaren in gesättigten sowie ungesättigten Kohlenstoffverbindungen gegen BN-Paare zu isoelektronischen gesättigten sowie ungesättigten Bor-Stickstoff-Verbindungen. Es entsprechen dann etwa den Molekülen Ethan, Ethen, Ethin oder Benzol die Moleküle „*Amminboran*", „*Aminoboran*", „*Iminoboran*" oder „*Borazin*" (vgl. S. 1112; bezüglich der wiedergegebenen Valenzstrichformeln s. weiter unten).

Um die Verwandtschaft mit den Alkanen, Alkenen und Alkinen anzuzeigen, bezeichnet man die Amminborane auch als „*Borazane*", die Aminoborane als „*Borazene*" und die Iminoborane als „*Borazine*". Unter letzteren versteht man heute ausschließlich die Trimerisierungsprodukte der Aminoborane, die man auch „*Borazole*" nannte. Der Benennung von Verbindungen mit ≻BN≺- und —BN—-Gruppen

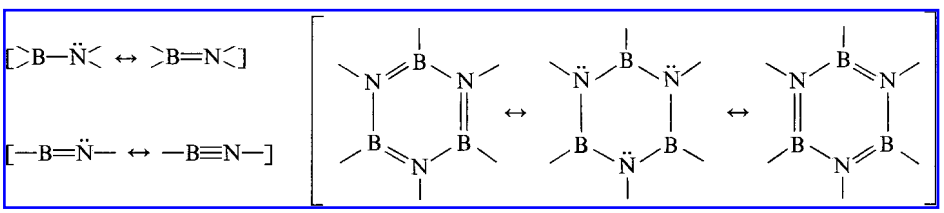
[26] **Literatur.** Ullmann (5. Aufl.): „*Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides*", **A 4** (1985) 295–307; B. Blaschkowski, H. Jing, H.-J. Meyer: „*Nitridoborate der Lanthanoide: Synthesewege, Strukturprinzipien und Eigenschaften einer neuen Verbindungsklasse*", Angew. Chem. **114** (2002) 3468–3483; Int. Ed. **41** (2002) 3322; K. Niedenzu: „*Boron-Nitrogen-Compounds*", Acad. Press, New York 1965; P. Paetzold: „*Darstellung, Eigenschaften und Zerfall von Boraziden*", Fortschr. Chem. Forsch. **8** (1967) 437–469; E. Wiberg: „*Das anorganische Benzol $B_3N_3H_6$ und seine Methylhomologen*", Naturwiss. **35** (1948) 182–188, 212–218; J.C. Sheldon, B.J. Smith: „*The Borazoles*", Quart. Rev. **14** (1960) 200–219; E.K. Mellon, jr., J.J. Lagowski: „*The Borazines*", Adv. Inorg. Radiochem. **5** (1963) 259–305; A. Meller: „*Preparative Aspects of Boron-Nitrogen Ring Compounds*" und „*The Chemistry of Aminoboranes*", Fortschr. Chem. Forsch. **15** (1970) 146–190 und **26** (1972) 37–76; W. Maringgele: „*Boron-Nitrogen-Heterocycles*", in I. Haiduc, D.B. Sowerby: „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles", Acad. Press, London 1987, S. 17–101; J.J. Lagowski: „*Metal Derivatives of the Borazines*", Coord. Chem. Rev. **22** (1977) 185–194; R.N. Grimes: „*Metal Sandwich Complexes of Cyclic Planar and Pyramidal Ligands Containing Boron*", Coord. Chem. Rev. **28** (1979) 47–96; P. Kölle, H. Nöth: „*The Chemistry of Borinium and Borenium Ions*", Chem. Rev. **85** (1985) 399–418; H. Nöth: „*Die Chemie von Amino-imino-boranen*", Angew. Chem. **100** (1988) 1664–1684; Int. Ed. **27** (1988) 1603; P. Paetzold: „*Iminoboranes*", Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 123–170; M. Müller, P. Paetzold: „*Tri-tert-butylazadiboriridine: a molecule with a basic boron-boron bond*", Coord. Chem. Rev. **176** (1998) 113–134.



legt man die Formeln mit dreibindigen B- und N-Atomen zugrunde und spricht demgemäß von Aminoboranen (Boramiden) und Iminoboranen (Borimiden).

Die Strukturen von Bor-Stickstoff-Verbindungen gleichen *weitestgehend* denen der isoelektronischen Kohlenstoff-Verbindungen. So weisen Ammin-, Amino-, Iminoborane sowie Borazine *ähnliche* (um ca. 0.04 Å größere) *Bindungsabstände* wie Ethane, Ethene, Ethine sowie Benzole auf (vgl. obige Zusammenstellung). Auch besitzen Amminborane wie Ethane *gestaffelte Konformation*, Aminoborane wie Ethene *planare Konfiguration* (Rotationsbarriere!), Iminoborane wie Ethine *linearen* Bau und Borazine wie Benzole planare sechsgliederige Ringstruktur mit *gleich langen Ringbindungen*.

Die physikalischen Eigenschaften beider Verbindungsklassen *stimmen* ebenso meist *gut überein*, obwohl der Übergang von den Kohlenstoff- zu den isoelektronischen Bor-Stickstoff-Verbindungen mit einem Ersatz gleichartiger C-Atome durch verschiedenartige B- und N-Atome verbunden ist, was zu *Polarität der Bindungen* in letzteren Fällen führen muss. Diese ist aber bei Amino- und Iminoboranen sowie Borazinen wegen des hier möglichen *Polaritätsausgleichs* über $p_\pi p_\pi$-Rückbindungen (vgl. nachfolgende Mesomerieformeln) kleiner als aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der an den Bindungen beteiligten Atome zu erwarten wäre (EN für B/C/N = 2.0/2.5/3.0):



Der „*Bindungspfeil*“ der weiter oben wiedergegebenen Formeln für Amino- und Iminoborane sowie Borazine symbolisiert diesen Sachverhalt. Da den Grenzstrukturen >B=N< und —B≡N— sowie den Ringformeln mit Doppelbindungen hohes Gewicht an der Resonanz zukommt, werden für Amino- und Iminoborane nachfolgend der Einfachheit halber nur diese Valenzstrichformeln, für Borazine gar nur eine der beiden Doppelbindungsformeln verwendet (der Bindungszustand des Borazins lässt sich auch durch eine doppelbindungsfreie Formel mit einem inneren ausgezogenen oder punktierten Kreis für die π-Elektronen beschreiben; vgl. Benzol, S. 888). Da im Falle der Amminborane >B—N< ein „*mesomerer*“ Polaritätsausgleich unmöglich ist, differieren deren physikalische Eigenschaften stärker von denen der isoelektronischen Ethane.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften *unterscheiden* sich auch die Amino- und Iminoborane sowie Borazine *deutlicher* von den isoelektronischen Ethenen, Ethinen sowie Benzolen. Und zwar erfolgen *Bindungsadditionen* an ungesättigte BN-Verbindungen wegen der zwar kleinen, aber doch endlichen BN-Bindungspolaritäten *rascher* als an ungesättigte C-Verbindungen, *Bindungsspaltungen* wegen der vergleichsweise kleineren BN-Bindungsstärken leichter, sodass die *Reaktionswege* und *-produkte* beider Substanzklassen gegebenenfalls *nicht übereinstimmen*.

Nachfolgend werden zunächst binäre Verbindungen des dreiwertigen Bors und Stickstoffs (*Bornitride*, *Nitridoborate*), dann andere Stickstoffverbindungen des dreiwertigen Bors (*Bor(III)-ammine, -amide* und *imide* sowie deren anorganische und organische Derivate) und schließlich Stickstoffverbindungen des zwei- und einwertigen Bors (*niedrigwertige Boramide* und *-imide*) besprochen. Bzgl. der *Azoborane* vgl. S. 1118.

Bornitride und Nitridoborate[26]

Bor bildet mit Stickstoff ein Nitrid der Zusammensetzung **BN**, das in drei Formen existiert: als graphitanaloges α-BN („*hexagonales Bornitrid*“) sowie als diamantanaloges *β*-BN („*kubisches Bornitrid*“, „*Zinkblende-BN*“) bzw. *γ*-BN („*Wurzit-BN*“, hexagonal). Darüber hinaus kennt man noch ein *borreicheres Nitrid* $\mathbf{B_{24}N}$ (vgl. S. 1046) und ein Bortriazid $B(N_3)_3$, das sich aus Bortrihalogenid und Natriumazid als explosives *stickstoffreicheres Nitrid* $\mathbf{BN_9}$ gewinnen lässt. Von $B(N_3)_3$ leitet sich der Azidokomplex $B(N_3)_4^-$, der auch in Form des Salzes $N_5^+\,B(N_3)_4^- = \mathbf{BN_{17}}$ (95.7 Gew.% N) isolieren lässt.

α-Bornitrid BN („*hexagonales Bornitrid*“). Darstellung. α-BN kann bei Weißglut *aus den Elementen* oder besonders rein durch *Ammonolyse* von Bortrichlorid oder -bromid mit flüssigem Ammoniak dargestellt werden, wobei zunächst ein Gemisch von Bor(III)-amiden sowie -imiden und bei 750 °C schließlich α-Bornitrid entsteht: $BX_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3\,HX$. Eine für das *Laboratorium* geeignete Methode zur Darstellung von α-BN besteht im Schmelzen von *Borax* mit *Ammoniumchlorid*. In der *Technik* gewinnt man α-BN durch *Nitridierung* von *Dibortrioxid* in einer Calciumphosphat-Matrix mit *Ammoniak* bei 800–1200 °C (Nachbehandlung mit Stickstoff bei 1800 °C) oder – in reinerer Form – durch *Nitridierung* von B_2O_3 mit *Stickstoff* in Anwesenheit von *Kohlenstoff* bei 1800–1900 °C:

$$B_2O_3 + 2\,NH_3 \;\rightarrow\; 2\,BN + 3\,H_2O \quad \text{bzw.} \quad B_2O_3 + 3\,C + N_2 \;\rightarrow\; 2\,BN + 3\,CO\,.$$

Auch die Reaktion von *Borsäure* mit *Harnstoff* in einer NH_3-Atmosphäre bei 500–950 °C führt zu α-BN: $2\,B(OH)_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2\,BN + CO_2 + 5\,H_2O$.

Eigenschaften. Das kristallisierte, *farblose*, sehr temperaturbeständige hexagonale α-Bornitrid (Smp. 3270 °C, $\Delta H_f = 255$ kJ/mol; $\varrho = 2.25$ g/cm³) ist recht *reaktionsträge*; es geht beim Erhitzen an der Luft erst bei sehr hoher Temperatur (> 750 °C) in Boroxid über, wird von Wasserdampf erst bei Rotglut hydrolysiert ($BN + 3\,H_2O \rightarrow B(OH)_3 + NH_3$), reagiert mit Fluor ($2\,BN + 3\,F_2 \rightarrow 2\,BF_3 + N_2$) und mit Fluorwasserstoff ($BN + 4\,HF \rightarrow [NH_4][BF_4]$) bei niedrigerer Temperatur als mit Wasser und wird von Alkalihydroxiden nur in der Schmelze abgebaut. Bezüglich der Reaktion mit *Nitriden* s. unten.

Stuktur. Hexagonales BN besitzt wie der isoelektronische Graphit (Fig. 192, S. 865) eine Schichtenstruktur, bei der die eine Hälfte der Kohlenstoffatome einer Graphitschicht durch Boratome, die andere Hälfte durch Stickstoffatome ersetzt ist („*anorganischer Graphit*“; vgl. Fig. 240a):

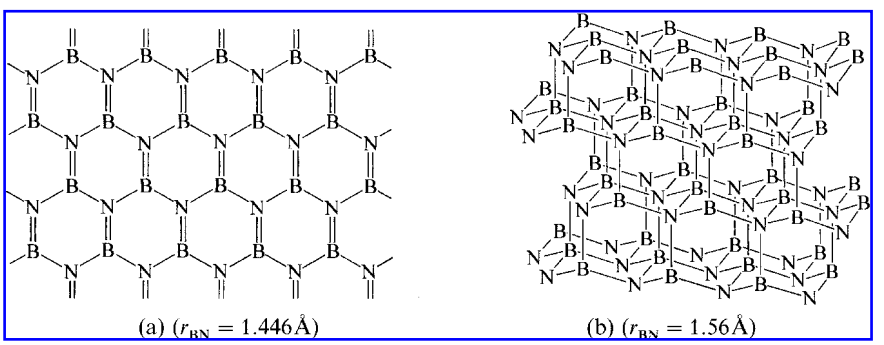


Fig. 240 Bornitrid $(BN)_x$: (**a**) Hexagonales α-BN; (**b**) Kubisches *β*-BN.

Das Bornitrid-Molekül „BN“ ist also *hochpolymer* und baut sich aus wabenförmig vernetzten, kovalent gebundenen Bor- und Stickstoffatomen auf. Die Übereinanderlagerung der BN-Schichten erfolgt dabei zum Unterschied vom Graphit so, dass alle Sechsecke der Schichten senkrecht übereinander liegen, wobei ober- und unterhalb jedes Boratoms je ein Stickstoffatom und ober- und unterhalb jedes Stickstoffatoms je ein Boratom der beiden Nachbarschichten angeordnet ist. Die Gitterabmessungen sind praktisch die gleichen wie beim Graphit (BN-Abstand: 1.446 Å, Schichtenabstand: 3.33 Å; entsprechende Abmessungen beim Graphit: 1.421 bzw. 3.35 Å), was hier wie dort für einen Doppelbindungscharakter der Bindungen spricht (B—N: 1.58; B═N: 1.37 Å); die NBN- und BNB-Winkel betragen 120°. In Übereinstimmung mit den strukturellen Beziehungen zwischen α-BN und Graphit fühlt sich Bornitrid-Pulver wie Graphit-Pulver beim Verreiben zwischen den Fingern talkähnlich an. Dass das α-Bornitrid zum Unterschied vom schwarzgrauen Graphit weiß ist und den elektrischen Strom nicht leitet (bzw. erst bei sehr hohen Temperaturen leitend wird), hängt damit zusammen, dass die überschüssigen Elektronen (S. 865) in diesem Falle nicht in Form beweglicher „*π-Elektronen*“ vorliegen, sondern wegen der Ungleichartigkeit der Bindungspartner bevorzugt am Stickstoff lokalisiert sind.

Verwendung. Man verwendet das *hexagonale* α-Bornitrid als Hochtemperatur-Schmiermittel, als Formtrennmittel beim Metallguss zur Herstellung hochtemperaturbeständiger keramischer Gegenstände (Tiegel, Schmelzpfannen) sowie zur Auskleidung von Raketenbrennkammern, Plasmabrennern und Kernreaktoren.

β-Bornitrid BN („*kubisches Bornitrid*“ oder „*Borazon*“ = *Bor-Az*a-Isosteres von carb*on*). Darstellung. Die dem kubischen Diamant (S. 868) bzw. der Zinkblende (S. 1494) entsprechende, dichtere ($\varrho = 3.45$ g/cm³), *kubische* β-Modifikation des Bornitrids, „*anorganischer Diamant*“; vgl. Fig. 240 b) entsteht aus α-Bornitrid bei hoher Temperatur (1500–2200 °C) und hohem Druck (50–90 kbar) in Gegenwart geringer Mengen Li_3N oder $Ca_3(BN)_2$ als Katalysator. Dünne Schichten von β-BN lassen sich auf Gegenständen durch Gasphasenabscheidung des Bornitrids erzeugen.

Eigenschaften. β-BN ist extrem hart (nach dem Diamanten das härteste bisher bekannte Material) und verbrennt erst bei 1900 °C. Der BN-Abstand entspricht mit 1.56 Å (CC-Abstand im Diamant: 1.54 Å) einer Einfachbindung (1.58 Å) und ist damit erwartungsgemäß größer als in der hexagonalen α-Form (1.45 Å).

Verwendung. β-BN wird zur Herstellung von Schleif- sowie Schneidestäben und zur Bearbeitung von gehärteten Stählen sowie Werkzeug- bzw. Chromnickelstählen genutzt. Seine Härte bleibt bis etwa 600 °C erhalten, während die Härte etwa von Wolframcarbid bereits bei 300–400 °C erheblich abnimmt.

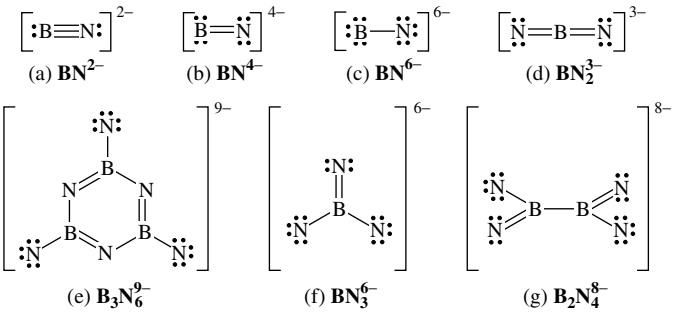
γ-Bornitrid BN bildet sich aus α-Bornitrid bei niedrigeren Temperaturen als β-Bornitrid (s. o.). Es ist bezüglich β-BN metastabil und entspricht strukturell dem hexagonalen Diamant (S. 868) bzw. dem Wurtzit (S. 1494). Somit stehen kubisches β- und hexagonales γ-Bornitrid in der gleichen Strukturbeziehung wie kubischer und hexagonaler Diamant.

Nitridoborate. Darstellung. Durch Einwirkung von „s-Block“- bzw. „f-Blockmetallnitriden“ (Li_3N, Ca_3N_2, Sr_3N_2, Ba_3N_2, LnN mit Ln = La bzw. Lanthanoid) auf α-BN bei geeignet hohen Temperaturen (600 bis > 1400 °C) und gegebenenfalls $CaCl_2$ als Flussmittel lässt sich das BN-Netz in Ab- oder Anwesenheit von Reduktionsmitteln zu *Nitridoboraten* BN_2^{3-}, $B_3N_6^{9-}$, BN_3^{6-}, $B_2N_4^{8-}$, BN^{x-} ($x = 2, 4, 6$) abbauen, formal:

$$BN_2^{3-}/\tfrac{1}{3}B_3N_6^{9-} \xleftarrow{+N^{3-}} \mathbf{BN} \xrightarrow{+2N^{3-}} BN_3^{6-}; \quad \tfrac{1}{2}B_2N_4^{8-} \xleftarrow[+e^-]{+N^{3-}} \mathbf{BN} \xrightarrow[+2/4/6e^-]{} BN^{2-/4-/6-}.$$

Als Beispiele seien genannt: M_3BN_2 (M = Li, Na), $M_3(BN_2)_2$ (M = Ca, Sr, Ba, K, Eu), $Ln_3(B_3N_6)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd; besonders harte Materialien), $La_5(B_3N_6)(BN_3)$, $Ln_3B_2N_4 = [La^{2+}][e^-]B_2N_4^{8-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd), CaNiBN, LnMBN (Ln = La, Ce, Pr; M = Ni, Pd); interessanterweise existiert kein mit CaC_2 isoelektronisches CaBN (Ca und BN setzen sich im Molverhältnis 1 : 1 zu $Ca(BN_2)_2$ und CaB_6 um). Es lassen sich auch *Nitridoboronitride* gewinnen, die neben Nitridoborat- auch Nitrid-Ionen enthalten. Verbindungen aus „d-Blockmetallen“, Bor und Stickstoff stellen demgegenüber keine Nitridoborate, sondern *Nitridboride* dar (z. B. enthält Nb_2BN von Nb umgebene N^{3-}-Ionen und anionische $(B^-)_x$-Ketten: vgl. aber die ternären Phasen LnMBN, oben). – Strukturen. Das Anion BN_2^{3-} ist linear gebaut und mit CO_2, CNO^-, NCO^-, N_2O, NO_2^+, N_3^- und CN_2^{2-} isoelektronisch; es enthält im Sinne der Formulierung (d) Doppelbindungen (d_{BN} ca. 1.35 Å). Das mit Metaborat $B_3O_6^{3-}$ (S. 1107) isoelektronische Nitridoborat $B_3N_6^{9-}$ (= trimeres BN_2^{3-}) ist wie dieses planar gebaut (6π-Aromat; d_{BN} ca. 1.48 Å: zum Vergleich $B_3N_6H_6$: $d_{BN} = 1.43$ Å), aber in einigen Nitridoboraten auch nicht planar konformiert. Planar ist auch das mit Orthoborat BO_3^{3-} sowie CO_3^{2-} isoelektronische Nitridoborat BN_3^{6-}

(f) sowie das mit Oxalat $C_2O_4^{2-}$ isoelektronische Niridoborat $B_2N_4^{8-}$ (g) (d_{BB} ca. 1.80 Å, d_{BN} ca. 1.50 Å). Die den erwähnten Nitridoboraten zuzuordnenden Protonenaddukte, die Orthonitridoborsäure H_6BN_3, die monomere und trimere Metanitridoborsäure H_3BN_2 und $H_9B_3N_6$ sowie die Nitridbor(II)-säure $H_8B_2N_4$, sind bisher nicht bekannt. Das BN-Teilchen kann im Sinne der Formeln (a), (b) und (c) formal zwei-, vier- bzw. sechsfach negativ geladen sein ($BN^{2-/4-/6-}$ ist isoelektronisch mit C_2^{2-} in CaC_2/C_2^{4-} in UC_2/C_2^{6-} in $RbPr_5Cl_{10}C_2$: $d_{CC}2^-/4^-/6^- = 1.20/1.35/1.49$ Å; der BN-Abstand in CaNiBN beträgt 1.38 Å entsprechend des Vorliegens von BN^{2-}).



(a) **BN^{2-}** (b) **BN^{4-}** (c) **BN^{6-}** (d) **BN_2^{3-}**

(e) **$B_3N_6^{9-}$** (f) **BN_3^{6-}** (g) **$B_2N_4^{8-}$**

Bor ist in (a)–(c)/in (d)/in (e)–(g) einfach/zweifach/dreifach mit Stickstoff koordiniert. Ein tetraedrisch gebautes BN_4^{9-}-Ion mit vierfacher Stickstoffkoordination wie in β-BN ist für Nitridoborate bisher nicht bekannt (vgl. hierzu Borate BO_4^{5-}). Endständige N-Atome weisen in Nitridoboraten eine quadratisch-pyramidale Metall-Koordination auf. Damit ist jedes N-Atom unter Berücksichtigung eines benachbarten N- oder B-Atoms verzerrt oktaedrisch von sechs Atomen umgeben. Die Bor-Atome der Nitridoborate sind vorzugsweis trigonal-prismatisch von Metallatomen koordiniert.

Bor(III)-ammine, -amide und -imide[25]

Bei der Einwirkung von *Ammoniak* NH_3 auf *Diboran* B_2H_6 bildet sich unter geeigneten Bedingungen das Ammoniakat des Monoborans („*Amminboran*“; vgl. S. 1066), welches gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung (1) unter *Wasserstoffeliminierung* auf dem Wege über das Amid und Imid des Monoborans („*Aminoboran*“, „*Iminoboran*“) in das Cyclotrimere des Iminoborans („*Borazin*“) übergehen kann (vgl. auch S. 1121):

$$\tfrac{1}{2}B_2H_6 \xrightarrow{+NH_3} H_3B{-}NH_3 \xrightarrow{-H_2} H_2B{=}NH_2 \xrightarrow{-H_2} HB{\equiv}NH \xrightarrow{\times 3} (-HB{=}NH-)_3 \quad (1)$$

Grundkörper der **„Amminborane“** — Grundkörper der **„Aminoborane“** — Grundkörper der **„Iminoborane“** — Grundkörper der **„Borazine“**

Nachfolgend sei zunächst auf die Verbindungsklasse der Borazine $(XBNR)_3$, dann auf die der Amminborane X_3BNR_3, Aminoborane X_2BNR_2 und Iminoborane XBNR eingegangen, wobei X und R Wasserstoff, Organyl, Hal, OR, NR_2 usw. sein können.

Borazine. Schneidet man aus einer wabennetzartigen Schicht des hexagonalen α-Bornitrids (Fig. 240a) eine Wabe heraus und sättigt die freien Valenzen am Bor und Stickstoff durch Wasserstoff oder andere Substituenten ab, so gelangt man zum „*Borazin*“ („*Borazol*“) und seinen Derivaten. Darstellung. Borazin wird beim Erhitzen von *Diboran* und *Ammoniak* (Molverhältnis 1 : 2) auf 250–300 °C in 50%iger Ausbeute erhalten (statt BH_3 und NH_3 können auch $NaBH_4 = NaH \cdot BH_3$ und $NH_4Cl = NH_3 \cdot HCl$ eingesetzt werden):

$$\tfrac{3}{2}B_2H_6 + 3NH_3 \longrightarrow B_3N_3H_6 + 6H_2;$$

$$3NaBH_4 + 3NH_4Cl \xrightarrow{\text{Triglyme}} B_3N_3H_6 + 3NaCl + 9H_2.$$

Bequemer ist es, aus BCl_3 und NH_4Cl das „*B-Trichlorborazin*“ $B_3N_3H_3Cl_3$ (90%ige Ausbeute) zu synthetisieren und dieses dann mit $NaBH_4$ zu hydrieren (über 90% Ausbeute):

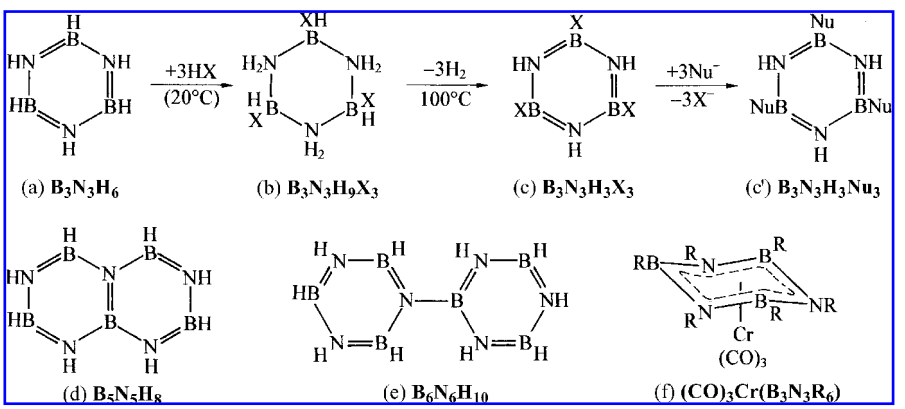
$$3\,BCl_3 + 3\,NH_4Cl \xrightarrow[C_6H_5Cl,\ 140–150\,^\circ C]{-9\,HCl} B_3N_3H_3Cl_3 \xrightarrow[(C_4H_9)_2O]{+3\,H^-,\ -3\,Cl^-} B_3N_3H_6.$$

Derivate. Durch Methylierung (statt Hydrierung) von $Cl_3B_3N_3H_3$ mittels MeMgBr erhält man das „*B-Trimethylborazin*“ $Me_3B_3N_3H_3$, (Smp. 31.4 °C, Sdp. 129 °C), durch Umsetzung von BCl_3 mit NH_3MeCl (statt mit NH_4Cl) und Hydrieren des dabei entstehenden „*N-Trimethyl-B-trichlorborazins*“ $Cl_3B_3N_3Me_3$ das „*N-Trimethylborazin*“ $H_3B_3N_3Me_3$ (Smp. −7.5 °C, Sdp. 133 °C). Das aus BMe_3 und NH_2Me unter Abspaltung von Methan MeH erhältliche „*Hexamethylborazin*“ $Me_3B_3N_3Me_3$ schmilzt bei 97.1 °C und siedet bei 221 °C. „*Hexachlorborazin*“ $B_3N_3Cl_6$ (Smp. 187 °C) entsteht andererseits bei der Umsetzung von BCl_3 mit NCl_3 in CCl_4-Lösung bei 45 °C: $3\,BCl_3 + 3\,NCl_3 \rightarrow B_3N_3Cl_6 + 6\,Cl_2$.

Physikalische Eigenschaften. Borazin (Borazol) stellt eine *farblose*, wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, welche bei 55.0 °C siedet, bei −57.92 °C erstarrt und die Elektronenkonfiguration und planare Sechsringstruktur des *Benzols* C_6H_6 besitzt (D_{3h}-Symmetrie; trigonal-planare B- und N-Atome; NBN- und BNB-Winkel 120 °C). Da die physikalischen Eigenschaften (z. B. Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, kritische Temperatur, Verdampfungsenthalpie, Troutonkonstante, Parachor, Oberflächenspannung) des Borazins ($\Delta H_f = -531.4$ kJ/mol) weitgehend mit denen des isoelektronischen Benzols übereinstimmen, wird es auch als „*anorganisches Benzol*“ bezeichnet. Der BN-Abstand im Borazin beträgt 1.436 Å (CC-Abstand im Benzol: 1.397 Å) und liegt damit erwartungsgemäß wie beim hexagonalen α-Bornitrid (s. oben) zwischen den Werten für eine Einfach- (1.54 Å) und eine Doppelbindung (1.37 Å); die NH- und BH-Abstände entsprechen mit 1.02 bzw. 1.20 Å Einfachbindungen. In analoger Weise gleichen die physikalischen Eigenschaften der Methylhomologen des Borazins (z. B. der beiden „*anorganischen Mesitylene*“ $Me_3B_3N_3H_3$ und $H_3B_3N_3Me_3$ und des „*anorganischen Mellithols*“ $Me_3B_3N_3Me_3$) weitgehend denen der isoelektronischen Methylbenzole.

Ein dem Borazin $B_3N_3H_6$ entsprechendes „*Borphosphin*“ $B_3P_3H_6$ oder „*Alazin*“ $Al_3N_3H_6$ existiert nicht, da Phosphor und Aluminium (2. Achterperiode) zum Unterschied vom Bor (1. Achterperiode) zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen weniger befähigt sind, sodass beide Verbindungen nur in polymerer, doppelbindungsfreier Form auftreten. Man kennt jedoch sperrig substituierte Borphosphine (S. 1125) und Alazine (S. 1148).

Chemische Eigenschaften. Im Unterschied zu Benzol C_6H_6 und seinen Derivaten neigen Borazin $B_3N_3H_6$ (a) und seine Derivate zu *Additionsreaktionen* und lagern an ihre π-Bindungen leicht (bereits bei 20 °C) 3 Mole HX wie Wasser, Methanol, Chlor- oder Bromwasserstoff unter Bildung π-bindungsfreier „*anorganischer Cyclohexane*“ (b) an (der Wasserstoff von HX wandert erwartungsgemäß zum negativ polarisierten N-Atom, der X-Rest zum positiv polarisierten B-Atom). Offensichtlich ist also die „Aromatizität“ der Borazine schwächer als die der Benzole ausgeprägt. Bei 100 °C eliminieren die Additionsverbindungen (b) ihrerseits 3 Mole H_2 unter Bildung der „rearomatisierten“ Borazine (c). Letztere stellen formal Produkte einer *nucleophilen Substitution* borgebundenen Hydrids H^- durch X^- dar. In analoger Weise lassen sich Chlorid oder Bromid in B-Trihalogenborazinen (c) rasch durch andere Nucleophile Nu^- wie OH^-, OR^-, SCN^-, CN^-, NO_2^-, R^-, SiR_3^- ersetzen (c′). Benzole neigen demgegenüber weniger zur nucleophilen, sondern umgekehrt zur *elektrophilen Ringsubstitution* (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie), während die Tendenz der Borazine wiederum für elektrophile Substitutionen unter Ringerhalt viel kleiner als die der Benzole ist.

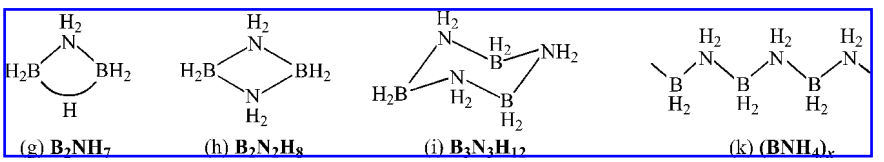


Bei der *Thermolyse* von $B_3N_3H_6$ (5 Tage, 380 °C) entstehen u. a. ein bei 29 °C schmelzendes „*anorganisches Naphthalin*" $B_5N_5H_8$ (d) und ein bei 60 °C schmelzendes „*anorganisches Diphenyl*" $B_6N_6H_{10}$ (e), also Verbindungen, die wie das „*anorganische Benzol*" $B_3N_3H_6$ Ausschnitte aus dem hexagonalen α-Bornitrid repräsentieren. Die *Photolyse* von Borazin liefert u. a. ein Isomeres des anorganischen Diphenyls (e) mit BB- statt NB-Verknüpfung und dazu das anorganische Naphthalin (d).

Analog dem Benzol bildet auch Borazin (in Form von Hexaorganyl-Derivaten) **Metall-π-Komplexe** (vgl. S. 917, 1837f). So entspricht etwa $(C_6Me_6)Cr(CO)_3$ der Komplex $(B_3N_3Me_6)Cr(CO)_3$ (f) (gewinnbar aus $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und $B_3N_3Me_6$). Allerdings ist der komplexgebundene $B_3N_3Me_6$-Ligand anders als das freie Borazin und im Unterschied zu komplexgebundenem C_6Me_6 *nicht planar* (CrB/CrN-Abstände 2.31/2.22 Å). Dies ist zum Teil eine Folge der unterschiedlichen Atomradien von Bor und Stickstoff (0.82/0.77 Å), aber zum Teil wohl auch eine Folge des schwächeren aromatischen Charakters von Borazinen.

Amminborane. Das „*anorganische Ethan*" $H_3B{-}NH_3$ und seine Derivate $X_3B{-}NR_3$ („*Amminborane*"; C_{3v}-Molekülsymmetrie; tetraedrische B- und N-Atome) lassen sich im Allgemeinen bequem *aus den Komponenten* BX_3 (X z. B. H, Organyl, Halogen) und NR_3 (R z. B. H, Organyl) gewinnen und stellen meist *farblose*, kristalline Feststoffe dar, z. B.: „*Amminboran*" $H_3B{-}NH_3$ (Smp. 114 °C, Zers.; $r_{BN} = 1.56$ Å; BN-Dissoziationsenergie = 176 kJ/mol; Rotationsbarriere ca. 12 kJ/mol; festes $H_3B{-}NH_3$ enthält Diwasserstoffbrücken, vgl. S. 164); „*Trimethylaminboran*" H_3BNMe_3 (Smp. 94 °C, Sdp. 171 °C); „*Trimethylamintrimethylboran*" Me_3BNMe_3 (Smp. 128 °C). Bezüglich der NR_3-Addukte von Bortrihalogeniden vgl. S. 1099 und 1101.

Außer diesen acyclischen Amminboranen kennt man auch eine Reihe cyclischer Verbindungen $(-X_2B{-}NR_2-)_n$, nämlich Derivate des „*anorganischen Cyclobutans*" $(H_2BNH_2)_2$ (h) (z. B. $(H_2BNMe_2)_2$: Smp. 73.5 °C, Sdp. 95 °C; $(Cl_2BNMe_2)_2$: Smp. 142 °C; gewinnbar durch Dimerisierung von Aminoboranen), das sesselkonformierte „*anorganische Cyclohexan*" $(H_2BNH_2)_3$ (i) und seine Derivate (z. B. $(H_2BNH_2)_3$: Smp. 97.8 °C; $(H_2BNMe_2)_3$: Smp. 95 °C, Sdp. 80 °C bei 8 mbar; gewinnbar durch Hydrierung von $(XHBNH_2)_3$ (b) mit $NaBH_4$ bzw. durch Trimerisierung von H_2BNMe_2) und das „*anorganische Polyethylen*" $(H_2BNH_2)_x$ (k) (gewinnbar durch Erhitzen von $H_2BNH_2 \cdot BH_3$ (g)).



Aminoborane. Wie die cyclischen Borazine zeigen auch die acyclischen „*Aminoborane*" $X_2B{=}NR_2$ (C_{2v}-Molekülsymmetrie; trigonal-planare B- und N-Atome), die u. a. aus Amminboranen (s. o.) gemäß $X_3B{-}NR_3 \rightarrow X_2B{=}NR_2 + RX$ in der Wärme gewinnbar sind, bezüglich ihrer *Strukturen* und *physikalischen Eigenschaften* bemerkenswerte Analogien zu den isoelektronischen Alkenen (vgl. S. 1112). *Chemisch* sind die BN-Verbindungen aber wiederum wesentlich reaktionsfreudiger als die entsprechenden CC-Verbindungen. So ist das „*anorganische Ethylen*" $H_2B{=}NH_2$ (Rotationsbarriere ca. 100 kJ/mol) monomer nur in BH_3-stabilisierter Form als Addukt $BH_2NH_2 \cdot BH_3$ (g) oder in Form von Derivaten wie $Cl_2B{=}NMe_2$, sonst nur polymerisiert als Cyclohexan- oder Polyethylen-Analoges (i, k) erhältlich.

Acyclische Aminoborane. In verschiedenen Fällen sind acyclische Aminoborane sowohl in der monomeren „Ethylen" als auch in der dimeren „Cyclobutan"-Form isolierbar. So wandelt sich etwa die monomere, flüssige, hydrolyseempfindliche Verbindung $Cl_2B{=}NMe_2$ (Smp. −43 °C) beim Stehenlassen in die dimere, feste, hydrolysebeständige Verbindung $(-Cl_2B{-}NMe_2-)_2$ um, die ihrerseits durch Erwärmen wieder rückwärts in die monomere Verbindung übergeführt werden kann. Im Gaszustand der dimeren Verbindung $(-H_2B{-}NMe_2-)_2$ liegt ein reversibles Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form vor. In einigen Fällen verwandeln sich Aminoborane auch in die Cyclotrimeren.

Cyclische Aminoborane. Polymerisationsstabiler als die acyclischen Aminoborane sind die weiter oben behandelten ringförmigen $(XBNR)_3$ („*anorganische Benzole*", „*1,3,5-Triaza-2,4,6-triborinane*"), die wie die Derivate des „*anorganischen Cyclobutadiens*" $(XBNR)_2$ („*1,3-Diaza-2,4-diboretidine*") und „*anorganischen Cyclooctatetraens*" $(XBNR)_4$ („*1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraborocane*") zur Klasse der cyclischen Aminoborane zählen (vgl. Fig. 241). Sie lassen sich durch Oligomerisierung von Iminoboranen (s. u.) gewinnen.

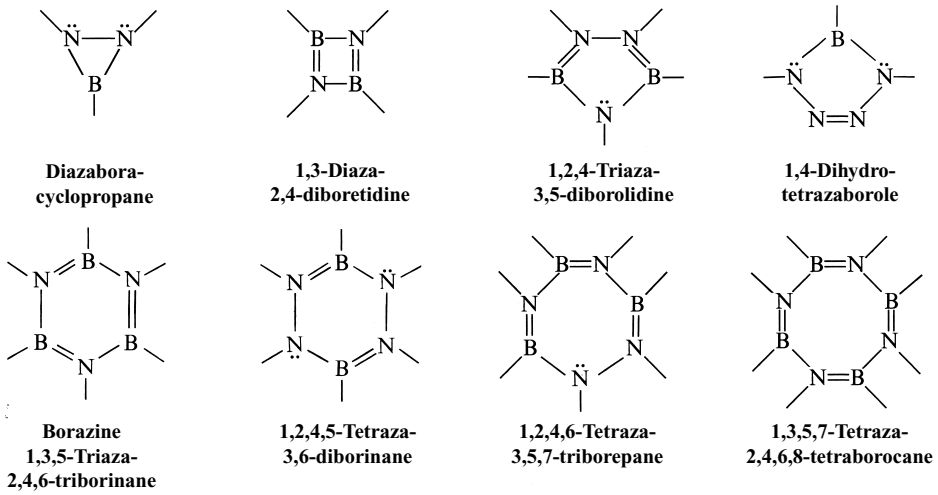


Fig. 241 Bor-Stickstoff Heterocyclen (wiedergegeben ist jeweils nur eine von mehreren möglichen mesomeren Grenzstrukturen)[27].

Die $(XBNR)_2$-Ringe haben bei nicht allzu sperrigen Resten X und R rhombisch-planaren Bau (C_{2v}-Molekülsymmetrie; r_{BN} ca. 1.45 Å, BNB/NBN-Winkel ca. 85/95°), die $(XBNR)_4$-Ringe wannenförmige Konformation (S_4-Molekülsymmetrie; r_{BN} abwechselnd ca. 1.40 und 1.46 Å; die kurzen BN-Bindungen verlaufen senkrecht zur Symmetrieachse, vgl. Formel (r) S. 1120). Bezüglich der Struktur der $(XBNR)_3$-Ringe s. weiter oben (S. 1112).

Während die Borazine ein aromatisches System mit $4n + 2 = 6\pi$-Elektronen besitzen ($n = 1$), gilt Entsprechendes nicht für die Diazadiboretidine (4π-Elektronen) bzw. Tetrazatetraborocane (8π-Elektronen). Erstere Ringverbindungen lassen sich demgemäß zu *Dianionen* $(XBNR)_2^{2-}$ (6π-Elektronen) reduzieren. Eine Oxidation von $(XBNR)_2$ bzw. $(XBNR)_4$ zu *Dikationen* $(XBNR)_2^{2+}$ ($4n + 2 = 2\pi$-Elektronen; $n = 0$) und $(XBNR)_4^{2+}$ (6π-Elektronen) ist noch nicht gelungen. Ähnlich wie die Borazine vermögen auch Diazadiboretidine als π-Komplexliganden zu wirken (z. B. Bildung von $(i\text{PrBN}i\text{Pr})_2\text{Cr(CO)}_4$).

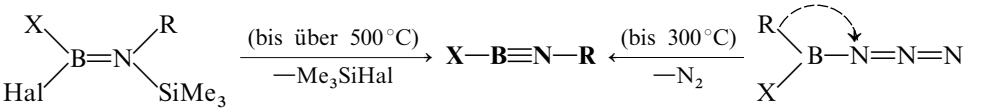
Derivate. Man kennt eine Reihe von Verbindungen, die sich von den cyclischen Aminoboranen durch Austausch einiger NR- oder BX-Ringglieder gegen andere Gruppen ableiten. So existieren die sauerstoffhaltigen Borazine $B_3N_2OH_5$ und $B_3NO_2H_4$ (Ersatz von NH in $B_3N_3H_6$ durch O; gewinnbar durch Reaktion von B_2H_6 mit NO; bezüglich des Endglieds $B_3O_3H_3$ vgl. S. 1106). Auch sind silicium- oder phosphorhaltige Borazine wie $B_2SiN_3Me_5Ph_2$ oder $B_2PN_3Me_5Cl$ erhältlich (Ersatz von BMe in $B_3N_3Me_6$ durch $SiPh_2$ bzw. PCl).

Darüber hinaus kennt man auch Boramide mit *mehr als einer borgebundenen Aminogruppe* (z. B. *farbloses*, flüssiges „*Bis(dimethylamino)borchlorid*“ $(Me_2N)_2BCl$ sowie „*Tris(dimethylamino)boran*“ $B(NMe_2)_3$, das Methylderivat des in Substanz nicht isolierten Amids $B(NH_2)_3$ der Borsäure $B(OH)_3$) und solche mit mehr als einer *stickstoffgebundenen Borylgruppe* (z. B. „*Tris(diorganylboryl)amine*“ $(R_2B)_3N$). Schließlich existieren *Borylderivate anderer Stickstoffwasserstoffe*, nämlich des *Hydrazins* (z. B. polymere „*Bis(boryl)hydrazine*“ $R_2B{-}NH{-}NH{-}BR_2$), des *Diimins* („*Azoborane*“, z. B. polymeres „*Bis(diphenylboryl)diimin*“ $Ph_2B{-}N{=}N{-}BPh_2$; monomeres „*Bis(di-tert-butylboryl)-diimin*“ $t\text{Bu}_2\text{B}{-}\text{N}{=}\text{N}{-}\text{B}t\text{Bu}_2$) oder der *Stickstoffwasserstoffsäure* (z. B. monomeres „*Diphenylborazid*“ $Ph_2B{-}N{=}N{=}N$, trimeres „*Dichlorborazid*“ $Cl_2B{-}N{=}N{=}N$). Zu dieser Klasse von Verbindungen zählen auch die folgenden, in Fig. 241 wiedergegebenen drei-, fünf-, sechs- und siebengliederigen cyclischen Aminoborane: „*Diazaboracyclopropane*“ (4π-Elektronen), „*1,2,4-Triaza-3,5-diborolidine*“ (aromatisches 6π-Elektronensystem; π-Komplexligand), „*1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborinane*“ (8π-Elektronen), „*1,2,4,6-Tetraza-3,5,7-triborepane*“ (8π-Elektronen; bisher unbekannt)[27].

---

[27] Zur **Nomenklatur** *stickstoffhaltiger* bzw. *stickstofffreier* **Borheterocyclen** nach „*Hantzsch-Widman*“ charakterisiert man (i) „*gesättigte*“ 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-gliederige Ringe durch die Suffixe *-iridin* (N-frei: -iran), *-etidin* (N-frei: etan), *-olidin* (N-frei: -olan), *-inan*, *-epan*, *-ocan* und (ii) maximal konjugierte „*ungesättigte*“ 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-gliederige Ringe durch die Suffixe *-iren*, *-et*, *-ol*, *-inin*, *-epin*, *-ocin* (hydrierte Doppelbindungen werden in letzteren Fällen durch Präfixe wie *Dihydro-*, *Tetrahydro-* angezeigt). Für Beispiele vgl. Fig. 241 (oben), Fig. 242 (S. 1131), ferner S. 1107, 1110, 1121, 1125. $(XB{\equiv}O)_3$, $(XB{\equiv}PX)_3$, $(XAl{\equiv}NX)_3$ usw. (S. 1107, 1125, 1148) bezeichnet man auch als „*Boroxine*“, „*Borphosphine*“, „*Alazine*“ usw.

Iminoborane. Die Darstellung der *Iminoborane* XB≡NR (X, R = H, Organyl) erfolgt u.a. gemäß

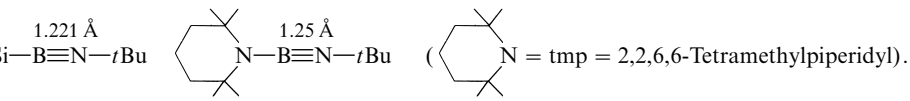


durch *Gasphasenthermolyse* geeigneter Amino- und Azidoborane. *Aminoiminoborane* $R_2N—B≡N—R$ lassen sich aus Aminoboranen auch durch *Eliminierung* von Halogenwasserstoff mit Basen wie $LiNR'_2$ (NR'_2 z.B. $N^tBu(SiMe_3)$) gewinnen: $(R_2N)HalB=NHR \rightarrow R_2N—B≡N—R + HHal$.

Eigenschaften. Bezüglich der *Strukturen* (s.u.) und *physikalischen Eigenschaften* bestehen deutliche Parallelen zwischen den Iminoboranen und den isoelektronischen Acetylenen. *Chemisch* sind erstere erwartungsgemäß wesentlich *reaktiver* als letztere. So treten die Iminoborane XB≡NR wie die Aminoborane $X_2B=NR_2$ (s.o.) normalerweise nicht monomer, sondern *oligo-* oder *polymer* auf. Allerdings wächst die *kinetische Stabilität* hinsichtlich ihrer Oligo- bzw. Polymerisierung mit der *Sperrigkeit* der bor- und stickstoffgebundenen Substituenten X und R.

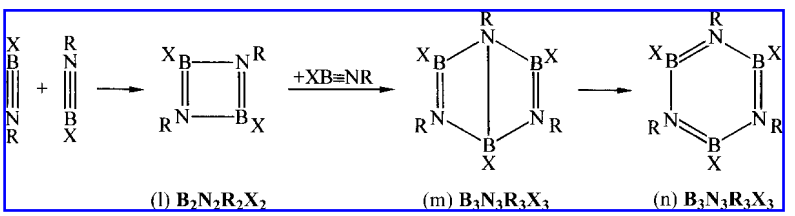
Dementsprechend ist das „*anorganische Acetylen*" HB≡NH extrem polymerisationslabil[28], und die Metastabilität, d.h. die Temperatur, bei der Iminoborane noch gehandhabt werden können, steigt für Iminoborane in folgender Richtung: MeB≡NMe/EtB≡NEt (Me = CH_3, Et = CH_2Me; langsame Polymerisation bei −90 °C), *i*BuB≡N*i*Bu (*i*Bu = CH_2CHMe_2), *i*PrB≡N*i*Pr (*i*Pr = $CHMe_2$), *t*BuB≡N*t*Bu/ tmpB≡N*t*Bu (*t*Bu = CMe_3; tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl $Me_4C_5H_6N$; handhabbar bei 0 °C), $(Me_3Si)_3CB≡NSiMe_3$/$tBu_3SiB≡NSiMe_3$ (stabil bis 300 °C).

Strukturen. Iminoborane sind wie die isoelektronischen Acetylene *linear* gebaut und weisen kurze, für BN-Dreifachbindungen charakteristische BN-Abstände (S. 1112) auf, z.B.:



Ähnlich wie in organischen Inaminen [$>\ddot{N}—C≡C— \leftrightarrow >N=C=\ddot{C}—$] ist auch in „*anorganischen Inaminen*" [$>\ddot{N}—B≡N— \rightarrow >N=B=\ddot{N}—$] die zentrale BN-Einfachbindung aufgrund der möglichen π-Elektronenresonanz etwas verkürzt, die BN-Dreifachbindung etwas verlängert (Bezugswerte für B—N/B=N/B≡N: 1.58/1.37/1.22 Å)[29].

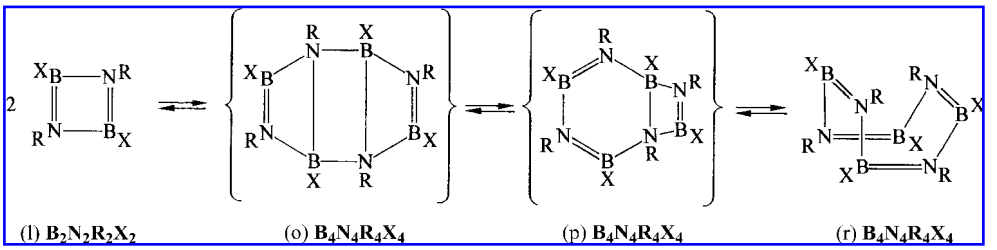
Oligomerisierung. Die thermische Stabilisierung der Iminoborane XB≡NR erfolgt, falls die Substituenten X und R wie im Falle von MeB≡NMe, EtB≡NEt, *i*BuB≡N*i*Bu, *i*PrB≡N*i*Pr *nicht zu sperrig* sind, auf dem Wege über *Cyclodimere* (l) (vgl. Diazadiboretidine, oben) und *Bicyclotrimere* (m) („*Dewar-Borazine*", Derivate des „*anorganischen Dewar-Benzols*") unter Bildung von *Cyclotrimeren* (n) (vgl. Borazine, oben; im Falle von EtB≡NEt und *i*BuB≡N*i*Bu entstehen zudem polymere Produkte):



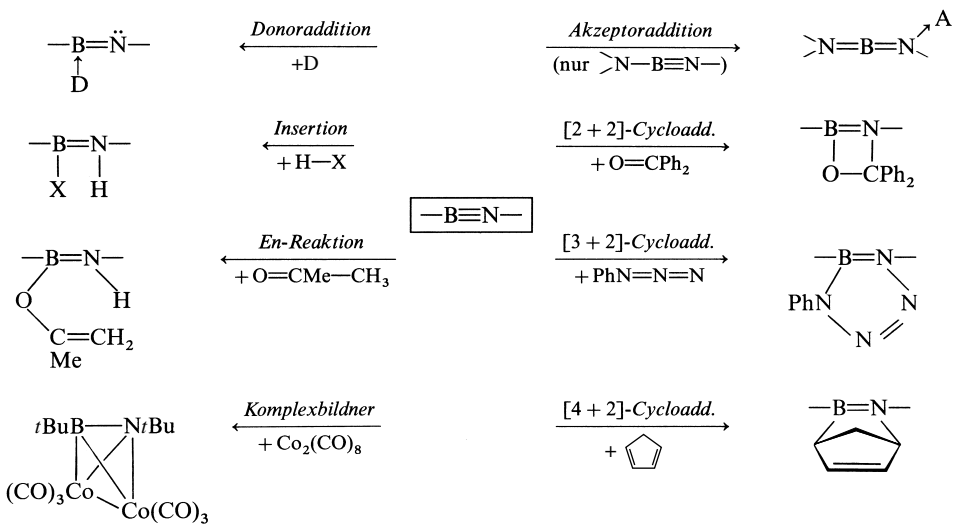
[28] **Matrixisoliertes monomeres HB≡NH.** Gasförmiges „Iminoboran" HB≡NH entsteht als Produkt der Photolyse von „Amminboran" $H_3B—NH_3$ (vgl. Gleichung (1)) und lässt sich vor seiner Polymerisierung in Anwesenheit von viel Inertgas durch rasches Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Heliums als metastabile Substanz in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Es hat – laut Schwingungsspektrum – linearen Bau mit starker BN-Bindung (Abstand – laut ab initio Berechnung – 1.196 Å). Für die Dimerisierungsbarriere der Reaktion $2\,HB≡NH \rightarrow (—HB=NH—)_2$ + 386 kJ berechnen sich 96.3 kJ/mol.

[29] Bei Betrachtungen der **Bindungsabstände** ist zu berücksichtigen, dass sich der Atomradius mit abnehmender Koordinationszahl der Atome verkleinert. Er muss somit in Verbindungen >N—B≡N— (zweizähliges Bor) kleiner sein als in Amminboranen $\geq B—N\leq$ (vierzähliges Bor ca. 0.88 Å) oder in Bororganylen $>B—C\leq$ (dreizähliges Bor; ca. 0.82 Å).

Sind demgegenüber die Reste X und R *sperrig*, so bleibt die thermische Oligomerisierung der Iminoborane wie im Falle von *t*BuB≡N*t*Bu oder tmpB≡N*t*Bu beim Cyclodimeren (l) stehen. In Einzelfällen (z. B. Oligomerisierung von *i*PrB≡N*t*Bu) bilden sich statt der Borazine die Dewar-Borazine (m) als Thermolyseendprodukte[30]. Da die Cyclodimeren (l) in Abwesenheit von Iminoboranen nicht in Cyclotrimere übergehen, lassen sie sich bei ausreichender katalytischer Beschleunigung der Iminoboran-Dimerisierung (z. B. mit *t*BuCN) selbst im Falle wenig sperriger Iminoborane (z. B. *i*PrB≡N*i*Pr) als Reaktionsendprodukte erhalten. Sie können ihrerseits einer reversiblen Dimerisierung zu *Cyclotetrameren* (r) der Iminoborane („Tetrazatetraborocane“) unterliegen, wobei möglicherweise die Aminoborane (o) und (p) als Zwischenstufen gebildet werden. Z. B. liegt das Gleichgewicht: $2(i\text{PrBN}i\text{Pr})_2 \rightleftarrows (i\text{PrBN}i\text{Pr})_4$ bei 20 °C auf der rechten, bei 100 °C auf der linken Seite; es stellt sich jedoch bei Raumtemperatur sehr langsam ein (sperrige substituierte Iminoborandimere wie $(t\text{BuBN}t\text{Bu})_2$ dimerisieren nicht, weniger sperrig substituierte Iminoborantetramere wie $(t\text{BuBNMe})_4$ spalten nicht in Iminoborandimere auf).



Reaktivität. *Iminoborane* [XB=N̈R ↔ XB≡NR] weisen gegenüber vielen Reagenzien eine ähnliche Reaktivität wie *Iminosilane* [X_2Si=N̈R ↔ X_2Si≡NR] auf („Schrägbeziehung“). So reagieren sie wie letztere mit vielen Verbindungen R—X (z. B. H—X, ≻B—X oder ≻Si—X; X u. a. Hal, Pseudohal, OR, SR, NR_2, Organyl) unter *Insertion* in die R—X-Einfachbindung. Darüber hinaus beobachtet man gemäß nachfolgendem Schema *En-Reaktionen* (z. B. mit Aceton) und *Cycloadditionen* des Typs [2 + 2] (z. B. mit nicht enolisierbaren Aldehyden und Ketonen oder Ketiminen sowie mit CO_2 und verwandten Heterokumulenen), des Typs [3 + 2] (z. B. mit organischen Aziden) oder des Typs [4 + 2] (z. B. mit Cyclopentadien). Auch eine Bildung von *Iminoboran-Metallkomplexen* wird beobachtet (vgl. Schema). Demgegenüber neigen Iminoborane XB≡NR anders als Iminosilane nicht zur Addition von Donoren (Lewis-Basen). Somit stellen sie schwächere Lewis-Säuren als letztere dar. Auch Akzeptoren (Lewis-Säuren) addieren sich in der Regel nicht an Iminoborane XB≡NR. Eine Ausnahme bilden die Aminoiminoborane R_2N—B≡NR, die Lewis-Säuren wie $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaCl_3$, $Cr(CO)_5$, $PdCl_2$, HgI_2, Organyl- oder Si-



[30] Die **Dewar-Borazine** $(RBNR)_3$ (m) haben eine nicht planare Struktur: C_s-Molekülsymmetrie; trapezoidförmige Ringe mit gemeinsamer langer Kante (ca. 1.75 Å) und kurzer gegenüberliegender Kante (ca. 1.35 Å); der Winkel zwischen den Ringen beträgt ca. 115°. Die Dewar-Borazine stellen fluktuierende Moleküle dar (Wanderung der zentralen langen Bindung von Paar zu Paar gegenüberliegender BN-Gruppen).

lylkationen (aus RI, $ROSO_2CF_3$, Me_3SiI) leicht anlagern, wobei sich Derivate des mit Allen $H_2C{=}C{=}CH_2$ isoelektronischen Kations $[H_2N{=}B{=}NH_2)^+$ („*anorganisches Allen*“, s. u.) bilden.

Aminoboran-Kationen. Bei der Einwirkung von *Ammoniak* auf *Diboran* kann sich unter geeigneten Bedingungen das *Boronium-Ion* $H_2B(NH_3)_2^+$ („*Diamminboronium*“, „*anorganisches Propan*“; vgl. S. 1076) bilden, dessen (formale) *Wasserstoffeliminierungsprodukte* gemäß Reaktionsgleichung (2) das *Borenium-Ion* $HB(NH_2)(NH_3)^+$ („*Amminaminoborenium*“, „*anorganisches Propen*“) und das *Borinium-Ion* $B(NH_2)_2^+$ („*Diaminoborinium*“, „*anorganisches Allen*“) sind (vgl. hierzu auch Reaktionsgleichung (1) auf S. 1115)[31]:

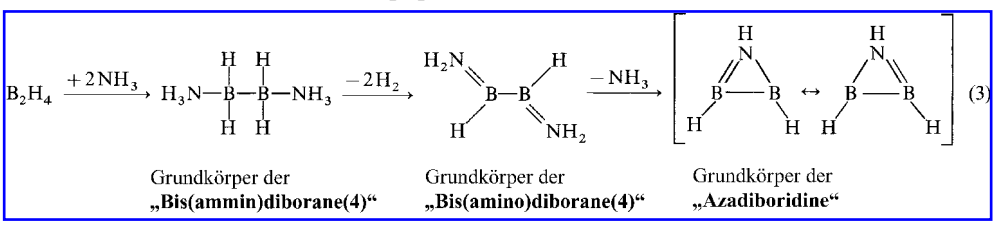
$$\tfrac{1}{2}B_2H_6 \xrightarrow[-BH_4^-]{+NH_3} [H_3N{-}\overset{H}{\underset{H}{B}}{-}NH_3]^+ \xrightarrow{-H_2} [H_2N{=}\overset{H}{B}{-}NH_3]^+ \xrightarrow{-H_2} [H_2N{=}B{=}NH_2]^+ \qquad (2)$$

Beispiel eines **„Boronium-Ions“** — Beispiel eines **„Borenium-Ions“** — Beispiel eines **„Borinium-Ions“**

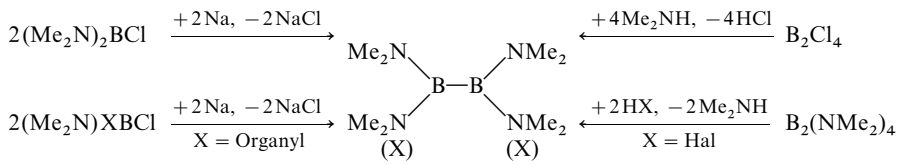
Letztere beiden Ionen mit (polymerisationslabilen) Aminoboran-Gruppierungen lassen sich – in Anwesenheit von Gegenionen geringer Lewis-Basizität wie $AlCl_4^-$, $CF_3SO_3^-$ – erwartungsgemäß nur bei Vorliegen sperriger Substituenten „isolieren“, z. B.: $[R_2N{=}BPh{-}py]^+$, $[Me_2N{=}B(NMe_2){-}py]^+$, $[R_2N{=}B{=}NEt_2]^+$, $[R_2N{=}B{=}NR_2]^+$ (py = Pyridin C_5H_5N; R_2N = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl $Me_4C_5H_6N$; vgl. S. 1119). Die Borenium- und Borinium-Salze entstehen u. a. aus Bis(amino)borhalogeniden $(R_2N)_2BHal$ in Anwesenheit von Lewis-Säuren wie $AlHal_3$ oder Lewis-Basen wie Pyridin ($(R_2N)_2BHal + AlHal_3 \rightarrow [(R_2N)_2B]^+[AlHal_4]^-$; $(R_2N)_2BHal + py \rightarrow [(R_2N)_2Bpy]^+Hal^-$) und enthalten „trigonal-planares“ bzw. „lineares“ Bor (in letzterem Falle stehen die beiden R_2N-Ebenen analog den R_2C-Ebenen in Allenen $R_2C{=}C{=}CR_2$ senkrecht aufeinander). Ihre Lewis-Acidität wächst mit abnehmender Sperrigkeit der bor- und stickstoffgebundenen Substituenten. Die Addition von neutralen Donatoren D führt, ausgehend von den Borinium-Ionen $(R_2N)_2B^+$, über die Borenium-Ionen $(R_2N)_2BD^+$ zu den Boronium-Ionen $(R_2N)_2BD_2^+$.

Niedrigwertige Bor-Stickstoff-Verbindungen

Bor(II)-amide und -imide. Dem Addukt $BH_3 \cdot NH_3$ („anorganisches Ethan“, „Amminboran“) des „Bor(III)-hydrids“ BH_3 entspricht das – in Form von Derivaten wie $B_2H_4 \cdot 2$ Pyridin existierende (S. 1076) – Addukt $B_2H_4 \cdot 2NH_3$ („*anorganisches Butan*“, „*Bis(ammin)diboran(4)*“) des „Bor(II)-hydrids“ B_2H_4. Die Eliminierung von 2 Molen Wasserstoff aus $B_2H_4 \cdot 2NH_3$ führt zum Bor(II)-amid „*Bis(amino)diboran(4)*“ $B_2H_2(NH_2)_2$ („*anorganisches Butadien*“), das in Form zahlreicher Derivate $B_2X_2(NR_2)_2$ (X z. B. Alkyl, Aryl, Halogen, OR, NR_2) gewonnen werden kann (vgl. hierzu Gleichung (3) sowie Gleichung (1) auf S. 1115). Weitere Eliminierung von 2 Molen Wasserstoff liefert das *acyclische* Bor(II)-imid „*Bis(imino)diboran(4)*“ $HN{\equiv}B{-}B{\equiv}NH$ (bisher auch in Form von Derivaten unbekannt; vgl. Bor(II)-oxid, S. 1104), während die intramolekulare Eliminierung von 1 Mol Ammoniak aus $B_2H_2(NH_2)_2$ das *cyclische* Bor(II)-imid „*Azadiboracyclopropan*“ („*Azadiboriridin*“) $B_2H_2(NH)$ liefert (bisher nur in Form von Derivaten bekannt):



Aminoderivate des Diborans B_2H_4 (Oxidationsstufe des Bors: +2) werden mit Vorteil durch *Dehalogenierung* von Aminoborhalogeniden $(R_2N)XBHal$ mit Alkalimetallen oder durch *Substituentenaustausch* in Diborverbindungen wie B_2Cl_4 oder $B_2(NMe_2)_4$ *gewonnen*, z. B.:



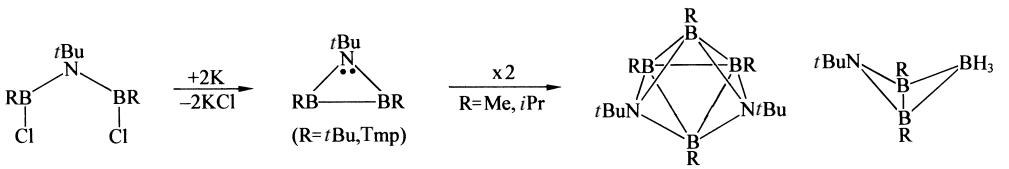
[31] Man **bezeichnet** Monokationen mit Bor der Koordinationszahl *vier* ($X_2BD_2^+$; tetraedrisches Bor), *drei* (X_2BD^+; trigonal-planares Bor) bzw. *zwei* (X_2B^+; lineares Bor) als „*Boronium*“-, „*Borenium*“- bzw. „*Borinium-Ionen*“ (D jeweils Donator; X = H, Organyl, Hal, OR, NR_2 usw.).

Die *farblosen* Verbindungen sind teils flüssig, (z. B. „*Tetrakis(dimethylamino)diboran(4)*“ $B_2(NMe_2)_4$; Smp. −33, Sdp. 206 °C), teils fest („*Dibrom- bzw. Diphenyl-bis(dimethylamino)diboran(4)*“ $B_2Br_2(NMe_2)_2$, $B_2Ph_2(NMe_2)_2$) und weisen ein nicht-planares zentrales Atomgerüst mit planaren B- und N-Atomen auf (Winkel zwischen den B-Ebenen 60–90°). Im Falle von $(Me_2N)XB{-}BX(NMe_2)$ (X = Organyl, Halogen) entsprechen die BN-Abstände mit ca. 1.38 Å Doppelbindungen, die BB-Abstände mit ca. 1.70 Å Einfachbindungen.

Die *Thermostabilität* der Bis(amino)- und insbesondere der Tetrakis(amino)diborane(4) ist – wohl als Folge der starken $p_\pi p_\pi$-Rückbindungen – vergleichsweise hoch ($B_2(NMe_2)_4$ gehört zu den beständigsten Derivaten des in freier Form instabilen Diborans(4)). Protonenaktive Stoffe HX (X z. B. NR_2, NHR, OH, OR, Hal) reagieren mit den Bor(II)-amiden unter *Substitution* der Aminogruppen durch X. So lässt sich etwa $B_2(NMe_2)_4$ mit HCl in $B_2Cl(NMe_2)_3$, $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ und B_2Cl_4 überführen (z. B. $B_2(NMe_2)_4 + 8HCl \rightarrow B_2Cl_4 + 4Me_2NH_2Cl$). Auch die Einwirkung von $BHal_3$ auf $B_2(NMe_2)_4$ führt zum NMe_2/Hal-Austausch ($B_2(NMe_2)_4 + BHal_3 \rightarrow B_2Hal_2(NMe_2)_2 + (Me_2N)_2BHal$). Bei der *Reduktion* von $(Me_2N)PhB{-}BPh(NMe_2)$ mit Lithium in Tetrahydrofuran entsteht unter Verkürzung der BB- und Verlängerung der BN-Bindung das Dianion $[(Me_2N)PhB{=}BPh(NMe_2)]^{2-}$ (d_{BB}/d_{BN}/⩤NBBN = 1.714 Å/1.399 Å/88.7° in $B_2Ph_2(NMe_2)_2$ und 1.63 Å/1.56 Å/0° in $B_2Ph_2(NMe_2)_2^{2-}$). Andererseits führt die Einwirkung von Alkalimetallen auf $B_2Cl_n(NMe_2)_{4-n}$ (n = 1, 2) zum Halogenentzug.

Aminoderivate acyclischer Polyborane B_nH_{n+2} (Oxidationsstufe des Bors: unterhalb +2) entstehen durch Enthalogenieren eines Gemischs von $(R_2N)_2BCl$ und R_2NBCl_2 mit flüssiger K/Na-Legierung in Kohlenwasserstoffen. Die gebildeten Aminoderivate $B_n(NMe_2)_{n+2}$ (n = 3–8) der in freier Form unbekannten Borhydride B_nH_{n+2} sind vergleichsweise thermostabil und lassen sich unter vermindertem Druck destillieren ($(Me_2N)_2B{-}(BNMe_2)_p{-}B(NMe_2)_2$ mit p = 1: *farblose* Festsubstanz, Smp./Sdp. = 43 °C/85–88 °C bei 0.8 mbar; mit p = 2: *farblose* Festsubstanz, Smp. 98–100 °C; mit p = 3–6: *gelbe* bis *rote* Verbindungen).

Derivate (a) des Azadiboracyclopropans B_2NH_3; (Oxidationsstufe des Bors: +2) bilden sich durch *Enthalogenierung* von Diborylaminen tBuN(BClR)$_2$ mit einer Kalium/Natrium-Legierung in Hexan als reaktive „aromatische“ 2π-Elektronensysteme. Sie sind nur bei sperriger Ringsubstitution unter Normalbedingungen isolierbar und dimerisieren andernfalls zu verzerrt oktaedrisch gebauten „*Diazahexaboranen(6)*“ (b) (*nido*-Cluster mit 4 × 2(B) + 2 × 4(N) = 16 = (2n + 4) Elektronen: *entkappte trigonale Bipyramide*). Auch addieren die „Lewis-basischen“ Azadiboracyclopropane leicht Monoboran(3) BH_3 unter Bildung von „*Azatetraboranen(6)*“ (c).



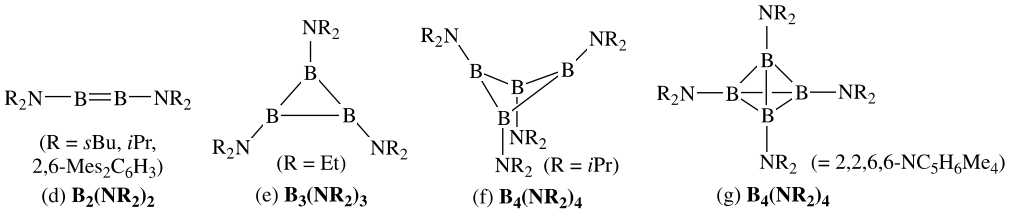
(a) **R_2B_2NtBu** (b) **$R_4B_4(NtBu)_2$** (c) **$R_2B_2NtBu(BH_3)$**

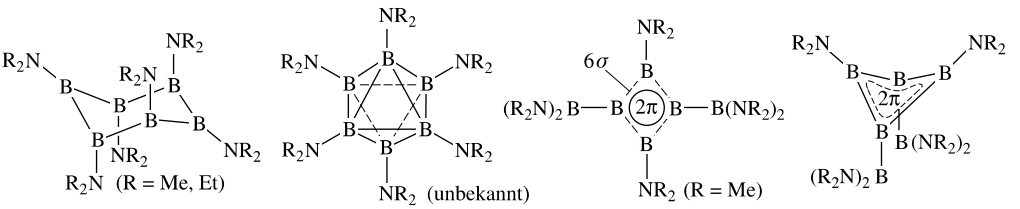
Bor(I)-amide. Ähnlich wie das „Bor(II)-hydrid“ $(BH)_2$ („*Diboryl*“) werden auch die „Bor(I)-hydride“ $(BH)_n$ („*Oligoborylene*“) nach Substitution der H-Atome durch Aminogruppen isolierbar. Man gewinnt die Aminoderivate $B_n(NR_2)_n$ der Oligoborylene (Verbindungen mit n = 2–8 teils isoliert, teils nur massenspektrometrisch nachgewiesen) durch Enthalogenierung von $(R_2N)BX_2$ oder $(R_2N)XB{-}BX(NR_2)$ (X = Cl, Br) mit Na/K-Legierung in Hexan:

$$n(R_2)NBX_2 + 2nK \rightarrow \mathbf{B_n(NR_2)_n} \leftarrow {}^{n}/_{2}(R_2N)XB{-}BX(NR_2) + nK.$$

Farblose, bisher nicht in reiner Form isolierte, Bis(amino)-d*iborane*(2) (d) („*Diborene*“) mit zentralem *B_2-Cluster* (lineare NBBN-Gruppe; ν_{BB} (Raman) um 1450 cm^{-1}) entstehen aus $(R_2N)_2B_2X_2$ neben höheren Bor(I)-Amiden (s. u.). Das *farblose*, flüssige, ebenfalls nicht rein isolierte, *Tris(diethylamino)-cyclotriboran(3)* (e) mit zentralem *B_3-Cluster* ist luftempfindlich (Oxidation zum Boroxin $B_3O_3(NEt_2)_3$) und lagert sich bei thermischer Belastung in $B_n(NEt_2)_n$ (n = 4–6) um. Unter den Bor(I)-amiden mit zentralem *B_4-Cluster* besitzt *blaues*, bei 108 °C schmelzendes *Tetrakis(diisopropylamino)-cyclotetraboran(4)* $B_4(NiPr_2)_4$ (f) „klassischen Bau“ mit einem gefalteten B_4-Ring (D_{2d}-Symmetrie; BB-/BN-Abstände 1.71/1.40 Å; ⩤BBBB 59.3°), *gelbes*, bei 292 °C schmelzendes *Tetrakis(tetramethylpiperidino)-tetrahedro-tetraboran(4)* $B_4(NTmp_2)_4$ (g) „nichtklassischen Bau“ mit einem B_4-Tetraeder (T_d-Symmetrie; BB-Abstände 1.70 (2 ×), 1.77 (4 ×); BN-Abstände 1.45 Å). Die *orangegelben Hexakis(amino)-cyclohexaborane(6)* $B_6(NR_2)_6$ (h) mit einem „klassisch sesselkonformierten“ *B_6-Cluster* sind isoelektronisch mit den sesselkonformierten „Radialen“ $C_6(=CHMe)_6$ (D_{3d}-Symmetrie: BB/BN-Abstände der Me-Verbindung 1.72/1.40 Å). „Nicht klassisch“ gebaute Hexakis(amino)-hexaborane weisen offensichtlich keine Struktur (i) mit oktaedrischem

B_6-Cluster, sondern die Struktur (k) mit planar-rautenförmigem *B_4-Cluster* auf, an den je zwei $B(NR_2)_2$- und NR_2-Gruppen gebunden sind ($B(NR_2)_2$ ober- und unterhalb der Ringebene), wobei die Atome der B_4-Raute durch 2π- und 6σ-Elektronen verknüpft vorliegen. So führt die Umsetzung einer Mischung aus $(Me_2N)BCl_2$ und $(Me_2N)_2B_2Cl_2$ mit Na/K in Hexan zum *farblosen*, bei 105 °C schmelzendem Isomeren (k) des bereits erwähnten Cyclohexaborans $B_6(NMe_2)_6$ (h). Es lässt sich mit Li in $MeOCH_2CH_2OMe$ bei 25 °C zum „klassisch gebauten" Dianion (l) reduzieren (Reoxidation mit C_2Cl_6 möglich; die Atome des gefalteten B_4-Rings werden durch 2π- und 8σ-Elektonen verknüpft) sowie mit Et_2NBCl_2 zu einem Heptakis(amino)heptaboran $B_7(NR_2)_7 = B_4(NEt_2)[B(NMe_2)]_3$ (Struktur analog (k)) umsetzen.

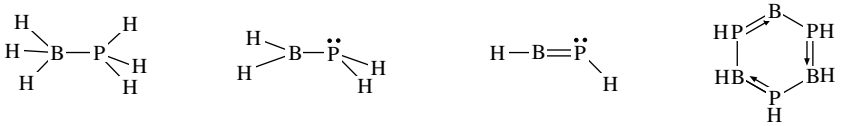




Bisher unbekannt sind Aminoderivate $B(NR_2)$ des Borylens. Man kennt jedoch *Aminoborylen-Metallkomplexe* $[L_nM{=}B{-}\overline{N(SiMe_3)_2} \leftrightarrow L_nM{=}B{=}N(SiMe_3)_2]$ L_nM z. B. $(CO)_4Fe$, $(CO)_5Cr$, $(CO)_4W$, $Cp(CO)_2V$), die sich durch Salzeliminierung (z. B. $Na_2M(CO)_n + (Me_3Si)_2NBCl_2$) oder durch photoinduzierte $B(NR_2)$-Übertragung ausgehend von $(CO)_5CrBN(SiMe_3)_2$ gewinnen lassen.

1.7 Phosphorverbindungen des Bors[1, 32, 33]

Überblick. Dem Bornitrid BN entspricht das „*Borphosphid*" BP, den Ammin-, Amino-, Iminoboranen sowie Borazinen mit BN-Gruppen (vgl. S. 1112) entsprechen die „*Phosphan*"-, „*Phosphino*"-, „*Phosphiminoborane*" sowie „*Borphosphine*" mit homologen BP-Gruppen (BP ist isoelektronisch mit CSi bzw. AlN)[33]:



Phosphanboran (d_{BP} = 1.93 Å)

Phosphinoboran („*Phosphanylboran*") (d_{BP} = 1.89 ± 0.05Å)

Phosphiminoboran („*Phosphandiylboran*") (d_{BP} ca. 1.75 Å)

Borphosphin (d_{BP} ca. 1.84 Å)

Ihre Eigenschaften unterscheiden sich zum Teil von denen der analogen BN-Verbindungen. So ist die BP-*Bindung* der *Phosphanborane weniger polar* als die BN-Bindung der Amminborane, da Bor und Phosphor

---

[32] **Literatur.** P. P. Power: „*Verbindungen mit Bor-Phosphor-Mehrfachbindung*", Angew. Chem. **102** (1990) 527–538; Int. Ed. **29** (1990) 481.

[33] Man kennt auch **Arsenverbindungen BAs** (Zinkblende-Struktur, Halbleiter, Reaktion mit Phosphiden bzw. Arseniden zu Salzen, welche die Ionen $[P{=}B{=}As]^{3-}$ („*Phosphidoarsenidoborat*") und $[As{=}B{=}As]^{3-}$ („*Diarsenidoborat*") mit r_{BAs} = 1.87 Å enthalten) und $\mathbf{B_{12}As_2}$ (vgl. S. 1046). Darüber hinaus existieren „*Arsanborane*" wie H_3BAsMe_3 (*farblose* Festsubstanz, Smp. 74.5 °C, Zers.) und $(H_2BAsMe_2)_3$ (Smp. 50.6 °C) sowie „*Arsinoborane*" wie Ph_2BAsPh_2 (Smp. 202–204 °C). **Antimonverbindungen**. Die Existenz eines „*Borantimonids*" **BSb** („*Antimonborids*"; EN für B/Sb = 2.0/1.8) ist unsicher. Man kennt „*Stibanborane*" wie H_3BSbMe_3 (Smp. − 35 °C, Zers.) und „*Stibinoborane*" wie H_2BSbMe_2 (oberhalb − 78 °C instabil).

etwa gleiche Elektronegativitäten aufweisen (EN für B/N/P = 2.0/3.0/2.1). Auch bedingt die hohe *Inversionsbarriere* des dreibindigen Phosphors (z. B. PH_3: 155 kJ/mol), verglichen mit der des dreibindigen Stickstoffs (z. B. NH_3: 24.5 kJ/mol), eine von der planaren Konfiguration der Aminoborane (C_{2v}-Molekülsymmetrie) abweichende *nicht-planare* Molekülkonfiguration der *Phosphinoborane* (C_S-Molekülsymmetrie; planare B-, pyramidale P-Atome; für H_2BPH_2 ber. Faltungswinkel 70°). Der durch $p_\pi p_\pi$-*Rückbindungen* in „planaren" Phosphinoboranen erzielbare Energiegewinn ($\gtrdot B—\ddot{P}\lessdot \leftrightarrow \gtrdot B{=}P\lessdot$) ist also kleiner als der zur Einebnung „pyramidalen" Phosphors aufzuwendende Energiebetrag. Allerdings wird die Inversionsbarriere des Phosphors als Folge der „mesomeren" Stabilisierung der planaren Konfiguration verkleinert und beträgt für H_2BPH_2 – laut Rechnung – nur ca. 34 kJ/mol. Erst *zwei* an Phosphor gebundene *Borylgruppen* liefern durch Ausbildung von π-Rückbindungen so viel Energie ($H_2B{=}PH—BH_2 \leftrightarrow H_2B—PH{=}BH_2$), dass der Phosphor meist seine pyramidale zugunsten einer *planaren* Konfiguration aufgibt. Demgemäß sind etwa Derivate des *Borphosphins* $(HBPH)_3$ analog den Borazinen planar (D_{3h}-Molekülsymmetrie, gleichlange, verkürzte BP-Bindungen). Über die *Phosphiminoborane*, die wohl – anders als die linearen Iminoborane – *nicht linear* strukturiert sind, liegen bisher keine experimentellen Befunde vor.

Borphosphide, Phosphidoborate.[33] Bor bildet mit Phosphor die binären Verbindungen **BP** und $\mathbf{B_{12}P_2}$. Das „*Monobormonophosphid*" BP (*rotbraun*; $\Delta H_f = -80$ kJ/mol) weist wie kubisches Bornitrid eine von elementarem Silicium ableitbare *Zinkblende-Struktur* auf ($r_{BP} = 1.96$ Å) und ist analog diesem ein Hochtemperatur-*Halbleiter* (vgl. S. 1421; eine dem hexagonalen Bornitrid entsprechende graphitanaloge BP-Modifikation ist unbekannt). Das *aus den Elementen* bei 900–1100 °C gewinnbare Phosphid ist gegen Luftoxidation bis ca. 1100 °C beständig (Chlorierung mit Cl_2 ab 500 °C) und wird von Säuren oder Basen selbst in der Hitze nicht angegriffen (hydrolytischer Abbau von BP erfolgt mit geschmolzenem Natriumhydroxid). Mit Alkalimetallphosphiden M^I_3P reagiert es zu „*Phosphidoboraten*", z. B. $BP + K_3P \rightarrow K_3BP_2$ (das Anion BP_2^{3-} ist linear gebaut und enthält BP-Doppelbindungen: $[P{=}B{=}P]^{3-}$; $r_{BP} = 1.767$ Å). Unter hohem Druck zersetzt sich BP bis 2500 °C nicht; im Vakuum geht es ab 1100 °C unter Abgabe von Phosphor in das „*borreiche Phosphid*" $B_{12}P_{1.8-2.0}$ über (bezüglich der Struktur vgl. S. 1046).

Phosphanborane.[33] Wie im Falle der Amminborane kennt man auch im Falle der Phosphanborane acyclische und cyclische Verbindungen X_3BPR_3 und $(X_2BPR_2)_n$ (X, R = H, Organyl, Halogen usw.), z. B.: H_3BPH_3 (farblose Kristalle, die ab 0 °C in B_2H_6 sowie PH_3 zerfallen und im abgeschmolzenen Rohr bei 37 °C flüssig werden; $r_{BP} = 1.937$ Å), H_3BPMe_3 (Smp. 103.5 °C), $H_3BPH_2PH_2BH_3$ (fest bei −78 °C; oberhalb −78 °C Dissoziation in B_2H_6 und P_2H_4), $(I_2BPPh_2)_2$ (Smp. 194 °C; nicht planarer viergliederiger B_2P_2-Ring), $(H_2BPMe_2)_3$ (Smp. 85–86 °C; sesselkonformierter sechsgliederiger B_3P_3-Ring), $(H_2BPMe_2)_4$ (Smp. 161 °C; gewellter achtgliederiger B_4P_4-Ring). Die acyclischen Verbindungen *gewinnt* man aus den Boran- und Phosphankomponenten, die cyclischen u. a. durch Oligomerisierung von Phosphinoboranen. Die *Dissoziationsstabilität* acyclischer Addukte X_3BPR_3 ist für X = H größer als für $X = CH_3$ (vorwiegend sterischer Effekt; Me_3BPH_3 ist anders als H_3BPH_3 unter Normalbedingungen nicht gewinnbar) und für R = H kleiner als für $R = CH_3$ (vorwiegend induktiver Effekt; H_3BPMe_3 ist stabiler als H_3BPH_3). Die Stabilität der *acyclischen* Komplexe X_3BEMe_3 mit X = H, CH_3 sinkt andererseits in Richtung $X_3BPMe_3 > X_3BNMe_3 > X_3BAsMe_3 \gg X_3BSbMe_3$, die der *cyclischen* Komplexe $(X_2BEMe_2)_n$ in Richtung $(X_2BNMe_2)_n > (X_2BPMe_2)_n > (X_2BAsMe_2)_2 \gg (X_2BSbMe_2)_2$ (das Stibinoboran H_2BSbMe_2 zeigt keine Oligomerisierungstendenz)[33].

Phosphinoborane.[33] Acyclische Phosphinoborane X_2BPR_2 gewinnt man durch *Eliminierung* von RX aus Phosphanboranen X_3BPR_3 oder – einfacher – durch *Metathese* aus Borhalogeniden X_2BHal und Lithiumphosphiden $LiPR_2$:

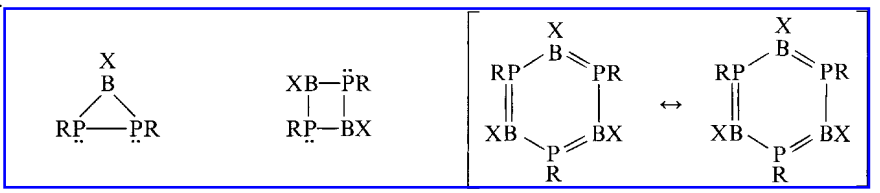
$$X_2BHal + LiPR_2 \rightarrow X_2BPR_2 + LiHal. \quad (1)$$

Sie neigen wie die Aminoborane zur *Oligomerisierung* (H_2BPMe_2 tri- und tetramerisiert bei Raumtemperatur in einigen Stunden vollständig). Trägt Bor organische oder elektronenliefernde bzw. Phosphor sperrige organische oder elektronenziehende Gruppen, so werden die Phosphinoborane polymerisationsstabil (z. B. Me_2BPH_2: Smp. ca. 50 °C; Ph_2BPPh_2: Smp. 234 °C; $(Me_2N)_2BPEt_2$: *farblose* Flüssigkeit). P-Substituenten R, die wie Mesityl = Mes oder *tert*-Butyl = ^{t}Bu sperrig bzw. wie Li elektronenschiebend sind, führen zu einer Planarisierung des Phosphors und damit zu einer planaren X_2BPR_2-Molekülstruktur mit kurzen BP-Abständen (z. B. $Mes_2B{=}PMes_2$ bzw. $Mes_2B{=}PMes[Li(OEt_2)_2]$: $r_{BP} = 1.839$ bzw. 1.823 Å; Faltungswinkel ca. 0°). B-Substituenten X, die wie NR_2 elektronenliefernd sind, bewirken als Folge der Auffüllung des p-Orbitals des Bors mit Elektronen lange BP-Abstände und damit eine starke Pyramidalisierung des Phosphors (z. B.: tmpClB—PHMes: $r_{BP} = 1.948$ Å; Faltungswinkel 71°; tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl $Me_4C_5H_6N$, vgl. S. 1119). Bor kann auch mehrere Phosphinogruppen tragen wie im Falle des aus BCl_3 und $NaPH_2$ zugänglichen Tetraphosphinoborats $Na[B(PH_2)_4]$ (Umwandlung in das Diborat $Na[(H_2P)_3B—PH_2—B(PH_2)_3]$ und das Boranaddukt $Na[B(PH_2 \cdot BH_3)_4]$ möglich).

Cyclische Phosphinoborane $(XBPR)_n$ werden mit Vorteil durch *Metathese* aus Bordihalogeniden $XBHal_2$ und Lithiumphosphiden LiHPR gewonnen, schematisch:

$$n\mathrm{XBHal_2} + n\mathrm{Li_2PR} \rightarrow (\mathrm{XBPR})_n + 2n\,\mathrm{LiHal}. \qquad (2)$$

Man setzt hierzu 2 Moläquivalente LiHPR ein, wobei zunächst gemäß (1) das acyclische Phosphinoboran XHalB—PHR gebildet wird, das in Anwesenheit der Base LiHPR Halogenwasserstoff eliminiert (möglicherweise geht XHalB—PHR in einigen Fällen über monomere Phosphiminoborane XB═PR in die oligomeren Verbindungen $(\mathrm{XBPR})_n$ über). Sind hierbei die Substituenten X und/oder R sehr sperrig (z. B. Mesityl und 1-Adamantyl bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl und Mesityl), so entstehen nach (2) „*Diphosphadiboretane*" $(\mathrm{XBPR})_2$ (b), anderenfalls „*Borphosphine*" $(\mathrm{XBPR})_3$ (c). Erstere Verbindungen (*nicht-aromatische* 4π-Elektronensysteme) enthalten einen planaren viergliederigen B_2P_2-Ring mit planaren B- und pyramidalen P-Atomen sowie langen, für Einfachbindungen sprechenden BP-Abständen ($r_{BP} = 1.92–1.97$ Å; C_{2h}-Gerüstsymmetrie), letztere Verbindungen (*aromatische* 6π-Elektronensysteme) einen planaren sechsgliederigen B_3P_3-Ring mit planaren B- und P-Atomen und verkürzten BP-Abständen (r_{BP} um 1.84 Å: D_{3h}-Gerüstsymmetrie). Somit weisen die cyclischen dimeren „Phosphiminoborane" $(\mathrm{XBPR})_2$ (keine π-Bindungskonjugation) die typischen Strukturmerkmale acyclischer Phosphinoborane auf (Entsprechendes gilt für die Diphosphaborirane (a) mit dreigliederigen BP_2-Ringen), während die trimeren Phosphiminoborane $(\mathrm{XBPR})_3$ (π-Bindungskonjugation) die typischen Merkmale aromatischer Systeme zeigen (der durch „Aromatisierung" erzielbare Energiegewinn ermöglicht die Einebnung der P-Atome).



Diphosphaborirane (a) **Diphosphadiboretane** (b) **Borphosphine („Triphosphatriborine")** (c)

In Übereinstimmung hiermit sind die Diphosphadiboretane sehr hydrolyseempfindlich, wogegen die Borphosphine nur langsam mit Wasser reagieren (Verbindungen des Typs (b) werden leicht von Sauerstoff oxidiert und von Methyliodid in Phosphoniumsalze verwandelt).

Man kennt auch polycyclische „nicht aromatische" Phosphinoborane wie $(t\mathrm{Bu_2NB})_2P_2$ (zwei dreigliederige BP_2-Ringe mit gemeinsamer langer PP-Kante) oder $(i\mathrm{Pr_2NB})_3P_2$ (trigonal-bipyramidales B_3P_2-Gerüst; P-Atome in axialen, B-Atome in äquatorialen Positionen; nur BP- keine BB-Clusterbindungen).

Niedrigwertige Bor-Phosphor-Verbindungen, die neben BP- auch BB-Bindungen enthalten, sind bisher wenig intensiv bearbeitet worden. Beispiele: Bis(phosphan)diborane(4) $R_3P—B_2H_4—PR_3$, Heteroborane wie $B_4P_2Cl_4$ (oktaedrisches B_4P_2-Gerüst mit benachbarten P-Atomen, vgl. S. 1102), $B_3P_2(\mathrm{N}i\mathrm{Pr_2})_3$ (trigonal-bipyramidales B_3P_2-Gerüst mit P an den Pyramidenspitzen und borgebundenen $\mathrm{N}i\mathrm{Pr_2}$-Gruppen), $PB_{11}H_{11}PMe$ und $PB_{11}H_{12}Me$ (S. 1094), phosphorhaltige Bormodifikationen $B_{12}P_{1.8-2.0}$ (S. 1046).

1.8 Kohlenstoffverbindungen des Bors[1]

Borcarbide. Das **Borcarbid B_4C** (Phasenbreite: $B_{13}C_2$ bis $B_{12}C_3$) entsteht *aus den Elementen* bei 2500 °C. In der *Technik* wird es im elektrischen Lichtbogenofen aus Dibortrioxid und Koks bei 2400 °C in Ab- oder Anwesenheit von Mg bzw. Al gewonnen (grobkörniges Produkt im Falle des ersteren, feinkörniges Material im Falle des letzteren Prozesses):

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO; \qquad 2B_2O_3 + 6Mg\ (4Al) + C \rightarrow B_4C + 6MgO\ (2Al_2O_3)$$

Es bildet *schwarzglänzende* Kristalle (Smp. 2400 °C, Sdp. > 3500 °C; bezüglich der Struktur vgl. S. 1046) mit diamantähnlichen mechanischen Eigenschaften. B_4C wird von geschmolzenem Kaliumchlorat und von Salpetersäure nicht angegriffen und reagiert mit Chlor und Sauerstoff unterhalb 1000 °C nur langsam. Man *verwendet* das grobkörnige Material als Schleifmittel sowie zur Herstellung von Metallboriden (S. 1048), das feinkörnige Material zur Herstellung von Panzerplatten oder in Kernreaktoren zur Abschirmung von Neutronen. Bezüglich **$B_{24}C$** sowie auch **$B_{12}Si_{1-2}$** vgl. S. 1046.

Carbidoborate. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die linearen, mit C_3^{4-}, CO_2, CN_2^{2-}, N_3^-, NO_2^+, BO_2^- isoelektronischen Spezies

$$[\ddot{\mathrm{C}}{=}\mathrm{B}{=}\ddot{\mathrm{N}}]^{4-} \quad \text{und} \quad [\ddot{\mathrm{C}}{=}\mathrm{B}{=}\ddot{\mathrm{C}}]^{5-}$$

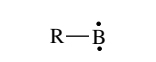
($d_{CB/BN} = 1.44/1.38$ Å; $d_{CB/BC} = 1.44$ Å; vgl. auch B_4C), die den aus den Elementen zugänglichen Verbindungen $Ca_3Cl_2CBN = [Ca^{2+}]_2[CaCl_2][CBN^{4-}]$ sowie $Al_3BC_3 = [Al^{3+}]_2[C^{4-}][CBC^{5-}]$ zugrunde liegen.

Sonstige Bor-Kohlenstoff-Verbindungen. Wichtige Verbindungen mit BC-Bindungen sind auch die *Carbaborane* (S. 1090) sowie die nachfolgend zu besprechenden *organischen Borverbindungen*.

1.9 Organische Verbindungen des Bors[34, 35]

Überblick

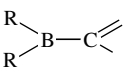
Die im *Laboratorium* und in der *Technik* vielfach genutzten „*Organischen Borverbindungen*“ leiten sich in der Regel vom *Monoboran* BH_3 und dessen anorganischen Derivaten BH_nX_{3-n} („*Borane*“) X z. B. Hal, OR, NR_2) sowie von Donoraddukten $BH_nX_{3-n} \cdot D$ („*Borate*“; D z. B. H^-, OR_2, NR_2, R^-) des Monoborans und seiner Derivate durch Ersatz der H-Atome gegen gesättigte bzw. ungesättigte Organylreste R ab (R z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl). Organylabstraktion aus BR_3 führt formal zu „*Borylradikalen*“ $BR_2^{\bullet}$ sowie „*Borylenen*“ $BR^{\bullet\bullet}$, Halogenidabstraktion aus R_2BHal zu den „*Borylkationen*“ BR_2^+, Protonabstraktion aus R_2BH zu den „*Borylanionen*“ BR_2^-. Darüber hinaus zählt man zur Klasse der Titelverbindungen Produkte, die aus einer Substitution von zwei bzw. drei H-Atomen des Monoborans sowie seiner Donoraddukte gegen Alkyliden- bzw. Alkylidinreste $=CR'_2$ bzw. $\equiv CR'$ resultieren. Letztere Verbindungen lassen sich auch als Produkte eines Tauschs von C- gegen B-Atome in ungesättigten Kohlenstoffverbindungen interpretieren. Und zwar führt der Ersatz eines C-Atoms in $\rangle C{=}C\langle$ bzw. $-C{\equiv}C-$ (freie Valenzen durch Wasserstoff oder organische Reste abgesättigt) gegen ein isoelektronisches B^--Ion zu den „*Borata-alkenen*“ und „*-alkinen*“, von dem sich – nach Abspaltung eines borgebundenen Hydrids oder Organylanions – die „*Bora-alkene*“ und „*-alkine*“ ableiten, wobei dem Bor in ersteren Verbindungen ein Elektronenoktett, in letzteren ein Elektronensextett zukommt[36]. In analoger Weise leiten sich dann die Organylmonoborane und -monoborate als borhaltige Kohlenwasserstoffe von den Alkanen $\rangle C{-}C\langle$ durch Tausch eines C-Atoms gegen B^- („*Borata-alkane*“) oder eines CH-Fragments gegen B ab („*Bora-alkane*“).



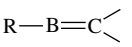
Borene, Borylene (*Borandiyle*)



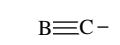
Borylradikale (*Boranyle*)



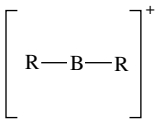
Boraalkane (*Borane*)



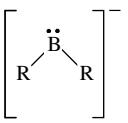
Boraalkene (*Alkylidenborane*)



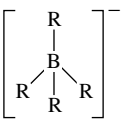
Boraalkine (*Alkylidinborane*)



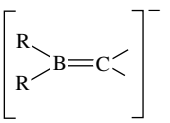
Borylkationen (*Borenium-Ionen*)



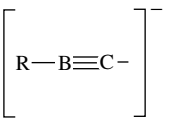
Borylanionen (*Borenate*)



Borate



Borataalkene



Borataalkine

(R = organische Reste bzw. org. + anorg. Reste bzw. org. Reste + Donoren)

---

[34] **Literatur.** Allgemeines. HOUBEN-WEYL: „*Organoborverbindungen*“, **13/3** (1982–1984); GMELIN: Syst.-Nr. **13**, Bd. 1–5; Ch. Elschenbroich: „*Organoborverbindungen*“ in „Organometallchemie“, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; T.P. Quak: „*Organoborane Chemistry*“, Acad. Press, New York 1975; N. Steinberg, R.J. Brotherton, W.G. Woods: „*Organoborane Chemistry*“, 3 Bände, Wiley, New York 1964–1966; COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Boron*“ (vgl. Vorwort). – Speziell: A. Berndt: „*Klassische und nichtklassische Methylenborane*“, Angew. Chem. **105** (1993) 1034–1068; Int. Ed. **32** (1993) 985; J.J. Eisch: „*Boron-Carbon Multiple Bonds*“, Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 355–392; A. Berndt, M. Hofmann, W. Siebert, B. Wrackmeyer: „*Carboranes: From Small Organoboranes to Clusters*“, in M. Driess, H. Nöth: „*Molecular Clusters of the Main Group Elements*“, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 267–309; G. Pawelke, H. Bürger: „*Perfluoralkylborates: congeners of perfluoralkanes*“, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 243–266; G.C. Fu: „*The Chemistry of Borabenzenes*“, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 101–120. – Komplexe: H. Braunschweig: „*Übergangsmetallkomplexe des Bors*“, Angew. Chem. **110** (1998) 1882–1899; Int. Ed. **37** (1998) 1786; H. Braunschweig, M. Colling: „*Transition metal complexes of boron – Syntheses, structures and reactivity*“, Coord. Chem. Rev. **223** (2001) 1–52; G.E. Herberich: „*Boron-Ring Systems as Ligands to Metals*“, Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 381–410; S. Aldridge, D.L. Coombs: „*Transition metal boryl and borylene complexes: substitution and abstraction chemistry*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 535–560; H. Braunschweig: „*Borylenes as Ligands to Transition Metals*“, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 192–263; H. Braunschweig, M. Colling: „*The Chemistry of Borylene Complexes*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 393–403; A.H. Cowley: „*From group 13 – group 13 donor-acceptor bonds to triple-decker cations*“, Chem. Commun. (2004) 2369–2375.

[35] **Geschichtliches.** Durch Übertragung der Methylgruppe des von Sir Edward Frankland (1825–1899; Prof. für Chemie in London) erstmals synthetisierten Quecksilberdimethyls $HgMe_2$ auf Borhalogenide erzeugte Frankland mit BMe_3 im Jahre 1860 erstmals eine organische Borverbindung. Frankland führte den Begriff „Organometallic und – aufgrund von Studien an Metallorganylen – das Konzept der „Valenz“ („combining power“) ein.

[36] **Nomenklatur.** „*Bora*“ bezeichnet den Ersatz eines CH-Fragments gegen B, „*Borata*“ den CH-Austausch gegen BH^-. „*Homo*“ steht in der Borchemie für das Einschieben einer CR_2-Gruppe (R = Organyl, Silyl usw.) in eine B—B-Bindung eines cyclischen oder käfigartigen Borans.

Nachfolgend werden zunächst die erwähnten und im Schema zusammengefassten o*rganischen Derivate des Monoborans* behandelt. Anschließend kommen *organische Derivate der höheren Borane* zur Sprache, d. h. bororganische Verbindungen, die sich von Borwasserstoffen B_nH_{n+m} sowie den hieraus durch Deprotonierung hervorgehenden Hydridoboraten durch Ersatz von H-Atomen gegen Organylgruppen – und zum Teil zusätzlich von B-Atomen durch C-Atome – ableiten (vgl. hierzu auch *Carbaborane*, S. 1090).

Organische Derivate des Monoborans

Organylborane R_nBH_{3-n}. Darstellung. Der *Aufbau von BC-Bindungen* erfolgt meist durch nucleophile Substitution von borgebundenem Halogenid oder Alkoholat X^- durch Organylanionen R^- („*Metathese*“) sowie durch Insertion von Alkenen $>C{=}C<$ oder Alkinen $-C{\equiv}C-$ in BH-Bindungen („*Hydroborierung*“; Näheres S. 1069):

$$>B{-}X \xrightarrow[\text{Metathese}]{+MR,\ -MX} >B{-}R; \qquad >B{-}H \xrightarrow[\text{Hydroborierung}]{+>C{=}C<} >B{-}C{-}CH<.$$

Das „*Direktverfahren*“, nämlich die oxidative Addition von RX an elementares Bor, hat wegen der Reaktionsträgheit des Bors keine Bedeutung für die Synthese bororganischer Verbindungen. Sowohl Metathese wie Hydroborierung eignen sich zur Darstellung von **Tri-, Di-** oder **Monoorganylboranen** R_nBH_{3-n} (Umsetzung von $BHal_3$, $B(OR)_3$ mit LiR, $RMgBr$, ZnR_2, HgR_2, AlR_3, SnR_4 bzw. von BH_3 mit ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in Ethern). Organylborhydride sind darüber hinaus durch *Organylierung* von BH_3 (z. B. $BH_3 + BMe_3 \rightarrow BH_2Me + BHMe_2$) sowie durch *Hydridierung* von Organylborhalogeniden (s. unten) mit Metallhydriden wie LiH, $LiAlH_4$ zugänglich (z. B. $R_nBHal_{3-n} + (3-n)LiH \rightarrow R_nBH_{3-n} + (3-n)LiHal$).

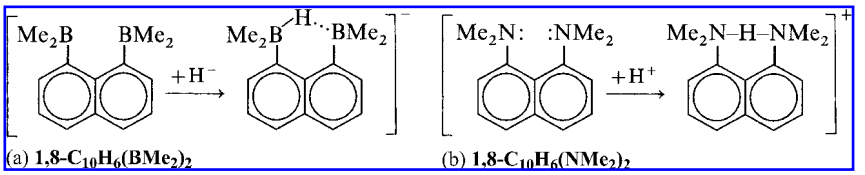
Physikalische Eigenschaften. Die Bortriorganyle BR_3 stellen hydrolysestabile, oxidationsempfindliche (zum Teil selbstentzündliche), mehr oder weniger giftige *farblose Gase* (z. B. BMe_3: Smp./Sdp. $-160/-20.5\,^\circ C$; $d_{BC} = 1.56$ Å), *Flüssigkeiten* (z. B. BEt_3: Smp./Sdp. $-92.9/95.4\,^\circ C$; Dichte $0.6774\ g/cm^3$) oder *Feststoffe* dar (z. B. BPh_3: Smp. $142\,^\circ C$; $d_{BC} = 1.57$ Å), wobei die Moleküle BR_3 – anders als BH_3 – monomer vorliegen und planaren Bau aufweisen. Bor kann hierbei auch in gesättigte Ringe eingebaut sein, z. B. PhB($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$) („*Borolan*“), HB($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$) („*Borinan*“), EtB($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$) („*Borepan*“; in letzteren beiden Fällen sind nur C-Methylderivate bekannt). Darüber hinaus kennt man *Polyborylderivate* ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. $(Me_2B)_2C{=}C(BMe_2)_2$, $Me_2B{-}C{\equiv}C{-}BMe_2$, $C_6(BMe_2)_6$.

Die *Organylborhydride* R_nBH_{3-n} haben – anders als BR_3 – dimere Strukturen, wobei stets H-Verbrückung vorliegt (z. B. $BH_3 \cdot BH_2Me$: Sdp. $-78.5\,^\circ C$; $BH_2Me \cdot BH_2Me$: Smp./Sdp. $-124.9/+4.9\,^\circ C$; $BH_2Me \cdot BHMe_2$: Smp./Sdp. $-122.9/+45.5\,^\circ C$; $BHMe_2 \cdot BHMe_2$: Smp./Sdp. $-72.5/+68.5\,^\circ C$).

Thermisches Verhalten. Bortriorganyle *ohne β-Wasserstoffatom* (z. B. BMe_3, BPh_3) zeigen *hohe Thermostabilität*, während solche *mit β-Wasserstoffatom* um 200 °C in Umkehrung der Hydroborierung *zerfallen* („*Dehydroborierung*“).

Redox-Verhalten. Die *Oxidation* der Triorganyle BR_3 führt mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zu Estern $R_nB(OR)_{3-n}$ ($n = 2, 1, 0$; s. unten). Durch Titration der gemäß $>B{-}R + Me_3NO \rightarrow >B{-}OR + NMe_3$ freigesetzten Amine NMe_3 mit Säure lässt sich die *Zahl vorhandener BR-Bindungen* in RBX_{3-n} *quantitativ bestimmen*. Mit Halogenen reagieren Bororganyle BR_3 zu $BHal_3$ und RHal, mit Silber(I)-oxid bzw. Chromat zu B_2O_3 und R—R bzw. R′—COOH. Durch *Reduktion* mit Alkalimetallen lassen sich die Triorganyle BAr_3 in Radikalanionen $\mathbf{BAr_3^{\bullet-}}$ überführen, die mit ihrem Dimeren $(BAr_3)_2$ im Gleichgewicht stehen ($BPh_3^{\bullet-}$ ist isoelektronisch mit $CPh_3^{\bullet}$; im Falle von $BMes_3^{\bullet-}$ liegt das Gleichgewicht auf der Radikalanionenseite).

Säure-Base-Verhalten. *Säuren* vermögen BC-Bindungen bei erhöhten Temperaturen zu spalten: $>B{-}R + HX \rightarrow >B{-}X + HR$ (sehr wirksam sind Carbonsäuren R—COOH). *Basen* (*Donoren*) bilden mit BR_3 tetraedrisch gebaute Addukte $BR_3 \cdot D$ (D z. B. H^-, R_2O, NR_3, R^-). Ihre *Stabilität sinkt hinsichtlich eines bestimmten Donors* (i) mit *abnehmender Elektronegativität* von R, also in Richtung $B(CF_3)_3 \cdot D > B(CH_3)_3 \cdot D$ bzw. $B(C_6F_5)_3 \cdot D > B(C_6H_5)_3 \cdot D$, (ii) mit *zunehmender Sperrigkeit* von R, also in Richtung $BH_3 \cdot D > BMe_3 \cdot D > BEt_3 \cdot D > BBu_3 \cdot D > Bi Bu_3 \cdot D > Bs Bu_3 \cdot D > Bt Bu_3 \cdot D$ (*i*/*s*/*t*Bu = CH_2CHMe_2/$CHEtMe$/CMe_3), da die Adduktdissoziation mit einem Platzgewinn der betreffenden R-Reste verbunden ist. Selbst bezüglich des kleinen Hydrid-Ions $D = H^-$ nimmt die Lewis-Acidität in der wiedergegebenen Boran-Reihenfolge deutlich ab, sodass etwa $LiBHEt_3$ („*Superhydrid*“) ein stärkerer *Hydrid-Donator* ist als $LiBH_4$. Umgekehrt wirkt „*1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin*“ (a) als starker *Hydrid-Akzeptor* („*Hydridschwamm*“), da hier zwei räumlich benachbarte Lewis-saure Borzentren zur Bindung eines H^--Ions beitragen (das 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (b) stellt aus gleichen Gründen einen „*Protonenschwamm*“ dar):



(a) **1,8-$C_{10}H_6(BMe_2)_2$** (b) **1,8-$C_{10}H_6(NMe_2)_2$**

Verwendung von BR_3 als Polymerisationskatalysatoren, Bakteriostatika und Chemotherapeutika, Antioxidantien, Kraftstoffzusätze, Raketentreibstoffe, Neutronenabsorber (in der Nuklearmedizin).

Tetraorganylborate BR_4^-. Unter den Addukten $BR_3 \cdot D$ sind solche mit $D = R^-$ von besonderem Interesse. Das nach $NaBF_4 + 4PhMgBr \rightarrow NaBPh_4 + 4MgBrF$ gewinnbare, thermostabile, wasserlösliche „*Tetraphenylborat*“ $Na^+BPh_4^-$ („*Kalignost*“ = Kalium erkennend) bildet mit großen Kationen M^+ wie K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Cp_2Co^+ schwerlösliche Salze $MBPh_4$. Man nutzt es zur *gravimetrischen Bestimmung von Kaliumionen*. Tetraorganylborate BR_4^- dienen auch zur thermischen Erzeugung von Bortriorganylen (z. B. $NH_4^+BPh_4^- \rightarrow NH_3 + PhH + BPh_3$) sowie von Tetraorganylaluminaten AlR_4^- ($NaBR_4 + AlR_3 \rightarrow BR_3 + NaAlR_4$).

Die Borate BR_4^- sind thermo- und oxidationsstabiler als die zugehörigen Borane BR_3. So wird „*Tris(trifluormethyl)boran*“ $B(CF_3)_3$ erst nach Addition von CF_3^- oder von anderen Donoren zugänglich. Man gewinnt „*Tetrakis(trifluormethyl)borat*“ **$B(CF_3)_4^-$** durch Reaktion der leicht zugänglichen „*Tetracyanoborate*“ $B(CN)_4^-$ mit ClF_3 in flüssigem Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur auf dem Wege über nachweisbare Zwischenprodukte $M^+B(CF_3)_n(CN)_{4-n}$:

$$M^+B(CN)_4^- + 4ClF_3 \xrightarrow{(HF/fl.)} M^+B(CF_3)_4^- + 2Cl_2 + 2N_2 \text{ (M u. a. Li, K, Cs, } NH_4\text{, Ag)}.$$

Die in HF, H_2O, Et_2O, THF, MeCN, Me_2CO löslichen, in CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_{14} unlöslichen, selbst gegen F_2, Na sowie verd. Mineralsäuren oxidations-, reduktions- sowie hydrolysestabilen Salze $M^+B(CF_3)_4^-$ zersetzen sich thermisch ab ca. 185/260/320/425°C im Falle M = Li,/Ag/K/Cs unter Abgabe von seinerseits weiterreagierendem Difluorcarben CF_2, z. B. $K^+B(CF_3)_4^-$ (500°C) $\rightarrow K^+BF_4^- + 2C_2F_4$. Als weitere *Donoraddukte* von $B(CF_3)$ sei das *farblose*, flüssige, bei 9°C schmelzende *Carbonyl* $(CF_3)_3B(CO)$ erwähnt und hinsichtlich des Bindungsabstands d_{B-CO} [Å], der Dissoziationsenergie DE_{B-CO} [kJ/mol] und der Zersetzungstemperatur ZT_{B-CO} [°C] mit anderen bekannt gewordenen Borancarbonylen verglichen:

B—CO	$F_3B(CO)$	$(CF_3)_3B(CO)$	$H_3B(CO)$	$(F_3B)_3B(CO)$	$B_{10}H_8(CO)_2$	$B_{12}H_{10}(CO)_2$
d/DE/ZT	2.89/7.6/−200	1.58/112/0	1.54/141/20	1.52/–/20	–/–/200	1.54/–/400

Zur Gewinnung setzt man $K^+B(CF_3)_4^-$ mit konz. H_2SO_4 um, wobei das durch „Hydrolyse“ einer CF_3-Gruppe gebildete $(CF_3)_3B(CO)$-Gas der Suspension entweicht und durch fraktionierende Kondensation bei −110°C als *farbloser* Feststoff isoliert werden kann. Das Carbonyl reagiert mit Donoren teils unter *Austausch* von CO gegen D (z. B. $+ CH_3CN \rightarrow (CF_3)_3B(NCCH_3)$; $+ HF/Co_2(CO)_8 \rightarrow Co(CO)_5^+(CF_3)_3BF^-$), teils unter *Addition* an den Carbonylkohlenstoff (z. B. $+ H_2O \leftrightarrows (CF_3)_3B—C(OH)_2 \leftrightarrows (CF_3)_3B—COOH + H^+$; F^- (fl. SO_2) $\rightarrow (CF_3)_3B—C(O)F$).

Anders als $B(CF_3)_3$ ist „*Tris(pentafluorphenyl)boran*“ $B(C_6F_5)_3$ isolierbar. Es stellt ebenfalls eine starke Säure dar und addiert z. B. $C_6F_5^-$ unter Bildung von „*Tetrakis-(pentafluorphenyl)borat*“ $B(C_6F_5)_4^-$ sowie vielen anderen Donoren unter Bildung von Addukten $(C_6F_5)_3B \cdot D$ (D u. a. auch **:**$P(C_6F_5)_3$ oder **:**$Al(\eta^5—C_5Me_5)$).

$B(CF_3)_4^-$ und $B(C_6F_5)_4^-$ zählen wie z. B. auch 1-$CB_{11}H_6X_6^-$ (X = Cl, Br in den Stellungen 7–12; vgl. *closo*-$CB_{11}H_{12}^-$ auf S. 1090) und $Al[OC(CF_3)_3]_4$ (S. 257) zu den **extrem schwach koordinierenden Anionen**, welche die Isolierung von *Kationen höchster Lewis-Acidität* gestatten (z. B: lässt sich protoniertes Benzol in Form des kristallinen, bis 400°C stabilen Salzes $C_6H_7^+CB_{11}H_6Cl_6^-$ erhalten), ferner die Isolierung *besonders labiler Kationen* ermöglichen (z. B. lässt sich $Ag(CO)_4^+$ aus $Ag^+B(CF_3)_4$ bei einem CO-Druck von 9 bar gewinnen).

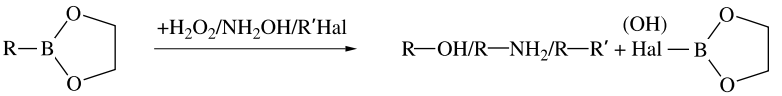
Organylborhalogenide R_nBHal_{3-n}. Darstellung. Halogenide R_nBHal_{3-n} entstehen u. a. durch *Metathese* aus Trihalogeniden und Metallorganylen (vgl. BR_3) sowie durch *nucleophile Substitution* borgebundener Reste durch Halogenid, z. B.:

$$BCl_3 + SnPh_4 \xrightarrow[\textit{Metathese}]{+ Ph_{4-n}SnCl_n} Ph_nBCl_{3-n}; \; \gtrdot B—X + BHal_3 \xrightarrow[\text{nucl. Subst.}]{(X = H, R, OR, NR_2)} \gtrdot B—Hal + BXHal_2.$$

Auch *elektrophile Borierungen* von Aromaten (z. B. $ArH + BCl_3 \rightarrow ArBCl_2 + HCl$ in Anwesenheit von $AlCl_3$), *Haloborierungen* (z. B. $HC{\equiv}CH + BCl_3 \rightarrow Cl_2B—CH{=}CH—Cl$) oder *Diborierungen* (z. B. $H_2C{=}CH_2 + B_2Cl_4 \rightarrow Cl_2B—CH_2—CH_2—BCl_2$) führen zu Organylborhalogeniden. – Eigenschaften, Ver-

wendung. Die Organylborhalogenide R_nBHal_{3-n} sind hydrolyse- und mehr oder weniger oxidationsempfindliche *farblose Gase* (z. B. $MeBF_2$: Smp./Sdp. $-130.4/-62.3\,^\circ C$; Me_2BF: Smp./Sdp.: $-147.3/-42.2\,^\circ C$; $MeBCl_2$: Smp./Sdp. $-127/11.5\,^\circ C$; Me_2BCl: Sdp. $4.9\,^\circ C$), *Flüssigkeiten* (z. B. $MeBBr_2$: Sdp. $60\,^\circ C$; Me_2BBr_2: Sdp. $32\,^\circ C$; $PhBF_2$: Smp./Sdp. $-36.2/-85\,^\circ C$; $\varrho = 1.087\,g/cm^3$; $PhBCl_2$: Smp./Sdp. $7/75\,^\circ C$, $\varrho = 1.202\,g/cm^3$) sowie *Feststoffe* dar (z. B. Ph_2BF: Sdp. $42\,^\circ C/100$ mbar; Ph_2BCl: Sdp. $25\,^\circ C/100$ mbar; Ph_2BBr: Sdp. $153\,^\circ C/9$ mbar). Die Moleküle R_nBHal_{3-n} sind wie BR_3 und $BHal_3$ monomer und planar gebaut (z. B. d_{B-C} [Å]/d_{B-Hal} [Å]/$\measuredangle$ CBHal [Å] im Falle von $MeBF_2$: 1.605/1.30/120.4; Me_2BF: 1.55/1.29/121.5; $PhBF_2$: 1.55/1.33/122, $PhBCl_2$: 1.52/1.72/121). Die Organylborhalogenide, die analog den Bortriorganylen mit Donoren *Addukte* $R_nBHal_{3-n} \cdot D$ bilden können, haben als Edukte für die *Synthese anderer Borverbindungen* R_nBX_{3-n} (Substitution von Hal^- gegen $X^- = H^-$, Hal^-, OH^-, OR^-, NR_2^-, R'^- usw.) sowie *höherer Organylborane* mit BB-Bindungen (Enthalogenierung mit Alkalimetallen) große Bedeutung.

Organylborhydroxide $R_nB(OH)_{3-n}$, Homologe, Derivate. Die „*Boronsäuren*" $RB(OH)_2$ z. B. „*Methylboronsäure*": *farblose* Kristalle) und „*Borinsäuren*" R_2BOH (z. B. „*Dimethylborinsäure*": *farblose* Flüssigkeit; „*Diphenylborinsäure*", Smp. $267\,^\circ C$) sowie deren *Ester* $RB(OR)_2$ und R_2BOR entstehen u. a. durch Hydrolyse oder Alkoholyse von $RBCl_2$ und R_2BCl, die Ester zudem durch Oxidation von BR_3 mit Sauerstoff. Die Säuren lassen sich in der Wärme oder in Abwesenheit von P_4O_{10} als wasserentziehendem Mittel leicht zu „*Tetraorganyldiboroxiden*" R_2BOBR_2 (z. B. „*Tetramethyldiboroxid*" Smp./Sdp. $-37.3/43\,^\circ C$) bzw. „*Triorganylboroxinen*" $(RBO)_3 = R_3B_3O_3$ (R anstelle von OH in Formel (a) auf S. 1126; z. B. „*Triorganylboroxid*": Smp./Sdp. $-37/79.3\,^\circ C$) dehydratisieren. In analoger Weise führt die Reaktion von R_2BHal bzw. $RBHal_2$ mit Schwefelwasserstoff letztendlich zu den Thioverbindungen R_2BSBR_2 bzw. $(RBS)_{2,3}$ (z. B. $(EtBS)_2$, $(PhBS)_3$). Die Boronsäuren sowie ihre Ester – und zwar insbesondere cyclische Ester – sind für die organische Chemie als Überträger von R auf X bzw. von $B(OR)_2$ auf Y in Verbindungen XY wie HO—OH, H_2N—OH, R—Hal usw. von Bedeutung:

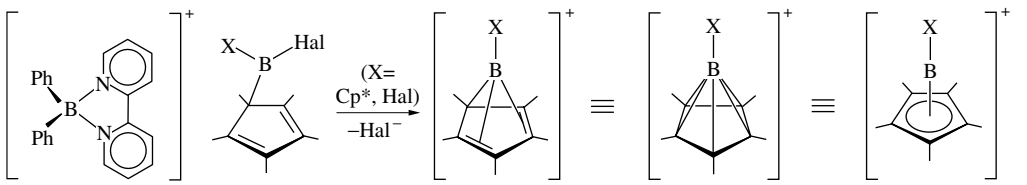


1,2-Dioxyboryl $B(1,2\text{-}O_2C_6H_4)$ = B(Catechol) wirkt als guter Ligand und findet sich in einer Reihe von **Borylkomplexen** wie z. B. $Cp_2NbH_2(Bcat)$, $Cp_2WH(Bcat)$, $(CO)_5Mn(Bcat)$, $(CO)_5Re(Bcat)$, $(Me_3P)_3Co(Bcat)$, $(Me_3P)_4Rh(Bcat)$, $(Me_3P)_3Rh(Bcat)$, $(Me_3P)_3IrClH(Bcat)$, $(Ph_3P)_2Pt(Bcat)_2$.

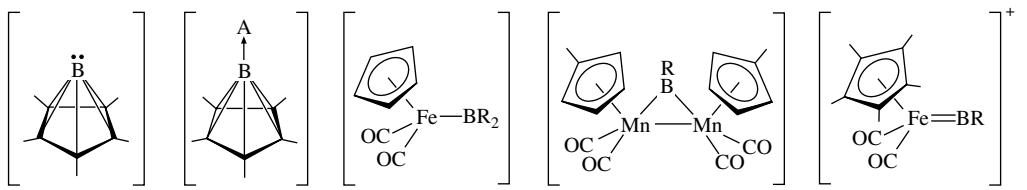
Organylboramide $R_nB(NH_2)_{3-n}$, Homologe, Derivate. Bezüglich einiger Diorganyl- sowie Monoorganylborylderivate von Stickstoffwasserstoffen (z. B. $R_2B—N<$, $R_2B—NH—NH—BR_2$, $R_2B—N=N—BR_2$; $R_2B—N=N=N$, $R_2B=N—$, $(RB=NR)_3$ vgl. u. a. S. 1115f). Es sei des weiteren auf Boryl- und Borylenderivate von Phosphorwasserstoffen wie $R_2B—P<$ oder $(RB=PR)_3$ verwiesen (S. 1123).

Borylkationen BR_2^+ („*Borenium-Ionen*) ließen sich bisher nicht in Form von Salzen $R_2B^+X^-$ durch Reaktion von B_2BHal und *Halogenidakzeptoren* gewinnen, bilden sich jedoch in *Anwesenheit von Elektronendonatoren* in Form der „*Boronium-Ionen*" $R_2B \cdot 2D^+$ (Ergänzung des Bor-Elektronenquartetts in BR_2^+ zum Elektronenoktett). So erhält man gemäß

$$Ph_2BCl + AgClO_4 + dipy \rightarrow Ph_2B(dipy)^+ClO_4^- + AgCl$$



(a) **$[Ph_2B(bipy)]^+$** (b) **Cp*BXHal** (c′) **$[Cp^*BX]^+$** (c″) **$[Cp^*BX]^+$** (c‴)



(d) **[Cp*B]** (unbekannt) (e) **[Cp*BA]** (A = BCl_3, $Fe(CO)_4$) (f) **$[R_2BFe(CO)_2Cp]$** (R = Ph) (g) **$[RB\{Mn(CO)_2Cp'\}_2]$** (R = *t*Bu) (h) **$[RBFe(CO)_2Cp^*]^+$** (R = Mes)

durch Cl^--Abspaltung aus Ph_2BCl in Gegenwart des als Doppeldonator wirksamen α,α′-Bipyridyls das Kation $Ph_2B(bipy)^+$ (a). Auch lässt sich Cp^*_2BHal (b) ($Cp^* = C_5Me_5$) durch Einwirkung von $BHal_3$ in das Kation $Cp^*_2B^+$ überführen, in welchem die Stabilisierung im Sinne der Formulierung (c′) auf eine „intramolekulare Koordination“ des Borzentrums durch zwei π-Elektronenpaare eines Cp*-Rests bzw. im Sinne der Formulierung (c″) sowie (c‴) auf die Bildung eines *nido*-Pentacarbahexaboronium-Ions sowie – gleichbedeutend – Cp*-Halbsandwichkomplexes des Borylenkations BR^+ zurückgeht. Das Kation (c) existiert auch mit einfach gebundenem X = Halogen anstelle von X = Cp*:

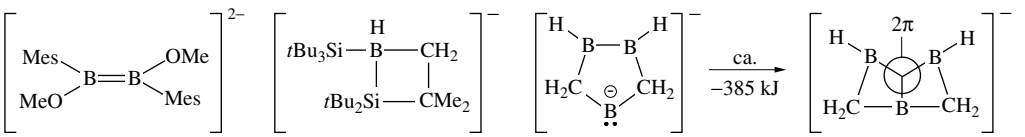
$$Cp^*BHal_2 + BHal_3 \rightarrow Cp^*BHal^+BHal_4^-; \quad Cp^*GeMe_3 + 2\,BBr_3 \rightarrow Cp^*BBr^+BBr_4^- + Me_3GeBr$$

Der Grundkörper Cp^*BH^+ ist bisher unbekannt.

Borylradikale $BR_2^{\bullet}$, Borylene $BR^{\bullet\bullet}$ („*Boranyle*“, „*Borandiyle*“, „*Borene*“) sind als Spezies, in welchem Bor ein Elektronenquintett bzw. -quartett zukommt, nur als Intermediate nachweisbar oder in einer Tieftemperaturmatrix isolierbar. Auch das durch „intramolekulare Elektronenkoordination“ stabilisierte *nido*-Borylen BCp* (d) ist noch unbekannt, doch lassen sich *Addukte mit Elektronenakzeptoren* (e) gewinnen und isolieren (z. B. $Cp^*SiMe_3 + B_2Cl_4 \rightarrow Cp^*B{\rightarrow}BCl_3 + Me_3SiCl$; Fe in $Cp^*B{\rightarrow}Fe(CO)_4$ ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit apicaler Cp*B-Gruppe).

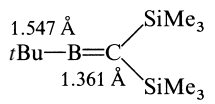
BR_2 und BR vermögen in **Boryl-** und **Borylenkomplexen** als Liganden zu fungieren. Ein Beispiel für ersteren Verbindungstyp ist der Komplex (f), Beispiele für letzteren Verbindungstyp stellen die Komplexe (g) mit *brückenständiger* sowie (h) und $(CO)_5Cr{=}B{-}Si(SiMe_3)_3$ mit *endständiger* Borylengruppe dar.

Borylanionen BR_2^- („*Borenate*“) sind als Spezies mit Elektronensextett ebenso wie die isoelektronischen Carbene CR_2 nur in Form ihrer Dimeren isolierbar. Ein Beispiel ist etwa das in Form des Dimeren (i) existierende Anion $B(OMe)Mes^-$. Auch Donoraddukte $R_2B \cdot D^-$, in welchem Bor ein Elektronenoktett zukommt, sind ebenso wie Borylanionen BXR^- mit einem elektronenliefernden Substituenten X wie OMe (vgl. (i)) unbekannt (offensichtlich erlaubt die negative Ladung von B keine zusätzliche Übertragung negativer Ladung). Verbieten raumerfüllende Reste R in BR_2^- eine Dimerisierung der Anionen, so bilden sich Folgeprodukte letzterer. Z. B. führt die Enthalogenierung von sterisch-überladenem $(t\mathrm{Bu_3Si})_2BHal$ mit Alkalimetallen zum Umlagerungsprodukt (k) des wohl intermediär entstehenden Anions $B(Sit\mathrm{Bu_3})_2^-$, in welchem Bor ein Elektronensextett zukommt. Isolierbar sind demgegenüber Borylanionen des Typs (l), deren Stabilisierung gemäß der Formulierung (m) dadurch erreicht wird, dass sich die BB-Zweizentren-Zweielektronen-bindung in eine BB-σ-Dreizentrenbindung umwandelt und das freie Elektronenpaar des anionischen B-Atoms für eine BBB-π-Dreizentrenbindung genutzt wird („*Doppelaromatizität*“, vgl. S. 1133; isoliert wurde etwa $(—CHSiMe_3—BDur—BDur—CHSiMe_3—)B^-$ mit Dur = 2,3,5,6-Me_4C_6H).

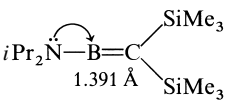


(i) **$[Mes_2B_2(OMe)_2]^{2-}$** (k) R*$HBCH_2{\cdot}t\mathrm{Bu_2SiCMe_2}$ (l) (klassisch) **$[B_3C_2H_6]^-$** (m) (nicht klassisch)

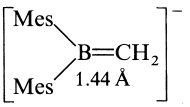
Borhaltige Alkene und Alkine. Die „*ungesättigten*“ Bor-Kohlenstoffverbindungen (Abstandsbereiche $B{-}C/B{=}C/C{\equiv}C > 1.50/1.35/-1.50/< 1.35$ Å) sind wesentlich *polymerisationslabiler* als die betreffenden ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen und lassen sich nur bei *sterischer Abschirmung*



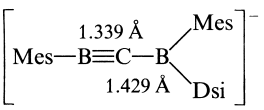
(farbl. Fl.*)*
Boraalken [$RBCR'_2$]



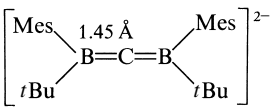
(farbl. Fl.*)*
Boraalken [$RBCR'_2$]



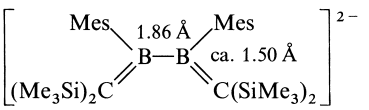
(farbl., Smp. 114 °C)
Borataalken [$R_2BCR'_2$]$^-$



(*gelb*, Smp. 122 °C)
Borataalkin [$RBCR'$]$^-$



(*gelb*, Smp. 148 °C)
Diborataallen [$(R_2B)_2C$]$^{2-}$



(*gelb*, Smp. 158 °C)
2,3-Diboratabutadien [$RBCR'_2]_2^{2-}$

der $p_\pi p_\pi$-Bindungen in Form von *metastabilen* Produkten erhalten, wobei die Boraalkene und (bisher unbekannten) Boraalkine durch intra- oder intermolekulare „Ergänzung“ ihres Elektronensextetts zum

-oktett durch borgebundene Substituenten mit freiem Elektronenpaar ($\ddot{X}$—B=C< ↔ X=B=C<) bzw. durch Donatoren mit freiem Elektronenpaar (—B=C< + :D → D→B=C<) eine zusätzliche Stabilisierung erfahren. Einige der bisher isolierten *Boraalkene* (planares —B=C<-Gerüst mit linearem Bor), *Borataalkene* (planares >B=C<-Gerüst mit trigonal-planarem Bor), *Borataalkine* (lineares —B≡C—-Gerüst), *Diboratаallene* (lineares B=C=B-Gerüst mit trigonal-planarem Bor; die >B=-Ebenen stehen senkrecht zueinander) und *Diboratabutadiene* (nicht planares C=B—B=C-Gerüst mit trigonal-planaren Boratomen) sind nachfolgend aufgeführt (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, *t*Bu = Me_3C; Gegenionen des Borataalkens: $Li(12\text{-Krone-}4)^+$; der übrigen Anionen: $Li(OEt_2)_n^+$; bzgl. „Bora" und „Borata" vgl. Anm.[36]:

Die ungesättigten Borverbindungen werden ähnlich wie die ungesättigten Siliciumverbindungen (S. 997) durch *Eliminierungsreaktionen* synthetisiert (z. B.: *t*BuBF—$C(SiMe_3)_3 \xrightarrow{\Delta}$ *t*BuB=$C(SiMe_3)_2 + Me_3SiF$; $Mes_2BCH_3 + LiNR_2 \rightarrow Li^+[Mes_2B{=}CH_2]^- + HNR_2$) und setzen sich wie letztere mit protonenaktiven Stoffen zu *Insertionsprodukten* (z. B. —B=C< + HX → —BX—CH<) und mit ungesättigten Verbindungen zu *Cycloaddukten* um (z. B. [2 + 2]-Cycloaddukt aus —B=C</Ph_2C=O, [2 + 3]-Cycloaddukt aus —B=C</Me_3SiN=N=N). Die – nicht allzu sperrigen – Boraalkene bilden mit Donoren erwartungsgemäß Addukte (z. B. Me—B=$C(SiMe_3)_2$ + D → D(Me)B=$C(SiMe_3)_2$; D = 2,6-Dimethylpiperidin).

Borhaltige Aromaten. Ersetzt man in organischen Aromaten mit $(4n + 2)$ π-Elektronen (vgl. S. 999) – z. B. „*Cyclopropenylium*" und „*Cyclobutenylium*" (jeweils 2π-Elektronen, d. h. $n = 0$) oder „*Cyclopentadienid*", „*Benzol*" und „*Tropylium*" (jeweils 6π-Elektronen, d. h. $n = 1$) – Kohlenstoffatome durch isoelektronische Borionen B^-, so bleibt gemäß Fig. 242 der (zweidimensional-)aromatische Verbindungscharakter erhalten. Dies zeigt sich etwa darin, dass (i) die Borata-Derivate des Cyclopropenyliums wie dieses drei vergleichbar lange Bindungen im *dreigliederigen* Ring aufweisen, dass (ii) die Borata-Derivate des Cyclobutenyliums wie dieses einen „gefalteten" *viergliederigen* Ring mit transannularer Bindung enthalten (Faltungswinkel ca. 35°; Ringinversionsbarriere ca. 35 kJ/mol) und dass (iii) den Borata-Derivaten des Cyclopentadienids, Benzols und Tropyliums wie diesen planare *fünf-*, *sechs-* bzw. *siebengliederige*

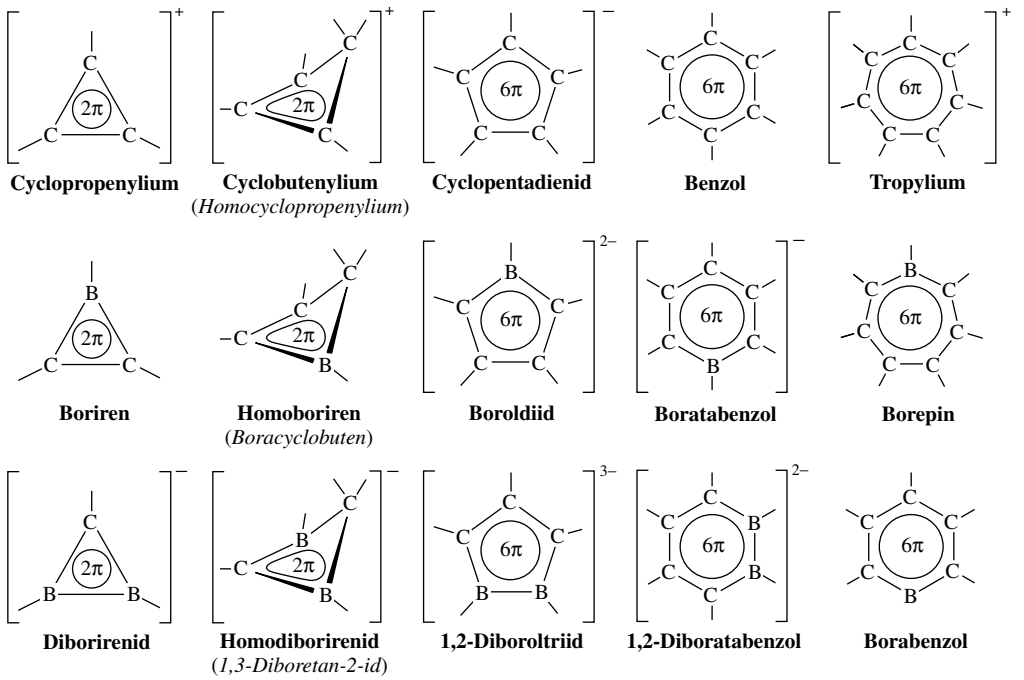


Fig. 242 Ungesättigte Borheterocyclen (zur Nomenklatur vgl. Anm. 27, 36), z. B.: „*Boriren*" $\mathbf{C_2BR_3}$ mit 2CR/BR = 2CMes/BMes, 2CR/BN$(SiMe_3)_2$ mit R = Et, Ph, $SiMe_3$; „*Diboriranid*" $\mathbf{CB_2R_3^-}$ mit 2BR/CR = 2B*t*Bu/CDsi; „*Homoboriren*" $\mathbf{C_3BR_5}$ mit CR_2/2CR/BR = Fluorenyliden/2CEt/BMes; „*Homoboriranid*" $\mathbf{C_3B_2R_5^-}$ mit CR_2/2CR/2BR = $C(SiMe_3)_2$/2CDur/2BDur; „*Boroldiid*" $\mathbf{C_4BR_5^{2-}}$ mit 4CR/BR = 4CH/$BNMe_2$; „*1,2-Diboroltriid*" $\mathbf{C_3B_2R_5^{3-}}$ mit 2CR/CR(Mitte)/2BR = 2CMe/CDsi/2BDur; „*Boratabenzol*" $\mathbf{C_5BR_6^-}$ mit 5CR/BR = 5CH/BPh; „*1,2-Diboratabenzol*" $\mathbf{C_4B_2R_6^{2-}}$ mit 4CR/2BR = 4CH/$2BNMe_2$ (man kennt auch Beispiele für 1,3- und 1,4-Diboratabenzol); „*Borepin*" $\mathbf{C_6BR_7}$ mit 6CR/BR = 6CH/BMe (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; Dur = 2,4,5,6-Me_4C_6H).

Ringe zugrundeliegen, welche hinsichtlich Komplexfragmenten ML_n (M = Übergangsmetall, L = geeigneter Ligand) analog diesen (vgl. S. 1850, 1863, 1868) als penta-, hexa- oder heptahapto-gebundene *Komplexliganden* wirken können. Das von Pentaphenylboroldiid abgeleitete *dunkelblaue* Borol BC_4Ph_5 stellt eine sehr starke Lewis-Säure dar (z. B. Reaktion mit Benzonitril, Diphenylacetylen).

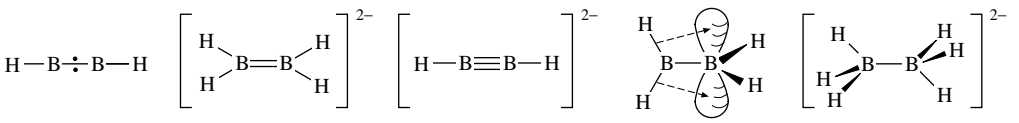
Ein „*Borabenzol*“ BC_5H_5 (vgl. Fig. 242), in welchem Bor nur ein Elektronensextett aufweist, konnte bisher nicht isoliert werden; gewinnbar ist aber ein „*Boratabenzol*“ in Form des mit Diphenyl $C_6H_5—C_6H_5$ isoelektronischen Phenylanion-Addukts $C_6H_5→BC_5H_5$ sowie Pyridin-Addukts $C_5H_5N→BC_5H_5$. Auch andere Donoren stabilisieren BC_5H_5 in Form von $D→BC_5H_5$ (D z. B. PMe_3, $CNtBu$, NMe_2^-, Me^-, C(—NMe—CMe=CMe—NMe—)). Es gelang auch die Synthese des Boratabenzol-Grundkörpers $BC_5H_6^- = H→BC_5H_5$ (im Kristall liegt $[Li(THF)_4]^+[Li(BC_5H_6)_2]^-$ mit sandwichartig gebautem Anion vor).

Organische Derivate höherer Borane

Allgemeines. Man kennt eine große Anzahl organischer Borverbindungen, die sich von den *Polyboranen* und deren Carbaderivaten („*Carbaboranen*“) durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Organylgruppen ableiten (auch ein Tausch zweier H-Atome gegen einen Organdiylrest unter Einbindung von B-Atomen in Ringe ist möglich). Ihre Synthese erfolgt durch *elektrophile* und *nucleophile* H/R-Substitution (vgl. z. B. S. 1079, 1083) sowie durch *Hydroborierung* von Alkenen (vgl. S. 1069), des weiteren durch *Organylboran-Einführung* (z. B. $B_3H_7 \cdot D + MeBH_2 \rightarrow 2\text{-}B_4H_9Me + D$) sowie *Boran/Organylboran-Austausch* (z. B. $B_4H_{10} + MeBH_2 \rightarrow 1\text{-}B_4H_9Me + BH_3$). Darüber hinaus lassen sich Organylpolyborane (Analoges gilt für Organylcarbaborane) durch *Enthalogenierung geeigneter Vorstufen* (z. B. $2R_2BHal + 2Na \rightarrow R_2B—BR_2 + 2NaHal$) sowie durch Hal/R-Substitution in halogenhaltigen Polyboranen (z. B. $B_4Cl_4 + 4LitBu \rightarrow B_4tBu_4 + 4LiCl$) erzeugen. Die Stabilität der Organylpolyborane und -carbaborane ist höher als die der zugrundeliegenden Wasserstoffverbindungen. Aus diesem Grunde lassen sich Borane und Carbaborane, die in Substanz wie etwa B_nH_n, $B_nH_n^{2-}$, B_nH_{n+2}, $CB_{n-1}H_n^-$, $C_2B_{n-2}H_n$ ($n = 2–5$) nicht zugänglich sind, vielfach nach Substitution einiger oder aller H-Atome gegen mehr oder weniger raumerfüllende Organylgruppen isolieren.

Nachfolgend werden nunmehr die – über ab-initio Berechnungen ermittelten – **Strukturen und Bindungsverhältnisse instabiler Di-, Tri-, Tetra- und Pentaborane** (einschließlich der Carbaderivate) sowie einige in Substanz isolierte **Organylderivate dieser Borane** vorgestellt. Bezüglich *organischer Derivate isolierbarer Polyborane* siehe bei letzteren Verbindungen (S. 1073f).

Diborane und Carbaderivate. Borangrundkörper. Das nur zwei B-Atome aufweisende „*closo*“-$\mathbf{B_2H_2^{2-}}$ ist wie isoelektronisches Ethin HC≡CH linear strukturiert (vgl. Formelschema). Entsprechendes gilt für die *oxidierte Form* von $B_2H_2^{2-}$, „*hypercloso*“-$\mathbf{B_2H_2}$, die analog Sauerstoff O÷O einen Triplett-Grundzustand einnimmt (B_2H_2 bildet sich beim Abscheiden eines Gases aus B-Atomen (erzeugt durch Laserverdampfung von Bor), H_2-Molekülen und viel Argon auf 10 K kalte Flächen neben BH, BH_3 und B_2H_6). Die *protonierte* Form von $B_2H_2^{2-}$, „*closo*“-$\mathbf{B_2H_4}$, deren Donoraddukte isolierbar sind (S. 1076), weist einen *gestaffelten* Bau mit senkrecht zueinander orientierten BH_2-Hälften auf. Das Molekül B_2H_4 wird hierbei durch „*Hyperkonjugation*“ (S. 137) der BH-Bindungselektronen mit dem leeren p-Orbital des der BH-Gruppe benachbarten B-Atoms stabilisiert (diese Wechselbeziehung ist im Formelbild für die zwei B—H-Bindungen, die in der Zeichenebene liegen, angedeutet). Die *Hydridaddukte* von B_2H_2 bzw. B_2H_4, nämlich das mit Ethen $H_2C=CH_2$ isoelektronische „*nido*“-$\mathbf{B_2H_4^{2-}}$ bzw. das mit Ethan $H_3C—CH_3$ isoelektronische „*arachno*“-$\mathbf{B_2H_6^{2-}}$, sind planar ($B_2H_4^{2-}$) bzw. gestaffelt ($B_2H_6^{2-}$) strukturiert. Keine Diborwasserstoffverbindung ist isolierbar.



$\mathbf{B_2H_2}$ ($D_{\infty h}$) $\mathbf{B_2H_4^{2-}}$ (D_{2h}) $\mathbf{B_2H_2^{2-}}$ ($D_{\infty h}$) $\mathbf{B_2H_4}$ (D_{2d}) $\mathbf{B_2H_6^{2-}}$ (D_{3d})

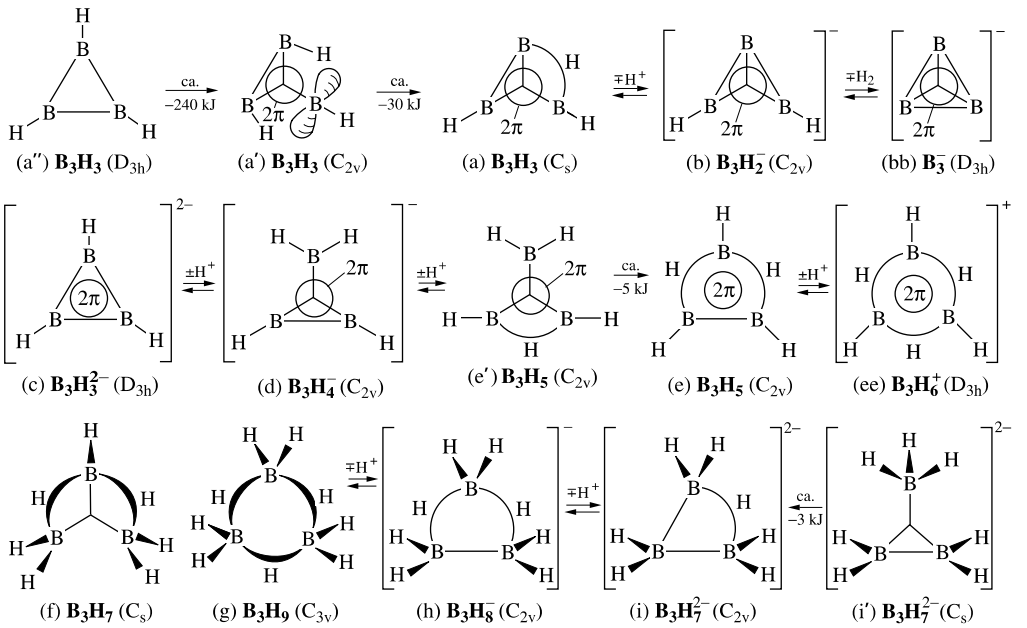
Organylderivate. Durch Enthalogenierung von $TsiBCl_2$ (Tsi = $C(SiMe_3)_3$) mit K/Na-Legierung in Pentan bildet sich zwischenzeitlich ein Tsi-Derivat **Tsi—B÷B—Tsi** des *Diborans(2)* B_2H_2 („*Diboren*“), bei der Umsetzung von $B_2(OMe)_4$ mit Li*i*Pr in Hexan ein *farbloses*, flüssiges *i*Pr-Derivat B_2iPr_4 des „*Diborans(4)*“ B_2H_4. Die gestaffelt gebauten Diborane $\mathbf{B_2R_4}$ (R = sperrige Alkyl-, Arylreste) gehen bei der Reduktion auf dem Wege über *planare, tieffarbige* Radikalanionen $B_2R_4^{\cdot-}$ bei gleichzeitiger BB-Abstandsverkürzung in planare Organylderivate $\mathbf{B_2R_4^{2-}}$ des *Tetrahydridodiborats* $B_2H_4^{2-}$ über (z. B. d_{BB} in $Mes(MeO)BB(OMe)Mes^{0/1^-/2^-} = 1.724/1.636/\text{ca. } 1.63$ Å; dass der BB-Abstand im Mono- und Dianion (BB-Bindungsordnungen 1.5 und 2.0) etwa gleich ist, beruht auf wachsender Coulomb-Abstoßung nach

zusätzlicher Elektronenaufnahme; vgl. hierzu auch 1,2-Diboratabenzol, Fig. 242). Organylderivate $\mathbf{B_2R_2^{2-}}$ des *Dihydridodiborats* $B_2H_2^{2-}$ sind bisher unbekannt. Doch lässt sich durch Abschrecken eines „heißen" Gemischs von B-Atomen, CO-Molekülen und viel Ar-Gas lineares O≡C—B≡B—C≡O in der Tieftemperaturmatrix isolieren (d_{BB} (ber.) = 1.453 Å; :R⁻ in $B_2R_2^{2-}$ gleich :C≡O).

Bezüglich der Monocarbaderivate der aufgeführten Diborane vgl. organische Derivate des Monoborans, S. 1127f.

Triborane und Carbaderivate. Borangrundkörper. Im Sinne der Formulierung (c) (vgl. nachfolgendes Schema) ist *planares closo*-$\mathbf{B_3H_3^{2-}}$ ein 2π-Aromat[36]. Dessen *oxidierte* Form, *hypercloso*-$\mathbf{B_3H_3}$, weist keinen klassischen Bau (a″), sondern den *nichtklassischen Bau* (a) auf: Tatsächlich führt die (formale) Umwandlung zweier BB-Zweizentrenbindungen des Borans (a″) in eine BBB-σ- und eine BBB-π-Dreizentrenbindung unter erheblichen Energiegewinn (ca. 240 kJ/mol) zum *planaren* Boran (a′), das sich durch Ausbildung einer BHB-Dreizentrenbindung nochmals geringfügig stabilisiert (durch letzteren Prozess tritt an die Stelle der *zweifachen* Hyperkonjugation (vgl. B_2H_4 oben) die „energiegünstigere" Variante *einer* BHB-Dreizentrenbindung). Der Übergang (a″) → (a′) demonstriert die hohe Tendenz zur Ausbildung von σ- und zugleich π-Aromatizität („*Doppelaromatizität*"[37]). Die formale *Deprotonierung* von B_3H_3 (a) liefert *hypercloso*-$\mathbf{B_3H_2^-}$ (b), dessen (formale) *Dehydrierung* zu *hypercloso*-$\mathbf{B_3^-}$ (bb) mit einer zusätzlichen BB-Bindung führt (das doppelaromatische B_3^--Anion wurde in der Gasphase PE-spektroskopisch, in einer Ne-Tieftemperaturmatrix UV-spektroskopisch charakterisiert; es konnte bisher in keinem Metallborid nachgewiesen werden).

Die (formale) *Protonierung* von *closo*-$B_3H_3^{2-}$ (c) führt auf dem Wege über *planares closo*-$\mathbf{B_3H_4^-}$ (d) zu *planarem closo*-$\mathbf{B_3H_5}$ (e) (*closo*-B_3H_5 (e′) mit nur einer BHB-Dreizentrenbindung und *planar-tetrakoordiniertem Boratom* ist nur wenig energiereicher als (e)) und darüber hinaus zu *closo*-$\mathbf{B_3H_6^+}$ (ee). In den *hydrierten* Formen von *closo*-B_3H_5, *nichtplanarem nido*-$\mathbf{B_3H_7}$ (f) sowie *arachno*-$\mathbf{B_3H_9}$ (g) sind die H-Atome der BHB-Brücken oberhalb, die der BH- bzw. BH_2-Gruppen teils ober-, teils unterhalb der B_3-Ebene lokalisiert (die Einebnung des B_3H_2- bzw. B_3H_3-Rings erfordert ca. 105 bzw. ca. 20 kJ/mol). Die formale



(a″) $\mathbf{B_3H_3}$ (D_{3h}) (a′) $\mathbf{B_3H_3}$ (C_{2v}) (a) $\mathbf{B_3H_3}$ (C_s) (b) $\mathbf{B_3H_2^-}$ (C_{2v}) (bb) $\mathbf{B_3^-}$ (D_{3h})

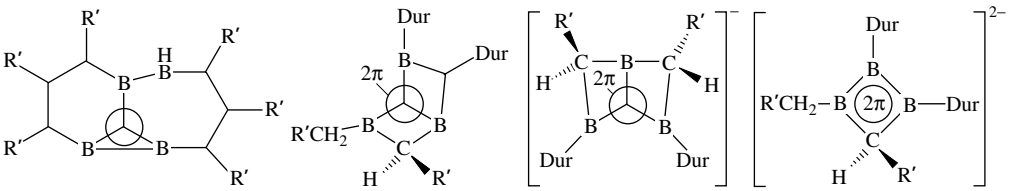
(c) $\mathbf{B_3H_3^{2-}}$ (D_{3h}) (d) $\mathbf{B_3H_4^-}$ (C_{2v}) (e′) $\mathbf{B_3H_5}$ (C_{2v}) (e) $\mathbf{B_3H_5}$ (C_{2v}) (ee) $\mathbf{B_3H_6^+}$ (D_{3h})

(f) $\mathbf{B_3H_7}$ (C_s) (g) $\mathbf{B_3H_9}$ (C_{3v}) (h) $\mathbf{B_3H_8^-}$ (C_{2v}) (i) $\mathbf{B_3H_7^{2-}}$ (C_{2v}) (i′) $\mathbf{B_3H_7^{2-}}$ (C_s)

[37] In cyclischen oder polycyclischen Molekülen mit Gerüsten aus Bor- oder Kohlenstoff- bzw. Bor- sowie Kohlenstoffatomen liegen π- *bzw. σ-polyzentrische Bindungen* vor, wenn die miteinander *wechselwirkenden Orbitale* der betreffenden Atome *senkrecht zur* bzw. *tangential in der Ringebene* orientiert sind. In ersteren Fällen halten sich demgemäß die Bindungselektronen in Molekülorbitalen *oberhalb und unterhalb*, in letzteren Fällen *innerhalb* der Ringe auf. **π-Aromatizität** weisen einzelne oder miteinander kondensierte *ebene Ringmoleküle* mit $(4n + 2)$ π-Elektronen (S. 888) sowie die *sphärischen Fullerene* C_n (S. 873), **σ-Aromatizität** die Moleküle H_3^+ (S. 266) und B_3H_7 (Formel (f)) sowie die *sphärischen höheren Hydridoborate* $B_nH_n^{2-}$ (S. 1085) mit $(2n + 2)$ Gerüstelektronen auf. Sind polyzentrische Bindungen weder vom „reinen" π-Typ (z. B. in $B_3H_3^{2-}$ (c)), noch vom „reinen" σ-Typ (z. B. in $B_5H_5^{2-}$ (v)), sondern lassen sich anteilig dem π- sowie dem σ-Typ zuordnen (z. B. in $B_4H_4^{2-}$ (o)), so spricht man von „π_σ-*Aromatizität*" (bzgl. π_σ bzw. σ_π vgl. S. 357), liegt sowohl π- als auch σ-Aromatizität vor (z. B. in B_3H_3 (a)), so spricht man von **„Doppelaromatizität"**.

Deprotonierung von *arachno*-B_3H_9 liefert das auf S. 1076 bereits besprochene *arachno*-$\mathbf{B_3H_8^-}$ (h) sowie *arachno*-$\mathbf{B_3H_7^{2-}}$ (i), wobei das in letzterem Falle aus (h) formal hervorgehende Borat (i) nur um ca. 3 kJ/mol energieärmer als das Borat (i′) ist. Von den erwähnten Triborwasserstoffen ist nur $B_3H_8^-$ in Form von Salzen isolierbar.

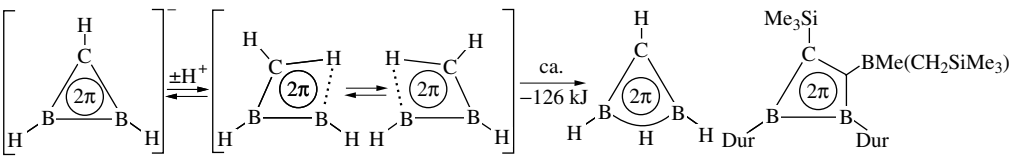
Organylderivate. Von einigen nichtzugänglichen Triboran-Grundkörpern (a)– (i) ließen sich Organylderivate synthetisieren nämlich Borate $\mathbf{B_3R_4^-}$ (vgl. z. B. nachfolgendes Formelschema) als Derivate von *Tetrahydridotriborat* $B_3H_4^-$ (d), das Boran $\mathbf{B_3R_5}$ als Derivat von *Triboran(5)* B_3H_5 – oder gleichbedeutend als Derivat der Homoform von B_3H_3 (a) – sowie *gelbes* $\mathbf{B_3R_6^-}$ bzw. *rotes* $\mathbf{B_3R_5^{2-}}$ als Derivate der Deprotonierungsprodukte von *Triboran(7)* B_3H_7 (f) – oder gleichbedeutend als Derivate der Bishomoform von $B_3H_2^-$ (b) bzw. Homoform von $B_3H_3^{2-}$ (c)[36] (das Derivat $B_3R_6^-$ wurde bereits im Zusammenhang mit den *Borylanionen* BR_2^- (S. 1130) erwähnt).



$\mathbf{B_3R_4^-}$ $\mathbf{B_3R_5}$ $\mathbf{B_3R_6^-}$ $\mathbf{B_3R_5^{2-}}$

(R′ = $SiMe_3$; Dur = 2,3,5,6-C_6HMe_4)

Carbaborane. Die nach Ersatz von B^- in $B_3H_3^{2-}$ (c) durch C-Atome hervorgehenden isoelektronischen Verbindungen $\mathbf{CB_2H_3^-}$ (j), $\mathbf{C_2BH_3}$ und $\mathbf{C_3H_3^+}$ stellen wie $B_3H_3^{2-}$ *2π-Aromaten* dar[37] (Struktur analog $B_3H_3^{2-}$). Isolierbar sind z. B. die organischen Derivate $\mathbf{CB_2R_3^-}$ mit CR/2BR = $CSiMe_3$/2BDur (Dur = 2,3,5,6-Me_4C_6H) sowie $\mathbf{C_2BR_3}$ mit 2CR/BR = 2CMes/BMes (vgl. Fig. 242, S. 1131). Die 2π-Aromatizität bleibt auch erhalten, wenn man in die BB- oder BC-Bindung etwa von (j) Methylen CH_2 *einschiebt*. Man gelangt hierbei zur „*Homoverbindung*“ von (j) (vgl. hierzu Homodiboriranid in Fig. 242 auf S. 1131). Die *Protonierung* von $CB_2H_3^-$ (j) kann am C-Atom unter Bildung des mit $B_3H_4^-$ (f) isoelektronischen *Carbatriborans* („*Diborcyclopropans*“) $\mathbf{CB_2H_4}$ (k′) erfolgen (der Übergangszustand beider Formen k′ ohne C—H·····B-Brücke ist energiegleich mit k′; k′ mit *planar-koordiniertem C-Atom* ist um ca. 73 kJ/mol energieärmer als die entsprechende Spezies mit tetraedrisch-koordiniertem C-Atom). Allerdings geht (k′) unter Energieabgabe in das Carbatriboran (k) über:



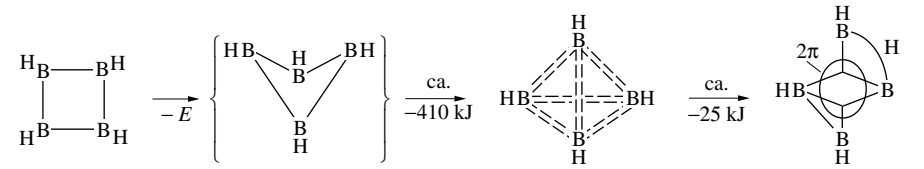
(j) $\mathbf{CB_2H_3^-}$ (D_{2h}) (k′) $\mathbf{CB_2H_4}$ (C_s) (k) $\mathbf{CB_2H_4}$ (C_{2v}) (l) $\mathbf{CB_2R_4}$

Isolierbar ist etwa das Derivat $CB_2R_3^-$ von (j) mit CR/2BR = $CSiMe_3$/2BDur (Dur = 2,4,5,6-Me_4C_6H; vgl. auch Fig. 242). Das zugängliche Derivat $\mathbf{CB_2R_4}$ (l) des Carbaborans (k′), in welchem eine Borylgruppe $BMe(CH_2SiMe_3)$ als Brücke fungiert (R = Dur, R′ = CH_2SiMe_3), wandelt sich bereits bei −90 °C unter Wanderung der Borylgruppe von der Position zwischen C und B in die Position zwischen B und B in ein farbloses Derivat von (k) um. Das Derivat (l) ist eine der wenigen bisher *isolierten* Verbindungen mit *planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom* ohne Metallsubstituenten. Ein weiteres Beispiel eines Derivats von (k) ist *farbloses* CB_2HR_3 mit CR/BR/BR = $CSiMe_2Dur/CH(SiMe_3)_2$/BDur.

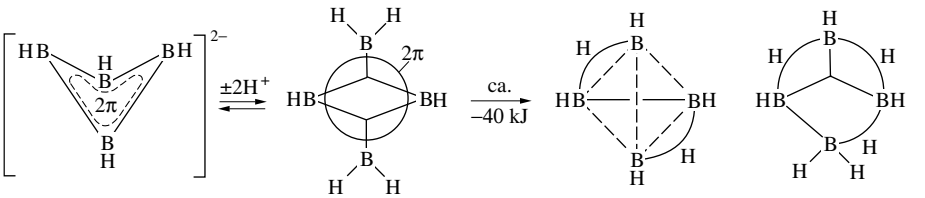
Tetraborane und Carbaderivate. Borangrundkörper. Das Tetraboran *hypercloso*-$\mathbf{B_4H_4}$ weist wie *hypercloso*-B_3H_3 keinen klassischen Bau (m″), sondern einen *nichtklassischen* Bau (n) auf: formal geht planares B_4H_4 (m″) unter Energiegewinn infolge von B—B-Hyperkonjugation in das gefaltete Boran (m′) über und darüber hinaus unter Umwandlung der vier BB-Zwei- in vier, durch gestrichelte Dreiecke symbolisierte BBB-Dreizentrenbindungen in *tetraedrisch* strukturiertes B_4H_4 (m). Energetisch günstiger als die letztere Form (m) ist die des *planaren* „*Doppelaromaten*“ (n)[37] mit einer BBB-σ-, BBB-π sowie BHB-Dreizentrenbindung. Das Tetraborat *closo*-$\mathbf{B_4H_4^{2-}}$ liegt demgegenüber weder „klassisch“ als planar gebauter π-Aromat, noch „nichtklassisch“ als tetraedrisch gebauter σ-Aromat (formal) vor, sondern „*halbklassisch*“ als gefalteter „π_σ-*Aromat*“ (o)[37]. Das *closo*-$B_4H_4^{2-}$ enthält somit – anders als *closo*-$B_5H_5^{2-}$ (s. unten) und höhere *closo*-Borate $B_{>5}H_{>5}^{2-}$ (S. 1085) – noch *kein deltapolyedrisches* Boratomgerüst. Tetraedrisch bzw. planar gebautes $B_4H_4^{2-}$ stellen energiereichere Übergangszustände der Ringumlagerung bzw. Ringinver-

sion dar (Derivate mit vier unterschiedlichen Organylresten gehen im Zuge dieser Vorgänge in Konstitutions- bzw. Konfigurationsisomere über).

Das Boran *hypercloso*-B_4H_4 (n) stellt formal ein Addukt des Borylens :BH an die BB-Zweizentrenbindung in B_3H_3 (a) dar. In analoger Weise geht *planares closo*-B_4H_6 (p), die *diprotonierte* Form von $B_4H_4^{2-}$ (o), aus einer Addition des Kations BH_2^+ an die BB-Zweizentrenbindung von $B_3H_4^{2-}$ (c) hervor. Es lagert sich unter Energieabgabe in die B_4H_6-Form (q) um, in welcher vier BH-Gruppen die Ecken eines verzerrten *Tetraeders* besetzen, wobei gegenüberliegende – kürzere – Tetraederkanten durch H überbrückt vorliegen (die BBB-Dreizentrenbindungen sind in (q) durch gestrichelte Dreiecke symbolisiert; B_4H_6 entsteht als Intermediat der laserinduzierten Spaltung $B_5H_9 \rightarrow B_4H_6 + BH_3$). Das bereits an anderer Stelle erwähnte (S. 1075) Boran *nido*-**B_4H_8** (r), die *hydrierte Form* von B_4H_6 weist einen gefalteten B_4-Ring auf. Entsprechendes gilt für das Boran *arachno*-**B_4H_{10}**, die *hydrierte Form* von B_4H_8, das isolierbar ist und auf S. 1075 eingehend besprochen wurde.

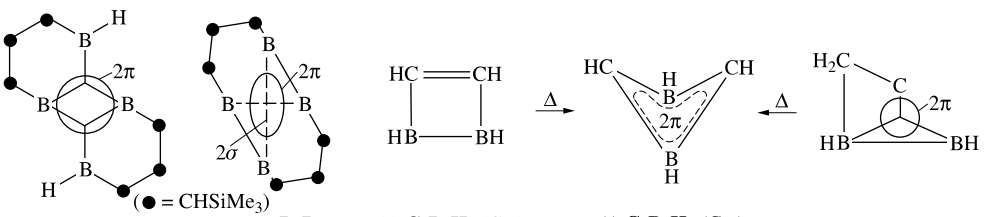


(m″) **B_4H_4** (D_{4h}) (m′) **B_4H_4** (D_{2d}) (m) **B_4H_4** (T_d) (n) **B_4H_4** (C_s)



(o) **$B_4H_4^{2-}$** (D_{2d}) (p) **B_4H_6** (D_{2h}) (q) **B_4H_6** (D_{2d}) (r) **B_4H_8** (C_1)

Organylderivate. Von einigen der nicht zugänglichen Tetraboran-Grundkörper (m)–(r) ließen sich Organylderivate synthetisieren und isolieren. So entstehen *farblose,* tetraedrisch gebaute Tetraorganylderivate **$B_4H_2R_4$** des *closo*-Tetraborans(6) B_4H_6 (q) (B*t*Bu, $BCMe_2Et$, BCH_2tBu anstelle von BH) durch Enthalogenierung von $RBHal_2$ mit Na/K-Legierung in Toluol bzw. Pentan. Durch Reaktion von Li in Tetrahydropyran THP lässt sich $B_4H_2tBu_4$ „*deprotonieren*": $B_4H_2tBu_4 + 2\,Li \rightarrow Li^+B_4H_tBu_4 + LiH$. Eine weitere Deprotonierung des sehr basischen, leicht zu $B_4H_2tBu_4$ protonierbaren Borats $B_4H_tBu_4^-$ gelingt nicht (siehe aber unten). Die Enthalogenierung von $RBHal_2$ mit Na/K-Legierung führt in der Regel außer zu $B_4H_2R_4$ und $B_4HR_4^-$ auch zu Radikalanionen $B_4R_4^{\cdot-}$ sowie zu *gelben*, *tetraedrisch* gebauten Derivaten **B_4R_4** (R = *t*Bu, CMe_2Et, CH_2tBu) des *hypercloso*-Tetraborans(4) B_4H_4 des Typus (m). Das *farblose*, *nicht planare* Derivat **$B_4H_4tBu_4$** von *nido-Tetraboran(8)* B_4H_8 (r) (B*t*Bu anstelle von BH) entsteht durch Protonierung des durch Umsetzung von $B_4H_2tBu_4^-$ mit K in $THF/HN(SiMe_3)_2$ auf dem Wege $B_4H_2tBu_4 \rightarrow B_4H_2tBu_4^{2-} \rightarrow B_4H_3tBu_4^-$ gebildeten Borats $B_4H_3tBu_4^-$ mit HCl. Es konnten darüber hinaus auch *planar* gebaute Organylderivate von B_4H_6 des Typus (p) und von B_4H_4 des Typus (n) – aber ohne BHB-Brücke – gewonnen werden. So führt die teilweise Enthalogenierung zweier Moleküle des Diborolans ⌞ClB—$CH(SiMe_3)$—$CH(SiMe_3)CH(SiMe_3)$—BCl⌟ mit Na/K-Legierung zum *gelben* Boran **$B_4Cl_2R_4$** (vgl. (p′) mit BCl anstelle BH), das durch Austausch von Cl^- gegen H^- in *gelbes* **$B_4H_2R_4$** (p′), durch Entchlorierung in **B_4R_4** (n′) umwandelbar ist. Letzteres Boran geht bei Einwirkung von Li in THF bei $-78\,°C$ in ein *rotes* Derivat $B_4R_4^{2-}$ des *closo*-Borats $B_4H_4^{2-}$ (o) über, das sich allerdings oberhalb $-30\,°C$ isomerisiert.

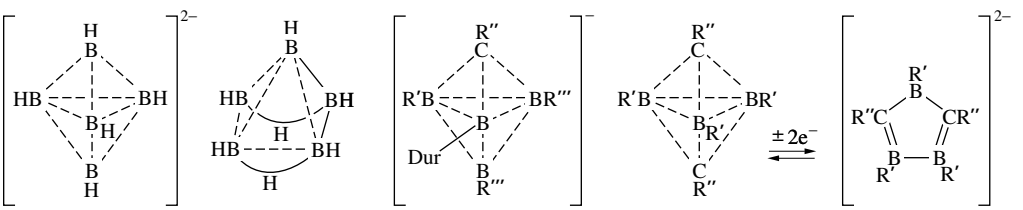


(p′) **$B_4H_2R_4$** (n′) **B_4R_4** (s) **$C_2B_2H_4$** (C_{2v}) (t) **$C_2B_2H_4$** (C_{2v}) (u) **$C_2B_2H_4$** (C_1)

Carbaborane. Die nach Ersatz von B^- in *closo*-$B_4H_4^{2-}$ (o) durch C-Atome hervorgehenden – ebenfalls nicht isolierbaren – isoelektronischen *closo*-Verbindungen $\mathbf{CB_3H_4^-}$, $\mathbf{C_2B_2H_4}$ (t), $\mathbf{C_3BH_4^+}$ und $\mathbf{C_4H_4^{2+}}$ stellen wie $B_4H_4^{2-}$ $2\pi_\sigma$-Aromaten dar[37] (Struktur analog $B_4H_4^{2-}$). Isolierbar ist etwa das *hellgelbe* organische Derivat $\mathbf{CB_3R_4^-}$ mit CR/2BR/BR = $CSiMe_3$/2BDur/BCH_2SiMe_3 sowie $\mathbf{C_2B_2R_4}$ mit 2CR/2BR = 2CMe/2*t*Bu, 2C*t*Bu/2BMe, $2CSiMe_3$/2B*t*Bu, 2C*t*Bu/2BNMe_2 (Abstände BC/C···C ca. 1.50/1.74 Å; Interplanarwinkel 120–130°; Dur = 2,3,5,6-Me_4C_6H). Die Verbindungen *closo*-$C_2B_2R_4$ lassen sich zu Radikalanionen $C_2B_2R_4^{\bullet-}$ und gegebenenfalls zu *nido*-Carbaboraten $C_2B_2R_4^{2-}$ reduzieren (C_2B_2-Ringe mit zwei BC-Doppelbindungen). $CB_3H_4^-$ und $C_2B_2H_4$ (Organylderivate inbegriffen) mit tetraedrischen oder planaren CB_3- und C_2B_2-Gerüsten stellen nur energiereiche Übergangszustände der Ringumlagerung bzw. Ringinversion dar (vgl. $B_4H_4^{2-}$; in $CB_3R_4^-$ der Konstitution ⌞$CSiMe_3$—BDur—BCH_2SiMe_3—BDur⌟ vertauschen BDur- und BCH_2SiMe_3-Gruppen im Zuge der zwischenzeitlichen Bildung eines $CB_3R_4^-$-Tetraedrans ihre Plätze unter Bildung von $CB_3R_4^-$ der Konstitution ⌞$CSiMe_3$—BDur—BDur—BCH_2SiMe_3⌟).

Außer Organylderivaten von $C_2B_2H_4$ des Typus (t) kennt man auch solche des Typus (s) oder (u) (das Carbaboran (s) ist in der wiedergegebenen Form nur ein Übergangszustand, der unter Abgabe von ca. 35 kJ/mol in energieärmeres tetraedrisch gebautes $C_2B_2H_4$ übergeht). Man gewinnt letztere durch Chlorentzug aus ClRB—CR=CR—BRCl bzw. R_2C=$C(BRCl)_2$ mit Alkalimetallen, erstere durch thermische Umlagerung aus (s) oder (u) (vielfach führt die Umlagerung wegen kleiner Umwandlungsbarrieren direkt zu (t)). Ein Beispiel für (s) ist etwa $C_2B_2R_4$ mit 2CR/2BR = 2CH/2B$NiPr_2$ (Umlagerung bei 120 °C; Abstände BB/BC/CC = 1.75/1.58/1.31 Å), Beispiele für (u) bieten $C_2B_2R_4$ mit CR_2/2BR = $C(SiMe_3)_2$/2B*t*Bu, $C(SiMe_3)_2$/2CDur, $C(GeMe_3)_2$/2CDur (Abstände B—B/HB—C/HB—CH_2/C—C ca. 1.84/1.35 und 1.54/1.62/1.47 Å). Besondere Reaktivität weisen Organylderivate von $C_2B_2H_4$ des Typus (u) auf: sie wirken teils so, als läge ein Boracyclopropan C_2BH_5 = ⌞CH_2—BH—CH_2⌟ vor, dessen eine CH_2-Ringgruppe durch eine C=BH-Gruppierung ersetzt wäre (z. B. Addition von HX wie HCl, $HN(SiMe_3)_2$ an die CB-Doppelbindung unter Bildung von Borylboriranen mit gesättigtem C_2B-Ring), teils so, als läge ein Carben vor (z. B. Addition von ER'_3 (E = P, As; R′ = Ph) oder von ER'_2 (E = Ge, Sn; R′ = $CH(SiMe_3)_2$, $N(SiMe_3)_2$) unter Bildung von (—BR—CR_2—BR—)C=$ER_{3,2}$ mit CP-, CAs-, CGe-, CSn-Doppelbindung, in ersten beiden Fällen ylidischer Natur).

Pentaborane und Carbaderivate. Nach ab-initio Studien ist *closo*-$\mathbf{B_5H_5^{2-}}$ *trigonal-bipyramidal* gebaut (v), das einfache *Protonierungsprodukt* $\mathbf{B_5H_6^-}$ verzerrt *trigonal-bipyramidal* (Proton über einer B_3-Fläche) und das zweifache Protonierungsprodukt $\mathbf{B_5H_7}$ *quadratisch-pyramidal* (w) (BBB-Dreizentrenbindungen in (v) und (w) durch gestrichelte Dreiecke symbolisiert). Dem Boran *closo*-B_5H_7 kommt hierbei eine von *nido*-B_5H_9 (S. 1078) abgeleitete Struktur zu. Tatsächlich besetzen die B-Atome des durch Einwirkung von BH_3 auf die Verbindung (n′) zugänglichen *farblosen* Tetraorganylderivats $\mathbf{B_5H_3R_4}$ die Ecken einer quadratischen Pyramide (je zwei basale H-Atome auf der linken und rechten Molekülseite in (w) durch —$CH(SiMe_3)$—$CH(SiMe_3)$—$CH(SiMe_3)$— ersetzt). Bezüglich der Organylderivate von *nido*-B_5H_9 und *arachno*-B_5H_{11}, die sich – anders als B_5H_7 in Substanz isolieren lassen, vgl. S. 1078. Ähnlich wie *closo*-$B_5H_5^{2-}$ (v) ist auch dessen isoelektronisches Monocarbaderivat, *closo*-$\mathbf{CB_4H_5^-}$, noch nicht in Substanz isoliert worden, während dessen Dicarbaderivat *closo*-$\mathbf{C_2B_3H_5}$ (S. 1090) zugänglich ist. Von beiden Carbaderivaten, den einfachsten polyedrischen *closo*-Carbaboranen (im Falle der gefalteten Verbindungen $CB_5H_4^-$ bzw. $C_2B_2H_4$ (t) stellt die tetraedrische Form nur einen Umlagerungsübergangszustand dar) kennt man organische Verbindungen. Das *farblose* Derivat (x) lässt sich mit C_2Cl_6 unter Strukturerhalt zu einem *blauen* Neutralradikal *oxidieren,* das *farblose* Derivat (y) mit K unter Strukturänderung (Übergang der nichtklassischen in eine klassische Form) zu einem *roten* Dianion (z) *reduzieren* (beide Prozesse sind reversibel; Dur = 2,3,5,6-Me_4C_6H).



(v) $\mathbf{B_5H_5^{2-}}$ (D_{3h}) (w) $\mathbf{B_5H_7}$ (C_{2v}) (x) $\mathbf{CB_4R_5^-}$ (y) $\mathbf{C_2B_3R_5}$ (z) $\mathbf{C_2B_3R_5^{2-}}$

(R′ = Dur = 2,3,5,6-C_6HMe_4; R″ = $SiMe_3$; R‴ = CH_2SiMe_3)

2 Das Aluminium[38,39,40]

2.1 Das Element Aluminium[38,39,40]

2.1.1 Vorkommen

Aluminium, das *weitestverbreitete* unter allen Metallen und nach Sauerstoff und Silicium das *dritthäufigste* aller Elemente (vgl. S. 78) kommt in der Natur wegen seiner großen Sauerstoffaffinität *nicht gediegen*, sondern *nur in Form oxidischer Verbindungen* vor. Und zwar findet man es vorwiegend in Form des **Oxids** Al_2O_3 („*Korund*“; s. u.), der **Hydroxide** $Al(OH)_3$ („*Hydrargillit*“) bzw. AlO(OH) („*Diaspor*“, „*Böhmit*“) und in Form von Kombinationen des Oxids bzw. der Hydroxide mit anderen Metalloxiden sowie -hydroxiden. Unter letzteren Verbindungen sind an erster Stelle die zu den „*Alumosilicaten*“ (S. 958) zählenden **Feldspäte** sowie **Glimmer** (s. 970, 969) als „Erstarrungsgesteine“ zu nennen, darüber hinaus als Verwitterungsprodukte[41] der Feldspäte die **Tone** (S. 970) und als Verwitterungsprodukte[41] der Tone die **Bauxite**[42] (die aus Hydragillit, Diaspor und Böhmit sowie Tonmineralbeimengungen bestehenden, für die technische Aluminiumherstellung besonders bedeutungsvollen *grauweißen* bis *rotbraunen* Bauxite finden sich in großen Lagern u. a. in Guinea, Australien, Brasilien, Vietnam, Indien und Jamaica). Seltenere Alumosilicate sind u. a. die *Spinelle* (S. 1162), die *Granate* (S. 963) und der *Beryll* (S. 963). In geringerem Umfange kommt Aluminium auch als **Fluorid** AlF_3 in Kombination mit Alkalimetallfluoriden vor (z. B. „*Kryolith*“, „*Eisstein*“ $Na_3[AlF_6]$; „*Kryolithionit*“ $Li_3Na_3[AlF_6]_2$; S. 1151)[42].

Wichtige Feldspäte sind z. B. *Kalifeldspat* („*Orthoklas*“) $K[AlSi_3O_8]$ als Hauptbestandteil von *Granit*, *Gneis, Porphyr* und anderen Eruptivgesteinen, *Natronfeldspat* („*Albit*“) $Na[AlSi_3O_8]$, *Kalkfeldspat* („*Anorthit*“) $Ca[Al_2Si_2O_8]$ und isomorphe Gemische von Kalk- und Natronfeldspat als Hauptbestandteile von *Basalt*. Wichtige Glimmer sind z. B. *Kaliglimmer* („*Muskovit*“) $KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$, *Magnesiaglimmer* („*Biotit*“) $K(Mg,Fe^{II})_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$, *Lithionglimmer* („*Lepidolith*“) $(K,Li)Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$ (in isomorpher Mischung mit Kaliglimmer) und *Lithioneisenglimmer* („*Zinnwaldit*“): Mischkristalle von Magnesiaglimmer und Lithionglimmer. – Unter den Tonen ist der „*Kaolinit*“ (S. 967), ein wasserhaltiger, sich unter besonderen Verwitterungsbedingungen (erhöhte Temperatur, erhöhter Druck) aus Feldspat bildendes Alumosilicat der Zusammensetzung $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ ($Ca[Al_2Si_2O_8] + 3\,H_2O + 2CO_2 \rightarrow Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + Ca(HCO_3)_2$) sowie der „*Montmorillonit*“ und „*Vermiculit*“ (S. 938) wichtig.

---

[38] **Literatur.** K. Wade, A. J. Banister: „*Aluminium*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 993–1064; Gmelin: „*Aluminium*“, Syst.-Nr. **35**; Ullmann: „*Aluminothermic Processes*“, „*Aluminium*“, „Aluminium Alloys“, „*Aluminium Compounds*“, **A1** (1985) 447–556; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Aluminium*“ (vgl. Vorwort); A. J. Downs (Hrsg.): „*Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*“, Blackie Acad. and Professional, London 1993; mehrere Autoren: „*Aluminium chemistry*“, Coord. Chem. Rev. **228** (2002) 93–395; Vgl. auch Anm. 46, 48, 49, 57.

[39] **Geschichtliches.** Der schon im Altertum bekannte Alaun (Doppelsalz aus $Al_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4) hat dem Aluminium seinen **Namen** gegeben: alumen (lat.) = Alaun. *Entdeckt* wurde das Element im Jahre 1827 von Friedrich Wöhler ($AlCl_3 + 3\,K \rightarrow Al + 3\,KCl$; 1825 hat wohl schon H. C. Oersted Al auf dem gleichen Wege gewonnen). Die *schmelzelektrolytische Herstellung von Aluminium* gelang im *Laboratorium* erstmals R. W. Bunsen und St. Claire-Deville im Jahre 1854 ($NaCl/AlCl_3$-Schmelze); sie wird in der *Technik* seit 1889 nach dem 1886 entwickelten Hall-Héroult-Prozess durchgeführt (Al_2O_3/Na_3AlF_6-Schmelze).

[40] **Physiologisches.** Das Element *Aluminium* (nicht essentiell für den Menschen) ist im Kontakt mit Lebensmitteln für den Menschen, der ca. 0.5 mg/kg enthält, *toxikologisch unbedenklich* (MAK-Wert = 6 mg Freistaub pro m^3). Hohe Gehalte an *dreiwertigem Aluminium* in der Nahrung (z. B. Rindfleisch bis 0.8 mg/kg: der größte Teil von täglich aufgenommenen 10–40 mg Al(III) werden nicht resorbiert) können u. a. Arteriosklerose fördern, den Phosphatstoffwechsel stören und die Lebenserwartung von Hämodialysepatienten mindern; auch soll Al(III) Mitauslöser der Alzheimer-Krankheit sein.

[41] Unter **chemischer Verwitterung** versteht man in der *Geologie* die Summe aller zu Veränderungen der Erdoberflächengesteine und -minerale in Kontakt mit der Atmo-, Hydro- und Biosphäre führenden Prozesse. Von Bedeutung ist etwa die in Richtung polare → subtropische Klimazonen zunehmende Verarmung der Böden an Kationen wie K^+, Mg^{2+}, da letztere bei Zusammenwirken von Feuchtigkeit und Temperatur zunehmend rasch aus dem Gestein „gewaschen“ werden. In gleicher Richtung sinkt dementsprechend die Bodenfruchtbarkeit. Z. B verwittert der in kalten Klimazonen haltbare Granit (= Quarz SiO_2 + Feldspäte wie $K[AlSi_3O_8]$ + Glimmer wie $KMg(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$) in gemäßigten Zonen zum Teil zu Tonen, Lehmen, Mergeln (für die Pflanzenernährung von höchster Wertigkeit) und in zunehmend heißen Zonen unter Abnahme des Kationenanteils zunächst zu Montmorrillonit $Na_{0.33}Mg_{0.33}Al_{1.67}(OH)_2[Si_4O_{10}]$, des weiteren zu Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_3 0]$ und schließlich – unter „Auswaschen“ von Si zu Bauxit Al_2O_3 (s. oben). Letzterer gehört zu den völlig unfruchtbaren **Lateriten**, also zu den Böden, welche die *rote* und *braune Erde* von Afrikas Steppen bilden (Laterit von lat. = Ziegelstein). Die Regenwälder Amerikas stehen auf ca. 20 cm dicken Erdschichten, welche lateritische Böden abdecken, wobei sich alle Mineralien in den Pflanzen befinden und einem ständigen Kreislauf unterliegen (brandgerodete Flächen veröden nach 1–2 Ernten).

[42] Der **Bauxit** hat seinen *Namen* daher, dass er u. a. bei Les Baux in Südfrankreich gefunden wird. – Der u. a. an der Südküste Grönlands vorkommende, technisch bedeutende **Kryolith** hat seinen *Namen* von cryos (griech.) = Eis, lithos (griech.) = Stein.

Stark calcium- und magnesiumcarbonathaltige Tone bezeichnet man als *Tonmergel*, stark durch Eisenoxid und Sand verunreinigte Tone als *Lehm*.

Als reines *Aluminiumoxid* Al_2O_3 („*Tonerde*") kommt Aluminium in Form von **Korund** vor (eine durch Eisenoxid und Quarz verunreinigte körnige Form des Korunds nennt man „*Schmirgel*"). Gut ausgebildete und durch Spuren anderer Oxide gefärbte Al_2O_3-Kristalle (vgl. die in analoger Weise gefärbten SiO_2-Kristalle; S. 950) sind als *Edelsteine* geschätzt (vgl. S. 1161); z. B.: „*Rubin*" (*rot*), „*Saphir*" (*blau*), „*orientalischer Smaragd*"[43] (*grün*), „*orientalischer Amethyst*"[43] (*violett*), „*orientalischer Topas*"[43] (*gelb*).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich vorkommendes* Aluminium besteht zu 100% aus dem Nuklid $^{27}_{13}Al$, das für *NMR-spektroskopische* Untersuchungen dient. Das *künstlich erzeugte* Nuklid $^{26}_{13}Al$ (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 7.5 \times 10^5$ Jahre) wird für *Tracerexperimente* genutzt.

2.1.2 Darstellung

Die *technische Darstellung* von Aluminium erfolgt durch *Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith*. Das dabei eingesetzte Aluminiumoxid muss *sehr rein* sein. Dementsprechend besteht die Aluminiumdarstellung aus zwei Arbeitsgängen: der Gewinnung von reinem Aluminiumoxid und der eigentlichen Elektrolyse.

Gewinnung von reinem Dialuminiumtrioxid aus Bauxit

Als *Ausgangsmaterial* für die Erzeugung reiner Tonerde dient fast ausschließlich *Bauxit* (s. oben). Jedoch lassen sich notfalls auch die weitverbreiteten *Tone* und technische *Abfallprodukte* wie Kohlenasche zur Gewinnung von Al_2O_3 heranziehen.

Die in der Natur vorkommenden Bauxite sind mehr oder weniger stark durch Eisenoxid und Kieselsäure *verunreinigt*. So enthalten die so genannten „*roten Bauxite*" meist 20–25% Fe_2O_3 und 1–5% SiO_2, die „*weißen Bauxite*" nur 5% Fe_2O_3, aber bis zu 25% SiO_2, ferner beide Bauxite Ga_2O_3 in Spuren. Als Ausgangsmaterial zur Aluminiumdarstellung dienen hauptsächlich die roten Bauxite. Die *Entfernung des Eisens* aus ihnen kann durch *alkalischen Aufschluss auf nassem oder trockenem Wege* erfolgen und beruht im Prinzip darauf, dass das amphotere $Al(OH)_3$ zum Unterschied vom basischen $Fe(OH)_3$ in Laugen löslich ist (die *Entfernung des Siliciums* aus den derzeit noch wenig genutzten weißen Bauxiten kann durch sauren Aufschluss erfolgen und beruht im Prinzip darauf, dass das amphotere $Al(OH)_3$ zum Unterschied vom sauren SiO_2 in Säuren löslich ist).

Nasser Aufschluss. Der – heutzutage praktisch ausschließlich durchgeführte – nasse Aufschluss von Bauxit erfolgt nach dem „*Bayer-Verfahren*". Bei diesem Verfahren wird der feingemahlene *Bauxit* in einem mit Rührwerk versehenen, dampfbeheizten eisernen Druckkessel („*Autoklav*") mit 35–38%iger *Natronlauge* 6–8 Stunden lang auf (140–250 °C; 5–7 bar Druck) erhitzt. Hierbei löst sich lediglich das Aluminium-, nicht aber das Eisenoxid auf, da in stark alkalischer Lösung das Gleichgewicht der „Salzbildung" aus Metallhydroxid und Lauge beim *Aluminium* ganz auf der *Seite des Salzes* (S. 1156), beim *Eisen* dagegen ganz auf der *Seite des Hydroxids* liegt:

$$\begin{aligned} Al(OH)_3 + NaOH &\rightleftarrows Na[Al(OH)_4], \\ Fe(OH)_3 + NaOH &\rightleftarrows Na[Fe(OH)_4]. \end{aligned} \qquad (1)$$

Nach Entspannung und erstmaliger Verdünnung der Lauge wird diese bei etwa 95 °C in Schwerekrafteindickern durch Dekantieren von der Hauptmenge und dann durch Feinfiltration vom Rest des Eisenoxid-Hydrats („*Rotschlamm*") befreit. Wegen der feinen Verteilung des Niederschlags ist die Filtration nicht ganz einfach. Eine *Ausfällung des Aluminiumhydroxids* aus der filtrierten, konzentrierten, heißen Aluminatlösung erfolgt nunmehr durch starke *Ver-*

[43] Der *echte* **Smaragd/Amethyst/Topas** ist eine Abart des Berylls $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$/ein gefärbter Quarz SiO_2/ein fluoridhaltiges Aluminiumsilicat $Al_2(F,OH)_2[SiO_4]$.

dünnung der Aluminatlauge, wodurch das Gleichgewicht (1) nach links verschoben wird (vgl. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz, S. 197). Im gleichen Sinne günstig wirkt eine *Temperaturerniedrigung* (auf ca. 60 °C) der Lauge. Die Abscheidung des kristallisierten Hydroxids $Al(OH)_3$ als Hydrargillit bzw. Bayerit („*Ausrühren*") wird durch Zugabe von Hydrargillit bzw. Bayerit zu Beginn des Ausrührprozesses wesentlich beschleunigt, und zwar umso mehr, je mehr kristalline Phase $Al(OH)_3$ zugesetzt wurde. Das Ausrühren dauert etwa 2–3 Tage. Das ausgefällte Aluminiumhydroxid wird abfiltriert, gewaschen und durch scharfes Glühen in Drehrohröfen oder Wirbelschichtöfen bei Temperaturen von 1200–1300 °C in wasserfreies, feuchtigkeitsbeständiges („*totgebranntes*") *α-Aluminiumoxid* verwandelt (S. 1160; die an $Al(OH)_3$ ab-, an $Ga(OH)_3$ angereicherte Lauge wird wieder dem Bauxitaufschluss zugeführt):

$$2\,Al(OH)_3 \;\rightarrow\; Al_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Die *Kieselsäure* des Bauxits geht beim nassen Aufschluss größtenteils in das unlösliche Natrium-aluminium-silicat $Na_2[Al_2SiO_6] \cdot 2\,H_2O$ über: $SiO_2 + 2\,NaOH + Al_2O_3 \rightarrow H_2O + Na_2[Al_2SiO_6]$, das zusammen mit dem Rotschlamm ausfällt. Die Bildung dieses Silicats führt dementsprechend zu beträchtlichen Ätznatron- und Tonerdeverlusten, welche naturgemäß mit dem Kieselsäuregehalt des Bauxits steigen. Daher bevorzugt das Bayer-Verfahren möglichst *kieselsäurearme* Bauxite. Auf die beim Erhitzen mit Natronlauge mitaufgeschlossene und in Lösung gegangene Kieselsäure wirkt der zum Ausfällen des Aluminiumhydroxids zugesetzte Hydrargillit natürlich nicht als Keimbildner ein.

Insgesamt kann das Verfahren des nassen Aufschlusses durch die schematische Gleichung

$$Al(OH)_3 + NaOH \underset{\text{Ausfällung}}{\overset{\text{Aufschluss}}{\rightleftarrows}} Na[Al(OH)_4]$$

zum Ausdruck gebracht werden. Wie daraus hervorgeht, wird die zum Aufschluss erforderliche Natronlauge bei der Ausfällung des Aluminiumhydroxids immer wieder zurückgewonnen.

Trockener Aufschluss. Bei dem – heutzutage bedeutungslosen – Verfahren des trockenen Aufschlusses („*Trockenverfahren*") wird der staubfein gemahlene *Bauxit* mit der berechneten Menge gemahlener *calcinierter Soda* (S. 1291) unter gleichzeitigem Zusatz von gemahlenem gebranntem Kalk sorgfältig vermischt und in großen Drehrohröfen einer Generatorgasflamme entgegengeleitet („*Calcinieren*"). Bei diesem Glühprozess (1000 °C) geht das Aluminiumoxid des Bauxits im Wesentlichen in *Natriumaluminat* und teilweise auch in Calciumaluminat, das Eisenoxid in *Natriumferrit* und Calciumferrit über:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \;\rightarrow\; 2\,NaAlO_2 + CO_2,$$
$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \;\rightarrow\; 2\,NaFeO_2 + CO_2.$$

Behandelt man anschließend das abgekühlte, grünlich aussehende Sinterprodukt im Gegenstrom mit *Wasser*, so geht das *Aluminat in Lösung*: $NaAlO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4]$, während das *Ferrit* quantitativ zu *unlöslichem Eisenhydroxid* und *Lauge* hydrolysiert wird. Die *Ausfällung des Aluminiumhydroxids* aus der filtrierten Aluminatlösung erfolgt durch Einleiten von *Kohlendioxid* („*Carbonisieren*"), wodurch das Gleichgewicht (1) infolge Neutralisation der Lauge gemäß: $2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ nach links verschoben wird. Das erhaltene Aluminiumhydroxid wird wie beim Bayer-Verfahren bei hohen Temperaturen zum Oxid entwässert. Das beschriebene Aufschlussverfahren lässt sich in einfachster Form durch die Gleichung

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \underset{\text{Ausfällung}}{\overset{\text{Aufschluss}}{\rightleftarrows}} 2\,NaAlO_2 + CO_2$$

wiedergeben. In der *Schmelze* (Aufschluss) wird das Aluminiumoxid des Bauxits mittels Soda in wasserlösliches Aluminat übergeführt; in der wässerigen *Lösung* (Ausfällung) wird durch Einwirkung des beim Aufschluss gewonnenen Kohlendioxids das Aluminat wieder zu Oxid und Soda zerlegt. Die so zurückgewonnene Soda geht immer wieder in den Aufschlussprozess zurück.

Man kann auch nach einem kombinierten Trocken- und Bayer-Verfahren **(kombinierter Aufschluss)** arbeiten. Bei dieser Methode wird der Bauxit wie beim Trockenverfahren aufgeschlossen und das Aufschlussgut mit heißem Wasser ausgelaugt. Die gewonnene und filtrierte Aluminatlösung wird dann wie beim Bayer-Verfahren so weit ausgerührt, dass etwa die Hälfte der gelösten Tonerde ausfällt. Den Rest der Tonerde scheidet man wie beim Trockenverfahren in Carbonisatoren vollständig aus.

Schmelzelektrolyse des Dialuminiumtrioxids

Das auf irgendeine der geschilderten Weisen gewonnene *Aluminiumoxid* wird zur Aluminiumdarstellung der „*Schmelzelektrolyse*“(exakter: „*Schmelzflusselektrolyse*“) unterworfen[44]. Da der Schmelzpunkt des Aluminiumoxids sehr hoch liegt (2045 °C), elektrolysiert man dabei nicht direkt geschmolzenes reines Aluminiumoxid, sondern eine *Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem* – künstlich hergestelltem (S. 1151) – *Kryolith* Na_3AlF_6 (Smp. 1000 °C), wobei sich – schematisiert – folgende Elektrodenvorgänge abspielen (**Hall-Héroult-Prozess**[39]):

$$\begin{array}{rcll} Al_2O_3 & \rightleftarrows & 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-} & \text{(Schmelze)} \\ 2\,Al^{3+} + 6\ominus & \rightarrow & 2\,Al & \text{(Kathodenprozess)} \\ 3\,O^{2-} & \rightarrow & 1\tfrac{1}{2}\,O_2 + 6\ominus & \text{(Anodenprozess)} \\ \hline Al_2O_3 & \rightarrow & 2\,Al + 1\tfrac{1}{2}\,O_2. & \end{array}$$

Aus dem Schmelzdiagramm Kryolith-Aluminiumoxid ergibt sich, dass das am niedrigsten schmelzende („*eutektische*“) Gemisch aus 81.5% Na_3AlF_6 und 18.5% Al_2O_3 besteht und bei 935 °C schmilzt (vgl. S. 1404). Die Technik verwendet Badzusammensetzungen mit 7–12% Al_2O_3 und Badtemperaturen von 940–980 °C (durch Zusatz von 2–5% AlF_3, CaF_2 sowie eventuell LiF wird der Schmelzpunkt weiter erniedrigt, die Leitfähigkeit der Schmelze zusätzlich verbessert, die Energieausbeute des Prozesses erhöht und die Emission an Fluor vermindert). Die Dichte der Schmelze ist bei diesen Temperaturen etwa 2.15 g/cm^3, die des geschmolzenen Aluminiums (Smp. 660.4 °C) etwa 2.35 g/cm^3, sodass das Metall bei der Betriebstemperatur schwerer als die Schmelze ist, sich unter dieser sammelt und so vor der Rückoxidation durch den Luftsauerstoff geschützt wird.

Die *Schmelzflusselektrolyse* wird in viereckigen Eisenblechwannen durchgeführt, deren Seitenwände und Boden mit als Kathode dienenden Kohleblöcken, die durch Brennen einer Mischung aus Koks, calciniertem Anthrazit und Steinkohlenteerpech erzeugt werden, ausgekleidet sind (Fig. 243). Als *Anoden*

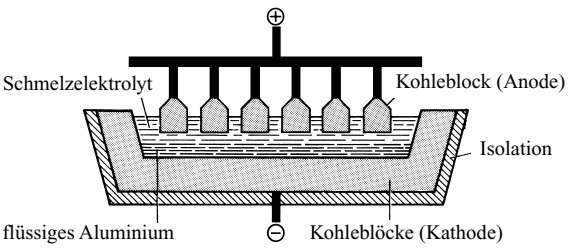


Fig. 243 Schmelzflusselektrolytische Darstellung von Aluminium (der Schmelzofen ist in der Praxis abgedeckt).

dienen kurze Kohleblöcke, die durch Brennen einer Mischung aus aschearmem Koks und Steinkohlenteerpech bei 1200 °C erzeugt werden (früher: Söderberg-Elektroden, S. 745) und die an einem mit dem positiven Pol der Stromquelle verbundenen Traggerüst hängen. Der Abstand der Elektroden zu den Wänden ist größer als der zum Boden bzw. der sich bildenden Aluminiumschicht. Dementsprechend geht nach den Seitenwänden kein Strom über, sodass sich diese mit einer schützenden und zudem den Strom nicht leitenden, festen Kruste des Schmelzgemischs überziehen, während der Boden durch das sich während der Elektrolyse ansammelnde Metall geschützt bleibt, welches alle 1–2 Tage abgesaugt wird. Nach Maßgabe der Al-Abscheidung gibt man zur Na_3AlF_6-Schmelze neue Mengen Al_2O_3 hinzu; der Na_3AlF_6-Verlust ist gering. Das gewonnene Al hat einen Reinheitsgrad von 99,8 bis 99,9% (hauptsächliche Verunreinigungen: Si und Fe) und kann durch schmelzflusselektrolytische Raffination, durch fraktionierende Kristallisation oder durch Subhalogeniddestillation („*Transportreaktion*“, S. 1409) gemäß

$$2\,Al(fl) + AlCl_3(g) \underset{600\,^\circ C}{\overset{1200\,^\circ C}{\rightleftarrows}} 3\,AlCl(g)$$

in 99.99%iges Al übergeführt werden.

[44] Dass man zur **Schmelzflusselektrolyse** – die zur Darstellung aller (stark elektropositiven) Hauptgruppen-Metalle des linken Teils des Periodensystems der Elemente dient – nicht wie im Falle des benachbarten Magnesiums das wesentlich niedriger schmelzende *Chlorid* verwendet, hat seinen Grund darin, dass geschmolzenes $AlCl_3$ (Smp. 192.6 °C) zum Unterschied von geschmolzenem $MgCl_2$ den elektrischen Strom nicht leitet (S. 1152). Auch *wässerige Aluminium-Salzlösungen* lassen sich zur Elektrolyse nicht verwenden, da man hierbei wegen des stark negativen Abscheidungspotentials von Al ($\varepsilon_0 = -1.662$ V) an der Kathode nur Wasserstoff erhält.

Zur Aluminiumelektrolyse werden Ströme bis zu 30000 A bei einer Stromdichte von 0.4 A/cm² angewandt. Die theoretische Zersetzungsspannung für das Aluminiumoxid beträgt 2.2 V. Praktisch muss man aber zur Überwindung der Widerstände im Bade und in den Elektroden eine Betriebsspannung von 4.5–5.0 V aufwenden. Die überschüssige Stromarbeit wird in Wärme umgesetzt und hält das Bad flüssig, sodass eine Außenbeheizung nicht erforderlich ist. Sobald die Badspannung wesentlich steigt, muss neues Aluminiumoxid nachgefüllt werden (Nachfüllung in modernen Anlagen gegebenenfalls alle 2 Minuten). Der anodisch gebildete Sauerstoff (2) reagiert mit dem Kohlenstoff der Elektroden unter Bildung von Kohlenoxid (3) bzw. Kohlendioxid (trotz der hohen Bildungstemperatur Hauptprodukt). Der Anodenverbrauch beträgt etwa 0.5 kg pro kg Aluminium. Insgesamt ergibt sich damit für die elektrolytische Zerlegung der Aluminiumoxidschmelze die folgende Reaktionsfolge:

$$1676.8\,\text{kJ} + Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 1\tfrac{1}{2}O_2 \quad (2)$$

$$1\tfrac{1}{2}O_2 + 3C \rightarrow 3CO + 331.6\,\text{kJ} \quad (3)$$

$$1345.2\,\text{kJ} + Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO. \quad (4)$$

Die erforderliche Energiemenge der endothermen Gesamtreaktion (4) wird der bei der Elektrolyse zugeführten elektrischen Energie entnommen. Zur Darstellung von 1 t Aluminium werden 4 t Bauxit, 0.4–0.8 t Anodenkohle (brennt unter Bildung von CO, CO_2, COF_2, C_2F_4 langsam ab), 4 kg Kryolith, 15–20 kg AlF_3 und 13000–16000 kWh Strom verbraucht (Stromausbeute 85–95%). Die Schmelzelektrolyse ist also sehr energieaufwendig.

2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Struktur

Aluminium ist ein *silberweißes Leichtmetall*[45] der Dichte 2.699 g/cm³ und dementsprechend viermal leichter als Blei und achtmal leichter als Platin. Es kristallisiert in *kubisch-dichtester Packung* (Koordinationszahl 12; AlAl-Abstand 2.86 Å; **ccp-Aluminium**), schmilzt bei 660.4 °C und siedet bei 2330 °C. Da es zum Unterschied vom rechts benachbarten spröden Silicium sehr dehnbar ist, kann man es zu sehr feinem Draht ausziehen, zu dünnen Blechen auswalzen und zu feinsten Folien bis herab zu 0.004 mm Dicke („*Blattaluminium*", anstelle der früher genutzten Zinnfolien = Stanniol) aushämmern. Beim Erwärmen auf 600 °C nimmt es eine körnige Struktur an; bringt man es dann in Schüttelmaschinen, so geht es in Grießform („*Aluminiumgrieß*") über. Bei noch feinerer Zerteilung erhält man es als Pulver („*Aluminiumbronze-Pulver*"). Das *spezifische elektrische Leitvermögen* ist etwa $\frac{2}{3}$ so groß wie das des Kupfers. Dementsprechend muss der Querschnitt einer Aluminiumleitung rund anderthalb mal so groß wie der einer gleich langen Kupferleitung gleichen Leitvermögens sein. Wegen der geringen Dichte von Aluminium wiegen solche Aluminiumleitungen aber trotzdem nur etwa halb so viel wie gleich gut leitende Kupferleitungen (Dichte 8.02 g/cm³).

Das bei 205 kbar/Raumtemperatur aus ccp-Aluminium gebildete *Hochdruckaluminium* kristallisiert in *hexagonal-dichtester Packung* (Koordinationszahl 12; AlAl-Abstand 2.69 Å; **hcp-Aluminium**). Der im Hochvakuum bei 1100–1200 °C entstehende Aluminiumdampf enthält praktisch ausschließlich **Aluminiumatome**, die nach Abschrecken zusammen mit viel Argon auf 10 K als Reaktionspartner für gleichzeitig auskondensierte anorganische oder organische Verbindungen genutzt werden können (z. B. $Al + nH \rightarrow AlH_n$ mit $n = 1, 2, 3$; $Al + CH_4 \rightarrow HAlCH_2$).

2.1.4 Chemische Eigenschaften

Aluminium hat ein großes Bestreben, sich zur dreiwertigen Stufe zu *oxidieren* und reagiert infolgedessen mit den meisten *Nichtmetallen* beim Erwärmen, wobei es sich mit ihnen zum Teil unter erheblicher Wärmeentwicklung vereinigt (vgl. ΔH_f-Werte bei Al-Verbindungen). Auch bildet es mit praktisch allen *Metallen* intermetallische Verbindungen. Hervorzuheben sind namentlich die Reaktionen des Aluminiums mit freiem und gebundenem Sauerstoff unter *Sauerstoffaufnahme* (Bildung von Al_2O_3) sowie mit Wasser, Säuren und Basen unter *Wasserstoffentwicklung* (Bildung von Al^{3+} bzw. $Al(OH)_4^-$).

Reaktion mit elementarem Sauerstoff. Trotz seines sehr großen Bestrebens, sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist reines Aluminium *an der Luft beständig*, da es sich – im Gegensatz etwa

[45] Unter **„Leichtmetallen"** versteht man Metalle, deren Dichten unterhalb von 5 g/cm³ liegen. Alle übrigen Metalle heißen **„Schwermetalle"**. Die Dichte der Metalle variiert zwischen 0.5 (Lithium) und 22.5 (Osmium), also im Verhältnis 1 : 45. Von den Metalloiden B und Si abgesehen, gibt es 15 Leichtmetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Al, Sc, Y; Ti). Sie waren alle vor 200 Jahren noch unbekannt.

zum leicht korrodierenden Eisen – mit einer fest anhaftenden, zusammenhängenden, dünnen *Oxidschicht* bedeckt, die das darunter liegende Metall vor weiterem Angriff („Rosten“) schützt (vgl. S. 1644).

Die Bildung einer solchen Schicht lässt sich dadurch verhindern, dass man die Oberfläche des Aluminiums anritzt oder durch Anreiben mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid ($3\,HgCl_2 + 2\,Al \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,Hg$) *amalgamiert*, d. h. in eine Aluminium-Quecksilber-Legierung überführt, in welcher zwischen die Aluminiumatome Quecksilberatome eingebettet sind, die als Atome eines edlen Metalls an der Luft kein Oxid bilden. Ein solches amalgamiertes Aluminiumblech oxidiert sich dementsprechend außerordentlich leicht. Beim Liegen an der Luft schießen in kurzer Zeit weiße Fasern von *Aluminiumoxid-Hydrat* (geglüht: „*Fasertonerde*“) empor, die das Blech wie mit einer Vegetation von Schimmel bedecken.

Die Schutzwirkung kann noch erheblich verbessert werden, indem man durch *anodische Oxidation* künstlich eine wesentlich dickere, harte Oxidschicht (0.02 mm) erzeugt (**el**ektrisch **ox**idiertes **Al**uminium = **„Eloxal-Verfahren“**). So behandeltes („*eloxiertes*“), mit Pigmenten leicht anfärbbares Aluminium ist weitgehend beständig gegen Witterung, Seewasser, Säuren und Alkalilaugen; auch gelingt es auf diese Weise, Aluminiumdrähte und Platten für Kondensatoren („*Elektrolyt-Kondensatoren*“) elektrisch zu isolieren. Da Aluminium *anodisch* eine *Oxidhaut* bildet, die den Strom kaum durchlässt und *kathodisch* wieder *zerstört* wird, kann man mittels zweier Al-Zellen Wechselspannung in Gleichspannung verwandeln („*Gleichrichter*“).

Feinverteiltes, also oberflächenreiches Aluminium explodiert in Kontakt mit flüssigem Sauerstoff und verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit glänzender *Lichterscheinung* und starker *Wärmeentwicklung* zu Aluminiumoxid:

$$2\,Al + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \;\rightarrow\; \alpha\text{-}Al_2O_3 + 1676.8\,kJ.$$

Man benutzte diese Lichtentwicklung in der Photographie bei den „*Vakublitzen*“, bei denen in einem Glaskolben eine Al-Folie oder ein Al-Filigrandraht in reinem Sauerstoff nach elektrischer Zündung in $\frac{1}{50}$ Sekunde verbrennt.

Reaktion mit Metalloxiden. *Technisch* wird die große Sauerstoffaffinität des Aluminiums dazu benutzt, um geschmolzenes *Eisen* von darin gelöstem *Oxid zu befreien* („*Desoxidation*“) und es dadurch leichter gießbar zu machen, sowie um aus schwer oder mit *Kohlenstoff* nur unter *Carbidbildung* reduzierbaren Oxiden – z. B. Chromoxid ($1130\,kJ + Cr_2O_3 \rightarrow 2\,Cr + 1\tfrac{1}{2}\,O_2$), Managanoxid ($1388\,kJ + Mn_3O_4 \rightarrow 3\,Mn + 2\,O_2$), Siliciumoxid ($911.5\,kJ + SiO_2 \rightarrow Si + O_2$), Titanoxid ($944.1\,kJ + TiO_2 \rightarrow Ti + O_2$) – die *Metalle* gemäß $\frac{2y}{3}\,Al + M_xO_y \rightarrow x\,M + \frac{y}{3}\,Al_2O_3$ *in Freizeit zu setzen* (**„Aluminothermisches Verfahren“** von Hans Goldschmidt, 1897). Ein Gemisch von *Eisenoxid* ($1122\,kJ + Fe_3O_4 \rightarrow 3\,Fe + 2\,O_2$) und *Aluminiumgrieß* dient als „*Thermit*“ zum Schweißen und Verbinden von Eisenteilen (z. B. Eisen- und Straßenbahnschienen), da es bei der Entzündung in wenigen Sekunden unter äußerst starker Wärmeentwicklung (Temperaturen bis zu 2400 °C) reines Eisen in weißglühend flüssiger Form liefert:

$$3\,Fe_3O_4 + 8\,Al \;\rightarrow\; 4\,Al_2O_3 + 9\,Fe + 3341\,kJ.$$

Das bei der aluminothermischen Reduktion von Metalloxiden gleichzeitig entstehende *Aluminiumoxid* (Korund), der bisweilen kleinere Rubine enthält, wird als „*Corubin*“ für Schleifzwecke verwendet (S. 1161).

Die *Entzündung* eines Thermitgemisches erfolgt zweckmäßig durch ein Gemisch von *Aluminium*- oder *Magnesiumpulver* mit einer leicht sauerstoffabgebenden Verbindung wie *Kaliumchlorat* oder *Bariumperoxid* („*Zündkirsche*“). Man steckt in dieses Gemisch ein *Magnesiumband* und zündet dieses an. Die bei der Verbrennung des Magnesiums freiwerdende Wärme ($Mg + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow MgO + 602.1\,kJ$) entzündet die Zündmischung, diese wiederum das Thermitgemisch.

Reaktion mit Säuren, Wasser und Basen. In *nicht oxidierenden Säuren* wie HCl löst sich Aluminium entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($\varepsilon_0 = -1.676\,V$ im sauren,

-2.310 V im alkalischen Milieu) unter *Wasserstoffentwicklung* als $Al(H_2O)_6^{3+}$ auf:

$$Al + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 1\tfrac{1}{2}H_2,$$

nicht dagegen in *oxidierenden Säuren* wie HNO_3 (Bildung einer Oxid-Schutzhaut; „*Passivität*" des Aluminiums). Von *Wasser* oder *schwachen Säuren* (z. B. organischen) wird es in der Kälte kaum angegriffen, da in solchen Lösungen die Hydroxidionen-Konzentration groß genug ist, um das Löslichkeitsprodukt L des sehr schwer löslichen Aluminiumhydroxids ($L = c_{Al^{3+}} \times c_{OH^-}^3 = 1.9 \times 10^{-33}$) zu überschreiten, welches das Aluminium vor weiterer Einwirkung des Wassers oder der Säure schützt (S. 233). In *stark saurer* oder *alkalischer Lösung* kann sich die Schutzschicht nicht ausbilden, da das amphotere $Al(OH)_3$ hierin unter Bildung von Aluminiumsalz ($Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$) bzw. Aluminat ($Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$; vgl. S. 1156) löslich ist; hier kommt es daher zu dauernder Wasserstoffentwicklung. Ebenso reagiert *amalgamiertes* Aluminium aus oben schon erwähnten Gründen bei Zimmertemperatur lebhaft mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung: $Al + 3HOH \rightarrow Al(OH)_3 + 1\tfrac{1}{2}H_2$. Von dieser trocknenden und reduzierenden Wirkung des amalgamierten Aluminiums macht man in der organischen Chemie Gebrauch (gleichmäßiger reduzierend wirkt die aus 50 % Cu, 45 % Al und 5 % Zn bestehende, leicht pulverisierbare „*Devarda'sche Legierung*").

2.1.5 Verwendung, Legierungen

Aluminium (Weltjahresproduktion: 20 Megatonnenmaßstab) ist leicht, ungiftig, thermisch und elektrisch gut leitend, korrosionsbeständig, nicht magnetisch, nicht funkenbildend, gut hämmer-, gieß-, schmied- und ziehbar. Wegen dieser herausragenden Eigenschaften stellt **elementares Aluminium** das *wichtigste Nicht-Eisenmetall* dar, das in der Technik verschiedenartigste Verwendung findet: in Form von „*Pulver*" als rostschützender Öl- oder Lackanstrich, im Buchdruck, zur Herstellung von Sprengstoffen, in der Feuerwerkerei; in Form von „*Grieß*" zur Gewinnung von Metallen nach dem Thermitverfahren; in Form von „*Draht*" für elektrische Leitungen; in Form von dünnen „*Überzügen*" als Rostschutz für Eisengegenstände („aluminieren"), als Spiegel bei Teleskopen; in Form „*kompakten Metalls*" zur Anfertigung von Röhren, Stangen, Platten, Küchengeschirr, von Kesseln für Milch, Bier, Industriestoffen usw., von Fassadenverkleidungen und von freitragenden Konstruktionen im Hausbau. Bezüglich der Verwendung von Al in der Stahlerzeugung und -verarbeitung als *Desoxidationsmittel* s. oben. *Technisch wichtige* **Al-Verbindungen** sind $Al(OH)_3$, Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $NaAlO_2$, AlF_3, Na_3AlF_6, Spinelle.

Besondere Bedeutung besitzen die **Aluminiumlegierungen** mit Mg, Si, Cu, Zn, Mn. Sie werden wegen ihrer Leichtigkeit und Festigkeit bei hoher Korrosionsbeständigkeit in großem Umfang verwendet: Magnesiumlegierung (0.3–5% Mg, gut schweißbar; frühere Namen „*Hydronalium*" und „*Magnalium*") im Schiffsbau, für Kühlmittelbehälter, Waffen- und Kranteile, dekorative Gegenstände; Magnesiumsiliciumlegierung (gut formbar) im Gebäude-, Transportmittel-, Brückenbau, für geschweißte Konstruktionen; Siliciumlegierung (< 13% Si; Smp. und Wärmeausdehnung niedrig; gießbar, früherer Name „*Silumin*") für Gieß- und Schweißprozesse; Kupferlegierung (~ 5% Cu, hart und gut bearbeitbar; früherer Name: „*Duralumin*" von durus (lat.) = hart) für Flugzeugbauteile, LKW-Ladeflächen; Zinklegierung (3–8 % Zn; sehr fest nach Wärmebehandlung und Vergütung; früherer Name „*Skleron*" von skleros (griech.) = hart) im Flugzeugbau; Manganlegierung (~ 1.2% Mn; mäßig fest, aber gut verarbeitbar; frühere Namen „*Aluman*" und „*Mangal*") für Kochgeschirr, Lagertanks, Möbel, Dächer, Zeltdecken, Wärmeaustauscher. Als Legierungszusatz verbessert Al darüber hinaus die Zunderbeständigkeit der Stähle und erhöht den elektrischen Widerstand von Heizleiterdrähten.

2.1.6 Aluminium-Ionen. Aluminide

Die Möglichkeit des Aluminiums, in *Aluminiumverbindungen* (Fluoriden, Oxiden usw.) in Form **kationischen Aluminiums Al^{3+}** aufzutreten (in wässeriger Lösung liegen Hydrate vor), wurde bereits weiter oben erwähnt (in Al_7Te_{10} bildet ein Teil des Aluminiums Ionen Al_2^{4+} mit AlAl-Bindung; S. 1166). Darüber hinaus existieren eine Reihe von *Metallaluminiden* M_mAl_n (M = Alkali-, Erdalkalimetall), in welchen – extrem formuliert – **anionisches Aluminium Al_n^{m-}** vorliegt. Bezüglich der Zusammensetzungen und einiger Strukturen dieser Aluminide vgl. S. 1183 bei Galliden, Indiden und Thalliden (die Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs weisen nur eine begrenzte Löslichkeit in geschmolzenem Aluminium auf und bilden wie auch Beryllium mit Al keine binären Verbindungen).

2.1.7 Aluminium in Verbindungen

Oxidationsstufen. Die Aluminiumverbindungen leiten sich fast ausnahmslos vom *dreiwertigen* Aluminium ab (Oxidationsstufe **+3** des Aluminiums), doch sind unter besonderen Bedingungen auch Verbindungen wie AlF, AlCl, Al_2O mit *einwertigem* Aluminium existent (Oxidationsstufe **+1** des Aluminiums). Sie entstehen bei der Reduktion dreiwertiger Formen mit Aluminium bei *hohen Temperaturen* (z. B.: $AlF_3 + 2\,Al \rightleftarrows 3\,AlF$) und lassen sich bei tiefen Temperaturen isolieren. Vereinzelt existieren sie auch bei Raumtemperatur in Form metastabiler Polymerer mit AlAl-Bindungen (z. B. Al_4R_4 mit $R = C_5Me_5$, $SitBu_3$) oder sogar Monomeren (S. 1176). Man kennt ferner Verbindungen des *zweiwertigen* Aluminiums (Oxidationsstufe **+2** des Aluminiums) mit AlAl-Bindungen (z. B. Al_2R_4; $R = CH(SiMe_3)_2$) und Aluminiumclusterverbindungen mit Al der Oxidationsstufe **<1**.

Koordinationszahlen. In seinen Verbindungen betätigt Aluminium die Koordinationszahlen *eins* (z. B. in gasförmigem **Al**F, **Al**O), *zwei* (linear in matrixisoliertem O=**Al**—Cl; gewinkelt in matrixisoliertem $(\mathbf{Al}F)_2$), *drei* (planar in gasförmigem $\mathbf{Al}Cl_3$), *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Al}Cl_4^-$, $\mathbf{Al}_2Br_6$), *fünf* (trigonal-bipyramidal in $\mathbf{Al}H_3(NMe_3)_2$; quadratisch-planar in $Me\mathbf{Al}(BH_4)_2$), *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{Al}F_6^{3-}$, $\mathbf{Al}H_6^{3-}$, $\mathbf{Al}(H_2O)_6^{3+}$) und höher (z. B. *sieben* in $Me_2\mathbf{Al}$ (15-Krone-5)$^+$, *acht* in $\mathbf{Al}(BH_4)_4^-$, *zwölf* in elementarem **Al**). Wichtig sind die Koordinationszahlen vier und sechs.

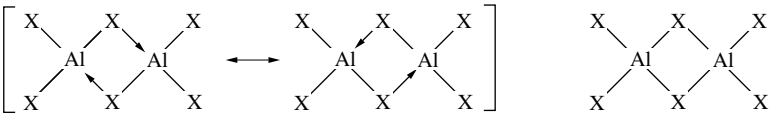
Vergleich von Aluminium und Bor. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Bor und Aluminium sind wie im Falle der Elementpaare Kohlenstoff/Silicium (S. 928), Stickstoff/Phosphor (S. 757) und Sauerstoff/Schwefel (S. 557) vornehmlich auf die *Erniedrigung der Elektronegativität*, auf die *Verringerung der Bindungsbereitschaft des s-Valenzelektronenpaars*, auf die *Abnahme der Neigung zur π-Bindungsbildung* und auf die *Zunahme der Koordinationstendenz* zurückzuführen. (Zur Schrägbeziehung Be/Al vgl. S. 1218).

Die niedrige Elektronegativität des Aluminiums (1.47) im Vergleich zum Bor (2.01) ermöglicht etwa die Existenz einer – beim Bor nicht bekannten – *wässerigen Kationenchemie* $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Dass die Elektronegativität dann vom Aluminium (3. Elementperiode) zu den höheren Homologen hin (4.–6. Periode) zunächst zu- (Ga 1.82) und erst anschließend wieder abnimmt (In 1.49, Tl 1.44) – dasselbe wiederholt sich in den folgenden Hauptgruppen IV, V, und VI bei den Elementen Si bis Pb bzw. P bis Bi bzw. S bis Po – hängt mit der zwischen Al und Ga (bei den Elementen Sc bis Zn) erfolgenden Auffüllung der 3d-Schale zusammen (vgl. S. 311). Die *Erhöhung der Bindungspolaritäten* beim Übergang von dreibindigen Bor- zu Aluminiumverbindungen $\gtrdot$E—X hat im Falle elektronegativer X-Substituenten AlXAl-Winkelaufweitungen und AlX-Abstandsverkleinerungen sowie -Bindungsenergiesteigerungen zur Folge (vgl. die Verhältnisse beim Silicium, S. 929). Auch vergrößert sich der EXE-Winkel beim Übergang von $R_3Si—O—SiR_3$ (ca. 145°) zu isovalenzelektronischem $R_3Al—F—AlR_3^-$ (180°), da die Bindungspolarität in gleicher Richtung wächst.

s-Valenzelektronenpaar. Als Folge der sinkenden Bindungsbereitschaft des s-Valenzelektronenpaars in Richtung Bor, Aluminium – und darüber hinaus – Gallium, Indium, Thallium erfolgen Komproportionierungen $2\,E + EX_3 \rightleftarrows 3\,EX$ und Eliminierungen $EX_3 \rightleftarrows EX + X_2$ unter Bildung der betreffenden *Element(I)-Verbindungen* in Richtung E = B, Al, Ga, In, Tl zunehmend leichter. So sind zwar sowohl „*Borylene*“ (*Borandiyle*) BX als auch „*Aluminylene*“ (*Alandiyle*) AlX mit freiem s-Valenzelektronenpaar unter Normalbedingungen disproportionierungslabil (Verbindungen wie $(BX)_n$ besitzen keine freien s-Valenzelektronenpaare, vgl. S. 1102), doch ist AlCl anders als BCl in der festen Phase bis −90 °C und in geeigneten Lösungsmitteln sogar bei Raumtemperatur metastabil (vgl. S. 1153). Auch lassen sich „*Gallylene*“ (*Gallandiyle*) GaX, „*Indylene*“ (*Indandiyle*) InX und „*Thallylene*“ (*Thallandiyle*) TlX mit X = Halogen unter Normalbedingungen bereits isolieren (in der Festphase erfolgt Polymerisation von EX unter Ausbildung von EXE-Brücken bei gleichzeitigem Erhalt des freien s-Elektronenpaars; vgl. hierzu das beim Silicium Besprochene). Die einwertige Stufe ist im Falle des Thalliums bereits die vorherrschende. Der „inerte“ Charakter des s-Valenzelektronenpaars ist im Falle einwertiger Borgruppenelemente stärker ausgeprägt als im Falle benachbarter zweiwertiger Kohlenstoffgruppenelemente. So dimerisiert AlF in der Tieftemperaturmatrix ausschließlich zum Vierring mit F-Brücken und nicht zum Molekül FAl=AlF, während SiF_2 sowohl Dimere mit SiFSiF-Ring als auch mit SiSi-Doppelbindung bilden kann (S. 930).

Bindungen. Die Verbindungen des Aluminiums mit **einwertigen Gruppen X** haben wie die des Bors die Zusammensetzung EX_3 mit *Elektronensextett* des Elements. Wegen der geringeren Tendenz zur π-Bindungsbildung erfolgt aber die Valenzstabilisierung der *Aluminiumtrihalogenide* $AlBr_3$ und AlI_3 nicht wie im Falle der Bortrihalogenide intramolekular durch $p_\pi p_\pi$-Bindungen (S. 1051), sondern *intermolekular durch Dimerisierung* unter Ausbildung von Halogenbrücken (tetraedrische Aluminiumkoordination). Der

Sachverhalt lässt sich durch die Mesomerieformel (a) verdeutlichen und durch die Formel (b) sinnvoll beschreiben.



(a) $\mathbf{Al_2X_6}$ (b) $\mathbf{Al_2X_6}$

Infolge der Bevorzugung oktaedrischer Aluminiumkoordination (s. u.) liegt $AlCl_3$ sogar *polymer* in Form von $(AlCl_3)_x$ vor, indem jedes Aluminiumatom an *sechs* Halogenbrücken – statt an *zwei* wie bei $(AlBr_3)_2$ und $(AlI_3)_2$ – partizipiert (S. 1152). An die Stelle der Chlorbrücken treten im Falle des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 (wie auch beim Borwasserstoff BH_3, bei dem keine intramolekulare Valenzstabilisierung möglich ist) „anionische Wasserstoffbrücken". Dem dimeren $(BH_3)_2$ (KZ = 4 des Bors) steht hierbei polymeres $(AlH_3)_x$ (KZ = 6 des Aluminiums) gegenüber (S. 1147). Aus den erwähnten Gründen (keine π-Bildungs-, aber große Koordinationstendenz) entsprechen darüber hinaus den monomeren Borsäureestern $B(OR)_3$ *di-*, *tri-*, *tetra-* oder *polymere Aluminiumalkoxide* $[Al(OR)_3]_n$ (S. 1148). Auch kommt *Aluminiumnitrid* AlN zum Unterschied von Bornitrid BN zwar in einer *Diamant-* (Wurtzit-), nicht aber in einer Graphit-Form vor (S. 1113), da letztere $p_\pi p_\pi$-Bindungen voraussetzt (S. 864). Aus dem gleichen Grunde existiert kein dem Borazin (Borazol) $B_3N_3H_6$ entsprechendes „*Alazin*" („*Alazol*") $Al_3N_3H_6$; denn zum Unterschied von den mit den Alkenen $R_2C{=}CR_2$ und Alkinen $RC{\equiv}CR$ isovalenzelektronischen Aminoboranen $R_2B{=}NR_2$ und Iminoboranen $RB{\equiv}NR$ treten die homologen „*Aminoalane*" und „*Iminoalane*" in der Regel nicht monomer, sondern bevorzugt *polymer* in *mehrfachbindungsfreier* Form auf (S. 1166).

Die Verbindungen des Aluminiums X—Al═Y mit **zweiwertigen Gruppen Y** („ungesättigte" Aluminiumverbindungen) lassen sich wie die Verbindungen $X_2Si{=}Y$ des Periodennachbarn Silicium nur bei sehr hohen Temperaturen in der Gasphase sowie niedrigen Temperaturen in der Matrix nachweisen (z. B. Cl—Al═O, S. 1156) oder gegebenenfalls bei ausreichender sterischer Abschirmung des Al-Atoms durch die Reste X und Y unter Normalbedingungen isolieren. Entsprechendes gilt für die mit $X_2Si{=}Y$ isoelektronischen Donoraddukte (D)XAl═Y, wobei der gebundene Donor D in willkommener Weise das ungesättigte Al-Atom zusätzlich abschirmt.

Koordinationstendenz. Die den Borverbindungen BX_3 nicht gegebene, den Aluminiumverbindungen AlX_3 aber offenstehende Möglichkeit zur Koordination von mehr als einem Donormolekül dokumentiert sich etwa darin, dass den monomeren Tetrafluoroboraten BF_4^- (tetraedrisches B) *polymere Fluoroaluminate* der Zusammensetzung $(AlF_4^-)_x$ und $(AlF_5^{2-})_x$ bzw. monomeres *Hexafluoroaluminat* AlF_6^{3-} entsprechen (jeweils oktaedrisch koordiniertes Al). Vgl. hierzu auch die oben erwähnten oligomeren bis polymeren Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Aluminiums.

Clusterbildung. Aluminium weist wie Bor Clusterbildungstendenz auf, wobei die Zahl der Gruppen R in Clusterverbindungen E_nR_p im Falle E = B in der Regel gleich groß oder größer, im Falle E = Al gleich groß oder kleiner ist als die Zahl der B- bzw. Al-Atome. Demgemäß kennt man keine den Polyboranen B_nH_{n+m} mit $m = 4, 6, 8, \ldots$ (vgl. S. 1053) entsprechende Polyalane Al_nH_{n+m}, doch Verbindungen der Zusammensetzung Al_nR_{n+m} mit $m = 2, 0, -2, \ldots$ (vgl. S. 1174).

2.2 Wasserstoffverbindungen des Aluminiums[38, 46, 47]

Aluminium bildet anders als Bor nur *eine* isolierbare Wasserstoffverbindung der Formel $\mathbf{AlH_3}$ („*Aluminiumtrihydrid*", „*Alan*", „*Aluman*"), die zudem nicht dimer wie BH_3, sondern *poly-*

[46] **Literatur.** H. Nöth, E. Wiberg: „*Chemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate*", Fortschr. Chem. Forsch. **8** (1967) 321–436; E. C. Ashby: „*The Chemistry of Complex Alumino-hydrides*", Adv. Inorg. Radiochem. **8** (1966) 283–335; E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides*", Elsevier, Amsterdam 1971, S. 381–442; E. R. H. Walker: *The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents*", Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 23–50; J. S. Pizeg: „*Lithium Aluminium Hydride*", Ellis Horwood, Chichester 1977.

[47] **Geschichtliches.** Wie E. Wiberg und O. Stecher im Jahre 1939 fanden, setzen sich dimeres $AlMe_3$ und H_2 in einer elektrischen Glimmentladung zu einem Gemisch der Verbindungen $AlMe_3$, $AlHMe_2$, AlH_2Me und AlH_3 um, die sich nach Art des Borans BH_3 und seiner Methylderivate (s. dort) untereinander zu höhermolekularen Verbindungen mit Brückenbindungen vereinigen (vgl. S. 1169f). Aus diesem Gemisch lässt sich durch Einwirkung von NMe_3 das Addukt $AlH_3 \cdot NMe_3$ abtrennen, das beim Erhitzen unter Abgabe von NMe_3 in $(AlH_3)_x$ übergeht (E. Wiberg, O. Stecher, 1942). Etwa zur gleichen Zeit (1940) entdeckten H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson und A. B. Burg Aluminiumtris(boranat) $Al(BH_4)_3$ als Produkt der Reaktion von $(AlMe_3)_2$ und $(BH_3)_2$ bei leicht erhöhter Temperatur. 1947 fanden H. Schlesinger et al. mit $LiAlH_4$ ein vielseitig als Hydrierungsmittel nutzbares Reagens.

mer vorliegt. In Form organischer Derivate existieren allerdings auch einige *höhere Alane* mit AlAl-Bindungen (vgl. S. 1174).

Darstellung

In einfacher Weise kann der Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ durch Zusammengießen diethyletherischer Lösungen von *Aluminiumchlorid* und *Lithiumalanat* (s. u.) gewonnen werden (Hydridolyse von $AlCl_3$). Unter Ausscheidung von Lithiumchlorid bildet sich hierbei zunächst eine klare Lösung von *monomerem Aluminiumwasserstoff* AlH_3 (als Diethyletherat):

$$3\,LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 3\,LiCl + 4\,AlH_3,$$

der sich dann als amorphes, *etherhaltiges*, *farbloses* **Polyalan $(AlH_3)_x$** langsam aus der Lösung abscheidet. Verwendet man einen Überschuss an $LiAlH_4$ sowie etwas $LiBH_4$ und erwärmt die Lösung nach Zugabe großer Anteile Benzol zum Sieden, so entsteht kristallines, *etherfreies*, *farbloses Polyalan* in der Form **α-AlH_3** (nach Änderung der Bedingungen bilden sich andere AlH_3-Modifikationen).

Besonders reinen Aluminiumwasserstoff erhält man mit 90–100%iger Ausbeute darüber hinaus durch Zersetzung des *Lithiumalanats* mit *Chlorwasserstoff* in Diethylether (Protolyse von AlH_4^-):

$$LiAlH_4 + HCl \rightarrow AlH_3 + LiCl + H_2.$$

Auch *aus den Elementen* ist AlH_3 bei *hohen Temperaturen* (1100–1300 °C) zugänglich (Hydrogenolyse von Al):

$$300\,kJ + 2\,Al + 3\,H_2 \rightarrow 2\,AlH_3(g).$$

Bei *niedrigen Temperaturen* (70–150 °C) ist eine *Direktsynthese* von AlH_3 aus den Elementen nur bei erhöhtem Druck (100–200 bar) und in Gegenwart von Tetrahydrofuran im Autoklaven möglich, sofern man den sich bildenden Aluminiumwasserstoff mit geeigneten Aminen oder Hydriden als *Alan-Aminaddukt* oder *Alanat* abfängt (s. u. und S. 1149), z. B.:

$$2\,Al + 2\,NR_3 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,AlH_3(NR_3); \qquad 2\,Al + 2\,LiH + 3\,H_2 \rightarrow 2\,LiAlH_4.$$

(Bezüglich der Umwandlung des gebildeten Alanats in Aluminiumwasserstoff siehe oben.)

Die *Hochtemperatursynthese des* Aluminiumwasserstoffs aus den Elementen besteht in der Reaktion von atomarem Aluminium (Al hat um 1200 °C einen Dampfdruck von ca. 10^{-3} mbar) mit molekularem Wasserstoff. Der sich in der Gasphase neben dem als **Aluminylen AlH** („*Alandiyl*“; $d_{AlH} = 1.648$ Å) bezeichnete *Aluminium(I)-Wasserstoff* bildende *Aluminium(III)-Wasserstoff* liegt bei kleinen Partialdrücken ($< 10^{-5}$ mbar) als **Monoalan AlH_3**, bei höheren Drücken (bis 10^{-3} mbar) als **Dialan $(AlH_3)_2 = Al_2H_6$** vor und lässt sich an kalten Flächen in *polymerer Form* $(AlH_3)_x$ abscheiden. In analoger Weise bilden sich BH_3, GaH_3 und InH_3 (s. dort), aber nicht TlH_3 bei hohen Temperaturen aus den Elementen.

Die besprochenen Aluminiumwasserstoffe sind auch durch *Tieftemperatursynthesen* zugänglich. Hierzu scheidet man Al-Atome (erzeugt durch Laserbestahlung von Aluminium) zusammen mit viel molekularem Wasserstoff an 3.5 K kalten Flächen ab; die erhaltene Tieftemperaturmatrix enthält dann hauptsächlich *Aluminylen* AlH, das sich unter Bestrahlung ($\lambda > 240$ nm) bei 6.0 K praktisch vollständig in *Monoalan* AlH_3 und bei 6.5 K in *Dialan* $(AlH_3)_2$ umwandelt. Oberhalb von 6.8 K verdampft H_2 und die molekularen Aluminiumhydride AlH_3 sowie $(AlH_3)_2 = Al_2H_6 = H_2Al(\mu\text{-}H)_2AlH_2$ wandeln sich in Polyalan $(AlH_3)_x$ um. In einer Argon-Tieftemperaturmatrix dimerisiert das Hydrid AlH zu „*Dialuminiumdihydrid*“ $Al_2H_2 = Al(\mu\text{-}H)_2Al$ (vgl. hierzu $B_2H_2 = HB \div BH$, linear, S. 1132; HAl=AlH ist energiereicher *trans*-abgewinkelt, diamagnetisch, mit kurzem AlAl-Abstand von 2.613 Å und einer Dissoziationsenergie der AlAl-Bindung von ca. 42 kJ/mol).

Eigenschaften

Der solvatfreie Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ stellt eine *farblose*, nichtflüchtige Verbindung dar, die beim Erhitzen im Hochvakuum oberhalb 100 °C in Aluminium und Wasserstoff zer-

fällt. Man kennt fünf *kristalline Modifikationen* des „Polyalans" (Dichte für α-AlH_3: 1.477 g/cm³) und zusätzlich einige *amorphe Formen*.

Struktur. Die Verknüpfung der AlH_3-Einheiten zum polymeren Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ erfolgt wie im Falle des Diborans $(BH_3)_2$ durch *anionische Wasserstoffbrücken* (S. 164), nur dass beim Aluminium wegen der höheren Koordinationszahl 6 jedes Al-Atom sechs- statt zweimal den *Brückenmechanismus* betätigen kann und damit koordinativ von 6 H-Atomen umgeben ist. In hexagonalem α-AlH_3 ist jedes Al-Atom *oktaedrisch* von 6 H-Atomen umgeben, die ihrerseits als *Wasserstoffbrücken* (einheitliche AlH- und AlAl-Abstände in den Al—H—Al-Brücken: 1.72 bzw. 3.24 Å; AlHAl-Winkel: 141°) andere AlH_6-Oktaeder über gemeinsame Oktaederecken zu einer *dreidimensionalen Struktur* vernetzen (der gef. AlH- bzw. AlAl-Abstand ist länger als der ber. AlH-Einfachbindungsabstand (1.55 Å) bzw. kürzer als der AlAl-Abstand in metallischem Al (3.40 Å). Die untersuchte AlH_3-Modifikation ist näherungsweise *isostrukturell* mit polymerem AlF_3 (verzerrte ReO_3-Struktur).

Thermolyse. Der außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindliche polymere Aluminiumwasserstoff zersetzt sich thermisch in Umkehrung der Bildung aus den Elementen oberhalb von 150 °C:

$$11\,\text{kJ} + {}^{1}/_{x}(AlH_3)_x \;\rightarrow\; Al(f) + 1.5\,H_2.$$

Der Zerfall erfolgt wohl über Al-reichere, H-ärmere Zwischenprodukte Al_nH_p ($p < 3n$ bis 0), die sich aber offensichtlich jeweils rascher zersetzen als bilden und deshalb nicht isolierbar sind (vgl. das andersartige Thermolyseverhalten des Borwasserstoffs $(BH_3)_2$, S. 1064). Isoliert werden konnten einig organische Derivate Al_nR_p.

Redoxverhalten. Als *starkes Reduktionsmitel entzündet* sich Polyalan in feiner Verteilung spontan an der *Luft* und eignet sich – namentlich in Etherlösung (s. o.) oder in Form der etherlöslichen „*Alanate*" $AlH_3 \cdot M^IH = M^IAlH_4$ (s. u.) – vorzüglich zur *Hydrierung* anorganischer und organischer Substanzen. Auch reagieren etherische Alanlösungen mit ungesättigten organischen Substanzen (Alkene, Alkine) unter **Hydroaluminierung**, z. B.:

$$AlH_3 \xrightarrow{+CH_2{=}CH_2} H_2Al(CH_2CH_3) \xrightarrow{+CH_2{=}CH_2} HAl(CH_2CH_3)_2 \xrightarrow{+CH_2{=}CH_2} Al(CH_2CH_3)_3.$$

Reaktion mit Donatoren. Mit *Elektronenpaardonatoren* D vereinigt sich die Lewis-Säure Alan AlH_3 zu *Additionsverbindungen* $AlH_3 \cdot D$ und $AlH_3 \cdot 2D$ (vgl. Adduktbildung des Borans BH_3 mit D; AlH_3 ist Lewis-acider als BH_3). Allerdings vermögen Donoren nur dann mit dem polymeren Aluminiumwasserstoff unter „*symmetrischer Spaltung*" der AlH_2-Doppelbrücken zu reagieren, wenn sie hinsichtlich AlH_3 Lewis-basischer als die negativ-polarisierten H-Atome in AlH_3 sind. Dies trifft etwa für Amine NR_3, Phosphane PR_3 und einige Ether zu (bzgl. der H^--Addukte vgl. Alanate).

Beispielsweise bildet *Trimethylamin* NMe_3 die *farblosen*, sublimierbaren, leicht hydrolysierenden kristallinen **Addukte** $AlH_3(NMe_3)$ (Smp. 76 °C, tetraedrisches Al) und $AlH_3(NMe_3)_2$ (Smp. 95 °C; trigonal-bipyramidales Al; NMe_3 in axialen Positionen), die bei 100 °C unter Abgabe von NMe_3 in Polyalan übergehen, das sich seinerseits bei diesen Temperaturen sehr langsam (s. o.) in Aluminium und Wasserstoff zersetzt:

$$\tfrac{1}{x}(AlH_3)_x \xrightarrow[20\,^\circ C]{2\,NMe_3} AlH_3(NMe_3)_2 \underset{+\,NMe_3}{\overset{-\,NMe_3}{\rightleftharpoons}} AlH_3(NMe_3) \xrightarrow[100\,^\circ C]{-\,NMe_3} \tfrac{1}{x}(AlH_3)_x.$$

In analoger Weise erhält man mit *Tetrahydrofuran* Addukte $AlH_3 \cdot n$THF ($AlH_3 \cdot$ THF liegt dimer vor: $(THF)H_2Al(\mu\text{-}H)_2AlH_2(THF)$). *Diethylether* vermag $(AlH_3)_x$ nicht aufzulösen, doch sind die aus $LiAlH_4$ und $AlCl_3$ in Et_2O erhältlichen Lösungen von $AlH_3 \cdot n OEt_2$ vergleichsweise lange bei Raumtemperatur metastabil.

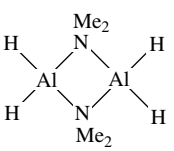
Anders als Diboran $(BH_3)_2$, das mit Donoren sowohl unter *Homolyse* (z. B. Bildung von $BH_3(NH_3)$) als auch unter *Heterolyse* (z. B. Bildung von $BH_2(NH_3)_2^+BH_4^-$) abreagiert, bewirken einfache Donoren im Falle von Polyalan $(AlH_3)_x$ nur eine „*symmetrische Spaltung*". Mehrzähnige Chelatliganden wie Tetramethyltetraazacyclotetradecan $(—CH_2CH_2NMe—)_4$ ermöglichen aber auch eine „*asymmetrische Spaltung*" von $(AlH_3)_x$ (z. B. Bildung von $[AlH_2(—CH_2CH_2NMe—)_4]^+AlH_4^-$; oktaedrisch koordiniertes Al im Kation mit H/H in *trans*-Stellung).

Ist an das Zentrum der Donoren Wasserstoff gebunden (D = XH) so können die primär mit AlH_3 gebildeten *Addukte* unter Abspaltung von H_2 in **Substitutionsprodukte** des Alans übergehen ($AlH_3 + XH \rightarrow$

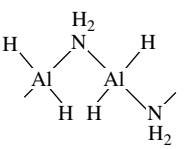
$H_3Al{-}XH \rightarrow AlH_2X + H_2$). So sind die Mono- und Diaddukte von *Dimethylamin* Me_2NH, *Methylamin* $MeNH_2$ sowie *Ammoniak* NH_3 mit AlH_3 wegen der leicht erfolgenden Wasserstoffeliminierung $>HAl{-}NH<$ $\rightarrow >Al{-}N< + H_2$ nur bei tiefen Temperaturen metastabil, (vgl. die entsprechende, aber langsamere H_2- Abspaltung aus Addukten $>HB{-}NH<$). Man stellt sie infolgedessen nicht durch Einwirkung der Amine auf Polyalan dar (die Depolymerisation von $(AlH_3)_x$ erfolgt langsam), sondern durch Umsetzung der Amine mit den Lösungen von AlH_3 in Diethylether, da die Verdrängung von Et_2O in den dort vorliegenden Addukten $AlH_3(OEt_2)_2$ durch die basischeren Amine sehr rasch erfolgt. Erwärmt man eine Lösung von $AlH_3(NH_3)$ in Diethylether (gewinnbar aus AlH_3 und NH_3 in Et_2O bei $-80\,^\circ C$) auf $-35\,^\circ C$, so entsteht unter H_2-Abspaltung etherunlösliches, *farbloses*, polymeres „*Aminoalan*“ H_2AlNH_2 (idealisierte Struktur (b)). Im Falle der Umsetzung von AlH_3 mit Me_2NH erhält man dimeres H_2AlNMe_2 (a). Weiteres Erwärmen von $[H_2AlNH_2]_x$ auf Raumtemperatur führt unter nochmaliger H_2-Eliminierung zu *farblosem*, polymerem „*Iminoalan*“ HAlNH (idealisierte Struktur (c)), das seinerseits bei hohen Temperaturen unter H_2-Abspaltung in *farbloses*, polymeres „*Aluminiumnitrid*“ AlN (Wurtzit-Struktur, vgl. S. 1166) übergeht:

$$AlH_3 \xrightarrow[-80\,^\circ C]{+NH_3} AlH_3(NH_3) \xrightarrow[-35\,^\circ C]{-H_2} \tfrac{1}{x}[H_2AlNH_2]_x \xrightarrow[20\,^\circ C]{-H_2} \tfrac{1}{x}[HAlNH]_x \xrightarrow[T]{-H_2} \tfrac{1}{x}[AlN]_x .$$

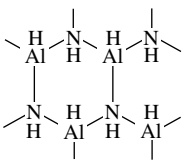
Die Einwirkung von Ammoniak auf AlH_3 in *äquimolekularem* Verhältnis führt also zum Unterschied von der entsprechenden Umsetzung mit BH_3 (S. 1066) nicht zur Bildung eines borazinhomologen „*Alazins*“ („*Alazols*“) $[HAlNH]_3 = Al_3N_3H_6$ (vgl. Formel (d)), sondern zu dessen „Polymerisat“ $[HAlNH]_x$, da das Aluminium eine geringere Tendenz zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Doppelbindungen als das Bor aufweist (in analoger Weise entsteht aus AlH_3 und $MeNH_2$ nicht $[HAlNMe]_3$), sondern $[HAlNMe]_x$). Ersetzt man allerdings die H-Atome am Aluminium durch Methyl-, die H-Atome am Stickstoff durch *sperrige 2,6-Diisopropylphenylgruppen* $C_6H_3iPr_2$, so wird Alazin isolierbar (Näheres S. 1171).



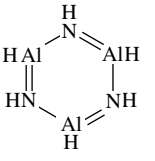
(a) **$[H_2AlNMe_2]_2$**



(b) **$[H_2AlNH_2]_x$**



(c) **$[HAlNH]_x$**



(d) **$[HAlNH]_3$**

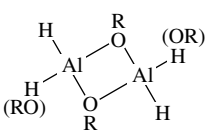
Einwirkung *überschüssigen Ammoniaks* auf AlH_3 (Reaktion von fl. NH_3 mit $LiAlH_4$) ergibt auf dem Wege

$$AlH_3 \xrightarrow[-110\,^\circ C]{+2NH_3} AlH_3(NH_3)_2 \xrightarrow[-80\,^\circ C]{-H_2} AlH_2(NH_2)(NH_3) \xrightarrow[-50\,^\circ C]{-H_2} AlH(NH_2)_2 \xrightarrow[-30\,^\circ C]{\text{fl. } NH_3} Al(NH_2)_3 + H_2$$

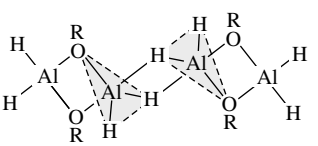
„*Aluminiumtriamid*“ $Al(NH_2)_3$, das beim Erwärmen NH_3 abspaltet und dabei über eine Zwischenstufe $[Al(NH)(NH_2)]_x$ in AlN übergeht.

Entsprechend dem Ammoniak-Addukt $H_3Al{-}NH_3$ eliminiert auch das *Phosphan*-Addukt $H_3Al{-}PH_3$ molekularen Wasserstoff und geht letztendlich in $[AlP]_x$ über. Die Zwischenstufe $H_2Al{-}PH_2$ ließ sich hier durch Addition der Lewis-Base NMe_3 an Al und zugleich der Lewis-Säure $W(CO)_5$ an P in Form von $Me_3N{-}H_2Al{-}PH_2{-}W(CO)_5$ stabilisieren.

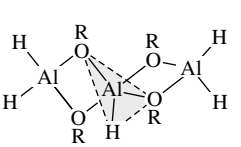
Die Reaktion von Alan mit *Alkoholen* führt – auf dem Wege über Addukte – je nach dem Molverhältnis AlH_3/ROH zu Mono-, Di- oder Trisubstitutionsprodukten ($AlH_3 + n\,ROH \rightarrow AlH_{3-n}(OR)_n + n\,H_2$; $n = 1$, 2, 3), wobei die teilsubstituierten Verbindungen leicht dismutieren ($2\,AlH_2(OR) \leftrightarrows AlH_3 + AlH(OR)_2$; $AlH(OR)_2 \leftrightarrows AlH_2(OR) + Al(OR)_3$), falls R *wenig raumerfüllend* ist. Die gebildeten H-haltigen Substitutionsprodukte liegen im Kristall *di-*, *oligo* oder *polymer* vor, und zwar teils über OR (e), teils über H (f) verbrückt, teils mit vierzähligem tetraedrischem Al (e), teils mit fünfzähligem trigonal-bipyramidalem Al (f, g); auch sind sie teils aus einer Molekülsorte aufgebaut (e, f), teils enthalten sie Mischpolymerisate aus $AlH_2(OR)$ und dessen Dismutationsprodukt $AlH(OR)_2$ (g) (bezügl. der Strukturen von $Al(OR)_3$ vgl. S. 1157). Um die betreffenden Verbindungen *monomer* zu erhalten, bedarf es *überaus raumerfüllende* Reste.



(R = *t*Bu)
(e) **$Al_2H_4(OR)_2$, $Al_2H_2(OR)_4$**



(R = CHMe*t*Bu)
(f) **$Al_4H_8(OR)_4$**



(R = *i*Pr)
(g) **$Al_3H_5(OR)_4$**

Als Zwischenprodukte der zu $Al(OH)_3$ sowie $AlHal_3$ führenden Umsetzungen von Alan mit *Wasser* sowie *Halogenwassertsoffen*:

$$AlH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H_2; \qquad AlH_3 + 3HHal \rightarrow AlHal_3 + 3H_2,$$

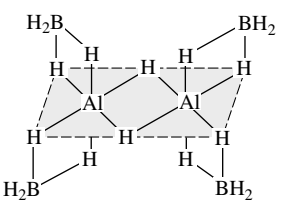
treten wohl die Verbindungen AlH_2X und $AlHX_2$ auf (X = OH, Hal). Die dismutationslabilen, Et_2O-haltigen Chloralane AlH_2Cl und $AlHCl_2$ sind in etherischer Lösung aus $LiAlH_4$ und $AlCl_3$ zugänglich (bzgl. donorfreier teilhalogenierter Alane vgl. Anm.[48] auf S. 1150).

Reaktion mit Akzeptoren. Ähnlich wie mit Boran BH_3 bilden *Elektronenpaarakzeptoren* A auch mit Alan AlH_3 Additionsverbindungen $AlH_3 \cdot nA$ ($n = 1, 2, 3$; im Falle von $BH_3 \cdot nA$ findet man nur $n = 1$). Ist $A = BH_3$ so bilden sich hierbei „*Alanborane*" $AlH_3(BH_3)_n$ ($n = 1, 2, 3$) sowie $(AlH_3)_2(BH_3)_4$, die formelmäßig – aber nicht *strukturell* – mit den isolierbaren, nicht isolierbaren bzw. unbekannten Boranen $(BH_3)_n$ ($n = 2, 3, 4, 6$) vergleichbar sind und als **Aluminiumtetrahydrdridoborate** („*Aluminiumboranate*") bezeichnet werden.

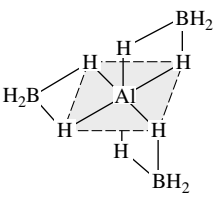
In Tetrahydrofuran THF vereinigt sich AlH_3 mit BH_3 in äquimolarer Menge bei $-20\,^\circ C$ zum *farblosen, zwei* THF-Moleküle enthaltenden, bei $80\,^\circ C$ schmelzenden „*Dihydridoaluminiummonoboranat*" $AlH_3 \cdot BH_3 \cdot 2THF = (THF)_2H_2Al(\mu\text{-}H)_2BH_2$ (oktaedrisches Al mit 2 THF in *trans*- und $2H_{exo} + 2H_{Brücke}$ in *äquatorialer* Stellung; tetraedrisches B), während das *farblose*, dimere „*Hydridoaluminium-bis(boranat)*" $AlH_3 \cdot 2BH_3 = \mathbf{HAl(BH_4)_2}$ (oktaedrisches Al; vgl. Formel (h)) als Produkt der Thermolyse von $Al(BH_3)_3$ bei $70\,^\circ C$ entsteht: $2Al(BH_4)_3 \rightarrow [HAl(BH_4)_2]_2 + B_2H_6$. Das *farblose*, flüssige „*Aluminiumtris(boranat)*" $AlH_3 \cdot 3BH_3 = \mathbf{Al(BH_4)_3}$ (oktaedrisches Al; Formel (i); Smp. $-64.5\,^\circ C$, Sdp. $+44.5\,^\circ C$; $\Delta H_f + 16$ kJ/mol) erhält man seinerseits durch Umsetzung von AlH_3 (bzw. Al_2Me_6) in Diethylether mit B_2H_6 oder – besser – aus $NaBH_4$ und $AlCl_3$ ohne Lösungsmittel:

$$AlH_3 + 3BH_3 \rightarrow Al(BH_4)_3; \quad AlCl_3 + 3NaBH_4 \rightarrow Al(BH_4)_3 + 3NaCl.$$

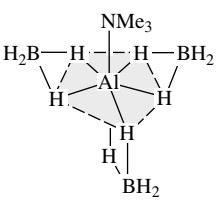
Das Boranat $Al(BH_4)_3$ stellt die bisher flüchtigste Aluminiumwasserstoffverbindung dar. Es verbrennt an der Luft unter starker Wärmeentwicklung ($Al(BH_4)_3 + 6O_2 \rightarrow \frac{1}{2}\alpha\text{-}Al_2O_3 + \frac{3}{2}B_2O_3 + 6H_2O$ (fl.) + 44.50 kJ) und vereinigt sich mit der *Lewis-Base* NMe_3 bzw. BH_4^- (Ph_3MeP^+ als Gegenion) zum *farblosen* Addukt $Al(BH_4)_3 \cdot NMe_3$ (verzerrt-pentagonal-bipyramidales 7fach koordiniertes Al; Formel (k)) bzw. zum *farblosen* Addukt $Al(BH_4)_4^-$ (verzerrt-dodekaedrisches, 8fach koordiniertes Al; die B-Atome der jeweils über 2H-Brücken mit Al verknüpften BH_4-Gruppen besetzen die Ecken eines Tetraeders mit Al im Mittelpunkt). Des weiteren reagiert $Al(BH_4)_3$ in der Gasphase mit Al_2Me_6 zu *farblosem,* bei $-76\,^\circ C$ schmelzendem $MeAl(BH_4)_2$ (quadratisch-pyramidales, 5fach koordiniertes Al; Formel (l): $4Al(BH_4)_3 + Al_2Me_6 \rightarrow 6MeAl(BH_4)_2$. Der Umsetzung liegt wohl ein gegenseitiger *Austausch* von aluminiumgebundendem Wasserstoff und Methyl zugrunde: $Al(BH_4)_3 \leftrightarrows HAl(BH_4)_2 + \frac{1}{2}B_2H_6$; $AlMe_3 + HAl(BH_4)_2 \leftrightarrows Me_2AlH + MeAl(BH_4)_2$; $Me_2AlH + \frac{1}{2}B_2H_6 \rightarrow Me_2Al(BH_4)$ usw. In der Tat setzt sich AlH_3 mit organischen Aluminiumverbindungen AlR_3 rasch unter H/R-Austausch um. Ähnlich wie die *Substitutionsprodukte* des Borans BH_3 (S. 1067) bilden sich also auch solche des Alans AlH_3 mit *Elektronenpaarakzeptoren* nach einem Additions-/Eliminierungs-Mechanismus.



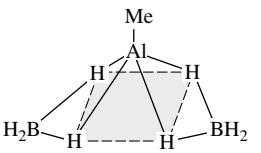
(h) **$Al_2H_2(BH_4)_4$**



(i) **$Al(BH_4)_3$**



(k) **$Al(BH_4)_3(NMe_3)$**



(l) **$MeAl(BH_4)_2$**

Tetrahydridoaluminate

Darstellung. Unter den Tetrahydridoaluminaten („*Alanaten*") $MAlH_4$ (M = Metalläquivalent) wird das **Natriumalanat $NaAlH_4$** (Smp. $183\,^\circ C$) in der *Technik* aus den Elementen bei höheren Temperaturen und Drücken gemäß

$$Na + Al + 2H_2 \rightarrow NaAlH_4 \quad (THF,\ 150\,^\circ C,\ 350\ bar)$$

im Tonnenmaßstab hergestellt und in Diethylether durch doppelte Umsetzung mit LiCl in etherlösliches **Lithiumalanat $LiAlH_4$**, das auch durch Umsetzung von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ mit LiH in Diethylether zugänglich ist, übergeführt:

$$NaAlH_4 + LiCl \rightarrow LiAlH_4 + NaCl; \quad AlX_3 + 4\,LiH \rightarrow LiAlH_4 + 3\,LiX.$$

Zum Unterschied von Bor, das nur ein Lithiumboranat $LiBH_4 = LiH \cdot BH_3$ bildet, kennt man beim Aluminium neben $LiAlH_4 = LiH \cdot AlH_3$ auch ein Lithiumalanat **Li_3AlH_6** $= 3\,LiH \cdot AlH_3$, das der Hexafluoro-Verbindung $Li_3AlF_6 = 3\,LiF \cdot AlF_3$ entspricht. Die analoge Natriumverbindung **Na_3AlH_6** ist mit Na_3AlF_6 isomorph.

Eigenschaften. Reines „*Lithiumalanat*" $LiAlH_4$ (tetraedrische AlH_4^--Einheiten, welche über – tetraedrisch von H umgebene – Li^+-Ionen zu einem Raumnetzverband verknüpft sind, ist weniger heterovalent gebaut als $LiBH_4$, zerfällt bei 150 °C ($3\,LiAlH_4 \rightarrow Li_3AlH_6 + 2\,Al + 3\,H_2$), wird von trockener Luft nicht angegriffen, ist jedoch hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei Berührung mit *Wasser* heftig und quantitativ gemäß: $LiAlH_4 + 4\,H_2O \rightarrow Li[Al(OH)_4] + 4\,H_2$. In analoger Weise verhält es sich gegen andere protonenaktive Stoffe äußerst reaktiv. So reagiert es mit *Alkoholen* unter Bildung von $Li[Al(OR)_4]$, mit *Ammoniak* unter Bildung von $Li[Al(NH_2)_4]$, mit *Stickstoffwasserstoffsäure* unter Bildung von $Li[Al(N_3)_4]$ und mit *Cyanwasserstoff* unter Bildung von $Li[Al(CN)_4]$.

Man setzt Lithiumalanat in der Regel in Form seiner Lösung in Diethylether ein (in Et_2O liegt es als Dietherat $[(Et_2O)_2Li(\mu\text{-}H)_2AlH_2]$ vor; Löslichkeit ca. 300 g pro kg Et_2O) und nutzt es als vielseitiges *Reduktions-* und *Hydrierungsmittel* in der anorganischen und organischen Chemie (es wird heute allerdings vielfach durch billigere Hydrierungsmittel mit AlH-Funktionen, wie $i\text{Bu}_2\text{AlH}$, $Na[AlH_2Et_2]$, $Na[AlH_2(OR)_2]$ ersetzt, vgl. S. 1169f). Mit Elementhalogeniden EX_n (Analoges gilt für R_mEX_{n-m}) reagiert es zum Teil unter Austausch von Halogenid gegen Alanat zu *Elementalanaten*, zum Teil unter Bildung der betreffenden *Elementhydride* (falls die Alanate instabil sind) oder der betreffenden *Elemente* (falls auch die Hydride instabil sind):

$$\begin{aligned} EX_n + n\,LiAlH_4 &\rightarrow E(AlH_4)_n + n\,LiX && \text{(E z. B.: K, Rb, Cs, Ba, Ca, Ga, In, } Sn^{II}, Ti^{IV}); \\ 4EX_n + n\,LiAlH_4 &\rightarrow 4EH_n + n\,LiAlX_4 && \text{(E z. B.: B, Si, Ge, } Sn^{IV}, P, As, Sb); \\ &\quad\downarrow \\ &\quad 4E + 2n\,H_2 && \text{(E z. B.: Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Bi).} \end{aligned}$$

$AlCl_3$ liefert mit $LiAlH_4$ in Ether je nach Molverhältnis der Edukte $AlHCl_2$, AlH_2Cl oder AlH_3.

An Mehrfachbindungssysteme A=B vermag sich $LiAlH_4$ zu *addieren*. Da nach *Hydrolyse* der Addukte Verbindungen HA—BH entstehen, kann man somit A=B durch Lithiumalanat *hydrieren*:

$$LiAlH_4 + 4\,A{=}B \rightarrow Li[Al(A{-}BH)_4] \xrightarrow[-\,Li[Al(OH)_4]]{+\,4\,H_2O} 4\,HA{-}BH.$$

So lässt sich etwa $RCH{=}CH_2$ in $RCH_2{-}CH_3$, $RC{\equiv}CH$ in $RCH{=}CH_2$, $R_2C{=}O$ in $R_2CH{-}OH$, RCO(OR) auf dem Weg über RCH(OH)(OR) ($\rightarrow RCH{=}O + HOR$) in $RCH_2{-}OH$, $RC{\equiv}N$ in $RCH_2{-}NH_2$, $RN{\equiv}C$ in $RNH{-}CH_3$ und N=O in HON=NOH umwandeln. Auch Einfachbindungssysteme A—B werden vielfach von $LiAlH_4$ hydrierend gespalten. Z. B. lassen sich das Disulfid RSSR in 2 RSH und die Oxide R_2SO, R_3NO oder R_2NNO in R_2S, R_3N oder R_2NNH_2 neben H_2O überführen.

2.3 Halogenverbindungen des Aluminiums[38,48]

Überblick

Aluminium bildet **Halogenide** der Zusammensetzung **AlX_3**, **AlX_2** und **AlX** (*Aluminium (III,II,I)-halogenide*) sowie *gemischt-valente Verbindungen* wie **Al_5Br_7** oder **$Al_{22}Br_{20}$**. Allerdings sind die „*Subhalogenide*" $AlX_{<3}$ unter Normalbedingungen disproportionierungslabil (z. B. $3\,AlX \rightarrow 2\,Al + AlX_3$; $3\,Al_2X_4 \rightarrow 2\,Al + 4\,AlX_3$) und können nur *donorstabilisiert* gewonnen werden (z. B. $Al_2X_4 = X_2Al{-}AlX_2$ in Form von $(D)X_2Al{-}AlX_2(D)$; vgl. hierzu B_2X_4, S. 1102). Darüber hinaus kennt man **Halogenidoxide AlOX** (vgl. S. 1156).

[48] **Literatur.** C. Domeier, D. Loos, H. Schnöckel: „*Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen, Reaktionen*", Angew. Chem. **108** (1996) 141–161; Int. Ed. **35** (1996) 129; Ch. Klemp, H. Schnöckel: „*Molecular Aluminium and Gallium Subhalides*", in G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Hrsg.): „*Inorganic Chemistry Highlights*", Wiley–VCH 2002, S. 245–257.

Aluminiumtrihalogenide AlX_3

Aluminiumtrifluorid AlF_3 entsteht beim Überleiten von *Fluorwasserstoff* bei Rotglut über *Aluminium* oder *Aluminiumoxid*:

$$2\,Al + 6\,HF \rightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2 \quad \text{oder} \quad Al_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2O$$

als *farbloses*, in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unlösliches Pulver vom Smp. 1290 °C und Sblp. 1272 °C ($\Delta H_f = -1510.4$ kJ/mol). Löst man Aluminium in wässriger Flusssäure auf, so kristallisiert aus der Lösung *farbloses* $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$. Mit Alkalimetallfluoriden und Fluoriden anderer elektropositiver Metalle bildet AlF_3 Komplexsalze der Formel $M[AlF_4]$, $M_2[AlF_5]$ und $M_3[AlF_6]$.

Strukturen. Den *Fluoroaluminaten* liegen wie auch dem Aluminiumtrifluorid AlF_6-Oktaeder zugrunde, welche über gemeinsame F-Atome verknüpft sind, und zwar im Falle von AlF_5^{2-} zu *Ketten* (Fig. 244a), im Falle von AlF_4^- zu *Schichten* (Fig. 244b) und im Falle von AlF_3 zu einem *Raumverband* (Übereinanderlagerung der Schichten von Fig. 244b zu einer verzerrten **ReO_3-Struktur**), während die Verbindungen M_3AlF_6 isolierte AlF_6^{3-}-Oktaeder (isoelektronisch mit SiF_6^{2-}, PF_6^-, ClF_6^+) enthalten. $NaAlF_4$ ist somit ganz anders aufgebaut als das homologe $NaBF_4$ und AlF_3 ganz anders als das homologe, monomere BF_3. Mischkristalle der in Fig. 244a und b wiedergegebenen Strukturtypen kommen in der *Natur* vor (z. B. „*Chiolith*" $Na_5Al_3F_{14} = NaAlF_4 \cdot 2\,Na_2AlF_5$). Auch in $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ ist Al^{3+} oktaedrisch koordiniert, und zwar von $3\,F^-$ und $3\,H_2O$. In *wässriger Lösung* dissoziiert $AlF_3(H_2O)_3$ teilweise unter Bildung von $AlF_2(H_2O)_4^+$, $AlF(H_2O)_5^{2+}$ und F^-. Anders als $NaAlF_4$ und Tl_2AlF_5 (Fig. 244a, b) enthalten die aus AlF_3 und $NMe_4^+F^-$ in wasserfreiem Acetonitril zugänglichen Salze $(NMe_4)AlF_4$ bzw. $(NMe_4)_2AlF_5$ isolierte AlF_4^--Ionen (tetraedrisch, isoelektronisch mit SiF_4) bzw. AlF_5^{2-}-Ionen (trigonal-bipyramidal, isoelektronisch mit SiF_5^-, PF_5), die als Lewis-Säuren leicht weiteres Fluorid sowie andere Donoren aufnehmen. Vom Typus M_3AlF_6 leitet sich der *technisch* wichtige, in der Natur vorkommende **Kryolith Na_3AlF_6** („*Eisstein*", Smp. 1012 °C), ab. In ihm sind die AlF_6^--Ionen *kubisch dichtest* gepackt, wobei die Na^+-Ionen alle Tetraeder-und Oktaederlücken besetzen.

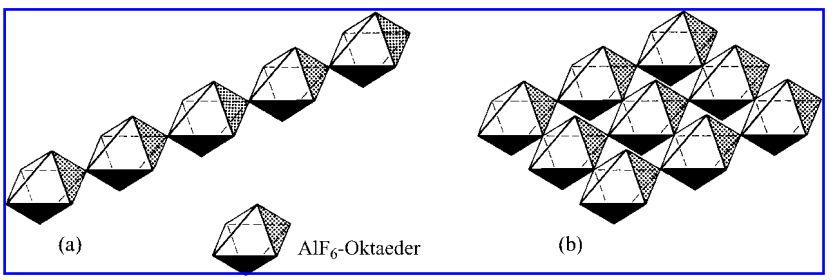


Fig. 244 Kette des $[AlF_5^{2-}]_x$-Anions in Tl_2AlF_5 (a) und Schicht des $[AlF_4^-]_x$-Anions in $NaAlF_4$ (b).

Verwendung findet hauptsächlich *Kryolith* als *Lösungsmittel* für Al_2O_3 bei der *Aluminiumgewinnung* (S. 1140) sowie als Trübungmittel in der *Glas-* und *Emaille-Industrie*. *Künstlichen Kryolith* erhält man hierbei in der *Technik* durch Auflösen von Tonerde und Soda in wässriger Flusssäure oder – heute bevorzugt – durch Einwirkung einer NH_4F-Lösung (erzeugt nach: $6\,NH_3 + H_2SiF_6 + 2\,H_2O \rightarrow 6\,NH_4F + SiO_2$) auf Natronlauge und Aluminiumhydroxid:

$$Al_2O_3 + 12\,HF + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,Na_3AlF_6 + 3\,CO_2 + 6\,H_2O;$$
$$Al(OH)_3 + 6\,HF + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3AlF_6 + 6\,H_2O.$$

Aluminiumtrichlorid $AlCl_3$. Die Darstellung von *wasserfreiem* Aluminiumchlorid $AlCl_3$ erfolgt in der *Technik* insbesondere durch Chlorierung von *Aluminium* oder Aluminiumabfällen mit *Chlor* bei 750–800 °C in Reaktionsbehältern, die mit keramischem Material ausgekleidet sind; in untergeordnetem Maße gewinnt man $AlCl_3$ darüber hinaus durch Einwirkung von *Chlor* auf ein Gemisch von *Aluminiumoxid* und *Kohlenstoff* bei 800 °C:

$$2\,Al + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,AlCl_3 + 1409\,kJ; \quad Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CO.$$

Das gebildete gasförmige Trichlorid wird in Kondensationskammern geleitet. Wasserfreies $AlCl_3$ entsteht auch beim Erhitzen von *Aluminium* im *Chlorwasserstoffstrom* ($2\,Al + 6\,HCl \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2 + 855\,kJ$).

Wasserhaltiges Aluminiumchlorid $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O = [Al(H_2O)_6]Cl_3$ bildet sich beim Auflösen von *Aluminium* oder *Aluminiumtrihydroxid* in Salzsäure:

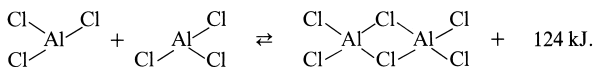
$$Al + 3\,HCl + 6\,H_2O \rightarrow AlCl_3 \cdot 6\,H_2O + \tfrac{3}{2}H_2; \quad Al(OH)_3 + 3\,HCl + 3\,H_2O \rightarrow AlCl_3 \cdot 6\,H_2O.$$

Es kristallisiert aus der sauren Lösung beim Einengen aus. In entsprechender Weise bildet sich $AlCl_3 \cdot 6\,NH_3$.

Physikalische Eigenschaften; Strukturen. Wasserfreies Aluminiumchlorid wird als *farblose* (bei Verunreinigung mit Eisenchlorid gelbliche), leicht sublimierende, an feuchter Luft stark rauchende, sehr hygroskopische Masse erhalten, welche bei 128.7 °C sublimiert und unter Druck (1700 mbar) bei 192.6 °C schmilzt ($\Delta H_f = -704.2$ kJ/mol). Wasserhaltiges Aluminiumchlorid erhält man in Form *farbloser*, zerfließlicher Kristalle.

In *kristallisiertem* $(AlCl_3)_x$ (**„$AlCl_3$-Struktur“**; vgl. $CrCl_3$) sind $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer kubisch-dichtesten Cl^--Packung mit Al^{3+}-Ionen besetzt. *Geschmolzenes* Aluminiumchlorid besteht dagegen aus dimeren $(AlCl_3)_2$-Molekülen (s. unten), welche den elektrischen Strom zum Unterschied vom festen $(AlCl_3)_x$ nicht leiten. Bringt man daher festes Aluminiumchlorid zum Schmelzen, so verschwindet die Leitfähigkeit im gleichen Augenblick und umgekehrt. Zugleich erklärt der Übergang vom eng gepackten Ionen-Kristall zur locker gepackten Molekül-Schmelze die ungewöhnlich starke Volumenvergrößerung (fast aufs Doppelte) beim Übergang vom Kristall zur Schmelze. Im *kristallisierten* $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+}\,3\,Cl^-$ bzw. $AlCl_3 \cdot 6\,NH_3 = [Al(NH_3)_6]^{3+}\,3\,Cl^-$ ist Al^{3+} oktaedrisch von H_2O- bzw. NH_3-Molekülen umgeben (vgl. S. 1158; Cl^- ist in $AlCl_3$ schwächer an Al^{3+} gebunden als F^- in AlF_3 und lässt sich deshalb leichter durch Donoren verdrängen: Bildung von $AlF_3(H_2O)_3$ bzw. $Al(H_2O)_6Cl_3$).

Oberhalb von 800 °C zeigt wasserfreies Aluminiumchlorid eine der Formel $AlCl_3$ entsprechende Dampfdichte (ΔH_f von gasförmigem $AlCl_3 = -583.2$). Unterhalb von 800 °C bis herab zum Sublimationspunkt von 180 °C (Smp. 192 °C unter Druck) vereinigen sich die monomeren, trigonal-planaren Moleküle unter Betätigung von *Chlorbrücken* zunehmend zu *Doppeltetraedern* mit gemeinsamer Kante (Dimerisierungsenthalpie = 124.4 kJ/mol Al_2Cl_6; Bau analog B_2H_6; Abstände $AlCl/AlCl_{Brücke} = 2.06/2.21$ Å; Winkel $ClAlCl/AlClAl = 118/101°$; vgl. hierzu die Polymerisation von $BeCl_2$, S. 1221):



Beim Sublimationspunkt besteht der Dampf nur noch aus solchen Al_2Cl_6-Molekülen. In *etherischer* Lösung entspricht die rel. Molekülmasse wegen Bildung einer Additionsverbindung $AlCl_3 \cdot OR_2$ (vgl. Borchlorid, S. 1101) der *monomeren* Formel $AlCl_3$, im nicht als Donor auftretenden *Benzol* dagegen der *dimeren* Formel $(AlCl_3)_2$. Analog $[AlCl_3]_x$ geht $[AlF_3]_x$ bei erhöhter Temperatur zunächst in Al_2F_6, dann in monomeres AlF_3 über (ΔH_f von gasförmigem $AlF_3 = -1205$ kJ/mol, Dimerisierungsenthalpie = 219 kJ/mol Al_2F_6).

Chemische Eigenschaften. Die Affinität von $AlCl_3$ zu Wasser ist so groß, dass wasserfreies $AlCl_3$ beim Eintragen in Wasser unter Verdrängung der Cl^--Ionen durch H_2O-Moleküle aufzischt (Lösungsenthalpie 330 kJ/mol). Das Hydrat kann nicht durch Erhitzen zum wasserfreien Chlorid entwässert werden, da es hierbei leicht gemäß: $[Al(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3\,HCl + 3\,H_2O$ hydrolysiert, sodass *Chlorwasserstoff* entweicht und *Aluminiumhydroxid* (bzw. *Aluminiumoxid*) zurückbleibt (vgl. hierzu S. 1158). Wegen dieser Neigung zur Hydrolyse kann man auch eine wässrige, sauer reagierende Lösung des Chlorids nur durch Zusatz *überschüssiger Salzsäure* (Verschiebung des Gleichgewichts nach links) stabil erhalten, da sonst Aluminiumhydroxid ausfällt (beim rechts benachbarten $SiCl_4$ kann die Hydrolyse entsprechend dem stärker sauren Charakter von $Si(OH)_4$ auch durch Zugabe von HCl zur wässerigen Lösung nicht verhindert werden).

Wie Borfluorid und Borchlorid, vereinigt sich auch Aluminiumchlorid als Lewis-Säure mit zahlreichen anorganischen und organischen Donoren zu *Additionsverbindungen* (D z. B. Halogenid, Ether, Sulfane, Amine, Phosphane):

$$AlCl_3 \overset{\pm D}{\rightleftharpoons} AlCl_3 \cdot D \overset{\pm D}{\rightleftharpoons} AlCl_3 \cdot 2D.$$

So bildet *Ammoniak* das Addukt $[AlCl_3(NH_3)]$ (unzersetzt sublimierbar), *überschüssiges* Ammoniak die Komplexe $AlCl_3 \cdot nNH_3$ ($n = 2$, 3, 6; Strukturen $[AlCl_2(NH_3)_4]^+ AlCl_4^-$, $[AlCl_2(NH_3)_4]^+ [AlCl_4(NH_3)_2]^-$, $[Al(NH_3)_6]^{3+} 3Cl^-$) und *Trimethylamin* die Komplexe $[AlCl_3(NMe_3)]$ (Smp. 156.9 °C; tetraedrisches Al) und $[AlCl_3(NMe_3)_2]$ (trigonal-bipyramidales Al mit NMe_3 in axialen Positionen). Mit *Alkylhalogeniden* ist $AlCl_3$ *schwach* ($RX^{\delta+} \cdots AlCl_3^{\delta-}$) bis *stark* ($Ph_3C^+ \cdots XAlCl_3^-$) verknüpft. Analoges gilt für *Acylhalogenide* RCOX, die zudem über Sauerstoff an $AlCl_3$ gebunden sein können. Mit *Phosphorpentachlorid* bildet $AlCl_3$ die ionogene Verbindung $[PCl_4]^+[AlCl_4]^-$, mit flüssigem *Phosphoroxychlorid* die Verbindung $4AlCl_3 \cdot 6POCl_3 \triangleq [Al(OPCl_3)_6]^{3+}\ 3[AlCl_4]^-$ (PCl_4^+ isovalenzelektronisch mit CCl_4; $AlCl_4^-$ isovalenzelektronisch mit $SiCl_4$). Halogenreichere Chlorokomplexe als $AlCl_4^-$ werden von Aluminiumchlorid zum Unterschied von Aluminiumfluorid nicht gebildet (unter den höheren Homologen von $AlCl_3$ bildet $GaCl_3$ ebenfalls Tetrachloro-, $InCl_3$ und $TlCl_3$ Hexachlorokomplexe: $GaCl_4^-$, $InCl_6^{3-}$, $TlCl_6^{3-}$). Neben $AlCl_4^-$ existiert in Salzen mit großem Kation auch ein Anion $Al_2Cl_7^- = [Cl_3Al{-}Cl{-}AlCl_3]^-$.

Verwendung. Auf die hohe Tendenz von wasserfreiem $AlCl_3$ (Weltjahresproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) zur Bildung von Additionsverbindungen (s. o.) ist dessen – in Labor und Technik genutzte – *katalytische Wirkung* für *Friedel-Crafts-Alkylierungen* und *-Acylierungen* sowie für *Polymerisations-* und *Crackprozesse* zurückzuführen (z. B. zur technischen Herstellung von Ethylbenzol, Ethylchlorid, Farbstoffvorprodukten, Detergenzien, Polymeren; in der Petrochemie wird $AlCl_3$ heute durch Zeolithe (s. dort) verdrängt). Wasserhaltiges $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ findet in der Pharmazie und Kosmetik Verwendung und wird zur Wasseraufbereitung (Flockungsmittel) und als Textilimprägnierungsmittel genutzt.

Aluminiumtribromid $AlBr_3$ schmilzt bei 97.5 °C und siedet bei 255 °C ($\Delta H_f = -527$ kJ/mol), **Aluminiumtriiodid AlI_3** bei 189.4 °C bzw. 381 °C ($\Delta H_f = -314$ kJ/mol). Beide Halogenide sind auch im kristallisierten Zustand dimer (hexagonal-/kubisch-dichteste X-Packung im Falle $AlBr_3/AlI_3$; Dimerisierungsenthalpien: 121 bzw. 102 kJ je Mol Al_2X_6) und bilden mit Halogenid-Ionen Halogenokomplexe AlX_4^-.

Aluminiumsubhalogenide

Aluminium(I)-halogenide. Bildung, Zerfall, Stabilisierung. Leitet man den Dampf von *Aluminiumtrihalogeniden* AlX_3 unter vermindertem Druck bei 1000 °C über metallisches – unter den Temperaturbedingungen flüssiges – Aluminium, so verflüchtigt sich das Aluminium rasch und lässt sich an kühlerer Stelle in hochreinem Zustande wieder kondensieren. Es ist dies die Folge der – bei hoher Temperatur praktisch vollständig auf der rechten Seite liegenden – Gleichgewichtsreaktion:

$$2Al(f) + AlX_3(f) \leftrightarrows 3AlX(g)\ \Delta H_r = +245.3(F),\ +177.0(Cl),\ +171.7(Br),\ +170.1(I)[kJ/mol\ AlX], \quad (1)$$

bei der sich flüchtige, monomere **„Halogenaluminylene" AlX** („Aluminiummonohalogenide") bilden, welche bei langsamer Abkühlung wieder in AlX_3 und (kristallines) Al zerfallen. Man nutzt daher diese „*chemischen Transportreaktionen*" (vgl. S. 1409) zur Reinigung von Aluminium (vgl. den verwandten Vorgang: $Si + SiCl_4 \leftrightarrows 2SiCl_2$; S. 949) oder zur Abscheidung dünner Al-Schichten auf Festkörpern. Statt – wie beschrieben – im *offenen System* kann auch im *geschlossenen System* gearbeitet werden, indem man in ein langes, etwas AlX_3 enthaltendes, einseitig mit *unreinem* Aluminium gefülltes, evakuiertes und abgeschlossenes Rohr auf der Al-Seite stark erhitzt. Das hierbei entstehende Monohalogenid AlX diffundiert zum nicht erhitzten, kalten Rohrende, zersetzt sich dort zu *reinem* Aluminium und Trihalogenid AlX_3, das dann seinerseits wieder für die Bildung von AlX am heißen Rohrende zur Verfügung steht. Die Monohalogenide können außer gemäß (1) besonders bequem durch Überleiten von *Halogenwasserstoffen* HX über flüssiges *Aluminium* bei Temperaturen um 1000 °C und Drücken < 0.2 mbar gewonnen werden:

$$2Al(f) + 2HX(g) \rightarrow 2AlX(g) + H_2(g)\ \Delta H_r = +6.9(F),\ +40.8(Cl),\ +52.3(Br),\ +41.6(I)\ [kJ/mol\ AlX]. \quad (2)$$

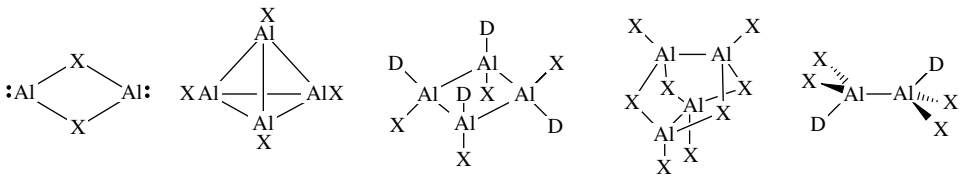
Die nach (1) oder (2) erzeugten Monohalogenide sind in Anwesenheit von viel Argon bei rascher Abkühlung des Gasgemischs auf die Temperatur des flüssigen Heliums oder Stickstoffs in einer Tieftemperaturmatrix *isolierbar*. Im Zuge des Abschreckens dimerisieren sie untergeordnet zu $(AlX)_2$. Eine Bildung von $(AlX)_n$ ($n > 2$) konnte bisher nicht nachgewiesen werden (vgl. $(BX)_n$, S. 1102). An mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen lassen sich die Monohalogenide in Form *roter Festkörper* abscheiden, die sich oberhalb −100 °C unter Disproportionierung von AlX (Rückreaktion (1)) zersetzen. Schreckt man die gemäß (2) erzeugten AlX-Dämpfe (X = Cl, Br, I) zusammen mit viel *Toluol*/*Diethylether* (Molverhältnis 3 : 1) auf −190 °C ab, so erhält man nach Erwärmen der Kondensate auf über −100 °C *tiefrote*

Lösungen, welche donorhaltige, u. a. wohl tetramere (s. unten) sowie möglicherweise donorfreie oligomere Monohalogenide AlX neben geringen Mengen AlX_3 enthalten, bei $-50\,^{\circ}C$ wochenlang haltbar sind, bei Raumtemperatur nur langsam *disproportionieren* (Rückreaktion (1); Stabilität: AlCl < AlBr < AlI) und von *Wasser* oder *Methanol* unter H_2-Entwicklung *oxidiert* werden (formal: $Al^+ + 2H^+ \rightarrow Al^{3+} + H_2$). Schreckt man Gasgemische von AlBr bzw. AlI und *Triethylamin* auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab, so fallen aus den beim Erwärmen gebildeten *gelben* Lösungen innerhalb weniger Tage *donorhaltige* **Tetraaluminiumtetrahalogenide Al_4X_4**; $4NEt_3$ (X = Br, I) in Form *gelber* Kristalle aus (Disproportionierung von $[AlBr(NEt_3)]_4 > 95\,^{\circ}C$).

Strukturen. Nachfolgende Zusammenstellung gibt AlX-Abstände und XAlX-Winkel zusammen mit AlX-Bildungs- und Dimerisierungsenergien (ΔH_f, ΔH_{DE}) der bei hohen Temperaturen im *Singulett-Grundzustand* thermodynamisch stabilen Monohalogenide AlX sowie ihrer – bei hohen Temperaturen nur untergeordnet vorliegenden – Dimeren $(AlX)_2$ wieder, wobei letzteren erwartungsgemäß keine Dialenstrukturen XAl═AlX, sondern Ringstrukturen $Al(\mu\text{-}X)_2Al$ (a) zukommen (Konzentrationsverhältniss von AlF zu Al_2F_2 bei $1200\,^{\circ}C$ ca. 10^{11}):

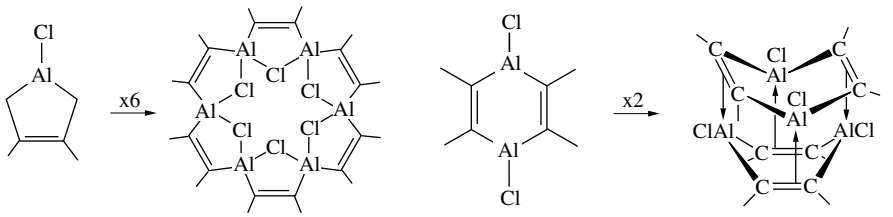
AlX(g), Al_2X_2(g)	**AlF**	**AlCl**	**AlBr**	**AlI**	**Al_2F_2**	**Al_2Cl_2**	**Al_2Br_2**
d_{AlX} [Å]/∢ XAlX [°]	1.655	2.138	2.295	2.56	1.888/73.9	2.479/81.8	2.680/84.7
ΔH_f bzw. ΔH_{DE} [kJ/mol]	−258	−48	−4	−66	bzw. −91	−30	−33

Entsprechend $(AlX)_2$ sollte auch $(AlX)_3$ eine Ringstruktur mit AlXAl-Brücken, $(AlX)_4$ analog $(BX)_4$ dagegen Tetraederstruktur (b) mit AlAl-Bindungen aufweisen. Den tetrameren Donoraddukten $[AlX \cdot NEt_3]_4$ liegt kein „nichtklassisches“ zentrales Atomgerüst mit Al_4-Tetraedern, sondern infolge der Adduktbildung mit dem starken Donor NEt_3 ein „klassischer“ planarer Al_4-Ring (c) zugrunde (AlAl-/AlBr-/AlN-Abstände = 2.643/2.417/2.094 (X = Br), 2.652/2.657/2.082 Å (X = I)). Zwischenprodukt der im Warmen erfolgenden Zersetzung von (c) ist möglicherweise das ikosaedrisch gebaute $Al_{12}X_{12}$, das sich durch AlCp* (vgl. S. 1173) in Form von $Al_{12}X_{10} \cdot 8\,AlCp^*$ abfangen lässt.

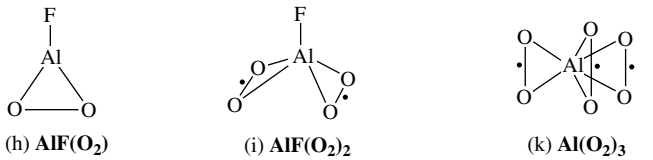


(a) **$(AlX)_2$** (Tieftemp.matrix) (b) **$(AlX)_4$** (unbekannt) (c) **$(AlX{\cdot}D)_4$** (isoliert) (d) **$(Al_2X_4)_2$** (unbekannt) (e) **$Al_2X_4{\cdot}2D$** (isoliert)

Chemische Eigenschaften. Die Monohalogenide AlX sind ähnlich wie BX (S. 1102) oder SiX_2 (S. 949) *sehr reaktiv* und können sich wie diese in *σ-Bindungen einschieben* (z. B. $AlCl + H_2 \rightarrow H_2AlCl + 76\,kJ$; $AlCl + HCl \rightarrow HAlCl_2 + 214\,kJ$; AlH/AlCl-Abstände sowie HAlH-/ClAlCl-Winkel 1.55/2.09 Å sowie 124/118°). Darüber hinaus lassen sich die Monohalogenide AlX an *π-Bindungen addieren*: Kondensiert man Gasgemische von AlCl zusammen mit 2,3-Dimethylbutadien CH_2═CMe—CMe═CH_2 bzw. 2-Butin Me—C≡C—Me und einem inerten Lösungsmittel auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fläche, so enthält das Kondensat nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur die Verbindungen (f) bzw. (g), die



(f′) **AlCl·DMB** (f) **$(AlCl{\cdot}DMB)_6$** (g′) **$(AlCl{\cdot}C_2Me_2)_2$** (g) **$(AlCl{\cdot}C_2Me_2)_4$**

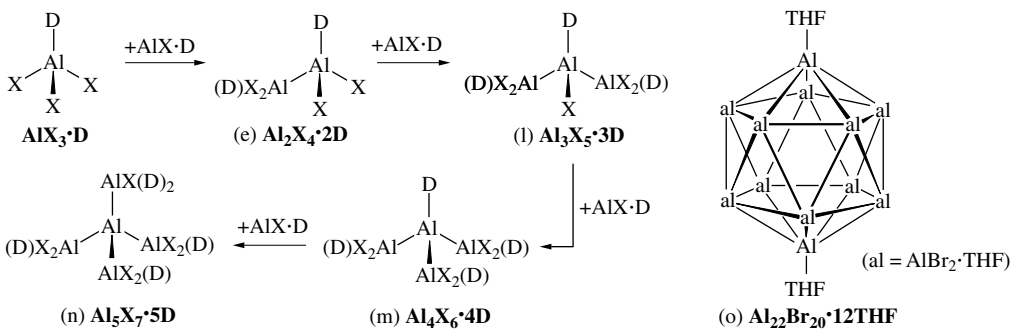


(h) **$AlF(O_2)$** (i) **$AlF(O_2)_2$** (k) **$Al(O_2)_3$**

Hexa- bzw. Dimere der wohl zunächst gebildeten Produkte (f′) bzw. (g′) darstellen (in (g) sind die Al-Atome einer Einheit (g′) jeweils mit der Doppelbindung einer anderen Einheit verknüpft; durch Donoren lässt sich (g) in Donoraddukte von (g′) aufspalten). Die photolytisch induzierte Reaktion von AlF (bzw. AlCl oder AlBr) mit O_2-Molekülen in einer Argontieftemperaturmatrix liefert die Peroxo- sowie Hyperoxoverbindungen $FAlO_2$ (h) sowie $FAl(O_2)_2$ (i) (bzw. $ClAlO_2$, $ClAl(O_2)_2$, $BrAlO_2$, $BrAl(O_2)_2$), wobei $FAlO_2$ (Singulett; C_{2v}-Symmetrie, $d_{AlF/AlO/OO} = 1.64/1.71/1.66$ Å; $\sphericalangle$ OAlO = 58°) bei niedrigen, $FAl(O_2)_2$ (Triplett; C_{2v}-Symmetrie, $d_{AlF/AlO/OO} = 1.66/1.86/1.37$ Å; $\sphericalangle$ OAlO = 43.2°) bei hohen O_2-Konzentrationen dominiert (bezüglich der Reaktion von AlX mit O-Atomen bzw. der Reaktion von Al- mit O_2-Molekülen, die zum Trihyperoxid $Al(O_2)_3$ (k) führt vgl. auch Anm.[50] auf S. 1156).

Aluminium(II)-halogenide. Während Bor(II)-halogenide $(BX_2)_2 = X_2B{-}BX_2$ zugänglich sind (S. 1102), ließen sich Aluminium(II)-halogenide $(AlX_2)_2 = X_2Al{-}AlX_2$ (*dimere* „*Aluminiumdihalogenide*“), welche ihrerseits Dimere (d) mit tetrakoordinierten Al-Atomen bilden könnten (vgl. hierzu $(RGaHal)_4$, S. 1207), wohl wegen ihrer – mit den Aluminium(I)-halogeniden vergleichbaren – hohen Disproportionierungslabilität bisher nicht nachweisen (isolierbares $(GaCl_2)_2$ liegt als Folge der – verglichen mit Al^+ höheren – Stabilität von Ga^+ gemischtvalent in Form des Salzes $Ga^+GaCl_4^-$ vor). Lässt man AlI-Toluol/Et_2O-Kondensate (zur Gewinnung s. oben) nach Einkondensieren von Pentan einige Monate bei −20 °C stehen oder tropft man AlX/Et_2O-Kondensate zu überschüssigem PhOMe, PhOEt, Me_3SiNMe_2 bzw. vereinigt $Al_2I_4 \cdot 2$PhOEt mit PEt_3 und lagert die Lösungen einige Zeit lang bei −20 bis 0 °C, so entstehen donorstabilisierte **Dialuminiumtetrahalogenide $Al_2X_4 \cdot 2D$** (e) in Form *farbloser* bis *gelber* Kristalle (X/D u. a. I/OEt_2, Br/PhOMe, I/PhOEt, Cl/Me_3SiNMe_2, Br/Me_3SiNMe_2, I/PEt_3; Al—Al-Abstände im Bereich 2.52–2.55 Å), die bei Raumtemperatur mehr oder weniger rasch disproportionieren: $3Al_2X_4 \cdot 2D \rightarrow 2Al + 4AlX_3 \cdot D + 2D$.

Gemischtvalente Aluminiumsubhalogenide. Die nach Erwärmen der Tieftemperaturkondensate von AlX in *Toluol*/*Tetrahydrofuran* (THF) auf Raumtemperatur erhältlichen *dunkelrotbraunen* Lösungen verwandeln sich bei Vorliegen von AlCl in Aluminium neben $AlCl_3 \cdot$ THF, bei Vorliegen von AlBr bzw. AlI ohne Aluminiumabscheidung u. a. in *farbloses* $Al_5Br_7 \cdot 5$THF sowie *blassgelbes* $Al_{22}Br_{20} \cdot 12$THF bzw. in *farbloses* $Al_2I_4 \cdot 2$THF (s. oben). Die Subhalogenide $Al_2I_4 \cdot 2$THF und $Al_5Br_7 \cdot 5$THF entstehen offensichtlich durch sukzessive Insertion von $AlX \cdot$ THF in die AlX-Bindungen der Trihalogenide $AlX_3 \cdot$ THF, die sich im Zuge des Abschreckens des AlX/Toluol/THF-Gemischs durch AlX-Disproportionierung bilden. Hierbei erhält man im Sinne des nachfolgenden Formelschemas zunächst (e) (vgl. Al(II)-halogenide, oben), dann (l) (bisher $Ga_3I_5 \cdot 3PEt_3$ mit Ga anstelle von Al, vgl. S. 1194), des Weiteren (m) (bisher kein Verbindungsbeispiel) und schließlich – im Zuge der Insertion von $AlX \cdot$ THF in die Al(THF)-Bindung von (n) – das Al-zentrierte, oberhalb von 100 °C zerfallende Halogenid $Al_5Br_7 \cdot 5$THF (n) (mittlere Oxidationsstufe von Al: +1.4). Letzteres liegt im Kristall in Form eines Salzes, gebildet durch Eigenionisation von (n), vor: $2Al_5Br_7 \cdot 5THF \rightarrow Al_5Br_6 \cdot 6THF^+Al_5Br_8 \cdot 4THF^-$ (d_{AlAl} ca. 2.54 Å; vgl. $2PCl_5 \rightarrow PCl_4^+PCl_6^-$). Das Galliumhalogenid $Ga_5Cl_7 \cdot 5OEt_2$ (S. 1194) unterliegt im Kristall keiner Eigenionisation, ebenso die aus AlCl und ECl_4 (E = Si, Ge) in Toluol/Ether erhältlichen, mit (n) isoelektronischen Verbindungen $E(AlCl_2 \cdot OEt_2)_4$.



Das zentrale Strukturelement des bei Raumtemperatur labilen Halogenids $Al_{22}Br_{20} \cdot 12$THF (o) bildet ein (gestauchtes) Al_{12}-Ikosaeder, wobei im Sinne der Formulierung $Al_{12}[AlBr_2 \cdot THF]_{10} \cdot 2$THF 10 der 12 Al-Atome mit $AlBr_2 \cdot$ THF-Gruppen und 2 Al-Atome mit THF-Molekülen verknüpft sind. Das aufgefundene Al_{12}-Ikosaeder steht in Übereinstimmung mit den Wade'schen Regeln: die 10×2 (**Al**$AlBr_2$) + 2 × 3 (**Al**THF) = 26 = 2*n* + 2 Clusterelektronen sprechen für die Bildung eines Al_{12}-Clusters vom *closo*-Typ (Ikosaeder). Für $Al_{22}Br_{20} \cdot 12$THF ergibt sich formal eine mittlere Al-Oxidationsstufe von +0.91, was eine Disproportionierung von 23 AlBr in $Al_{22}Br_{20} + AlBr_3$ entspricht. Der Weg der Bildung von $Al_{22}Br_{20} \cdot 12$THF ist weniger einsichtig als der der Bildung von $Al_5Br_7 \cdot 5$THF.

2.4 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums[38,49]

Überblick

Dem Siliciumtetrahydroxid $Si(OH)_4$ (Kieselsäure), dem wasserärmeren Siliciumoxiddihydroxid $SiO(OH)_2$ (Metakieselsäure) und dem noch wasserärmeren Siliciumdioxid SiO_2 (Kieselsäureanhydrid) entsprechen beim Aluminium, dem linken Periodennachbarn des Siliciums, das *Aluminiumtrihydroxid* **$Al(OH)_3$**, das *Aluminiumoxidhydroxid* **AlO(OH)** und das *Dialuminiumtrioxid* **Al_2O_3**. Anders als die Sauerstoffverbindungen des vierwertigen Siliciums, bei denen nur der saure Charakter ausgeprägt ist (Bildung von Silicaten), verhalten sich die Sauerstoffverbindungen des dreiwertigen Aluminiums *amphoter*, wirken also sowohl *sauer* wie *basisch* (Bildung von *Aluminaten* und *Aluminiumsalzen*).

Außer Aluminium(III)-oxid Al_2O_3 gibt es noch ein Aluminium(I)-oxid **Al_2O** (vgl. SiO) und ein Aluminium(II)-oxid **AlO**, die nur im gasförmigen Zustand bei sehr hohen Temperaturen stabil sind und beim Verdampfen von Al_2O_3 oder durch Reduktion von Al_2O_3 mit Al bei 1800 °C entstehen. Auch existieren Aluminiumoxidhalogenide **AlOX**, welche sich formal von AlO(OH) durch Ersatz von OH gegen Halogenid ableiten und u. a. gemäß $3\,AlX_3 + As_2O_3 \rightarrow 3\,AlOX + 2\,AsX_3$ bei höheren Temperaturen als *farblose*, hygroskopische (X = Cl, Br, I) Feststoffe gewonnen werden können, welche bei sehr hohen Temperaturen in AlX_3 und Al_2O_3 dismutieren. In ihnen liegt AlOX zum Unterschied von den homologen Boroxidhalogeniden BOX (vgl. S. 1107) nicht trimer sondern *polymer* vor. Bezüglich der in einer Tieftemperaturmatrix haltbaren *Aluminiumoxide* Al_2O, AlO, $Al(O_2)_3$ sowie *-halogenidoxide* AlOX vgl. Anm.[50]

Nachfolgend werden zunächst *Aluminiumhydroxide* und *-oxide*, anschließend *Aluminate* und *Aluminiumsalze* sowie im Zusammenhang mit den Trihydroxiden einige Grundlagen der *Olation* und *Oxolation* näher besprochen. Bezüglich der *Alumosilicate* (*Aluminosilicate*)[51] vgl. S. 958, 970.

Aluminiumhydroxide; Olation und Oxolation

Aluminiumtrihydroxid $Al(OH)_3$ kommt in der Natur kristallisiert als „*Hydrargillit*“ („*Gibbsit*“, γ-$Al(OH)_3$) und – verunreinigt mit AlO(OH), Eisenhydroxiden, Tonmineralen, Titandioxid – als „*Bauxit*“ (S. 1137, 1159) vor. Als *amphoteres Hydroxid* löst sich $Al(OH)_3$ sowohl in *Säuren* wie in *Basen* auf. In ersterem Falle entstehen „*Aluminiumsalze*“ Al^{3+}, in letzterem „*Aluminate*“ $Al(OH)_4^-$ (Näheres s. weiter unten):

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3\,H_2O, \quad (1)$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-. \quad (2)$$

Darstellung. In Umkehrung der Gleichgewichtsreaktionen (1) und (2) fällt Aluminiumhydroxid bei der Zugabe von *Basen zu Aluminiumsalzlösungen* (Abfangen der im Gleichgewicht

---

[49] **Literatur.** ULLMANN: „*Aluminium Oxide*“, **A1** (1985) 557–594; J. Liebertz: „*Synthetische Edelsteine*“, Angew. Chem. **85** (1973) 326–333; Int. Ed. **12** (1973) 291; R. Kniep: „*Synthese von Edelsteinen und Imitationen*“, Kontakte (Darmstadt) 1991, Nr. 2, S. 17–32; Mehrere Autoren: „*Aluminium and biological systems*“, Coord. Chem. Rev. **149** (1996) 1–400 (u. a. R. W. Smith: „Kinetic aspects of aqueous aluminium chemistry: environmetal implications“, S. 81–93); R. C. Mehrotora, A. Singh „*Recent Trends in Metal Alkoxide Chemistry*“, Progr. Inorg. Chem. **46** (1997) 239–454.

[50] **Matrixisolierte Aluminiumoxide und -oxidhalogenide.** Zur *Isolierung* von monomerem **Dialuminiumoxid Al_2O** (lineares Molekül Al—O—Al, $d_{AlO} = 1.70$ Å) und monomerem **Aluminiumoxid AlO** ($d_{AlO} = 1.62$ Å; ber. für Al—O/Al═O = 1.91/1.71 Å) kondensiert man verdünntes, durch Erhitzen von Al_2O_3 erhältliches Al_2O- und AlO-Gas zusammen mit viel Inertgas auf mit Helium gekühlte Flächen. Kondensiert man in entsprechender Weise gasförmige Al-Atome in Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen oder gasförmiges AlF bzw. AlCl in Anwesenheit von Sauerstoffatomen, so erhält man eine Tieftemperaturmatrix mit monomerem **Aluminiumtrihyperoxid $Al(O_2)_3$** (Quartett-Grundzustand; zur Struktur vgl. Formel (k) auf S. 1154: $d_{OO/AlO} = 1.36/1.84$ Å, $\sphericalangle$ OAlO = 43°), monomeres **Aluminiumoxidfluorid AlOF** sowie **-chlorid AlOCl** (lineare Moleküle O═Al—X; $d_{AlO/AlF} = 1.57/1.62$ Å, $d_{AlO/AlCl} = 1.57/2.05$ Å). Vgl. auch **Aluminiumperoxidfluorid $Al(O_2)F$** und **Aluminiumdihyperoxidfluorid $Al(O_2)_2F$**, S. 1154.

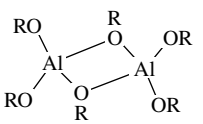
[51] **Nomenklatur.** Silicate in denen Al^{3+}-Ionen teilweise Si^{4+}-Ionen ersetzen (Al^{3+} von 4 O-Atomen umgeben) bezeichnet man als „*Alumosilicate*“ („*Aluminosilicate*“), Silicate in denen Al^{3+}-Kationen Silicat-Anionenladungen neutralisieren (Al^{3+} von 6 O-Atomen umgeben) als „*Aluminiumsilicate*“.

(1) befindlichen Wasserstoff-Ionen) und bei Zugabe von *Säuren zu Aluminatlösungen* (Abfangen der im Gleichgewicht (2) befindlichen Hydroxid-Ionen) als weißer Niederschlag aus ($L_{Al(OH)_3} = c_{Al^{3+}} \cdot c^3_{OH^-} = 1.9 \times 10^{-33}$). Die *Fällungsform* ist dabei je nach Art der Fällung verschieden. Scheidet man $Al(OH)_3$ aus *Aluminatlösungen* bei Raumtemperatur *langsam* (z. B. durch Einleiten von Kohlendioxid: $2OH^- + CO_2 \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$) aus, so erhält man monoklines γ-**Aluminiumtrihydroxid γ-Al(OH)$_3$** („*Hydrargillit*“, „*Gibbsit*“; $\Delta H_f = -1282$ kJ/mol) von deutlich kristalliner Beschaffenheit, während bei *schneller* Fällung zunächst eine *metastabile Modifikation*, das hexagonale **α-Aluminiumtrihydroxid α-Al(OH)$_3$** („*Bayerit*“, $\Delta H_f = -1277$ kJ/mol), auftritt, die sich von selbst allmählich in die energieärmere Form des Hydrargillits umwandelt. Bei der Fällung aus *Aluminiumsalzlösungen* (z. B. mit Ammoniak: $H^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+$) entstehen zunächst amorphe Aluminiumhydroxide von wechselndem Wassergehalt, die langsam – schneller in der Wärme – auf dem Wege über α-$Al(OH)_3$ in γ-$Al(OH)_3$ übergehen.

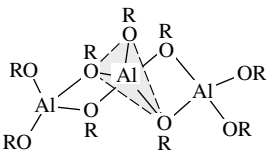
Das gefällte Aluminiumhydroxid hat wie die kondensierte Kieselsäure $SiO_2 \cdot aq$ und Zinnsäure $SnO_2 \cdot aq$ in *frischem* Zustande (als amorphes Hydroxid $Al(OH)_3 \cdot xH_2O = Al_2O_3 \cdot aq$) andere Eigenschaften als im „*gealterten*“ Zustande (als kristallisiertes Hydroxid $Al(OH)_3$). So wird letzteres viel schwerer von Säuren und Basen angegriffen als ersteres. Der Grund dafür ist einerseits die *Verkleinerung der Oberfläche* (vgl. S. 1430), andererseits der *Abbau instabiler Fehlstellen* des amorphen Netzwerkes bei der Kristallisation (vgl. S. 1764).

Strukturen. *Kristallisiertes* $Al(OH)_3$ besitzt eine Schichtstruktur, bei der jedes Al-Atom oktaedrisch von sechs OH-Gruppen umgeben ist und jede OH-Gruppe gleichzeitig zwei Al-Atomen angehört. Somit liegen kantenverknüpfte $Al(OH)_6$-Oktaeder vor. Die **α-Al(OH)$_3$-Struktur** lässt sich auch wie folgt beschreiben: In einer hexagonal-dichtesten Packung von OH^--Ionen ist jede übernächste Schicht zu $\frac{2}{3}$ mit Al^{3+}-Ionen besetzt (vgl. BiI_3-Struktur auf S. 833; anstelle Bi^{3+} und I^-: Al^{3+} und OH^-). Die **γ-Al(OH)$_3$-Struktur** baut sich aus entsprechenden Schichten kantenverknüpfter $Al(OH)_6$-Oktaeder auf; die Schichten liegen aber nicht wie in α-$Al(OH)_3$ so übereinander, dass die OH-Gruppen einer Schicht in den Mulden, sondern über den OH-Gruppen der nächsten Schicht liegen (zwischen den Schichten befinden sich in α-$Al(OH)_3$ demgemäß oktaedrische, in γ-$Al(OH)_3$ trigonal-prismatische Lücken).

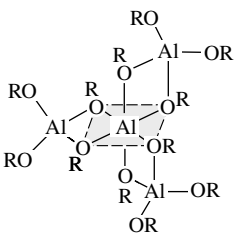
Die vom Aluminiumtrihydroxid $Al(OH)_3$ abgeleiteten, dem Borsäureester $B(OR)_3$ entsprechenden Aluminiumtrialkoholate (Aluminiumalkoxide) $Al(OR)_3$ sind zum Unterschied von den monomeren Bor-Verbindungen dimer (a), trimer (b), tetramer (c) oder polymer (z. B. $Al(OEt)_3$); auch im acac-Komplex (d) ist das zentrale Al-Atom wie in (c) oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben.



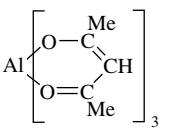
(a) z.B. **[Al(O*t*Bu)$_3$]$_2$**



(b) z.B. **[Al(O*i*Pr)$_3$]$_3$**



(c) z.B. **[Al(OPr)$_3$]$_4$**



(d) **[Al(acac)$_3$]**

Die Aluminiumtrialkoholate werden in Wasser leicht gemäß $Al(OR)_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3ROH$ hydrolysiert und bilden mit Alkoholaten MOR Addukte $M[Al(OR)_4]$, deren Anionen $[Al(OR)_4]^-$ wasserbeständiger sind und bei raumerfüllenden Gruppen R wie *t*Bu = $C(CH_3)_3$ hydrolysebeständig werden sowie nur noch geringe Basizität aufweisen. Das nach Ersatz der H-Atome in $[Al\{OC(CH_3)_3\}_4]^-$ durch F-Atome hervorgehende Anion $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ zählt wegen seiner besonders geringen Basizität zu den Spezies, die dem Ideal eines *nichtkoordinierenden Anions* schon sehr nahe kommen, und es ließen sich mit ihm eine Reihe extrem acider Kationen sowie Addukte dieser Kationen mit schwachen Donoren stabilisieren (Näheres S. 256).

Verwendung. *Technisch* wird „*Aluminiumhydroxid*“ $Al(OH)_3$ in großem Umfange nach dem Bayer-Prozess aus *Bauxit* gewonnen (S. 1138, Weltjahresproduktion: 50 Megatonnenmaßstab) und hauptsächlich in α-*Aluminiumoxid* sowie untergeordnet in andere Aluminium-Verbindungen (z. B. AlF_3, Na_3AlF_6, $AlCl_3$, $NaAlO_2$) verwandelt. *Feinteilige Aluminiumhydroxide* lassen sich durch spezielle Fällungs- und Impfverfahren nach dem Bayer-Prozess erzeugen. Sie werden als *Flammschutzmittel* und *Füllstoff* in Teppichbodenbelägen, Kunst- und Schaumstoffen, ferner als *Beizmittel* in der Textilindustrie, als *Bestandteil*

in Zahnputzmitteln, Papieren, Keramik, Schleifmitteln, Kosmetika, Schweißverhütungsmitteln, als *Trägermaterial* für Enzyme und als Ausgangsmaterial für *Aktivtonerden* genutzt. „*Aluminiumalkoholate*“ $Al(OR)_3$ verwendet man in der organischen Chemie zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen ($Al(OCHMe_2)_3 + 3\,O{=}CR_2 \rightleftarrows Al(OCHR_2)_3 + 3\,O{=}CMe_2$) und in der Lackindustrie u. a. zur Viskositätserhöhung und Runzelbildungsverminderung von Lacken.

Amphoterer Charakter von $Al(OH)_3$. Löst man das *Aluminiumsalz* AlX_3 einer *starken Säure* (Aluminiumhalogenid, -sulfat, -perchlorat) in Wasser, so bildet sich gemäß: $AlX_3 + 6\,H_2O \rightarrow Al(H_2O)_6^{3+} + 3\,X^-$ das oktaedrisch gebaute **Hexaaquaaluminium-Ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$** (in Form von Salzen $[Al(H_2O)_6]X_3$ isolierbar), das als *schwache Kationsäure* ($pK_S = 4.97$) wirkt (etwa vergleichbar stark wie Essigsäure):

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+.$$

Als Folge der Säurewirkung von $Al(H_2O)_6^{3+}$ unterliegen *Aluminiumsalze schwacher Säuren* (Aluminiumsulfid, -carbonat, -cyanid, -acetat usw.) der Hydrolyse.

Bei *sehr kleiner Konzentration* (ca. 10^{-5} molar) lässt sich die Kationsäure $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ durch Zugabe von Alkali auf dem Wege

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)}_{(H_2O)_5}]^{2+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_2}_{(H_2O)_4}]^{+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_3}_{(H_2O)_3}] \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_4}_{(H_2O)_2}]^{-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_5}_{(H_2O)}]^{2-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_6]^{3-}$$

pH < 6	3–7	4–8	5–9	> 6	groß	sehr groß

sukzessive bis zum stark *basisch* wirkenden **Hexahydroxoaluminat $[Al(OH)_6]^{3-}$** deprotonieren (die pH-Angaben beziehen sich auf 10^{-5}-molare Lösungen). Hierbei wirken die zwischen den Endgliedern $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Al(OH)_6]^{3-}$ liegenden Ionen *amphoter*. Aus den verdünnten $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$-Lösungen fällt $Al(OH)_3$ im pH-Bereich 5–9 trotz seiner hohen Unlöslichkeit nicht aus, da die $[Al(OH)_3]_x$-Bildung gehemmt ist. Konzentrieren der Lösung oder Impfen mit $Al(OH)_3$-Kristallen fördert die Niederschlagsbildung.

Bei *höherer Konzentration* des Aluminiumsalzes (ca. 0.1-molar) ist die Kationsäure $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ nur bei pH-Werten < 3 in Wasser stabil. Bei pH-Werten 3–4 bildet sich über $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ unter Wasserabspaltung ein – in Salzen wie $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ vorkommendes – zweikerniges Komplexkation $[(H_2O)_4Al(\mu\text{-}OH)_2Al(OH_2)_4]^{4+}$. Seine Konzentration bleibt aber klein, da es auf dem Wege über das Kation $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ schließlich in das Kation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ übergeht, welches in einer 0.1-molaren Aluminiumsalzlösung bei pH-Werten 4–8 praktisch ausschließlich vorliegt und in Form des Salzes $Na_3[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_5$ gefällt werden kann.

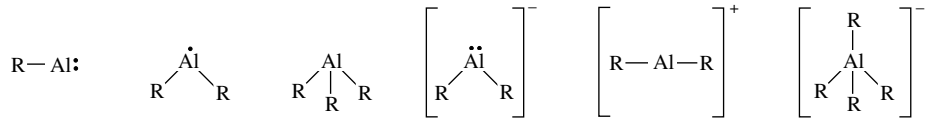
In den Kationen $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ und $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ weisen alle Al^{3+}-Ionen, im Kation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ alle bis auf ein vierzähliges Al^{3+}-Ion die Koordinationszahl 6 auf: die Aluminium-Ionen sind *oktaedrisch* von sechs (bzw. in einem Falle *tetraedrisch* von vier) Sauerstoffatomen umgeben. Zeichnet man infolgedessen für jede AlO_6-Gruppierung ein Oktaeder (für die AlO_4-Gruppierung ein Tetraeder), so lässt sich der Aufbau der erwähnten Ionen durch die in Fig. 245 wiedergegebenen Bilder veranschaulichen, in welchen jede freie Oktaederecke ein H_2O-Molekül, jede mehreren Oktaedern gemeinsame Ecke eine OH-Gruppe und jede drei Okta- und einem Tetraeder gemeinsame Ecke ein O-Atom bedeuten. Hiernach bildet das $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$-Ion einen Käfig der Zusammensetzung $[Al_{12}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{4+}$, in dessen Mitte ein tetraedrisch von Sauerstoff koordiniertes Al^{3+}-Ion sitzt. Letzteres Kation stellt ein Beispiel der **„Keggin-Ionen“** dar, welche sowohl als *Kationen* als auch *Anionen* existieren (vgl. S. 1597). Sie unterscheiden sich bei gleicher Zusammensetzung (13 Metallatome) in der gegenseitigen Orientierung der drei Oktaeder innerhalb der vier aus drei Oktaedern bestehenden Untereinheiten und werden als α-, β-, γ-, δ- und ε-Ionen bezeichnet. $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ entsteht in der α-Form aus $Al(OH)_3/H_4SiO_4$ unter hydrothermalen Bedingungen bei 300 °C, in der ε-Form durch Hydrolyse einer wässerigen $AlCl_3$-Lösung mit NaOH bei 95 °C. Erwärmt man letztere Lösung längere Zeit auf 127 °C, so bildet sich das Kation $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, das sich als Sulfat fällen lässt und aus zwei δ-Al_{13}-Keggineinheiten besteht, die durch vier AlO_6-Oktaeder miteinander verknüpft sind (größtes, bisher charakterisiertes Polykation).

Auch aus den bei hohen bis sehr hohen pH-Werten in Lösung vorliegenden Hydroxoaluminaten $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[Al(OH)_5(H_2O)]^{2-}$ und $[Al(OH)_6]^{3-}$ (isolierbar z. B. als Cal-

2.6 Organische Verbindungen des Aluminiums[38, 57, 58]

Überblick

Ähnlich wie die organischen Verbindungen des Siliciums Si_nR_p (S. 985) sind die *organischen Verbindungen des Aluminiums* Al_nR_p („*Alumane*“ oder kurz „*Alane*“) von hoher Bedeutung in der Technik und Grundlagenforschung[57]. Sie weisen im Sinne des Formelschemas meist nur *ein Al-Atom* auf ($n = 1$) und leiten sich dann von AlH_3 durch Austausch der H-Atome gegen organische Reste bzw. organische und zugleich anorganische Reste ab, wobei letztere in diesen *Organylmonoalanen* über Einfachbindungen mit dem ein- bis vierzähligen, ungeladenen oder geladenen Al-Atomen verbunden sein können.



Aluminylene *(Alandiyle)* **Alanyl-Radikale** *(Alanyle)* **Alane** **Alanyl-Anionen** *(Aluminylenate)* **Alanyl-Kationen** *(Alumocenium)* **Alan-Addukte** *(Aluminate)*

(R = org. Reste bzw. org. + anorg. Reste oder Donoren)

---

[57] **Literatur.** HOUBEN-WEYL: „*Organoaluminiumverbindungen*“, **13/4** (1970); ULLMANN: „*Aluminium Compounds, Organic*“, **A1** (1985) 543–556; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Aluminium*“ (vgl. Vorwort); B. Neumüller: „*Organometal fluorides of Al, Ga, In, Tl*“, Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 69–102; „*Organometallic sesquialkoxides of Al, Ga, In*“, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 50–55; B. Neumüller, E. Iravani: „*Metal phosphanido and metal arsanido cage compounds of Al, Ga, In*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 817–834; S. Schulz: „*Group 13/15 Organometallic Compounds – Synthesis, Structure, Reactivity and Potential Applications*“, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 225–317; B.R. Jagidar, E.F. Murphy, H.W. Roesky: „*Organometallic Fluorides of the Main Group Metals Containing the C—M—F Fragment*“, Prog. Inorg. Chem. **48** (1999) 351–456; R.A. Fischer, J. Weiß: „*Koordinationstendenz von Al, Ga, In an Übergangsmetalle*“, Angew. Chem. **111** (1999) 3002–3022; Int. Ed. **38** (1999) 2830; H. Roesky: „*The Renaissance of Aluminium Chemistry*“, Inorg. Chem. **43** (2004) 7284–7294; „*Chemistry of aluminium*(I)“, Chem. Commun. (2005) 4027–4038; G.H. Robinson: „*Mutiple Bonds Involving Aluminium and Gallium Atoms*“, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 283–294; A.J. Downs: „*Recent advances in the chemistry of group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiple bonded group 13 metal atoms*“, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 59–100; W. Uhl: „*Elementorganische Verbindungen mit Al—Al-, Ga—Ga- und In—In-Bindungen*“, Angew. Chem. **105** (1993) 1449–1461; Int. Ed. **32** (1993) 1386; „*The reactivity of organoelement compounds with Al—Al, Ga—Ga, In—In bonds*“, Coor. Chem. Rev. **163** (1997) 1–32; „*Organoelement Compounds Possessing Al—Al, Ga—Ga, In—In, and Tl—Tl Single Bonds*“, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 53–108; H. Schnöckel: „*Metalloid Al- and Ga-Clusters: A Novel Dimension in Organometallic Chemistry between the Molecular and Solid State Areas*“, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **19** (2005) 3131–3136; N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske: „*Ditrielalanes* $(R_3Si)_2E—E(SiR_3)_2$ *and Heterocubanes* $(R_3Si)_4E_4Y_4$ ($R_3Si = tBu_3Si$, tBu_2PhSi; *E = Al, Ga, In, Tl; Y = O, Se*)“, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 341–350; W. Uhl, F. Breher: „*Aluminium Atoms at High Connectivity Sites in Polyhedral Polyborane Analogous Clusters: From Aluminoboranes to Carbaalanes*“, Eur. J. Inorg. Chem (2000) 1–12; C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel: „*Aluminium*(*I*)*- und Gallium*(*I*)*-Verbindungen, Synthesen, Strukturen und Reaktionen*“, Angew. Chem. **108** (1996) 141–161; Int. Ed. **35** (1996) 129; H. Schnöckel, A. Schnepf: „*From AlX/GaX Monohalide Molecules to Metalloid Aluminium and Gallium Clusters*“, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 235–282; G. Linti, H. Schnöckel: „*Low valent aluminium and gallium compounds – structural variety and coordination modes to transition metal fragments*“, Coord. Chem. Rev. **206/207** (2000) 285–320; A. Schnepf, H. Schnöckel: „*Metallische Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen im molekularen Maßstab?*“, Angew. Chem. **114** (2002) 3682–3703; Int. Ed. **41** (2002) 3533; G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg: „*Clusters of the heavier Group 13 Elements*“, und W. Uhl, H. Roesky: „*Heteropolyalanes, -gallanes, -indanes and -thallanes*“ in M. Driess, H. Nöth: „Molecular Clusters of the Main Group Elements“, Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 126–168 und 357–390.

[58] **Geschichtliches.** Die erstmalige Erzeugung *organischer Verbindungen des Aluminiums* gelang Jahrzehnte vor der des Magnesiums (P. Barbier, V. Grignard; 1899) und Lithiums (W. Schlenk; 1917) gemäß $2Al + 3EtI \rightarrow Et_3Al_2I_3$ (W. Hellwachs, A. Schafarite; 1859) sowie $2Al + 3HgR_2 \rightarrow AlR_3 + 3Hg$ (B.G. Buckton, W. Odling; 1865) Trotzdem erkannte man deren Bedeutung erst relativ spät (ab 1950) – nach erfolgtem Ausbau der Chemie der Mg- und Li-Organyle und der Erkenntnis, dass die Reaktivität der Al-Organyle anders als die der Mg- und Li-Organyle im Medium Ether nicht zu, sondern abnimmt – mit dem Studium *reiner, etherfreier* Verbindungen $\mathbf{R_nAlH_{3-n}}$ und der Entdeckung ihrer hohen *Hydro-, Dehydro- und Carbaluminierungs*-Tendenz sowie ihrer *katalytischen Wirkung bei Olefinpolymerisationen* (K. Ziegler; Nobelpreis – zusammen mit G. Natta – im Jahre 1963). Noch später erkannte man dann – im Zusammenhang mit der erstmaligen Isolierung eines molekularen Dialans $\mathbf{Dsi_2Al—AlDsi_2}$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; W. Uhl; 1988) sowie von *tetrahedro*-Tetraalanen $\mathbf{Al_4R_4}$ (R = $Si\mathit{t}Bu_3$, C_5Me_5; H. Schnöckel, N. Wiberg; 1991) die hohe Tendenz des Aluminiums zur *Clusterbildung*. Den Ausbau der Chemie der Al- (wie auch Ga-) Clusterverbindungen $\mathbf{Al_nR_p}$ verdanken wir insbesondere dem deutschen Chemiker Hansgeorg Schnöckel (Alfred Stock Preis im Jahre 2004). Schließlich konnte mit **RAl:** (R = raumerfüllendes Amid, vgl. S. 1174) erstmals eine – carbenanaloge – monomere Al(I)-Verbindung synthetisiert werden (H.W. Roesky; 2000).

Darüber hinaus existieren einige *Organyloligoalane* Al_nR_p ($n > 1$) mit *Ketten*, *Ringen* und *Käfigen* (*Clustern*) miteinander verknüpfter Al-Atome. Von *technischer* und *praktischer Bedeutung* ist insbesondere die – im Falle der Li- und Mg-Organyle weniger ausgeprägte – Neigung der Aluminiumorganyle, sich bereitwillig an Alkene und Alkine unter Hydro- sowie Carbaluminierung anzulagern. Auch könnten sie als kostengünstige Reduktions- und Alkylierungsmittel Li- und Mg-Organyle zunehmend verdrängen. Von Interesse ist des weiteren ihr Einsatz als Vorstufen in der Produktion von Halbleitern und Spezialkeramiken.

Nachfolgend werden zunächst die *Aluminiumtriorganyle* sowie ihre Derivate, dann *Aluminiummonoorganyle* sowie ihre Derivate und schließlich *Oligoaluminiumorganyle* (höhere Organylalane) behandelt.

Aluminiumtriorganyle und Derivate

Darstellung. Man gewinnt die *aluminiumorganischen Verbindungen* analog den siliciumorganischen (S. 986) hauptsächlich nach drei Methoden: *oxidative Addition* von Organylhalogeniden an Aluminium („*Direktverfahren*“), *nucleophile Substitution* von Al-gebundenem Halogenid durch Organylanionen („*Metathese*“) und *Insertion* von Alkenen bzw. Alkinen in AlH-Bindungen von Organylalanen („*Hydroaluminierung*“), des weiteren gelegentlich durch Einwirkung von Quecksilberorganylen auf Aluminium („*Ummetallierung*“):

$$2\,Al + 3\,RHal \xrightarrow{Direktverfahren} RAlHal_2/R_2AlHal \quad \gtrless Al{-}Hal + R^- \xrightarrow{Metathese} \gtrless Al{-}R + Hal^-;$$

$$\gtrless Al{-}H + \gtrless C{=}C\lesssim \underset{Dehydroaluminierung}{\overset{Hydroaluminierung}{\rightleftharpoons}} \gtrless Al{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}H; \quad 2\,Al + 3\,HgR_2 \xrightarrow{Ummetallierung} 2\,AlR_3 + 3\,Hg.$$

Die *technische Erzeugung* der **Aluminiumtriorganyle AlR_3** erfolgt vorwiegend durch das Direktverfahren (i), die Hydroaluminierung (ii) bzw. durch die Alkenverdrängung (iii). Letzterer Prozess nutzt die – im Falle der siliciumorganischen Verbindungen weniger gegebene – Reversibilität der Hydroaluminierung (s. u.) aus.

(i) Zur Überführung des nach dem „*Direktverfahren*“ aus aktiviertem (oxidfilmfreiem) *Aluminium* gewonnenen Gemischs $RAlCl_2/R_2AlCl$ in Aluminiumtriorganyle destilliert man R_2AlCl nach Zugabe von NaCl ab ($RAlCl_2$ bleibt als nichtflüchtiges $Na[RAlCl_3]$ zurück) und setzt es mit Natrium zu Aluminiumtriorganyl um: $3\,R_2AlCl + 3\,Na \rightarrow 2\,AlR_3 + Al + 3\,NaCl$ (R = Me, Et). Somit erhält man AlR_3 nach diesem „*Prozess der Firma Hüls*“ summarisch gemäß:

$$Al + 3\,RCl + 3\,Na \rightarrow AlR_3 + 3\,NaCl.$$

Methylenchlorid lässt sich mit Al sogar zu einem Dialanylderivat $CH_2(AlCl_2)_2$ des Methans umsetzen.

(ii) Das zur „*Hydroaluminierung* benötigte *Diorganylalan* R_2AlH gewinnt man technisch aus *Aluminium* (aktiviert durch Zulegieren von 0.01–2 % Ti), *Wasserstoff* und *Aluminiumtriorganylen* bei 80–160 °C sowie 100–200 bar und setzt es anschließend bei 80–110 °C sowie 1–10 bar mit Alkenen zu AlR_3 um, z. B. $Al + \frac{3}{2}H_2 + 2\,AlEt_3 \rightarrow 3\,Et_2AlH$; $3\,Et_2AlH + 3\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow 3\,AlEt_3$ (Vermehrung des eingesetzten Triorganyls um 50 %). Somit erhält man nach diesem „*Ziegler-Prozess*“ summarisch gemäß:

$$Al + \tfrac{3}{2}H_2 + 3\,Alken \rightarrow AlR_3.$$

Aluminiumtriorganyle (Alken z. B. Ethen $CH_2{=}CH_2$, Propen $CH_2{=}CHMe$, *i*-Buten $CH_2{=}CMe_2$). Zu Reaktionsbeginn muss nur eine kleine Menge des zu synthetisierenden Aluminiumtriorganyls vorhanden sein.

(iii) Da Alkene in der Reihe $CH_2{=}CR_2$, $CH_2{=}CHR$, $CH_2{=}CH_2$ zunehmend schwerer durch *Dehydroaluminierung* freigesetzt und leichter durch *Hydroaluminierung* aufgenommen werden, lassen sich *i*-Butylgruppen in $Al\textit{i}Bu_3$ auf dem Wege einer Dehydro- und Hydroaluminierung durch andere Organylgruppen austauschen. Diese summarisch gemäß:

$$Al\textit{i}Bu_3 + 3\,CH_2{=}CHR \rightarrow Al(CH_2CH_2R)_3 + 3\,CH_2{=}CMe_2$$

ablaufende „*Alkenverdrängung*“ dient hauptsächlich zur Herstellung von Aluminiumtriorganylen mit längeren Organylketten.

Wegen der kommerziellen Verfügbarkeit der Aluminiumtriorganyle beschränkt sich deren *Erzeugung in Laboratorien* auf Spezialprodukte. Sie erfolgt im Wesentlichen durch Metathese oder Ummetallierung. Beispielsweise lässt sich die im Direktverfahren aus CH_2Cl_2 und Al erhältliche Verbindung $CH_2(AlCl_2)_2$ (s. o.) durch Chlorid/Organyl-Austausch in $CH_2(AlClMe)_2$ oder $CH_2(AlR_2)_2$ umwandeln (Einwirkung von $AlMe_3$ bzw. LiR = $LiCH(SiMe_3)_2$). Auch konnte durch Ummetallierung gemäß $2\,Al + 3\,Hg(SiMe_3)_2 \rightarrow Al(SiMe_3)_3 + 3\,Hg$ erstmals ein *Aluminiumtrisilyl* gewonnen werden.

Aus der Reihe der *Derivate* R_nAlX_{3-n} (X = H, Hal, OR, NR_2 usw.) der Aluminiumtriorganyle AlR_3 gewinnt man die **Hydride R_nAlH_{3-n}** ebenfalls nach dem *Ziegler-Prozess* (s. oben; Umsetzung von Al mit Alkenen im Molverhältnis 1 : 2), die **Halogenide R_nAlHal_{3-n}** durch *Direktsynthese* (s. oben). Die *Hydride* bilden sich auch aus AlR_3 durch *Dehydroaluminierung* (s. oben und unten), die *Halogenide* sowie zudem die **Alkoxide $R_nAl(OR)_{3-n}$**, die **Amide $R_nAl(NR_2)_{3-n}$** und *andere Derivate* aus AlR_3 durch *Protolyse* mit HX = HHal, HOR, HNR_2 usw. (s. unten):

$$AlR_3 + HX \xrightarrow{\text{Protolyse}} R_2AlX + RH;\ R_2AlX + HX \xrightarrow{\text{Protolyse}} RAlX_2 + RH.$$

Eigenschaften. Die *Aluminiumorganyle* R_nAlX_{3-n} stellen *farblose*, flüchtige bis hochschmelzende Feststoffe dar (vgl. Tab. 104). Die Verbindungen AlR_3, R_2AlH und $RAlH_2$ sind hochreaktiv. Sie *entflammen* an der *Luft* spontan (kurze R-Gruppen) oder nach Erwärmen, *reagieren* mit *Wasser heftig* bis *explosiv* und attackieren Lösungsmittel mit Ausnahme von gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen (der Kontakt mit $CHCl_3$ oder CCl_4 kann zu Explosionen führen). Deutlich weniger reaktiv verhalten sich die Derivate R_nAlX_{3-n} mit X = Hal, OR, NR_2 usw. Nachfolgend sei auf *Strukturen* und einige charakteristische *chemische Reaktionen* sowie *Verwendung* der Aluminiumtriorganyle und ihrer Derivate eingegangen.

Tab. 104 Kenndaten einiger organischer Aluminiumverbindungen R_nAlX_{3-n} (X = R, H, Hal, OR, NR_2).

R_nAlX_{3-n}	Smp. [°C]	Sdp. [°C][a)]	ϱ [g/cm³]	n[b)]	R_nAlX_{3-n}	Smp. [°C]	Sdp. [°C][a)]	ϱ [g/cm³]	n[b)]
$AlMe_3$	15	127	0.743	2	Me_2AlCl	− 45	126	0.996	2
$AlEt_3$	− 58	194	0.835	2[c)]	$MeAlCl_2$	72.7	97		2
$Al\textit{i}Bu_3$	− 6	38 (0.6)	0.781	1[c)]	Et_2AlOMe		74 (4)	0.909	3
$AlPh_3$	237			1–2	Et_2AlOEt	4.5	109 (10)	0.850	2
$AlCp_3$	60			2	Et_2AlNH_2	− 57			3
$AlH\textit{i}Bu_2$	− 80	114 (1)	0.789	3[d)]	Et_2AlNMe_2	6	66 (0.2)		2

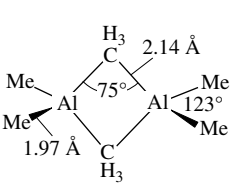
a) In Klammern Druck in mbar. **b**) Assoziationsgrad von R_nAlX_{3-n} in Kohlenwasserstoffen. **c**) In Gasphase monomer. **d**) In Gasphase dimer.

Strukturen. *Aluminiumtriorganyle* AlR_3 tendieren – anders als Bor-, Gallium- und Indiumtriorganyle – zur *Dimerisierung* über zwei AlRAl-Brückenbindungen falls R nicht allzu sperrig ist (vgl. Tab. 104). So liegt etwa $AlMe_3$ in fester und gelöster Phase (Kohlenwasserstoffe) dimer vor und dissoziiert erst in der Gaspahse bei höheren Temperaturen:

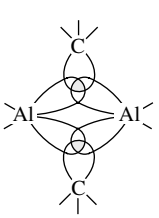
$$82.9\,kJ + (AlMe_3)_2 \leftrightarrows 2\,AlMe_3.$$

$AlPh_3$ ist im Festzustand dimer, in Lösung und in der Gasphase monomer, $AlMes_3$ bereits im Festzustand monomer (trigonal-planares AlC_3-Gerüst; die Mesitylgruppen 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ umgeben Al propellerartig). In analoger Weise bilden auch *Di-* und *Monoorganylalane* R_2AlH und $RAlH_2$ *Dimere* bzw. *Oligomere*, wobei Wasserstoff wie im polymeren AlH_3 die Brückenstellungen einnimmt. Z. B. ist reines flüssiges Me_2AlH oligomer und in der Lösung (Kohlenwasserstoffe) bzw. Gasphase dimer, reines flüssiges $i\text{Bu}_2AlH$ trimer und in der Gasphase dimer. *Dimer* oder *trimer* mit AlXAl-Brücken treten auch die *Derivate* R_2AlX und $RAlX_2$ der Aluminiumtriorganyle auf (X = Hal, OR′, NR'_2 usw.; vgl. die Formelbilder (g) und (h) sowie AlX_3). Die *Brückenbildungstendenz* sinkt hierbei für X in der Reihe $R'_2N > R'O > Cl > Br > RC{\equiv}C > Ph > Me > Et > i\text{Bu} > i\text{Pr} > t\text{Bu}$ und mit wachsender Raumerfüllung von R (R^*_2AlCl mit $R^* = Si\textit{t}Bu_3$ ist selbst im Kristall monomer).

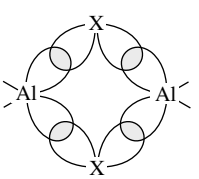
Der AlXAl-*Bindungsmechanismus* lässt sich vereinfachend so beschreiben, dass sp^3-Hybridorbitale der an der Brücke beteiligten Al-Atome (jedes Al steuert ein sp^3-Orbital bei) mit *einem* oder *zwei* Orbitalen



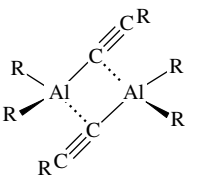
(a) **$[AlMe_3]_2$**



(b) **AlCAl-Brücke**



(c) **AlXAl-Brücke**



(d) **$[R_2AlC_2R]_2$**

des Brückenliganden wechselwirken (Drei- oder Zweizentren-Zweielektronen-Bindung). Die Brückenmethylgruppe in $(AlMe_3)_2$ (a) betätigt etwa ein sp^3-Hybridorbital (b) und der Brückenwasserstoff in $(R_2AlH)_3$ ein s-Orbital (vgl. Diboran, S. 1055), während die Brückengruppen X = Hal, OR′, NR'_2 in $(R_2AlX)_{2,3}$ zwei σ-Molekülorbitale (c) und die Brückenalkinylgruppe in $(R_2AlC{\equiv}CR)_2$ (d) ein sp-σ-Hybridorbital sowie ein π-Molekülorbital zur Brückenbindung beisteuern. Der Bindungsmechanismus der Brückenphenylgruppe in $(AlPh_3)_2$ (Ph-Ebene senkrecht zur AlAl-Achse ausgerichtet) liegt zwischen den Extremen (b) und (c).

Dehydro-, Hydro-Carbaluminierung. Triorganylalane AlR_3 unterliegen vergleichsweise leicht einer „*Dehydroaluminierung*“: $\gt Al{-}CR_2{-}CHR_2 \leftrightarrows \gt Al{-}H + CR_2{=}CR_2$ (s. weiter oben), und zwar zerfallen Verbindungen $\gt Al{-}CH_2{-}CHR_2$ ab etwa 80 °C, Verbindungen $\gt Al{-}CH_2{-}CH_2R$ ab ca. 120 °C. Umgekehrt lassen sich Di- oder Monoorganylalane R_2AlH oder $RAlH_2$ – ähnlich wie AlH_3 (S. 1147) – durch „*Hydroaluminierung*“ an Alkene anlagern. Die Additionen verlaufen *stereoselektiv* (*cis*) und mehr oder weniger *regioselektiv* (*anti*-Markownikov, S. 1069), sind aber weniger *chemoselektiv* als Hydroborierungen (neben CC- werden auch CY-Mehrfachbindungen angegriffen). Vgl. hierzu Darstellung von AlR_3 (iii) und bezüglich der Nutzung von AlR_3 das Nachfolgende.

Eine weitere charakteristische Reaktion der Aluminiumtriorganyle AlR_3 stellt die Einschiebung von Alkenen bzw. Alkinen in AlC-Bindungen dar („*Carbaluminierung*“, „*Aufbaureaktion*“ von K. Ziegler)[58]. Durch sukzessive Insertion von Ethylen lassen sich etwa gemäß

$$\gt Al{-}Et + n\,CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[(Aufbaureaktion)]{Carbaluminierung} \gt Al{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}Et$$

bei 110 °C und 100 bar Al-gebundene Organylgruppen mit bis zu 200 C-Atomen synthetisieren. Begrenzend wirkt hierbei die Konkurrenz zwischen Carbaluminierung und Dehydroaluminierung (die Carbaluminierung ist nicht reversibel). Die aus den Carbaluminierungsprodukten durch *Verdrängung mit Ethylen* bei 200–300 °C erhältlichen langkettigen 1-Alkene $CH_2{=}CH{-}(CH_2CH_2)_{n-1}{-}Et$ oder *durch Reaktion mit Sauerstoff und Wasser* auf dem Wege über Alkoholate $\gt Al{-}O{-}(CH_2CH_2)_n{-}Et$ zugänglichen unverzweigten Alkohole $HO{-}(CH_2CH_2)_n{-}Et$ sind von technischem Interesse (die Alkohole mit *n* um 12 stellen wichtige Vorstufen für biologisch abbaubare Tenside $HO_3S{-}O{-}(CH_2CH_2)_n{-}Et$ dar). *1-Alkene* $CH_2{=}CHR$ werden – anders als $CH_2{=}CH_2$ – nur einmal in die AlC-Bindung eingeschoben und dann bereits durch $CH_2{=}CHR$ verdrängt. Demgemäß erhält man nach $\gt Al{-}Pr + 2\,CH_2{=}CHMe \rightarrow \gt Al{-}CH_2{-}CHMe{-}Pr + CH_2{=}CHMe \rightarrow \gt Al{-}Pr + CH_2{=}CMe{-}Pr$ das Propendimere („*katalytische Alkendimerisierung*“; z. B. zur technischen Darstellung von Isopren $CH_2{=}CMe{-}CH{=}CH_2$ als Crackprodukt des Propendimeren; „*Good Year-SD-Verfahren*“).

Man nimmt bezüglich des Mechanismus der Carbaluminierung an (Analoges gilt für die Hydroaluminierung), dass zunächst Alken-π-Addukte der Aluminiumtriorganyle (e) gebildet werden, die sich in die Produkte (f) umlagern (man beobachtet stereospezifische *cis*-Addition und regiospezifische Addition von Al an die weniger substituierten ungesättigten C-Atome). Für die Existenz der zwischenzeitlichen Bildung von Addukten spricht die Struktur der auf S. 1154, Formel (g), behandelten Verbindung $[ClAl(MeC{=}CMe)]_4$ mit π-gebundenem Alken.

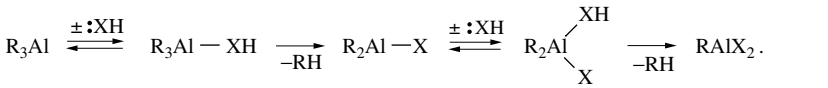
$$\begin{array}{c} H_2C{=}CHR \\ + \\ \gt Al{-}R \end{array} \underset{\text{(R = H)}}{\overset{\text{Carbaluminierung}}{\underset{\text{Dehydroaluminierung}}{\rightleftarrows}}} \underset{\text{(e)}}{\begin{array}{c} H_2C{=}CHR \\ \downarrow \\ \gt Al{-}R \end{array}} \leftrightarrows \underset{\text{(f)}}{\begin{array}{c} H_2C{-}CHR \\ \vert \quad \vert \\ \gt Al \quad R \end{array}} \qquad \text{(R = H, Organyl)}$$

Kleine Mengen $AlEt_3$ ermöglichen in Gegenwart geeigneter Übergangsmetallverbindungen wie $TiCl_4$ („*Ziegler-Natta-Katalysatoren*“, vgl. S. 1532) auch eine weitergehende *Polymerisation von Olefinen* wie Ethen oder Propen in Lösung bei niedrigen Temperaturen und Drücken („*Ziegler-Natta-Niederdruckverfahren*“)[58].

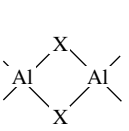
Reaktion mit Elektronendonoren. Addukte. Ähnlich wie der Aluminiumwasserstoff addieren auch Aluminiumtriorganyle *Elektronendonoren* D zu tetraedrisch gebauten Addukten $AlR_3 \cdot D$ (**„at-Komplexe“**), die in der Reihenfolge $D = Me_2Te < Me_2Se < Me_2O < AsMe_3 < PMe_3 < NMe_3 < R^-$ zunehmend stabiler werden. So bilden sich mit Organylanionen R^- gemäß $AlR_3 + LiR \rightarrow LiAlR_4$ kohlenwasserstofflösliche *Tetraorganylalanate* $[AlR_4]^-$ (reines $LiAlEt_4$ weist polymeren Bau auf: $\cdots Li(\mu{-}Et)_2Al(\mu{-}Et)_2Li(\mu{-}Et)_2\cdots$), die auch nach $3\,Na + 4\,AlR_3 \rightarrow 3\,NaAlR_4 + Al$ (R z. B. Et) zugänglich sind (vgl. hierzu die zu $Al_2iBu_6^{2-}$ führende Reaktion von $AliBu_3$ mit K). An Fluorid F^- kann sich AlR_3 sogar zweimal unter Bildung von Komplexen $[R_3Al{-}F{-}AlR_3]^-$ mit linearer AlFAl-Brücke (isoelektronisch mit SiOSi) anlagern. Die Adduktbildungsstabilität von AlR_3 hängt naturgemäß nicht nur von der Lewis-Basizität des Donors, sondern auch von der – die Lewis-Acidität von AlR_3 bestimmenden

– Elektronegativität der Reste R ab: $Al(C_6F_5)_3$ ist acider als $Al(C_6H_5)_3$ und bildet sogar mit Toluol einen π-Komplex; das $C_6F_5^-$-Addukt $[Al(C_6F_5)_4]^-$ zählt zu den schwach koordinierenden Anionen (S. 256).

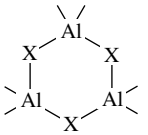
Substitutionsreaktionen. Im Falle *protonenaktiver Donoren* D = XH schließt sich der Adduktbildung mit AlR_3 – gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur – eine Eliminierung *eines* Moleküls Kohlenwasserstoff an, wodurch *Substitutionsprodukte* R_2AlX der Aluminiumtriorganyle entstehen, die ihrerseits wieder mit XH reagieren können (vgl. auch Darstellung von R_nAlX_{3-n}):



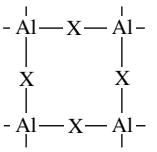
Die Substitution der zweiten (bzw. dritten) R-Gruppe durch X erfolgt hierbei schwerer als die der ersten; auch wickelt sich der R/X-Ersatz in Richtung XH = HalH, ROH, R_2NH zunehmend langsamer ab (Me_3AlNH_3 ist anders als Me_3AlOH_2 bei Raumtemperatur isolierbar). U. a. entstehen mit *Halogenwasserstoff* dimere *Halogenide* R_2AlHal (g), mit dem *Pseudohalogenwasserstoff* HCN tetrameres R_2AlCN (i) (enthält lineare AlCNAl-Anordnungen), mit *Alkoholen* R′OH dimere oder trimere Alkoholate R_2AlOR' (g, h), mit *Ammoniak* NH_3 oder *Aminen* $R'NH_2/R'_2NH$ dimere oder trimere Amide $R_2AlNR'_2$ (g, h) (die Trimeren sind meist sesselförmig – selten planar – gebaut). Raumerfüllende Reste können gegebenenfalls die Oligomerisierung verhindern: so bildet etwa $Al(NMe_2)_3$ Dimere, $Al\{N(SiMe_3)_2\}_3$ Monomere. Von Interesse ist des weiteren das nach patentierten Vorschriften durch vorsichtige *Hydrolyse* mit $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ aus $(AlMe_3)_2$ gewinnbare, hochkomplexe Gemisch von **M**ethyl**a**lum**o**xanen (**MAO**), das als Cokatalysator mit Cp_2ZrCl_2 (oder entsprechenden Metallocenylhalogeniden) in Anwesenheit von Alkenen den – Alkene hervorragend polymerisierenden – Katalysator Cp_2ZrMe^+ liefert (Struktur des Gegenions unbekannt).



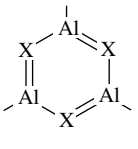
(z.B. $[Ph_2AlH]_2$; $[Me_2AlCl]_2$; $[Et_2AlOEt]_2$; $[Et_2AlNMe_2]_2$)
(g) **$[R_2AlX]_2$**



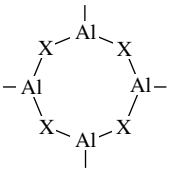
(z.B. $[Me_2AlH]_3$; $[Et_2AlOMe]_3$; $[Me_2AlNH_2]_3$; $[Me_2AlNMe_2]_3$)
(h) **$[R_2AlX]_3$**



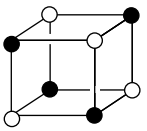
(z.B. $[Me_2AlF]_4$; $[Me_2AlCN]_4$)
(i) **$[R_2AlX]_4$**



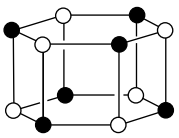
(z.B. [MeAlNDip]$_3$, Dip = 2,6-*i*PrC$_6$H$_6$)
(j) **[RAlY]$_3$**



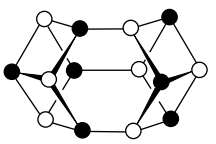
(z.B. [Mes*AlO]$_4$ Mes* = 2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)
(k) **[RAlY]$_4$**



(z.B. [*t*Bu$_3$SiAlO]$_4$; (C$_5$Me$_5$AlSe)$_4$; [C$_5$Me$_5$AlTe]$_4$; [HAlN*i*Pr]$_4$; [MeAlN*i*Pr]$_4$; [PhAlNPh]$_4$)
(l) **[RAlY]$_4$**

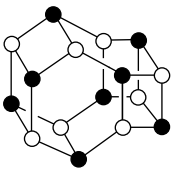


(z.B. [*t*BuAlO]$_6$; [HAlNPr]$_6$; [HAlN*i*Pr]$_6$; [MeAlN*i*Pr]$_6$; [MeAlNPh]$_6$; [HAlESi*i*Pr$_3$]$_6$)
(m) **[RAlY]$_6$**



(z.B. [MeAlNMe]$_7$)
(n) **[RAlY]$_7$**

● = AlR
○ = NR
E = P, As



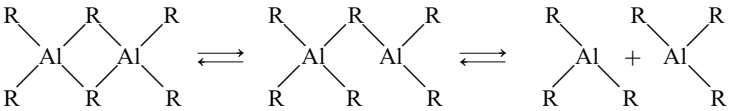
(z.B. [HAlNPr]$_8$, [MeAlNMe]$_8$)
(o) **[RAlY]$_8$**

Setzt man Donoren D = YH_2 (z. B. Amine RNH_2) mit AlR_3 um, so können unter Bildung von $[RAlY]_n$ *zwei* Moleküle Kohlenwasserstoff abgespalten werden, wobei der Oligomerisierungsgrad *n* von RAlY (2–16) von der Sperrigkeit der mit Al- bzw. mit Y verbundenen Reste sowie auch von den Darstellungs-

bedingungen für RAlY abhängt. Von besonderem Interesse ist hierbei eine *trimere* Verbindung, das borazinhomologe *Alazin-Derivat* $[MeAlNDip]_3$ („Alazol“; Dip = 2,6-iPr$_2$C$_6$H$_3$) der Konstitution (j), das als *farblose*, wasser- und luftempfindliche Substanz beim Erhitzen von $AlMe_3$ und $DipNH_2$ auf 170°C entsteht (bei 110°C bildet sich zunächst $[Me_2AlNHDip]_2$). Das Alazin weist einen planaren sechsgliederigen Al_3N_3-Ring, gleichlange kurze AlN-Bindungen (1.78 Å) auf, besitzt aber keinen aromatischen Charakter. Erwähnt seien des weiteren die *tetrameren* Derivate (l), denen eine Kubanstruktur zukommt, die man etwa auch bei den isoelektronischen Berylliumalkoholaten $[RBeOR]_4$ (S. 1224), des Weiteren bei Thalliumalkoholaten $[TlOR]_4$ (S. 1196) bzw. Platinhalogeniden $[R_3PtCl]_4$ (S. 1741) oder dem Lithiummethyl $[LiMe]_4$ (S. 1266) findet. Auffallenderweise liegt $[Mes^*AlO]_4$ als Folge der raumerfüllenden Supermesitylgruppen 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$ keine Kubanstruktur zugrunde; statt dessen bildet Al_4O_4 einen fast planaren achtgliederigen Ring (k). Bezüglich der Struktur einiger *hexa-, hepta-* und *oktameren* RAlY-Verbindungen vgl. (m), (n) und (o). Iminoalandimere $[RAlNR]_2$ lassen sich mit sehr raumerfüllenden Gruppen R verifizieren, *Monomere* RAl═Y sind nur in Form von Donoraddukten bekannt (S. 1274), aber wohl mit sehr raumbeanspruchenden Resten R auch als solche zugänglich.

Sind Donoren *ungesättigt*, so erfolgt nach Addition Organylwanderung, z. B.: $AlR_3 + RC{\equiv}N \rightarrow R_3Al{-}N{\equiv}CR \rightarrow R_2Al{-}N{=}CR_2$ (dimer), sodass es insgesamt zu einer Insertion der ungesättigten Gruppierung (hier N≡CR) in eine AlC-Bindung kommt. Die oben besprochene Carbaluminierung ist ein Spezialfall dieses Reaktionstyps. Die Addition von $CH_2(AlClMe)_2$ (Gewinnung s. o.) an Ketone führt nach diesem – zweimal hintereinander ablaufenden – Mechanismus im Sinne der Summengleichung $R_2C{=}O + CH_2(AlClMe)_2$ (in Et_2O) $\rightarrow R_2C{=}CH_2 + O(AlClMe)_2$ zum Austausch des Ketosauerstoffs gegen eine Methylengruppe („*Carbonylolefinierung*“; vgl. Wittig-Reaktion, S. 821).

Reaktion mit Elektronenakzeptoren. Addukte. Analog AlH_3 addieren auch dessen organische Verbindungen AlR_3 *Elektronenakzeptoren* A zu Addukten $AlR_3 \cdot A$ mit tetraedrischem Aluminium. Die *Dimerisierung* von *Aluminiumtriorganylen* beruht etwa auf einem derartigen Mechanismus. Die hierbei gebildeten Verbindungen $(AlR_3)_2$ stellen allerdings keine starren, sondern nicht starre (*fluktuierende*) Moleküle dar, deren exo- und brückenständige Organylgruppen durch reversible Spaltung einer oder beider Brückenbindungen intra- bzw. intermolekular rasch ausgetauscht werden.



Demgemäß bildet sich beim Zusammengeben von AlR_3 und AlR'_3 augenblicklich ein Gemisch aus AlR_3, R_2AlR', $RAlR'_2$ und AlR'_3; auch lassen sich gemischte Aluminiumtriorganyle unter Normalbedingungen nicht in reiner Form isolieren (Ausnahme z. B. $CH_2(AlR_2)_2$ mit den sperrigen Resten R = $CH(SiMe_3)_2$).

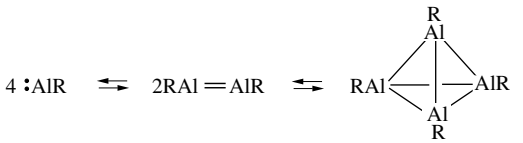
Substitutionsprodukte. Mischt man AlR_3 mit *Metallhalogeniden* oder *-alkoxiden* MX_n wie BX_3, AlX_3, GaX_3, GeX_4, SnX_4, ZnX_2, so erhält man auf dem Wege einer Addition der Elektronenpaarakzeptoren und Spaltung des gebildeten Addukts organische Verbindungen der betreffenden Metalle sowie *Substitutionsprodukte* der Aluminiumtriorganyle:

$$m\mathrm{AlR_3} + \mathrm{MX}_n \rightarrow m\mathrm{R_2AlX} + \mathrm{R}_m\mathrm{MX}_{n-m}.$$

Verwendung. Aluminiumtriethyl (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) dient in Kombination mit Übergangsmetallverbindungen wie $TiCl_4$ bzw. teilhydrolysiertem Aluminiumtrimethyl und Metallocenylhalogeniden wie Cp_2ZrCl_2 als Katalysator für die *Olefinpolymerisation* (s. o.). $AlEt_3$ verwendet man auch als Zwischenprodukt zur Herstellung *langkettiger Alkoholate* (s. o.). Die Verbindungen AliBu$_3$ und iBu$_2$AlH werden als selektive *Reduktionsmittel* für $SnCl_4$ genutzt (Bildung zinnorganischer Verbindungen).

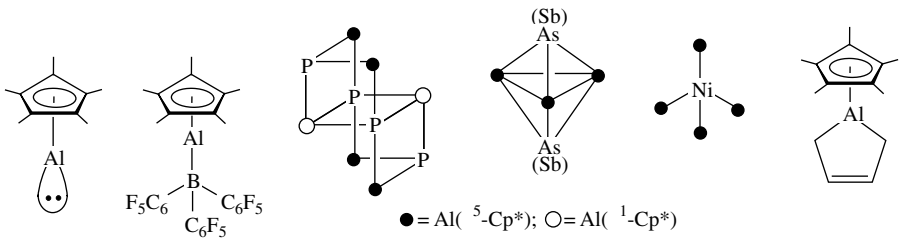
Aluminummonoorganyle und Derivate

Aluminylene AlR („*Alandiyle*“; R = Organyl) existieren wie andere *monomere Aluminium(I)-Verbindungen* AlX (X = Hal, OR′, NR'_2 usw.) in der Regel nur als *reaktive Spezies* (Singulett-Grundzustand; Al besitzt in :Al—R *vier* Außenelektronen). Die Al(I)-Verbindungen (a) lassen sich gegebenenfalls bei *hohen Temperaturen* in der *Gasphase* oder bei *niedrigen Temperaturen* in einer *Inertgasmatrix* isolieren und neigen zur *Disproportionierung* in metallisches und dreiwertiges Aluminium. U. a. erfolgt hierbei wohl zunächst auf dem Wege einer *Dimerisierung* unter Bildung von „*Dialenen*“ („*Dialuminenen*“) RAl═AlR (b) (*sechs* Al-Außenelektronen) eine Tetramerisierung unter Bildung von Tetrahedranen (c), in welchen den Al-Atomen jeweils *acht* Außenelektronen zukommen (bzgl. des Bindungsmechanismus in (c) s. u.; die Dimerisierung von AlX erfolgt – anders als die von AlR – über AlXAl-Brücken, vgl. S. 1154):



(a) **AlR** (b) **Al_2R_2** (c) **Al_4R_4**

Eine Verschiebung des Gleichgewichts (a) ⇆ (b) ⇆ (c) auf die Seite der Aluminylene bewirken insbesondere (raumerfüllende) Reste R, welche wie der Elektronendonor Cp* = C_5Me_5 zusätzlich durch Elektronenrückgabe den Elektronenmangel der Alandiyle (a) lindern. Tatsächlich bildet das aus AlHal und $MgCp^*_2$ in Et_2O/Toluol zugängliche $(AlCp^*)_4$ in Lösung „*Pentamethylcyclopentadienylaluminylen*" Al(η^5-Cp*) (d) in kleiner – mit zunehmender Temperatur wachsender – Gleichgewichtskonzentration. In der Gasphase liegt ausschließlich monomeres Al(η^5-Cp*) mit C_{5v}-Symmetrie vor (d_{AlC} = 2.39 Å; die Koordination des 6π-Elektronendonors $C_5Me_5^-$ an :Al^+ liefert dem Aluminium formal ein Elektronenoktett). Aluminylen AlR mit dem weniger raumerfüllenden Rest Cp = C_5H_5 liegt bei −80 °C als Tetramer (c) vor, das infolge der geringen Raumerfüllung von Cp bereits ab ca. −60 °C unter Al-Abscheidung disproportioniert, während die Spezies AlR mit den raumerfüllenderen Resten $C_5(CH_2Ph)_5$ bzw. $C_5H_2(SiMe_3)_3$ in Lösung monomer sind. AlR mit dem – zwar überladenen, aber nicht zur Elektronenrückgabe befähigten – Rest Si*t*Bu_3 bildet ein stabiles Tetrahedran $Al_4R^*_4$ ohne Neigung zur Dissoziation in Monomere. Entsprechendes gilt offensichtlich für das – aus sterischen Gründen nicht unter Bildung von (c) dimerisierende – Dialen Ar′Al═AlAr′ (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$; Dip = 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$).



(d) **AlCp*** (e) **Cp*AlBR$_3$** (f) **Cp*Al$_6$P$_4$** (g) **Cp$^*_3$Al$_3$Z$_2$** (h) **(Cp*Al)$_4$Ni** (i) **Cp*Al(C$_4$H$_6$)**

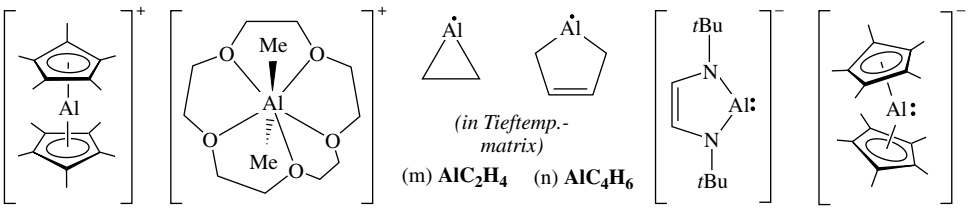
Die Al(I)-Verbindung :AlCp* wirkt als *Lewis-basisches* und *nucleophiles* Aluminylen, das sich gegenüber Metallen des d-Blocks wie CO oder PR_3 verhält und *reduzierend* wirkt. So wird AlCp* durch Addition an die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ stabilisiert (Bildung von (e)), greift P_4 nucleophil unter PP-Bindungsspaltung an (Bildung der Al(III)-Verbindung (f)), liefert mit Ni(1,5-Cyclooctadien)$_2$ (S. 1838) einen analog $Ni(CO)_4$ gebauten Ni(0)-Komplex (h) und addiert 2,3-Dimethylbutadien (Bildung der Al(III)-Verbindung (i)). Auffallenderweise reagieren Arsen und Antimon mit AlCp* zu den *closo*-Clustern (g) (2 × 3 (E) + 3 × 2 (AlCp*) = 12 = 2*n* + 2 Clusterelektronen; S. 1060) und nicht zu deren Dimeren (f) (als As- und Sb-Lieferanten setzt man die Cycloverbindungen $(ECMe_3)_4$ ein, die formal in 4E und 4CMe_3 (→ $2CH_2{=}CMe_2 + 2HCMe_3$) zerfallen).

Alanylkationen, -radikale, -anionen $AlR_2^{+/\cdot/-}$. Die (formale) Addition von *Organylkationen* an das freie Elektronenpaar von :AlR führt zu instabilen Alanylkationen AlR_2^+, welche auch durch Dehalogenidierung von R_2AlX (X = Halogen) zugänglich sein sollten (Oxidationsstufe von Al in AlR_2^+: +3), die (formale) Addition von *Organylradikalen* bzw. *-anionen* an :AlR zu instabilen Alanylradikalen $AlR_2^\bullet$ bzw. -anionen :AlR_2^-, deren Dimerisierungsprodukte $R_2Al{-}AlR_2$ bzw. $R_2Al{=}AlR_2^{2-}$ darstellen (erstere sind bei raumerfüllendem R isolierbar (S. 1175), letztere bisher wenig untersucht; Oxidationsstufe von Al in $AlR_2^\bullet/AlR_2^-$: +2/+1):

$$\overset{+1}{:}AlR \xrightarrow{+R^+} \overset{+3}{}AlR_2^+ \xleftarrow{-X^-} \overset{+3}{}R_2AlX; \quad \overset{+1}{:}AlR \xrightarrow{+R^\bullet} \overset{+2}{}AlR_2^\bullet \leftrightarrows \tfrac{1}{2}\overset{+2}{}Al_2R_4; \quad \overset{+1}{:}AlR \xrightarrow{+R^-} \overset{+1}{:}AlR_2^- \leftrightarrows \tfrac{1}{2}\overset{+1}{}Al_2R_4^{2-}.$$

Silyl-Kationen, -Radikale und -Anionen $SiR_3^{+/\cdot/-}$ (S. 989f) sind insgesamt leichter zugänglich als entsprechende Spezies des linken Periodennachbarn Al, weil in gleicher Richtung (i) das Elektronendefizit des Zentralelements wächst (zur Stabilisierung von AlR_2^+ sind Donoren notwendig), (ii) die Koordinationszahl des Zentralelements sinkt (eine Spaltung von $R_2Al{-}AlR_2$ erfordert raumerfüllendere Reste als die von $R_3Si{-}SiR_3$), (iii) die Elektronegativität des Zentralatoms abnimmt (AlR_2^- ist basischer und deshalb reaktiver als SiR_3^-).

Als Beispiele für isolierte **Kationen** AlR_2^+ seien $Cp_2^*Al^+$ (k) und $Me_2Al(15\text{-Krone-}5)^+$ (l) genannt (das Kation (k) liegt dem aus $(AlCp^*)_4$ und Al_2Cl_6 zugänglichen Salz $[(\eta^5\text{-}Cp^*)_2Al]^+[\eta^1\text{-}Cp^*AlCl_3]^-$ zugrunde; das Kation (l) weist pentagonal-bipyramidalen Bau auf mit $d_{AlC/AlO} = 2.00/2.13–2.26$ Å und ⩝ MeAlMe = 178°). Die Isolierung von **Radikalen** $AlR_2^\bullet$ gelingt durch Kondensation eines Hochtemperaturgemischs aus Al-Atomen in Anwesenheit von Alkanen oder Alkenen zusammen mit viel Inertgas (das Radikal $AlH(CH_3)$ entsteht z. B. durch Insertion von Al in eine CH-Bindung von CH_4, das Radikal (m) bzw. (n) durch Addition von Al an die π-Bindungen von $CH_2{=}CH_2$ bzw. $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$). Offensichtlich spaltet das sterisch überladene Dialan $R_2^*Al{-}AlR_2^*$ ($R^* = Si\,tBu_3$) um 50°C in Alkanen in geringem Ausmaß in Radikale $R_2^*Al^\bullet$ (S. 1175). **Anionen** AlR_2^- sind analog den homologen Spezies BR_2^- sehr reaktiv (basisch). Einige Befunde sprechen für die Möglichkeit einer Reduktion der Dialane $R_2Al{-}AlR_2$ ($R = CH(SiMe_3)_2$ bzw. $Si\,tBu_3$) mit Alkalimetallen unter zwischenzeitlicher Bildung von AlR_2^-. Denkbar wäre die Isolierung von Salzen mit dem (—*t*BuNCH=CHN*t*Bu—)Si- bzw. Cp_2^*Si-isoelektronischen Anionen (o) bzw. (p).

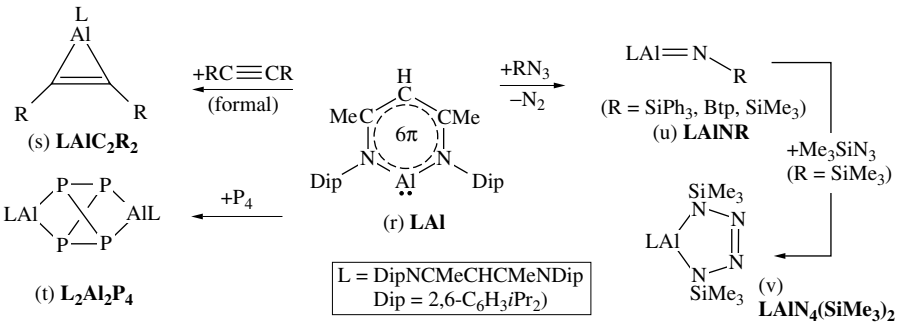


(k) $(AlCp_2^*)^+$ (l) $[Me_2Al(Krone)]^+$ (m) AlC_2H_4 (n) AlC_4H_6 (o) $[Al(NR_2)_2]^-$ (p) $[AlCp_2^*]^-$

Aminoaluminylene $AlNR_2$ sind als Aminoderivate der Organylaluminylene AlR wie letztere in Form von Donoraddukten zugänglich. Ein erstes derartiges Beispiel[58] liefert die *rote*, in Aromaten gut und Alkanen schlecht lösliche, bis 150°C metastabile, monomere Al(I)-Verbindung LAl (r) mit dem sterisch anspruchsvollen, eine Donorfunktion enthaltenden Rest:

$L = [{-}R\ddot{N}{-}CMe{=}CH{-}CMe{=}\ddot{N}R \leftrightarrow R\ddot{N}{=}CMe{-}CH{=}CMe{-}\ddot{N}R{-}]$ ($R = Dip = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2C_6H_3$)

(LAl ist gewinnbar nach: $LAlI_2 + 2K \rightarrow LAl + 2KI$; Struktur: planar sechsgliedriger AlNCCCN-Ring mit $d_{AlN} = 1.95$ Å, ⩝ NAlN ca. 90°). Die hohe Schutzwirkung von L zeigt sich darin, dass etwa Verbindungen $LAlX_2$ (X = H, Me, Hal, OH, NH_2 usw.) selbst mit X = OH oder NH_2 kondensations- sowie dimerisierungsstabil sind; auch konnten durch Reaktion von $LAlI_2$ mit $PhC{\equiv}CPh$ bzw. $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$ in Anwesenheit von Kalium (Lsm. Toluol) erstmals *Alacyclopropene* (s) gewonnen werden. Das sehr reaktive Aluminylen (r) vermag sich in PP-Bindungen des weißen Phosphors unter Bildung des *Al_2P_4-Clusters* (t) einzulagern. Des weiteren ließen sich durch Reaktion von (r) mit den Aziden Ph_3SiN_3 und $BtpN_3$ (Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$; Tip = 2,4,6-$i\text{Pr}_3C_6H_2$) erstmals *ungesättigte Aluminiumverbindungen* erzeugen, nämlich die mit Iminosilanen $R_2Si{=}NR$ (S. 1001) isoelektronischen, *donorstabilisierten, blassgelben* **Iminoalane** $LAl{=}NSiPh_3$ und $LAl{=}NBtp$ (u) (Iminoalane oligomerisieren normalerweise (S. 1148); bzgl. der Struktur vgl. $LGa{=}NBtp$ (S. 1206)). Das weniger überladene Azid Me_3SiN_3 liefert mit LAl das [2 + 3]-Cycloaddukt $LAlN_4(SiMe_3)_2$ (v) des wohl intermediär gebildeten Iminoalans $LAl{=}NSiMe_3$ (u).



(s) $LAlC_2R_2$ (r) **LAl** (u) **LAlNR** (t) $L_2Al_2P_4$ (v) $LAlN_4(SiMe_3)_2$

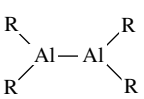
L = DipNCMeCHCMeNDip
Dip = 2,6-$C_6H_3i\text{Pr}_2$)

Oligoaluminiumorganyle und Derivate

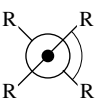
Überblick. Erst Ende des 20. Jahrhunderts (ab 1988)[58] wurde die Fähigkeit des Aluminiums zur Bildung (ungeladener und geladener) *molekularer Clusterverbindungen* Al_nR_p erkannt (R = Organyl, aber auch Silyl, Halogen, Alkoxy, Dialkylamino; *n* bisher 2–7, 12, 14, 22, 50, 69, 77; bzgl. des Begriffs Cluster

vgl. S. 149). Eine *Isolierung* der niedrigwertigen, normalerweise rasch zu Aluminium und Al(III)-Verbindungen disproportionierenden Cluster Al_nR_p ($p:n < 3$) als metastabile Spezies erfordert allerdings sperrige Reste R wie $N(SiMe_3)_2$, $CH(SiMe_3)_2$ $C(SiMe_3)_3$, Si*t*Bu$_3$, $Si(SiMe_3)_3$. Die Darstellung der Oligoaluminiumorganyle, -silyle, -amide (bzgl. der Halogenide vgl. S. 1154) erfolgt hauptsächlich im Zuge einer *Metathese* durch Reaktion von Organyl-, Silyl- bzw. Amid-Anionen mit Al(I)-halogeniden AlX in Lösung (X = Cl, Br, I; vgl. S. 1153). Hierbei wird die durch *n* ausgedrückte „Größe" der Al-Cluster u. a. durch die Geschwindigkeit der AlX-Disproportionierung in Al und Al_nHal_p sowie die Geschwindigkeit des Hal^-/R^--Austauschs bestimmt. Des weiteren führt die *Enthalogenierung* geeigneter Halogenalane R_2AlX bzw. $RAlX_2$ u. a. mit Alkalimetallen zu Al_nR_p (vgl. hierzu Bildung von Si_nR_p, S. 994). Schließlich lassen sich in einigen Fällen durch *Thermolyse* kleinere in größere Al-Clusterverbindungen umwandeln. Die **Strukturen,** die den – als Zwischenstufen auf dem Wege von AlR zu Al_x und AlR_3 interpretierbaren – Spezies Al_nR_p zugrunde liegen, sind vielfach als – durch R abgesättigte – Ausschnitte aus elementarem Aluminium deutbar und gegebenenfalls mithilfe der Wade-Mingos'schen Regeln (S. 926, 1060) erklärbar.

Aluminium(II)-Organyle und Derivate. Die Darstellung von luftempfindlichen **Dialanen** $(AlR_2)_2$ = **Al_2R_4** (w) ($p:n$ in $Al_nR_p = 2$) erfolgt durch *Dehalogenierung* von R_2AlX (X = Cl, Br) mit Na, K oder NaSi*t*Bu$_3$, wobei sich die betreffenden Spezies bei Vorliegen raumerfüllender Reste R wie Dsi, Tip, R* isolieren lassen:



(w) **Al_2R_4**



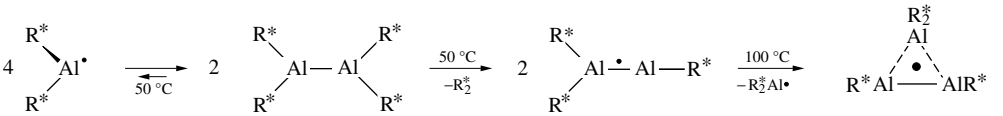
(w′)

	R = $CH(SiMe_3)_2$ = Dsi *farblos*	2, 4, 6-*i*$Pr_3C_6H_2$ = Tip *gelbgrün*	Si*t*Bu$_3$ = R* *rubinrot*
d_{AlAl}	2.65 Å	2.66 Å	2.75 Å
	8°	45°	90°

Was die Struktur betrifft, so sind die Al-Atome in Al_2R_4 planar von 2 R und 1 Al koordiniert, wobei der Winkel τ zwischen den R_2Al-Ebenen mit der Sperrigkeit von R (Dsi < Dip < R*) von 0° bis 90° anwächst (vgl. die Newman-Projektion (w′)). In gleicher Richtung verlängert sich der AlAl-Abstand (ber. für AlAl-Einfachbindung 2.60 Å) und es vertieft sich die *Farbe* des Dialans. Erwähnt sei noch das *gelbe,* fast planare, „halogenhaltige" Dialan (Ar′)IAl—AlI(Ar′) (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ mit Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3; d_{AlAl} = 2.609 Å; AlAl-Einfachbindungen liegen hiernach im Bereich von ca. 2.60–2.75 Å).

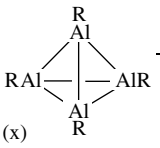
Al_2Dsi_4 wirkt als Lewis-Säure und vermag – anders als sterisch überladenes $Al_2R^*_4$ – Lewis-Basen wie Br^-, H^-, Me^- unter Bildung von **$Al_2R_4 \cdot D$** anzulagern. Das Anion $[iBu_3Al—AliBu_3]^{2-}$ des durch Reduktion von Al*i*Bu$_3$ mit Kalium in Hexan bei Raumtemperatur erhältlichen *braunen* Salzes $K_2Al_2iBu_6$ ist als zweifaches Donoraddukt **$Al_2R_4 \cdot 2D$** von D = *i*Bu^- an das – in Substanz nicht zugängliche – Dialan $iBu_2Al—AliBu_2$ zu klassifizieren. Des weiteren unterliegen die Dialane leicht einer Oxidation. Es werden etwa Chalkogenatome Y = O, S, Se, Te im Zuge der Reaktion von Al_2Dsi_4 mit Me_2SY (Y = O) bzw. Et_3PY (Y = S, Se, Te) in die AlAl-Bindung unter Bildung von $Dsi_2Al—Y—AlDsi_2$ *insertiert*.

Die Thermolyse des sterisch überladenen Dialans $Al_2R^*_4$ führt in Alkanen bei 50 °C unter *reversibler Spaltung* der AlAl-Bindung zum *Alanyl-Radikal* **$R^*_2Al^\bullet$** (S. 1174) in sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration (abfangbar mit H_2 oder I_2 unter Bildung von R^*_2AlH, R^*_2AlI) und zugleich unter *irreversibler Spaltung* einer AlSi-Bindung zum *blaugrünen*, bei Raumtemperatur metastabilen *Dialanyl-Radikal* **$R^*_3Al^\bullet_2$** (nahezu planares $Si_2AlAlSi$- und lineares AlAlSi-Gerüst mit kurzer, für eine Ordnung 1.5 sprechender Al—Al-Bindung von 2.54 Å). Bei 100 °C verwandelt sich $R^*_3Al^\bullet_2$ unter Eliminierung von R* (→ R^*_2) in das *schwarzgrüne*, ebenfalls bei Raumtemperatur metastabile *Cyclotrialanyl-Radikal* **$R^*_4Al^\bullet_3$** (Al_3-Ring mit zwei längeren Schenkeln (ca. 2.76 Å) und einer kürzeren Basis (2.70 Å); das Al-Atom an der Spitze der durch 5 Elektronen verknüpften 3 Al-Atome trägt 2 R*-Gruppen).



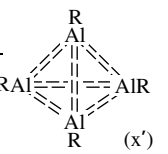
Durch Reduktion mit Alkalimetallen in $MeOCH_2CH_2OMe$ (DME) oder $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (TMEDA) lassen sich Al_2Dsi_4 bzw. Al_2Tip_4 – aber nicht $Al_2R^*_4$ – in die *dunkelblauen*, extrem luftempfindlichen *Dialan-Radikalanionen* $[R_2Al^{\bullet-}AlR_2]^-$ mit kurzer, für eine Ordnung von 1.5 sprechenden AlAl-Bindungslängen von 2.53 bzw. 2.47 Å überführen (die Reduktion von Al_2Tip_4 ist mit einer Planarisierung des R_2AlAlR_2-Gerüsts verbunden; diese ist im Falle von $Al_2R^*_4$ sterisch unmöglich). Die weitere Reduktion der Radikalanionen sowie die Reduktion von $Al_2R^*_4$ führt offensichtlich zum reaktiven *Alanyl-Anion* **R_2Al^-** (aus $K(DME)^+_2Al_2Dsi^-_4$ mit K erzeugtes Dsi_2Al^- schiebt sich in die OMe-Bindung von DME ein; aus $Al_2R^*_4$ und K erzeugtes $R^*_2Al^-$ lässt sich mit Ph_3CH zu R^*_2AlH protonieren). Ein *Dialan-Dianion* $[R_2Al{=}AlR_2]^{2-}$ ist wohl als Folge seiner Tendenz zur „*Coulomb-Explosion*" (S. 256) schwer zugänglich und bisher unbekannt (vgl. aber $[R_3Al—AlR_3]^{2-}$, S. 1170).

Aluminium(I)-Organyle und Derivate. Die Darstellung der luftempfindlichen, in nachfolgender Zusammenstellung aufgeführten ***tetrahedro*-Tetraalane** $(AlR)_4 = \mathbf{Al_4R_4}$ ($p:n$ in $Al_nR_p = 1$), deren Al-Atome gemäß (x) die Ecken eines *regulären Tetraeders* einnehmen, erfolgt (i) durch *Metathese* von AlX (X = Cl, Br, I) in Et_2O/Toluol mit LiTsi, NaHsi, NaR*, $MgCp^*_2$, (ii) durch *Enthalogenierung* von $TsiAlI_2$ bzw. Cp^*AlCl_2 in THF mit K oder (iii) durch Thermolyse von $Al_2R^*_4$ (gleichzeitige Bildung von $R^*_4Al^{\bullet}_3$; s. o.).



(x)

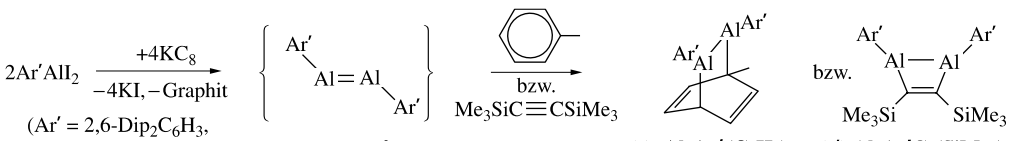
R =	$C(SiMe_3)_3$ (Tsi)	$Si(SiMe_3)_3$ (Hsi)	$SitBu_3$ (R*)	η^5-C_5Me_5 (η^5-Cp*)
	orangefarben	*violett*	*violett*	*gelb*
	d_{AlAl} 2.739 Å	2.602 Å	2.604 Å	2.769 Å
ΔE (4AlR → Al_4R_4)		≈ − 650 kJ/mol	≈ − 650 kJ/mol	≈ − 160 kJ/mol



(x′)

In Al_4R_4 ist jedes Al-Atom an einer Al—R-Zweizentren- und an drei AlAlAl-Dreizentren-zweielektronenbindungen beteiligt (Elektronenpaare über den Flächenmitten), sodass jedem Al-Atom ein Elektronenoktett zukommt (in der Formel x′ sind die 3z2e-Bindungen durch gestrichelte Dreiecke symbolisiert; die Formel x gibt demgegenüber nur die Konnektivitäten wieder). Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, liegen die *AlAl-Abstände* in Al_4Hsi_4 sowie $Al_4R^*_4$ im Bereich von Einfachbindungen (ber. 2.60 Å). Die größeren Abstände in Al_4Tsi_4 beruhen offensichtlich auf der vergleichsweise hohen Sperrigkeit der Tsi-Reste, die größeren Abstände in $Al_4Cp^*_4$ auf der Elektronenrückkoordination seitens der η^5-gebundenen Cp*-Reste. Mit wachsender AlAl-Bindungslänge hellt sich die *Farbe* der Verbindungen auf und erniedrigt sich die zur *Spaltung* von Al_4R_4 in 4 AlR-Einheiten aufzuwendende Energie. Während demgemäß $Al_4R^*_4$ (kurze AlAl-Abstände) bis 180 °C metastabil ist, liegt $Al_4Cp^*_4$ (lange AlAl-Abstände) in Lösung teilweise und in der Gasphase vollständig in AlCp* dissoziiert vor, wobei das gebildete Aluminylen AlCp* die Reaktivität des Tetrahedrans bestimmt (bezüglich einiger Reaktionsprodukte vgl. Formeln (e), (f), (h), (i) auf S. 1173). Allen Tetrahedranen ist die hohe *Oxidationsempfindlichkeit* gemeinsam: So bilden etwa die Chalkogene Heterocubane $R_4Al_4Y_4$ (Y = O, S, Se, Te; vgl. Formel l auf S. 1171).

Die Enthalogenierung des sterisch hoch-überladenen Alans $Ar'AlI_2$ mit KC_8 in Et_2O führt auf dem Wege über Ar′IAl—AlIAr′ (s. o.) zum **Dialen** („*Dialumen*“)$(AlAr')_2 = \mathbf{Al_2Ar'_2}$ ($p:n$ in $Al_nR_p = 1$), das sich allerdings bisher nicht als solches (y), sondern nur in Form seines [2 + 4]-Cycloaddukts (z) mit Toluol bzw. [2 + 2]-Cycloadduktes (z′) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen isolieren ließ (letztere Addukte weisen kurze AlAl-Bindungen von 2.58 Å bzw. 2.49 Å auf):



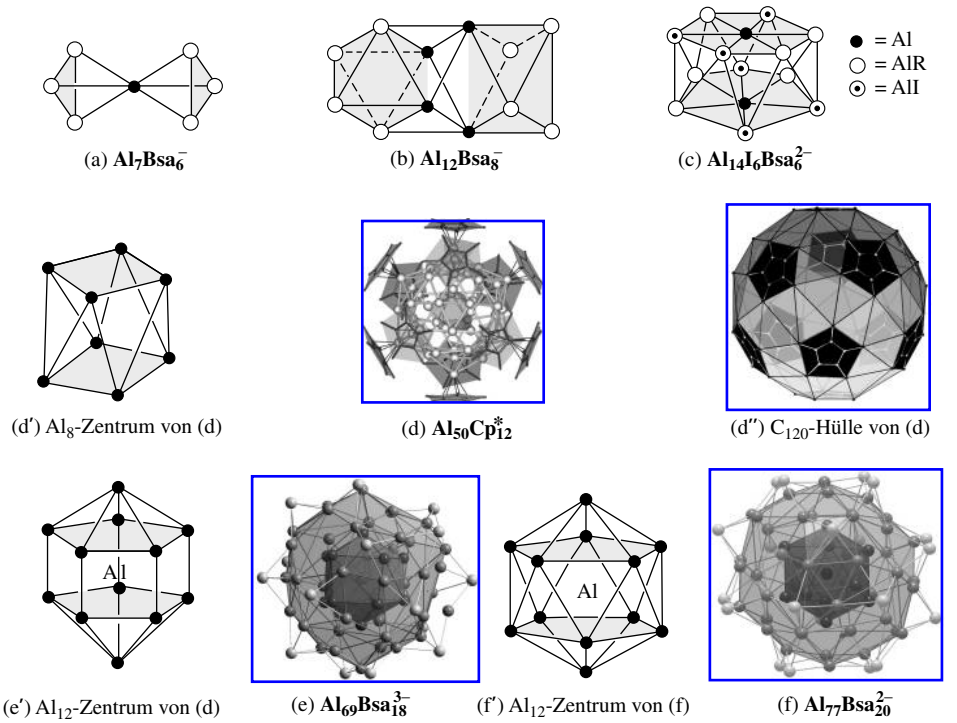
(y) $\mathbf{Al_2Ar'_2}$ (z) $\mathbf{Al_2Ar'_2(C_7H_8)}$ (z′) $\mathbf{Al_2Ar'_2C_2(SiMe_3)_2}$

Offensichtlich bleibt hier eine Dimerisierung von $Al_2Ar'_2$ zum Tetrahedran $Al_4Ar'_4$ aus sterischen Gründen versagt. Das Dialen Ar′Al═AlAr′ enthält nach ab initio Berechnungen ein *trans*-abgewinkeltes planares CAlAlC-Gerüst mit kurzem, für eine Doppelbindung sprechendem AlAl-Abstand und ist hinsichtlich einer Spaltung in Aluminylene AlR′ vergleichsweise stabil (anders als im Falle von AlCp* erfährt AlAr′ durch die Al-gebundene Gruppe keine elektronische Stabilisierung; vgl. hierzu die Stabilität von $Al_4R^*_4$ hinsichtlich einer Spaltung in AlR*).

Im Zusammenhang mit den Al(I)-Organylen sei noch erwähnt, dass AlCl und Li*t*Bu in Et_2O/Toluol eine Verbindung liefert, die sich durch K/Na zu $[Al_6tBu_6]^{-\bullet}$ reduzieren lässt, und dass die Enthalogenierung von iBu_2AlCl mit K in Hexan *dunkelrotes* $[Al_{12}iBu_{12}]^{2-}$ liefert. Ersterem Anion kommen fast, letzterem exakt $(2n + 2)$ Gerüstelektronen zu, sodass gemäß den Wade'schen Regeln *closo*-Strukturen vorliegen (Oktaeder, Ikosaeder; vgl. $B_6H_6^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, S. 1084).

Aluminium(< I)-Organyle und Derivate. Darstellung. Die luftempfindlichen aluminiumreichen Verbindungrn Al_nR_p ($n > p$), deren Al_n-Cluster durch eine Hülle von Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen R = $N(SiMe_3)_2$ (Bsa) geschützt sind, entstehen beim langsamen Zutropfen von LiBsa in Hexan zu unterschiedlich warmen Et_2O/Toluol-Lösungen von AlX. Und zwar bildet sich aus AlCl bei − 7 °C $Al_7Bsa_6^-$, bei 25 °C $Al_{12}Bsa_8^-$, bei 60 °C $Al_{69}Bsa_{18}^{3-}$ und aus AlI bei 25 °C $Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}$, bei 60 °C $Al_{77}Bsa_{20}^{2-}$. Tropft man andererseits $MgCp^*_2$ in Heptan zu einer auf − 78 °C gekühlten Lösung von AlBr in THF/Toluol (anstelle von Et_2O/Toluol) und belässt das Reaktionsgemisch 24 h bei − 30 °C, so bildet sich nicht ausschließlich $Al_4(\eta^5\text{-}Cp^*)_4$ (s. o.), sondern auch $Al_{50}(\eta^5\text{-}Cp^*)_{12}$ in hoher Ausbeute.

Die Strukturen der zentralen Al_n-Cluster von $\mathbf{Al_7Bsa_6^-}$ (zwei Al_4-Tetraeder mit gemeinsamem Al-Atom), von $Al_{12}Bsa_8^-$ (zwei miteinander mehrfach verknüpfte, einseitig geöffnete Al_6-Oktaeder) und von $\mathbf{Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}}$ (zweifach-überkapptes hexagonales Antiprisma) sind in Fig. 246a, b, und c veranschaulicht. Die Al_n-Cluster der Spezies mit 50, 69 und 77 Al-Atomen sind gemäß Fig. 246d, e und f – anders als



(a) $\mathbf{Al_7Bsa_6^-}$ (b) $\mathbf{Al_{12}Bsa_8^-}$ (c) $\mathbf{Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}}$

(d′) Al_8-Zentrum von (d) (d) $\mathbf{Al_{50}Cp^*_{12}}$ (d″) C_{120}-Hülle von (d)

(e′) Al_{12}-Zentrum von (d) (e) $\mathbf{Al_{69}Bsa_{18}^{3-}}$ (f′) Al_{12}-Zentrum von (f) (f) $\mathbf{Al_{77}Bsa_{20}^{2-}}$

Fig. 246 Strukturen von $Al_7Bsa_6^-$ (**a**), $Al_{12}Bsa_8^-$ (**b**), $Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}$ (**c**), $Al_{50}Cp^*_{12}$ (**d**), $Al_{69}Bsa_{18}^{3-}$ (**e**) und $Al_{77}Bsa_{20}^{2-}$ (**f**), des weiteren der Bau der Al_8- und Al_{13}-Zentren (**d′**), (**e′**), (**f′**) der Cluster (**d**), (**e**), (**f**) sowie der C_{120}-Hülle (**d″**) des Clusters (**d**) (die $N(SiMe_3)_2$- (Bsa-) Gruppen der Cluster (a), (b), (c), (e), (f) sind übersichtlichkeitshalber nicht wiedergegeben, jedoch die C_5Me_5- (Cp*)-Gruppen des Clusters (d)).

die mit 7, 12 und 14 Al-Atomen – nicht mehr *ein*-, sondern *mehrschalig* aufgebaut. Und zwar weist $\mathbf{Al_{50}Cp^*_{12}}$ ein zentrales Al_8-Antiprisma auf (1. Schale Fig. 246d′), das von 30 Al-Atomen in Form eines Ikosidodekaeders mit 12 Fünfecks- und 20 Dreiecksflächen umgeben ist (2. Schale), wobei jede Fünfecksfläche von einer (Al-η^5-Cp*)-Einheit überdacht wird; die Al-Atome dieser 3. Schale bilden ihrerseits ein reguläres Ikosaeder (Fig. 246f′ ohne Al-Zentrum), die 60 Methylgruppen der 12 planaren Cp*-Reste eine Oberflächentopologie (d″), die an ein verzerrtes C_{60}-Fulleren (S. 871) erinnert. Die mittleren Al—Al-Abstände nehmen hierbei von Schale zu Schale zu (Al_8/Al_8, Al_8/Al_{30}, Al_{30}/Al_{30}, Al_{30}/Al_{12}, Al_{12}/Al_{12}: mittlere Abstände 2.664/2.809/2.765/2.867/3.859 Å). Die 1. Schale der Cluster $\mathbf{Al_{69}Bsa_{18}^{3-}}$ bzw. $\mathbf{Al_{77}Bsa_{20}^{2-}}$ besteht aus einem Al-zentrierten zweifach-überkappten pentagonalen Prisma bzw.Antiprisma = Ikosaeder (vgl. Fig. 246e′ bzw. f′ sowie dunkle Schraffur in Fig. 246e bzw. f), die 2. Schale aus 38 bzw. 44 Al-Atomen (vgl. helle Schraffur in Fig. 246e bzw. f) und die 3. Schale aus 18 bzw. 20 AlBsa-Gruppen. Im Gegensatz zu $Al_{50}Cp^*_{12}$ nehmen hier die Al—Al-Abstände nach außen hin ab. Erwähnt sei noch eine durch Reaktion von AlCl mit $SiCp^*_2$ bzw. von $SiCl_4$ und $Al_4Cp^*_4$ hervorgehende Clusterverbindung $\mathbf{SiAl_{14}Cp^*_6}$, in welcher die quadratischen Flächen eines Si-zentrierten Al_8-Würfels durch Al(η^5-Cp*)-Gruppen überkappt vorliegen.

Carbaalane leiten sich formal von Hydridoalanaten (noch unbekannt) durch isoelektronischen Ersatz einiger negativ-geladenen Al- gegen ungeladene C-Atome ab. Im Unterschied zu den homologen *Carbaboranen* $C_mB_nH_p$ (S. 1090), welche vielfach nur *ein* oder *zwei* C-Atome enthalten, ist in den Carbaalanen $C_mAl_nH_p$ das Verhältnis $m:n$ vergleichsweise groß; auch existieren letztere Spezies nur in Form von Derivaten, in welchen einige oder alle H-Atome durch andere Gruppen substituiert sind. Die Darstellung der meist *farblosen*, gelegentlich auch *farbigen*, mehr oder weniger *luftempfindlichen* und *thermostabilen* Carbaalane erfolgt in der Regel durch Hydroaluminierung von Diorganylalanylalkinen $R_2Al—C{\equiv}C—R$ mit Diorganylalanen R_2AlH (und anderen Alanen) bei gleichzeitiger Eliminierung von Triorganylalanen AlR_3, z. B.:

$$5\,Me_2Al—C{\equiv}C—Me \xrightarrow[-\,8\,AlMe_3]{+\,11\,Me_2AlH} (AlMe)_8(CR')_5H \quad (R' = CH_2Me,\ CH_2Ph)$$

und

$$4\,Me_2Al—C{\equiv}C—Me \xrightarrow[-\,7\,AlMe_3]{+\,10\,Me_2AlH} (AlMe)_7(CR')_4H_2. \quad (R' = CH_2Me)$$

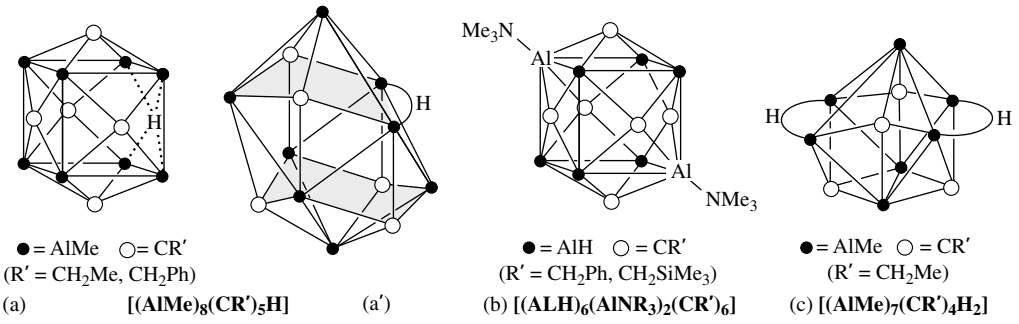


Fig. 247 Strukturen von $(AlMe)_8(CR')_5H$ mit $R' = CH_2Me/CH_2Ph$ (**a**, **a′**), von $(AlH)_6(AlNMe_3)_2(CR')_6$ mit $R' = CH_2Ph/CH_2SiMe_3$ (**b**) und von $(AlMe)_6(CR')_4H_2$ mit $R' = CH_2Me$ (**c**).

Fig. 247 veranschaulicht Strukturen einiger Carbaalane in schematischer und den Bau von **$(AlMe)_8(CR')_5H$** ($R' = CH_2Me, CH_2Ph$) in realistischer Weise. In letzteren Verbindungen (Fig. 247a, a′) sind die Al-Atome an den Ecken eines verzerrten Würfels lokalisiert, dessen sechs Flächen durch fünf CR′-Gruppen und ein H-Atom überkappt werden ($d_{AlC/AlAl}$ = um 2.08/um 2.70 Å; ber. für Einfachbindungen: 2.07/2.60 Å). Der Al_8C_5-Elektronenmangelcluster weist 7×2 (AlMe) + 1×1 (AlHMe) + 5×3 (CR′) = $30 = 2n + 4$ Clusterelektronen auf, sodass ihm gemäß der Wade-Mingo'schen Regeln (S. 1060) eine *nido*-Struktur zukommen sollte, d. h. eine Struktur, die sich von einem *closo*-Polyeder mit 14 Ecken (zweifach-überkapptes hexagonales Antiprisma; vgl. S. 1085), abzüglich einer Ecke, ableitet. Das Experiment bestätigt die Vorhersage (vgl. Fig. 247a′: eine der schraffierten Prismenflächen weist 5 statt 6 Atome auf). Man kennt auch Derivate, in welchen das H-Atom in $(AlMe)_8(CR')H$ gegen einen Alkinylrest C≡CR (R = Me, Ph) ersetzt vorliegt (dem Al_8C_6-Cluster kommen 8×2 (AlMe) + 5×3 (CR′) + 1×1 (C≡CR) = $32 = 2n + 4$ Clusterelektronen, also *nido*-Struktur zu, d. h. eine Struktur, die sich von einem gekappten *closo*-Polyeder mit 15-Ecken (dreifach-überkapptes hexagonales Antiprisma, vgl. S. 1085) ableitet). Der Al_7C_4-Cluster des Carbaalans **$(AlMe)_7(CR')_4H_2$** (Fig. 247c) besitzt 5×2 (AlMe) + 2×1 (AlHMe) + 4×3 (CR′) = $24 = 2n + 2$ Clusterelektronen, womit er eine *closo*-Struktur (Oktadekaeder; S. 1058) aufweist. Das Experiment bestätigt wieder die Vorhersage. Die Struktur des Carbaalans **$(AlH)_6(AlNMe_3)_2(CR')_6$** (Fig. 247b) lässt sich über die Wade-Mingos'sche Regeln weniger leicht deuten.

3 Das Gallium, Indium und Thallium[59]

3.1 Die Elemente Gallium, Indium, Thallium[59, 60, 61]

3.1.1 Vorkommen

In der Natur findet sich **Gallium** nur in *geringen Mengen* stets vergesellschaftet mit Zink (namentlich in der *Zinkblende* mit bis zu 0.01 % Ga), Germanium (insbesondere in *Germanit* mit 0.1–1 % Ga) oder Aluminium (z. B. im *Bauxit* mit 0.003–0.01 % Ga). – Auch **Indium** kommt in der Natur selten – verge-

[59] **Literatur.** K. Wade, A.J. Banister: „*Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 993–1172; GMELIN: „*Gallium*“, „*Indium*“, „*Thallium*“, Syst. Nr. **36, 37, 38;** ULLMANN: „*Gallium and Gallium Compounds*“, „*Indium and Indium Compounds*“, „*Thallium and Thallium Compounds*“, **A12** (1989) 163–167, **A14** (1989) 157–166, **A26** (1994); COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Gallium*“, „*Indium*“, „*Thallium*“ (vgl. Vorwort); A. Sheka, I.S. Chans, T.T. Mityurev: „*Gallium*“, Elsevier, Amsterdam 1966; A.J. Carty, D.G. Tuck: „*The Coordination Chemistry of Indium*“, Progr. Inorg. Chem. **19** (1975) 243–337; A.G. Lee: „*The Chemistry of Thallium*“, Elsevier, Amsterdam 1971; A.J. Dows (Hrsg.): „*Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*“, Blackie Acad. and Professional, London 1993; J.D. Corbett: „*Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze*“, Angew. Chem. **112** (2000) 682–704; Int. Ed. **39** (2000) 670; T.F. Fässler: „*The role of non-bonding electron pairs in intermetallic compounds*“, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 80–86; J. Müller: „*Azides of the heavier group 13 elements*“, Coord. Chem. Rev. **235** (2002) 105–119; B. Neumüller, E. Iravani: „*Metal phosphanido and metal arsanido cage compounds of Al, Ga, In*“, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 817–834. Vgl. auch Anm. 63, 64, 67.

sellschaftet mit Zink – vor (angereichert in der *Zinkblende*). – **Thallium**, das weitestverteilte der Elemente Ga, In, Tl, findet sich in geringen Mengen in Form der Minerale „*Avicennit*“ Tl_2O_3, „*Lorandit*“ $TlAsS_2$ (= „$Tl_2S \cdot As_2S_3$“), „*Vrbait*“ $TlAs_2SbS_5$ (= „$Tl_2S \cdot 2As_2S_3 \cdot Sb_2S_3$“) sowie „*Crookerit*“ $(Cu,Tl,Ag)_2Se$ und vergesellschaftet mit Blei (z. B. in „*Bleiglanz*“), Rubidium (in Rb-haltigen *Kaliummineralien*), Zink (in „*Zinkblende*“) sowie Eisen (in „*Pyriten*“).

Isotope (vgl. auch Anh. III). *Natürliches Gallium*, *Indium und Thallium* besteht jeweils aus 2 Isotopen (homologes Aluminium ist ein Reinelement):

$$^{69}_{31}\text{Ga}\ (60.1\,\%),\ ^{71}_{31}\text{Ga}\ (39.9\,\%);\ ^{113}_{49}\text{In}\ (4.3\,\%),\ ^{115}_{49}\text{In}\ (95.7\,\%);\ ^{203}_{81}\text{Tl}\ (29.5\,\%),\ ^{205}_{81}\text{Tl}\ (70.5\,\%),$$

die für *NMR-Untersuchungen* genutzt werden $^{115}_{49}$In ist radioaktiv: β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 6 \times 10^{14}$ Jahre). Die *künstlichen* Nuklide $^{67}_{31}$Ga (Elektroneneinfang, $\tau_{1/2} = 78.1$ Stunden), $^{72}_{31}$Ga (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 14.1$ Stunden), $^{111}_{49}$In (Elektroneneinfang, $\tau_{1/2} = 2.81$ Tage), $^{113}_{49}$In (metastabil, $\tau_{1/2} = 100$ Minuten) sowie $^{204}_{81}$Tl (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 3.81$ Jahre) dienen in der *Tracer*-Technik, $^{67}_{31}$Ga sowie $^{113}_{49}$In zudem in der *Medizin*.

3.1.2 Darstellung

Die Darstellung von **Gallium** erfolgt in der *Technik* hauptsächlich als Nebenprodukt der Produktion von Zink (S. 1484). In den durch Aufschluss von Bauxit mit Natronlauge gewonnenen, von $Fe(OH)_3$ durch Filtration befreiten und dann von $Al(OH)_3$ durch „Ausrühren“ abgereicherten *Laugen* des „Bayer-Verfahrens“ verbleibt Gallium als $NaGa(OH)_4$ in angereicherter Menge. Letztere Laugen werden der Bauxit-Aufschlussnatronlauge solange immer wieder zugeführt, bis der Galliumgehalt der Laugen bis auf 100–125 ppm angewachsen ist. Dann erfolgt die Darstellung des Elements durch *Elektrolyse* der Lauge bei 40–60 °C an rostfreien Eisenelektroden, wobei sich *flüssiges* Gallium am Gefäßboden ansammelt. Nach Waschen mit Salzsäure und Filtration durch poröse Keramiken fällt das Metall in 99.9–99.99 %iger Reinheit an. Ultrareines Gallium für Halbleiter erhält man hieraus durch Vakuumdestillation, durch anodische Auflösung und kathodische Wiederabscheidung oder durch Zonenschmelzen.

Die Produktion von **Indium** erfolgt in der *Technik* fast ausschließlich als Nebenprodukt der Fabrikation von Zink (S. 1484). Das in den hierbei gebildeten Schlacken oder Röstgaren vorliegende Indium wird – nach Lösen in geeigneten Medien – u. a. durch *Extraktion* (z. B. mit Tributylphosphat) oder Fällung (z. B. als Phosphat) angereichert. Die Darstellung des Elements erfolgt dann durch Elektrolyse des Hydroxids oder geeigneter Salze.

Die Gewinnung von **Thallium** erfolgt in der *Technik* aus den Röstgasen von Zn- und Pb-Sulfiden, welche Tl als Tl_2O bzw. Tl_2SO_4 enthalten. Nach Auskochen der Gase mit verdünnter Schwefelsäure ($\rightarrow Tl_2SO_4$) lässt sich Tl^+ durch Fällung als TlCl (gegebenenfalls nach Abtrennung von Pb^{2+} als $PbSO_4$) isolieren. Reines Thallium kann dann nach Lösen von TlCl in Schwefelsäure durch Elektrolyse an Platin-

[60] **Geschichtliches.** *Entdeckt* wurde **Gallium** im Jahre 1875 von Lecoq de Boisbaudran spektralanalytisch als Bestandteil einer bei Pierrefitte aufgefundenen Zinkblende (zwei neue violette Linien im Funkenspektrum). Im gleichen Jahre wurde es von ihm durch Elektrolyse des Hydroxids in alkalischer Lösung in *elementarer Form gewonnen*. Boisbaudran gab dem Element zu Ehren seines Vaterlandes Frankreich (lat. = Gallia) den **Namen** Gallium. Mit Gallium konnte erstmals eine von Mendelejev im Jahre 1869 getroffene Elementvorhersage („Eka-Aluminium“) bestätigt werden. Auch „*Scandium*“ („Eka-Bor“; gefunden 1879 von dem Schweden Nilson) und *Germanium* („Eka-Silicium“; gefunden 1886 von dem Deutschen Winkler) wurde von Mendelejev vorausgesagt (man bezeichnet die drei Elemente Ga, Sc und Ge wegen ihrer Benennung nach Nationen scherzhaft die „patriotischen Elemente“). Auch Tc (Eka-Mn), Po (Eka-Te), Re (Dwi-Mn), Pa (Eka-Ta), Fr (Eka-Cs) gehören zu Mendelejevs vorausgesagten Elementen. – Das Element **Indium**, das 1863 als Bestandteil in einer Freiberger Zinkblende spektralanalytisch von F. Reich und Th. Richter *entdeckt* und durch Reduktion des Oxids mit Holzkohle in *elementarer Form gewonnen* wurde, hat seinen **Namen** von der *indigoblauen* Linie seines Flammenspektrums. – Die erstmalige *Isolierung* des von W. Crooks 1861 als Bestandteil im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik spektralanalytisch *entdeckten* Elements **Thallium** gelang C.-A. Lamy 1862 durch Elektrolyse des geschmolzenen Oxids. Das Element hat seinen **Namen** von der *grünen* Farbe, die seine Salze der Bunsenflamme geben: thallus (griech.) = grüner Zweig. Die grüne Spektrallinie spielt bei der Giftigkeit von Tl-Verbindungen[61] in der Gerichtsmedizin („*forensische*“ Chemie) und Giftkunde („*Toxikologie*“) eine Rolle.

[61] **Physiologisches.** Die Elemente **Gallium** und **Indium** (nicht essentiell für den Menschen) haben nach bisherigen Erkenntnissen keine schädigenden Wirkungen auf Mensch, Tiere und Pflanzen. – **Thallium** (nicht essentiell für den Menschen) und Thalliumverbindungen (Analoges gilt für den linken sowie rechten Periodennachbarn Hg sowie Pb und deren Verbindungen) sind für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen *stark giftig* (Gegenmittel beim Menschen u. a. Berliner Blau) und haben teratogene (säuglingsmissbildende) Wirkung. Bereits wenige mg Tl (MAK-Wert = 0.1 mg/m^3, berechnet auf Tl) rufen beim Menschen schleichende Vergiftungen hervor, die zu Haarausfall, Hautveränderungen, grauem Star, Nervenschwund, Neuralgien, Psychosen und – bei größeren Dosen – zum Tod führen. Das im Organismus in Form von Tl(I)-Salzen vorliegende Thallium wird über Nieren und Darm langsam ausgeschieden (Aufenthaltshalbwertszeit ca. 14 Tage), falls es sich nicht an bestimmten Stellen abgelagert hat (Anreicherung in Haaren, Haut).

oder rostfreien Eisenelektroden erhalten werden. Von gegebenenfalls beigemengtem Cadmium lässt sich Tl durch Herauslösen mit Quecksilber abtrennen.

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Gallium stellt ein *silberweißes*, hartes und sprödes Element dar, das kurz oberhalb Raumtemperatur bei 29.780 °C schmilzt und bei 2403 °C siedet. Es wird trotz seiner vergleichsweise hohen *elektrischen Leitfähigkeit* ($5.77 \times 10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) aufgrund einer Reihe von Eigenschaften (z. B. Strukturen, Schmelzverhalten) zu den *Halbmetallen* gezählt. Beim Schmelzen erfolgt wie beim Silicium, Germanium, Antimon, Bismut und Wasser eine Volumenkontraktion (Dichte für festes/flüssiges Ga = 5.907/6.1 g/cm^3). Gallium zeigt dabei eine große Tendenz zur Unterkühlung und kann demgemäß längere Zeit bei Raumtemperatur und darunter flüssig bleiben (s. u. bei Strukturen). Legierungen mit wenig Aluminiumgehalt sind infolge der Erniedrigung des Schmelzpunktes von Ga bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Indium ist ein *silberweißes*, bleiähnlich-weiches, beim Verbiegen wie Zinn „schreiendes“ *Metall* (Smp. 156.61 °C, Sdp. 2070 °C; Dichte 7.31 g/cm^3).

Thallium gleicht äußerlich (und zum Teil auch im chemischen Verhalten) seinem rechten Periodennachbarn, dem Blei: es ist weich und zäh, von *bläulich-weißer* Farbe, schmilzt bei 303.5 °C (Blei: 327.4 °C), siedet bei 1453 °C (Blei: 1751 °C), weist eine Dichte von 11.85 g/cm^3 (Blei: 11.34 g/cm^3) und wie dieses eine dichteste Metallatompackung mit vergleichsweise großen Metall-Metall-Abständen auf (Thallium: 3.40 Å; Blei: 3.49 Å; gemäß der MM-Abstände betätigt Tl – als Folge relativistischer Effekte (S. 340) – nur ein Valenzelektron für Metallbindungen: Bildung von Tl^+ im Metallgitter).

Strukturen. Während die Borgruppenelemente *Aluminium* (kubisch-dichteste Metallatompackung: $d_{AlAl} = 2.85$ Å), *Indium* (innenzentrierte tetragonale Metallatompackung; $d_{InIn} = 3.24$ Å (4×), 3.36 Å

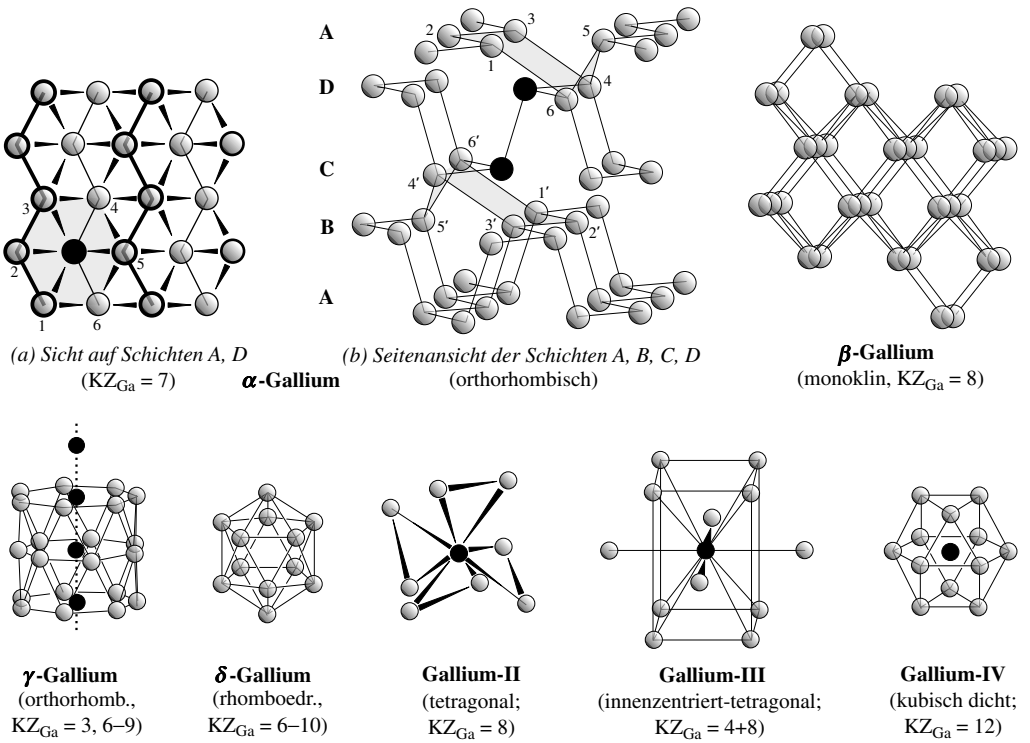


Fig. 248 Ausschnitte aus den Strukturen von **α-**, **β-**, **γ-** und **δ-Gallium** sowie von **Gallium-II**, **-III** und **-IV** (charakteristische Baueinheiten der Ga-Modifikationen sind durch dunkle Kugeln symbolisiert). In **α-Ga** liegen Doppelschichten aus parallel angeordneten Ga-Atom-Zick-Zack-Ketten vor (alle d_{GaGa} um 2.74 Å), wobei die untere (obere) Schicht einer Doppelschicht durch stärkere GaGa-Bindungen ($d_{Ga_2} = 2.46$ Å) mit der oberen (unteren) Schicht einer benachbarten Doppelschicht verknüpft ist (die Ga-Atome der Ga_2-Hantel sind jeweils durch 6 Ga-Atome (1–6, 1′–6′) koordiniert).

(8 ×); vgl. Fig. 248, Ga-III) und *Thallium* (hexagonal-dichteste Metallatompackung; $d_{TlTl} = 3.40$ Å) unter normalen Bedingungen *eine* Struktur mit *dichtester* Atompackung aufweisen, kennt man von *Bor* (S. 1044) und *Gallium* jeweils *mehrere* Strukturen mit *mehr oder weniger dichter* Atompackung. Und zwar bildet Gallium mit α-, β-, γ-, δ-Ga vier Normaldruckmodifikationen (Ga-I), darüber hinaus drei Hochdruckmodifikationen (Ga-II, -III, -IV).

Das bei Raumtemperatur als thermodynamisch stabilste Normaldruckmodifikation auskristallisierende **α-Gallium** besitzt eine *Schichtstruktur*: und zwar liegen *Doppelschichten* (A, B in Fig. 248 b) vom Typ des *schwarzen Phosphors* (S. 747) versetzt übereinander, wobei *übernächste* Doppelschichten gleiche Lagen aufweisen (Einzelschichtenfolge: A, B, C, D; A, B, C, D; die zweite Doppelschicht C, D ist in Fig. 248 b nur angedeutet). Hierbei sind die Bindungen innerhalb der Schichten A, B, C, D und zwischen den Schichten BC, DA schwächer (d_{GaGa} ca. 2.74 Å; vgl. hierzu Fig. 248 a) als zwischen den Schichten AB, CD der erwähnten Doppelschichten ($d_{GaGa} = 2.46$ Å; in Fig. 248 b durch dickere Linien angedeutet). Es liegen – anders beschrieben – *Ga_2-Hanteln* mit „kovalenter" GaGa-Bindung vor, wobei jedes Ga-Atom dieser Hantel an 6 Ga-Atome anderer Ga_2-Hanteln (Abstände 2.70, 2.73, 2.79 Å) bzw. jede Ga_2-Einheit an 12 Ga-Atome anderer Ga_2-Hanteln „metallisch" gebunden ist. Die Fig. 248 a bzw. b verdeutlichen die Koordinationssphären (grau unterlegte Ausschnitte, Ga-Atome 1–6) eines Ga-Atoms bzw. einer Ga_2-Hantel (schwarze Kugeln). Die Struktur von α-Ga lässt sich mit anderen Worten so beschreiben, als läge eine – durch Metallbindungen zusammengehaltene – Packung von Ga_2-Supermetallatomen vor. Beim Schmelzen von Gallium bleiben die Ga_2-Einheiten zunächst erhalten. Auch in der Gasphase liegen neben Ga-Atomen noch Ga_2-Moleküle in kleiner Gleichgewichtskonzentration vor (Entsprechendes gilt für Indium).

Die Struktur von **β-Gallium**, das durch Kristallisation von unterkühltem fl. Ga bei −16.3 °C erhalten wird, erinnert an eine kubisch-primitive Metallatompackung (α-Polonium-Typ, S. 619), doch liegen gemäß Fig. 248 *parallel angeordnete Ga-Zick-Zack-Atomketten* nicht ausschließlich auf Deckung, sondern *zum Teil auf Lücke* nebeneinander, wobei jedes Ga-Atom eine Koordinationssphäre von [2 + 2 + 2 + 2] Ga-Atomen erhält ($d_{GaGa} = 2.688$, 2.766, 2.864, 2.919 Å). – In **γ-Gallium**, das durch Kristallisation von unterkühltem fl. Ga bei −35.6 °C gewonnen wird, liegen parallel angeordnete *Röhren* aus miteinander verknüpften *Ga_7-Ringen* vor (Fig. 248), wobei die über GaGa-Bindungen verknüpften Röhren trigonal gepackt sind. Jede Röhre ist von einem linearen „Draht" aus Ga-Atomen zentriert; auch verlaufen in der Mitte von jeweils vier an den Ecken einer Raute lokalisierten Röhren zwei lineare Ga-Atomketten, die miteinander zu einer „Leiter" verknüpft sind. – **δ-Gallium**, das durch Kristallisation von unterkühltem fl. Ga bei −19.4 °C zugänglich ist, besteht aus verzerrten *Ga_{12}-Ikosaedern* (Fig. 248), die allerdings nicht wie in α-rhomboedrischem Bor über Zwei- und Dreizentren-Zweielektronenbindungen miteinander verknüpft, sondern über *gemeinsame Ga-Atome miteinander anelliert* vorliegen.

Unter den Hochdruckmodifikationen sind in **Gallium-II**, das bei 30 kbar/Raumtemperatur erhalten wird, alle Ga-Atome von jeweils *acht* Ga-Atomen im Abstand 2.783 Å in der in Fig. 248 veranschaulichten Weise umgeben (die Mitten der koordinierten Ga_2-Gruppen nehmen die Ecken eines Tetraeders ein). In **Gallium-III**, das bei 30 kbar/40 °C gewonnen wird, hat jedes Ga-Atom im Sinne des in Fig. 248 wiedergegebenen Ausschnitts *acht zweitnächste*, an den Ecken eines tetragonal-verzerrten Würfels lokalisierte Ga-Nachbarn im Abstand von 2.985 Å und *vier nächste*, Flächen des Würfels überkappende Ga-Nachbarn im Abstand von 2.813 Å. Bei sehr hohen Drücken konnte mit **Gallium-IV** noch eine Modifikation mit kubisch-dichtester Ga-Atompackung erzeugt werden (Koordinationszahl der Ga-Atome = *zwölf*; Fig. 248).

Das im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen T gebildete *gasförmige* Gallium (T = 1000–1100 °C), Indium (T = 850–950 °C) bzw. Thallium (T < 850 °C) besteht aus Trielatomen **Ga**, **In** bzw. **Tl**, die nach Abschrecken – zusammen mit viel Argon auf 10 K – als Reaktionspartner für gleichzeitig mit „ausgefrorene" anorganische oder organische Moleküle dienen können (die Ga-Atome di- und trimerisieren, die In-Atome dimerisieren teilweise im Zuge der Bildung der Tieftemperaturmatrix).

3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Gallium zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem leichteren Gruppenhomologen, dem Aluminium. So ist es wie dieses an trockener *Luft* beständig (Bildung einer schützenden Oxidhaut) und verbrennt erst in reinem Sauerstoff unter hohem Druck mit *heller Flamme* wie Al (Bildung von Ga_2O_3). Mit *Halogenen* reagiert es demgegenüber bei Raumtemperatur oder beim Erwärmen rasch unter Bildung von Halogeniden GaX_3. Es ist wie Aluminium sowohl in *Säuren* (Bildung von Galliumsalzen Ga^{3+}) als auch *Basen* (Bildung von Gallaten $Ga(OH)_4^-$) löslich. *Oxidierende Säuren* wie Salpetersäure machen es passiv. In *Wasser* ist es wegen einer wasserunlöslichen $Ga(OH)_3$-Schutzhaut ($L = 5 \times 10^{-37}$) nicht löslich. Legierungen des Galliums mit wenig Aluminium, die flüssig sind, zersetzen sich in Wasser fast so heftig wie Natrium. In der *Spannungsreihe* (vgl. S. 1196) steht Gallium ($\varepsilon_0 = -0.529$ V) deutlich unter seinem Gruppenhomologen, dem Aluminium ($\varepsilon_0 = -1.676$ V), und etwa in der Nähe seines linken Periodennachbarn, des Zinks ($\varepsilon_0 = -0.763$ V).

Indium verändert sich wie Aluminium und Gallium an der *Luft* bei Raumtemperatur nicht (Bildung einer schützenden Oxidhaut), während es bei hoher Temperatur mit *blauer Flamme* zum Oxid In_2O_3 verbrennt. Mit *Halogenen* setzt es sich demgegenüber leicht zu Trihalogeniden InX_3 um. Zum Unterschied von Al und Ga löst sich In nicht in siedenden *Ätzalkalien*. In der *Spannungsreihe* steht Indium ($\varepsilon_0 = -0.338\,V$) unter dem Gallium ($\varepsilon_0 = -0.529\,V$); es ist also edler als Ga (vgl. S. 1196).

Thallium oxidiert sich an feuchter *Luft* oberflächlich; bei höheren Temperaturen verbrennt es mit schöner *grüner Flamme* zum Oxid Tl_2O. Mit *Halogenen* verbindet es sich bei Raumtemperatur, mit *Schwefel*, *Selen* und *Tellur* erst beim Erwärmen. Von luftfreiem *Wasser* wird Thallium nicht, von lufthaltigem langsam und von *Alkoholen* rasch angegriffen (Bildung von TlOH bzw. TlOR). In *Salpetersäure* löst es sich rasch, mit *Salzsäure* reagiert es wegen der Schwerlöslichkeit von TlCl nur langsam. In *Alkalilaugen* ist es unlöslich. In der *Spannungsreihe* steht Thallium ($\varepsilon_0 = -0.336\,V$ für Tl/Tl^+) nahe bei Indium ($\varepsilon_0 = -0.338\,V$ für In/In^{3+}); es ist also vergleichbar edel wie In (S. 1196).

Verwendung. Gallium (Weltjahresproduktion: 60–80 Tonnen) wird überwiegend in der *Halbleitertechnologie* genutzt. Besonders wichtig ist die mit Germanium isoelektronische, zu den $A^{III}B^{V}$-Halbleitern zählende Verbindung *Galliumarsenid* GaAs (Smp. 1237 °C; wegen des As-Gehalts giftig) für *Laserdioden* (GaAs vermag Elektrizität in kohärentes Licht zu verwandeln), *lichtemittierende Dioden* (LED-Anzeigen), *Transistoren* und zum *Dotieren* anderer Halbleiter (Näheres S. 1424). Durch Mn^{2+}-Ionen aktiviertes $MgGa_2O_4$ dient als *hellgrün strahlender Leuchtstoff* (Aktivierung durch UV-Licht; vgl. Xerox-Kopierer). Die Legierung V_3Ga ist ein *Supraleiter* (Sprungtemperatur 16.8 K). Flüssiges elementares Ga (gegebenenfalls mit Spuren Al) wird als *Thermometerflüssigkeit* (Messbereich −15 bis 200 °C), *Sperrflüssigkeit*, *Wärmeaustauscher* in Kernreaktoren und für *Lampenfüllungen* (anstelle von Hg; ergibt ein an *blauen* und *roten* Strahlen reiches Licht) verwendet.

Indium (Weltjahresproduktion: 100 Tonnenmaßstab) wird in *niedrigschmelzenden Legierungen* mit Cd, Zn, Cu, Pb, Bi (Smp. 50–100 °C) für Sicherheitsschaltungen, Thermostaten, Sprinkleranlagen, Lötmittel (z. B. beim Herstellen von Transistorverbindungen) verwendet. In der *Halbleitertechnologie* nutzt man InP, InAs und InSb ($A^{III}B^{V}$-Halbleiter) für Hoch- und Niedertemperaturtransistoren, Thermistoren, Photoleiter. In den Kernreaktoren wird Indium wegen seines hohen Elektroneneinfangquerschnitts für *Brennstäbe* verwendet. Durch Eindiffusion von In in manche Metalle bei 180 °C erzeugt man Metallschutzschichten, die gegen organische Säuren, Salzlösungen, Erosionen und Abrasion beständig sind („*Indium-Plattierung*“).

Thallium (Weltjahresproduktion: 5 Tonnenmaßstab) besitzt nur geringe technische Bedeutung. Es kann zur Erzeugung von *monochromatischem grünem Licht* sowie als flüssiges „Amalgam“ für *Kältethermometer* (Messbereich bis −60 °C) und *Schalter* bei arktischen Temperaturen genutzt werden. TlCl und TlBr dienen als *optische Fenster* in der IR-Technik, da die Halogenide auch für langwelliges IR-Licht durchlässig sind. Teiloxidiertes Tl_2S („*Thallofid*“) kann statt Selen in Photozellen eingesetzt werden. Thalliumformiat und -malonat haben Verwendung bei der *Trennung* geringer Mengen an Mineralen aufgrund ihrer Dichte oder bei der *Dichtebestimmung* von Mineralen gefunden: eine gesättigte Lösung gleicher Mengen beider Salze („*Clerici-Lösung*“) weist eine Dichte von 4.324 g/cm³ bei 20 °C und entsprechend kleinere Dichten bei Verdünnung auf. Der Einsatz von Thalliumverbindungen als Mittel gegen Haarausfall ist wegen der Giftigkeit aufgegeben worden. Tl_2SO_4 findet in einigen Ländern als Ratten- und Mäusegift („*Zelig*“) sowie als Schädlingsbekämpfungsmittel („*Rhodentizide*“; zur Erkennung blau gefärbt) Anwendung.

3.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Gallium, Indium, Thallium. Trielide[59]

Überblick

Allotrope. Gemäß dem auf S. 1180 Besprochenen bildet insbesondere Gallium unter den schwereren Trielen Al, Ga, In, Tl *hochmolekulare*, *polymorphe Modifikationen*, die sich in der Anordnung ihrer Atombestandteile im Raum unterscheiden, aber in einigen Formen auch *allotrope Untereinheiten* wie Hanteln, Drähte, Röhren bzw. Ikosaeder aus Ga-Atomen erkennen lassen. Die Möglichkeit der Existenz einer aus Al_{12}-Ikosaedern aufgebauten Aluminiummodifikation wird diskutiert (vgl. $Al_{22}Br_{20}$, S. 1155).

Kationen. In *kationischer Form* $\mathbf{E}_n^{p+}$ existieren Gallium, Indium und Thallium in Verbindungen $\mathbf{E}_n\mathbf{X}_m$ ($\mathbf{Ga^+}$, $\mathbf{In^+}$, $\mathbf{Tl^+}$) und $\mathbf{EX_3}$ ($\mathbf{Ga^{3+}}$, $\mathbf{In^{3+}}$, $\mathbf{Tl^{3+}}$) mit elektronegativem X (z. B. Halogen). So enthalten EX bzw. EX_3 Kationen $\mathbf{E^+}$ bzw. $\mathbf{E^{3+}}$ (in Wasser liegen Hydrate vor) und GaY (Y = S, Se, Te), InY (Y = S, Se) die Ionen-Kationen $\mathbf{E_2^{4+}}$ $\mathbf{Ga_2^{4+}}$ und $\mathbf{In_2^{4+}}$ mit GaGa- bzw. und InIn-Bindung; auch weist $In_4Y_3 \triangleq$

$In^+In_3Y_3^-$ (Y = Se, Te) neben In^+ acyclische, durch Y^{2-} komplexierte gewinkelte Kationen $\mathbf{In_3^{5+}}$ = In—In—In^{5+} und In_5S_4 durch S^--komplexierte, indiumzentriert-tetraedrisch gebaute Kationen $\mathbf{In_5^{8+}}$ auf. Indiummolybdat $In_{11}Mo_{40}O_{62}$ enthält Kationen $\mathbf{In_5^{7+}}$ sowie $\mathbf{In_6^{8+}}$ (lineare Ketten; d_{InIn} um 2.65 Å), die in Kanälen zwischen kondensierten Hexamolybdat-Clustern eingebaut liegen.

Anionen. In *anionischer Form* $\mathbf{E_n^{p-}}$ existieren die Triele Ga, In, Tl – extrem formuliert – in binären *Alkali-* und *Erdalkalimetallgalliden*, *-indiden* und *-thalliden* $\mathbf{M_mE_n}$, wobei nicht übersehen werden sollte, dass man sich mit der Betrachtung der betreffenden „*Zintl-Phasen*" (S. 925) dem Gebiet der *intermetallischen Phasen* nähert.

Gallide, Indide, Thallide

Wie der *Anmerkung*[62], welche bisher strukturell charakterisierte **Alkali-** und **Erdalkalimetallaluminide, -gallide, -indide** und **-thallide** formelmäßig wiedergibt, zu entnehmen ist, existieren wie im Falle der Boride (S. 1048) einige M- und E-reiche Phasen (z. B. $Li_{13}In_3$, $Li_{22}Tl_5$, Na_6Tl, K_3Ga_{13}, $RbGa_7$, $CsGa_7$, M^IE_4, $MgIn_5$, $M^{II}E_4$) und viele Phasen M_mE_n im Bereich $4/1 > m/n > 1/4$ (Zusammensetzung vielfach exakt oder ungefähr M_3E, M_2E, $M_{1.5}E$, ME, $ME_{1.5}$, ME_2, $ME_{2.5}$, ME_3; Trielide von Be sowie Aluminide von Na, K, Rb, Cs sind unbekannt). Darüber hinaus kennt man eine Reihe von Trieliden, in welchen mehrere Sorten von Kationen M^+ bzw. M^{++} (bzw. auch M^{+++}) vorliegen und/oder in welchen einige Trielatome durch andere Elementatome ersetzt sind (s. unten).

Die **Bildungstendenz** der Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n geht wohl auf den *Elektronenmangel* der Triele E (Al, Ga, In, Tl, aber auch B) in der p-Außenschale zurück, der durch *Elektronenübertragung* von M auf die Triele mehr oder weniger behoben wird. Dabei müssen anionische Trielcluster oder -netzwerke naturgemäß mehr negative Ladungen tragen als typgleiche, isovalenzelektronische anionische Tetrelcluster oder -netzwerke (S. 1007; z. B. $Ge_4^{4-} \rightarrow Ga_4^{8-}$).

Die *Stabilisierung* der resultierenden hohen negativen Ladungen erfordert „gute" Kristallstrukturen, in welchen die anionischen Trielcluster oder Trielnetzwerke zusammen mit den Gegenkationen bzw. Mischungen von Gegenkationonenen den zur Verfügung stehenden Raum effizient ausfüllen (Lösungen der Trielide M_mE_n mit polyedrischen E_n-Anionen in donorhaltigen Medien konnten wegen der hohen Ladungen der Anionen – anders als solche der Tetrelide – bisher nicht gewonnen werden; offensichtlich liegen aber in Schmelzen aus Alkalimetallen und Trielen Trielclusteranionen vor).

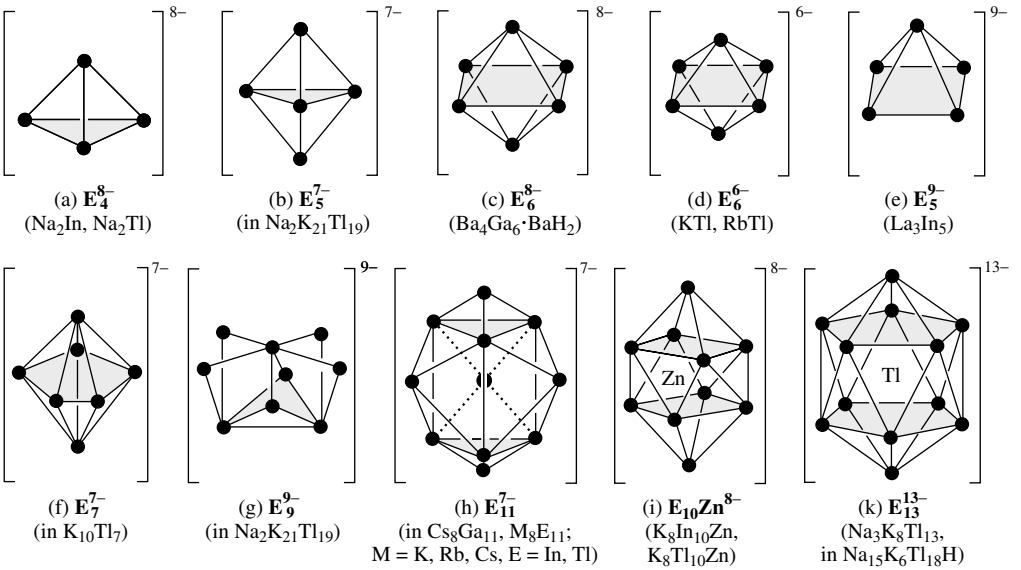
Strukturen. In den Trieliden M_mE_n liegen die Trielatome teils *isoliert*. vor (metallreiche Verbindungen), teils bilden sie kleinere bis größere *Cluster* oder *Clusterverbände* bzw. auch *Ketten*, *Schichten* oder *Raumnetze*.

Polyedrische Clusteranionen. Isoelektronisch mit den tetraedrisch gebauten Tetraclusteranionen Si_4^{4-}, Ge_4^{4-}, Sn_4^{4-}, Pb_4^{4-} (S. 1007) sind die ebenfalls *tetraedrisch* strukturierten Trielclusteranionen $\mathbf{E_4^{8-}}$ (a), die den M_2^IE-Phasen Na_2In und Na_2Tl, darüber hinaus – neben anionisch geladenen E_3-Ringen (vgl. hierzu B_3^-, S. 1133) – auch den $M_8^{II}E_7$- ($\approx M^{II}E$-)Phasen Sr_8Al_7, Sr_8Ga_7 und Ba_8Ga_7 zugrunde liegen. Clusteranionen E_n mit mehr als 4 Trielatomen ($n > 4$) weisen gemäß den Wade'schen Regeln *closo*-Strukturen auf, sofern $(2n + 2)$ Clusterelektronen vorliegen (vgl. S. 1060). Da jedes Trielatom *ein* Elektron und der gesamte E_n-Cluster somit *n* Elektronen dem Cluster beisteuert (die zwei weiteren Elektronen der Trielatome bleiben als s-Elektronenpaare unberücksichtigt), kommen den betreffenden *closo*-Clustern jeweils $(2n + 2 - n) = (n + 2)$ *negative Ladungen zu*. (*Trielatetrahedrane benötigen* – wie die Existenz von Verbindungen E_4R_4 lehrt (S. 1535, 1176) – nur $2n$ Clusterelektronen, doch sind Phasen M^IE bzw. $M^{II}E_2$, die tetraedrisch gebaute Anionen E_4^{4-} enthalten, bisher unbekannt; vgl hierzu anionische Trielatomnetz-

[62] Einige strukturell charakterisierte Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n (E = Al, Ga, In, Tl; Phasen, die nur thermoanalytisch nachgewiesen wurden, blieben unberücksichtigt). **Aluminide: Li**$_9$Al$_4$, Li_3Al_2, LiAl, $LiAl_3$. – **Mg**$_{17}$Al$_{12}$, $Mg_{23}Al_{30}$, Mg_2Al_3, $MgAl_2$. – **Ca**$_8$Al$_3$, $Ca_{13}Al_{14}$, $CaAl_2$, $CaAl_4$. – **Sr**$_8$Al$_7$, Sr_5Al_9, $SrAl_2$, $SrAl_4$. – **Ba**$_4$Al$_5$, $Ba_7Al_{13.3}$, Ba_3Al_5, $BaAl_2$, $BaAl_4$. – **Gallide: Li**$_2$Ga, Li_3Ga_2, Li_5Ga_4, LiGa, Li_5Ga_9, Li_2Ga_7. – **Na**$_{22}$Ga$_{39}$, Na_7Ga_{13}, $NaGa_4$. – **K**$_2$Ga$_3$, KGa_3, K_3Ga_{13}. – **Rb**$_2$Ga$_3$, $RbGa_3$, $RbGa_7$. – **Cs**$_8$Ga$_{11}$, $CsGa_3$, $CsGa_7$. – **Mg**$_5$Ga$_2$, Mg_2Ga, MgGa, $MgGa_2$, Mg_2Ga_5. – **Ca**$_8$Ga$_3$, **Ca**$_{28}$Ga$_{11}$, Ca_5Ga_3, $Ca_{11}Ga_7$, CaGa, $CaGa_2$, $CaGa_{2.4}$, $CaGa_4$. – **Sr**$_8$Ga$_7$, $SrGa_2$, $SrGa_4$. – **Ba**$_8$Ga$_7$, $Ba_4Ga_6 \cdot BaH_2$, $BaGa_2$, $BaGa_4$. – **Indide: Li**$_{13}$In$_3$, Li_2In, Li_3In_2, Li_5In_4, LiIn. – **Na**$_2$In, NaIn, $Na_7In_{11.8}$, $Na_5In_{7.5}$, $Na_5In_{9.2}$. – **K**$_8$In$_{11}$, $K_{21.3}In_{39.7}$, $K_{17}In_{41}$, KIn_4. – **Rb**$_8$In$_{11}$, Rb_2In_3, $RbIn_4$. – **Cs**$_8$In$_{11}$, Cs_2In_3, $CsIn_3$. – **Mg**$_3$In, Mg_5In_2, Mg_2In, MgIn, $MgIn_3$, $\approx MgIn_5$. – **Ca**$_8$In$_3$, Ca_2In, $CaIn_2$. – **Sr**$_{28}$In$_{11}$, Sr_5In_3, $Sr_{11}In_7$, Sr_3In_5, SrIn, $SrIn_2$, $SrIn_3$, Sr_3In_{11}, $SrIn_4$. – **Ba**In, $BaIn_2$, $BaIn_4$. – **Thallide: Li**$_{22}$Tl$_5$, Li_3Tl, Li_5Tl_2, Li_2Tl, LiTl. – **Na**$_6$Tl, Na_2Tl, NaTl, $NaTl_2$. – **K**$_{10}$Tl$_7$, KTl, K_8Tl_{11}, $\approx K_5Tl_{11}$. – **Rb**$_8$Tl$_{11}$, $Rb_{15}Tl_{27}$, $Rb_{17}Tl_{41}$. – **Cs**Tl, Cs_8Tl_{11}, $Cs_{15}Tl_{27}$. – **Mg**$_5$Tl$_2$, Mg_2Tl, MgTl. – **Ca**$_3$Tl, CaTl, $CaTl_3$. – **Sr**$_5$Tl$_3$H, SrTl, $SrTl_2$. – **Ba**Tl$_2$, $BaTl_3$.

werke). *Trigonal-bipyramidales closo*-$\mathbf{Tl_5^{7-}}$ (b) findet sich in $Na_2K_{21}Tl_{19}$ (s. u.), *oktaedrisches closo*-$\mathbf{Ga_6^{8-}}$ bzw. *closo*-$\mathbf{Tl_6^{8-}}$ (c) in $Ba_4Ga_6 \cdot BaH_2$ (H^- zentrierter Tetraeder aus Ba^{2+}-Ionen) bzw. $Na_{14}K_6Tl_{18}M$ (M = Mg, Zn, Cd, Hg; s. u.) und *zweifach-überkapptes pentagonal-antiprismatisches closo*-$\mathbf{Tl_{12}^{14-}}$ in $Na_3K_8Tl_{13} \triangleq [Na^+]_3[K^+]_8[Tl^+][Tl_{12}]^{14-}$, wobei in letzterer Zintl-Phase das Tl^+-Gegenion das Tl_{12}^{14-}-Polyeder zentriert, was zum $\mathbf{Tl_{13}^{13-}}$-Cluster (k) führt (in $Na_{15}K_6Tl_{18}H$ liegen nebeneinander Na^+-zentrierte Tl_{12}^{14-}- und H^+-zentrierte Tl_6^{8-}-Cluster, in der erwähnten $Na_{14}K_6Tl_{18}M$-Phase M^{2+}-zentrierte Tl_{12}^{14-}-Cluster neben leeren Tl_6^{8-}-Clustern vor).

Clusteranionen $\mathbf{E_{10}^{12-}}$ mit *zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatischer Struktur* sind bisher *unbekannt*; doch finden sich entsprechend gebaute – wegen Elektronenmangels *gestauchte* – Cluster $\mathbf{E_{10}^{10-}}$ in $K_8E_{10}Zn \triangleq [K^+]_8[Zn^{2+}][E_{10}]^{10-}$ (E = In, Tl), wobei das Zn^{2+}-Gegenion die Polyeder zentriert, sodass also $\mathbf{E_{10}Zn^{8-}}$-Cluster (i) resultieren. In ähnlicher Weise sind auch die in MTl $\triangleq M_6Tl_6$ (M = K, Cs, Rb) bzw. in $K_{10}Tl_7$ vorliegenden *oktaedrisch* bzw. *pentagonal-bipyramidal* gebauten Cluster $\mathbf{Tl_6^{6-}}$ (d) bzw. $\mathbf{Tl_7^{7-}}$ (f) *gestaucht*, während das in La_3In_5 aufzufindende *quadratisch-pyramidale* Clusteranion $\mathbf{In_5^{9-}}$ (e) wegen seines Elektronenüberschusses *nido*-strukturiert ist ($2n + 4$ Clusterelektronen $\triangleq$ entkapptes Oktaeder).



(a) $\mathbf{E_4^{8-}}$ (Na_2In, Na_2Tl)
(b) $\mathbf{E_5^{7-}}$ (in $Na_2K_{21}Tl_{19}$)
(c) $\mathbf{E_6^{8-}}$ ($Ba_4Ga_6{\cdot}BaH_2$)
(d) $\mathbf{E_6^{6-}}$ (KTl, RbTl)
(e) $\mathbf{E_5^{9-}}$ (La_3In_5)
(f) $\mathbf{E_7^{7-}}$ (in $K_{10}Tl_7$)
(g) $\mathbf{E_9^{9-}}$ (in $Na_2K_{21}Tl_{19}$)
(h) $\mathbf{E_{11}^{7-}}$ (in Cs_8Ga_{11}, M_8E_{11}; M = K, Rb, Cs, E = In, Tl)
(i) $\mathbf{E_{10}Zn^{8-}}$ ($K_8In_{10}Zn$, $K_8Tl_{10}Zn$)
(k) $\mathbf{E_{13}^{13-}}$ ($Na_3K_8Tl_{13}$, in $Na_{15}K_6Tl_{18}H$)

Die Strukturen der in $Na_2K_{21}Tl_{19}$ aufgefundenen Clusteranionen $\mathbf{Tl_9^{9-}}$ (g) bzw. der in den $M_8^IE_{11}$-Phasen[62] (Cs_8Ga_{11}, K_8In_{11}, Rb_8In_{11}, Cs_8In_{11}, K_8Tl_{11}, Rb_8Tl_{11}, Cs_8Tl_{11}) aufgefundenen Clusteranionen $\mathbf{E_{11}^{7-}}$ (h) sind weniger einsichtig. Das neben Tl_5^{7-} (s. o.) in $Na_2K_{21}Tl_{19}$ (s. o.) vorliegende Anion Tl_9^{9-} leitet sich formal vom Anion Tl_{13}^{13-} (k) durch Entfernen von vier benachbarten Tl^--Ionen ab (z. B. rechts oben), wodurch das zuvor den Cluster zentriertende Tl-Atom freigelegt wird. E_{11}^{7-} in M_8E_{11} resultiert formal aus *closo*-E_9^{11-} (*dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch*) durch Überkappen der beiden Prismen-Dreiecksflächen mit Tl^+ unter – zur Anionenverzerrung führenden – Abgabe von zwei Elektronen. Tatsächlich gehören die paramagnetischen M_8E_{11}-Phasen im Sinne der Formulierung $M_7E_{11} \cdot M^+ \cdot e^-$ zu den *metallischen Salzen*. Eine Bindung des überschüssigen Elektrons kann durch Ersatz eines E gegen ein isoelektronisches Hg-Atom erfolgen ($Hg \rightarrow Hg^-$), das in der diamagnetischen Phase $K_8In_{10}Hg$ eine trigonal-prismatische Position einnimmt, oder durch ein Halogenatom X = Cl, Br, I ($\rightarrow X^-$), das in den diamagnetischen Phasen $M_8E_{11}X$ einen Hohlraum zwischen den E_{11}^{7-}-Clusteranionen besetzt. Die Verbindung Cs_8Tl_8O (gewinnbar aus Cs, Tl, Cs_2O bei 500 °C) enthält im Sinne der Formulierung $[OCs_8]^{6+}Tl_8^{6-}$ zweifach mit Cs überkappte OCs_6-Oktaeder sowie Clusteranionen $\mathbf{Tl_8^{6-}}$ mit zweifach-*trans*-überkappten Tl_6-Oktaedern ($8(Tl) + 6(e^-) = 14 = 2n - 2$ Clusterelektronen; vgl. S. 1060).

Verbände polyedrischer Trielclusteranionen. In einer Reihe von Phasen M_mE_n sind die E_p-Polyeder direkt oder über E-Atome bzw. E_2-Gruppen zu zwei- oder dreidimensionalen *Clusteranion-Verbänden* verknüpft, deren Lücken durch die Kationen besetzt sind. So bilden *closo*-E_6^{8-}-Ionen nach (formal oxidativer) Überführung in E_6^{4-}-Ionen *Schichten* miteinander über Ecken verbundener Oktaeder $[E_6^{4-}]_x$, welche etwa in den $\mathbf{M_2^IE_3}$**-Phasen**[62] Rb_2Ga_3, Rb_2In_3 und Cs_2In_3 aufgefunden werden (vgl. hierzu die Raumstruktur von

$[B_6^{2-}]_x$ der Zintl-Phasen MB_6 mit M = Ca, Sr, Ba; S. 1050). Des Weiteren findet man in der **$M^I_2E_7$-Phase**[62] Li_2Ga_7 über Ga_2 verknüpfte Schichten miteinander verknüpfter Ga_{12}-Ikosaeder, in den **M^IE_7-Phasen**[62] $RbGa_7$, $CsGa_7$ über Ga zu Schichten verknüpfte Ga_{12}-Ikosaeder sowie in den **M^IE_3-Phasen**[62] $NaGa_3$, KGa_3, $RbGa_3$, $CsGa_3$, $CsIn_3$ über E verknüpfte Schichten miteinander verknüpfter E_8-Dodekaeder. Auch weisen die (≈) **M^IE_2-Phasen**[62] Na_7Ga_{13} ≙ $Na_{21}Ga_{39}$, $Na_{22}Ga_{39}$ und $K_{21.33}In_{39.67}$ miteiander verknüpfte E_{12}-Ikosaeder/E_{15}-Polyeder auf. Schließlich enthält die $Na_7In_{11.76}$-Phase direkt oder über In-Atome zu einem *Raumnetz* verbundene In_{11}- und In_{16}-Cluster (die nicht ganzzahlige Zusammensetzung resultiert aus $\frac{3}{8}$ Leerstellen in In_{11}) und die $Cs_5Cd_2Tl_{11}$-Phase Cd-zentrierte, über gemeinsame Fünfecksflächen zu Röhren kondensierte pentagonale Antiprismen, wobei Antiprismenpaare auf einer Röhrenseite von Tl-Atomen überkappt vorliegen.

Anionische Trielatomnetzwerke. Neben polyedrischen Clusteranionen enthalten die Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n (E = Al, Ga, In, Tl) auch *anionische Trielatomnetzwerke*. Nach dem auf S. 925 besprochenen Zintl-Konzept erwartet man hierbei für Ionen $E^{1-/2-/3-/4-}$ die Bildung von *E_n-Raumnetzen*/*-Schichten*/*-Ketten*/*-Hanteln* mit vier-/drei-/zwei-/einbindigen E-Atomen, während bei mehr als vier negativen Ladungen Phasen mit isolierten E-Atomen vorliegen sollten. Mit dem betreffenden Konzept sind die M^I-haltigen Trielide vielfach vereinbar (anstelle anionischer Netzwerke liegen hier bevorzugt anionische Cluster aus Trielatomen vor), die M^{II}-haltigen nur in Ausnahmefällen.

Einfach negativ-geladene, mit Tetrel-Atomen (C, Si, Ge, Sn) isovalenzelektronische Trielide E^- vermögen eine (zum Teil verzerrte) Diamantstruktur $[E^-]_x$ mit *vierbindigen* E-Atomen auszubilden, in deren Lücken Alkali- und Erdalkalimetallkationen eingebettet sind. Unter den **M^IE-Phasen**[62] nehmen LiAl, LiGa, LiIn, NaIn und NaTl, unter den **$M^{II}E_2$-Phasen**[62] $MgGa_2$ (metastabile Form), $CaGa_2$, $CaIn_2$, $SrIn_2$, $SrTl_2$ und $BaTl_2$ diese Struktur ein. Für LiTl, KTl und CsTl ist die betreffende Anordnung wegen zu kleinem bzw. zu großem Kationenradius ungeeignet: LiTl kristallisiert mit CsCl-Struktur, und im Falle von KTl sowie CsTl liegt die Kombination $[M^+]_6[Tl_6^{6-}]$ mit gestauchtem Tl_6-Oktaeder (d) vor (ein RbTl ist unbekannt). $MgGa_2$ (stabile Form) enthält Ga_2-Hanteln neben einem Netzwerk aus *zwei-* und *dreibindigen* Ga-Atomen, $SrGa_2$ bzw. $BaGa_2$ graphitanaloge, planare Sechseckschichten *dreibindiger* Ga-Atome (AlB_2-Strukturtyp, S. 1050), $SrAl_2$ bzw. $BaIn_2$ ein – aus E_4- und E_8-Ringen – gebildetes Raumnetz tetraedrisch koordinierter (*vierbindiger*) E-Atome (KHg_2-Strukturtyp, S. 1509).

Unter den **$M^{II}E$-Phasen**[62], die formal *zweifach negativ-geladene*, mit Pentel-Atomen (P, As, Sb) isovalenzelektronische Trieldiide E^{2-} enthalten, weist nur das Anionengitter von SrIn und BaIn den vom Zintl-Konzept geforderten Bau $[E^{2-}]_x$ mit *dreibindigen* E-Atomen auf. Und zwar liegen in SrIn Schichten miteinander kondensierter E_4- und E_8-Ringe, in BaIn Leitern miteinander kondensierter E_4-Ringe vor (beide Teilstrukturen bilden Ausschnitte aus dem Anionenteilgitter von $BaIn_2$, s. o.). MgGa enthält Spiralen, CaGa Zickzackketten aus *zweibindigen* Ga-Atomen. MgIn kristallisiert im AuCu-Typ (Ordnungsvariante der kubisch-flächenzentrierten Packung), MgTl, CaTl bzw. SrTl im CsCl-Typ (Ordnungsvariante der kubisch-innenzentrierten Packung). CaIn liegt eine CsCl-Struktur zugrunde, die in der Weise verzerrt ist, dass sich quadratische In_4-Ringe ausbilden. Bezüglich der Struktur von SrAl, SrGa und BaGa, deren exakte Zusammensetzung nach neueren Studien Sr_8Al_7, Sr_8Ga_7 und Ba_8Ga_7 lautet, vgl. weiter oben bei E_4^{8-}-Tetraedern.

Das Anionenteilgitter der **$M^{II}E_4$-Phasen**[62] $CaAl_4$, $SrAl_4$, $BaAl_4$, $CaGa_4$, $SrGa_4$, $BaGa_4$, $SrIn_4$ und $BaIn_4$, in welchen den E-Atomen *weniger als eine negative Ladung* zukommt, besteht aus einem Raumnetzverband von Trielatomen, die *teils mit vier*, *teils mit fünf Trielatomen* verknüpft sind. Den E-Atomen der **$M^{II5}E_3$-Phasen** Ca_3Ga_3 und Sr_5In_3 kommen andererseits *mehr als zwei negative Ladungen* zu; sie enthalten E_2-Hanteln und E-Atome.

3.1.6 Gallium, Indium und Thallium in Verbindungen

Alle Elemente der Borgruppe („*Triele*“) treten *dreiwertig* auf und betätigen gegenüber *elektronegativen Elementen* die **Oxidationsstufe +3** (z. B. $\mathbf{E}F_3$, $\mathbf{E}_2O_3$). Doch gewinnt auch hier wie bei der vorausgehenden Kohlenstoffgruppe die um zwei Einheiten niedrigere Oxidationsstufe **+1** (z. B. **E**I, $\mathbf{E}_2O$) mit steigender Masse des Gruppenelements an Beständigkeit. Ga(I)-Verbindungen sind hoch unbeständig und werden leicht zu den beständigeren Ga(III)-Verbindungen oxidiert, während bei Thallium die einwertige Stufe die vorherrschende ist und demgemäß die dreiwertige Stufe stark oxidierend wirkt.

Neben Verbindungen mit drei- und einwertigen Trielen Ga, In, Tl existieren auch solche mit „zweiwertigen“ Trielen der Oxidationsstufe **+2** (z. B. $\mathbf{E}Br_2$, $\mathbf{E}Cl_3^-$). Tatsächlich enthalten sie aber keine Kationen E^{2+}, sondern entweder Elementatome, die zur Hälfte ein- zur anderen Hälfte dreiwertig sind (EBr_2 ≙ $E^I[E^{III}Br_4]$; E = Ga, In, Tl), sodass ihnen – extrem formuliert – Kationen E^+ und E^{3+} zugrunde liegen, oder Elementatome, die durch Element-Element-Bindungen miteinander verknüpft sind (ECl_3^- ≙ $Cl_3E{-}ECl_3]^{2-}$; E = Ga, In), sodass ihnen – extrem formuliert – Kationen E_2^{4+} zugrunde liegen. Darüber hinaus betätigen die Triele Ga, In und Tl gegenüber *elektropositiven Elementen* auch Oxidationsstufen

< 0 und treten – extrem formuliert – anionisch auf (vgl. hierzu die weiter oben besprochenen Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n).

Koordinationszahlen. Gallium, Indium und Thallium betätigen wie Aluminium die Koordinationszahlen *eins* (z. B. in gasförmigem **E**X), *zwei* (linear in O=**Ga**—Cl, gewinkelt in gasförmigem (**Tl**X)$_2$), *drei* (planar in **In**[Co(CO)$_3$]$_3$ oder gasförmigem **E**X$_3$, gewinkelt in (**Tl**OR)$_3$), *vier* (tetraedrisch in **E**X$_4^-$, **E**$_2$X$_6^{2-}$, **Ga**$_2$H$_6$), *fünf* (trigonal-bipyramidal in **Ga**H$_3$(NMe$_3$)$_2$, [**In**(NCS)$_5$]$^{2-}$, quadratisch-pyramidal in **In**Cl$_5^{2-}$, HGa(BH$_4$)$_2$; pentagonal-planar in In[Mn(CO)$_4$]$_5^{2-}$), *sechs* (oktaedrisch in **Ga**(acac)$_3$, **In**(OSMe$_2$)$_6^{3+}$, **Tl**Cl$_6^{3-}$). Häufiger sind die Koordinationszahlen vier und sechs.

Bindungen. Die Verbindungen des dreiwertigen Galliums, Indiums und Thalliums EX$_3$ mit **einwertigen Gruppen X** enthalten bei elektronegativem X (Halogenid, Chalkogenid usw.) – extrem formuliert – Kationen E^{3+} der *Valenzelektronenkonfiguration* **s^0**, solche der *einwertigen* Triele EX in guter Näherung Kationen E$^+$ mit der Konfiguration **s^2** (EX-Bindungen mit deutlich *heterovalentem* Charakter). Da die beiden s-Außenelektronen beim Übergang von Al$^+$ nach Ga$^+$ sowie von In$^+$ nach Tl$^+$ aufgrund abnehmender *Elektronenabschirmung* im Falle beider Übergänge (S. 311) und wachsender *relativistischer Effekte* insbesondere im Falle des zweiten Übergangs (S. 340) eine zusätzliche elektrostatische und relativistische Anziehung durch den Atomkern erfahren, sinkt ihre *Bereitschaft zur Bindungsbildung* in Richtung Al$^+$/Ga$^+$ deutlich, in Richtung In$^+$/Tl$^+$ sogar drastisch (vgl. analoge Verhältnisse beim Übergang Si^{2+}/Ge^{2+} und Sn^{2+}/Pb^{2+}). Thallium kommt demgemäß als einziges Triel bereits eine ausgeprägte *wässrige Tl(I)-Chemie* zu (Ga(I)- bzw. In(I)- *disproportionieren* in Wasser in Ga(0)/Ga(III) bzw. In(0)/In(III)). Die Tl(I)-Verbindungen *gleichen* hierbei teils den Verbindungen des *Kaliums* (z. B. Hydroxid, Carbonat, Sulfat), teils den Verbindungen des *Silbers* (z. B. Oxid, Sulfid, Halogenid). Weniger elektronegative Reste X (Organyl, Silyl usw.) bilden mit Trielen E naturgemäß keine Bindungen mit hetero-, sondern deutlich *kovalentem* Charakter aus.

Verbindungen XE=Y (E = Ga, In, Tl) mit **zweiwertigen Gruppen Y** (=C<, =N—, =O und Gruppenhomologe E) werden ähnlich wie solche des leichteren Gruppenhomologen (E = Al) allenfalls bei Vorliegen sehr raumerfüllender E-gebundener Reste X und Y isolierbar. Eine Addition von Donoren D an XE=Y, welche nicht nur das Elektronensextett der Triele E zu einem Elektronenoktett ergänzen, sondern zusätzlich durch Erhöhung der Koordinationszahl der Triele deren Oligomerisierungstendenz erniedrigen, erleichtern eine Isolierung der nunmehr mit entsprechenden Tetrelverbindungen X$_2$E′=Y (E′ = Ge, Sn, Pb; S. 1040) isoelektronischen ungesättigten Trielverbindungen (D)XE=Y (vgl. hierzu S. 1205).

Die Strukturchemie der *Triel(III)-Verbindungen* wird wesentlich durch die **Koordinationstendenz** der dreiwertigen Triele bestimmt, die ihrerseits u. a. von den Triel-Ionenradien und -Elektronegativitäten abhängt. Aufgrund des oben erwähnten Elektronenabschirmungseffekts kommt dem Gallium eine höhere *Elektronegativität* als dem Aluminium und Indium zu. Als Folge hiervon ist dreiwertiges Gallium *weniger Lewis-acid* als dreiwertiges Aluminium und Indium und betätigt in vergleichbaren Verbindungen häufig kleinere Koordinationszahlen als letztere Elemente. So ist GaH$_3$ oder GaCl$_3$ nicht polymer wie AlH$_3$ oder AlCl$_3$ (KZ$_{Al}$ = 6), sondern dimer gebaut (KZ$_{Ga}$ = 4); auch addiert GaCl$_3$ – trotz ausreichenden Platzes – nicht 3 Cl$^-$ wie in InCl$_3$, sondern nur 1 Cl$^-$.

Die Tendenz der Triele Ga, In, Tl zur Bildung von Elementketten und -ringen („Catenierung“) ist wie die von Al gering (Abnahme der EE-Bindungsstärken in Richtung B→Tl, z. B. Dissoziationsenergien für B$_2$/Al$_2$/Ga$_2$/In$_2$/Tl$_2$ = 297/163/138/92/59 kJ/mol). Die Elemente weisen andererseits deutliche – in Richtung Ga, In, Tl abnehmende – Fähigkeiten zur **Clusterbildung** auf (vgl. insbesondere organische Verbindungen der Triele, S. 1206).

3.2 Wasserstoffverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums[59,63]

Überblick. Analog dem Borwasserstoff (BH$_3$)$_2$ („*Boran*“, S. 1063) und Aluminiumwasserstoff (AlH$_3$)$_x$ („*Alan*“, S. 1146) sind auch ein *Galliumwasserstoff* **(GaH$_3$)$_n$** („*Gallan*“), *Indiumwasserstoff* **(InH$_3$)$_n$** („*Indan*“) und *Thalliumwasserstoff* **(TlH$_3$)$_n$** („Thallan“) bekannt. Allerdings sinkt die Stabilität der Hydride hinsichtlich eines Zerfalls in die Elemente in Richtung Thallan drastisch (ΔH_f für BH$_3$/AlH$_3$/EH$_3$ = + 100/ + 150/ ≫ 150 kJ/mol). Gallan ist nur bis ca. − 30 °C metastabil, während Indan um − 100 °C und Thallan sogar ab ca. − 267 °C zerfällt. Demgemäß wurden (InH$_3$)$_n$ und insbesondere (TlH$_3$)$_n$ bisher noch nicht

[63] **Literatur.** E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV*“, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 443–461; A.J. Downs, C.R. Pulham: „*The Hunting of the Gallium Hydrides*“, Adv. Inorg. Chem. **41** (1994) 171–232; C. Jones: „*The stabilization and reactivity of Indium trihydride complexes*“, Chem. (2001) 2293–2299; A.J. Downs: „*Recent advances in the Chemistry of the Group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiply bonded Group 13 metalatomes*“, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 59–100.

eindeutig charakterisiert. Metastabiler als die binären Trieltrihydride sind deren Addukte z. B. mit NMe_3 und insbesondere mit H^- (s. u.). Sie waren deshalb noch vor der Synthese von Gallan bzw. dem Nachweis von Indan sowie Thallan zugänglich. Neben den Trihydriden EH_3 kennt man darüber hinaus Monohydride **EH** (*Gallylen*, *Indylen, Thallylen*), und Dihydride **EH_2** (*Gallyl*, *Indyl*, *Thallyl*) die allerdings in der Gasphase nur als kurzlebige Spezies oder in der Tieftemperaturmatrix als metastabile Teilchen existieren.

Darstellung. Nach vergeblichen Versuchen zur Darstellung von EH_3 (E = Ga, In, Tl) durch Hydridolyse von ECl_3 mit $LiEH_4$ in Diethylether (vgl. Gewinnung von BH_3 und AlH_3, S. 1064, 1146) gelang schließlich (im Jahre 1989) die Synthese von $(GaH_3)_n$ durch Einwirkung von Lithiumtetrahydridogallat auf (dimeres) Chlorgallan bei $-30\,^\circ C$, wobei sich letzteres durch Hydrierung von (dimerem) Galliumtrichlorid mit Trimethylsilan auf dem Wege über (dimeres) Dichlorgallan erzeugen lässt (Nebenprodukte Ga_x, H_2):

$$\tfrac{1}{2}(GaCl_3)_2 \xrightarrow[-Me_3SiCl]{+Me_3SiH} \tfrac{1}{2}(HGaCl_2)_2 \xrightarrow[-Me_3SiCl]{+Me_3SiH} \tfrac{1}{2}(H_2GaCl)_2 \xrightarrow[-LiCl]{+LiGaH_4} \tfrac{1}{n}(GaH_3)_n. \qquad (1)$$

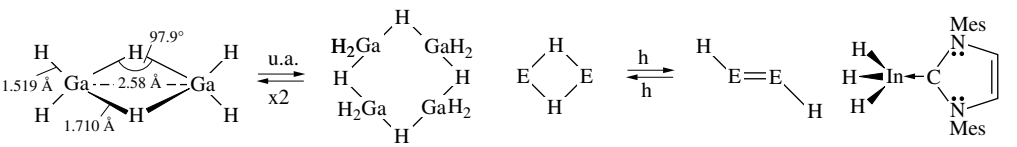
$(InH_3)_n$ und $(TlH_3)_n$ sind auf diese Weise nicht zugänglich.

Durch Hydrogenolyse

$$E + {}^n/_2H_2 \leftrightarrows EH_n \qquad (2)$$

lassen sich die Wasserstoffverbindungen EH_n des Galliums, Indiums und Thalliums wegen ihrer thermodynamisch bedingten Zersetzlichkeit (Rückreaktion (2)) nur bei gleichzeitiger Energieeinwirkung als unter *Normalbedingungen kurzlebige* und *bei tiefen bis sehr tiefen Temperaturen metastabile Spezies* erzeugen. So entstehen die *Monohydride* als instabile Teilchen beim Leiten von *atomarem Wasserstoff* über die Metalle bei erhöhten Temperaturen sowie bei *elektrischen Entladungen* zwischen einer Cu-Anode und einer Ga-, In- oder Tl-Kathode in H_2-Atmosphäre. Scheidet man Ga- bzw. In-Atome (erzeugt bei 1000–1110 °C bzw. 850–950 °C im Hochvakuum) zusammen mit *Wasserstoffatomen* H (erzeugt durch Mikrowellenentladung) und viel Argongas an 10 K kalten Flächen ab, so enthält die Tieftemperaturmatrix neben *Monohydriden* **EH** auch *Dihydride* **EH_2** und *Trihydride* **EH_3**. Scheidet man des weiteren Ga- bzw. In-Atome zusammen mit *Wasserstoffmolekülen* H_2 und viel Argongas an 10 K kalten Flächen ab, so enthält die Ar-Tieftemperaturmatrix E-Atome sowie E_2- neben H_2-Molekülen, wobei Ga_2 spontan, In_2 nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm zu EH-Dimeren $E(\mu\text{-}H)_2E$ abreagiert. Schreckt man schließlich In- bzw. Tl-Atome (erzeugt durch Laserbestrahlung von In bzw. Tl) zusammen mit viel H_2 an 3.5 K kalten Flächen ab, so enthält die Tieftemperaturmatrix nach Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 193 nm die Hydride EH, $(EH)_2$, EH_2 und InH_3 (Hauptprodukt) bzw. TlH_3 (verschwindend wenig). Der nach Abpumpen von H_2 bei 8 K verbleibende Rest enthält – auf dem Wege über $(InH_3)_2$ gebildetes – $(InH_3)_x$ (erstmalige Isolierung im Jahr 2004), aber kein $(TlH_3)_n$.

Eigenschaften, Strukturen. Triel(III)-hydride. In fester Form vorliegendes, *farbloses*, in Kohlenwasserstoffen wie Toluol lösliches, vergleichsweise flüchtiges **Gallan $(GaH_3)_n$** (Dampfdruck bei $-63\,^\circ C$ ca. 1 mbar) schmilzt bei ca. $-50\,^\circ C$ und zerfällt langsam ab ca. $-30\,^\circ C$: $2\,GaH_3 \rightarrow 2\,Ga + 3\,H_2$, wobei die intermediär gebildeten Ga-reicheren, H-ärmeren Produkte Ga_nH_p ($p < 3n$ bis 0) wohl rascher zerfallen als entstehen (vgl. hierzu die Thermolyse von $(BH_3)_2$, S. 1064). Bei Raumtemperatur (sehr rasches Aufwärmen) stellt $(GaH_3)_n$ ein *farbloses Öl* dar. *Dampfförmiges* Gallan ist gemäß (a) analog Boran BH_3 *dimer* gebaut (zwei GaH_4-*Tetraeder* mit gemeinsamer Kante; $KZ_{Ga} = 4$; D_{2d}-Symmetrie). Entsprechendes gilt für *Tieftemperaturkondensate* von Gallan mit viel Inertgas. In *Lösung* sowie in der *festen* wie *flüssigen Phase* liegt Gallan in *höheroligomerer* Form vor und ist wohl *tetramer* (b) oder gar *polymer* gebaut (vgl. hierzu $(GaBH_6)_n$, unten). Hierbei behält Ga jedoch die Koordinationszahl 4 bei, d. h. Gallium kommt im Gallan eine geringere Koordinationstendenz als Aluminium im Alan zu. *Matrixisoliertes* GaH_3 ($d_{GaH} = 1.57$ Å) hat *trigonal-planare* Struktur ($KZ_{Ga} = 3$).



(a) **$(GaH_3)_2$** (b) **$(GaH_3)_4$** (c) **$(EH)_2$** (d) **E_2H_2** (e) **InH_3•D**

Das *farblose*, feste **Indan $(InH_3)_x$**, das nach Abpumpen von H_2 im Falle der Tieftemperaturmatrix von InH_3 in H_2 (s. o.) verbleibt, zersetzt sich ab ca. $-100\,^\circ C$: $2\,InH_3 \rightarrow 2\,In + 3\,H_2$. Ihm kommt nach IR-spektroskopischen Studien eine Netzwerkstruktur wie dem Alan $(AlH_3)_x$ zu (vgl. S. 1147; $KZ_{In} = 6$). Mat-

rixisoliertes In_2H_6 hat wohl *Diboran-Struktur* ($KZ_{In} = 4$), matrixisoliertes InH_3 *trigonal-planaren* Bau ($KZ_{In} = 3$; $d_{InH} = 1.78$ Å). **Thallan TlH_3**, nachgewiesen in der H_2-Tieftemperaturmatrix, zerfällt bereits im Zuge des Abpumpens von H_2 bei 6 K: $2TlH_3 \rightarrow 2Tl + 3H_2$. Die Metastabilität der Elementwasserstoffe sinkt hiernach nicht nur innerhalb der „Thallium-Gruppe“ in Richtung AlH_3, GaH_3, InH_3, TlH_3, sondern auch innerhalb der „Thallium-Periode“ in Richtung PoH_2, BiH_3, PbH_4, TlH_3 drastisch.

Triel(I)-hydride. **Gallylen, Indylen** und **Thallylen EH** ($d_{GaH/InH/TlH} = 1.663/1.845/1.870$ Å; ΔH_f (GaH/InH/TlH) $= +239/+285/+322$ kJ/mol) dimerisieren analog Aluminylen (S. 1146) zu „*Ditrieldihydriden*“ (c) mit EHE-Brücken und nicht wie Borylen zu linearem, diradikalischem Diboren HB≒BH (S. 1132). Bei Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) lassen sich $(GaH)_2$ sowie $(InH)_2$ allerdings in energiereichere, nichtlineare und nichtradikalische „*Ditrielene*“ HE═EH (d) überführen (Rückumwandlung durch Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) möglich; bezüglich der Strukturverhältnisse vgl. auch Si_2H_4, S. 934). Im Falle von $(GaH)_2$ entsteht zudem Ga—GaH_2 mit ein- und dreiwertigem Gallium.

Triel(II)-hydride. **Gallyl**, **Indyl** und **Thallyl EH_2** haben gewinkelten Bau (≮ HGaH/HInH ca. 120°; $d_{GaH/InH} = 1.61/1.81$ Å). Ihre Dimeren $(EH_2)_2$ sind wohl als Triel(I,III)-hydride $E^+EH_4^-$ zu formulieren (Entsprechendes gilt für $(AlH_2)_2$, aber nicht für $(BH_2)_2 = H_2B—BH_2$, vgl. S. 1132).

Reaktion mit Donatoren. Gallan $(GaH_3)_n$ bildet mit *Elektronenpaardonoren* ähnlich wie Boran $(BH_3)_2$ (S. 1066) oder Alan $(AlH_3)_x$ (S. 1147) **Addukte**, und zwar der Zusammensetzung **$GaH_3 \cdot D$** (*tetraedrischer Bau* mit vergleichsweise flacher GaH_3-Einheit) und **$GaH_3 \cdot 2D$** (*trigonal-bipyramidaler* Bau mit D in axialen Positionen). Die Addukte $GaH_3 \cdot 2D$ existieren allerdings nur bei tieferen Temperaturen. So entsteht etwa aus Gallan mit Trimethylamin bei −95 °C das Addukt $GaH_3(NMe_3)_2$, das bei −20 °C unter Eliminierung von NMe_3 in das thermostabile *farblose* Addukt $GaH_3(NMe_3)$ (Smp. 70.5 °C) übergeht. Anders als NMe_3 reagiert *Ammoniak* mit Gallan analog Boran nicht unter *symmetrischer*, sondern *asymetrischer* Molekülspaltung, formal:

$$Ga_2H_6 + 2NMe_3 \rightarrow 2GaH_3(NMe_3); \qquad Ga_2H_6 + 2NH_3 \rightarrow [GaH_2(NH_3)_2]^+GaH_4^-.$$

Analog NMe_3 spalten andere (raumerfüllende) Donoren Gallan symmetrisch, wobei die Stabilität der Addukte $GaH_3 \cdot D$ in der Reihenfolge $D = H^- > NMe_3$, $PMe_3 > PPh_3$, $NPh_3 > R_2O$, R_2S abnimmt. Die Darstellung von $GaH_3 \cdot D$ kann hierbei durch *Verdrängung* von NMe_3 in $GaH_3(NMe_3)$ gegen andere Donoren erfolgen ($GaH_3(NMe_3) + D \rightarrow GaH_3 \cdot D + NMe_3$; D z. B. Me_2NH, PMe_3, Me_2S). Hierbei wird benötigtes $GaH_3(NMe_3)$ zweckmäßigerweise nicht über $(GaH_3)_n$, sondern nach

$$LiEH_4 + Me_3NH^+Cl^- \xrightarrow[E = Ga,\ In]{(Et_2O)} EH_3(NMe_3) + LiCl + H_2 \qquad (3)$$

auf direktem Wege aus $LiGaH_4$ und $NMe_3 \cdot HCl$ in Et_2O erzeugt. Gemäß Gl. (3) lässt sich auch $InH_3(NMe_3)$ als oberhalb von −30 °C zerfallendes Addukt des in Substanz sehr thermolabilen Indans $(InH_3)_x$ (s. o.) gewinnen und durch Donoraustausch in **$InH_3 \cdot D$** sowie **$InH_3 \cdot 2D$** umwandeln (Bau analog der Gallan-Addukte; bzgl. EH_4^- s. u.). So bilden sich etwa bei Einwirkung von *Tricyclohexylphosphan* PCy_3 die *farbigen*, luftstabilen Addukte $InH_3(PCy_3)$ bzw. $InH_3(PCy_3)_2$, die in fester Phase bei +50 °C bzw. +37 °C zerfallen, aber in Lösung bei Raumtemperatur instabil sind ($d_{AlH/GaH/InH}$ in $EH_3(PCy_3) = 1.53/1.48/1.68$ Å). Das aus dem *stabilen Carben* [—(Mes)N̈—CH═CH—N̈(Mes)—]C: (S. 997) und $InH_3(NMe_3)$ zugängliche Addukt (e) ist in fester Phase bis 115 °C beständig und zerfällt in siedendem Toluol (111 °C) erst in ca. 2.5 h vollständig. Die Gewinnung eines entsprechenden Thallan-Addukts $TlH_3 \cdot D$ mit Tl anstelle von In in (e) erscheint deshalb aussichtsreich.

Ist an das Zentrum der Donoren Wasserstoff gebunden (D = XH), so können primär mit GaH_3 gebildete *Addukte* unter Abspaltung von H_2 in **Substitutionsprodukte** des Gallans übergehen ($GaH_3 + XH \rightarrow H_3Ga—XH \rightarrow GaH_2X + H_2$). So zerfällt etwa das aus $GaH_3(NMe_3)$ und *Dimethylamin* Me_2NH bei tieferen Temperaturen erhältliche Addukt $GaH_3(NHMe_2)$ bei Raumtemperatur unter H_2-Eliminierung in $(H_2Ga—NMe_2)_2$ (bzgl. Struktur s. u.). In flüssigem *Ammoniak* NH_3 aus $GaH_3(NMe_3)$ zugängliches Ammingallan $GaH_3(NH_3)$ geht durch sukzessive H_2-Abspaltung bei Raumtemperatur und darüber letztendlich in „*Galliumnitrid*“ GaN (S. 1199) über (vgl. hierzu Zerfall von $AlH_3(NH_3)$, S. 1148):

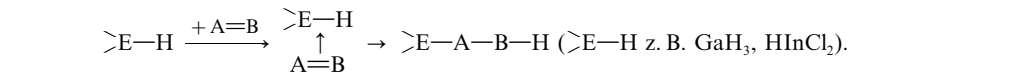
$$H_3Ga—NH_3 \xrightarrow{-H_2} \tfrac{1}{3}[H_2Ga—NH_2]_3 \xrightarrow{-H_2} \tfrac{1}{x}[HGa—NH]_x \xrightarrow{-H_2} \tfrac{1}{x}[GaN]_x.$$

In entsprechender Weise geht das bei tiefen Temperaturen aus $GaH_3(NMe_3)$ und *Phosphan* PH_3 gewinnbare Addukt $GaH_3(PH_3)$ schließlich in „*Galliumphosphid*“ GaP (S. 1199) über. *Chlorwasserstoff* HCl führt $(GaH_3)_n$ durch wiederholte Addition und H_2-Eliminierung in $(GaCl_3)_2$ über:

$$^2/_n(GaH_3)_n \xrightarrow[-H_2]{+2HCl} (H_2GaCl)_2 \xrightarrow[-H_2]{+2HCl} (HGaCl_2)_2 \xrightarrow[-H_2]{+2HCl} (GaCl_3)_2.$$

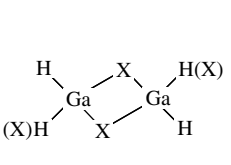
In den als Zwischenprodukten entstehenden und durch Reaktion von $GaCl_3$ mit Me_3SiH gemäß Gl. (1) zugänglichen dimeren **Mono-** und **Dichlorgallanen** nehmen nicht die Wasserstoffatome wie in Digallan, sondern die Chloratome wie in Trichlorgallan die Brückenpositionen ein (vgl. Struktur (f) mit X = Cl). Entsprechend *dimer* gebaut sind Verbindungen $(H_2GaX)_2$ mit X = Br, OR, NR_2, während etwa H_2GaNH_2 mit dem wenig raumbeanspruchenden Aminosubstituenten *trimer* (g) *strukturiert* ist. M*onomeres*, planares H_2GaCl bzw. $HGaCl_2$ ($d_{GaH/GaCl}$ ca. 1.53/2.16 Å; ≯ HGaH/ClGaCl = 130/115°) entsteht durch Reaktion von GaCl (vgl. S. 1193) mit H_2 bzw. HCl. Ähnlich wie $HGaCl_2$ lässt sich **Dichlorindan** (als THF-Addukt) durch Hydrierung von $InCl_3$ mit Bu_3SnH in Tetrahydrofuran erzeugen: $InCl_3 + Bu_3SnH \rightarrow HInCl_2 + Bu_3SnCl$, des weiteren durch Reaktion von $InCl_3$ mit $NaBH_4$.

Sind die Donoren *ungesättigt*, so erfolgt nach Addition von EH_3 an die π-Bindung eine Wasserstoffwanderung, sodass es insgesamt zu einer **Insertion** („*Hydrogallierung*“, „*Hydroindierung*“) des ungesättigten Donors A═B kommt:

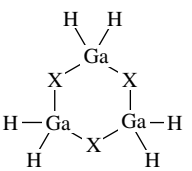


So führt etwa die Einwirkung von Ethylen $CH_2{=}CH_2$ auf $(GaH_3)_n$ bzw. $(H_2GaCl)_2$ zu $(Et_2GaH)_n$ bzw. $(Et_2GaCl)_2$ oder die von $R_2C{=}CR_2$ (R = H, Organylgruppen, CN-Reste usw.) auf $HInCl_2$ zu $R_2HC{-}CR_2{-}InCl_2$ (letztere Verbindung lässt sich mit $NaBH_4$ in $R_2HC{-}CHR_2$ und $HInCl_2$ verwandeln: zur Hydrierung von $R_2C{=}CR_2$ durch $NaBH_4$ bedarf es somit nur einer kleinen Menge $InCl_3$ als Katalysator).

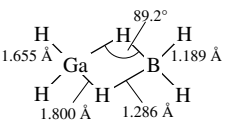
Reaktion mit Akzeptoren. Gallan $(GaH_3)_n$ bildet mit *Elektronenpaarakzeptoren* wie Boran $(BH_3)_2$ (S. 1063) oder Alan $(AlH_3)_x$ (S. 1146) **Addukte**, und zwar der Zusammensetzung $\mathbf{GaH_3 \cdot A}$, $\mathbf{GaH_3 \cdot 2A}$ und $\mathbf{GaH_3 \cdot 3A}$. So stellt etwa Digallan (a) eine Additionsverbindung von GaH_3 mit dem Akzeptor GaH_3 dar. In analoger Weise vermag GaH_3 ein, zwei oder drei BH_3-Moleküle unter Bildung von „*Galliumtetrahydridoboraten*“ („*Galliumboranaten*“) zu addieren. Unter ihnen lässt sich „*Dihydridogalliummonoboranat*“ $\mathbf{H_2Ga(BH_4)} = GaH_3 \cdot BH_3 = GaBH_6$ durch Einwirkung von $LiBH_4$ auf H_2GaCl synthetisieren. Es besitzt in der *Gasphase* die „*Galladiboran*-Struktur (h) und leitet sich demnach vom Diboran durch Ersatz einer BH_3- gegen eine GaH_3-Gruppe ab ($KZ_{Ga} = 4$: C_{2v}-Symmetrie). In analoger Weise leitet sich das aus H_2GaCl und $NBu_4^+B_3H_8^-$ zugängliche „*Dihydridogalliumtriboranat*“ („*Gallatetraboran*“) $\mathbf{H_2GaB_3H_8} = GaB_3H_{10}$ (i) vom Tetraboran B_4H_{10} (S. 1075) durch Ersatz einer BH_3- gegen eine GaH_3-Gruppe ab. Das Galladiboran bildet in *fester Phase* ein eindimensionales Polymeres —H—BH_2—H—GaH_2—H—BH_2— welches im Sinne von (k) schraubenförmig aufgewickelt ist und zusätzlich schwache H···Ga···H-Beziehungen aufweist. Oberhalb −35°C erfolgt Zerfall des vergleichsweise flüchtigen Galladiborans (Smp. −45°C) nach: $2GaBH_6 \rightarrow B_2H_6 + 2Ga + 3H_2$ (die Zerfallshalbwertszeit beträgt in der Gasphase bei einem Druck von 100 mbar ca. 2 min; gasförmiges bzw. gelöstes GaB_3H_{10} zerfällt bei Raumtemperatur nach $4GaB_3H_{10} \rightarrow 4GaB_2 + 2B_2H_6 + 14H_2$ bzw. $4Ga + 3B_4H_{10} + 5H_2$). „*Hydridogalliumbisboranat*“ $\mathbf{HGa(BH_4)_2} = GaH_3 \cdot 2BH_3 = GaB_2H_9$ lässt sich aus $GaCl_3$ sowie $HGaCl_2$ und $LiBH_4$ bei −45°C in Ether synthetisieren ($HGaCl_2 + 2LiBH_4 \rightarrow HGa(BH_4)_2 + 2LiCl$), „*Galliumtrisboranat*“ $\mathbf{Ga(BH_4)_3} = GaB_3H_{12}$ aus $GaMe_3$ und B_2H_6 auf dem Wege über $Me_2Ga(BH_4)$ und $MeGa(BH_4)_2$ ($2GaMe_3 + 9B_2H_6 \rightarrow 2Ga(BH_4)_3 + 6B_2H_5Me$). Beide Verbindungen verlieren bei Raumtemperatur zunächst $(BH_3)_2$, wonach sich resultierendes $H_2Ga(BH_4)$ zersetzt (s. o.). Dem Bisboranat kommt die Struktur (l) mit *quadratisch-pyramidalem* Gallium zu ($KZ_{Ga} = 5$; C_{4v}-Symmetrie; $HAl(BH_4)_2 = AlH_3(BH_3)_2$ ist analog, $(BH_3)_3$ anders gebaut, vgl. S. 1149, 1133). Das Trisboranat ist wohl ähnlich $Al(BH_4)_3$ mit *oktaedrischem* Gallium (m) strukturiert ($KZ_{Ga} = 6$; O_h-Symmetrie). Das



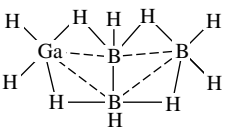
(f) $\mathbf{(H_2GaX)_2, (HGaX_2)_2}$
($\mathbf{X}$ = Cl, Br, OR, NR_2)



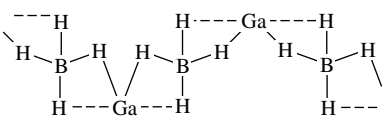
(g) $\mathbf{(H_2GaX)_3}$
($\mathbf{X}$ = NH_2)



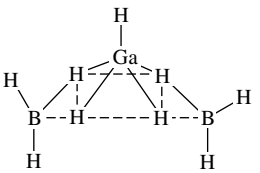
(h) $\mathbf{GaH_3{\cdot}BH_3}$



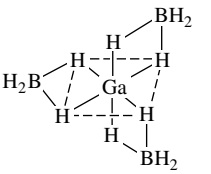
(i) $\mathbf{GaH_3{\cdot}B_3H_7}$



(k) $\mathbf{(GaH_3{\cdot}BH_3)_n}$



(l) $\mathbf{GaH_3{\cdot}2BH_3}$



(m) $\mathbf{GaH_3{\cdot}3BH_3}$

entsprechend $Ga(BH_4)_3$ zusammengesetzte „*Galliumtrisalanat*“ **$Ga(AlH_4)_3$** $= GaH_3 \cdot 3AlH_3$ lässt sich in etherischer Lösung aus $GaCl_3$ mit $LiAlH_4$ gewinnen und zerfällt bei ca. 0 °C unter Ausscheidung von Polyalan: $Ga(AlH_4)_3 \rightarrow {}^3/_x(AlH_3)_x + Ga + \frac{3}{2}H_2$. Als „komplexe“ Hydride des Indiums und Thalliums seien genannt: „*Indiumtrisboranat*“ **$In(BH_4)_3$** (gewinnbar aus $InMe_3$ und B_2H_6 in Tetrahydrofuran bei −40 °C; Zerfall bei −10 °C), „*Indiumtrisalanat*“ **$In(AlH_4)_3$** (gewinnbar aus $InCl_3$ und $LiAlH_4$ in Diethylether bei −70 °C, Zerfall bei −40 °C) und „*Thalliumchloridbisboranat*“ **$TlCl(BH_4)_2$** (gewinnbar aus $TlCl_3$ und $LiBH_4$ bei −110 °C; Zerfall bei −95 °C). Von TlH leitet sich „*Thalliummonoboranat*“ **$TlBH_4$** ab (gewinnbar aus TlCl und $NaBH_4$ in Ether, beständig bis 40 °C). $GaBH_4$ und $InBH_4$ sind unbekannt.

Tetrahydridogallate, -indate, -thallate („*Gallanate*“, „*Indanate*“, „*Thallanate*“). Durch Behandeln von Gallium-, Indium- bzw. Thalliumtrichlorid mit Lithiumhydrid in Diethylether bei −80 °C, −25 °C bzw. −15 °C bilden sich leicht nach

$$ECl_3 + 4\,LiH \rightarrow LiEH_4 + 3\,LiCl \quad (E = Ga, In, Tl)$$

Lithiumgallanat **$LiGaH_4$**, *-indanat* **$LiInH_4$** bzw. *-thallanat* **$LiTlH_4$** in Form etherlöslicher, wasserempfindlicher Verbindungen die sich oberhalb 50 °C, 0 °C bzw. 0 °C gemäß $LiEH_4 \rightarrow LiH + E + \frac{3}{2}H_2$ zersetzen (TlH_4^- ist somit metastabiler als isoelektronisches PbH_4, vgl. S. 1011). Außer $LiGaH_4$ wurden eine Reihe weiterer Gallanate GaH_4^- mit den Gegenkationen Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, NMe_4^+, PMe_4^+, $AsEt_4^+$, $Mg(OEt_2)_4^{2+}$, $ZnCl(pmdta)^+$ (pmdta = $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_3$) oder $MgBr(OEt_2)_4^+$ synthetisiert.

3.3 Halogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums[59]

Überblick

Systematik. Die Triele Gallium, Indium und Thallium (E) bilden gemäß Tab. 105 „*Monohalogenide*“ **EX** (X = F, Cl, Br, I), „*Dihalogenide*“ der Summenformel **EX_2** (X = Cl, Br, I) und „*Trihalogenide*“ **EX_3** (X = F, Cl, Br, I). Hierbei stellen die Dihalogenide im Sinne der Formulierung $E^{I}E^{III}X_4$ *gemischt-valente* Halogenide dar. Entsprechendes gilt für die „*Sesquihalogenide*“ **E_2X_3** (X = Cl, Br, I) sowie weitere „*Subhalogenide*“, nämlich **Ga_3Cl_7**, **In_5Cl_9**, **In_7Cl_9**, **In_4Br_7**, **In_5Br_7** (Tab. 105). Schließlich existieren mit **$Ga_2X_4 \cdot 2D$**, **$In_2X_4 \cdot 2D$**, **$Ga_3I_5 \cdot 3PEt_3$**, **$Ga_5Cl_7 \cdot 5OEt_2$**, **$Ga_8I_8 \cdot 6PEt_3$** und **$Ga_{24}Br_{22} \cdot 10THF$** einige *donorhaltige* Subhalogenide. Sie enthalten donorstabilisierte Glieder der homologen Reihen E_nX_{n+2} (n = 2, 3, 5), E_nX_n ($n = 8$) und E_nX_{n-2} ($n = 24$). Es ist zu erwarten, dass weitere Verbindungsbeispiele dieser Reihen mit E = Ga, In aufgefunden werden.

Triel(III)-halogenide

Die Darstellung der **Trihalogenide EX_3** erfolgt in einfacher Weise *aus den Elementen*, darüber hinaus durch *Thermolyse* von $(NH_4)_3EF_6$ (E = Ga, In) oder *Fluorierung* von E_2O_3 mit F_2, BrF_3, SF_4 bei 300 °C (E = Tl). Einige Kenndaten der meist *farblosen* Verbindungen (Ausnahmen: $TlBr_3$, EI_3) gibt die Tab. 105 wieder, aus der auch die Strukturen von EX_3 hervorgehen: Hiernach weisen GaF_3 und InF_3 wie AlF_3 eine verzerrte ReO_3-Struktur mit oktaedrischem Triel auf ($KZ_E = 6$), während TlF_3 die BiF_3-Struktur mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von F^- koordiniertem Tl^{3+} einnimmt ($KZ_{Tl} = 9$). $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 und InI_3 liegen in *fester Phase* – anders als $AlCl_3$ und analog $AlBr_3$ sowie AlI_3 – in Form *dimerer* Moleküle $(EX_3)_2$ mit kantenverknüpften Tetraedern vor (D_{2h}-Symmetrie; $KZ_E = 4$), wobei GaI_3 und InI_3 im *Dampfzustand* bereits überwiegend *monomer* sind (planare EI_3-Moleküle mit D_{3h}-Symmetrie; $KZ_E = 3$). $InCl_3$, $InBr_3$, $TlCl_3$ und $TlBr_3$ bilden demgegenüber wie $AlCl_3$ Schichtstrukturen aus, in welchen $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer kubisch- bzw. hexagonal-dichtesten Halogenid-Packung ($CrCl_3$- bzw. BiI_3-Struktur) mit Triel(III)-Kationen besetzt sind (vgl. Tab. 105; $KZ_E = 6$). TlI_3 enthält nicht drei- sondern einwertiges Thallium: $Tl^+I_3^-$ (vgl. die Nichtdarstellbarkeit von PbI_4; es existiert aber TlI_4^- mit dreiwertigem Tl).

Die Stabilität von EX_3 hinsichtlich einer Abspaltung von X_2 sinkt mit zunehmender Ordnungszahl sowohl des Triels als auch Halogens. Demgemäß zersetzen sich $TlCl_3$ bzw. $TlBr_3$ ohne zu schmelzen bereits bei 40 °C bzw. Raumtemperatur unter Halogenabgabe in TlCl bzw. $Tl^+TlBr_4^-$, während die übrigen Trihalogenide sowohl in den flüssigen als auch gasförmigen Zustand überführt werden können, wobei die in fester Phase polymeren Trielhalogenide $InCl_3$ und $InBr_3$ in Dimere und – bei hohen Temperaturen in der Gasphase – in Monomere übergehen (flüssiges $InCl_3$ leitet den elektrischen Strom).

Mit Wasser bilden GaF_3 und InF_3 Trihydrate $EF_3 \cdot 3H_2O$, wogegen TlF_3 unter gleichen Bedingungen zu $Tl(OH)_3$ und HF *hydrolysiert*. $GaCl_3$ raucht wie $AlCl_3$ an der Luft. Seine wässrige Lösung gibt beim Eindampfen wie eine wässrige $AlCl_3$-Lösung Halogenwasserstoff ab. Analoges trifft für $GaBr_3$ und GaI_3

Tab. 105 Gallium-, Indium- und Thalliumhalogenide EX_n[a)] mit Strukturhinweisen[b)] in Klammern (Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C]/ΔH_f [kJ/mol]; Ox. = Oxidationsstufe, RT = Raumtemperatur, Z = Zersetzung, Smp. *kursiv* = Schmelzpunkt im abgeschlossenen Gefäß).

Ox.	EX_n	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
+3	EX_3	**GaF_3** (ReO_3) *Farblose* Kristalle Sblp. 950°/−1163 kJ **InF_3** (ReO_3) *Farblose* Kristalle Smp. 1170°/−1250 kJ **TlF_3** (BiF_3) *Farblose* Kristalle 550°/−650 kJ	**$GaCl_3$** (Al_2Br_6) *Farblose* Kristalle 77.9°/201.3°/−525 kJ **$InCl_3$** (BiI_3) *Gelbe* Kristalle *586*°/Sblp. 546°/537 kJ **$TlCl_3$** ($CrCl_3$) *Farblose* Kristalle Smp. *155*°/40° Z/−315 kJ	**$GaBr_3$** (Al_2Br_6) *Farblose* Kristalle 122.5°/279°/−387 kJ **$InBr_3$** (BiI_3) *Farblose* Kristalle 436°/Sblp. 371°/−429 kJ **$TlBr_3$** ($CrCl_3$?) *Dunkle* Kristalle RT Z/−250 kJ	**GaI_3** (Al_2Br_6) *Blassgelbe* Kristalle 214°/346°/−239 kJ **InI_3** (Al_2Br_6) *Gelbe* Blättchen Smp. 210°/−238 kJ **TlI_3** ($Tl^+I_3^-$) *Schwarze* Kristalle Smp. 260°
„+2“	EX_2	– – –	**Ga_2Cl_4** ($Ga^+GaCl_4^-$) *Farblose* Nadeln 172°/535°/−703.7 kJ **„$InCl_2$“** ($3In^+In_2Cl_9^{3-}$) *Farblose* Kristalle Smp. 238° **Tl_2Cl_4** ($Tl^+TlCl_4^-$) *Farblose* Nadeln	**Ga_2Br_4** ($Ga^+GaBr_4^-$) *Farblose* Kristalle Smp. 167° **In_2Br_4** ($In^+InBr_4^-$) *Farblose* Nadeln Smp. 200° **Tl_2Br_4** ($Tl^+TlBr_4^-$) Beigefarb. Kristalle	**Ga_2I_4** ($Ga^+GaI_4^-$) *Gelbe* Kristalle Smp. 212° **In_2I_4** ($In^+InI_4^-$) *Gelbe* Nadeln Smp. 225° –
„+1.5“	E_2X_3	– –	**Ga_2Cl_3**(?) **In_2Cl_3** ($3In^+InCl_6^{3-}$) *Farbl.* Krist./Smp. 323° **Tl_2Cl_3** ($3Tl^+TlCl_6^{3-}$) *Gelbe* Krist./Smp. 388°	**Ga_2Br_3** ($2Ga^+Ga_2Br_6^{2-}$) *Farblose* Kristalle **In_2Br_3** ($2In^+In_2Br_6^{2-}$) *Farblose* Kristalle **Tl_2Br_3** ($3Tl^+TlBr_6^{3-}$) Beigefarb. Krist.	**Ga_2I_3** ($2Ga^+Ga_2I_6^{2-}$) *Gelbe* Kristalle – –
1	EX	**GaF** Nur Gasphase[e)] **InF** Nur Gasphase[e)] **TlF** (NaCl) *Farblose* Kristalle 322°/826°/−325 kJ[e)]	**GaCl**[d)] (?) *Dunkelrot*, Z < RT **InCl** (NaCl) *Gelbe* Kristalle Smp. 225°/−186 kJ **TlCl** (CsCl) *Farblose* Kristalle 431°/720°/−204 kJ[e)]	**GaBr**[d)] (?) *Dunkel*, Z < RT **InBr** („NaCl“) *Rote* Kristalle Smp. 285°/−175 kJ **TlBr** (CsCl) *Blassgelbe* Krist. 460°/815°/−173 kJ[e)]	**GaI**[d)] (?) *Dunkel*, Z < RT **InI** („NaCl“) *Rote* Kristalle Smp. 365°/−116 kJ **TlI** („NaCl“)[e)] *Gelbe* Kristalle 442°/823°/−124 kJ[e)]

a) *Weitere Halogenide:* **Ga_3Cl_7** ($Ga^+Ga_2Cl_7^-$), **In_5Cl_9** (≙ „$InCl_2$“ in Tab.), **In_7Cl_9** ($6In^+InCl_6^{3-}3Cl^-$), **In_4Br_7** (?), **In_5Br_7** ($3In^+In_2Br_6^{2-}Br^-$) sowie *Donoraddukte* **$EX_3 \cdot n$D** (n = 1–3), **$E_2X_4 \cdot 2$D**, **$Ga_3I_5 \cdot 3PEt_3$**, **$Ga_5Cl_7 \cdot 5OEt_2$**, **$In_5Br_7 \cdot Br^- \cdot 4$**Chinuclidin (= $N(CH_2CH_2)_3CH$), **$Ga_8I_8 \cdot 6PEt_3$**, **$Ga_{24}Br_{22} \cdot 10THF$** (vgl. S. 1194). – **b)** *Raumstrukturen*: ReO_3 (verzerrt; KZ_E = 6, vgl. AlF_3), BiF_3 (KZ_E = 9), NaCl (KZ_E = 6), „NaCl“ (verzerrt; $KZ_E = 5+2$), CsCl (KZ_E = 8); *Schichtstrukturen*: $BiI_3/CrCl_3$ (hexagonal/kubisch; KZ_E = 6); *Inselstrukturen*: Al_2Br_6 (KZ_E = 4). – **c)** ΔH_f (gasförmige Monohalogenide = −251.9 (GaF), −203.4 (InF), −182.4 (TlF), −67.8 (TlCl), −37.7 (TlBr), +7.1 (TlI) [kJ/mol]. – **d)** Lösungen von GaX (X = Cl, Br, I) in Toluol/Et_2O lassen sich bei −30°C und darüber handhaben (Metastabilität GaI > GaBr > GaCl). – **e)** Bei 168°C oder bei 4.7 kbar verwandelt sich *gelbes* TlI in eine *rote* Modifikation (CsCl-Struktur), bei 160 kbar in eine metallische Form (elektr. Leitfähigkeit $10^4\,\Omega^{-1}cm^{-1}$).

zu, während sich wässrige Lösungen der hygroskopischen Trihalogenide $InCl_3$, $InBr_3$ sowie InI_3 beim Eindampfen nicht zersetzen. $TlCl_3$ sowie $TlBr_3$ kristallisieren aus Wasser als Tetrahydrate $TlX_3 \cdot 4H_2O$ aus, die sich durch $SOCl_2$ entwässern lassen.

Die Trieltrihalogenide verhalten sich als Lewis-Säuren ($GaCl_3$ wird wie $AlCl_3$ bei Friedel-Crafts-Synthesen als Katalysator genutzt) und bilden mit Donatoren Komplexe. So entstehen aus GaF_3 und InF_3 mit Fluorid in wässriger Lösung analog AlF_3 (S. 1151) die *Halogenokomplexe* EF_4^-, EF_5^{2-}, EF_6^{3-} (z. B. $M^I_3EF_6$ mit Kryolith-Struktur), aus TlF_3 unter Wasserausschluss Fluorokomplexe wie $NaTlF_4$ (CaF_2-Struktur: Ersatz von $2Ca^{2+}$ gegen Na^+ und Tl^{3+}) oder Na_3TlF_6 (Kryolith-Struktur; in Wasser hydrolysiert TlF_3, s. o.). GaX_3 (X = Cl, Br, I) ergibt mit X^- die Komplexe GaX_4^- (T_d-Symmetrie; GaX_5^{2-} und GaX_6^{3-} sind unbekannt), InX_3 die Komplexe InX_4^- (tetraedrisch; T_d-Symmetrie), $InCl_5^{2-}$ (quadratisch-pyramidal; C_{4v}-Symmetrie), $InCl_6^{3-}$ (oktaedrisch; O_h-Symmetrie), $In_2Cl_9^{3-}$ (zwei flächenverknüpfte $InCl_6$-Oktaeder; vgl. $Bi_2I_9^{3-}$-Struktur), TlX_3 die Komplexe TlX_4^-, $TlCl_5^{2-}$, $TlBr_5^{2-}$, $TlCl_6^{3-}$, $TlBr_6^{3-}$, $Tl_2Cl_9^{3-}$. In entsprechender

Weise bilden sich aus EX_3 mit Ethern, Aminen, Phosphanen usw. *Donorkomplexe*, wobei AlX_3 hinsichtlich *harter Donoren* Lewis-saurer ist als GaX_3, während für *weiche Donoren* das Umgekehrte gilt; auch erhöht sich die Stabilität der Addukte im Falle *harter* Donoren wie Ether, Amine in der Reihenfolge $GaCl_3 \cdot D > GaBr_3 \cdot D > GaI_3 \cdot D$, im Falle *weicher* Donoren wie Thioether, Phosphane in der Reihenfolge $GaI_3 \cdot D > GaBr_3 \cdot D > GaCl_3 \cdot D$. Als Verbindungsbeispiele seien genannt (X = Cl, Br, I): $GaX_3(NMe_3)$ (tetraedrisch; C_{3v}-Symmetrie), $GaX_3(NMe_3)_2$ (trigonal-bipyramidal; mit Donoren in axialer Position; D_{3h}-Symmetrie), $InX_3 \cdot 2D$ (D = NMe_3, PMe_3, Et_2O; trigonal-bipyramidal mit D in axialen Positionen; D_{3h}-Symmetrie), $InX_3 \cdot 3D$ (D = Ether, Amine; oktaedrisch). Löst man letztere Addukte in dem betreffenden Donor, so tritt partielle Dissoziation ein, während zweizähnige Chelatliganden wie $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ = tmeda sogar eine vollständigen Dissoziation herbeiführen:

$$InX_3D_3 + D \leftrightarrows InX_2D_4^+ + X^-; \qquad InX_3 + 3\,\text{tmeda} \leftrightarrows In(\text{tmeda})_3^{3+} + 3X^-.$$

$InI_3(OSMe_2)$ liegt auch in fester Phase dissoziiert vor $[InI_2(OSMe_2)_2]^+InI_4^-$.

Triel(II)-halogenide

Anders als von Al kennt man von Ga, In, Tl *donorfreie „Dihalogenide"*, nämlich **Digallium-**, **Diindium-** und **Dithalliumtetrahalogenide E_2X_4** (X = Cl, Br, I), denen aber nicht die Struktur $X_2E{-}EX_2$ mit zweiwertigem E zugrunde liegt (vgl. B_2X_4), sondern der Aufbau $E^+EX_4^-$ mit ein- und dreiwertigem E (In_2Cl_4 und Tl_2I_4 sind unbekannt; vgl. Tab. 105). Ihre Darstellung erfolgt durch Enthalogenierung der Trihalogenide mit Trielen bei erhöhter Temperatur: $2E + 4EX_3 \rightarrow 3E_2X_4$ oder Halogenierung von E mit HgX_2 bzw. Hg_2X_2. – Strukturen. Im *festen* $Ga_2Cl_4 \triangleq Ga^+GaCl_4^-$ (Entsprechendes gilt für Ga_2Br_4 und Ga_2I_4 sowie für In_2X_4 und Tl_2X_4) stehen den kurzen, weniger elektrovalenten GaCl-Bindungen von Ga^{III} im $GaCl_4$-Tetraeder (T_d-Symmetrie; $d_{GaCl} = 2.18$ Å) lange überwiegend elektrovalente GaCl-Bindungen von Ga^I gegenüber (3.18 Å). Die hohe Symmetrie der Umgebung der Ga^+-Ionen in Ga_2Cl_4 (Ga^+ besetzt die Mitte eines kaum verzerrten Dodekaeders aus acht Cl-Atomen) spricht gegen eine stereochemische Wirksamkeit des freien s^2-Valenzelektronenpaars von einwertigem Gallium. Auch gemäß NMR-spektroskopischen Studien an festem und flüssigem Ga_2Cl_4 weicht das s^2-Elektronenpaar von Ga^+ nicht wesentlich von der sphärischen Symmetrie ab. In festem Ga_2I_4 ist Ga^+ demgegenüber zweifach-überkappt-trigonalprismatisch von Iod koordiniert, was eine stereochemische Aktivität des s^2-Valenzelektronenpaars andeutet. – Komplexe. Die „Dihalogenide" bilden mit Donoren D Komplexe, denen in der Regel die gemischt-valente Struktur $[ED_4]^+[EX_4]^-$ (D z. B. Ether, Thioether, Selenoether, Amine, Phosphane), in Ausnahmefällen aber auch die Struktur $DX_2E{-}EX_2D$ (E = Ga, In, nicht Tl; D z. B. Halogenid, Dioxan; tetraedrisches E) oder $(THF)_2Cl_2In{-}InCl_2(THF)_2$ (trigonal-bipyramidales In mit axial koordiniertem THF) zukommt. In letzteren Verbindungen sind Ga und In wegen der vorliegenden EE-Bindungen zweiwertig, aber nicht paramagnetisch. In aromatischen Kohlenwasserstoffen („*Arenen*") lösen sich die „Dihalogenide" in Form von „Ionenpaaren" (Arenlösungen leiten den elektrischen Strom nicht) mit arenkoordinierten Ionen E^+ (Näheres S. 1204). In Anwesenheit von *18-Krone-6* $\{O_6\}$ bildet In_2Cl_4 das „Lewis-Säure-Base-Addukt" $Cl\{O_6\}In{\rightarrow}InCl_3$ mit hexagonal-bipyramidal von 1 Cl, 6 O und 1 In koordiniertem In(I) und tetraedrisch von 3 Cl und 1 In koordiniertem In(III).

Weitere gemischt-valente Trielhalogenide

Die festen, *aus den Elementen* synthetisierbaren **Digallium-, Diindium- und Dithalliumtrihalogenide** („*Sesquihalogenide*") **E_2X_3** (X = Cl, Br, I; Ga_2Cl_3(?), In_2I_3 und Tl_2I_3 sind unbekannt; vgl. Tab. 105) weisen zum Teil die Struktur $E^I_3E^{III}X_6$ mit oktaedrisch gebautem EX_6^{3-}-Ionen auf (In_2Cl_3, Tl_2Cl_3, Tl_2Br_3), zum Teil die Struktur $E^I_2E^{II}_2X_6$ mit ekliptisch-konformierten, D_{2h}-symmetrischen $E_2X_6^{2-}$-Ionen (Ga_2Cl_3, Ga_2Br_3, Ga_2I_3, In_2Br_3; isoelektronisch mit Ge_2X_6 und Sn_2X_6; d_{GaGa} in $Ga_2Br_3/Ga_2I_3 = 2.427/2.388$ Å). Die Beständigkeit der Ionen $E_2X_6^{2-}$ ($Ga_2X_6^{2-} > In_2X_6^{2-} \gg Tl_2X_6^{2-}$) bzw. EX_6^{3-} ($TlX_6^{3-} > InX_6^{3-} \gg GaX_6^{3-}$; $ECl_6^{3-} \gg EBr_6^{3-} > EI_6^{3-}$) bestimmt offensichtlich darüber, welcher Strukturtyp sich ausbildet.

Unter den weiteren bisher aufgefundenen *gemischt-valenten Halogeniden* (vgl. Tab. 105) stellt **Trigalliumheptachlorid Ga_3Cl_7** anders als Ga_2Cl_3(?) kein Ga(I,II)-, sondern analog Ga_2Cl_4 ein Ga(I,III)-chlorid dar: $Ga^IGa^{II}_2Cl_7$ ($Ga_2Cl_7^-$ mit C_2-Symmetrie baut sich aus zwei eckenverknüpften, zueinander *gauche*-konformierten $GaCl_4$-Tetraedern auf; $\measuredangle$ GaClGa 109.0°). Das den Dihalogeniden $InBr_2$ und InI_2 entsprechende „$InCl_2$" hat tatsächlich die Zusammensetzung $InCl_{1.8}$ und ist als **Pentaindiumnonachlorid In_5Cl_9** = $In^I_3In^{III}_2Cl_9$ zu formulieren (das Ion $In_2Cl_9^{3-}$ mit D_{3h}-Symmetrie baut sich aus zwei flächenverknüpften $InCl_6$-Oktaedern auf). Schließlich kennt man **Heptaindiumnonachlorid In_7Cl_9** (früher als In_3Cl_4 bzw. In_4Cl_5 angesehen; zu formulieren als $3In^+InCl_6^{3-}3Cl^-$), **Tetraindiumheptabromid In_4Br_7** sowie **Pentaindiumheptabromid In_5Br_7** (zu formulieren als $3In^+In_2Br_6^{2-}Br^-$; ein $InBr_6^{3-}$ existiert nicht).

Triel(I)-halogenide

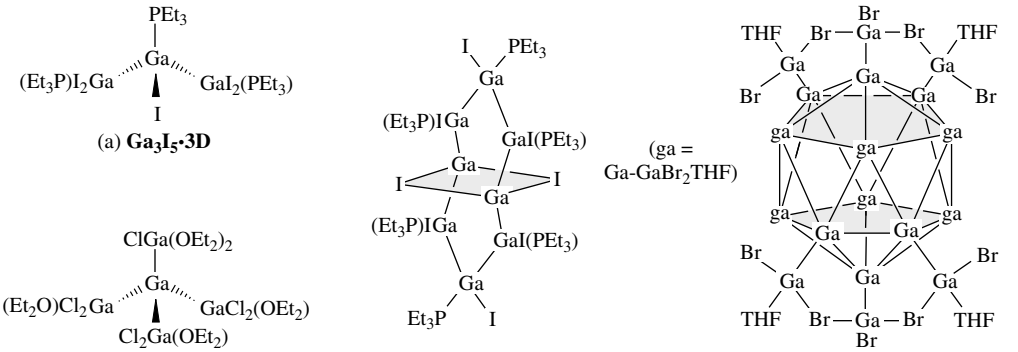
Bildung und Zerfall. *Monomere „Monohalogenide"* des Galliums, Indiums und Thalliums, d. h. **Gallylene GaX, Indylene InX** und **Thallylene TlX** (X = F, Cl, Br, I) bilden sich in der Gasphase bei erhöhter Temperatur (um 1000 °C) durch *Komproportionierung* von E und EX, wobei GaX und InX bei weniger hohen Temperaturen umgekehrt in E und EX_3 unter *Disproportionierung* zerfallen; auch entstehen sie durch Überleiten von Halogenwasserstoffen über die Triele bei hohen Temperaturen (um 1000 °C) und niedrigen Drücken (< 0.2 bar; vgl. Bildung und Zerfall von AlX, S. 1153):

$$2E + EX_3 \leftrightarrows 3EX; \qquad 2E + 2HX \rightarrow 2EX + H_2\,(g).$$

An mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen lassen sich *polymeres* **Galliumchlorid, -bromid** und **-iodid $[GaX]_n$** als *rote* bis *schwarze*, um 0 °C disproportionierende Festkörper abscheiden (zum Vergleich: AlCl zerfällt oberhalb − 90 °C). Wesentlich thermostabiler sind polymeres, festes **Indiumchlorid-, -bromid** und **-iodid $[InX]_x$** (Smp. 225/285/365 °C) und insbesondere polymeres, festes **Thalliumfluorid, -chlorid-, -bromid** und **-iodid $[TlX]_x$** (Sdp. 826/720/815/833 °C; der Dampf über geschmolzenem Monohalogenid TlX enthält Moleküle TlX neben $(TlX)_2$). $[InX]_x$ und $[TlX]_x$ lassen sich demgemäß auch durch Halogenierung von Indium oder Thallium mit X_2 oder HgX_2 bei erhöhten Temperaturen gewinnen. Da die Löslichkeitsverhältnisse von TlX dem der Silberhalogenide AgX entsprechen, synthetisiert man TlCl, TlBr und TlI mit Vorteil aus wässerigen Lösungen von Tl^+-Salzen wie $TlNO_3$ oder Tl_2SO_4 durch Zugabe von Chlorid, Bromid oder Iodid als schwerlösliche, lichtempfindliche Niederschläge, während TlF in einfacher Weise durch Umsetzung von Tl_2CO_3 mit Flusssäure zugänglich ist. Wegen der Wasserlabilität von InX (Disproportionierung in In und In^{3+}) ist ein entsprechender Zugang zu In(I)-halogeniden versperrt.

Stabilisierung. Bei *rascher Abkühlung* monomerer Triel(I)-halogenide EX in Anwesenheit von viel Argon auf die Temperatur von flüssigem Helium oder Stickstoff sind diese zusammen mit Dimeren $(EX)_2$ in einer Tieftemperaturmatrix *isolierbar*. Im Zuge des Abdampfens des Matrixgases disproportionieren monomeres GaX in Ga sowie GaX_3 und polymerisieren monomeres InX sowie TlX. Schreckt man die aus E und HX bei hohen Temperaturen erzeugten GaX-Dämpfe (X = Cl, Br, I) zusammen mit viel *Toluol/Diethylether* (Molverhältnis 3 zu 1) auf − 190 °C ab, so erhält man nach Erwärmen der Kondensate *tiefrote* bis *schwarze* Lösungen, welche donorhaltige Monohalogenide GaX neben geringen Mengen GaX_3 enthalten, bei − 78 °C wochenlang haltbar sind, bei Raumtemperatur nur langsam *disproportionieren* und von *Wasser* oder *Methanol* unter H_2-Entwicklung oxidiert werden (formal: $Ga^+ + 2H^+ \rightarrow Ga^{3+} + H_2$). Aus den kalten Toluol/OEt_2-Lösungen konnten – bei Raumtemperatur zerfallende – Kristalle der Zusammensetzung $\mathbf{Ga_5Cl_7(OEt_2)_5}$ gewonnen werden, bei denen es sich offensichtlich um ein Produkt der Reaktion von GaCl mit $GaCl_3$ handelt: $4GaCl(OEt_2) + GaCl_3(OEt_2) \rightarrow Ga_5Cl_7(OEt_2)_5$ (vgl. hierzu S. 1155). Schreckt man Gasgemische von GaI, *Triethylphosphan* PEt_3 und Toluol auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab, so fällt aus der beim Erwärmen gebildeten *orangeroten* Lösung *donorhaltiges* **Octagalliumoctaiodid $\mathbf{Ga_8I_8} \cdot 6PEt_3$** in Form *orangefarbener* Kristalle aus (Disproportionierung erst ab 133 °C). Es lässt sich auch **$\mathbf{Ga_3I_5} \cdot 3PEt_3$** isolieren (aus ‚GaI' + PEt_3 in Toluol; Struktur unbekannt; ‚GaI' bezieht sich auf das sonochemisch aus Ga und I_2 gebildete Produkt). In entsprechender Weise erhält man aus dem eingeengten Tieftemperaturkondensat von GaBr in Toluol/THF (20 zu 1) bzw. GaBr in Toluol/4-*tert*-Butylpyridin py′ (10 zu 1) bei langsamen Erwärmen auf 25 °C bzw. − 25 °C *orangegelbes* **$\mathbf{Ga_{24}Br_{22}} \cdot 10$THF** bzw. *gelbrotes* **$\mathbf{Ga_{10}Br_{10}} \cdot 10$py′** (Disproportionierung bereits bei Raumtemperatur).

Struktur. Tab. 105 gibt einige *Kenndaten* sowie *Strukturen* EX der *festen Monohalogenide* wieder. Die EX-Abstände der *gasförmigen Monohalogenide* betragen: d(GaF/Cl/Br/I) = 1.775/2.202/2.353/2.575 Å; d(InF/Cl/Br/I) = 1.985/2.401/2.543/2.754 Å; d(TlF/Cl/Br/I) = 2.084/2.485/2.618/2.814 Å. Die in kleiner Gleichsgewichtkonzentration mit den Monomeren stehenden *gasförmigen Dimere* $(EX)_2$ sind nicht gemäß XE═EX strukturiert, sondern bilden Ringe $E(\mu\text{-}X)_2E$ mit EXE-Brücken. Die Verbindungen $Ga_3I_5(PEt_3)_3$, $Ga_5Cl_7(OEt_2)_5$ und $Ga_8I_8(PEt_3)_6$ weisen die Strukturen (a), (b) und (c) auf (vgl. auch $E_2X_4(D)_2$). $Ga_{10}Br_{10} \cdot 10$py′ enthält einen sesselförmig konformierten Ga_6-Ring, in welchem zwei gegenüberliegende Ga-Atome mit jeweils zwei $GaBr_2$py′-Resten, die verbleibenden vier Ga-Atome mit jeweils einem Br-Atom und einem py′-Rest verknüpft vorliegen. Das Zentrum des Bromids $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10$THF (d) bildet einen Ikosaeder aus zwölf Ga-Atomen (d_{GaGa} = 2.51–2.67 Å), an den zehn $GaBr_2$(THF)- und zwei GaBr-Gruppen gebunden sind (d_{GaGa} ca. 2.40 Å; GaBr nimmt gegenüberstehende Positionen ein; Ga wird hier durch zwei zusätzliche Br-Atome koordinativ abgesättigt). Die *Bildung* der Halogenide erfolgt möglicherweise im Sinne der Fig. auf S. 1155 (Formeln (e)–(n); Ga statt Al) durch Insertion von $GaX \cdot D$ in die GaX- und GaD-Bindungen von $GaX_3 \cdot D$, wobei zwei Moleküle des Insertionsendprodukts $Ga_5X_7 \cdot 5D$ durch Enthalogenierung (formal: —GaX_2 + X_2Ga— + GaX → —GaX—GaX— + GaX_3) zum Dimeren $Ga_{10}X_{10} \cdot 10D$ verknüpft werden, welches sich seinerseits durch Reaktion mit $GaX \cdot D$ in $Ga_{24}X_{22} \cdot 10D$ umwandelt.



3.4 Chalkogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums[59,64]

Überblick

Die Triele Gallium, Indium und Thallium (E) bilden mit O, S, Se und Te gemäß Tab. 106 **Chalkogenide** der Zusammensetzung $\mathbf{E_2Y_3}$ („*Sesquichalkogenide*“; Tl_2S_3 bisher unbekannt; Tl_2Se_3/Tl_2Te_3 enthalten wohl ein-, statt dreiwertiges Tl), **EY** (EO existiert nur in der Gasphase oder in der Tieftemperaturmatrix[65]) sowie $\mathbf{E_2Y}$ (In_2O und In_2S existieren nur in der Gasphase oder Tieftemperaturmatrix[65]; Ga_2Te, In_2Se und In_2Te sind unbekannt). Des Weiteren kennt man Verbindungen $\mathbf{EY_{>1}}$ (Ga_4S_5, In_6S_7, In_6Se_7, In_3Te_4) bzw. $\mathbf{EY_{<1}}$ (Tl_4O_3, In_5S_4, In_4Se_3, In_4Te_3, Tl_4S_3, Tl_5Se_3, Tl_5Te_3), die etwas *chalkogenreicher* bzw. -≦*ärmer* als EY sind. Schließlich leiten sich von den Sesquioxiden E_2O_3 sowie von Tl_2O **Hydroxide E(OH)$_3$** und **EO(OH)** sowie **TlOH** und von den Oxidhydroxiden **Oxidhalogenide EOX** ab. Die Trielchalkogenide wirken teils als *Isolatoren* teils als *Halbleiter* und haben in letzteren Fällen eine gewisse Bedeutung in der *Halbleitertechnik*.

Trielhydroxide

Darstellung, Eigenschaften. *Farbloses*, unlösliches, gelartiges **Galliumtrihydroxid Ga(OH)$_3$ · aq** lässt sich als Nebenprodukt der Al-Fabrikation gewinnen (vgl. S. 1138). Es verwandelt sich hydrothermal bei 900 °C/50 kbar in *farbloses*, kristallines **GaO(OH)** („*Gallium-Diaspor*“; Bau analog α-AlO(OH)); $Ga(OH)_3 \cdot aq$ altert bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von amorphem GaO(OH). *Farbloses*, unlösliches, kristallines **Indiumtrihydroxid In(OH)$_3$** (ReO_3-Struktur) entsteht durch Alterung des bei 100 °C aus einer $InCl_3$-Lösung mittels Ammoniak gefällten amorphen Hydroxids. Es geht hydrothermal bei 700–800 °C unter Druck (50 kbar) in *farbloses*, kristallines **InO(OH)** (verzerrte Rutilstruktur) über. $Tl(OH)_3$ und TlO(OH) existieren nicht. Hydroxide dieser Zusammensetzung stellen Hydrate $\mathbf{Tl_2O_3 \cdot \mathit{x}H_2O}$ (*braun*, unlöslich) des Thalliumsesquioxids dar. *Gelbes*, wasserlösliches **Thalliummonohydroxid TlOH** ($\Delta H_f = -239$ kJ/mol) lässt sich nach $Tl + H_2O \rightarrow TlOH + \frac{1}{2}H_2$ oder durch Lösen von Tl_2O in Wasser gewinnen (GaOH und InOH existieren weder in fester noch wässriger Phase, aber in der Tieftemperaturmatrix).

Säure-Base-Verhalten. Die Trihydroxide $Ga(OH)_3$ sowie $In(OH)_3$ sind *amphoter* und lösen sich wie $Al(OH)_3$ sowohl in Säuren als auch Basen unter Bildung von „Gallium-“ sowie „Indiumsalzen“ $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ sowie $[In(H_2O)_6]^{3+}$ bzw. von „*Gallaten*“ $[Ga(OH)_4]^-$ sowie „*Indaten*“ $[In(OH)_{3+n}]^{n-}$ ($n = 1–3$):

$$E(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O \leftrightarrows [E(H_2O)_6]^{3+}; \quad E = Ga,\ In,\ Tl$$

$$E(OH)_3 + OH^- + 2H_2O \leftrightarrows [E(OH)_4(H_2O)_2]^-. \quad E = Ga,\ In$$

---

[64] **Literatur.** J. Glaser: „*Advances in Thallium Aqueous Solution Chemistry*“, Adv. Inorg. Chem. **43** (1995) 1–78.

[65] **Matrixisolierte Trieloxide und -oxidhalogenide.** *Monomere* Oxide **EO** und **E$_2$O** (linear) *bilden* sich in der Gasphase beim Erhitzen von E_2O_3 und lassen sich zusammen mit viel Inertgas in einer Tieftemperaturmatrix *isolieren*. Monomeres **O═Ga—F** ($d_{GaO/GaF} = 1.627/1.699$ Å) entsteht in einer Tieftemperaturmatrix aus monomeremn GaF (S. 1193) und O-Atomen.

Tab. 106 Gallium-, Indium- und Thalliumchalkogenide E_mY_n mit Strukturhinweisen [a] (Kenndaten: Smp. [°C], ΔH_f [kJ/mol]; Ox. = Oxidationsstufe; KZ = Koordinationszahl). Bezüglich der Halbleitereigenschaften vgl. Anm. [b], bezüglich sehr chalkogenreicher Chalkogenide Anm. [c]. Die Angabe α-, β- usw. weist auf die Existenz weiterer E_mY_n-Modifikationen hin (s. Text).

Ox.	E_mY_n	Oxide	Sulfide	Selenide	Telluride
+3	E_2Y_3	**β-Ga_2O_3** (γ-Al_2O_3) *Farblos*, +1725°, −1090 kJ **α-In_2O_3** (In_2O_3-C) *Gelb*, −926 kJ **α-Tl_2O_3** (Ln_2O_3-C) *Schwarz*, 756°	**α-Ga_2S_3** („h-ZnS“) *Gelb*, 1255°, −572 kJ **α-In_2S_3** („Spinell“) *Gelb*, 1050°, −346 kJ –	**α-Ga_2Se_3** („c-ZnS“) *Rot*, 1010°, −369 kJ **α-In_2Se_3** („h-ZnS“) *Schwarz*, 890°, −318 kJ **Tl_2Se_3** (Tl(I)-Verb.) *Schwarz*, 192°	**α-Ga_2Te_3** („c-ZnS“) *Schwarz*, 790°, −345 kJ **α-In_2Te_3** („c-ZnS“) *Schwarz*, 667°, −211 kJ **Tl_2Te_3** (Tl(I)-Verb.) *Schwarz*
>2	$EY_{>1}$	– –	**Ga_4S_5** *Dunkel*, 1200° Zers. **In_6S_7** ($KZ_{In} = 6$) *Schwarz*, −1476 kJ	– **In_6Se_7** ($KZ_{In} = 6$) *Schwarz* 660°	– **In_3Te_4** ($KZ_{In} = 4$) *Schwarz*, −82 kJ
„+2“	EY	**GaO** Gasphase, Matrix **InO** Gasphase, Matrix **TlO** Gasphase, Matrix	**GaS** (GaS) *Gelb*, 970° **InS** (GaS) *Rot*, 692°, −222 kJ **TlS** ($Tl^{I}Tl^{III}S_2$) *Schwarz*	**GaSe** (GaS) *Rotbraun*, 960° **InSe** (Gas) *Schwarz*, 660° **TlSe** ($Tl^{I}Tl^{III}Se_2$) *Schwarz*, 330°	**GaTe** (GaS) *Schwarz*, 835° **InTe** ($In^{I}In^{III}Te_2$) *Schwarz*, 696°, −38 kJ **TlTe** (W_5Si_3) *Schwarz*
<2	$EY_{<1}$	**Tl_4O_3** ($Tl^{I}_3Tl^{III}O_3$) *Schwarz* –	**In_5S_4** ($In_5^{8+}4S^{2-}$) *Rot* **Tl_4S_3** ($Tl^{I}_3Tl^{III}S_3$) *Schwarz*	**In_4Se_3** ($In^{+}In_3^{5+}3Se^{2-}$) *Schwarz*, 540° **Tl_5Se_3** (Cr_5B_3) *Schwarz*, −249 kJ	**In_4Te_3** ($In^{+}In_3^{5+}3Te^{2-}$) *Schwarz*, −82 kJ **Tl_5Te_3** (Cr_5Br_3) *Schwarz*
+1	E_2Y	**Ga_2O** (?) *Dunkelbraun* **In_2O** Gasphase, Matrix **α-Tl_2O** (*anti*-$CdCl_2$) *Schwarz*, 596°, −179 kJ	**Ga_2S** (?) *Schwarz*, 965° **In_2S** Gasphase, Matrix **Tl_2S** (*anti*-CdI_2) *Schwarz*, 449°, −97 kJ	Ga_2Se (?) *Schwarz*, 920° – **Tl_2Se** (*anti*-CdI_2 ?) *Schwarz*, 390°, −20 kJ	– – **Tl_2Te** (?) *Schwarz*, −74 kJ

a) *Raumstrukturen*: α-Al_2O_3 (hexagonal, Korund; KZ = 6), γ-Al_2O_3 (kubisch; KZ = 6 und 4), In_2O_3-C (CaF_2 mit F^--Leerstellen; $KZ_E = 6$), „c-ZnS“/„h-ZnS“ (kubische Zinkblende/hexagonaler Wurtzit mit Kationenleerstellen; $KZ_E = 4$), „Spinell“ (defekte Spinellstruktur; $KZ_E = 4$ und 6). – *Schichtstrukturen*: GaS (vgl. Text, $KZ_E = 4$), *anti*-CdI_2). – **b)** Bandlückenenergie E_g (S. 1422) einiger Chalkogenide: 4.8 eV (Ga_2O_3), 3.8 eV (In_2O_3), 2.0 eV (In_2S_3), 1.8 eV (Ga_2Se_3), 1.4 eV (Ga_2Te_3), 1.25 eV (In_2Se_3, In_2Te_3), 1.06 eV (In_3Te_4), 0.31 eV (In_6Se_7). – **c)** **TlO_2** = $Tl^+O_2^-$ (*violett*, 573 °C Zers.); **Ga_2Te_5** (*schwarz*; vgl. Text), **In_2Te_5** (*schwarz*, $\Delta H_f = -187$ kJ/mol: vgl. Text), **In_3Te_5** (*schwarz*), **Tl_2S_4** = $[Tl^+]_2S_4^{2-}$ (*schwarz*), **Tl_2S_5** = $[Tl^+]_2S_5^{2-}$ (*rote* und *schwarze* Formen), **Tl_2S_9** = $[Tl^+]_2S_9^{2-}$ (*schwarz*).

$Tl_2O_3 \cdot 1.5H_2O$ ($\triangleq Tl(OH)_3$) wirkt im Wesentlichen nur als Base (Bildung von „Thalliumsalzen“ $[Tl(H_2O)_6]^{3+}$). Bei Zusatz von Alkalien zu wässrigen Tl^{3+}-Salzlösungen bildet sich das unlösliche, hydratisierte Oxid $Tl_2O_3 \cdot 1.5H_2O$, das sich in stark alkalischer Lösung reduktiv zersetzt. Die hydratisierten Ga^{3+}- und Tl^{3+}-Ionen verhalten sich hierbei saurer als die hydratisierten Al^{3+}- und In^{3+}-Ionen:

	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Ga(H_2O)_6]^{3+}$	$[In(H_2O)_6]^{3+}$	$[Tl(H_2O)_6]^{3+}$
pK_S/d_{EO}	4.9/1.89 Å	2.6/1.90 Å	3.9/2.16 Å	0.6/2.33 Å

Als Beispiele für Trielsalze seien das „*Galliumnitrat*“ $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Smp. 65 °C), das „*Galliumsulfat*“ $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, das „*Galliumperchlorat*“ $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$, das „*Indiumnitrat*“ $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, das „*Indiumsulfat*“ $In_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, das „*Indiumperchlorat*“ $In(ClO_4)_3 \cdot 7H_2O$ und das „*Thallium(III)-sulfat*“ $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ genannt. Die Salze lassen sich in der Hitze entwässern; auch bilden die Sulfate mit Ammonium- bzw. Alkalisulfaten M_2SO_4 ($M = NH_4^+$, Na^+, K^+) Alaune $ME(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Beispiele für Trielate sind die „*Alkalimetall-tetrahydroxygallate*“ $M[Ga(OH)_4] \cdot xH_2O$ sowie „*Alkalimetallpenta-* und *hexahydroxyindate*“ $Rb_2[In(OH)_5(H_2O)]$, $M_3[In(OH)_6] \cdot 2H_2O$.

Bei Zusatz von Base zu sauren wässrigen Lösungen von $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ bilden sich ähnliche *Isopolyoxo-Kationen* wie im Falle des Zusatzes von Base zu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$-Lösungen (S. 1158), und zwar insbesondere

das Keggin-Ion $[Ga_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ welches analog $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ strukturiert ist. Bei Zusatz von Base zu sauren wässerigen Lösungen von $[In(H_2O)_6]^{3+}$ geht das Kation auf dem Wege über $[(H_2O)_4In(\mu\text{-}OH)_2In(H_2O)_4]^{4+}$ hauptsächlich in das hydratisierte Kation $[In_4(OH)_6]^{6+}$ über (In^{3+} an den Ecken eines Tetraeders, dessen 6 Kanten mit OH^- überbrückt vorliegen; jedes In^{3+} ist von $3OH^-$ und $3H_2O$ oktaedrisch koordiniert).

Das Monohydrat TlOH wirkt nur als *Base*:

$$TlOH + xH_2O \leftrightarrows Tl(H_2O)_x^+ + OH^- \quad (pK_S = 13)$$

und gleicht in mancher Hinsicht dem Kaliumhydroxid: So löst es sich wie KOH in Wasser unter *stark alkalischer* Reaktion und zieht an Luft gierig CO_2 an. Das dabei entstehende „*Thallium(I)-carbonat*“ Tl_2CO_3 ist das einzige in Wasser leicht lösliche Schwermetallcarbonat; es reagiert in wässeriger Lösung wie K_2CO_3 infolge Hydrolyse stark alkalisch. „*Thallium(I)-sulfat*“ Tl_2SO_4 ist mit K_2SO_4 isomorph und bildet wie dieses mit verschiedenen anderen Sulfaten Doppelsulfate wie z. B. den Alaun $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ und die Verbindung $Tl_2Mg(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Das mit K_2PtCl_6 isomorphe „*Thallium(I)-hexachlorplatinat(IV)*“ Tl_2PtCl_6 ist wie jenes in Wasser schwer löslich. Auch existiert analog Kaliumhyperoxid KO_2 ein Thalliumhyperoxid TlO_2 (Tab. 106). Andererseits gleichen die Tl^+-Ionen auch den Ag^+-Ionen und bilden wie letztere mit Cl^-, Br^-, I^- und S^{2-} in Wasser schwer lösliche Niederschläge TlCl, TlBr, TlI und Tl_2S (die Tl(I)-halogenide bilden allerdings im Unterschied zu den Ag(I)-halogeniden in Wasser keine Ammoniak-Komplexe; doch sind viele Tl(I)-Salze wie $TlNO_3$ oder $TlClO_4$ in flüssigem NH_3 gut löslich unter Bildung von $Tl(NH_3)_x^+$-Komplexionen). Die aus Alkohol und Thallium gemäß $Tl + HOR \rightarrow TlOR + \frac{1}{2}H_2$ gewinnbaren „*Thallium(I)-alkoholate*“ TlOR (R = Me: fest; R = Et: flüssig) sind wegen ihrer tetrameren Würfelstruktur mit vierfach koordiniertem Sauerstoff erwähnenswert (vgl. Kuban-Struktur der Al-Verbindungen $(RAlNH)_4$, S. 1171). Raumerfüllende OR-Gruppen führen zu TlOR-Dimeren wie $Tl(\mu\text{-}OC_6H_2(CF_3I)_3)_2Tl$ (es existiert auch eine entsprechende In-Verbindung). Von Interesse sind des weiteren die Komplexe $Sn(\mu\text{-}OtBu)_3M$ mit M = Tl, In.

Redox-Verhalten. Wie aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** hervorgeht, welche wichtige Oxidationsstufen der Triele bei pH = 0 (erste Zeile) und 14 (zweite Zeile) wiedergeben, ist die *Oxidationsstufe* der Spezies im Sauren größer als im Alkalischen, die *Reduktionskraft* im Alkalischen größer als im Sauren (stärkstes Oxidations-/Reduktionsmittel bei pH = 0: Tl^{3+}/Al).

$$B(OH)_3^- \xrightarrow{-0.89} B \xrightarrow{-0.14} B_2H_6;\ Al^{3+} \xrightarrow{-1.68} Al;\ Ga^{3+} \xrightarrow{-0.53} Ga;\ \overbrace{In^{3+} \xrightarrow{-0.44} In^+ \xrightarrow{-0.13} In}^{-0.34};\ \overbrace{Tl^{3+} \xrightarrow{+1.25} Tl^+ \xrightarrow{-0.34} Tl}^{-0.34}$$

$$B(OH)_4^- \xrightarrow{-1.24} B \xrightarrow{-0.98} B_2H_6;\ Al(OH)_4^- \xrightarrow{-2.31} Al;\ Ga(OH)_4^- \xrightarrow{-1.22} Ga;$$

Entsprechend ihrem *starken* Reduktionsvermögen *disproportionieren* In(I)-Verbindungen in In(III)-Verbindungen und Indium, während Tl(I)-Verbindungen entsprechend ihres *geringen* Reduktionsvermögens in Wasser disproportionierungsstabil sind.

Trieloxide

Von **Digalliumtrioxid Ga_2O_3** existieren fünf *farblose* polymorphe Modifikationen (α, β, γ, δ, ε), unter denen β-Ga_2O_3, die stabilste, durch *Entwässerung* von $Ga(OH)_3$ auf dem Wege über γ- und α-Ga_2O_3 bzw. durch *Thermolyse* von $Ga(NO_3)_3$ auf dem Wege über δ- und ε-Ga_2O_3 zugänglich ist (vgl. Tab. 106):

$$Ga(OH)_3 \xrightarrow[\text{(rasch)}]{500\,^\circ C} \gamma\text{-}Ga_2O_3 \xrightarrow[12\,h]{500\,^\circ C} \alpha\text{-}Ga_2O_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} \boldsymbol{\beta\text{-}Ga_2O_3} \xleftarrow{870\,^\circ C} \varepsilon\text{-}Ga_2O_3 \xleftarrow{500\,^\circ C} \delta\text{-}Ga_2O_3 \xleftarrow[12\,h]{200\,^\circ C} Ga(NO_3)_3.$$

α-Ga_2O_3 (hexagonal) besitzt die Struktur des Korunds α-Al_2O_3 (hexagonal-dichteste-Ionenpackung mit Ga^{3+} in $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken), β-, γ- und ε-Ga_2O_3 (kubisch) die von γ-Al_2O_3 (kubisch-dichteste O^{2-}-Ionenpackung mit Ga^{3+} in Tetraeder- und Oktaederlücken) und δ-Ga_2O_3 die von Ln_2O_3—C (CaF_2-Struktur mit $\frac{1}{4}F^-$-Defekten in der Weise, dass Ca^{2+} jeweils nur $6F^-$-Nachbarn hat). Beim Erhitzen von $In(OH)_3$ bzw. $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ auf höhere Temperaturen bildet sich *gelbes* **Diindiumtrioxid In_2O_3** bzw. *schwarzes* **Dithalliumtrioxid Tl_2O_3** (jeweils Ln_2O_3-C-Struktur; vgl. Tab. 106). Beide Sesquioxide (α-E_2O_3) wandeln sich unter Druck bei 1000 °C (In_2O_3) bzw. 600 °C (Tl_2O_3) in andere Modifikationen (β-E_2O_3) mit Korundstruktur um. Mit Alkalimetalloxiden bilden die Trielsesquioxide **Oxotrielate(III)**. Beispiele für Gallate sind das „*Inselgallat*“ Li_5GaO_4 (diskrete GaO_4^{5-}-Ionen mit tetraedrisch koordiniertem Ga), das „*Inselgallat*“ $Na_8Ga_2O_7$ ($Ga_2O_7^{8-}$-Ionen aus zwei eckenverknüpften GaO_4-Tetraedern), das „*Kettengallat*“ $K_2Na_4(GeO_3)_2$ (Ketten eckenverknüpfter GaO_4-Tetraeder) und das „*Gerüstgallat*“ $Mg(GaO_2)_2$ (Spinellstruktur). Als Beispiele für Indate und Thallate seien $Mg(InO_2)_2$ (Spinellstruktur), Li_3TlO_3, $Tl_4O_3 = Tl_3^{I}Tl^{III}O_3$ (s. u.) und $NaTlO_2$ genannt.

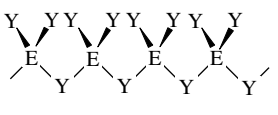
Wasserlösliches **Dithalliummonooxid α-Tl_2O** (Smp./Sdp. 596/1080 °C), das wie Silberoxid Ag_2O *schwarz* ist, aber auch in einer *gelben* (instabilen) *β*-Hochtemperaturmodifikation existiert, entsteht beim Erhitzen von Tl_2O_3 oder Tl_2CO_3 auf 700 °C bzw. beim Entwässern von TlOH bei 100 °C. Die schwarze Form weist *anti*-$CdCl_2$-Struktur mit nahezu dichtester Tl^+-Ionenpackung auf.

Gemischt-valentes **Tetrathalliumtrioxid Tl_4O_3** ≙ $[Tl^+]_3[TlO_3]^{3-}$ bildet sich beim Erhitzen eines Gemischs von Tl_2CO_3 und Tl_2O_3 (3 : 1) auf 450 °C in einer Inertgasatmosphäre als *schwarzer* Feststoff (vgl. das gemischt-valente *rote* Oxid $[Pb^{2+}]_2[PbO_4]^{4-}$ des rechten Tl-Periodennachbarn Pb), **Thalliumdioxid TlO_2** = *Thallium(I)-hyperoxid* $Tl^+O_2^-$ durch Elektrolyse von Tl_2SO_4 in oxalsäurehaltigem Wasser bei 20 °C als *violetter* Belag auf der Pt-Anode. Letzteres Oxid zerfällt beim Erhitzen auf 573 °C oder in Salzsäure unter Sauerstoffabgabe.

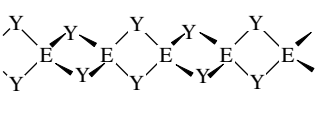
Trielsulfide, -selenide, -telluride

Die bisher bekannt gewordenen und in der Regel *aus den Elementen* zugänglichen binären Verbindungen aus Ga, In, Tl mit Y = S, Se, Te sind in Tab. 106 zusammen mit einigen Kenndaten wiedergegeben. Die E^{3+}-Ionen nehmen in den Sesquichalkogeniden E_2Y_3 anders als in den Oxiden E_2O_3 weniger bevorzugt Lücken der Y^{2-}-Packung mit der Koordinationszahl 6 als solche mit der Koordinationszahl 4 ein. Vielfach liegt eine kubische Zinkblende- bzw. hexagonale Wurtzit-Struktur mit Leerstellen im Kationengitter vor. So existiert **Ga_2S_3** in einer *farblosen* Niedertemperaturform *γ*-Ga_2S_3 und zwei *gelben* Hochtemperaturformen, *β*- sowie α-Ga_2S_3, wobei die α- aus der *β*-Form durch Tempern bei 1000 °C hervorgeht. α-/*β*-Ga_2S_3 weisen die Wurtzit-, *γ*-Ga_2S_3 die Zinkblendestruktur auf, und zwar teils mit geordneten (α), teils mit statistisch verteilten Kationenleerstellen (*β*, *γ*). Die *gelbe* *γ*-Form von **In_2S_3** mit *γ*-Al_2O_3-Struktur verwandelt sich bei ca. 300 °C in die *tiefrote* *β*-Form mit defekter Spinellstruktur. Ein **Tl_2S_3** ist *unbekannt*. Auch von **Ga_2Se_3**, **Ga_2Te_3**, **In_2Se_3** und **In_2Te_3** existieren mehrere Modifikationen, wobei *rotes* α-Ga_2Se_3, *schwarzes* α-Ga_2Te_3 und *schwarzes* α-In_2Te_3 die Zinkblende-, *schwarzes* α-In_2Se_3 die Wurtzitstruktur einnehmen. **Tl_2Se_3** und **Tl_2Te_3** stellen im Sinne der Formulierung $[Tl^+]_2[Y_3^{2-}]$ wohl Tl(I)-Verbindungen dar.

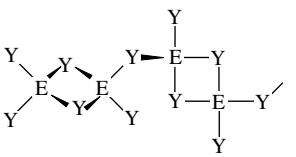
Von den Sesquichalkogeniden leiten sich eine Reihe von **Chalkogenotrielaten** ab. Als Beispiel seien genannt die „*Inseltrielate*“ $E_2Y_6^{6-}$, $E_4Y_{10}^{8-}$ und $E_6Y_{14}^{10-}$ (E = Ga, In; Y = S, Se) mit 2, 4 bzw. 6 gemäß (b) kantenverknüpften EY_4-Tetraedern ($E_4Y_{10}^{8-}$ existiert auch gemäß (d) mit Adamantanstruktur), des weiteren „*Kettentrielate*“ $[In_2Y_6^{4-}]_x$ (Y = S, Se) mit gemäß (c) eckenverknüpften In_2Y_6-Baueinheiten, $[EY_2^-]_x$ (E = Ga, In, Tl; Y = S, Se) mit gemäß (b) kantenverknüpften EY_4-Tetraedern und schließlich $[TlS_3^{3-}]_x$ mit gemäß (a) eckenverknüpften TlS_4-Tetraedern.



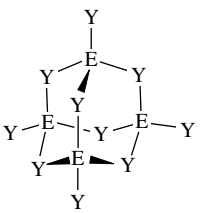
(a) **$[TlS_3^{3-}]_x$**



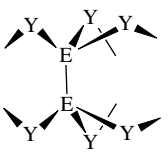
(b) **$[EY_2^-]_x$** (E = Ga, In, Tl; Y = S, Se)



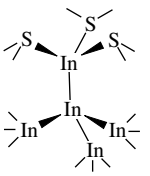
(c) **$[In_2Y_5^{4-}]$** (Y = S, Se)



(d) **$[E_4Y_{10}]^{8-}$** (E = Ga, In; Y = S, Se)



(e) **GaY** (Y = S, Se, Te)
InY (Y = S, Se)



(f) **In_5S_4**

Im Falle der *Trielmonochalkogenide* **GaS** (*gelb*), **GaSe** (*rotbraun*), **GaTe** (*schwarz*), **InS** (*rot*), **InSe** (*schwarz*) liegen hexagonale, arsenanaloge Schichten vor, die abwechselnd Triel- und Chalkogenatome enthalten; jeweils zwei derartige Schichten sind über EE-Bindungen miteinander verknüpft (z. B. GaGa-/InIn-Abstand in GaS/InS gleich 2.45/2.82 Å; kürzeste EE-Abstände in α-Ga/In-Metall: 2.46/3.24 Å). Jedes Trielatom E ist also im Sinne von (e) tetraedrisch von drei Y- und einem E-Atom, jeder E_2^{4+}-Cluster von sechs Y^{2-}-Ionen umgeben (in wässriger Lösung disproportionieren die E(II)-chalkogenide EY zu E(0) und E(III), worauf sich E(0) seinerseits unter H_2-Entwicklung zu E(III) oxidiert). Während die erwähnten Monochalkogenide zweiwertige Triele aufweisen, enthalten **InTe**, **TlS** und **TlSe** (jeweils *schwarz*) im Sinne der Formulierung $E^IE^{III}Y_2$ *ein-* und *dreiwertige* Triele (hierin zeigt sich u. a. die Abneigung von Tl zur Ausbildung von TlTl-Bindungen). Die EY_2-Baueinheit ist analog SiS_2 (S. 954) ket-

tenförmig (c) strukturiert (tetraedrisches E(III); die Ketten werden durch E^+ (kubische Koordination durch Y^{2-}) zusammengehalten. *Schwarzes* **TlTe** weist einen verwinkelten Bau auf (Abart von W_5Si_3).

In den etwas chalkogenreicheren *schwarzen* Monochalkogeniden $\mathbf{In_6S_7}$ und $\mathbf{In_6Se_7}$ besetzen die In-Kationen oktaedrische Lücken von gegeneinander verdrillten Blöcken kubisch-dichtest gepackter Y^{2-}-Ionen. Die Oxidationsverhältnisse werden durch die Formulierung $[In^+][In_2^{4+}][In^{3+}]_3[Y^{2-}]_7$ wiedergegeben. In *schwarzem* $\mathbf{In_3Te_4}$ besetzen die In-Kationen tetraedrische Lücken einer kubisch-dichtesten Te^{2-}-Packung.

Die chalkogenärmeren *schwarzen* Monochalkogenide $\mathbf{In_4Se_3}$ und $\mathbf{In_4Te_3}$ enthalten im Sinne der Formulierung $In^I[In_3Y_3]$ neben In^+ der Oxidationsstufe +1 Indiumcluster In_3^{5+} (isovalenzelektronisch mit Hg_3^{2+}) mit Indium der Oxidationsstufe +1.67, wobei In^+ und In_3^{5+} (d_{InIn} ca. 2.79 Å; ∢ InInIn ca. 158°) durch Y^{2-} miteinander verknüpft werden. Die in *schwarzem* $\mathbf{In_5S_4}$ vorliegenden In_5^{8+}-Ionen mit Indium der Oxidationsstufe +1.6 bilden ein mit Indium zentriertes In_4-Tetraeder, wobei jede In-Tetraederecke im Sinne des Formelbildes (f) von $3S^{2-}$-Ionen koordiniert ist (übersichtlichkeitshalber nur einmal ausgeführt). Da jedes S^{2-}-Ion drei In-Atome verknüpft und somit nur zu $\frac{1}{3}$ gezählt werden darf, resultiert die Zusammensetzung $In_5(\frac{1}{3}S_3)_4 = In_5S_4$. Der Bau von $\mathbf{Tl_4Se_3}$ (*schwarz*) unterscheidet sich von der In_4Se_4-/In_4Te_4-Struktur; und zwar enthält das Sulfid im Sinne der Formulierung $Tl_3^I[Tl^{III}S_3]$ Ketten (b) aus eckenverknüpften TlS_4-Tetraedern, die durch Tl^+ zusammengehalten werden. *Schwarzes* $\mathbf{Tl_5Se_3}$ und $\mathbf{Tl_5Te_3}$ weisen verwickelte Struktur (Cr_5B_3) auf.

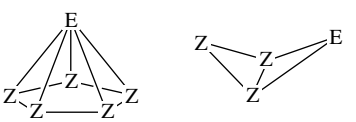
Dem Ditrielmonochalkogenid $\mathbf{Tl_2S}$ (*schwarz*) bzw. $\mathbf{Tl_2Se}$ (*schwarz*) liegt wie α-Tl_2O eine *anti*-$CdCl_2$-Struktur zugrunde. Die *schwarzen* Chalkogenide $\mathbf{Ga_2S}$, $\mathbf{Ga_2Se}$ und $\mathbf{Tl_2Te}$ sind noch schlecht charakterisiert (InS und In_2S wurde bisher nur in der Gasphase bzw. Tieftemperaturmatrix nachgewiesen). Die sehr chalkogenreichen Sulfide $\mathbf{Tl_2S_4}$ (*schwarz*), $\mathbf{Tl_2S_5}$ (*rote* und *schwarze* Form) sowie $\mathbf{Tl_2S_9}$ (*schwarz*) stellen Tl(I)-polysulfide $[Tl^+]_2S_n^{2-}$ ($n = 4, 5, 9$) dar, die ebenfalls chalkogenreichen Telluride $\mathbf{Ga_2Te_5}$ (*schwarz*), $\mathbf{In_2Te_5}$ (*schwarz*) und $\mathbf{In_3Te_5}$ (*schwarz*) weisen komplexe Strukturen auf (Ga_2Te_5 enthält etwa durch Te-Atome verknüpfte $GaTe_4$-Tetraeder, In_2Te_5 durch Te_3^{2-}-Ketten verknüpfte $In_2Te_2^{2+}$-Ringe).

3.5 Pentelverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums[59]

Überblick. Von den Trielen Gallium und Indium sind wie von Bor (S. 1113) und Aluminium (S. 1166) – mit Ausnahme von BSb – alle möglichen **Triel(III)-pentelide EZ** mit E = B, Al, Ga, In und Z = N, P, As, Sb bekannt (isovalenzelektronisch mit EZ sind C, Si, Ge, Sn; sowohl E als auch Z können teilweise durch andere Triele und Pentele ersetzt werden). Thallium und Bismut bilden demgegenüber keine Verbindungen EZ. Außer EN existiert noch das *stickstoffreichere*, *farblose* **Triel(III)-azid** $Ga(N_3)_3 \triangleq \mathbf{GaN_9}$, das durch Reaktion von $GaCl_3$ mit NaN_3 in Tetrahydrofuran gewinnbar ist und dessen explosiver Charakter durch Bildung von Addukten $D_nGa(N_3)_3$ ($n = 1, 2, 3$) gemildert werden kann. Ein Azidokomplex $Ga(N_3)_4^-$ ist allerdings bisher ebensowenig bekannt wie die Triazide $In(N_3)_3$ und $Tl(N_3)_3$, doch leitet sich von letzterem Azid der Komplex $Tl^+[Tl(N_3)_4]^- \triangleq \mathbf{TlN_6}$ ab.

Beispiele für **Triel(I)-pentelide $\mathbf{E_3Z}$** sind nur für E = Tl, doch nicht Gallium bzw. Indium bekannt: „*Thallium(I)-nitrid*“ Tl_3N (*schwarz*), „*Thallium(I)-phosphid*“ Tl_3P (schlecht charakterisiert; man kennt auch TlP_3, TlP_5), „*Thallium(I)-arsenid*“, „*-antimonid*“, „*-bismutid*“ Tl_3As, Tl_3Sb, Tl_3Bi (legierungsartig; man kennt auch $InBi_2$, In_2Bi, Tl_7Sb_2, Tl_7Bi_2, $TlBi_2$). Außer Tl_3N existiert noch das *stickstoffreichere*, *gelbe* und explosive **Triel(I)-azid $\mathbf{TlN_3}$**, das durch Reaktion von Tl_2CO_3 mit NaN_3 in Wasser gewinnbar ist (GaN_3 und InN_3 sind unbekannt). Des weiteren bilden sich gasförmige **Triel(I)-pentapentelide $\mathbf{EZ_5}$** (E = Ga, In; Z = P, As) beim Transport von EZ mit Phosphoran oder Arsen von hoher zu niedriger Temperatur (z. B. GaAs, InAs: von 940 nach 840 °C) als Gasphase in einer abgeschlossenen und evakuierten Ampulle (vgl. hierzu S. 1409). Da den aus $n = 6$ Atomen bestehenden Clustern EZ_5 insgesamt $1(E) + 5 \times 3(Z) = 16 = 2n + 4$ Clusterelektronen zukommen, liegt diesen gemäß den Wade'schen Regeln (S. 1060) im Sinne von (a) – eine von der pentagonalen Bipyramide abgeleitete – *nido*-Strukturen (pentagonale-Pyramide) zugrunde, in welcher die Triele η^5-artig an planare, als Pentacyclopentadienyle zu klassifizierende Z_5-Ringe gebunden sind. Darüber hinaus kann der Transport von EZ – insbesondere bei hohen Temperaturen – auch über **Triel(I)-tripentelide $\mathbf{EZ_3}$** erfolgen. Letztere, schmetterlingsartige Spezies sind als verzerrte Z_4-Tetraeder anzusehen, in welchen ein Pentel- gegen ein Triel-Atom substituiert ist, was wegen der zwei fehlenden Elektronen zum Aufbrechen einer Tetraederkante führt:

$$EZ + Z_4\,(gasf.) \rightleftharpoons EZ_5\,(gasf.)$$
$$EZ + {}^1/_2\,Z_4\,(gasf.) \rightleftharpoons EZ_3\,(gasf.)$$



(a) **EZ_5** (b) **EZ_3**

Erwähnenswert sind schließlich **Trielamide $E(NH_2)_3$** (E = Ga, In), die durch Reaktion von EI_3 mit Alkalimetallamiden MNH_2 in flüssigem Ammoniak entstehen. Sie stellen *farblose*, hygroskopische, in NH_3 (fl.) fast unlösliche Feststoffe dar, welche MNH_2 unter Bildung von farblosen „*Amidokomplexen*" $M_nE(NH_2)_{3+n}$ ($n = 1, 2, 3$) addieren und auf dem Wege über $[E(NH)(NH_2)]_x$ letztendlich in $[EN]_x$ übergehen ($Li_3In(NH_2)_6$ thermolysiert glatt zu Li_3InN_2 (s. u.)). Bei der zu Tl_3N (s. o.) führenden Umsetzung von $TlNO_3$ mit KNH_2 in NH_3 (fl.) entsteht wohl das Amid **$TlNH_2$** als Zwischenprodukt ($GaNH_2$ und $InNH_2$ existieren nur in einer Tieftemperaturmatrix[66]).

Nachfolgend sei auf die *Trielpentelide* EZ sowie hiervon abgeleitete *Pentelotrielate* näher eingegangen.

Trielpentelide EZ. Galliumnitrid GaN erhält man aus Ga und NH_3 bei 1050 °C, **Indiumnitrid InN** aus In_2O_3 und NH_3 bei 630 °C, die übrigen Pentelide – **Gallium-** und **Indiumphosphid GaP/InP**, **-arsenid GaAs/InAs** sowie **-antimonid GaSb/InSb** – aus den Elementen bei hohen Temperaturen und gegebenenfalls unter Druck. Einige Kenndaten der Verbindungen sind mit entsprechenden Daten der Bor- und Aluminiumpentelide in Tab. 107 wiedergegeben. Ihr ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Ordnungszahl der Verbindungspartner E und Z der ausnahmslos mit *ZnS-Struktur* kristallisierenden *Nichtleiter* bzw. *Halbleiter* EZ (i) die *Verbindungspartner* von *farblos* in *metallisch-schwarz* übergehen, (ii) die *Verbindungsschmelzpunkte* und *Bildungsenthalpien* abnehmen und sich (iii) die Energien E_g der *Bandlücken* (S. 1421) zwischen Valenz- und Leitungsband der Verbindungen verkleinern. In gleicher Richtung sinkt auch die *chemische Beständigkeit*. So ist etwa AlN säure- und basestabil, während sich GaN in Anwesenheit von Alkalien, InN in Anwesenheit von Alkalien und Säuren zersetzt. Die übrigen Al-, Ga- und In-pentelide EZ hydrolysieren an feuchter Luft mehr oder weniger rasch unter Bildung von $E(OH)_3$ und ZH_3. Viele der erwähnten Pentelide wie z. B. GaP, GaAs, $GaAs_{1-x}P_x$, $Al_xGa_{1-x}As$, InSb, die man allgemein als $A^{III}B^{V}$- bzw. kurz als „*III/V-Verbindungen*" bezeichnet, finden ähnlich wie „*II/VI*- und „*I/VII-Verbindungen* als *Halbleiter* in der Elektronikindustrie breite *Anwendung* in *Dioden*, *Transistoren* usw. (vgl. hierzu S. 1425).

Tab. 107 Einige Kenndaten von III/V-Verbindungen[a,b].

ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]	ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]	ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]	ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]
BN	*farblos*	Z	**AlN**	*farblos*	W	**GaN**	*farblos*	W	**InN**	*braun*	W
−254	3000		−318	> 2400 Zers.	4.26	−111	> 1050 Zers.	> 2.26		> 300 Zers.	> 1.35
BP	*braun*	Z	**AlP**	*gelb*	Z	**GaP**	*gelb*	Z	**InP**	*grau*	Z
	1100 Zers.		−167	2000	2.45	−104	1465	2.26	−89	1070	1.35
BAs	*dunkel*	Z	**AlAs**	*orange*	Z	**GaAs**	*dunkel*	Z	**InAs**	*dunkel*	Z
	1100 Zers.		−147	1740	2.16	−71	1238	1.43	−59	942	0.35
–			**AlSb**	*dunkel*	Z	**GaSb**	*dunkel*	Z	**InSb**	*dunkel*	Z
			−105	1080	1.50	−42	712	0.72	−31	525	0.18

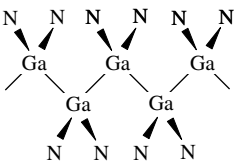
a) Struk. = Struktur; Z = Zinkblende-, W = Wurtzitstruktur; BN existiert auch in einer Schichtstruktur (s. dort). – **b)** E_g = Energie der Bandlücke in [eV] (Index g vom englischen *gap* für Lücke). Halbleiter sind für $E_g > 3.1$ eV (> 300 kJ/mol; z. B. CuCl, ZnO) *farblos,* für E_g im Bereich 3.1 bis 1.6 eV (300 bis 155 kJ/mol; z. B. ZnSe, CdS, GaP, ZnTe, CdSe) *gelb, orangefarben* bis *tiefrot*, für $E_g < 1.6$ eV (< 155 kJ/mol; z. B. CdTe, GaAs, Si, Ge, InSb) undurchsichtig *grau, schwarz* bis *metallisch glänzend* ($E_g > 1.6/< 1.6$ eV: Photo-/thermische Halbleiter).

Pentelidotrielate. Nitrido-, Phosphido-, Arsenido-, Antimonido- und Bismutidoaluminate, -gallate und -indate lassen sich vielfach als Zintl-Phasen mit komplexen Anionen auffassen (S. 925), in welchen die Triel(III)-Atome *tetraedrisch* von Z = N, P, As, Sb, Bi umgeben werden, und die $\underline{EZ_4}$-Einheiten als solche vorliegen oder über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind. So lassen sich etwa entsprechend der Reaktion von *Galliumchalkogeniden* mit Alkali- und Erdalkalimetallchalkogeniden, die zu *Gallaten* führen (S. 1194), *Galliumpentelide* ähnlich wie Aluminiumpentelide (S. 1166) mit Alkali- oder Erdalkalimetallpenteliden (bzw. Alkalimetallen und Stickstoff) zu derartigen „*ternären Zintl-Phasen*" umsetzen. In ihnen bildet etwa der anionische Verbindungsteil „*Monomere*" (z. B. $GaAs_4^{9-}$-Tetraeder neben As^{3-}- und As_3^{7-}-Ionen in $Ca_{14}GaAs_{11}$). „*Inseln*" (z. B. $Ga_2Y_6^{6-}$-Einheiten aus zwei kantenverknüpften GaY_4-Tetraedern in $Ba_3[GaSb_3]$), „*Ketten*" (z. B. $[GaAs_3^{6-}]_x$ aus eckenverknüpften $GaAs_4$-Tetraedern in

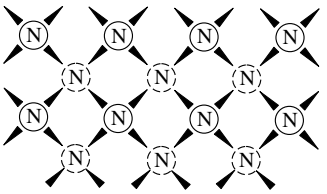
[66] **Matrixisoliertes ENH_2.** Scheidet man Trielatome E = Al, Ga, In zusammen mit Ammoniak und viel Argongas an 12 K kalten Flächen ab, so erhält man eine Tieftemperaturmatrix der NH_3-Addukte ENH_3, welche sich durch Bestrahlung auf dem Wege über $HENH_2$ in ENH_2 umwandeln ($d_{AlN/GaN/InN} = 1.81/1.88/2.04$ Å).

$Ca_3[GaAs_3]$; $[GaN_2^{3-}]_x$ aus kantenverknüpften GaN_4-Tetraedern in $Li_3[GaN_2]$, $Sr_3[GaN_2]_2$, $Ba_3[GaN_2]_2$; $[GaN_2^{3-}]_x$ aus eckenverknüpften Ga_2N_6-Einheiten, die ihrerseits aus zwei kantenverknüpften GaN_4-Tetraedern bestehen in $Ca_3[GaN_2]_2$), „*Schichten*“ (z. B. $[Ga_3As_4^{3-}]_x$ in $K_3[Ga_3As_4]$) oder „*Raumnetze*“ (z. B. $[Ga_3N_5^{6-}]_x$ aus ecken- und kantenverknüpften GaN_4-Tetraedern in $Sr_3[Ga_3N_5]$).

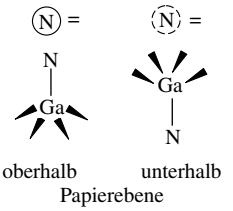
Darüber hinaus kennt man *Pentelidogallate* mit planaren EZ_3^{6-}- bzw. $E_2Z_4^{6-}$-Einheiten, in welchen Triel(III)-Atome *trigonal-planar* von Z umgeben sind. So finden sich im *Nitridogallat* $Sr_3[GaN_3]$ Ionen GaN_3^{6-}, welche mit CO_3^{2-} isovalenzelektronisch sind (Ca_6GaN_5 und Sr_6GaN_5 enthalten im Sinne der Formulierung $[Sr_{6/2}N^{3-}]_2[GaN_3^{6-}]$ abwechselnd Schichten aus kantenverknüpften, N-zentrierten Sr_6N-Oktaedern (vgl. S. 1246) und trigonal-planaren GaN_3^{6-}-Ionen). Die *Phosphido-* und *Arsenidogallate* $Cs_6[Ga_2P_4]$ und $Cs_6[Ga_2As_4]$ enthalten andererseits planare $Ga_2Z_4^{6-}$-Ionen aus kantenverknüpften GaZ_3-Einheiten, die im Sinne der Formulierung $Z{=}Ga(\mu\text{-}Z)_2Ga{=}Z$ ($d_{GaZ/Ga\mu Z}$ = 2.24/2.34 Å (P), 2.36/2.46 Å (As)) als [2 + 2]-Cycloaddukte der bisher nicht in Pentelidogallaten aufgefundenen Ionen $Z{=}Ga{=}Z^{3-}$ beschrieben werden können. Schließlich seien *Nitridogallate* mit Trielclustern erwähnt. So enthält $Ca_5[GaN_2]_2$ eine Zickzackkette (c), $Ca[GaN]$ einen Schichtverband (d) aus Ga-Atomen. Den Ga-Atomen der in beiden Gallaten vorliegenden Ionen GaN_2^{5-} bzw. GaN^{2-} mit insgesamt 18 bzw. 10 Elektronen bleiben – nach Abzug von 16 Elektronen für die :N̈—Ga—N̈:-Gruppe in (c) bzw. 8 Elektronen für die Ga—N̈:-Gruppe in (d) – jeweils 2 Elektronen, welche in (d) für Zweizentren-Zweielektronen- und in (e) für Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen genutzt werden.



(c) $[GaN_2^{5-}]_x$



(d) $[GaN^{2-}]_x$



Einige aufgefundene ternäre Phasen aus Erdalkalimetallen, Stickstoff und Gallium bzw. Indium unterscheiden sich dadurch grundlegend von den erwähnten Erdalkalimetallpentelidogallaten bzw. -indaten, dass die Triele nicht direkt mit Stickstoff verknüpft sind. So enthalten $Ca_{18.5}E_8N_7 = [Ca_{18.5}N_7][E_4]_2$ (E = Ga, In), $M_6Ga_5N = [M_6N][Ga_5]$ (M = Sr, Ba) oder $M_4In_2N = [M_{4/2}M_2N][In_2]$ (M = Ca, Sr) Ga_4- bzw. In_4-Tetraeder, trigonale Ga_5-Bipyramiden oder In_x-Zickzackketten (Näheres S. 1184).

3.6 Organische Verbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums[59,67]

Überblick

Die *organischen Verbindungen* E_nR_p *des Galliums*, *Indiums und Thalliums* (E) weisen wie die organischen Verbindungen des Aluminiums (S. 1167), hinter denen sie hinsichtlich ihrer praktischen Bedeutung weit zurückstehen, in der Regel nur *ein Trielatom* auf ($n = 1$) und leiten sich dann von – existentem oder nichtexistentem – EH_3 bzw. EH durch Austausch der H-Atome gegen organische Reste bzw. organische

[67] **Literatur.** Houben-Weyl: „*Organogallium, -indium, -thalliumverbindungen*“, **13/4** (1970); Gmelin: „*Organogallium Compounds*“, „*Organoindium Compounds*“, „*Organothallium Compounds*“, Syst.-Nr. **36, 37, 38**; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Gallium*“, „*Indium*“, „*Thallium*“ (vgl. Vorwort); Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; R.A. Fischer, J. Weiß: „*Koordinationstendenz von Aluminium, Gallium und Indium an Übergangsmetalle*“, Angew. Chem. **111** (1999) 3002–3022; Int. Ed. **38** (1999) 2830; G.H. Robinson: „*On the Organometallic Chemistry of gallium and the dynamics of Ga—Ga bond formation*“, Chem. Commun. (2000) 2175–2182; H.W. Roesky, M.G. Wadawalkar: „*Is Water a Friend or Foe in Organometallic Chemistry? The Case of Group 13 Organometallic Compounds*“, Acc. Chem. Res. **34** (2001) 201–211; P.P. Power: „*Persistent and Stable Radicals of the Heavier Main Group Elements and Related Species*“, Chem. Rev. **103** (2003) 789–809; B. Neumüller: „*Organometallic sesquialkoxides of Al, Ga and In*“, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 50–55; W. Uhl: „*Organoelement Compounds Possessing Al—Al, Ga—Ga, In—In, and Tl—Tl Single Bonds*“, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 53–108; H. Schmidbauer: „*Arenkomplexe von einwertigem Gallium, Indium und Thallium*“, Angew. Chem. **97** (1985) 893–904; Int. Ed. **24** (1985) 893; P. Jutzi: „*π-Bonding to Main Group Elements*“, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 217–295; G.H. Robinson: „*Multiple Bonds Involving Aluminium and Gallium Atoms*“, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 283–294; A.J. Downs: „*Recent advances in the chemistry of group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiple bonded group 13 metal atoms*“, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 59–100; P.J. Brothers, P.P. Power: „*Multiple Bonding Involving the Heavier Main Group 3 Elements Al, Ga, In, and Tl*“, Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 1–70;

und zugleich anorganische Reste ab (vgl. hierzu Formelschema auf S. 1167 mit Ga, In, Tl anstelle von Al). Neben diesen *Organylmonotrielanen* existieren noch einige *Organyloligotrielane* E_nR_p ($n > 1$) mit *Ketten*, *Ringen* und *Käfigen* (*Clustern*) aus Ga-, In- und Tl-Atomen.

Nachfolgend werden zunächst die *Organylmonotrielane* ER_3, dann *Organyltrielylene* :ER, des weiteren *ungesättigte Organyltrielane* („*Trielene*“) RE═Y sowie schließlich „*höhere Organyltrielane*“ E_nR_p – und zwar jeweils zusammen mit Derivaten – behandelt.

Organylgallane, -indane, -thallane ER_3 und Derivate

Darstellung. Die Synthese der **Triel(III)-Organyle ER_3** (E = Ga, In, Tl) erfolgt wie die der Alumiumtriorganyle (S. 1168) durch „*Metathese*“, „*Hydrometallierung*“ oder „*Ummetallierung*“ („*Transmetallierung*“; TlR_3 organyliert umgekehrt Hg; die *Direktsynthese* hat keine praktische Bedeutung):

$$EHal_3 + 3\,MR \xrightarrow{Metathese} ER_3 + 3\,MHal \text{ (MR z. B. LiR, RMgBr, } AlR_3);$$

$$R_2GaH + CH_2{=}CHR \xrightarrow[metallierg.]{Hydro-} R_2Ga{-}CH_2{-}CH_2R;\quad 2\,Ga(In) + 3\,R_2Hg \xrightarrow[metallierg.]{Trans-} 2\,ER_3 + 3\,Hg.$$

Auf letzterem Wege konnte gemäß $2\,Ga + 3\,Hg(SiMe_3)_2 \rightarrow Ga(SiMe_3)_3 + 3\,Hg$ auch erstmals ein *Galliumtrisilyl* synthetisiert werden.

Die Gewinnung der **Halogenide, Alkoxide, Amide R_nEX_{3-n}** (E = Ga, In, Tl) und *anderer Derivate* (Ersatz von R in ER_3 durch *einwertige* Reste X) erfolgt zweckmäßigerweise durch „*Protolyse*“ von ER_3 mit HX = HHal, HOR, $HNMe_2$ usw., die der Halogenide auch durch „*Halogenierung*“ von ER_3 oder durch oxidative Addition von RHal an zwischenzeitlich durch Metathese gewonnenes TlR (z. B. $TlI + 2\,LiMe + MeI \rightarrow TlMe_3 + 2\,LiI$).

$$ER_3 + HX \xrightarrow{Protolyse} R_2EX + RH; \qquad R_2EX + HX \xrightarrow{Protolyse} REX_2 + RH;$$

$$ER_3 + (3-n)Hal_2 \xrightarrow[genierg.]{Halo-} R_nEHal_{3-n} + (3-n)RHal; \quad TlR + RHal \xrightarrow[Addition]{oxidative} R_2TlHal.$$

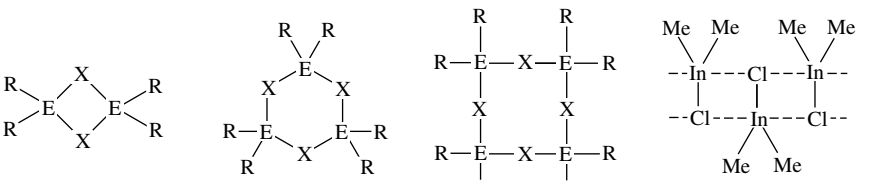
Die Derivate R_nEX_{3-n} sind darüber hinaus durch „Metathese“ zugänglich, z. B. $GaCl_3 + n\,LiHsi \rightarrow (HSi)_nGaCl_{3-n}$ ($n = 1,\ 2$; Hsi = $Si(SiMe_3)_3$; $R_nEH_{3-n} + (3-n)R_3SiX \rightarrow R_nEX_{3-n} + (3-n)R_3SiH$; $Me_2Al{-}Z(SiMe_3)_2 + EMe_3 \rightarrow AlMe_3 + Me_2E{-}Z(SiMe_3)_2$ (in Anwesenheit einer Base wie 4-Dimethylamino-pyridin; E = Ga, In, Tl; Z = P, As, Sb, Bi). Die „*Hydrierung*“ von Halogeniden gemäß $R_nEHal_{3-n} + (3-n)H^- \rightarrow R_nEH_{3-n} + (3-n)Hal^-$ stellt einen möglichen Weg zu **Hydriden R_nEH_{3-n}** dar.

Bezüglich der Darstellung von **Trielenen RE═Y** (Ersatz von 2R in ER_3 durch *zweiwertige* Reste Y wie $=C\langle$, =N—) vgl. S. 1205.

Eigenschaften. Die Triorganyle ER_3 des Galliums, Indiums und Thalliums stellen wie die des Aluminiums *farblose* Flüssigkeiten oder Feststoffe dar (z. B. Smp./Sdp. von $GaMe_3$ −16/56 °C, von $GaPh_3$ 166/– °C, von $InMe_3$ 88.4/136 °C, von $InPh_3$ 208/– °C, von $TlMe_3$ 38.5/ca. 147 °C, von $TlPh_3$ 170/– °C). Sie sind wasser- und luftempfindlich; Thalliumtriorganyle können zudem explosionsartig zerfallen. Die Hydride R_2GaH und $RGaH_2$ verhalten sich wie R_2AlH und $RAlH_2$ (S. 1109) hochreaktiv. Letzteres gilt verstärkt für R_2InH und $RInH_2$ sowie insbesondere für die – in der Regel nicht zugänglichen – Hydride R_2TlH und $RTlH_2$. Beständiger sind die Derivate R_nEX_{3-n} mit elektronegativen Resten wie Hal, OR, NR_2.

W. Uhl: „*Organogallium(II) compounds bearing chelating ligands*“, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 259–266; C. Janiak: „*(Organo)thallium(I) and (III) chemistry: synthesis, structures, properties and applications of subvalent thallium: Complexes with alkyl, cyclopentadienyl, arene, or hydridotris(pyrazolyl)borate*“, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 107–216; W. Uhl: „*Elementorganische Verbindungen mit Al—Al-, Ga—Ga- und In—In-Bindung*“, Angew. Chem. **105** (1993) 1449–1461, Int. Ed. **32** (1993) 1386; „*The reactivity of organoelement compounds with Al—Al, Ga—Ga, In—In bonds*“, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 1–32; N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske: „*Ditrielanes $(R_3Si)_2E{-}E(SiR_3)_2$ and Heterocubanes $(R_3Si)_4E_4Y_4$ (SiR_3 = $SitBu_3$, $SiPhtBu_2$; E = Al, Ga, In, Tl; Y = O, Se)*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 341–350; C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel: „*Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen und Reaktionen*“, Angew. Chem. **108** (1996) 141–161; Int. Ed. **35** (1996) 129; H. Schnöckel, A. Schnepf: „*From AlX/GaX Monohalide Molecules to Metalloid Aluminium and Gallium Clusters*“, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 235–282; A. Schnepf, H. Schnöckel: „*Metallische Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen in molekularem Maßstab?*“, Angew. Chem. **114** (2002) 3682–3703; Int. Ed. **41** (2002) 3533; G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg: „*Clusters of the heavier Group 13 Elements*“, W. Uhl, H.W. Roesky: „*Heteropolyalanes, -gallanes, -indanes and -thallanes*“, in M. Driess, H. Nöth: „Molecular Clusters of the Main Group Elements“, Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 126–168 und 357–390; G.H. Robinson: „*Gallanes, Gallenes, Cyclogallenes, and Gallylenes: Organometallic Chemistry about the Gallium-Gallium Bond*“, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 773–782.

Strukturen. Die trigonal-planar gebauten Triorganyle ER_3 des Galliums, Indiums und Thalliums weisen anders als die des Aluminiums *keine besondere Neigung zur Dimerisierung* auf. Demgemäß erfolgt auch der Austausch von Organylgruppen gemischter Triorganyle $ER_nR'_{3-n}$ erst bei erhöhter Temperatur. In fester Phase sind die EMe_3-Moleküle allerdings sehr schwach über Brücken E—R···E zu Polymeren verknüpft. Z. B. bildet $TlMe_3$ ein dreidimensionales Netzwerk, in welchem jedes Tl-Atom näherungsweise trigonal-bipyramidal von Me-Gruppen koordiniert vorliegt, wobei die äquatorialen Tl—Me/axialen Me···Tl-Abstände 2.28/3.24 Å betragen. Die Derivate R_2EX (Analoges gilt für REX_2) bilden wie R_2AlX *Dimere* (a) (z. B. R_2GaCl, R_2GaOR, R_2GaNR_2, Me_2InN_3, $Me_2GaC{\equiv}CPh$, $Me_2EZ(SiMe_3)_2$ mit E = Ga, In, Tl und Z = P, As, Sb), *Trimere* (b) (z. B. R_2GaN_3, $Me_2EBi(SiMe_3)_2$ mit E = Ga, In, Tl), *Tetramere* (c) (z. B. R_2GaOH, R_2GaCN, R_2InCN) und *Polymere* (in polymerem Me_2InCl (d) bilden die InCl-Gruppen eine Leiterstruktur (S. 1265), in welchen die In^{3+}-Ionen trigonal-bipyramidal von zwei Me- und drei Cl-Ionen und die Cl^--Ionen trigonal von drei In^{3+}-Ionen koordiniert vorliegen). Die Derivate R_2TlX mit sehr elektronegativen X-Resten tendieren demgegenüber zu ionogenem Aufbau: $R_2Tl^+X^-$ (die Halogenide haben aus diesem Grunde sehr hohe Schmelzpunkte; linear gebautes R_2Tl^+ ist isovalenzelektronisch mit HgR_2 und R_2Sn^{2+} sowie R_2Pb^{2+}).



(a) **$(R_2EX)_2$** (b) **$(R_2EX)_3$** (c) **$(R_2EX)_4$** (d) **$(Me_2InCl)_x$**

(E = Ga, In, Tl; X z.B. Hal, CN, N_3, OR , NR_2)

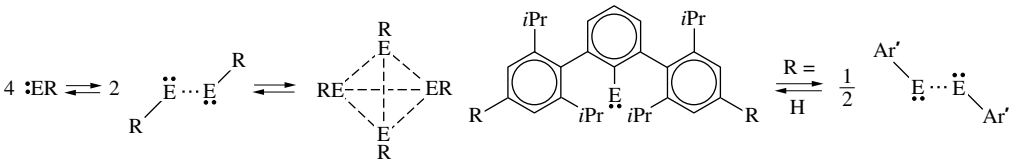
Reaktion mit Elektronendonoren. Die Verbindungen ER_3 bilden mit *Elektronendonoren* D u. a. Addukte der Zusammensetzung $ER_3 \cdot D$. Ihre Dissoziationsstabilität sinkt in Richtung $AlR_3 \cdot D > GaR_3 \cdot D > InR_3 \cdot D > TlR_3 \cdot D$ (Addukte $BR_3 \cdot NR_3$ sind instabiler als Addukte $AlR_3 \cdot NR_3$). Sind die Donoren protonenaktiv, so zerfallen die Addukte wie die entsprechenden AlR_3-Addukte unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen in R_2EX (X = Hal, OR, NR_2, usw.). Die unter vorsichtiger Hydrolyse von EMe_3 erhältlichen *Hydroxide* Me_2EOH (hydrolyse- und oxidationsstabiler als EMe_3) reagieren *schwach* (E = Ga), *mittel* (E = In) bis *stark basisch* (E = Tl) bzw. zudem *sauer* (E = Ga) und setzen sich in Wasser mit Säuren wie $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 bzw. Alkalien zu *Salzen* mit hydratisierten Kationen Me_2E^+ bzw. Anionen $Me_2E(OH)_2^-$ um: $Me_2Ga(H_2O)_2^+$ bzw. $Me_2Ga(OH)_2^-$ (tetraedrisches Ga, C_{2v}-Symmetrie; gewinkelte Me_2Ga-Gruppe), $Me_2In(H_2O)_4^+$ (oktaedrisches In, C_{2v}-Symmetrie; gewinkelte Me_2In-Gruppe), $Me_2Tl_{aq}^+$ (sehr schwache, elektrovalente Thallium-Wasser-Bindungen; lineare Me_2Tl-Gruppe). Durch Reaktion mit geeigneten Kronenethern (vgl. S. 1321) lassen sich Kronenetherkomplexe von Me_2E^+ gewinnen, die auch im Falle E = Al, Ga und In lineare Me_2E-Gruppen enthalten.

Verwendung. Die Triorganyle **GaR_3** und **InR_3** werden als Dotierungsreagenzien in der *Halbleiterproduktion* und zur Erzeugung dünner *Schichten von III/V-Halbleitern* genutzt (z. B. scheidet sich aus gasförmigen $GaMe_3/AsH_3$-Gemischen an 700–800 °C heißen Flächen Galliumarsenid ab: $GaMe_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3\,MeH$). Die (toxischen) Triorganyle **TlR_3** finden wegen ihrer hohen Organylierungstendenz und dem leicht erfolgenden Wechsel zwischen den Oxidationsstufen +3 und +1 in der präparativen organischen Chemie zur C—C-Verknüpfung Anwendung. So gehen $ArTl(OAc^F)_2$-/ArH-Gemische ($Ac^F = CF_3CO$) bei Bestrahlung in Ar—Ar über ($2\,ArH + Tl(OAc^F)_3 \rightarrow ArTl(OAc^F)_2 + HOAc^F + ArH \rightarrow Ar{-}Ar + TlOAc^F + 2\,HOAc^F$); auch reagiert TlR_3 sehr rasch mit Carbonsäurechloriden unter Ketonbildung gemäß: $TlR_3 + R'COCl \rightarrow R_2TlCl + RR'CO$ (mit LiR lässt sich R_2TlCl wieder in TlR_3 zurückführen).

Organylgallylene, -indylene, -thallylene und Derivate

Gallylene, Indylene, Thallylene ER (E = Ga, In, Tl) sind als organische Derivate der Trielylene EH (jeweils einwertiges Triel E ohne wesentliche EE-Kontakte) wie letztere labil. Dies trifft auch für die bisher wenig untersuchten Organothallium(I)-Verbindungen zu, obwohl die Oxidationsstufe +1 für Thallium im wässerigen Medium die stabilste ist. Die Monoorganyle **:**ER (Singulett-Grundzustand) entstehen möglicherweise als reaktive Zwischenprodukte bei der „Metathese“ von Monohalogeniden EX mit Metallorganylen (z. B. LiR, RMgX) oder bei „Thermolysen“ bzw. „elektrochemischen Reduktionen“ von Triorganylen ER_3. Sie lassen sich gegebenenfalls wie AlR (S. 1172) bei *hohen Temperaturen* in der *Gasphase* oder bei *niedrigen Temperaturen* in einer *Inertgasmatrix* isolieren (z. B. bildet sich GaMe und InMe in der Ar-

gonmatrix durch Bestrahlung der aus CH_4 und E-Atomen hervorgehenden Moleküle CH_3EH). Sie neigen unter *normalen Bedingungen* zur *Disproportionierung* E(0)-Elemente und E(III)-Verbindungen. Dieser Zerfall wird wohl vielfach durch die Bildung von ER-Oligomeren wie $(ER)_2$ (b) oder $(ER)_4$ (c) eingeleitet:



(a) **ER** (b) **$(ER)_2$** (c) **$(ER)_4$** (d) **EAr** (E = Ga, In, Tl; R = H, *i*Pr, *t*Bu) (e) **$(EAr)_2$**

Hierbei führen raumerfüllende Reste nicht nur zu einer „Metastabilisierung" der Oligomeren (vgl. S. 1205), sondern auch zu einer *Verschiebung des Gleichgewichts* (a) ⇆ (b) ⇆ (c) auf die Seite der Trielylene (a). Die Tendenz zur Spaltung in Monomere verstärkt sich naturgemäß mit dem Raumanspruch von R. So dissoziiert das Gallatetrahedran $(GaTsi)_4$ (Trisyl Tsi = $C(SiMe_3)_3$) beim Lösen in Benzol oder beim Überführen in die Gasphase (250 °C) in das Gallylen **GaTsi** (d_{GaC} = 2.064 Å). Das Indatetrahedran $(InTsi)_4$ ist infolge der längeren InIn- und InC-Bindungen sterisch weniger überladen als $(GaTsi)_4$ und „monomerisiert" in Benzollösung nicht. Doch beobachtet man die Bildung von Monomeren **InR′** beim Lösen des „sperriger" substituierten Indatetrahedrans $(InR')_4$ (R′ = $C(SiMe_2iPr)_3$) in Benzol. Das Thallatetrahedran zerfällt andererseits infolge der sehr schwachen TlTl-Bindungen (oder gleichbedeutend: hohen Bildungstendenz von Tl(I)) in benzolischer Lösung vollständig in **TlTsi**. Die sterisch sehr überladenen Trielylene **EBtp** (d) (Btp = 2,6-$Dsi_2C_6H_3$; E = Ga: *grün*; In: *orangefarben;* Tl: *orangefarben*) sowie *grünes* **GaAr** (d) (R = *i*Pr, *t*Bu) sind anders als $(InR')_4$ sogar in fester Phase monomer ($d_{GaC/InC/TlC}$ = ?/2.26/2.34 Å). Demgegenüber liegen **EDip** (R = H in (d); E = Ga: *braunrot;* E = In: *dunkelrot*; E = Tl: *dunkel*) mit dem weniger raumbeanspruchenden Rest Dip in fester Phase gemäß (e) dimer vor. Sie enthalten ein planares, *trans*-abgewinkeltes zentrales CEEC-Gerüst, wobei die EE-(„van der Waals"-)Bindungen vergleichsweise lang und demgemäß schwach sind ($d_{GaGa/InIn}$ = 2.627/2.979 Å; gef. für GaGa/InIn-Einfachbindungen 2,33–2.54 Å/2.70–2.94 Å). Das freie Trielelektronenpaar verhält sich hier inert und nimmt an der EE-Bindung praktisch nicht teil. In Lösung bilden sich erwartungsgemäß Dip-Monomere (d). Die thermostabilen, hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Trielylene ER = EAr′, EBtp, Dip (die Thallylene sind lichtempfindlich) wirken als *nucleophile Trielylene* und addieren *Lewis-Säuren* zu Lewis-Säure-Base-Addukten (z. B. Bildung von RE—$B(C_6F_5)_3$ mit linearem CEB-Gerüst bzw. von BtpGa—$Fe(CO)_4$, BtpIn—$Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)$, $(CO)_3Co(\mu\text{-ETsi})_2Co(CO)_3$ (E = Al, Ga, In), $M(ETsi)_4$ (M = Ni, Pt; E = Ga, In)), setzen sich mit *ungesättigten Verbindungen* zu Cycloaddukten um (z. B. Addition von CH_2═CMe—CMe═CH_2 unter Bildung von dimerem BtpGa(—CH_2—CMe═CMe—CH_2—), addieren Ar′N_3 unter Bildung von ArE═NAr″ + N_2 (vgl. S. 1206) und werden von *Alkalimetallen* reduziert (z. B. Bildung von $Na_2Ga_2Btp_2$, $K_2Ga_4Btp_2$; vgl. S. 1209).

Eine Verschiebung der Gleichgewichte $(ER)_n$ ⇆ *n*ER, z. B. (c) ⇆ (b) ⇆ (a), bewirken nicht nur *raumerfüllende Reste*, sondern auch Gruppen R, welche wie Cyclopentadienyl C_5H_5 sowie Trielorganylamine **:**NR_3 durch *Adduktbildung* den Elektronenmangel der Trielylene (a) beheben. Isoliert werden konnten demgemäß „*Cyclopentadienyl*-", „*Aren*"-(„Aromaten"-) und „*Aminkomplexe*".

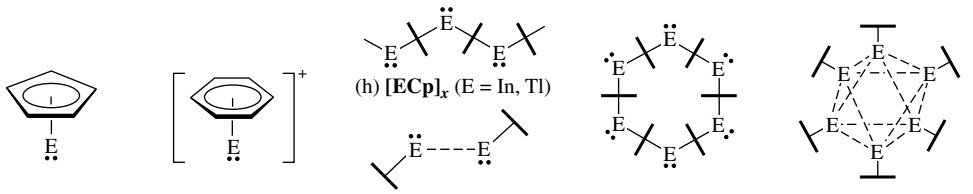
Cyclopentadienyl-Komplexe ECp. Die Darstellung der C_5H_5-Komplexe ECp erfolgt durch *Metathese* aus Ga(I)-, In(I)- bzw. Tl(I)-Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallcyclopentadieniden, z. B.:

$$GaCl + LiCp \xrightarrow[-30\,^\circ C]{Et_2O/Tol.} GaCp + LiCl; \quad InCl + LiCp \xrightarrow[50\,^\circ C]{C_6H_6} InCp + LiCl; \quad TlOH + CpH \xrightarrow[25\,^\circ C]{NaOH} TlCp + H_2O.$$

InCp ist zudem durch *Thermolyse* von $InCp_3$ bei 150 °C zugänglich: $InCp_3 \rightarrow InCp + Cp—Cp$. Auf entsprechenden Wegen lassen sich In(I)- und Tl(I)-Komplexe mit substituierten Cyclopentsdienylresten wie C_5H_4Me, $C_5H_3(SiMe_3)_2$, C_5Me_5, $C_5(CH_2Ph)_5$, C_5Cl_5 gewinnen. Eigenschaften. Die Komplexe ECp (E = Ga, In, Tl) stellen *farblose* bis *gelbe*, kristalline, sublimierbare, in organischen Medien gut (z. B. GaCp, InCp) bis mäßig lösliche (z. B. TlCp) Feststoffe dar. Die *Thermolysestabilität* der Verbindungen ECp wächst in Richtung AlCp (Zersetzung bei − 60 °C) < GaCp < InCp < TlCp; die *Luft-* und *Wasserempfindlichkeit* nimmt in gleicher Richtung ab (InCp eignet sich zur *Darstellung von In(I)-Verbindungen* nach InCp + HX → InX + CpH, TlCp als *Cyclopentadienylierungs-Reagens* in der Übergangsmetallchemie.

Die Strukturen von ECp (E = Ga, In, Tl) sind durch die zentrische pentahapto-(η^5-)Koordination des Metalls an den Cp-Rest gekennzeichnet. In der *Gasphase* liegen *Monomere* des Typs (f) mit C_{5v}-Symmetrie, in der *Festphase Oligomere* bzw. *Polymere* vor, in welchen die Cp-Einheiten über zusätzliche Triel-Cp oder sehr schwache Triel-Triel-(„van der Waals"-)Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. So bil-

den InCp, TlCp und TlCp* Zickzackketten (h), $InC_5H_3(SiMe_3)_2$ Ringe (k). In beiden Fällen bindet ein Cyclopentadienyl-Rest Cp = C_5H_5 bzw. Cp* = C_5Me_5 jeweils zwei Trielatome und ein Trielatom jeweils zwei Cp-Reste pentahapto, wobei die Cp- bzw. Cp*-Ringe gegeneinander geneigt sind (Winkel α zwischen den Ringachsen im Falle von InCp 137°, d. h. Interplanarwinkel = 180–137 = 43°). Die „Halbsandwich-verbindung“ TlCp bildet mit $MgCp_2$ in $(Me_2NCH_2CH_2)_2NMe$ die „Sandwich-Verbindung“ $TlCp_2^-$ („*Thallocen-Anion*“), die mit Stannocen $SnCp_2$ isoelektronisch ist und wie dieses gegeneinander geneigte η^5-Cp-Reste aufweist (vgl. Formelbilder auf S. 1037; Tl anstelle von Sn). In den in fester Phase dimeren Verbindungen InCp** und TlCp** (Cp** = $C_5(CH_2Ph)_5$) liegen gemäß (i) andererseits E_2-Cluster mit sehr langen EE-Bindungen (3.63 Å; Abstände in elementarem In/Tl = 3.34/3.40 Å) und *trans*-ständigen Cp**-Resten vor (C_i-Symmetrie), während die Ga- sowie In-Atome in den *hexameren* Verbindungen GaCp* sowie InCp* gemäß (l) die Ecken eines gestauchten trigonalen Antiprismas besetzen (S_6- bzw. D_{3d}-Symmetrie; $d_{GaGa/InIn}$ = ca. 4.1/3.9 Å). Die betreffenden Komplexe lösen sich in Cyclohexan unter Bildung von monomerem ECp* bzw. ECp** (C_{5v}-Symmetrie).



(f) **[EC_5H_5]** (E = Ga, In, Tl) (g) **[$EC_6H_6]^+$** (h) **[ECp]$_x$** (E = In, Tl) (i) **[$EC_5(CH_2Ph)_5]_2$** (E = In, Tl) (k) **[$EC_5H_3(SiMe_3)_2]_6$** (E = In) (l) **[$EC_5Me_5]_6$** (E = Ga, In)

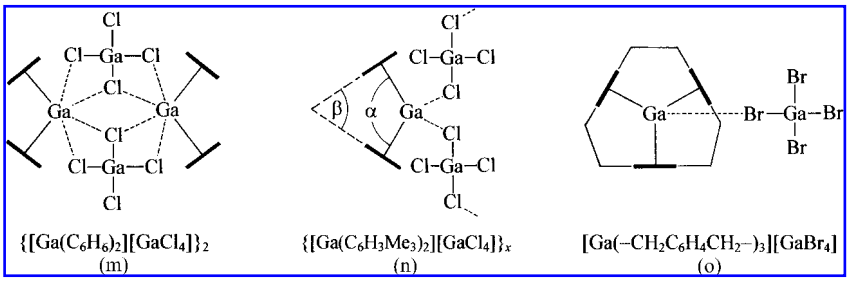
Aren-Komplexe EAr^+. Iso-π-elektronisch mit dem Cyclopentadienid-Anion $C_5H_5^-$ ist neutrales Benzol C_6H_6 (jeweils 6π-Elektronen). Demgemäß stehen EC_5H_5 (f) und $EC_6H_6^+$ (g) ebenfalls in einer isoelektronischen Beziehung (E = Ga, In, Tl). Tatsächlich bilden die betreffenden Elemente der III. Hauptgruppe in *einwertigem* Zustand – ähnlich wie die im Periodensystem rechts benachbarten metallischen Elemente der IV. und V. Hauptgruppe in *zwei-* bzw. *dreiwertigem* Zustand (jeweils $d^{10}s^2$-Außenelektronenkonfiguration) – „Arenkomplexe“ („*Aromatenkomplexe*“) z. B.:

Ga(I)	$\{[GaBz^{**}][GaCl_4]\}_4$; vgl. m, n, o	**Ge(II)**	$[ClGePcp]_2[Al_4O_2Cl_{10}]$	**As(III)**	$[Cl_3AsBz^{***}]$
In(I)	$\{[InBz_2^*][InBr_4]\}_x$	**Sn(II)**	$\{[SnClBz^{**}][AlCl_4]_2\}_2$	**Sb(III)**	$[Cl_3SbBz^{***}]$
Tl(I)	$[TlBz_2^*]_2[TlBz^*]_2[GaBr_4]_4$	**Pb(II)**	$\{[PbBz][AlCl_4]_2\}_x$	**Bi(III)**	$[Cl_3BiBz^{***}]_4$

Zur Darstellung der *farblosen* in Aromaten mäßig bis schlecht löslichen, stark reduzierend wirkenden Arenkomplexe löst man *Salze* der betreffenden einwertigen Metalle wie $Ga^+[GaCl_4]^-$, $Ga^+[GaBr_4]^-$, $In^+[InBr_4]^-$, $Tl^+[GaBr_4]^-$ in Benzol C_6H_6 (Bz) oder in Benzol- bzw. Toluollösungen von Mesitylen $C_6H_3Me_3$ (Bz*), Hexamethylbenzol C_6Me_6 (Bz**), Hexaethylbenzol C_6Et_6 (Bz***), [2,2,2]-Paracyclophan $[—CH_2—C_6H_4—CH_2—]_3$ (Pcp) bei höheren Temperaturen auf und kristallisiert die betreffenden Arenkomplexe bei tiefen Temperaturen aus. Ähnlich hohe Löslichkeiten wie den komplexen Halogeniden von Ga(I), In(I) und Tl(I) kommen – als Folge der Bildung von Arenkomplexen – auch vielen Halogeniden von Ge(II), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III) und Bi(III) zu. In ihrer Arenlöslichkeit gleichen die ein- und zweiwertigen Halogenide in der III. und IV. Hauptgruppe (Ga(I), In(I), Tl(I), Ge(II), Sn(II), Pb(II); jeweils $d^{10}s^2$-Außenelektronen-Konfiguration) mehr den Salzen von ein- und zweiwertigen Elementen der I. und II. Nebengruppe (Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II); $d^{10}s^0$) und weniger jenen von ein- und zweiwertigen Elementen der I. und II. Hauptgruppe (K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; d^0s^0). Offensichtlich fördern also weiche Metallzentren (d^{10}) die Arenkomplexbildungstendenz.

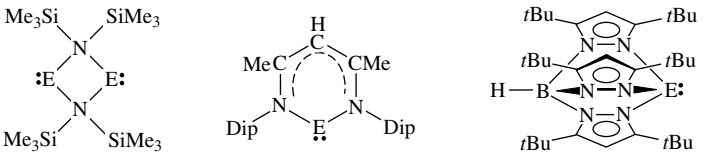
Ein charakteristisches Struktur-Merkmal der Arenkomplexe von Ga(I), In(I) und Tl(I) – aber auch von Ge(II), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III) und Bi(III) – ist die *zentrische hexahapto-(η^6-)Koordination* der Arene an die Metalle, welche nur beim Sb(III) zuweilen durch eine seitliche Verschiebung ausgeglichen wird (der als Beispiel aufgeführte Sb-Komplex gehört zu den zentrischen; Cu(I), Ag(I), Au(I) koordinieren Arene ausschließlich asymmetrisch di- oder trihapto (η^2, η^3)). In Bis(aren)-Komplexen mit freibeweglichen Arenen sind die beiden aromatischen Ringe stets gegeneinander geneigt, wobei die *Winkel* α der beiden Ringachsen 120–140° betragen (Winkel β zwischen der Ringebene somit 60–40°; vgl. Formel (m) und (n)). Die Abwinkelung geht dabei weniger auf eine stereochemische Wirksamkeit des freien Trielaußenelektronenpaars, sondern mehr auf eine energiegünstigere Wechselwirkung der Aren-π- mit den Metall-p-Orbitalen bei Winkeln $\alpha < 180°$ ($\beta > 0°$) zurück. Beim Auflösen der Ga(I)-, In(I)- und Tl(I)-Halogenidkomplexen wie $Ga[GaX_4]$ in Arenen werden einige, aber nicht alle *elektronischen Bindungen* zwischen Ga^+-, In^+- bzw. Tl^+- und X^--Ionen *gespalten*. Die *Anzahl* der verbleibenden *Metall-Halogen-Beziehungen* sinkt mit wachsender Donortendenz des Arens, steigender Zahl gebundener Arene sowie abnehmendem Radius der Triel-Ionen und beträgt *vier* im Falle von *dimerem* $[GaBz_2][GaCl_4]$ (m) ($KZ_{Ga} = 6$), *zwei*

im Falle von *polymerem* $[GaBz_2^*][GaCl_4]$ (n) ($KZ_{Ga} = 4$) und *eins* im Falle von *monomerem* $[GaPcp][GaBr_4]$ (o) ($KZ_{Ga} = 4$).



Stabilität. Die auf Wechselbeziehungen elektronenbesetzter Aren-π-Molekülorbitale mit elektronenleeren p-Orbitalen der Triele, Tetrele und Pentele zurückgehenden *Bindungen* zwischen Hauptgruppenmetall und Aren ist *relativ schwach*. Die Komplexe geben deshalb ihre Arenkomponenten bereits bei leicht erhöhter Temperatur wieder ab und unterscheiden sich hierin auffallend von Arenkomplexen der Nebengruppenmetalle, an deren Komplexbindungen zusätzlich Wechselwirkungen elektronenbesetzter Metall-d-Orbitale mit elektronenleeren Aren-π^*-Orbitalen beteiligt sind (S. 888). Elektronenschiebende Gruppen im Aren führen zu einer Stabilisierung der Arenkomplexe der Hauptgruppenmetalle. Aus diesem Grunde findet man für Mesitylen und insbesondere für Hexamethylbenzol kürzere Metall-Aren-*Abstände* als für Benzol. Bei vergleichbarer Zusammensetzung wächst die Verbindungsstabilität in Richtung Tl(I)- < In(I)- < Ga(I)-Aren-Komplex.

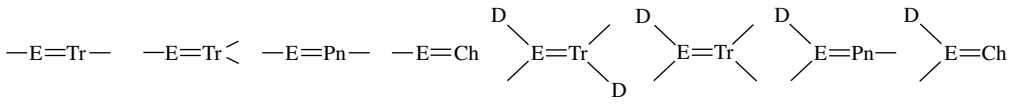
Aminotrielylene ENR_2 (E = Ga, In, Tl) sind als Aminoderivate von ER wie letztere monomer in Form von *Donoraddukten* zugänglich. Ihre *Stabilisierung* durch raumerfüllende Aminogruppen erscheint möglich. Die in den Aminotrielylenen $EN(SiMe_3)_2$ (E = In, Tl) vorliegenden Aminogruppen $N(SiMe_3)_2$ verhindern allerdings noch keine Verbindungsdimerisierung: die vorliegende Verbindung (p) ist als Trielylenaddukt zu klassifizieren. Weitere Beispiele donorstabilisierter Aminotrielylene sind die β-Diketiminate LE (r) sowie die *tert*-Butyl-substituierten Tris(pyrazolyl)hydroborate Tp*E (s), die sich formal als „Ionenpaare" aus Triel(I)-Kationen E^+ mit den Anionen $[DipN{-}CMe{=}CH{-}CMe{=}NDip \leftrightarrow DipN{=}CMe{-}CH{=}CMe{-}NDip]^-$ sowie $[HB(3,5\text{-}tBu_2C_3N_2H)_3]^-$ beschreiben lassen ($d_{EN}/\not\propto$ NEN in LAl: 1.957 Å/89.86°; in LGa: 2.054 Å/87.56°).



Bezüglich der zu *Imino-* bzw. *Chalkogeno-trielanen* führenden Umsetzung von LE mit Aziden bzw. Tp*E mit Chalkogenen vgl. das Nachfolgende.

Ungesättigte Organylgallane, -indane, -thallane und Derivate

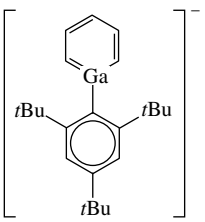
Ähnlich wie ungesättigte Tetrelverbindungen („*Tetrelene*") $X_2E'{=}Y$ (E′ = Si, Ge, Sn, Pb) werden auch ungesättigte Trielverbindungen („*Trielene*") XE=Y (E = Al, Ga, In, Tl) des Typs (a)–(d) erst bei ausreichender sterischer Abschirmung der Doppelbindung oligomerisierungsstabil und mithin isolierbar (Tr = Triel, Tt = Tetrel, Pn = Pentel, Ch = Chalkogen). Zur Stabilisiereng von XE=Y bedarf es allerdings raumerfüllenderer Gruppen X und Y als zur Stabilisierung von $X_2E'{=}Y$ wegen der – verglichen mit E′ – geringen Koordinationszahl von E. Dieser ungünstige Umstand entfällt bei den – mit den Tetrelen $X_2E'{=}Y$ isoelektronischen – Donoraddukten (D)XE=Y der Trielene des Typs (e)–(h):



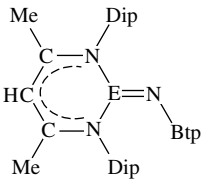
Dementsprechend ließ sich etwa mit der Verbindung (i) ein *donorstabilisiertes Gallabenzol* **(Gallatabenzol)** mit planarem Ga-Atom wie folgt synthetisieren (vgl. Boratabenzole, S. 1131): $Mes^*GaCl_2 + LiCH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CHLi \rightarrow (-CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH-)GaMes^*$ ($+ Li\,t\mathrm{Bu} \rightarrow$ (i) $+ t\mathrm{BuH}$). Des weiteren konnten durch Reaktion geeigneter Trielylene mit Aziden gemäß:

$$RE{:} + R'N_3 \rightarrow RE{=}NR' + N_2$$

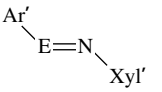
monomere **Iminotrielane** („*Trielanimide*“) —E=N— synthetisiert werden, und zwar aus LE und $BtpN_3$ *gelbes* LAlNBtp bzw. *rotes* LGaNBtp (k), aus Ar′E und $Xyl'N_3$ *rotes* Ar′GaNXyl′ bzw. *grünes* Ar′InNXyl′ (l) (für LE vgl. Formel (r) auf S. 1205; Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$ mit Tip = 2,4,6-$i\mathrm{Pr}_3C_6H_2$; Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ mit Dip = 2,6-$i\mathrm{Pr}_2C_6H_3$; Xyl′ = 4,2,6-$t\mathrm{BuMe}_2C_6H_2$). Demgegenüber führt etwa die Reaktion der Trielylene Cp*E mit $R'N_3$ (E = Al, Ga; R = $Si\,i\mathrm{Pr}_3$, $Si\,t\mathrm{Bu}_3$, $SiPh_3$ usw.) zu *dimeren* Iminotrielanen $[Cp^*ENR']_2$. Die Spezies (k) mit planarem zentralem Atomgerüst (am N-Atom abgewinkelt) stellen *donorstabilisierte monomere* Iminotrielane dar, deren Bindungszustand wesentlich durch die rechte Grenzformel der Mesomerie [>E=N— ↔ >E—N—] zu beschreiben ist (d_{GaN} = 1.742 Å, ∢ GaNC = 134.6°; zum Vergleich: d_{GaN} in $Ga[N(SiMe_3)_2]_3$ 1.87 Å). Die Spezies (l) mit fast planarem, *trans*-abgewinkeltem zentralem Atomgerüst sind *donorfreie monomere* Iminosilane, deren Bindungszustand durch die Mesomerieformel [—E≡N— ↔ —E=N̈— ↔ —Ë—N̈— ↔ —E—N̈—] ausgedrückt werden kann, wobei die zweite Grenzformel den vergleichsweise kurzen, für eine Mehrfachbindung sprechenden EN-Bindungsabstand andeutet ($d_{GaN/InN}$ = 1.701/1.928 Å; Bereich für GaN-/InN-Einfachbindungen 1.82–1.94/2.05–2.09 Å), die dritte Grenzformel die *trans*-abgewinkelte Konformation (Winkel CGaN/CInN 148.2/142.2°, Winkel GaNC/InNC 141.7/134.9°; die erste Grenzformel beschreibt den Bindungszustand der linear gebauten Iminoborane —B≡N—). **Seleno-** und **Tellurotrielane** (m) entstehen durch Umsetzung von Tp*Ga mit Selen oder Tellur (bzgl. Tp* vgl. Formel (s) auf S. 1205). Der Bindungszustand ist hier wohl überwiegend durch die zweite Grenzformel der Mesomerie [Tp*E=Y ↔ Tp*E—Y] zu beschreiben. Bezüglich der Frage der Existenz von **Ditrielenen** —E=E— vgl. S. 1186 und 1209.



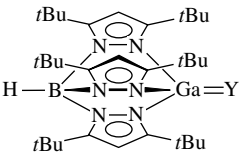
(i) **Gallatabenzol**



(k) **LE(NBtp)** (E = Al, Ga)



(l) **Ar′E(NXyl′)** (E = Ga, In; bzgl. Ar′, Xyl′ vergl. Text)



(m) **Tp*GaY**

Höhere Organyltrielane („Oligotrielane“) und Derivate

Wie im Falle des Aluminiums wurde auch im Falle der schweren Gruppenhomologen Gallium, Indium und Thallium deren Fähigkeit zur Bildung *molekularer Clusterverbindungen* E_nR_p (E = Triel) erst Ende des 20. Jahrhunderts erkannt. Hierbei müssen die E-gebundenen Reste R wiederum raumerfüllend sein, um eine Disproportionierung der betreffenden Spezies in Triele und Triel(III)-Verbindungen zu hemmen. Beispielsweise führen die Umsetzungen von $Ga_2Br_4 \cdot 2\,\mathrm{Dioxan}$ mit $LiCH(SiMe_3)_2$ sowie weniger sperrigem $LiCH_2SiMe_3$ in organischen Medien nur in ersterem Falle zu einem Digallanderivat, formal:

$$[(Me_3Si)_2CH]_2Ga{-}Ga[CH(SiMe_3)_2]_2 \xleftarrow[-LiBr]{LiCH(SiMe_3)_2} Ga_2Br_4 \xrightarrow[-LiBr]{+LiCH_2SiMe_3} Ga + Ga(CH_2SiMe_3)_3$$

Die „Chemie“ der Oligogallane, -indane und -thallane E_nR_p (E = Ga, In, Tl) setzte wie die der Oligoalane (E = Al)[58] mit der Synthese von Ditrielanen ein (Ga_2Dsi_4/In_2Dsi_4: W. Uhl, 1989; Tl_2Hsi_4: K. W. Klinkhammer, 1994; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$) und wurde in der Folgezeit rasch ausgebaut (*n* bisher im Bereich 2 bis 77 (Al), 84 (Ga), 12 (In), 6 (Tl); R = Organyl, Silyl, aber auch Halogen, Alkoxy, Dimethylamino usw.).

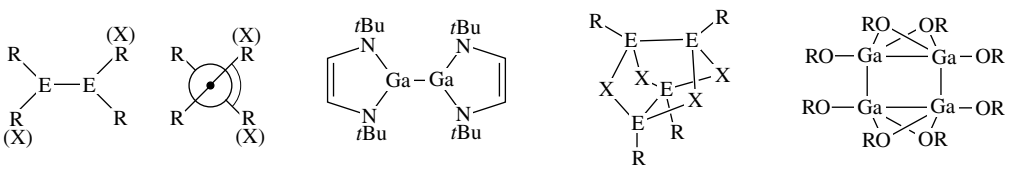
Triel(II)-organyle und Derivate. Ähnlich wie „*Diboran(4)*“ B_2H_4 und „*Dialan(4)*“ Al_2H_4 sind auch „*Digallan(4)*“ Ga_2H_4, „*Diindan(4)*“ In_2H_4 und „*Dithallan(4)*“ Tl_2H_4 instabil und weisen nach ab initio Berechnungen nur in ersteren beiden Fällen Ditrielanstrukturen $H_2E{-}EH_2$ mit *zweiwertigem* Triel, in letzteren drei Fällen jedoch Strukturen $E^IE^{III}H_4$ mit *ein-* und *dreiwertigem* Triel auf. Es existieren aber auch von Ga, In, Tl eine Reihe „sperrig“ substituierter **Ditrielane(4)** $\mathbf{E_2R_4}$ = $R_2E{-}ER_2$ (p : *n* in E_nR_p = 2 : 1) mit zweiwertigen Trielatomen E und Resten R = Organyl, Silyl, Aminyl, Alkoxy, Halogen (vgl. nachfolgende Zusammenstellung und Formeln (a)–(d). Die Darstellung von E_2R_4 erfolgt in der Regel durch *Metathese* von $E_2Hal_4 \cdot 2\,D$ oder EX (X = Hal, $N(SiMe_3)_2$, C_5H_5) mit Alkalimetallorganylen,

-silylen, -amiden, -alkoxiden in organischen Medien bei niedrigen Temperaturen (Reaktion mit EX schließen eine Disproportionierung ein: $4EX \rightarrow 2E + E_2X_4$). Auch führt die *Dehalogenierung* von R_2EHal oder $REHal_2$ (R = Organyl, Silyl, Aminyl, Halogen) z. B. mit Alkalimetallen zu E_2R_4 oder $R_2E_2Hal_2$. Hinsichtlich der Strukturen von E_2R_4 gilt das bei den Dialanen (S. 1175) Besprochene: Die Trielatome sind in den *Tetraorganyl-* und *Tetrasilylditrielanen* E_2R_4 (a) planar von zwei R-Gruppen und einem E-Atom koordiniert, wobei der Winkel τ zwischen den R_2E-Ebenen mit der Raumerfüllung von R (z. B. Dsi < Tip < Hsi < R*) von 0° (elektronisch bevorzugt) bis 90° (sterisch bevorzugt) auswächst, z. B.:

	Ga_2Dsi_4	Ga_2Tip_4	Ga_2Hsi_4	In_2Dsi_4	In_2Tip_4	In_2Hsi_4	$In_2R^*_4$	Tl_2Hsi_4	$Tl_2R^*_4$
Farbe	*gelb*	*gelb*	*gelb*	*orangef*	*orangef.*	*rubinrot*	*d'violett*	*d'blau*	*d'grün*
τ[°]/d_{EE}[Å]	4.9/2.54	44/2.52	80/2.60	68/2.83	48/2.78	79/2.87	87/2.93	78/2.91	90/2.96

(Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Tip = 2,4,6-*i*$Pr_3C_6H_2$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, R* = Si*t*Bu_3)

Bei *übereinstimmendem Triel* E hängt der EE-Abstand von der „Größe" sowohl von τ wie R ab, wobei ein „Anwachsen" in ersterem/letzterem Falle offensichtlich eine Abstandsverkürzung/-verlängerung bedingt, kürzere EE-Abstände führen darüber hinaus zu einer mehr oder weniger starken Farbvertiefung. Bei *übereinstimmendem Rest* R hängt τ wenig vom Triel ab (vgl. etwa E_2Dsi_4, E_2Tip_4, E_2Hsi_4), während sich die Farbe in Richtung Al_2R_4, Ga_2R_4, In_2R_4, Tl_2R_4 vertieft und der EE-Abstand in gleicher Richtung ab-, zu-, zunimmt (bzgl. der Al-Verbindungen vgl. S. 1175; die EE-Abstandsverkürzung beim Übergang von Al_2R_4 zu Ga_2R_4 entspricht der Radienverkleinerung von E in gleicher Richtung, welche auf die d-Orbitalkontraktion im Falle E = Ga zurückgeht; $r_{Al/Ga}$ = 1.30/1.24 Å, vgl. S. 1175). Vergleichsweise kurz ist der EE-Abstand im *Tetraaminoditrielan* (b) (τ = 90°; d_{GaGa} = 2.33 Å). Die *gelben* bis *roten Dihalogendigallane* und *-diindane* RXE—EXR (a) sind bei Vorliegen sehr raumerfüllender Reste R *monomer* und weisen dann ein planares zentrales Gerüst auf (R/X/E z. B. Tsi/I/Ga, Btp/I/Ga; d_{GaGa} ca. 2.49 Å; Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$). Anderenfalls liegen sie – analog As_4S_4 gebaut (RE ≙ As; Cl ≙ S) – als Dimere (c) vor (R/X/E = Hsi/Cl/Ga, Hsi/Br/Ga, Tsi/Cl/In, Tsi/Br/In, R*/Cl/Ga). *Tetrahalogenditrielane* E_2X_4 stellen demgegenüber gemischtvalente Verbindungen dar $E^+EX_4^-$ (E = Ga, In, Tl; X = Cl, Br, I; vgl. S. 1192), das Tetra(alkoxy)digallan $Ga_2(Ot Bu)_4$ liegt demgegenüber im Sinne von (d) als Dimeres vor (d_{GaGa} = 2.48 Å).



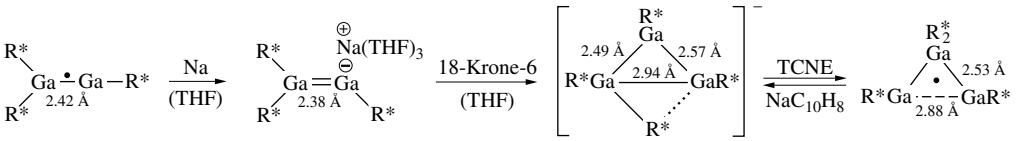
(a) **E_2R_4, $R_2E_2X_2$** (E = Ga, In, Tl; X = Hal)

(b) **$Ga_2(NR_2)_4$**

(c) **$[R_2E_2X_2]_2$** (E = Ga, In; X = Cl, Br)

(d) **$Ga_4(OtBu)_8$**

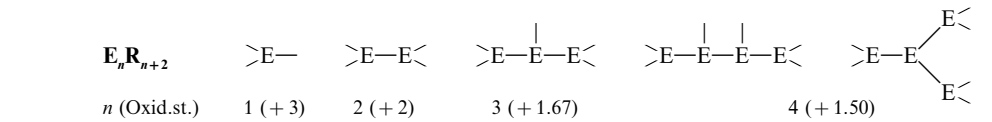
Unter den *chemischen Eigenschaften* von E_2R_4 sei zunächst auf die thermische Stabilität von E_2R_4 eingegangen, die wesentlich von der Art des Triels E und der Reste R abhängt. So sind unter den Ditrielanen E_2Dsi_4 die Spezies Al_2Dsi_4 und Ga_2Dsi_4 vergleichsweise thermostabil, wogegen sich In_2Dsi_4 bei 100 °C unter Metallabscheidung zersetzt, und – bisher nicht synthetisiertes – Tl_2Dsi_4 offensichtlich bereits bei sehr tiefen Temperaturen zerfällt. Während andererseits unter den Ditrielanen $E_2R^*_4$ die Al-Verbindung ab ca. 50 °C in das Radikal $R^*_3Al^{\bullet}_2$ und bei 100 °C weiter in das Radikal $R^*_4Al^{\bullet}_3$ sowie das Tetrahedran $Al_4R^*_4$ thermolysiert (S. 1175), zerfällt $Ga_2R^*_4$ – als Folge elektronischer und sterischer Einflüsse – so leicht unter Bildung des *schwarzblauen*, bei Raumtemperatur metastabilen *Digallanyl-Radikals* **$R^*_3Ga^{\bullet}_2$** (e) (nahezu planares $Si_2GaGaSi$- und lineares GaGaSi-Gerüst mit kurzer, für eine Ordnung 1.5 sprechender GaGa-Bindung), dass eine Isolierung des Digallans bisher scheiterte. $R^*_3Ga^{\bullet}_2$ thermolysiert seinerseits in Heptan bei 100 °C ausschließlich unter Bildung des Tetrahedrans $Ga_4R^*_4$ (s. u.). Das *dunkelgrüne Trigallanyl-Radikal* **$R^*_4Ga^{\bullet}_3$** (h) entsteht auf dem Wege über das *dunkelrote Digallanid* **$R^*_3Ga^-_2$** (f) (zueinander orthogonale Si_2GaGa- und GaGaR*Na-Ebenen (⊁ GaGaN ca. 90°) mit kurzer „GaGa-Doppelbindung") und das *dunkelblaue Trigallanid* **$R^*_4Ga^-_3$** (g) (Ga_3-Ring aus planar koordinierten Ga-Atomen mit einer kurzen/mittellangen/sehr langen Seite. Die Umwandlung von (f) in (g) weist darauf hin, dass das Anion (f) nach Abtrennung des Kations durch 18-Krone-6 Folgereaktionen mit sich selbst eingeht. Das Radikal (h), das aus (g) durch Oxidation mit $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ (TCNE) entsteht und unter Bildung von (e), $Ga_4R^*_4$ und $Ga_2R^*_3$ (S. 1212) thermolysiert, enthält einen Ga_3-Ring mit zwei kürzeren Schenkeln und einer längeren Basis, wobei das Ga-Atom an der Spitze der durch 5 Elektronen verknüpften drei Ga-Atome zwei R*-Gruppen trägt. $In_2R^*_4$ thermolysiert nicht unter Bildung von Radikalen $R^*_3E^{\bullet}_2$, sondern unter Bildung der Indiumclusterverbindung $In_{12}R^*_8$ (vgl. S. 1212). $Tl_2R^*_4$ liefert beim Erhitzen ein *schwarzes*, unlösliches Produkt. Die Stabilität von E_2Tip_4 sinkt mit wachsender Ordnungszahl von E (In_2Tip_4 zerfällt ab 50 °C).



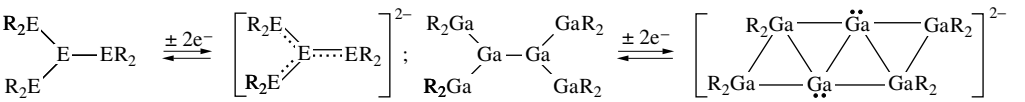
(e) $\mathbf{Ga_2R^*_3}$ (f) $[Na(THF)_3]^+[\mathbf{Ga_2R^*_3}]^-$ (g) $[Na(Krone)(THF)_2]^+[\mathbf{Ga_3R^*_4}]^-$ (h) $\mathbf{Ga_3R^*_4}$

Ga_2Dsi_4 und In_2Dsi_4 wirken – anders als Al_2Dsi_4 (S. 1175) – hinsichtlich H^-, Me^-, Br^- nicht als Lewis-Säuren, doch spricht die Bildung von Dimeren (d) sterisch nicht allzu überladener Dihalogenditrielane für ein acides Verhalten der betreffenden Spezies. Die Einwirkung von Me_2SY (Y = O) bzw. Et_3PY (Y = S, Se, Te) auf E_2Dsi_4 (E = Al, Ga, In) führt unter Oxidation zur Spaltung der EE-Bindung und Bildung von $Dsi_2E—Y—EDsi_2$. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Überführung von $E_2R^*_4$ (E = In, Tl) mit Selen in $(R^*ESe)_4$ mit Heterocubangerüst. Durch Reduktion mit Lithium in Ether und Anwesenheit von Donoren für Li^+ wie $MeOCH_2CH_2OMe$, $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ oder 12-Krone-4 lassen sich Ga_2Dsi_4 bzw. Ga_2Tip_4 in *dunkelfarbige*, extrem luftempfindliche *Digallan-Radikalanionen* $\mathbf{[R_2Ga—GaR_2]^-}$ mit kurzer, für eine Ordnung 1.5 sprechender GaGa-Bindungslänge von 2.34 bzw. 2.40 Å überführen, wobei die Reduktion von Ga_2Tip_4 mit einer weitgehenden Planarisierung des R_2GaGaR_2-Gerüsts verbunden ist ($\tau = 15.5°$). Die weitere Reduktion von $Ga_2Tip_4^-$ in NEt_3 mit viel Na führt zum *dunkelroten* Dianion $\mathbf{Ga(GaTip_2)_3^{2-}}$ (i′), das sich mit Sauerstoff zum *gelben* Neutralmolekül $\mathbf{Ga(GaTip_2)_3}$ (i) oxidieren lässt (Reaktionszwischenstufe ist möglicherweise $Tip_2Ga{=}GaTip^-$, das entsprechend dem „nackten“ Anion (f) weiterreagiert, und zwar hier unter Dimerisierung). In entsprechender Weise erhält man aus In_2Tip_4 mit Li in Et_2O bereits bei $-20°C$ u. a. $\mathbf{In(InTip_2)_3}$ (i). Die Reduktion von In_2R_4 zu Radikalanionen $In_2R_4^-$ ist bisher nicht gelungen.

Triel(I/II)-organyle und Derivate. Triel(III)- sowie Triel(II)-Organyle und Derivate bilden die ersten beiden Glieder einer homologen Reihe E_nR_{n+2} von Verbindungen, deren Trielatome ab dem dritten Glied ($n = 3$) Oxidationsstufen zwischen +2 und +1 aufweisen (ab $n = 4$ existieren Konstitutionsisomere):



Zu den Triel(I/II)-Organylen sind die oben erwähnten „*Isotetratrielane*“ $E(ETip_2)_3$ (i) mit *planarem* Ga_4- bzw. In_4-Gerüst zu zählen ($d_{GaGa/InIn} = 2.48/2.70$ Å; EE-Bindungsordnung 1). Sie sind offensichtlich zu Dianionen (i′) reduzierbar (bisher im Falle $Ga(GaTip_2)_3$ verifiziert, s. o.: planares Ga_4-Gerüst mit 3σ- und 1π-Elektronenpaar; GaGa-Bindungsordnung 1.33; $d_{GaGa} = 2.39$ Å). Ein weiteres Beispiel ist das „*Hexagallan(8)*“ $Ga_6(SiMePh_2)_8$ (j). Es wurde bisher nur als Dianion isoliert (gewinnbar aus GaBr in Toluol/THF und $LiSiMePh_2$), in welchem gemäß der Konnektivitätsformel (j′) eine weitergehende Verknüpfung der sechs Ga-Atome als in (j) vorliegt. Der planare Ga_6-Cluster weist formal 4×1 (GaR_2) $+ 2 \times 1$ (Ga:) $+ 2 \times 1$ (e^-) = 8 Elektronen auf, welche Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen (z. B. vier 3z2e-Bindungen) ausbilden können (vgl. hierzu Borane, S. 1061).



(i) $\mathbf{E_4R_6}$ (E = Ga, In) (i′) $\mathbf{[Ga_4R_6]^{2-}}$ (R = Tip) (j) $\mathbf{Ga_6R_8}$ (unbekannt) (j′) $\mathbf{[Ga_6R_8]^{2-}}$ (R = $SiMePh_2$)

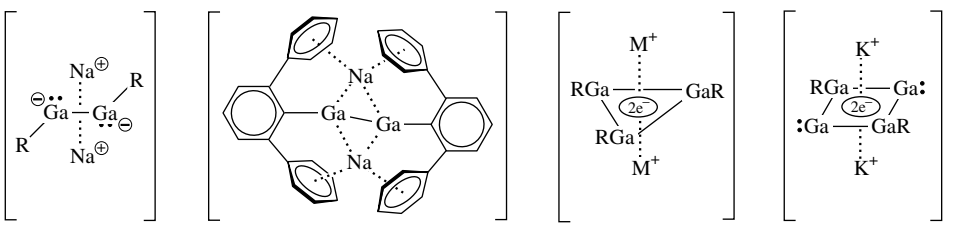
Unter den *Derivaten* der Triel(I/II)-Organyle sind die weiter unten abgehandelten *teilhalogenierten* Trielane $Tsi_3In_3I_2$, $R^*_4Tl_3Cl$, $Tsi_4In_4Br_2$ und $R^*_6Tl_6Cl_2$ zu nennen (durch intramolekulare Halogenbrücken erlangen in letzteren Clustern Trielatome zum Teil ein Elektronenoktett; vgl. die Formeln (o), (p), (n) und (q) auf S. 1212 sowie auch die Triel(II)-Spezies $(R_2EHal_2)_2$ (c)). Des weiteren ließen sich die *vollhalogenierten* Trielane Ga_3I_5, Ga_5Cl_7, In_5Br_7, Ga_8I_8 als Donoraddukte $Ga_3I_5 \times 3PEt_3$ (S. 1193), $In_5Br_7 \times Br^- \times 4D$ (D = Chinuclidin = $N(—CH_2—CH_2—)_3CH$) und $Ga_8I_8 \times 6PEt_3$ (S. 1193) isolieren (die In-Atome des aus $InH_3 \times D$ mit LiBr in Et_2O hervorgehenden Anions $In(InBr_2 \times D)_4^-$ sind an den Ecken und in der Mitte eines Tetraeders lokalisiert, wobei erstere In-Atome jeweils noch mit zwei Br-Atomen und einem Donormolekül verknüpft sind).

Triel(I)-organyle und Derivate. Unter den höheren Trielanen $E_nR_p = E_nR_{n+m}$ lassen sich die weiter oben behandelten Triel(>I)-Organyle der homologen Verbindungsreihe E_nR_{n+2} ($m = 2$) zuordnen, während

die hier zu besprechenden Triel(I)-Organyle bzw. die nachfolgend erörterten Triel(< I)-Organyle Glieder der homologen Reihe E_nR_n ($m = 0$) bzw. $E_nR_{<n}$ ($m < 0$) darstellen. Die Triel(I)-Organyle, d. h. die **„Oligotrielylene" (ER)$_n$** bzw. **„Oligotrielane(*n*)" E_nR_n** sind im Sinne der Wade-Mingos'schen Regeln (S. 1060) *precloso*-Clusterverbindungen ($2n$ Clusterelektronen; jede ER-Gruppe liefert zwei Elektronen). Die E-Atome des E_n-Gerüsts sollten hiernach an den Ecken eines einfach-überkappten *closo*-Polyeders mit $n-1$ Ecken lokalisiert sein. Tatsächlich besetzen sie vielfach die Ecken eines (zum Teil verzerrten) *closo*-Polyeders mit n Ecken, die – streng genommen – nur von den E-Atomen der Dianionen $E_nR_n^{2-}$ ($2n+2$ Clusterelektronen) eingenommen werden sollten. Unter den Oligotrielylenen konnten bisher besonders viele „*Tetratrielylene*" $(ER)_4 = E_4R_4$ mit tetraedrischem E_4-Gerüst gewonnen werden; sie sind nach Substitution der H-Atome in instabilem „*Tetraboran(4)*" B_4H_4, „*Tetraalan(4)*" Al_4H_4, „*Tetragallan(4)*" Ga_4H_4, „*Tetraindan(4)*" In_4H_4 und „*Tetrathallan(4)*" Tl_4H_4 durch Reste R, welche die E_4-Oberfläche ausreichend bedecken, als metastabile Spezies zugänglich. *Raumerfüllendere* Reste R stabilisieren Clusterverbindungen E_nR_n mit $n < 4$, *weniger raumerfüllende* Reste solche mit $n > 4$.

Die bisher aufgefundenen **Ditrielene RE═ER** bzw. **Ditrielane(2) E_2R_2** (E = Ga, In, Tl) zeichnen sich in der Festphase durch schwache bis fehlende EE-Bindungsbeziehungen aus (bzgl. der Reste R und der EE-Abstände vgl. S. 1203). In der Lösungs- bzw. Gasphase liegen sie ausnahmslos monomer vor. Die in fester Phase dimeren Spezies sind *trans*-abgewinkelt (vgl. Formel (e) auf S. 1203); das Elektronenpaar an jedem E-Atom verhält sich also im Wesentlichen „inert", und die EE-Bindungen sind mehr oder weniger auf van-der-Waals Wechselbeziehungen zurückzuführen. Keinesfalls liegen den Dimeren EE-Doppelbindungen zugrunde, wie sie für die – bisher noch unbekannten – „*Diborane(2)*" („*Diborene*") $B_2R_2 = RB \div BR$ vorhergesagt wurden (vgl. S. 1132). Der Bindungszustand von „*Dialanen(2)*" Al_2R_2 nimmt wohl eine Mittelstellung zwischen B_2R_2 und E_2R_2 (E = Ga, In, Tl) ein[68]. Im EE-Bindungszustand der Ditrielane(2) kommt die in Richtung B, Al, Ga, In, Tl wachsende „Bindungsträgheit" des Triel-s-Elektronenpaars zum Ausdruck. Entsprechend schwach sind offensichtlich auch die EE-Bindungen in den bisher noch nicht aufgefundenen ringförmigen „Tritrielanen(3)" E_3R_3.

Durch *Zweielektronenreduktion* von E_2R_2 oder E_3R_3 (formal) lassen sich die EE-Bindungen „verstärken". Die durch Reaktion von GaR bzw. Ga_2R_2 mit Natrium in organischen Medien erhältlichen Dianionen **$Ga_2R_2^{2-}$** (k) weisen ein *trans*-abgewinkeltes zentrales Gerüst auf. Die Na^+-Ionen sind ober- und unterhalb der CGaGaC-Ebene in der Molekülmitte lokalisiert und von jeweils zwei Arylgruppen der Reste R flankiert (vereinfacht in k′ wiedergegeben). Die Verbindungen (k) wurden wegen ihrer kurzen GaGa-Bindungen zunächst als Ga-Verbindungen $[RGa{\equiv}GaR]^{2-}$ mit einer *GaGa-Dreifachbindung* klassifiziert, doch weisen sie wohl nur eine starke GaGa-Einfachbindung auf. Hierfür sprechen (i) die – auf ein freies Ga-Elektronenpaar hinweisende – Gerüstabwinkelung, (ii) die vergleichsweise kleinen Kraftkonstanten der GaGa-Bindung, (iii) die schwachen GaGa-Bindungen in ungeladenem Ga_2R_2 (2 zusätzliche Elektronen bedingen nur eine zusätzliche Bindung), (iv) die Nähe der Na^+-Ionen zur GaGa-Bindung und deren Flankierung durch Arylgruppen, was nach Berechnungen zur GaGa-Bindungsverkürzung führt sowie (v) die Existenz der auf S. 1207 erwähnten Verbindung (b), der als Digallan eine sehr kurze GaGa-Einfachbindung (2.33 Å) zukommt. Das Digallandiid $Ga_2Btp_2^{2-}$ (k) lässt sich auch durch Reduktion von $BtpGaCl_2$ mit Na in Ethern erzeugen; die Reduktion mit K führt hier unerwarteter Weise zum Dianion (m), dessen zentraler Ga_4-Ring eine Raute mit GaGa-Einfachbindungen bildet, wobei die – gemäß (k′) flankierten – K^+-Ionen ober- und unterhalb der Ringebene angeordnet sind. Die aus $RGaCl_2$ durch Reduktion sowohl mit Na als auch K erhältlichen Dianionen **$Ga_3R_3^{2-}$** (l) weisen ein planares zentrales Gerüst mit Ga an den Ecken eines fast gleichseitigen Dreiecks auf. Die – gemäß k′ flankierten –



dunkelrot — (k) **$[Ga_2Btp_2]^{2-}$ / $[Ga_2Ar^*_2]^{2-}$** (d_{GaGa} = 2.32/2.35 Å)

(k′) **Struktur** des Zentrums von (k)

rubinrot — (l) **$[Ga_3Dmp_3]^{2-}$** (d_{GaGa} ca. 2.44 Å)

rotbraun — (m) **$[Ga_4Btp_2]^{2-}$** (d_{GaGa} ca. 2.47 Å)

(Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$; Ar* = 2,6-$Dip_2C_6H_3$; Tip = 2,4,6-*i*PrC_6H_2; Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3; Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$)

[68] Die Spezies B_2H_2, Al_2H_2, Ga_2H_2 und In_2H_2 lassen sich in einer **Tieftemperaturmatrix** isolieren, wobei Schwingungsspektren für starke BB- und schwache GaGa- sowie InIn-Bindungen sprechen. Ab initio Berechnungen bestätigen die Experimentalbefunde.

Alkalimetallkationen liegen fast mittig ober- und unterhalb der Dreiecksfläche. Das mit dem Cyclopropenium-Kation $C_3H_3^+$ isoelektronische Dianion $Ga_3R_3^{2-}$ lässt sich als 2π-Aromat klassifizieren (GaGa-Bindungsordnung 1.33).

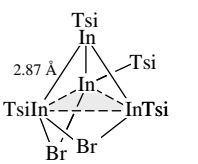
Auch eine *Zweielektronenoxidation* von E_2R_2 oder E_3R_3 (formal) z. B. mit Halogenen führt zu einer Bindungsverstärkung (Bildung von Halogeniden des Typus $R_2E_2X_2$ und $R_3E_3X_2$; ihre Darstellung erfolgt auf dem Wege einer Halogenierung von E_4R_4 (S. 1203) bzw. teilweisen Enthalogenierung von REX_2 (S. 1201)).

Anders als E_2R_2 und E_3R_3 sind die *EE-Bindungen* in den **Tetratrielanen(4) E_4R_4** als Folge einer innermolekularen Verknüpfung der 4 Trielatome unter Ausbildung eines E_4-Tetraeders und der damit verbundenen Ergänzung der Außenelektronenschale von E zum Oktett – zumindest für E = B, Al, Ga, In – vergleichsweise *stark* (Entsprechendes gilt für E_nR_n mit $n > 4$). Die Darstellung der „*tetrahedro-Tetratrielane*“ E_4R_4 (E = Ga, In, Tl; $p : n$ in $E_nR_p = 1$) erfolgt analog der von Al_4R_4 (S. 1176) (i) durch *Metathese* (Reaktion von ‚GaI‘ mit LiR bzw. NaR, von InBr mit LiR, von TlC_5H_5 mit LiR, von $Ga_2Cl_4(Dioxan)_2$ mit LiR), (ii) durch *Enthalogenierung* von $LiGaCl_3R$ (gewinnbar aus $GaCl_3$ + LiR) mit aktiviertem (Rieke-) Magnesium oder (iii) durch *Thermolyse* von $Ga_2R^*_4$. Farben und EE-Abstände einiger bisher gewonnener Tetrahedrane sind nachfolgend zusammengestellt (man kennt auch $Ga_4[Ge(SiMe_3)_3]_4$, $Ga_4[C(SiMe_2Et)_3]_4$, $In_4[C(SiMe_2R')_3]_4$ mit R′ = Et, Bu, Ph und $In_4[C(SiMeEt_2)_3]_4$.

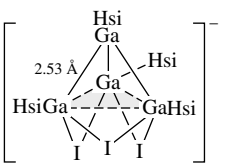
	Ga_4Tsi_4	Ga_4Hsi_4	$Ga_4R^*_4$	In_4Tsi_4	$In_4[C(SiMe_2iPr)_3]_4$	Tl_4Tsi_4	$Tl_4Tp^*_4$
Farbe	*rot*	*d'violett*	*d'violett*	*violett*	*violett*	*schwarz*	*schwarz*
d_{EE} [Å]	2.688	2.584	2.572	3.002	3.152	3.33–3.63	3.647

(Tsi = $C(SiMe_3)_3$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, R* = $SitBu_3$; bzgl. Tp* vgl. Formel (s) auf S. 1205).

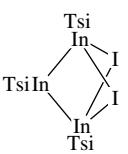
Strukturen von E_4R_4. In den *Galla-* und *Indatetrahedranen* nehmen die Trielatome E wie in den *Aluminatetrahedranen* (S. 1176) die Ecken eines *regulären* Tetraeders ein, wobei jedes Gerüstatom an einer E—R-Zweizentren- sowie drei EEE-Dreizentren-Zweielektronenbindungen beteiligt ist (Elektronenpaare in den Flächenmitten) und somit ein Elektronenoktett besitzt (vgl. Konnex- und Bindungsformel von Al_4R_4 mit Ga, In anstelle Al, S. 1176). Die GaGa- bzw. InIn-3z2e-Bindungen sind erwartungsgemäß länger als normale 2z2e-Bindungen (ber. für GaGa-/InIn-Einfachbindungen 2.48/2.86 Å; die GaGa-Abstände kürzer als die AlAl-Abstände in Tetrahedranen mit gleicher Gruppe R (vgl. hierzu E_2R_4, oben)). Raumerfüllendere Reste R führen bei gleichem E zur EE-Abstandsverlängerung und Farbaufhellung, schwereres E, bei gleichem R zur Farbvertiefung. Die EE-Bindungen der *Thallatetrahedrane*, welche vergleichsweise lang sind (2.91–2.94 in Dithallanen), lassen sich am besten über van-der-Waals-Wechselwirkungen beschreiben (vgl. hierzu die ähnliche Bindungssituation der auf S. 1203 und 1204 vorgestellten festen Oligotrielylene $(EAr')_2$ (E = Ga, In, Tl), $(ECp^*)_6$ (E = Ga, In), $(ECp^{**})_2$ (E = In, Tl) (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$, Dip = 2,6-$iPr_2C_6H_3$, Cp* = C_5Me_5, Cp** = $C_5(CH_2Ph)_3$). Die Tl-Atome in $(TlTsi)_4$ bilden zudem eine Pyramide mit drei kurzen Basiskanten und einer mittellangen sowie zwei langen Schenkeln (ca. 3.33/3.46/3.63 Å); auch sind die TlC-Bindungen nicht auf das Pyramidenzentrum sondern auf ein bebachbartes Tl-Atom gerichtet. – Eigenschaften von E_4R_4. Bezüglich des *thermischen Zerfalls* $E_4R_4 \leftrightarrows 4\,ER$ der Trielatetrahedrane in Trielylen vgl. S. 1203. Alle Tetrahedrane lassen sich *leicht oxidieren*. So führen *Halogene* oder *Halogendonoren* u. a. zu den In-Clustern (n) und (o). Die Cluster (n′) bzw. (o′) leiten sich formal von (n) mit HsiGa/Br anstelle von TsiIn/I bzw. von (o) mit Br anstelle I durch Addition von Br^- ab. Die Tl-Cluster (p) und (q) entstehen durch Reaktion von$TlCl_3$ mit NaR* (ein Tetrahedran



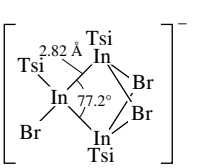
orangefarben
(n) **$Tsi_4In_4Br_2$**



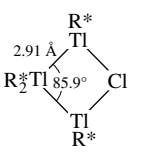
gelb
(n′) **$[Hsi_4Ga_4I_3]^-$**



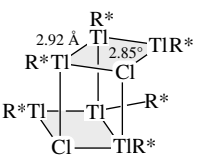
gelb
(o) **$Tsi_3In_3I_2$**



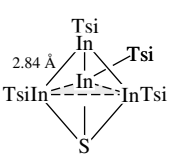
gelb
(o′) **$[Tsi_3In_3Br_3]^-$**



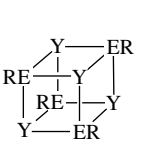
rot
(p) **$R^*_4Tl_3Cl$**



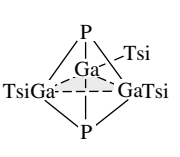
schwarz
(q) **$R^*_6Tl_6Cl_2$**



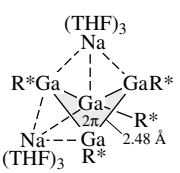
tiefrot
(r) **Tsi_4In_4S**



farblos
(s) **$R_4E_4Y_4$**



gelb
(t) **$Tsi_3Ga_3P_4$**

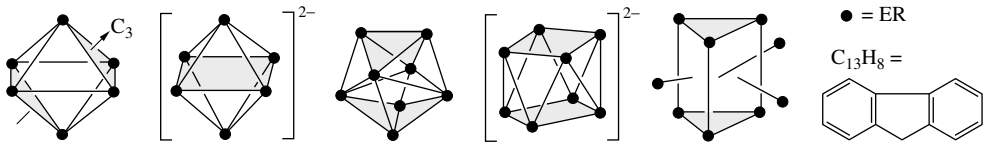


rot
(u) $[Na(THF)^+_3]_2$**$[Ga_4R^*_4]^{2-}$**

$Tl_4R_4^*$ konnte bisher nicht gewonnen werden). In der durch Reaktion von In_4Tsi_4 mit *Propylensulfid* (—CH_2—S—CHMe—) entstehenden Verbindung (r) liegt eine Tetraederfläche schwefelüberkappt vor, in den durch Reaktion der Tetrahedrane mit *Chalkogenen* gebildeten Heterocubanen (s) sind alle Tetraederflächen überkappt (E = Ga, In; Y = O, S, Se, Te). Die Einwirkung von $Ga_4Tsi_4 \leftrightarrows 4GaTsi$ auf *weißen Phosphor* liefert unter Einschiebung von GaTsi in drei Bindungen von P_4 die Verbindung (t). Erwähnt sei noch der *schwarzviolette* Cluster $Ga_4Si(SiMe_3)_2(Tsi)_3$ (gewinnbar durch Reaktion von ‚GaI' mit LiHsi in THF) mit trigonal-bipyramidalem Ga_4Si-Gerüst (die Pyramidenspitzen Ga und Si sind mit $SiMe_3$ verknüpft).

Offensichtlich lassen sich die Tetrahedrane auch *reduzieren*, wie die Bildung von $[Na(THF)^+]_2Ga_4R_4^{*2-}$ (u) durch Reaktion von $Ga_4R_4^*$ mit Na in THF lehrt. Die Verbindung weist ein zentrales, schmetterlingsartiges Ga_4-Gerüst mit kurzen GaGa-Bindungen auf. Im Sinne des beim homologen Dianion $B_4H_4^{2-}$ Besprochenen (S. 1135) ist $Ga_4R_4^{*2-}$ als π_σ-Aromat zu klassifizieren.

Als Beispiel eines **Hexatrielans(6) E_6R_6** (ein „*Pentatrielan(5)*" E_5R_5 ist bisher unbekannt) ließ sich der *orangegelbe* Cluster **$Ga_6[SiMe(SiMe_3)_2]_6$** (v) aus ‚GaI' und $LiSiMe(SiMe_3)_2$ synthetisieren. Die Ga-Atome des *precloso*-Clusters nehmen hierbei – nicht wie erwartet – die Ecken einer einfach-überkappten trigonalen Bipyramide, sondern – wohl als Folge sterischer Einflüsse – die eines nur wenig energiereicheren, in Richtung einer C_3-Achse gestauchten Oktaeders ein: zwei $(GaR)_3$-Ringe mit langen GaGa-Bindungen (2.96 Å) sind über kurze GaGa-Bindungen (2.51 Å) – zurückgehend auf sechs 3z2e-Bindungen – miteinander verknüpft. Ähnlich wie Ditrielylene $(ER)_2$ stabilisieren sich hiernach auch Tritrielylene $(ER)_3$ (jeweils schwache EE-Bindungen) durch Dimerisierung – falls die räumliche Ausdehnung von R dies zulässt (die auf S. 1204 erwähnten oktaedrischen Cluster $(ECp^*)_6$ mit E = Ga, In weisen nur schwache EE-Bindungen auf). Eine *closo*-Ga_6-Clusterstruktur nimmt das durch Reaktion von ‚GaI' mit NaR* sowie NaR in Toluol gebildete Dianion $[Ga_6R_4^*R_2]^{2-}$ (w) ein (d_{GaGa} im Mittel 2.59 Å, R* = Si*t*Bu_3; die Reste R = CH_2Ph sind im Cluster benachbart; $NaCH_2Ph$ wird wohl gemäß $CH_3Ph + NaR^* \rightarrow NaCH_2Ph + HR^*$ im Reaktionsmedium Toluol gebildet; neben $Ga_6R_4^*R_2^{2-}$ entstehen noch $Ga_{10}R_6^{*-}$ und $Ga_{13}R_6^{*-}$, s. u.).



(v) **Ga_6R_6** ($SiMe(SiMe_3)_2$) (w) **$Ga_6R_4^*R_2^{2-}$** (CH_2Ph) (x) **In_8R_8** ($SiPh_3$) **(y) $E_8R_8^{2-}$** ($In/SiPh_3$, $Ga/C_{13}H_8$) (z) **Ga_9R_9** (*t*Bu)

R* = Si*t*Bu_3
R vgl. Klammer

Als Beispiel eines **Octatrielans(8) E_8R_8** (ein „*Heptatrielan(7)*" E_7R_7 ist bisher unbekannt) konnte $In_8(SiPh_3)_8$ (x) durch Reaktion von InCp* mit $LiSiMe_3$ in Toluol synthetisiert werden. Die In-Atome des *precloso*-Clusters sind hierbei an den Ecken eines *closo*-Clusters (Dodekaeder) lokalisiert (d_{InIn} im Bereich 2.89–3.26 Å). Das hieraus durch Zweielektronenreduktion gewinnbare Dianion *closo*-$[In_8(SiPh_3)_8]^{2-}$ besitzt andererseits nicht die geforderte dodekaedrische, sondern eine antiprismatische Struktur (y), die allerdings aus (x) in einfacher Weise durch Einebnung zweier gegenüberliegender schmetterlingsartiger In_4-Einheiten hervorgeht. Entsprechend ist $[Ga_8(Fluorenyl)_8]^{2-} = [Ga_8(C_{13}H_8)_8]^{2-}$ gebaut. Ein **Nonatrielan(9) E_9R_9**, nämlich *dunkelgrünes* **Ga_9tBu_9** (z), entsteht als Nebenprodukt der hauptsächlich zu Ga*t*Bu_3 führenden Einwirkung von Li*t*Bu auf $GaCl_3$. Die Ga-Atome des *precloso*-Clusters sind an den Ecken eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas, also eines *closo*-Clusters, lokalisiert. Allerdings sind die Kanten parallel zur C_3-Achse viel länger (2.99 Å) als die verbleibenden Kanten (um 2.59 Å); sie verkürzen sich (auf 2.82 Å) im Zuge der Einelektronenreduktion mit $CoCp_2^*$ unter Bildung des *leuchtend grünen* Radikalanions $[Ga_9tBu_9]^-$.

Triel(< I)-organyle und Derivate. Während von Gallium ähnlich wie von Aluminium (S. 1176) eine größere Anzahl höherer Trielane bekannt sind (Ga_nR_p mit n = 2–6, 8–13, 16, 18, 19, 22, 24, 26, 51, 84; Radikale, Anionen, Halogenderivate mit inbegriffen), gilt Entsprechendes bisher nicht für Indium und Thallium (In_nR_p mit n = 2–6, 8, 12; Tl_nR_p mit n = 2, 3, 4, 6). Die vorstehend behandelten Spezies E_nR_p ($n \leq 8$) enthielten *jeweils mehr Reste R* als bzw. *gleich viele Reste R* wie Ga-, In- oder Tl-Atome, die nachstehend behandelten – als **metalloide Cluster** bezeichneten (S. 149) – Verbindungen ($n \geq 8$) weisen *weniger Reste R als Ga- oder In-Atome* auf ($n:p$ *in* $E_nR_p > 1$; diesbezügliche Thallane sind noch unbekannt). Ihre Darstellung erfolgt nach den gleichen Methoden wie die der Al(< I)-Organyle, und zwar insbesondere durch *Metathese* von E(I)-Verbindungen wie EHal, ECp* mit Alkalimetallorganylen, -silylen, -amiden, -phosphaniden sowie durch *Thermolyse* von $E_nR_{p'}$ (z. B. Bildung von $Ga_8R_6^*$ aus $Ga_3R_4^*$, von $In_{12}R_8^*$ aus $In_2R_4^*$).

Die Fig. 249 gibt **idealisierte Strukturen** wichtiger – nach ihrer Clustergröße geordnete – in der Regel luft- und wasserempfindliche Einzelverbindungen E_nR_p wieder. Diese seien nachfolgend kurz besprochen

(bzgl. der verwendeten Abkürzungen für die Reste R vgl. Legende der Fig.). Fig. 249a, b, c, d veranschaulicht die auffallend unterschiedlich gebauten, aber gleichartig zusammengesetzten E_8-Clusterverbindungen **Ga_8Tsi_6** (*schwarz*, miteinander verknüpfte Ga_4-Tetraeder; Länge der zentralen GaGa-Bindung 2.61 Å), **$Ga_8R^*_6$** (*schwarzblau;* Ga_6-Oktaeder und Ga_4-Quadrate mit gemeinsamer Kante; zu *rotem* $[Ga_8R^*_6]^-$ reduzierbar). **$In_8R^*_6$** (*schwarzgrün;* raumdiagonal verlängerter Ga_8-Würfel) und **In_8Dmp_4** (*rot*; In_8-Würfel) sowie die E_9-Clusterverbindung **$[Ga_9Hsi_6]^-$** (*schwarz*; Ga_6-Oktaeder und Ga-zentriertes „Quadrat“ mit gemeinsamer Kante). Das Octagallanid $[Ga_8R^*_6]^{2-}$ lässt sich auf das *closo*-Dianion $[Ga_6R^*_6]^{2-}$ mit $2n + 2$ Clusterelektronen zurückführen, in welchem zwei benachbarte Supersilylgruppen —R* durch den Digallanid-Rest —R*Ga—GaR*— ersetzt sind. Damit stellt $[Ga_8R^*_6]^{2-}$ wie Ga_8Tsi_6 ein *conjuncto*-Gallan dar. Das elektronenärmere Octagallan $Ga_8R^*_6$ weist die *precloso*-Untereinheit $Ga_6R^*_6$ auf ($2n$ Clusterelektronen), deren Ga-Atome im Sinne der Wade-Mingos'schen Regeln die Ecken einer kantenüberbrückten Bipyramide (= verzerrtes Oktaeder) besetzen. $Ga_9Hsi_6^-$ bzw. $In_8R^*_6$ weisen mit ihren $2n - 2$ Clusterelektronen einen *hypoprecloso*-Bau auf (zweifach-kantenüberbrückte pentagonale Bipyramide bzw. zweifach-flächenüberkappter Oktaeder). Die Struktur von In_8Dmp_4 ($2n - 4$ Clusterelektronen) ist weniger einsichtig.

Unterschiedlich gebaut, aber gleichartig zusammengesetzt sind auch die E_{10}-Clusterverbindungen **$Ga_{10}Hsi_6$** und **$[Ga_{10}R^*_6]^-$** (*schwarz* und *dunkelrot*; jeweils zwei Ga_6-Oktaeder mit gemeinsamer Kante; unterschiedliche Verteilung der Reste R auf beide Oktaeder; vgl. Fig. 249e) sowie **$Ga_{10}R^*_6$** (*schwarz*, s. u.). $Ga_{10}Hsi_6$ stellt formal das Neutralisationsprodukt des Anions $[Ga_9Hsi_6]^-$ (Fig. 249d) mit dem Kation Ga^+ dar: das „zentrierte“ Ga-Atom von $[Ga_9Hsi_6]^-$ wandert hierbei – wie in Fig. 249d durch Pfeile angedeutet ist – an eine Oktaederspitze, das Ga-Ion an die andere Oktaederspitze. In entsprechender Weise ist $Ga_{10}R^*_6$ (in Fig. 249 nicht veranschaulicht) als das Neutralisationsprodukt des Dianions $[Ga_8R^*_6]^{2-}$ (Fig. 249b) mit zwei Kationen Ga^+ beschreibbar, wobei ein Ga^+-Ion das Ga_4-Quadrat zentriert, das andere Ga^+-Ion die untere Spitze des zentrierten Quadrats bildet (letzteres Ga-Atom übernimmt noch einen der 4 R*-Reste des Ga_6-Oktaeders; der Cluster $Ga_{10}R^*_6$ und sein Monoanion haben also unterschiedliche Ga_{10}-Gerüste).

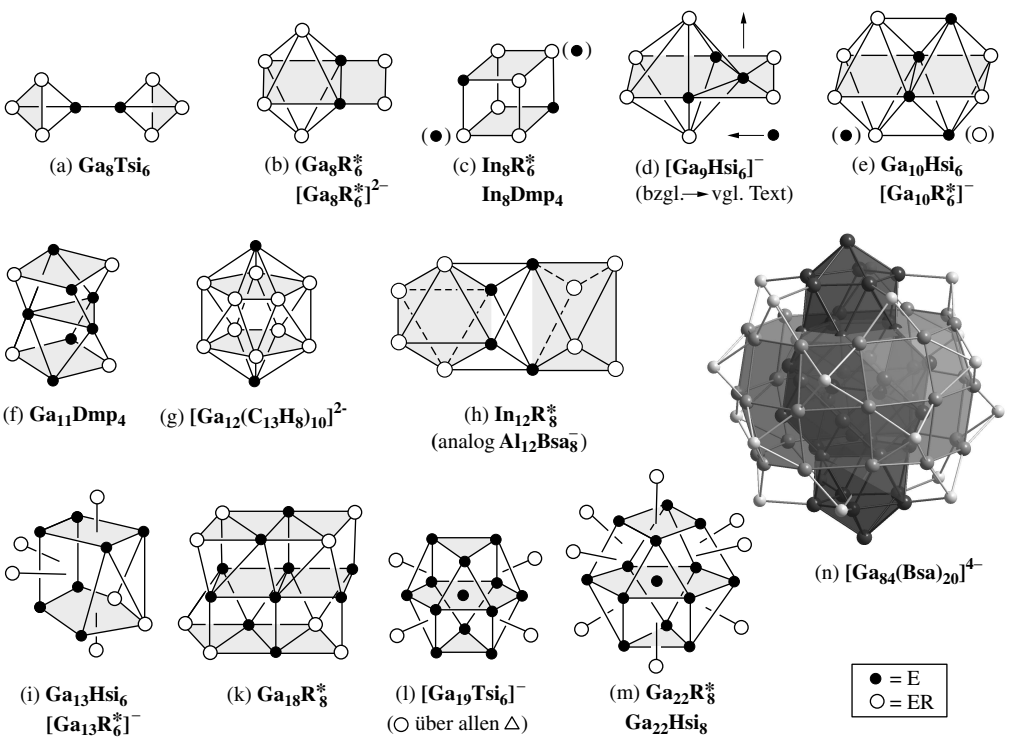


Fig. 249 Strukturen metalloider Ga- und In-Clusterverbindungen (Tsi = $C(SiMe_3)_3$, R* = Si*t*Bu_3, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$, $C_{13}H_8$ = Fluorenyl (vgl. S. 1211), Bsa = $N(SiMe_3)_2$). Die Fig. (n) gibt die Schalenstruktur des Clusteranions $Ga_{84}(Bsa)_{20}^{4-}$ wieder (1./2./3. Schale durch dunkle/helle/keine Schraffur angezeigt, das Ga_2-Zentrum (waagrecht in der Papierebene) ist nicht sichtbar; die an die weißen Ga-Atome gebundenen Bsa-Gruppen blieben übersichtlichkeitshalber unberücksichtigt.

Die Reaktion der Ga(I)-Verbindung LGa: (S. 1205) mit NaDmp führt zur E_{11}-Clusterverbindung **$Ga_{11}Dmp_4$** (*dunkelrot*; Fig. 249f), deren Ga_{11}-Gerüst sich vom In_8-Gerüst des Clusters **In_8Dmp_4** (Fig. 249c; gewinnbar aus der In(I)-Verbindung Cp*In mit NaDmp) durch Einlagerung eines E_3-Rings zwischen die beiden E_4-Quadrate ableitet. Erwartungsgemäß bildet sich als Folge der Atomgröße von E ($r_{Ga} < r_{In}$) ein trielatomreicherer Ga- und -ärmerer In-Cluster. Lithiumfluorenyl $LiC_{13}H_8$ führt die Ga(I)-Verbindung GaBr in die E_{12}-Clusterverbindung **$[Ga_{12}(C_{13}H_8)]^{2-}$** (*dunkelrot*; Fig. 249g) mit Ga_{12}-Ikosaedergerüst über (bzgl. $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10THF$ mit zentralem Ga_{12}-Ikosaeder, vgl. S. 1194). Demgegenüber kommt der durch Thermolyse von $In_2R^*_4$ entstehenden Verbindung **$In_{12}R^*_8$** (*schwarzviolett*) gleicher Zusammensetzung, aber anderer Clusterladung ein Gerüst zweier mehrfach untereinander verknüpfter und einseitig geöffneter In_6-Oktaeder zu (in Fig. 249h durch Fettdruck hervorgehoben). Der In_{12}-Cluster in $In_{12}R^*_8$ stellt wie der Al_{12}-Cluster in $Al_{12}Bsa_8^-$ (S. 1177) einen Ausschnitt aus elementarem Indium bzw. Aluminium (dichteste Trielatompackung) dar.

In den E_{13}-Clusterverbindungen **$Ga_{13}Hsi_6$** (*schwarz*) und **$[Ga_{13}R^*_6]^-$** (*schwarz*) bilden 7 Ga-Atome gemäß Fig. 249i einen Würfel, in welchem die fehlende Ecke durch eine ringförmige Ga_3R_3-Einheit ersetzt ist und die drei kompletten Würfelflächen durch GaR überkappt vorliegen. Im Sinne der Wade-Mingos'schen Regeln ist die Verbindung $[Ga_{13}R^*_6]^-$ mit $20 = 2n - 6$ Clusterelektronen ein vierfach von GaR* überkappter neunatomiger *closo*-Cluster (überkappter Würfel, in Fig. 249i durch Fettdruck hervorgehoben). Komplexer, weil mehrschalig, ist die in Fig. 249 nicht veranschaulichte Clusterverbindung **$Ga_{16}(PtBu_2)_{10}$** (*schwarz*) gebaut: ein Zentrum aus 4 an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Ga-Atomen wird von vier, ebenfalls an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Ga_3-Einheiten umgeben (ein Ga-Atom trägt jeweils einen exoständigen $PtBu_2$-Rest), welche durch 6 $PtBu_2$-Gruppen, lokalisiert in der Mitte der 6 Tetraederkanten, verknüpft sind (Cluster-Zusammensetzung: 4Ga (Zentrum) + 4 × 3Ga (Hülle) + 6$PtBu_2$ (Hülle) + 4$PtBu_2$ (exo) = $Ga_{16}(PtBu_2)_{10}$).

In der E_{18}-Clusterverbindung **$Ga_{18}R^*_8$** (*schwarz*; Fig. 249k) liegen drei aus jeweils 6Ga-Atomen gebildete Schichten, wie sie im Cluster $Ga_6R_8^{2-}$ (Fig. j′ auf S. 1208) vorliegen, übereinander gestapelt vor, wobei die äußeren Schichten (Ga_6R_4) am Rande vier Reste R tragen, während die mittlere Schicht nur aus „nackten" Ga-Atomen besteht; die durch die R-Eliminierung freiwerdenden Valenzen werden zur Schichtenverknüpfung genutzt. Übrigens lassen sich Strukturen der Cluster $Al_{12}Bsa_8^-$ und $In_{12}R^*_8$ (Fig. 249h) auch als Stapel zweier E_6R_4-Einheiten interpretieren (eine Einheit ist in Fig. 249h durch Schraffur, die andere durch gestrichelte Umrandung hervorgehoben). Ein (ungeladener oder geladener) Ga-Cluster der Zusammensetzung $Ga_{12}R_8$ ist bisher unbekannt (z. B. ginge $Ga_{12}R_8$ aus $Ga_{12}R_{10}^{2-}$ der Fig. 249g nach Eleminierung von $2R^-$ hervor; R = $C_{13}H_8$).

Die 13 „nackten" Ga-Atome der E_{19}-Clusterverbindung **$[Ga_{19}Tsi_6]^-$** (*schwarz*) bilden gemäß Fig. 249l ein (verzerrtes), Ga-zentriertes Kuboktaeder, dessen 6 Dreiecksflächen von GaTsi-Gruppen überkappt vorliegen (4 der 6 Kappen sind in Fig. 249l wiedergegeben; das zentrale Ga-Metallatom ist wie in einem realen Metall von 12 Metallatomen umgeben). Durch Stoßreaktion lassen sich in der Gasphase – laut massenspektrometrischer Studien – der Reihe nach alle 6 GaTsi-Gruppen von $[Ga_{19}Tsi_6]^-$ abspalten; es bildet sich letztendlich das sehr stabile Clusterion Ga_{13}^- (Elektronenaffinität von Ga_{13} 3.35 eV; F-Atom zum Vergleich: 3.45 eV). $[Ga_{19}Tsi_6]^-$ vergleichbare Strukturen kommen den E_{22}-Clusterverbindungen **$Ga_{22}R_8$** (*schwarz*; R = R*, Hsi, $Ge(SiMe_3)_3$) zu. Gemäß Fig. 249m bilden hierbei 14 „nackte" Ga-Atome ein Ga-zentriertes Kuboktaeder, in welchem eine Dreiecks- durch eine Viereckfläche ersetzt ist (vgl. Übergang (l) → (m)) und deren 8 Viereckflächen durch GaR-Gruppen überkappt vorliegen. Außer den erwähnten Ga_{22}-Clustern kennt man noch **$[Ga_{22}Bsa_{10}]^{2-}$** (*schwarz;* in Fig. 249 nicht wiedergegeben), wobei sich die Strukturen beider Clustertypen, ausgehend von $[Ga_{19}R_6]^-$ (R = Tsi; s. o.), wie folgt verständlich machen lassen: der durch Addition von drei GaR-Kappen an $[Ga_{19}R_6]^-$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 12 Ga; Kappen: 6 GaR) erhältliche hypothetische Cluster $[Ga_{22}R_9]^-$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 12 Ga; Kappen: 9 GaR) stabilisiert sich bei raumerfüllenden Resten R durch Abspaltung von R^- und Bildung von $Ga_{22}R_8$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 13 Ga; Kappen: 8 GaR), bei weniger raumerfüllenden Resten R durch Hinzufügen von R^- und Bildung von $[Ga_{22}R_{10}]^{2-}$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 11 Ga; Kappen: 10 GaR).

In der E_{26}-Clusterverbindung **$[Ga_{26}Hsi_8]^{2-}$** (*schwarz;* in Fig. 249 nicht wiedergegeben) wird ein zentrales Ga-Atom von 11 Ga-Atomen eines Kuboktaeders umgeben, in welchem die fehlende Ecke durch eine Ga_2-Einheit ersetzt ist. Flächen dieses Dreizehnpolyeders werden durch 4 GaHsi-Gruppen sowie 2 schmetterlingsartige Ga_4Hsi_2-Einheiten überkappt (Clusterzusammensetzung: 1 Ga (Zentrum) + 13 Ga (Hülle) + 4 GaHsi (Kappen) + 2 Ga_4Hsi_2 (Kappen) + $2e^-$ = $Ga_{26}Hsi_8^{2-}$). In der E_{51}-Clusterverbindung **$[Ga_{51}(PtBu_2)_{14}Br_6]^{3-}$** (*schwarz;* in Fig. 249 nicht wiedergegeben) bilden 13 Ga-Atome ein Ga-zentriertes Kuboktaeder, in welchem die 6 Ga_4-Quadrate von Ga_4-Quadraten so überkappt werden, dass sie quadratische Antiprismen ausbilden. Die Ga-Atome der hinzugekommenden, ihrerseits durch GaP*t*Bu überkappten Ga_4-Quadrate sind mit GaX- und P*t*Bu-Gruppen (X = Br, P*t*Bu) verknüpft.

Unter ähnlichen Bedingungen wie der Cluster $[Al_{77}Bsa_{20}]^{2-}$ (S. 1177) erhält man die E_{84}-Clusterverbindung **$[Ga_{84}Bsa_{20}]^{4-}$** (*schwarz*; vgl. Fig. 249n) durch Einwirkung von $LiN(SiMe_3)_2$ auf GaBr in Toluol/THF. Analog ersterem ist letzterer Cluster aus Ga_n-Schalen aufgebaut. Die *erste*, durch eine Ga_2-Hantel (d_{GaGa} = 2.35 Å) zentrierte *Schale* besteht aus einem Ga_{32}-Polyeder, das sich aus einer kugelförmigen

Ga_{20}-Einheit mit zwei diagonal angeordneten ikosaedrischen Ga_6-Kappen aufbaut (vgl. dunkle Schraffur in Fig. 249n). Sie wird von einer *zweiten Schale* mit 30 Ga-Atomen umgürtelt, wobei 20 Flächen des gesamten, aus 64 „nackten“ Ga-Atomen gebildeten Ga-Clusters von 20 GaBsa-Gruppen überkappt vorliegen (Clusterzusammensetzung: 2 Ga (Zentrum) + 32 Ga (1. Schale) + 30 Ga (2. Schale) + 20 GaBsa (Hülle) + $4e^-$ = $Ga_{84}(Bsa)_2^{4-}$). Hinsichtlich der „nackten“ Metallatome stellt das Tetraanion den bisher *größten röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten metalloiden Cluster* dar.

Kapitel XVII

Die Gruppe der Erdalkalimetalle

Die Gruppe der **Erdalkalimetalle**[1] (2. Gruppe bzw. II. Hauptgruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente *Beryllium* (Be), *Magnesium* (Mg), *Calcium* (Ca), *Strontium* (Sr), *Barium* (Ba) und *Radium* (Ra). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen auf S. 1215 (Be), S. 1225 (Mg) und S. 1236 (Ca, Sr, Ba, Ra) besprochen. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich Luft- und Wasserhülle sind sie mit 2.7×10^{-4} (Be), 2.0 (Mg), 3.4 (Ca), 3.6×10^{-2} (Sr), 4.0×10^{-2} (Ba) und 1.0×10^{-10} (Ra) Gew.-% beteiligt (Gewichtsverhältnis $0.0003 : 200 : 340 : 1 : 1 : 10^{-8}$). Das Maximum der Häufigkeit in der Erdhülle liegt hiernach bei den Elementen Mg und Ca; die Elemente Sr und Ba sind um 2 Zehnerpotenzen weniger häufig. Ra tritt infolge seines dauernden radioaktiven Zerfalls (S. 1237) in der Natur nur in sehr geringen Mengen auf. Bezüglich des geringen Vorkommens von Beryllium vgl. S. 1921.

Man könnte die Elemente Be und Mg gemäß ihren Eigenschaften auch den Elementen Zn, Cd und Hg (II. Nebengruppe) zuordnen (vgl. S. 1143), da beide Elementgruppen in der äußeren Schale zwei s-Elektronen aufweisen. Da aber bei Ca, Sr und Ba (II. Hauptgruppe) diese äußere Schale wie bei Be und Mg auf eine 8er-Schale und nicht wie bei Zn, Cd und Hg auf eine 18er-Schale folgt, ist die Einordnung von Zn, Cd, Hg in die II. Nebengruppe und von Ca, Sr, Ba in die II. Hauptgruppe atomtheoretisch besser gerechtfertigt als die umgekehrte Einordnung.

1 Das Beryllium[2]

1.1 Das Element Beryllium[2,3,4]

Vorkommen

Beryllium gehört zu den selteneren Metallen, das in Salzen sowohl *kationisch* („*Berylliumsilicate*“) wie *anionisch* („*Beryllate*“) vorkommt. Am häufigsten findet sich in der Natur der – gelegentlich in meterhohen, dicken, hexagonalen Prismen kristallisierende – „*Beryll*“ $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ (S. 963) und der „*Bertrandit*“ $Be_4(OH)_2[Si_2O_7]$, ein hydrothermales Umwandlungsprodukt des Berylls. Beryll kristallisiert zusammen mit Pegmatitgestein in Granitgewölben zuletzt aus. Förderländer sind u. a. USA, Rußland, Argentinien, Brasilien.

---

[1] Der **Name** „*Erdalkalimetalle*“ rührt daher, dass ihre Hydroxide wie die der links benachbarten *Alkali*metalle starke Basen sind, aber sich in ihrer geringeren Wasserlöslichkeit mehr dem rechts benachbarten typischen *Erd*metall, dem Aluminium, anschließen.

[2] **Literatur.** F. E. Darwin, J. H. Buddery: „*Beryllium*“, Butterworths, London 1960: D. A. Everest: „*The Chemistry of Beryllium*, Elsevier, Amsterdam 1964; Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 531–590; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Group IIA Metals*“ (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): „*Beryllium and Beryllium Compounds*“, **A 4** (1985) 11–33; Gmelin; „*Beryllium*“, Syst.-Nr. **26**, bisher 4 Bände; L. B. Tepper, H. L. Hardy, R. I. Chamberlain: „*Toxicity of Beryllium Compounds*“, Elsevier, Amsterdam 1961; O. Kumberger, H. Schmidbaur: „*Warum ist Beryllium so toxisch?* Chemie in unserer Zeit **27** (1993) 310–316. Vgl. Anm. 6, 7a, 7b, 8.

[3] **Geschichtliches.** *Entdeckt* wurde Beryllium als Bestandteil des Minerals Beryll bereits 1798 von L. Vauquelin, der es wegen des süßlichen Geschmacks der isolierten berylliumhaltigen Verbindungen (z. B. Hydroxid) zunächst „*Glucinium*“ nannte: *glykys* (griech.) = süß. Seinen heutigen **Namen** „*Beryllium*“ hat das Element von dem schon im Altertum als Edelstein geschätzten Beryll: *beryllos* (griech.) = Beryll. Von Beryll leitet sich auch das Wort *Brille* ab: im Mittelalter wurde das für den durchsichtigen (z. B. zum Sichtbarmachen des Inhalts von Reliquienschreinen benutzten) Beryll gebräuchliche Wort auch für die Bezeichnung des durchsichtigen Glases benutzt. *Elementares* Beryllium wurde erstmals 1828 von Friedrich Wöhler und – unabhängig davon – von A.-B. Bussy aus $BeCl_2$ und Kalium *dargestellt*. In *sehr reinem* Zustande gewann es 1898 Paul Lebeau durch Schmelzelektrolyse von Natriumberylliumfluorid Na_2BeF_4.

Gefärbte *Abarten des Berylls* sind die Edelsteine „*Smaragd*" (*grün*; chromhaltiger Beryll) und „*Aquamarin*"[5] (*hellblau*; eisenhaltiger Beryll). Seltener kommen vor: der „*Euklas*[5] $BeAl(OH)[SiO_4]$ der „*Gadolinit*"[5] $Be_2Y_2Fe^{II}O_2[SiO_4]_2$, der „*Chrysoberyll*[5] $Al_2[BeO_4]$ und der „*Phenakit*"[5] $Be_2[SiO_4]$. Eine *Varietät des Chrysoberylls* ist der von *Grün* nach *Rot* schillernde Edelstein „*Alexandrit*"[5]. Auch Euklas und Phenakit dienen als Edelsteine.

Isotope (vgl. Anh III). *Natürliches* Beryllium besteht zu 100 % aus ^9_4Be (für *NMR-Untersuchungen*). Das *künstliche* Nuklid ^7_4Be (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 53.37$ Tage) wird für *Tracerexperimente* genutzt.

Darstellung

Technisch wird Beryllium auf *chemischem* und – seltener – auf *elektrochemischem Wege* gewonnen. Die chemische Darstellung erfolgt durch Reduktion von *Berylliumdifluorid* BeF_2 mit *Magnesium* bei 1300 °C:

$$BeF_2 + Mg \rightarrow Be + MgF_2\,.$$

Zur elektrochemischen Erzeugung elektrolysiert man eine *Schmelze* aus gleichen Anteilen *Berylliumdichlorid* $BeCl_2$ und Natriumchlorid NaCl bei 350 °C (Kathode: Nickelkorb; Anode: Graphitstab). Beryllium scheidet sich am Kathodenkorb in Form feiner Be-Flitter ab, die von Zeit zu Zeit mit der Kathode aus der Schmelze gehoben sowie abgestreift und – nach Befreiung von anhaftendem Salz (Waschen mit Wasser) – durch *Sintern* bei 1150 °C in kompakte Stücke verwandelt werden.

Als Ausgangsmaterial für BeF_2 und $BeCl_2$ dient insbesondere Beryll, der beim Aufschließen mit *Schwefelsäure* in eine Lösung von $BeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ übergeht, aus der sich mit $(NH_4)_2SO_4$ das $Al_2(SO_4)_3$ als wenig lösliches $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ abtrennen lässt. Mit *Ammoniak* wird dann unlösliches Berylliumhydroxid $Be(OH)_2$ ausgefällt und zur BeF_2-Erzeugung anschließend mit *Ammoniumhydrogendifluorid* NH_4HF_2 zu Fluoroberyllat $(NH_4)_2BeF_4$ umgesetzt, das – nach Auskristallisation – bei 900–1000 °C zu BeF_2 zersetzt wird: $(NH_4)_2BeF_4 \rightarrow BeF_2 + 2NH_3 + 2HF$ (NH_3 und HF gehen in den Prozeß zurück). Zur $BeCl_2$-Erzeugung führt man $Be(OH)_2$ durch Erhitzen in das Oxid BeO über, welches bei 800 °C mit *Kohlenstoff* und *Chlor* gemäß $BeO + C + Cl_2 \rightarrow BeCl_2 + CO$ unter Bildung des gewünschten wasserfreien $BeCl_2$ reagiert (Reinigung durch fraktionierende Destillation; Sdp. 485 °C).

Eigenschaften

Beryllium ist ein *stahlgraues*, sehr hartes, bei gewöhnlicher Temperatur sprödes, bei Rotglut dehnbares, an der Luft bis etwa 600 °C beständiges *Leichtmetall* (Dichte 1.8477 g/cm^3), welches bei 1278 °C schmilzt und bei 2500 °C siedet. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt rund $\frac{1}{12}$ der des Kupfers. Seine Struktur entspricht in α-Beryllium (Niedertemperaturform) einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung (mit kovalenten Bindungsanteilen), im *β-Beryllium* (Hochtemperaturform) einer kubisch-raumzentrierten Packung.

An trockener *Luft* bleibt Beryllium blank; erst beim Erhitzen in Pulverform verbrennt es unter heller Feuererscheinung zu BeO und Be_3N_2. Durch *Wasser* wird es selbst bei Rotglut nicht angegriffen, da sich wie beim Aluminium (S. 1141) eine dünne Hydroxidhaut bildet ($L_{Be(OH)_2} = 2.7 \times 10^{-19}$), welche den weiteren Angriff des Wassers verhindert. In verdünnten, *nichtoxidierenden Säuren* (z. B. Salzsäure, Schwefelsäure) löst es sich entsprechend seinem stark negativen Normalpotential (− 1.847 V) lebhaft unter Wasserstoffentwicklung. *Oxidierende Säuren* (z. B. Salpetersäure) greifen wegen Bildung einer schützenden Oxidhaut in der Kälte nicht an. Zum Unterschied von den übrigen Elementen der II. Hauptgruppe

[4] **Physiologisches.** Beryllium und Berylliumsalze sind außerordentlich giftig. Inhalation *toxischer* und auch *cancerogener* (krebserregender) Dämpfe in Form von Element- oder Verbindungsstaub führen zu schweren irreparablen Lungenschäden („*Berylliosis*") meist mit tödlichem Ausgang. Chronische Expositionen verursachen darüber hinaus Haut- und Schleimhautveränderungen, Leberschäden, Milzvergrößerungen und (da Beryllium nicht ausgeschieden wird) schließlich Granulomotosen (Latenzzeit bis zu 30 Jahren).

[5] Der *Aquamarin* hat seinen **Namen** von seiner meerwasserartigen Farbe (lat. aqua marina = Meerwasser), der *Euklas* von seiner guten Spaltbarkeit (griech. eu = gut; griech. klasmo = Spaltstück), der *Gadolinit* von J. Gadolin (Entdecker der Yttererde, welche das nach ihm benannte Mineral enthält), der *Chrysoberyll* von seinem goldenen Glanz (griech. chrysos = Goldschmuck; Al_2BaO_4 ist nicht isomorph mit dem Spinell $MgAl_2O_4$, sondern mit dem hexagonalen Olivin Mg_2SiO_4; vgl. S. 1162, 963), der *Phenankit* von seinem Quarzkristall-ähnlichem Aussehen (griech. phenakizein = täuschen), der im Ural entdeckte *Alexandrit* vom russischen Zaren Alexander II.

löst sich Beryllium – vor allem in der Wärme – auch in *wässerigen Alkalilaugen* (Bildung von *Beryllaten*, S. 1221). Das Berylliumoxid ist also wie das Aluminiumoxid *amphoter*. Mit den *Halogenen* vereinigt sich das Beryllium in der Hitze unter Bildung von Halogeniden BeX_2.

Verwendung, Legierungen

Beryllium (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) findet in **elementarer Form** heute wegen seines hohen Schmelzpunktes und seines niedrigen Neutroneneinfangquerschnitts ausgedehnte Verwendung als Konstruktionsmaterial für *Kernreaktoren* (S. 1922f). So besteht z. B. der 2.5 Tonnen schwere Reflektor-Körper des „*Materials Testing Reactor*" in Arco (Idaho, USA) aus massivem Beryllium. Weiterhin findet Beryllium als *Desoxidationsmittel* beim Kupferguß (Beseitigung kleiner Mengen von Oxid und Sulfid) Verwendung, da 1 Teil Beryllium fast 2 Gewichtsteile Sauerstoff bindet ($Be + O \rightarrow BeO$) und dabei nicht wie der ebenfalls als Desoxidationsmittel dienende Phosphor die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers herabsetzt. Schließlich wird Beryllium an Stelle von Aluminium auch zur Herstellung von *Austrittsfenstern* sowie *Linsen für Röntgenstrahlen* verwendet, da es diese siebzehnmal schwächer absorbiert als Aluminium. Zur Verwendung von Beryllium als *Neutronenquelle* vgl. S. 1907, 1912, als *Moderator* und *Reflektor* vgl. S. 1923f.

Von den **Legierungen** sind bis jetzt die Kupfer-Beryllium-Legierungen („*Berylliumbronzen*") am eingehendsten untersucht worden. Bei einem Berylliumgehalt von 2–3 % steigert sich die Härte des Kupfers auf das fünffache, die Streckgrenze auf das siebenfache und die Bruch- und Biegefestigkeit auf das dreifache, ohne dass die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit des Kupfers herabgesetzt wird. Eine Kupferlegierung mit 6–7 % Beryllium ist so hart wie härtester Stahl (Verwendung für beanspruchte Teile in Flugzeugmotoren oder Präzisionsinstrumenten). Da die Legierungen den elektrischen Strom sehr gut leiten, nutzt man sie in Kontrollrelais und für elektronische Bauteile. Auch kann man aus ihnen z. B. Kontaktfedern für Motorbürstenhalter herstellen, die sich vor den sonst dafür gebrauchten Stoffen (z. B. Phosphorbronze) durch kleinere Ermüdbarkeit und vielfach verlängerte Lebensdauer auszeichnen. Nickel-Beryllium-Legierungen eignen sich für temperaturbelastbare Klammern, Verbindungen, Federn und chirurgische Instrumente.

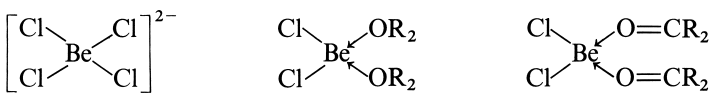
Beryllium in Verbindungen

Beryllium betätigt in seinen Verbindungen mit *elektronegativen Bindungspartnern* praktisch ausschließlich die **Oxidationsstufe + 2** (z. B. BeH_2, BeF_4^{2-}, BeO, Be_3N_2, Be_2C). Die Oxidationsstufe **+ 1** besitzt Be in dem bei sehr hoher Temperatur gemäß $Be + BeCl_2 \rightarrow 2\,BeCl$ zugänglichen und bei Raumtemperatur disproportionierungslabilen Berylliummonochlorid BeCl.

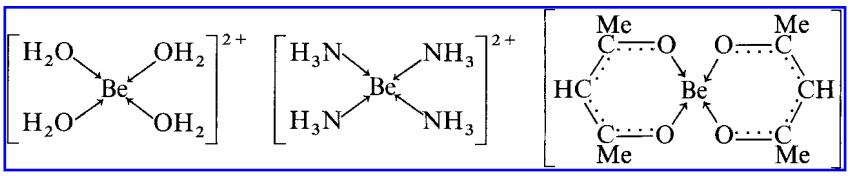
Die wichtigste **Koordinationszahl** des Berylliums ist *vier* (in der Regel tetraedrisches Be wie in $(\mathbf{Be}Cl_2)_x$, $\mathbf{Be}(H_2O)_4^{2+}$, $\mathbf{Be}F_4^{2-}$ usw.; Ausnahme: quadratisch-planares Be in **Be**(Phthalocyanin)). In Verbindungen $\mathbf{Be}X_2$ mit sperrigen Substituenten X oder in gasförmigem Zustande tritt Beryllium in seinen Verbindungen auch mit der Koordinationszahl *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{Be}t\mathrm{Bu}_3^-$ oder gasförmigem $(\mathbf{Be}Cl_2)_2$), *zwei* (linear in $\mathbf{Be}t\mathrm{Bu}_2$ oder gasförmigem $\mathbf{Be}Cl_2$) und *eins* auf (z. B. **Be**O in der Gasphase). In Ausnahmefällen beobachtet man darüber hinaus höhere Koordinationszahlen *wie sechs* (verzerrt-trigonal-prismatisch in festem $[Be(BH_4)_2]_x$, pentagonal-pyramidal in CpBeCl) oder *sieben* (in $CpBeBH_4$).

Bindungen. Wie die kovalenten *Bor*verbindungen, gehören auch die kovalenten *Beryllium*verbindungen zu den „elektronenungesättigten" Verbindungen, da die kovalente Betätigung der beiden Außenelektronen des Berylliums hinsichtlich **einwertiger Gruppen X** zu Molekülen BeX_2 führt, in denen dem Beryllium nur ein *Elektronenquartett* zukommt. Ähnlich wie das Bor, wenn auch weniger ausgeprägt, kann auch das Beryllium dieses Defizit an Elektronen durch Adduktbildung, durch $p_\pi p_\pi$-Bindungen und durch Dreizentrenbindungen beseitigen:

(i) Wie BCl_3 und $AlCl_3$ ist auch $BeCl_2$ eine Lewis-Säure, die mit geladenen und ungeladenen Donatoren wie Chlorid-Ionen, Ethern, Aldehyden oder Ketonen Addukte des Typus

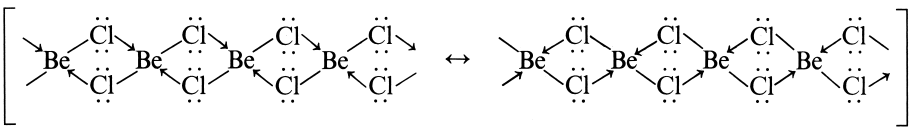


bildet. Auch stabilisiert sich das Be^{2+}-Ion, das als solches nicht existenzfähig ist (s. u.), durch *Komplexbildung* mit Donatoren wie H_2O, NH_3 oder O═CMe—CH═CMe—O— (Acetylacetonat):



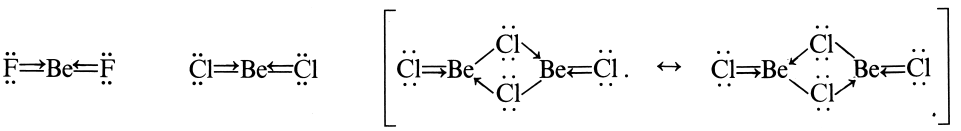
Aus der Existenz der Kationen $Be(H_2O)_4^{2+}$ und $Be(NH_3)_4^{2+}$ erkennt man die Zunahme des elektropositiven Charakters vom Bor zum Beryllium hin, da beim Bor entsprechende Kationen $B(H_2O)_4^{3+}$ und $B(NH_3)_4^{3+}$ unbekannt sind. Wie $Al[(OCMe)_2CH]_3$ (Smp. 194 °C, Sdp. 315 °C) (S. 1157) ist auch $Be[(OCMe)_2CH]_2$ (Smp. 108.5 °C, Sdp. 270 °C unzersetzt schmelz- und verdampfbar, löslich in Alkohol, Ether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser und monomer in Dampf und Lösung. Auch Mg, Ca, Sr, Ba und andere zweiwertige Metalle, wie Cu(II), bilden Acetylacetonat-Komplexe des obigen Typus.

Besitzen die Reste X der Berylliumverbindungen BeX_2 *freie Elektronenpaare*, wie das etwa beim Berylliumchlorid $BeCl_2$ der Fall ist, so kann die *Adduktbildung* auch *zwischenmolekular* erfolgen:



Das so entstehende Kettenmolekül $(BeCl_2)_x$ (S. 1221) entspricht in seinem Aufbau der *faserigen* Form des isoelektronischen Siliciumdioxids $(SiO_2)_x$ (S. 950). Auch die *Raumnetzstruktur* des Siliciumdioxids wird von Be-Verbindungen BeX_2 ausgebildet, wie die Quarz- und Cristobalit-Strukturen des polymeren Berylliumfluorids $(BeF_2)_x$ (S. 1220) zeigen.

(ii) Aus der Tatsache, dass sich BeF_2 und BeF_3^- nicht wie die isoelektronischen Moleklüle CO_2 bzw. BF_3 durch Ausbildung von π-Doppelbindungen, sondern lieber wie die isoelektronischen Moleküle SiO_2 bzw. SiO_3^{2-} durch *Polymerisation* valenzstabilisieren, geht schon hervor, dass das Beryllium weit weniger als das Bor zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-*Bindungen* neigt. Auch sind Berylliumverbindungen Be═Y mit **zweiwertigen Gruppen Y** unter Normalbedingungen instabil und liegen ausschließlich in polymerer Form vor. Immerhin zeigt aber der Befund, dass polymeres Berylliumfluorid $(BeF_2)_x$ und -chlorid $(BeCl_2)_x$ (Analoges gilt für $(BeBr_2)_x$) beim Erhitzen *depolymerisiert*, dass offenbar auch beim Beryllium – bei entsprechender Energiezufuhr – $p_\pi p_\pi$-Bindungen möglich sind. Und zwar besteht der Dampf über festem BeX_2 aus *monomeren*, linear gebauten BeF_2-Molekülen bzw. *dimeren*, planar gebauten $(BeCl_2)_2$-Molekülen, welche bei steigender Temperatur (bei 1000 °C hundertprozentig) in $BeCl_2$-Teilchen aufspalten (BeX-Abstand in BeF_2 1.43 Å, in $BeCl_2$ 1.77 Å; ber. für Einfachbindung mit dem aus $BeMe_2$ folgenden Be-Atomradius von 0.93 Å: 1.57 bzw. 1.92 Å):



(iii) Die Berylliumatome im Berylliumwasserstoff BeH_2 erreichen wie die Boratome im Borwasserstoff BH_3 ihre Neonschale durch Ausbildung von *Dreizentrenbindungen*. Da aber dem BeH_2-Molekül (4 Elektronen) *zwei Elektronenpaare* – statt nur *einem* wie im BH_3-Molekül (6 Elektronen) – zur Achterschale fehlen, muss jedes Berylliumatom mindestens *zwei* BeHBe-Dreizentrenbindungen betätigen, was zur Bildung eines ähnlich wie Quarz aufgebauten – *polymeren* Berylliumwasserstoff $(BeH_2)_x$ im Vergleich zum dimeren Borwasserstoff $(BH_3)_2$ (Betätigung nur *einer* BHB-Dreizentrenbildung je Boratom, S. 1060) führt. Vgl. hierzu auch polymeres Dimethylberyllium $(BeMe_2)_x$ (S. 1224).

Schrägbeziehung Beryllium/Aluminium. Wie im Falle des Elementpaares Bor/Silicium (S. 1053) ist gemäß der „Schrägbeziehung" im Periodensystem (S. 144) das Beryllium als erstes Glied der II. Hauptgruppe dem *Aluminium* als zweitem Glied der *nächsthöheren* (III.) Hauptgruppe ähnlicher als dem höheren Homologen der *eigenen* Gruppe, dem *Magnesium*, das seinerseits gemäß der Schrägbeziehung (S. 1261) mehr dem metallischen Lithium gleicht. Dies ist wie dort auf das ähnliche Ladung : Radius-Verhältnis von

Be^{2+} (2 : 0.31 = 6.5) und Al^{3+} (3 : 0.50 = 6.0) zurückzuführen (beim Magnesium beträgt es 2 : 0.65 = 3.1). Einige der Ähnlichkeiten seien hier herausgegriffen:

(i) Der vom Beryllium gebildete, hochpolymere und kovalent aufgebaute Berylliumwasserstoff $(BeH_2)_x$ entspricht in Bindung und Bau dem hochpolymeren, kovalenten Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$, während das Magnesiumhydrid MgH_2 ionisch aufgebaut ist.

(ii) $BeCl_2$ ist wie $AlCl_3$ sehr hydrolyseempfindlich, sublimierbar und wie $AlCl_3$ als Lewis-Säure in zahlreichen organischen Donor-Lösungsmitteln löslich, während $MgCl_2$ mehr salzartigen Charakter besitzt.

(iii) BeO bildet wie Al_2O_3 ein extrem hartes, hochschmelzendes, nichtflüchtiges, in Säuren und Basen unlösliches, kovalentes Oxid und existiert wie dieses auch in einer säure- und baselöslichen Niedertemperaturform α-BeO, die bei 800 °C (γ-Al_2O_3 bei 1100 °C) in die Hochtemperaturform β-BeO (α-Al_2O_3) übergeht. MgO dagegen ist ionogen aufgebaut, besitzt NaCl-Struktur (α-BeO: Wurtzit-Struktur) und löst sich nur in Säuren.

(iv) $Be(OH)_2$ ist wie $Al(OH)_3$ amphoter, löst sich also in Säuren und Basen und bildet mit CO_2 kein stabiles Carbonat, während $Mg(OH)_2$ als ausgesprochene Base ein beständiges Carbonat $MgCO_3$ ergibt.

Gewisse Ähnlichkeiten existieren auch zwischen *Beryllium und Zink*. So besitzt ZnO wie α-BeO Wurtzitstruktur und BeS wie ZnS Zinkblendestruktur (übrige Erdalkalioxide/-sulfide NaCl-Struktur). Wie ZnS löst sich auch BaS nicht in Wasser, während die Sulfide von Mg und Al von Wasser schnell hydrolysiert werden. Demgegenüber findet man zwischen *Beryllium und Lithium* weniger Ähnlichkeit. So schmilzt Be ca. 1100 °C höher als Li und weist eine 3.5-mal höhere Dichte auf als Li.

Beryllium-Ionen. Das **Kation Be^{2+}** ist in der Erdalkaligruppe (wie Li^+ in der Alkaligruppe) das am stärksten polarisierende Ion (vgl. hierzu Stabilität der Erdalkalicarbonate, S. 1250), sodass die Bindungen mit Beryllium ausgesprochen kovalent sind. Tatsächlich bildet Be *keine* **Berylliumverbindungen BeX_2** (X = elektronegativer Rest) mit *vorwiegend ionischem Bindungscharakter*. **Kationen Be_n^{m+}** treten möglicherweise in Lösungen von Beryllium in geschmolzenem $BeCl_2$ auf. **Anionen Be_n^{m-}** sind bisher unbekannt: Beryllium bildet keine **Beryllide M_mBe_n** mit vorwiegend ionischem Bindungscharakter. Dies gilt in besonderem Maße für die hochschmelzenden *intermetallischen Phasen* des Berylliums mit Nebengruppenmetallen wie Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ni, Cu usw., die sich durch mechanische Festigkeit und hohe Oxidationsbeständigkeit zum Teil bis 1650 °C, durch gute thermische Leitfähigkeit sowie niedrige Dichte auszeichnen (z. B. $ZrBe_{13}$: $d = 2.72$ g/cm³) und daher als Hochtemperatur-Werkstoffe verwendet werden (vgl. „*Kupferbronzen*“, oben). Legierungsartig verhalten sich auch die Verbindungen des Berylliums mit elektropositiven Hauptgruppenmetallen (wichtiger sind Beryllide des Magnesiums und Aluminiums).

1.2 Anorganische Verbindungen des Berylliums

Wasserstoffverbindungen des Berylliums[2, 6]

Darstellung. Durch Umsetzung von Dimethylberyllium $BeMe_2$ mit Diboran $(BH_3)_2$ ist **Berylliumdihydrid BeH_2** („*Beryllan*“) in Form einer Anlagerungsverbindung $BeH_2 \cdot 2BH_3 = Be(BH_4)_2$ (s. unten) darstellbar, aus welcher BeH_2 durch Einwirkung von Triphenylphosphan Ph_3P bei 180 °C in 99.5 %iger Reinheit freigesetzt werden kann:

$$BeMe_2 + 4\,BH_3 \xrightarrow[-\,2\,BH_2Me]{} BeH_2 \cdot 2\,BH_3 \xrightarrow[180\,^\circ C]{+\,2\,Ph_3P} BeH_2 + 2\,Ph_3P \cdot BH_3\,.$$

Auch durch Umsetzung von $BeMe_2$ mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ in Ether lässt sich Berylliumwasserstoff – allerdings verunreinigt mit etwas Et_2O (Molverh. $BeH_2 : Et_2O$ bestenfalls 19 : 1) – erzeugen: $2\,BeMe_2 + LiAlH_4 \rightarrow 2\,BeH_2 + LiAlMe_4$. In 96%iger Reinheit entsteht BeH_2 schließlich durch Thermolyse von Bis(*tert*-butyl)beryllium bei 210 °C:

$$Be(CMe_3)_2 \xrightarrow{210\,^\circ C} BeH_2 + 2\,H_2C{=}CMe_2\,.$$

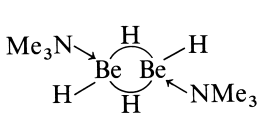
Eine Darstellung von BeH_2 aus den Elementen gelingt nicht.

Eigenschaften. Die freie Verbindung (ΔH_f um 0 kJ/mol) stellt eine *weiße*, nichtflüchtige, hochpolymere, ab 240 °C in die Elemente zerfallende, kovalent gebaute Festsubstanz dar, ist empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, unlöslich in organischen Medien und reagiert mit Chlorwasserstoff heftig unter Bildung von Berylliumchlorid. Zur Molekülstruktur von $(BeH_2)_x$ vgl. S. 1218.

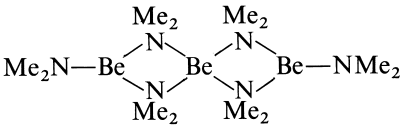
---

[6] **Literatur.** E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides*“, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 43–80.

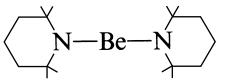
Mit *Trimethylamin* NMe_3 bildet BeH_2 ein dimeres Addukt $(BeH_2 \cdot NMe_3)_2$ (a), mit *Dimethylamin* $HNMe_2$ reagiert es gemäß $BeH_2 + 2\,HNMe_2 \rightarrow Be(NMe_2)_2 + 2\,H_2$ unter Bildung eines trimeren Berylliumdiamids $[Be(NMe_2)_2]_3$, dem die Konstitution (b) zugrundeliegt (es existiert auch ein dimeres Diamid $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ und ein monomers Diamid $[Be(NR'_2)_2]$ (c) mit NR'_2 = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl):



(a) **$[BeH_2(NMe_3)]_2$**



(b) **$[Be(NMe_2)_2]_3$**

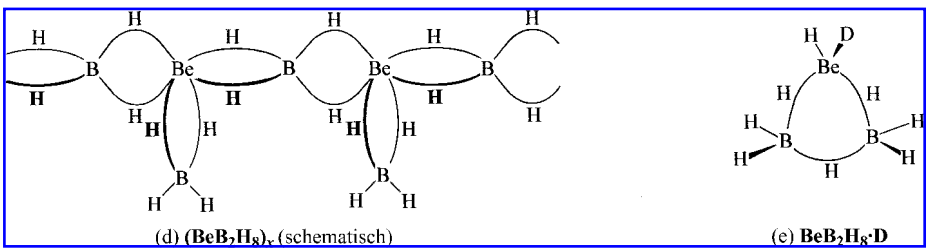


(c) **$B(NR_2)_2$**

Lithiumhydrid LiH vermag sich an BeH_2 unter Bildung von **Hydridoberyllaten $LiBeH_3$** und **Li_2BeH_4** zu addieren. Man gewinnt diese komplexen Hydride u. a. aus $LiAlH_4$ und $LiBeMe_3$ bzw. Li_2BeMe_4. *Diboran* $(BH_3)_2$ setzt sich mit BeH_2 bei 95 °C zu einem Addukt $BeH_2 \cdot 2\,BH_3$ = **$Be(BH_4)_2$** (**Berylliumboranat**) um, das auch aus $BeMe_2$ und $(BH_3)_2$ (s. oben), sowie besonders einfach aus $BeCl_2$ und $LiBH_4$ bei 120 °C ohne Lösungsmittel zugänglich ist:

$$BeCl_2 + 2\,LiBH_4 \rightarrow Be(BH_4)_2 + 2\,LiCl.$$

Dem *farblosen*, an Luft entflammenden, explosionsartig mit Wasser reagierenden Berylliumboranat $Be(BH_4)_2$ (Smp. 123 °C, Sblp. 91.3 °C) kommt im *Festzustand* die *polymere* Struktur (d) zu, wonach (schraubenförmige) $BeH_2BH_2BeH_2BH_2$-Ketten vorliegen. Jedes Berylliumatom ist mit *drei* BH_4-Gruppen über jeweils zwei H-Brücken verknüpft, von denen $2\,BH_4$-Gruppen Kettenglieder darstellen (die Koordinationszahl des Berylliums beträgt also in BeB_2H_8 ausnahmsweise 6; die H-Atome umgeben die Be-Atome verzerrt-trigonal-prismatisch):



(d) **$(BeB_2H_8)_x$** (schematisch)

(e) **$BeB_2H_8 \cdot D$**

Im *Gaszustand* existiert Berylliumboranat in *monomerer Form* $HB(\mu\text{-}H)_3Be(\mu\text{-}H)_3BH$, wobei das Be-Atom mit zwei BH_4-Gruppen über jeweils 3 H-Brücken verknüpft ist (lineare BBeB-Anordnung; es existieren offenbar im Gleichgewicht noch andere BeB_2H_8-Strukturen). Mit Donatoren wie Ethern, Aminen, Phosphanen bildet Berylliumboranat *Addukte* $Be(BH_4)_2 \cdot D$, denen wohl die Struktur (e) zukommt.

Halogenverbindungen des Berylliums[2, 7a]

Einige *Kenndaten* der Berylliumdihalogenide BeX_2 (X = F, Cl. Br, I), die u. a. aus den Elementen oder durch Einwirkung von HX auf Be bzw. von X_2 auf BeO in Anwesenheit von Kohlenstoff *dargestellt* werden (s. u.), gibt die Tab. 109 auf S. 1241 wieder. Eine Synthese in Wasser führt nicht zu wasserfreien, sondern hydratisierten Halogeniden $Be(H_2O)_4^{2+}2X^-$. Die *wässrigen Lösungen* von BeX_2 (und anderen Berylliumsalzen) reagieren wegen dieser Hydratisierung *sauer*: $[Be(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H^+$ ($pK_S = 6.5$).

Berylliumdifluorid BeF_2 erhält man wasserfrei besonders einfach durch Erhitzen von *Ammoniumtetrafluoroberyllat* $(NH_4)_2[BeF_4]$ im CO_2-Strom, wobei das Beryllat seinerseits durch Lösen von Beryllium oder Berylliumhydroxid in wässrigem *Ammoniumbifluorid* $NH_4^+HF_2^-$ entsteht und nach Verdampfen des Lösungsmittel verbleibt. BeF_2 leitet den elektrischen Strom schlecht und erstarrt wie SiO_2, mit dem es isoelektronisch ist, meist als durchsichtiges Glas mit ähnlicher Struktur wie Quarzglas. Auch in kristallinem Zustand ist es dem Siliciumdioxid strukturell eng verwandt: oberhalb 516 °C ist es isotyp mit β-Cristobalit, unterhalb 430 °C mit α-Quarz (vgl. S. 950). Zum Unterschied vom SiO_2 löst es sich leicht in Wasser langsam unter Bildung von $BeF_2(H_2O)_2$, da die Hydratationsenergie die Gitterenergie übersteigt (untergeordnet liegen auch hydratisierte Ionen BeF^+, Be^{2+}, BeF_3^-, BeF_4^{2-} vor). Mit Fluoriden

[7a] **Literatur.** N. A. Bell: „*Beryllium Halides and Pseudohalides*", Adv. Inorg. Radiochem. **14** (1972) 255–332.

bildet BeF_2 als Lewis-Säure Fluoroberyllate des Typus BeF_4^{2-} (isoelektronisch mit den SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}), $Be_2F_7^{3-}$ (isoelektronisch mit $Si_2O_7^{6-}$, $P_2O_7^{4-}$, $S_2O_7^{2-}$), BeF_3^- (isoelektronisch mit SiO_3^{2-}, PO_3^-, SO_3) sowie $Be_2F_5^-$ (isoelektronisch mit $Si_2O_5^{2-}$, P_2O_5). Dementsprechend besteht Isotypie zwischen $Li[BeF_3]$ und kettenförmig gebautem *Enstatit* $Mg[SiO_3]$, zwischen $Na[BeF_3]$ und *Wollastonit* $Ca[SiO_3]$, zwischen $Li_2[BeF_4]$ und *Phenakit* $Be_2[SiO_4]$, zwischen $Na_2[BeF_4]$ und *Forsterit* $Mg_2[SiO_4]$, zwischen $Ca[BeF_4]$ und *Zirkon* $Zr[SiO_4]$, zwischen $Na_2[LiBe_2F_7]$ und *Akermanit* $Ca_2[MgSi_2O_7]$. $Na_2[BeF_4]$ kommt wie $Ca_2[SiO_4]$ in verschiedenen Formen vor. Ganz allgemein können daher die BeF-Verbindungen als *Modellsubstanzen* für Silicate (s. dort) benutzt werden, gegenüber denen sie den Vorteil niedrigerer Schmelzpunkte besitzen. Die Fluoroberyllate hydrolysieren teilweise in wässriger Lösung, sofern nicht ein ausreichender Überschuss an F^--Ionen anwesend ist.

Berylliumchlorid, -bromid, -iodid BeX_2. Die *Darstellung* der wasserfreien Dihalogenide **$BeCl_2$**, **$BeBr_2$** und **BeI_2** (Kettenstruktur analog SiS_2, vgl. S. 954) erfolgt durch Erhitzen von Beryllium im trockenen Halogen- oder Halogenwasserstoff-Strom ($Be + X_2 \rightarrow BeX_2$; $Be + 2HX \rightarrow BeX_2 + H_2$), durch Überleiten von Halogen über ein BeO/C-Gemisch bei 800 °C ($BeO + C + X_2 \rightarrow BeX_2 + CO$; „*Carbohalogenierung*“) oder durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf BeO bei 800 °C ($BeO + CCl_4 \rightarrow BeCl_2 + COCl_2$) als *farblose* Festkörper (vgl. Tab. 109 auf S. 1241; die Leitfähigkeit der geschmolzenen Dihalogenide BeX_2 liegt zwischen der von ionischen und kovalenten Halogeniden). Die Dihalogenide lösen sich in Wasser unter stark exothermer *Hydrolyse* auf und können nur in HX-saurer Lösung als *Hydrate* $[Be(H_2O)_4]X_2$ in Form zerfließlicher farbloser Kristalle erhalten werden. Das Wasser ist in diesen Hydraten fest gebunden, sodass es z. B. über P_2O_5 nicht abgegeben wird und erst bei 200 °C entweicht. Thermisch noch stabiler sind die (allerdings leicht hydrolysierenden) Ammoniakate $[Be(NH_3)_4]X_2$. Als *Lewis-Säure* löst sich $BeCl_2$ (Analoges gilt für $BeBr_2$, BeI_2) in organischen Donorlösungsmitteln D (wie Alkoholen, Ethern, Aminen, Aldehyden, Ketonen, Säuren), wobei sich *Addukte* $BeCl_2 \cdot 2D$ bilden (vgl. S. 1217). Demgemäß wirkt $BeCl_2$ wie $AlCl_3$ bei Friedel-Crafts-Synthesen als Katalysator. Auch gibt es einen *Chlorokomplex* $Na_2[BeCl_4]$, der aber in wässeriger Lösung zum Unterschied von $Na_2[BeF_4]$ nicht existenzfähig ist.

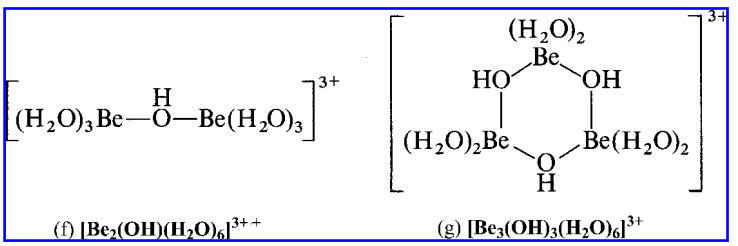
Chalkogenverbindungen des Berylliums[2, 7b]

Berylliumdihydroxid $Be(OH)_2$. Versetzt man Berylliumsalzlösungen mit *Basen*, so fällt **Berylliumhydroxid $Be(OH)_2$** – das wie $Al(OH)_3$ und AlO(OH) in zwei Modifikationen α-$Be(OH)_2$ und β-$Be(OH)_2$ auftritt – als *weißer*, gelatinöser Niederschlag aus: $Be^{2+} + 2OH^- \rightarrow Be(OH)_2$. Die Verbindung ist in *frisch gefälltem Zustande* wie frisch gefälltes Aluminiumhydroxid (S. 1157) sowohl in *Säuren* wie in starken *Alkalilaugen* leicht löslich, also amphoter, wobei im ersteren Falle „*Berylliumsalze*“ Be^{2+}, im letzteren „*Beryllate*“ $Be(OH)_4^{2-}$ entstehen:

$$Be(H_2O)_4^{2+} \xleftarrow[+\,2H_2O]{+\,2H^+} \mathbf{Be(OH)_2} \xrightarrow{+\,2OH^-} Be(OH)_4^{2-}.$$

Beim Kochen mit Wasser, beim Trocknen oder bei längerem Stehenlassen „altert“ das Hydroxid und wird schwerlöslich. Zum Unterschied von Aluminiumhydroxid löst sich Berylliumhydroxid auch in Ammoniumcarbonatlösungen auf.

Bei der Zugabe einer Base zu der wässrigen Lösung eines Berylliumsalzes BeX_2 bleibt die Lösung klar, solange das Molverhältnis OH^-/Be^{2+} den Wert 1 noch nicht überschritten hat; erst dann erfolgt die Ausfällung eines weißen, im Basenüberschuß löslichen Hydroxid-Niederschlages. In den klaren Anfangslösungen liegen hydratisierte Polyoxo-Kationen des Typs $Be_2(OH)^{3+}$ (f), $Be_3(OH)_3^{3+}$ (g) und möglicherweise $Be_5(OH)_7^{3+}$ vor (vgl. S. 1158):



(f) $[Be_2(OH)(H_2O)_6]^{3+}$ (g) $[Be_3(OH)_3(H_2O)_6]^{3+}$

[7b] **Literatur.** H. Schmidbaur: „*Recent contributions to the aqueous coordination chemistry of beryllium*“, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 223–242; L. Alderighi, P. Gans, S. Midollini, A. Vacca: „*Aqueous Solution Chemistry of Beryllium*“, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 109–172.

Kristallines Berylliumhydroxid (β-Form) ist analog $Zn(OH)_2$ (ε-Form) aufgebaut (S. 1219) und bildet eine dreidimensionale, verzerrte – von Diamant ableitbare – Cristobalit-Struktur (Be anstelle von Si, OH anstelle von O; die OH-Gruppen sind außer mit 2 Be-Atomen zusätzlich mit 2 OH-Gruppen über H-Brücken verbunden). In *Estern* **$Be(OR)_2$** des Berylliumhydroxids (u. a. gewinnbar aus $BeCl_2$ und Alkoholen) betätigt Beryllium wie in $Be(OH)_2$ die Koordinationszahl *vier*, falls R nicht allzu sperrig ist, ansonsten die Koordinationszahl *drei* (z. B. dimeres $Be[OC(CF_3)_3]_2$) oder gar *zwei* (z. B. monomeres $Be(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3tBu_2)_2$).

Berylliumoxid BeO und andere Berylliumchalkogenide BeY. Darstellung. Beim Erhitzen auf 400 °C geht das Hydroxid $Be(OH)_2$ in **α-BeO** über: $Be(OH)_2 \rightarrow BeO + H_2O$, ein *weißes*, lockeres, in Säuren lösliches Pulver, das sich beim Glühen wie Al_2O_3 in eine säureunlösliche Form, **β-BeO** (Smp. 2507 °C, Sdp. 3850 °C), umwandelt. **BeSe** und **BeTe** lassen sich aus den Elementen oberhalb 1000 °C gewinnen. Sie werden zum Unterschied von den anderen Erdalkalisulfiden, -seleniden und -telluriden von Wasser, in dem sie unlöslich sind, erst bei erhöhten Temperaturen angegriffen.

Eigenschaften, Strukturen. Zum Unterschied von den anderen Erdalkalimetalloxiden MO (und -sulfiden, -seleniden, -telluriden), die – bis auf MgTe (Wurtztistruktur) – die NaCl-Struktur aufweisen mit M^{2+} in oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Packung (6 : 6-Koordination), besetzt Be^{2+} in **α-BeO** mit Wurtzit-(ZnS-)Struktur tetraedrische Lücken einer hexagonal-dichtesten O^{2-}-Packung bzw. in **β-BeO** (Hochtemperaturform) tetraedrische Lücken einer – wie Rutil – verzerrten hexagonal-dichtesten O^{2-}-Packung (jeweils 4 : 4-Koordination). In α-BeO liegt ein Raumnetz eckenverknüpfter BeO_4-Tetraeder vor, während in β-BeO Paare kantenverknüpfter BeO_4-Tetraeder über Ecken dreidimensional verknüpft sind. Die Umwandlung α-BeO ⇆ β-BeO erfordert mithin nur ein Wandern der Hälfte der Be^{2+}-Ionen in benachbarte tetraedrische Lücken. BeS, BeSe und BeTe kristallisieren mit Zinkblende- (ZnS-) Struktur.

Verwendung. Die Berylliumoxid-Keramik, gewinnbar durch Sintern von geformten und gepressten BeO-Körnern bei 1400–1450 °C in H_2-Atmosphäre, vgl. S. 979) besitzt unter allen keramischen Erzeugnissen die höchste *Wärmeleitfähigkeit* und – bei hohen Temperaturen – die besten *elektrischen Isolatoreigenschaften*. Ihr Einsatz (z. B. zur Herstellung von Gussformen für Vanadiumteile und Tiegel für Hochfrequenzöfen, Verwendung als Moderator für schnelle Neutronen) ist wegen des hohen Preises und der Giftigkeit der Keramik nur begrenzt möglich.

Sonstige einfache Berylliumverbindungen

Das aus *Beryllium* und *Stickstoff* bei 1100–1500 °C gewinnbare, kristalline, *farblose* und sehr harte **Berylliumnitrid Be_3N_2** (Smp. 2200 °C, Zers.; $\Delta H_f = -588$ kJ/mol) wird von Wasser leicht in $Be(OH)_2$ und NH_3 gespalten, zerfällt bei 1400 °C im Vakuum in Be und N_2 und setzt sich mit Li_3N bzw. M_3N_2 (M = Mg, Ca, Sr, Be) zu Nitrido-Komplexen LiBN sowie $M[BeN]_2$, mit Si_3N_4 im NH_3-Strom bei 1800–1900 °C zu $BeSiN_2$ um (Wurtzit-Struktur, Verwendung als Keramik möglich). Es existiert in einer kubischen α-Form (anti-Mn_2O_3-Struktur = defekte anti-Fluorit-Struktur; BeN_4-Tetraeder, verzerrte NBe_6-Oktaeder) und einer hexagonalen β-Form (aus α-Be_3N_2 bei 1400 °C; hexagonal-dichteste N-Atompackung mit Be in tetraedrischen Lücken). Neben Be_3N_2 kennt man noch ein stickstoffreicheres Nitrid **BeN_6** = Berylliumdiazid $Be(N_3)_2$, das sich aus $BeMe_2$ und HN_3 in Diethylether bei −116 °C als *farblose*, pulverförmige, in einer Flamme detonierende Substanz bildet. Dem aus den Elementen zugänglichen **Berylliumphosphid Be_3P_2** kommt die gleiche Struktur wie Be_3N_2 zu. Setzt man Beryllium mit der doppelt stöchiometrischen Menge Phosphor, Arsen oder Antimon bei ca. 700 °C in Anwesenheit der vierfach stöchiometrischen Menge Kalium um, so erhält man Verbindungen der Zusammensetzung **K_4BeZ_2** (Z = P, As, Sb), welche lineare Anionen $:\ddot{Z}—Be—\ddot{Z}:^{4-}$ (16 Außenelektronen) mit BeE-Einfachbindungen enthalten. Das *ziegelrote* **Berylliumcarbid Be_2C** (gewinnbar aus BeO und C bei 2000 °C; Antifluorit-Struktur; oberhalb 2100 °C Zerfall unter Graphitbildung) gleicht in seinen Eigenschaften dem Aluminiumcarbid Al_4C_3 (s. dort) und ergibt wie dieses bei der Hydrolyse Methan CH_4. Bezüglich der Struktur der aus den Elementen zugänglichen **Berylliumboride Be_nB_m** (Be_5B, Be_4B, Be_2B, BeB_{12}) vgl. S. 1048. Bezüglich der schwereren Berylliumpentelide, -tetrelide und -trielide vgl. S. 829, 1007, 1183.

Berylliumsalze von Oxosäuren

Das durch Auflösen von $Be(OH)_2$ in HNO_3 erhältliche **Berylliumnitrat $[Be(H_2O)_4](NO^3)_2$** schmilzt bei 60.5 °C im eigenen Kristallwasser und reagiert wie alle Berylliumsalze in wässeriger Lösung sauer. Interessant wegen seiner Struktur ist ein beim Erhitzen von wasserfreiem **$Be(NO_3)_2$** (gewinnbar aus $BeCl_2$ und N_2O_4 bei 50 °C) auf 125 °C gemäß $4\,Be(NO_3)_2 \rightarrow Be_4O(NO_3)_6 + N_2O_5$ ($\rightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}O_2$) entstehendes, sublimierbares, *basisches* **Berylliumnitrat $Be_4O(NO_3)_6$**. Seine Struktur lässt sich gemäß Fig. 250 als ein Be_4-Tetraeder wiedergeben, dessen Mitte mit einem Sauerstoffatom besetzt ist und dessen sechs Be_2-Kanten durch sechs (gewinkelte) Nitrat-Ionen überbrückt sind. In analoger Weise existieren auch

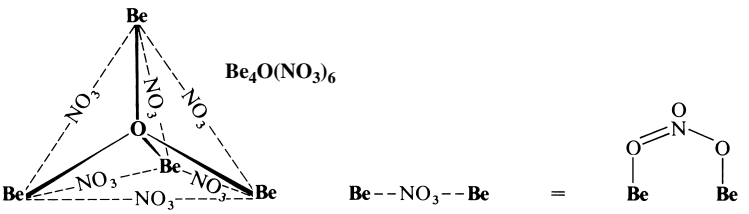


Fig. 250 Tetraederstruktur (vereinfacht) des basischen Berylliumnitrats $Be_4O(NO_3)_6$. Als Folge der Winkelung der Be--NO_3--Be-Gruppen sind die Be-Atome verzerrt-tetraedrisch von 4 O-Atomen umgeben.

andere basische Berylliumsalze Be_4OX_6, z. B. mit dem Acetat-Ion X = OAc (Ac = Acetyl = CH_3CO). So entsteht aus $Be(OH)_2$ und *Eisessig* HOAc in der Wärme gemäß $4\,Be(OH)_2 + 6\,HOAc \rightarrow Be_4O(OAc)_6 + 7\,H_2O$ ein sublimierbares *basisches* **Berylliumacetat $Be_4O(OAc)_6$**, das ohne Zersetzung bei 286.7 °C schmilzt, bei 330 °C siedet, sich in Chloroform monomer löst und zur Reinigung von Beryllium herangezogen werden kann. Diese Verbindungen gehören zu den wenigen Beispielen für vierfach koordinierten Sauerstoff. **Berylliumcarbonat $BeCO_3$** ist in Wasser schwer löslich und gibt sehr leicht Kohlendioxid ab ($BeCO_3 \rightarrow BeO + CO_2$), sodass es nur in einer CO_2-Atmosphäre haltbar ist. **Berylliumsulfat $BeSO_4$** kristallisiert aus wässerigen Lösungen als Tetrahydrat in Form *farbloser* Oktaeder aus und bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze vom Typus $M_2Be(SO_4)_2$, z. B. das schön kristallisierte Doppelsulfat $K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Das Tetrahydrat $[Be(H_2O)_4]SO_4$ kann bei 400 °C zu wasserfreiem $BeSO_4$ entwässert werden, das bis 580 °C beständig ist.

1.3 Organische Verbindungen des Berylliums[2, 8]

Darstellung. Die den Bororganylen BR_3 verwandten **Berylliumdiorganyle BeR_2** (R z. B. Me, Et, Pr, *i*Pr, Bu, *t*Bu, Cp = C_5H_5) lassen sich wie erstere durch „*Metathese*" aus $BeCl_2$ und RMgX oder LiR sowie darüber hinaus durch „*Transmetallierung*" aus Be und HgR_2 gewinnen:

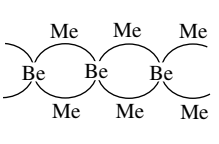
$$BeCl_2 \xrightarrow[Metathese]{+\,2MR,\ -\,2MCl} BeR_2; \quad Be \xrightarrow[Transmetallierung]{+\,HgR_2,\ -\,Hg} BeR_2.$$

Eigenschaften. Die *Berylliumdiorganyle* stellen *giftige*, *farblose*, viskose Flüssigkeiten oder Feststoffe dar: „*Dimethylberyllium*" $BeMe_2$: Sblp. 220 °C/extrap.; $r_{Be} = 1.698$ Å; „*Diethylberyllium*" $BeEt_2$: Smp. −11 °C, Sdp. 95 °C bei 4 mbar; „*Diphenylberyllium*" $BePh_2$: Smp. 248 °C; „*Bis*(*cyclopentadienyl*)*beryllium*" $BeCp_2$: Smp. 59 °C. Sie sind sehr oxidationsempfindlich, entflammen an Luft und hydrolysieren leicht (gegebenenfalls explosionsartig).

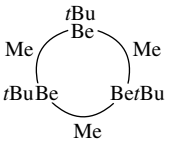
Strukturen. Der Verbindungen BeR_2 sind zum Unterschied von den monomeren Bororganylen *polymer* gebaut, falls der organische Rest nicht zu voluminös ist. So besitzt $BeMe_2$ wie das Hydrid BeH_2 die Struktur (h) einer durch Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen zusammengehaltenen Kette: $(BeMe_2)_x$ (Koordinationszahl KZ von Be = 4; vgl. hierzu die Struktur von dimerem $AlMe_3$, S. 1169). In analoger Weise ist $BePh_2$ im Sinne von $(BePh_2)_x$ polymer gebaut ($KZ_{Be} = 4$), während *t*BuBeMe Trimere (i), $BeEt_2$ (k) Dimere ($KZ_{Be} = 3$) und Be*t*Bu_2 (l) Monomere ($KZ_{Be} = 2$) bildet. Außergewöhnliche Strukturen kommen schließlich den Verbindungen $BeCp_2$ und $BeCp'_2$ (Cp = C_5H_5, Cp′ = C_5HMe_4) zu, in welchen ein C_5-Ring gemäß (m) oder (n) pentahapto- (η^5-) π-, der andere monohapto- (η^1-) gebunden vorliegt ($KZ_{Be} = 6$). Somit wirkt von den beiden mit Be^{2+} verknüpften Resten Cp^- oder Cp'^- einer als Sechs-, der andere als Zweielektronendonator, wodurch Beryllium insgesamt eine Oktettaußenschale erreicht, wobei die „einbindigen" Reste Cp bzw. Cp′ π- bzw. σ-gebunden vorliegen (planares bzw. pyramidales Be-gebundenes C-Atom). In $BeCp_2^*$ (Cp* = C_5Me_5) sind schließlich beide Cp*-Reste gemäß (o) pentahapto- (η^5-) gebunden, sodass eine „*Sandwich*"-Verbindung („*Beryllocen*") vorliegt (analogen Bau weist $MgCp_2^*$ auf, während die Cp*-Reste in MCp_2^* mit M = Ca, Sr, Ba nicht parallel, sondern gewinkelt zueinander stehen; in $BeCp_2$ und $BeCp'_2$ wechseln die beiden Ringe ihre Koordination wohl über eine

[8] **Literatur.** J. P. Oliver: „*Structures of Main Group Organometallic Compounds Containing Electron-Deficient Bridge Bonds*", Adv. Organomet. Chem. **15** (1977) 235–271; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Beryllium*" (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: „*Organische Be-Verbindungen*", **13/2** (1973/74); Gmelin: „*Organoberyllium Compounds*", Syst.-Nr. **26**; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*", 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; R. Fernández, E. Carmona: „*Recent Developments in the Chemistry of Beryllocenes*", Eur. J. Inor. Chem. (2005) 3197–3206.

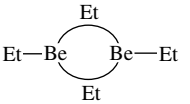
Beryllocen-Zwischenstufe). In „*Halbsandwich*"-Verbindungen CpBeX ist der η^1-gebundene Cp-Rest durch andere einfach-gebundene Reste wie X = Hal, CH_3, C≡CH oder durch den – gemäß (p) – über zwei H-Brücken mit Be verknüpften Tetrahydroborat-Rest BH_4 vertauscht ($KZ_{Be} = 7$).



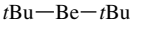
(h) **$(BeMe_2)_x$**



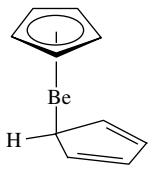
(i) **(BeMe*t*Bu)$_3$**



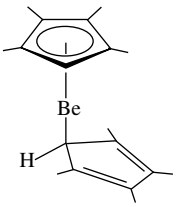
(k) **$(BeEt_2)_2$**



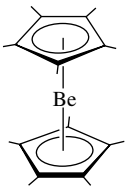
(l) **Be*t*Bu$_2$**



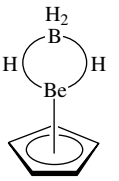
(m) **$BeCp_2$**



(n) **Be(C_5Me_5)(C_5HMe_4)**



(o) **Be(C_5Me_5)$_2$**

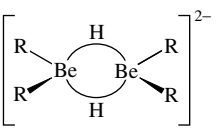


(p) **$CpBeBH_4$**

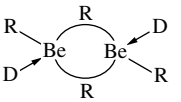
Reaktivität. Ähnlich wie die Bortriorganyle weisen auch die Berylliumdiorganyle ohne β-Wasserstoffatom eine hohe *Thermostabilität* auf und unterliegen beim Erhitzen zunächst nur einer Depolymerisation ($BeMe_2$ ist in der Gasphase *monomer* und zersetzt sich ab 200 °C letztendlich in Be_2C). Diorganyle mit *β*-H-Atom zerfallen demgegenüber mehr oder minder leicht unter *Alkeneliminierung* („*Dehydroberyllierung*"). So geht etwa Be*i*Pr$_2$ bereits bei 40 °C in *i*PrBeH und Propen und Be*t*Bu$_2$ bei Raumtemperatur langsam auf dem Wege über das *Monohydrid t*BuBeH, das gebildetes Isobuten unter „*Hydroberyllierung*" wieder addiert, letztendlich – nach wiederholter Isobuteneliminierung und -addition – in ein Gleichgewichtsgemisch aus Be*t*Bu$_2$ und Be*i*Bu$_2$ über, während Be*t*Bu$_2$ oberhalb 100 °C das *Dihydrid* BeH_2 ergibt (vgl. Darstellung):

$$\tfrac{1}{x}[BeH_2]_x \xleftarrow[>100\,^\circ C]{-\,2i\text{Buten}} \textbf{Be}t\textbf{Bu}_2 \underset{25\,^\circ C}{\overset{\mp i\text{Buten}}{\rightleftharpoons}} t\text{BuBeH} \overset{\pm i\text{Buten}}{\rightleftharpoons} i\text{BuBe}t\text{Bu} \overset{\mp i\text{Buten}}{\rightleftharpoons} i\text{BuBeH} \overset{\pm i\text{Buten}}{\rightleftharpoons} \text{Be}i\text{Bu}_2.$$

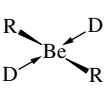
Als *Lewis-Säuren* bilden die Berylliumorganyle BeR_2 – gegebenenfalls unter teilweiser oder vollständiger Depolymerisation – mit Donatoren D wie Hydrid H^-, Halogenid Hal^-, Ethern OR_2, Aminen NR_3 oder Dipyridyl dipy, Phosphanen PR_3, Organylanionen R^- *Addukte* wie $[R_2BeH]_2^{2-}$, $[R_2BeFBeR_2]^-$ (trigonal-planares Be wie in (u); lineare BeFBe-Gruppe), $[BePh_2(OMe_2)_2]$ (t), $[Be tBu_2(OMe_2)]$ (u), $[BeMe_2(NMe_3)]_2$ (s), $[BeMe_2(dipy)]$ (t) (prächtig rot), $[BeMe_2(PMe_3)_2]$ (t), $[BeMe_4]^{2-}$ (t), $[Be tBu_3]^-$ (u):



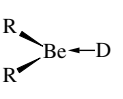
(r) **$[R_2BeH]_2^{2-}$**



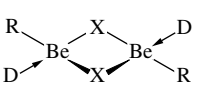
(s) **$[R_2Be{\cdot}D]_2$**



(t) **$[R_2Be{\cdot}2D]$**



(u) **$[R_2Be{\cdot}D]$**



(v) **$[RBeX{\cdot}D]_2$**

Derivate. Im Falle *protonenaktiver Donoren* D = HX schließt sich der Adduktbildung eine Eliminierung von RH an, wodurch *Derivate* RBeX der Berylliumdiorganyle entstehen ($R_2Be + HX \rightarrow R_2BeXH \rightarrow RBeX + RH$), die sich auch gemäß $BeR_2 + BeX_2 \rightarrow 2\,RBeX$ gewinnen lassen und in der Regel oligomer mit brückenständigem X anfallen. Unter den **Hydriden RBeH** (gewinnbar aus $BeR_2 + BeX_2 + 2\,LiH$) ist etwa EtBeH analog $BeMe_2$ oder BeH_2 polymer und MeBeH(OEt_2) dimer (v), unter den **Halogeniden RBeHal** *t*BuBeHal(OEt_2) dimer (v), unter den **Alkoxiden RBeOR** MeBeOR (Smp. im Falle R = Me/Et/Pr/*i*Pr/*t*Bu = 25/30/40/136/93 °C) tetramer (Kuban-Struktur, vgl. S. 1172), $EtBeOCEt_3$ trimer und $MeBeOCPh_3$ dimer, unter den **Amiden RBeNR$_2$** $MeBeNMe_2$ trimer und $MeBeNPr_2$ dimer. *Niedrigwertige Berylliumorganyle* RBe—BeR sind bisher unbekannt.

2 Das Magnesium[9]

2.1 Das Element Magnesium[9,10,11]

Vorkommen

Wegen seiner großen chemischen Reaktionsfähigkeit kommt Magnesium *nicht in freiem*, sondern nur in *kationisch-gebundenem* Zustand vor. So bilden das Carbonat in Form des „*Dolomits*" $CaMg(CO_3)_2$ ganze Gebirgszüge, z. B. in den südlichen Alpen („*Dolomiten*", benannt nach dem französischen Geo- und Mineralogen Deodat de Dolomien, 1750–1801); auch als *einfaches* Carbonat tritt es in Form von „*Magnesit*" („*Bitterspat*") $MgCO_3$ in großen Lagern auf, z. B. in Tirol. Unter den Silicaten des Magnesiums (vgl. S. 963f) seien erwähnt: „*Olivin*" $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, „*Enstatit*" $Mg[SiO_3]$, „*Serpentin*" $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ (faserig als Chrysotilasbest, blätterig als Antigorit), „*Talk*" $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, „*Meerschaum*" $Mg_4(OH)_2[Si_6O_{15}]$ (Fe-, Al- und H_2O-haltig). Als Bestandteile von *Salzlagern* (vgl. S. 1271) finden sich: das Sulfat als „*Kieserit*" $MgSO_4 \cdot H_2O$, „*Astrakanit*" $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, „*Schönit*" $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, „*Langbeinit*" $K_2Mg_2(SO_4)_3$, „*Polyhalit*" $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ und „*Kainit*" $KMgCl(SO_4) \cdot 3H_2O$ sowie das Chlorid als „*Carnallit*" $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$. Als Oxid tritt Magnesium zusammen mit Aluminium in Form des „Spinells" $MgAl_2O_4$ auf. Auch das Meerwasser enthält nicht unbeträchtliche Mengen an Magnesium in Form von Ionen Mg^{2+} (1.3 mg/l). Darüber hinaus sind Magnesium-Ionen in den als „*Bitterwässern*" bezeichneten Mineralquellen enthalten; sie verbleiben nach dem Eindunsten als „*Bittersalz*" $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Wichtig ist weiterhin das Auftreten des Magnesiums als Bestandteil des *Blattgrüns* („*Chlorophyll*"; vgl. S. 1233).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich* vorkommendes Magnesium besteht aus den Isotopen $^{24}_{12}Mg$ (78.99 %), $^{25}_{12}Mg$ (10.00 %; für *NMR-Untersuchungen*) und $^{26}_{12}Mg$ (11.01 %).

Darstellung

Magnesium wird *technisch* hauptsächlich *elektrochemisch* durch „*Elektrolyse*" einer Schmelze von *Magnesiumdichlorid* und *Alkali-* bzw. *Erdalkalichloriden* (ca. 25 %iger $MgCl_2$-Anteil) bei 700–800 °C gewonnen („*elektrolytisches Verfahren*"):

$$641.8\ kJ + MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2\,.$$

Als Anodenmaterial dient Graphit, als Kathodenmaterial Eisen. Die Zersetzungsspannung beträgt 5–7 V. Das flüssige Magnesium (Smp. 649 °C) steigt an die Oberfläche und kann abgeschöpft werden. Das benötigte *wasserfreie Magnesiumchlorid* gewinnt man durch Umsetzung von *Magnesiumoxid* mit *Koks* oder *Kohlenoxid* und *Chlor*: $MgO + Cl_2 + C \rightarrow MgCl_2 + CO + 150.3$ kJ. Das hierbei erforderliche Chlor entsteht als Nebenprodukt der Schmelzelektrolyse. Auch eingedampfte Mutterlaugen der Carnallitaufbereitung, größtenteils aus $MgCl_2$ bestehend, werden als Schmelzelektrolyt für die Magnesiumgewinnung herangezogen.

---

[9] **Literatur.** R. D. Goodenough, V. A. Stenger: „*Magnesium, Calcium, Strontium, and Radium*", Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 591–664; COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Group IIA Metals*" (vgl. Vorwort); ULLMANN (5. Aufl.): „*Magnesium*", „*Magnesium Alloys*", „*Magnesium Compounds*", **A 15** (1990) 559–580, 581–593, 595–630; GMELIN: „*Magnesium*", Syst.-Nr. **27**; W. E. C. Wacker: „*Magnesium and Man*", Harvard University Press, London 1980; P. Harrison: „*Metalloproteins*", Verlag Chemie, Weinheim 1985. Vgl. auch Anm. 12, 15.

[10] **Geschichtliches.** Die *erstmalige Darstellung* von Magnesium gelang 1809 Humphry Davy auf elektrolytischem Wege nach der „Amalgam-Methode" (vgl. erstmalige Ca-Darstellung). Aber erst 1886 begann in Deutschland die Produktion in größerem Maßstab durch Schmelzelektrolyse von Carnallit $KMgCl_3$. Der **Name** Magnesium leitet sich ab von der kleinasiatischen Stadt Magnesia, nach der auch das Mangan, der Magnetit Fe_3O_4 und der diesem eigentümliche Magnetismus benannt wurde (s. dort).

[11] **Physiologisches.** Magnesium wirkt in Form von Mg^{2+} für Menschen, Tiere und Pflanzen *essentiell* (Mensch: ca. 470 mg pro kg Körpergewicht; empfohlene Aufnahme: 200–300 mg pro Tag; besonders Mg-reich sind Obst, Gemüse, Vollkornprodukte). Es ist in Organismen an allen Reaktionen von ATP beteiligt (z. B. Photosynthese, Citronensäurecyclus, Atmungskette, Fettsäuresynthesen) und ein wesentlicher Bestandteil von Knochen, Zähnen, Chlorophyll. Beim Menschen kann *Magnesiummangel* (z. B. infolge Alkoholismus oder Darmresorptionsstörung) tetanieähnliche Krämpfe, Arteriosklerose und Herzinfarkt, bei Pflanzen Verwelkung, Blattgrünaufhellung (vgl. luftgeschädigte Nadelbäume) bewirken. Man verwendet Mg^{2+}-Salze beim Menschen gegen Verstopfung, Fettsucht, Leber- und Gallenleiden, Blutstauungen.

In geringerem Umfange wird Magnesium in der Technik auch auf *chemischem* Wege durch Reduktion von *Magnesiumoxid* (eingesetzt in Form von gebranntem Dolomit $MgO \cdot CaO$) mit *Silicium* (eingesetzt in Form von Ferrosilicium Si(Fe)) bei 1200 °C gewonnen („*silicothermisches Verfahren*"):

$$2\,MgO + 2\,CaO + Si(Fe) \rightarrow 2\,Mg + Ca_2SiO_4 + (Fe).$$

Zur Erzeugung einer flüssigen Schlacke setzt man Al_2O_3 zu (Bildung eines Calciumalumosilicats). Das Magnesium entweicht dampfförmig (Sdp. 1105 °C) und kondensiert sich in einer kalten Wasserstoffatmosphäre zu flüssigem Metall, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird.

Eigenschaften

Magnesium ist ein dem Aluminium ähnelndes, *silberglänzendes*, an der Luft jedoch bald mattweiß anlaufendes *Leichtmetall* (35%/78% leichter als Aluminium/Stahl und damit leichtestes Konstruktionsmetall; Dichte 1.738 g/cm³, Smp. 650 °C, Sdp. 1105 °C). Es ist von mittlerer Härte, das sich hämmern und gießen sowie leicht zu dünnem Blech auswalzen und zu Draht ziehen lässt. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt etwa $\frac{1}{3}$ von der des Kupfers und etwa $\frac{2}{3}$ von der des Aluminiums. Magnesium kristallisiert in hexagonal-dichtester Kugelpackung, einem Gittertyp („*Mg-Typ*"), den auch viele andere Metalle bevorzugen (vgl. S. 119).

An der *Luft* ist Magnesium trotz seiner großen Affinität zu Sauerstoff bei Zimmertemperatur recht haltbar, weil es sich wie Aluminium bald mit einer zusammenhängenden dünnen *Oxidschutzhaut* überzieht (vgl. S. 1141). Bei *höherer Temperatur* verbrennt es in Band- und Pulverform mit *blendend weißem Licht* zu Magnesiumoxid MgO und Magnesiumnitrid Mg_3N_2:

$$Mg + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow MgO + 602.1\,kJ; \quad 3\,Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2 + 661.0\,kJ.$$

Von *Magnesiumlicht* bestrahlte Gegenstände werfen sogar im Sonnenlicht tiefe Schatten, weil auf der Erde das Magnesiumlicht intensiver ist als selbst das Sonnenlicht. Da das Licht reich an photochemisch wirksamen Strahlen ist, machte man früher von der Oxidation bei den „*Blitzlichtpulvern*" (Gemisch von Magnesiumpulver mit Oxidationsmitteln wie Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Braunstein oder Nitraten der Lanthanoide) Gebrauch (vgl. „*Vakublitz*", S. 1142).

Wegen der großen Affinität zum Sauerstoff dient Magnesium weiterhin als *sehr kräftiges Reduktionsmittel*; so reduziert es in der Hitze selbst so beständige Oxide wie Siliciumdioxid (S. 950) und Boroxid (S. 1104) und so beständige Fluoride wie Uran(IV)-fluorid (S. 1969). Eine Mischung von Mg und CO_2-Schnee verbrennt beim Erhitzen unter heller Lichterscheinung zu Kohlenstoff (S. 895); Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ geht beim Erhitzen mit Mg in Calciumphosphid Ca_3P_2 über, das leicht zu Phosphan PH_3 hydrolysiert (Vorprobe auf Phosphate).

Außer mit Sauerstoff und Stickstoff reagiert Magnesium mit den meisten anderen *Nichtmetallen* bereitwillig. So entzündet es sich in *Halogenen* (Bildung von MgX_2) und liefert mit *Wasserstoff* bei 570 °C und 200 bar MgH_2.

Verwendung, Legierungen, Magnesiumbatterie

Magnesium (Weltjahresproduktion: 500 Kilotonnenmaßstab) wird in **elementarer Form** als *Reduktionsmittel* zur Herstellung von Metallen wie Be, Ti („*Kroll-Prozess*", S. 1521), Zr, Hf, U aus ihren Chloriden sowie als *Desoxidationsmittel* in der Stahlindustrie eingesetzt. Auch nutzt man es in der *Pyrotechnik* sowie in der *organischen Synthese* (Gewinnung von Grignard-Reagenzien, S. 1233). Bezüglich seinem Einsatz als Wasserstoff- und Energiespeicher vgl. S. 1228.

Als Leichtmetall findet es technisch jedoch hauptsächlich als Bestandteil von **Legierungen** Verwendung, die sich wegen ihrer kleinen Dichte besonders für den Flugzeug- und Automobilbau eignen. Einige dieser Legierungen (*Magnalium*, *Hydronalium*, *Duralumin*), die *weniger* Magnesium enthalten, haben wir bereits beim Aluminium (S. 1143) kennengelernt. Unter den zur Hauptsache aus Magnesium bestehenden Le-

gierungen seien vor allem die **„Elektronmetalle“** („*Dow-Metalle*“) erwähnt, Legierungen von 90 % und mehr Magnesium mit – je nach dem Verwendungszweck – Zusätzen von Aluminium, Zink, Mangan, Kupfer, Silicium, Seltenerdmetalle, die zum Unterschied vom Aluminium unempfindlich gegen alkalische Lösungen und Flusssäure sind, im Vergleich zu Eisen eine Massenersparnis von über 80 %, gegenüber Duralumin eine solche von 20–40 % ermöglichen und leicht verarbeitet werden können. Durch Beizen in einem salpetersauren Alkalidichromat-Bad kann man sie mit einem gegen atmosphärischen Angriff schützenden gelben Überzug versehen. Legierungen von 98 % Magnesium und 2 % Mangan sind gegen Wasser praktisch dauerbeständig. Man verwendet die Dow-Metalle u. a. für Motorenblöcke, Flugzeugrümpfe und -fahrgestelle, Raketen- und andere Konstruktionsteile (Laufgitter, Dockplanken, Schaufeln, Ladeplattformen).

Die hohe *Reduktionskraft* von Magnesium ($Mg \leftrightarrows Mg^{2+} + 2e^-$; $\varepsilon_0 = -2.356\,V$), verbunden mit dessen geringem Gewicht, vergleichsweise kleinem Preis und hoher Umweltfreundlichkeit machen das Element zu einem aussichtsreichen Kandidaten für die Anode einer – im nichtwässerigen System zu betreibenden – *wiederaufladbaren Magnesium-Batterie* (**„Magnesium-Akkumulator“**; vgl. S. 239). Sie kann nach vorläufigen Studien mit einer Mo_3S_4-Kathode und einem Elektrolyten, der in Tetrahydrofuran gelöste Magnesium-Salze wie $Mg(AlCl_3R)_2$ bzw. $Mg(AlCl_2R_2)_2$ (R = Et, Bu) enthält, betrieben werden: *Anodenvorgang*: $xMg \leftrightarrows xMg^{2+} + xe^-$; *Kathodenvorgang:* $Mo_3S_4 + xMg^{2+} + 2xe^- \leftrightarrows Mg_xMo_3S_4$ (die Vorgänge sind im höchsten Maße reversibel und erfolgen äußerst rasch; Spannung zwischen 1–1.3 V; Energiedichte ca. $135\,WhKg^{-1}$; betreibbar zwischen -20 bis $+80\,^\circ C$; elektrochemisches Fenster $> 2.5\,V$).

Magnesium in Verbindungen

Magnesium kommt in seinen Verbindungen mit *elektronegativen Bindungspartnern* wie Beryllium praktisch ausschließlich die **Oxidationsstufe + 2** zu (z. B. MgH_2, MgF_2, $Mg(H_2O)_6^{2+}$, MgO, Mg_3N_2). Es bestehen jedoch Hinweise für die Bildung niedrigwertigen Magnesiums, z. B. bei Elektrolysen von Natriumsalzen an Magnesiumelektroden.

Die wichtigsten **Koordinationszahlen** des Magnesiums sind *sechs* (in der Regel oktaedrisches Mg wie in $(\mathbf{Mg}Cl_2)_x$, $\mathbf{Mg}(NH_3)_6^{2+}$, $[\mathbf{Mg}(OH)_2]_x$, $(\mathbf{Mg}S)_x$) und – seltener – *vier* (in der Regel tetraedrisches Mg wie in $R\mathbf{Mg}Br \cdot 2OEt_2$). Magnesium betätigt aber auch andere Koordinationszahlen wie *eins* (z. B. in gasförmigem **Mg**O), *zwei* (linear in $\mathbf{Mg}[C(SiMe_3)_3]_2$), *drei* (trigonal-planar in $[R\mathbf{Mg}NR_2]_2$), *fünf* (trigonal-bipyramidal in $Me\mathbf{Mg}Br \cdot 3THF$, quadratisch-pyramidal in $\mathbf{Mg}(OAsMe_3)_5^{2+}$), *acht* (z. B. in $Et_2\mathbf{Mg}$(18-Krone-6), $[Cp\mathbf{Mg}Me(OEt_2)_2]_2$), *zehn* (z. B. in $\mathbf{Mg}Cp_2$) oder *sieben* und *neun* (beide Koordinationszahlen nebeneinander in **Mg** $(Indenyl)_2$).

Vergleich von Magnesium und Beryllium. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Beryllium und Magnesium sind wie im Falle des Elementpaars Lithium/Natrium auf die *Vergrößerung des Radius* und *Verkleinerung der Elektronegativität* der Metalle in ihren Verbindungen beim Übergang von Be zu Mg zurückzuführen. Magnesium nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen Beryllium einerseits und den – untereinander sehr ähnlichen – Elementen Calcium bis Radium andererseits ein.

So *erhöht* sich – bedingt durch den wachsenden Radius der Erdalkalimetall-Ionen – die Koordinationszahl in Richtung Be, Mg, Ca. Dies macht sich etwa in einer unterschiedlichen *Hydratation* der Ionen ($Be(H_2O)_4^{2+}$, $Mg(H_2O)_6^{2+}$, $Ca(H_2O)_8^{2+}$) und in den *verschiedenen Strukturen* analog zusammengesetzter Erdalkalimetallverbindungen (z. B. $BeF_2/MgF_2/CaF_2$ mit Quarz/Rutil/Fluorit-Struktur) bemerkbar. In gleicher Richtung *sinkt* – bedingt durch den wachsenden Radius und die abnehmende Elektronegativität – die deformierende Wirkung der Erdalkalimetall-Ionen hinsichtlich ihrer Bindungspartner. Als Folge hiervon *erniedrigt* sich in Richtung BeX_2, MgX_2, CaX_2 usw. der *kovalente* und *erhöht* sich der *elektrovalente Bindungscharakter* der MX-Bindungen. Demgemäß ist $Mg(OH)_2$ *basischer* als $Be(OH)_2$ (noch basischer verhält sich $Ca(OH)_2$) und bildet daher nur mit stärksten Basen „*Magnesate*“ (z. B. $Ba_2[Mg(OH)_6]$), wohl aber leicht Salze mit dem Mg^{2+}-*Kation*. Umgekehrt reagiert das in wässeriger Lösung hydratisierte Magnesium-Ion $Mg(H_2O)_6^{2+}$ *nicht merklich sauer*, während das entsprechende Beryllium-Ion $Be(H_2O)_4^{2+}$ leicht H^+-Ionen abspaltet und daher in wässeriger Lösung deutlich sauren Charakter aufweist. Andererseits bewirkt die Abnahme der deformierenden Wirkung der Erdalkalimetall-Ionen in Richtung Be^{2+} bis Ra^{2+} eine *Erhöhung der thermischen Stabilität der Salze* mit Oxosäuren (Sulfate, Nitrate, Carbonate; vgl. S. 1250) und eine *Abnahme der Stabilität von Komplexen* mit einfachen Liganden. BeF_2 ist wegen der hohen Stabilität von $BeF_2(H_2O)_2$ in Wasser etwa über zwanzigtausendmal löslicher als CaF_2 (insgesamt sind Erdalkalimetallsalze unlöslicher als entsprechende Alkalimetallsalze). Auch lassen sich hydratisierte Magnesium-Ionen leichter als hydratisierte Beryllium-Ionen entwässern. Bei Mg-Salzen *sehr starker* Säuren ist das $Mg(H_2O)_6^{2+}$-Ion noch vergleichsweise stabil; daher wirkt z. B.

Magnesiumperchlorat $Mg(ClO_4)_2$ als ausgezeichnetes Trockenmittel. Bezüglich der Schrägbeziehung Li/Mg vgl. S. 1261.

Magnesium-Ionen. Wie erwähnt existiert Magnesium in Form von Kationen Mg^{2+}. Allerdings weisen die MgX-Bindungen in Salzen MgX_2 deutliche Kovalenzanteile auf. Verbindungen mit Anionen des Magnesiums sind bisher unbekannt.

2.2 Anorganische Verbindungen des Magnesiums

Wasserstoffverbindungen des Magnesiums[9,12]

Darstellung. In *weniger reaktiver*, makrokristalliner Form ist **Magnesiumdihydrid MgH_2**, der „Grundkörper der Magnesiumdiorganyle MgR_2", *aus den Elementen* bei 500 °C und 200 bar, in *hochreaktiver*, mikrokristalliner Form („*aktiviertes* MgH_2") durch *katalytische Hydrierung* von *Magnesiumdiethyl* in Tetrahydrofuran (THF) bei 20–65 °C und 1–80 bar (Katalysator = Anthracen + $TiCl_4$, $CrCl_3$ oder $FeCl_2$) zugänglich:

$$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2 + 74\,kJ; \quad MgEt_2 \rightarrow MgH_2 + 2C_2H_4.$$

Die als „Grundkörper der Grignardverbindungen RMgX" aufzufassenden **Magnesiumhalogenidhydride HMgX** (X = Cl, Br) lassen sich andererseits in THF durch katalytische Hydrierung von *Magnesium* bei 0 °C und Normaldruck in Gegenwart von *Magnesiumdihalogenid* oder durch Umsetzung von *Magnesiumdihydrid* mit *-dihalogenid* gewinnen:

$$Mg + H_2 + MgX_2 \rightarrow 2HMgX; \quad MgH_2 + MgX_2 \rightleftarrows 2HMgX.$$

Das *farblose* HMgCl kristallisiert aus THF als Addukt $[HMgCl \cdot THF]_2$ (Struktur nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen: (THF)ClMg(μ-H)$_2$MgCl(THF) mit brückenständigen H-Atomen ($KZ_H = 2$); HMgBr ist nur in THF-Lösung dismutationsstabil).

Eigenschaften. MgH_2 stellt einen *weißen*, festen, nichtflüchtigen, in organischen Medien unlöslichen Körper (Rutil-Struktur; $KZ_H = 3$) mit sehr polaren Bindungen dar, dessen Dichte (1.45 g/cm^3) geringer ist als die von Mg (1.74 g/cm^3).

Magnesiumdihydrid reagiert mit *Wasser* heftig unter Wasserstoffentwicklung und ist je nach Herstellungsart an *Luft* beständig oder selbstentzündlich (aktiviertes MgH_2). Bei *erhöhter Temperatur* zerfällt es in die Elemente ($p_{H_2} = 1$ atm bei 284 °C), wobei katalytisch erzeugtes MgH_2 in pyrophores, für die „H_2-*Speicherung*" geeignetes Magnesium übergeht.

An *1-Alkene* vermag sich aktiviertes MgH_2 in Gegenwart von Anthracen/$TiCl_4$ unter „*Hydromagnesierung*" anzulagern (vgl S. 1234). Mit *Kaliumhydrid* bildet es ein **Trihydridomagnesat $KMgH_3$**. Magnesiumdihydrid bildet darüber hinaus Mischhydride mit *Boran* (**Magnesiumboranat $Mg(BH_4)_2$** = $MgH_2 \cdot 2BH_3$; Smp. 320 °C) bzw. mit *Alan* (**Magnesiumalanat $Mg(AlH_4)_2$** = $MgH_2 \cdot 2AlH_2$; Smp. 140 °C, Zers.), die man durch Umsetzung von *Magnesiumdiethyl* mit *Diboran* bzw. von *Magnesiumdibromid* mit *Lithiumalanat* gewinnt:

$$3MgR_2 + 4B_2H_6 \rightarrow 3Mg(BH_4)_2 + 2BR_3; \quad MgBr_2 + 2LiAlH_4 \rightarrow Mg(AlH_4)_2 + 2LiBr.$$

Verwendung. Katalytisch gewonnenes „*aktiviertes Magnesiumdihydrid*" kann u.a. als *Trockenmittel* ($MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$), als *Reduktionsmittel* (Gewinnung von Metallen bzw. Metallhydriden aus Metallhalogeniden, -oxiden, von CH_4 aus CO, CO_2 usw.; vgl. CaH_2), zur Herstellung von löslichen *Magnesiumhalogenidhydriden* (Reaktion mit MgX_2) bzw. von *Magnesiumdialkylen* (Reaktion mit 1-Alkenen) genutzt werden.

Für die im Falle einer *Wasserstoffenergiewirtschaft* erforderliche **H_2-Speicherung** eignet sich insbesondere das durch thermische Zersetzung von aktiviertem MgH_2 erhältliche Magnesium, da es Wasserstoff bei leicht erhöhter Temperatur rasch aufnimmt und wieder abgibt. Es vermag mehr Wasserstoff (7.66 Gew.-%) als alle bisher bekannten Speicher (1–3 Gew.-%) aufzunehmen, sodass die mit Magnesium erzielbare *Energiedichte* (9000 kJ/kg) sehr hoch ist (Beladung größer als in flüssigem Wasserstoff). Ein Nachteil stellt allenfalls die hohe Dissoziationstemperatur dar (ein H_2-Druck von 1 atm wird im Falle des „*Niedertemperaturspeichers*" $LaNi_5$ bei 20 °C, im Falle des „*Hochtemperaturspeichers*" MgH_2 bei

[12] **Literatur.** E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides*", Elsevier, Amsterdam 1971, S. 43–80; B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff: „*Aktive MgH_2-Mg-Systeme als reversible chemische Energiespeicher*", Angew. Chem. **102** (1990) 239–250; Int. Ed. **29** (1990) 223.

284 °C erreicht). Von Vorteil ist andererseits die Unempfindlichkeit gegenüber Spuren gasförmiger Verunreinigungen wie O_2, CO, CO_2, NH_3, H_2O (die H_2-Aufnahme von $LaNi_5$ wird in Anwesenheit letzterer Verunreinigung behindert).

Schließlich eignet sich aktiviertes MgH_2 als **Wärmespeicher**, weil MgH_2 unter *Aufnahme von Wärme* (z. B. aus Industrieabgasen) in die Elemente gespalten wird ($74\,kJ + MgH_2 \rightleftarrows Mg + H_2$). Die so in Form von chemischer Energie gespeicherte Wärme ist durch Vereinigung von Mg und H_2 zu MgH_2 wieder erhältlich.

Halogenverbindungen des Magnesiums[9]

Magnesiumdichlorid $MgCl_2$. Die Gewinnung von $MgCl_2$, das in der Natur in Form von „*Carnallit*" $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ in den Kaliumsalzlagerstätten vorkommt, erfolgt in der *Technik* durch Eindampfen der *Endlaugen der Kaliumchlorid-Gewinnung* (S. 1282) als Hexahydrat $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ oder – bei stärkerem Eindampfen – als wasserärmeres Produkt (vgl. hierzu auch MgO-Darstellung). Wasserfrei entsteht es durch Entwässern bei 300 °C im HCl-Strom. Aus *Meerwasser* erhält man das Dichlorid nach einem Verfahren von Dow-Chemical durch Umsetzen des zunächst mit Kalkmilch gefällten Dihydroxids mit Salzsäure (Eindampfen der $MgCl_2$-Lösung nach Abtrennung von mitgelöstem Ca^{2+} als unlösliches Sulfat).

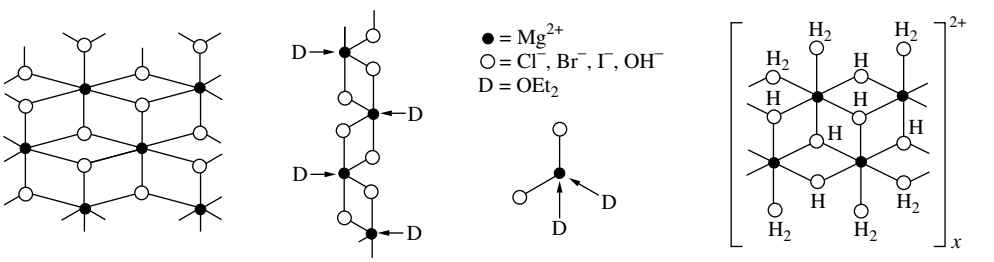
Eigenschaften, Struktur. Das wasserfreie Magnesiumdichlorid bildet eine blättrig-kristalline Masse, die bei 714 °C zu einer wasserhellen, den elektrischen Strom leitenden, leicht beweglichen Flüssigkeit schmilzt (vgl. Tab. 109, S. 1241). Der *Schichtenstruktur* des Magnesiumchlorids $MgCl_2$ ($CdCl_2$-Struktur) liegt eine *kubisch-dichteste* Packung von Cl^--Ionen zugrunde, in der jede zweite Oktaederlücken-Schicht mit Mg^{2+}-Ionen besetzt ist, entsprechend einem Schichtenaufbau $\cdots Cl^- Mg^{2+} Cl^- Cl^- Mg^{2+} Cl^- \cdots$. Ein Schichtentripel $Cl^- Mg^{2+} Cl^-$ gibt Fig. 251a wieder, aus welcher die Kantenverknüpfung der $MgCl_2$-Oktaeder hervorgeht ($KZ_{Mg} = 6$). Andere Verbindungen, die wie $MgCl_2$ mit $CdCl_2$-Struktur kristallisieren, sind z. B. $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, NiI_2, $CdBr_2$, $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$.

Magnesiumchlorid ist sehr „*hygroskopisch*" (vgl. Anm.[26], S. 1289) und bildet eine Reihe kristalliner Hydrate $MgCl_2 \cdot nH_2O$ mit $n = 12/8/6/4/2$: stabil bis $-16.4/-3.4/116.7/181/$ca. 300 °C (vgl. S. 214). Seine Gegenwart im Kochsalz bewirkt dessen Feuchtwerden an der Luft. Will man eine kostspielige Reinigung des Kochsalzes durch Umlösen umgehen, so mischt man dem Salz zur Vermeidung des Feuchtwerdens Na_2HPO_4 zwecks Bindung des $MgCl_2$ als $MgHPO_4$ bei.

Die *wässerige Lösung* von $MgCl_2$ (Bildung von $Mg(H_2O)_6^{2+}$) reagiert neutral. Seine Neigung zur Hydrolyse ist also geringer als beim $AlCl_3$. Beim Eindampfen der Lösung entweicht Chlorwasserstoff:

$$MgCl_2 + HOH \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl.$$

Dementsprechend lässt sich das „Hexahydrat" $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ auch nur in einer *Chlorwasserstoff*atmosphäre unzersetzt entwässern (zum Unterschied davon gibt Carnallit $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ sein Kristallwasser ohne Zersetzung ab). *Ammoniak* wird von $MgCl_2$ unter Bildung eines leicht dissoziierenden „Hexaammoniakats" $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ absorbiert. *Chloride* mit großem Kation (z. B. NEt_4Cl) vereinigen sich mit



(a) **MgX_2** (X = Cl, Br, I, OH) (b) **$MgBr_2(OEt_2)$** (c) **$MgBr_2(OEt_2)_2$** (d) **$[Mg_4(OH)_6(H_2O)_6]^{2+}$** $2Cl^- \cdot 2H_2O$ ≙ **$[Mg_2(OH)_3(H_2O)_3]^+$** $Cl^- \cdot H_2O$

Fig. 251 Strukturen von MgX_2 (X = Cl, Br, I), $MgBr_2(OEt_2)$, $MgBr_2(OEt_2)_2$, $Mg(OH)_2$ („*Brucit*") und $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$.

$MgCl_2$ unter Bildung von *Chlorokomplexen* $[MgCl_4]^{2-}$. Mit *Donoren* wie Ethern, Aldehyden, Ketonen erfolgt – wie auch im Falle von $MgBr_2$ – *Adduktbildung*. Im – kommerziell erhältlichen – *Etherat* $MgBr_2(OEt_2)$ sind hierbei gemäß Fig. 251 b pentagonale $MgBr_4(OEt_2)$-Bipyramiden (OEt_2 in äquatorialer Stellung) über Kanten zu *Ketten* verknüpft ($KZ_{Mg} = 5$), während Etherate $MgBr_2(OEt_2)_2$ sowie $MgBr_2(THF)_4$ *Insel*moleküle ausbilden, in welchen Mg^{2+} tetraedrisch von Br^- und OEt_2 (Fig. 251 c) bzw. oktaedrisch von $2\,Br^-$ und 4THF koordiniert vorliegt ($KZ_{Mg} = 4$ bzw. 6).

Verwendung. Die Hauptmenge an Magnesiumdichlorid (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) wird zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium genutzt (s. o.), ein weiterer Teil dient in Verbindung mit MgO als Sorelzement (S. 1231) in der Bauindustrie. Es wird ferner bei der Granulierung von Düngemitteln eingesetzt sowie in der Zucker- und Erdölindustrie.

Magnesiumdifluorid, -dibromid, -diiodid MgX_2 (vgl. Tab. 109, S. 1241). *Farbloses* **MgF_2** (gewinnbar aus $MgCO_3$ und HF) kristallisiert zum Unterschied von BeF_2 (SiO_2-Struktur; 4 : 2 Koordination) und CaF_2 (Fluorit-Struktur; 8 : 4-Koordination) mit Rutil-Struktur (6 : 3 Koordination). Es ist in Wasser anders als BeF_2 nur wenig löslich (0.076 g pro Liter) und bildet mit Alkalimetallfluoriden *Fluorokomplexe* MgF_3^- (Perowskit-Struktur) und MgF_4^{2-}, die nur im Kristall, nicht in Lösung beständig sind. **$MgBr_2$** und **MgI_2** (jeweils CdI_2-Struktur; vgl. Fig. 251 a) lassen sich analog $MgCl_2$ durch Entwässern von Hydraten (gewinnbar durch Eindampfen wässriger Lösungen) im HBr- bzw. HI-Strom als äußerst hygroskopische Feststoffe gewinnen.

Chalkogenverbindungen des Magnesiums[9]

Die Darstellung von **Magnesiumoxid MgO**, der wichtigsten Mg-Verbindung neben $MgCO_3$ (s. u.), erfolgt in der *Technik* durch *Glühen* („*Calcinieren*“) von natürlich vorkommendem *Magnesit* $MgCO_3$ oder *Dolomit* $MgCa(CO_3)_2$ (bei 540 °C erreicht der Partialdruck von $MgCO_3$ 1 Atmosphäre; vgl. S. 1250):

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2; \qquad MgCa(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CaO + 2\,CO_2\,.$$

Darüber hinaus gewinnt man es durch *thermische Entwässerung* von **Magnesiumdihydroxid $Mg(OH)_2$**, das technisch seinerseits durch Versetzen wässriger Lösungen von *Magnesiumdichlorid* $MgCl_2$ (aus den Endlaugen der Kalisalzverarbeitung, aus Meerwasser und Salzsolen) mit *gebranntem* oder *gelöschtem Kalk* CaO oder $Ca(OH)_2$ als Niederschlag erhalten wird:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2; \qquad Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O\,.$$

In analoger Weise beseitigt man das beim Calcinieren von Dolomit neben MgO entstehende CaO durch Auflösen des Oxidgemischs in Wasser und Austausch der Ca^{2+}- gegen Mg^{2+}-Ionen (Versetzen von gebildetem $Mg(OH)_2/Ca(OH)_2$ mit Meerwasser).

Die schwereren Magnesiumchalkogenide, **Magnesiumsulfid MgS** (NaCl-Struktur), **Magnesiumselenid MgSe** (NaCl-Struktur) und **Magnesiumtellurid** MgTe (Wurtzit-Struktur), lassen sich *aus den Elementen* bei erhöhter Temperatur gewinnen (reines MgS erzeugt man auch aus $MgCl_2$ und H_2S bei 1050 °C). Von Wasser werden sie anders als die Berylliumchalkogenide rasch hydrolysiert.

Eigenschaften, Strukturen. Durch Calcinieren von $MgCO_3$ oder $Mg(OH)_2$ bei 600–1000 °C erhält man ein weißes, lockeres, reaktionsfähiges, mit Wasser „abbindendes“, pulverförmiges Magnesiumoxid („*kaustische*“, „*chemische*“ oder „*gebrannte Magnesia*“; MAK-Wert = 6 mg Feinstaub pro m^3), bei 1700–2000 °C eine mit Wasser nicht mehr abbindende Masse („*Sintermagnesia*“) und bei 2800–3000 °C im elektrischen Lichtbogenofen eine Magnesiumoxidschmelze, die zu totgebrannter „*Schmelzmagnesia*“ (Smp./Sdp. 2832/3600 °C) erstarrt.

Magnesiumhydroxid ist in *Wasser* nur wenig löslich und fällt daher ganz allgemein beim Versetzen von Magnesium-Salzlösungen mit *Basen* aus: $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$ (die Löslichkeit von $M(OH)_2$ wächst in der Reihe $Be(OH)_2/Mg(OH)_2/Ca(OH)_2/Sr(OH)_2/Ba(OH)_2$: $L = 2.5 \times 10^{-19}/1.5 \times 10^{-12}/3.9 \times 10^{-6}/4.2 \times 10^{-4}/4.3 \times 10^{-3}$). Bei Verwendung von *Ammoniak* als Base ist die Fällung wegen der geringen Hydroxidionen-Konzentration des wässrigen Ammoniaks unvollständig. In *Ammonium-Salzlösungen* löst sich Magnesiumhydroxid leicht, weil die Ammonium-Ionen die Hydroxid-Ionen abfangen ($NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$), sodass die zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes L erforderliche Konzentration c_{OH^-} nicht erreicht wird. Dementsprechend bildet sich auch bei der Zusammengabe von Magnesiumsalzlösungen und Ammoniak in Gegenwart genügender Mengen Ammoniumsalz kein

$Mg(OH)_2$-Niederschlag (vgl. „*Magnesiamixtur*“ beim Nachweis von Phosphat als Magnesium-ammonium-phosphat, S. 798). Als zweiwertige starke Base bildet Magnesiumhydroxid mit *Säuren* basische und normale Salze. In *Alkalilaugen* ist es als rein basisches Hydroxid (Unterschied gegenüber $Be(OH)_2$) nicht löslich. In erhöhtem Maße gilt dies für die noch stärkeren homologen Basen $Ca(OH)_2$ bis $Ra(OH)_2$.

In der *Natur* kommt das „*Magnesiumhydroxid*“ $Mg(OH)_2$ gelegentlich als blättchenförmiger hexagonaler *Brucit* vor. Der Kristall (CdI_2-Struktur) besteht aus einer *hexagonal-dichtesten* Packung von OH^--Ionen, in der jede zweite Oktaederlücken-Schicht mit Mg^{2+}-Ionen besetzt ist, entsprechend einem Schichtenaufbau $\cdots HO^-Mg^{2+}OH^-OH^-Mg^{2+}OH^- \cdots$ (ein Schichtentripel $HO^-Mg^{2+}OH^-$ gibt Fig. 251 a auf S. 1229 wieder; die Spaltung erfolgt leicht zwischen den gleichnamig geladenen OH^--Schichten). Im CdI_2-Typ kristallisieren u. a. $MgBr_2$, MgI_2, $Ca(OH)_2$, CaI_2, $Cd(OH)_2$, PbI_2, SnS_2, TiS_2, ZrS_2, $Mn(OH)_2$, MnI_2, $FeBr_2$, FeI_2, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $CoBr_2$, CoI_2, $Ni(OH)_2$, $NiBr_2$. „*Magnesiumoxid*“ MgO kristallisiert wie CaO, SrO und BaO und zum Unterschied von BeO (Wurtzit-Struktur) mit der ionischen NaCl-Struktur.

Verwendung. Die *chemische Magnesia* (Weltjahresproduktion einschließlich anderer MgO-Sorten: Zig Megatonnenmaßstab) wird u. a. in der Bauindustrie zur Mörtelbereitung (S. 1257), in der Medizin als *mildes Neutralisationsmittel* („*Magnesia usta*“) und in Archiven zur Entsäuerung von Beständen genutzt. *Sintermagnesia* findet zur Herstellung *hochfeuerfester Steine* („*Magnesiasteine*“, z. B. für die Auskleidung metallurgischer Öfen zur Stahlerzeugung oder als Wärmespeichermaterial) Verwendung. Auch *Laboratoriumsgeräte* (Rohre, Tiegel, Schiffchen) werden aus Sintermagnesia („*Magnesiumoxid-Keramik*“; „*Periklas*“) gewonnen. *Schmelzmagnesia*[13] dient in der Elektrowärmeindustrie als Isoliermaterial.

Das durch Austausch einiger Mg^{2+}- gegen Al^{3+}- und CO_3^{2-}-Ionen in Brucit (Fig. 251 a) erhältliche, wasserunlösliche Produkt $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ ($x = \leq \frac{1}{3}$) wird als Schichtgitter-*Antacidum* („*Talcit*“, „*Hydrotalcit*“) zur Neutralisation der Magensäure („*Sodbrennen*“) genutzt. Talcit bindet darüber hinaus auch Pepsin und Gallensäure, die ebenfalls magenschädigend wirken. Durch Ersatz von Mg^{2+} durch Kationen wie Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, von M^{3+} durch Kationen wie Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Bi^{3+}, Ce^{3+} und von CO_3^{2-} durch Anionen wie SO_4^{2-}, Cl^-, CHO_2^-, $CH_3CO_2^-$, $MeSO_3^-$ erhält man Produkte, die in der Technik vielseitig zur Beseitigung bzw. Neutralisation von Säuren bzw. als Ersatz für homogene basische Katalysatoren eingesetzt werden.

Mischungen von *Magnesiumoxid* und konzentrierter *Magnesiumchlorid*lösung erhärten *steinartig* unter Bildung *basischer Chloride* („*Magnesia-Zement*“, „*Sorelzement*“, „*Magnesitbinder*“) vom Typus $MgCl_2 \cdot 3\,Mg(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, deren Struktur (Fig. 251 d) sich von der des Magnesiumdihydroxids $Mg(OH)_2$ (Fig. 251 a) ableitet (durch Chlorid Cl^- verknüpfte kationische Doppelketten der Formel $[Mg_2(OH)_3(H_2O)_3]^+$):

Sie werden – unter Zumischung neutraler Füllstoffe (Sägemehl, Holzschliff, Korkgrieß, Asbest, Schamottemehl, Kieselgur) und Farben – zur Herstellung *künstlicher Steine* und *fugenloser Fußböden* („*Steinholz*“, „*Xylolith*“, „*Kunstmarmor*“) sowie von *künstlichem Elfenbein* (Kunstgegenstände, Billardkugeln, Knöpfe) verwendet. Da sie nicht wasserbeständig sind (also keine Zemente im strengen Sinne darstellen; S. 1257) eignen sie sich nur zur Verarbeitung in Innenräumen. Außer mit $MgCl_2$ bildet MgO auch mit $MgSO_4$ eine steinharte Masse, die zur Herstellung von Leichtbauplatten („*Heraklith*“) dient.

Sonstige einfache Magnesiumverbindungen

Unter den Stickstoffverbindungen bildet sich das **Magnesiumnitrid Mg_3N_2** *aus den Elementen* bei 300 °C ($\Delta H_f = -461$ kJ/mol). Es wird von Wasser und Säuren rasch zu $Mg(OH)_2$ und NH_3 zersetzt und lässt sich mit Li_3N in den *Nitridokomplex* LiMgN verwandeln. Man kennt darüber hinaus noch das stickstoffreichere Nitrid **MgN_6** $= Mg(N_3)_2$ (gewinnbar aus MgR_2 und HN_3). **Magnesiumcarbid Mg_2C_3**, das bei der Pyrolyse von „*Magnesiumacetylid*“ **MgC_2** (S. 884) gemäß $2\,MgC_2 \rightarrow Mg_2C_3 + C$ entsteht, ist neben Li_4C_3 das einzige Carbid, das bei der Hydrolyse Propin $HC{\equiv}C{-}CH_3$ ergibt. Bezüglich der Struktur der aus den Elementen zugänglichen **Magnesiumboride Mg_nB_m** (MgB_2, MgB_4, MgB_6, MgB_{12}), vgl. S. 1048. MgB_2 hydrolysiert unter Bildung von Boranen (u. a. B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$). Bezüglich der schweren Magnesiumpentelide, -tetrelide und -trielide vgl. S. 755, 924, 1183.

[13] Außer *Magnesiumoxid* MgO (Smp. 2832 °C) und dem früher (S. 950 bzw. 1160) schon erwähnten *Siliciumdioxid* („*Sinterquarz*“) SiO_2 (Smp. 1705 °C) und *Aluminiumoxid* („*Sinterkorund*“) Al_2O_3 (Smp. 2323 °C) dienen auch andere **hochschmelzende Oxide** zur Herstellung *hochfeuerfester* und chemisch widerstandsfähiger *Laboratoriumsgeräte*, z. B. *Berylliumoxid* BeO (Smp. 2507 °C), *Zirconiumdioxid* ZrO_2 (Smp. 2710 °C) und *Thoriumdioxid* ThO_2 (Smp. 3390 °C) sowie Mischoxide wie *Spinell* $MgO \cdot Al_2O_3$ (Smp. 2135 °C) und *Zirconiumsilicat* $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (Smp. 2550 °C). Die Geräte sind als „*Degussit-Geräte*“ im Handel.

Magnesiumsalze von Oxosäuren

In der Natur findet sich **Magnesiumcarbonat $MgCO_3$** als *Dolomit* (*Perlspat*, *Braunspat*) $MgCa(CO_3)_2$ und als *Magnesit* (*Talkspat*, *Bitterspat*) $MgCO_3$. Man gewinnt es meist durch Abbau von Lagerstätten im Tagebau. In wässriger Lösung bildet es sich aus Magnesium- und Carbonat-Ionen nur bei genügendem Überschuss an freier Kohlensäure. Andernfalls entsteht *basisches Magnesiumcarbonat* $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$ als *weißes* lockeres Pulver. **Magnesiumsulfat $MgSO_4$** kommt als *Kieserit* $MgSO_4 \cdot H_2O$ und als *Bittersalz* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (*Magnesiumvitriol*) sowie in Form von Doppelsalzen wie $KMgCl(SO_4) \cdot 3H_2O$ (*Kainit*) und $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (*Langbeinit*) vor und wird als Nebenprodukt der Kaliindustrie oder durch Umsetzen von $MgCO_3$ bzw. $Mg(OH)_2$ mit H_2SO_4 gewonnen.

Das „*Bittersalz*“ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ schmeckt widrig bitter und verliert bei 150 °C 6 mol Wasser, das siebente erst oberhalb von 200 °C. Hierin verhält es sich analog wie die Sulfate des Zinks, Mangans, Eisens, Nickels und Cobalts, die mit ihm isomorph sind. Dies bestätigt, dass die **„Vitriole“** $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ die Konstitution $[M(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ besitzen, wobei das zum Sulfat-Ion gehörende Wassermolekül durch Wasserstoffbrücken (S. 160) gebunden wird. Analoges gilt für die Vitriole der Zusammensetzung $M^{II}SO_4 \cdot 5H_2O$ (M z. B. = Cu oder Mn), denen die Konstitution $[M(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ zukommt (S. 1448). Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bilden die Vitriole *Doppelsulfate* des Typus $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, die untereinander ebenfalls isomorph sind.

Verwendung. „*Magnesiumcarbonat*“ (Weltjahresproduktion: Zig-Megatonnenmaßstab) findet hauptsächlich als *Füllstoff* für Kautschuk, Papier, Kunststoffe, Druckfarben, Lacke, darüber hinaus als *Wärmeisoliermaterial* Verwendung. Basisches $MgCO_3$ dient in Form von „*Magnesia alba*“ („*Magnesia carbonica*“, „*Hydromagnesit*“) in der *Medizin* als mildes *Neutralisationsmittel* zur Beseitigung überschüssiger Magensäure. Es wird auch zur Herstellung von Pudern, Zahn- und Putzpulvern genutzt und dem Kochsalz zur Verhinderung des Zusammenbackens zugesetzt. „*Magnesiumsulfat*“ (Weltjahresproduktion: mehrere Megatonnen) wird hauptsächlich als *Düngemittel* eingesetzt und dient auch zur *Herstellung von Sulfaten* (Natrium-, Kalium- sowie Kaliummagnesiumsulfat). Es findet außerdem in der *Zellstoff-* und *Textilindustrie*, zur Herstellung von feuerfesten *Baumaterialien* und von *Futtermitteln* sowie als *Motorenölzusatz* Verwendung. In der *Medizin* setzt man es als Abführmittel ein.

Magnesiumkomplexe, Magnesium in der Biosphäre[9]

Zweiwertiges Magnesium besitzt ähnlich wie zweiwertiges Beryllium ein hohes *Komplexbildungsvermögen* hinsichtlich *einzähniger* und *mehrzähniger Liganden*. Erwähnenswert sind außer den weiter oben behandelten *Halogeno-, Aqua-*, *Ether-* und *Ammin*-Komplexen insbesondere Komplexe mit „*Ethylendiamintetraacetat*“ ($EDTA^{4-}$) und verwandten Liganden, deren Bildung zu „*komplexometrischen Titrationsbestimmungen*“ von Magnesium genutzt werden (Näheres S. 1332), und Komplexe mit „*Porphyrinen*“, „*Proteinen*“, „*Enzymen*“, welche in lebenden Organismen „*Biologische Funktionen*“ z. B. in Zusammenhang mit der *Photosynthese*, der Weiterleitung von *Nervenimpulsen*, der *Muskelkontraktion*, des *Kohlenhydratmetabolismus* vorkommen.

Magnesium in der Biosphäre. Die als **Photosynthese grüner Pflanzen** bekannte, durch Licht bewirkte endotherme Fixierung von CO_2 zu Kohlenhydraten unter Freisetzen von elementarem Sauerstoff („*Kohlendioxid-Assimilation*“, S. 502):

$$2814\,kJ + 6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

nimmt ihren Anfang in den Photorezeptoren der grünen Pflanzenpigmente, die man als „*Chlorophylle*“ („*Blattgrün*“) bezeichnet (von griech. chloros = grün und phyllon = Blatt). Letztere stellen Komplexe des Magnesiums mit makrocyclischen Liganden dar, die sich vom „*Chlorin*“, einem Dihydroderivat des „*Porphins*“, ableiten (Fig. 252). Magnesium ist hierbei ca. 0.4 Å oberhalb der Ebene der 4 Stickstoffatome der Chlorinliganden lokalisiert. Auch sind zwei weitere Liganden – meist Wassermoleküle – mit Mg^{2+} verknüpft und die Chlorophyllmoleküle übereinander gestapelt (die Moleküle werden z. B. durch H-Brücken zwischen $Mg(OH_2)$ und den Sauerstoffatomen des Pentanonrings V zusammengehalten; vgl. Fig. 252).

Der Prozess der CO_2-Assimilation, an dem neben Chlorophyllen auch – im Dunkeln wirkende – mangan-, eisen-, und kupferhaltige Komplexe beteiligt sind, ist von Melvin Calvin (Nobelpreis 1961) eingehend studiert worden. Hiernach besteht die Funktion der Chlorophylle darin, *elektromagnetische Lichtenergie* (Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich 680–700 nm) zu absorbieren (elektronische Molekülanregung), um diese dann im Zuge von Redoxprozessen auf andere chemische Systeme (ATP, NADP) zu

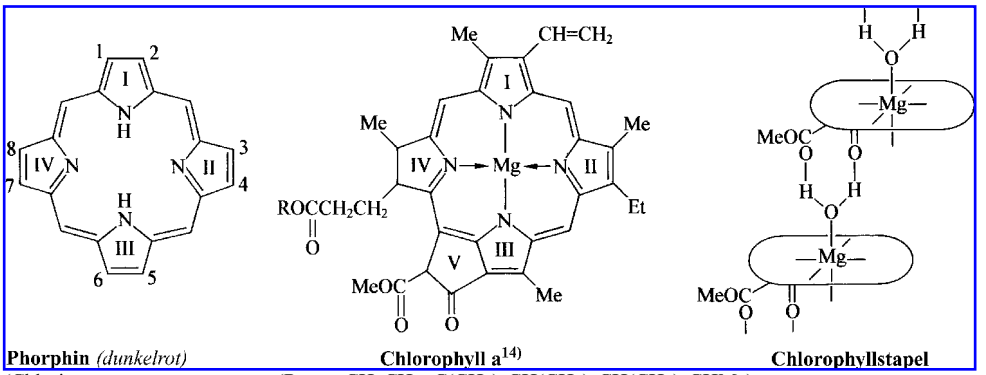


Fig. 252 Porphin (von griech. porphyros = violett), Chlorin, Chlorophylle und Chlorophyllstapel (Porphine, Chlorine = Substitutionsprodukte von Porphin, Chlorin).

übertragen, welche sie in Form *chemischer Energie* speichern und für die CO_2-Assimilation nutzen. Die Magnesium-Ionen halten hierbei die lichtabsorbierenden Chlorine in starren Stapelpositionen (kein Energieverlust durch thermische Schwingungsanregungen) und erhöhen damit auch die Geschwindigkeit für den Übergang des kurzlebigen angeregten Singulett- in den längerlebigen Triplett-Molekülzustand.

2.3 Organische Verbindungen des Magnesiums[8,9,15,16]

Darstellung. Die für Synthesen im Laboratorium und in der Technik geschätzten **Organylmagnesiumhalogenide („Grignardverbindungen“**[16]**) RMgX** (R = *Organyl*, aber auch *Silyl*, *Germyl*) gewinnt man durch Einwirkung von *Organylhalogeniden* RX auf *aktivierte Magnesiumspäne* („*Direktverfahren*“), die **Magnesiumdiorganyle MgR_2** durch „*Dismutation*“ gemäß $2\,RMgX \rightleftarrows MgR_2 + MgX_2$, indem man die mit den Grignardverbindungen im Gleichgewicht stehenden *Magnesiumdihalogenide* abtrennt (z. B. durch Ausfällen mit Dioxan aus Diethyletherlösungen), ferner durch Umsetzung von *Magnesium* mit *Quecksilberdiorganylen* („*Transmetallierung*“):

$$Mg \xrightarrow[Direktverfahren]{+\,RX} \mathbf{RMgX} \xrightarrow[Dismutation]{\times 2;\ -\,MgX_2} \mathbf{MgR_2} \xleftarrow[Transmetallierung]{+\,HgR_2;\ -\,Hg} Mg.$$

---

[14] **„Chlorophyll a“** findet sich in allen O_2-liefernden Organismen. In höheren Pflanzen findet man zusätzlich „*Chlorophyll b*“ (Molverhältnis a : b ca. 3 : 1), das sich von Chlorophyll a durch Ersatz der Me- gegen eine CHO-Gruppe im Ring II ableitet. Auch Algen enthalten Chlorophyll b, Meeresalgen zudem „*Chlorophyll d*“ (Tausch der Vinyl- gegen die CHO-Gruppe im Ring I). Weitere Chlorophylle (c_1, c_2, Bakteriochlorophylle) leiten sich vom Chlorophyll a durch Ersatz von R gegen H, durch Dehydrierung der 7,8-Position usw. ab.

[15] **Literatur.** Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*“, 5. Aufl. Teubner, Wiesbaden 2005; B. Bogdanović: „*Katalytische Synthese von Organolithium und -magnesium-Verbindungen – Anwendung in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher*“, Angew. Chem. **97** (1985) 253–264; Int. Ed. **24** (1985) 262; P. R. Markies, O. S., Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek: „*X-Ray Structural Analyses of Organomagnesium compounds*“, Adv. Organomet. Chem. **32** (1991) 147–226; R. D. Riecke: „*Preparation of Highly Reactive Metal Powders and their Use in Organic and Organometallic Synthesis*“, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 301–306; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Magnesium*“ (vgl. Vorwort); E. Weiß: „*Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen*“, Angew. Chem. **105** (1993) 1565–1587; Int. Ed. **32** (1993) 1504; A. Fürstner: „*Chemie von und mit hochaktivierten Metallen*“, Angew. Chem. **105** (1993) 171–197; Int. Ed. **32** (1993) 164; H. M. Walborsky: „*Wie entsteht eine Grignard-Verbindung*?“ Chemie in unserer Zeit **25** (1991) 108–116; Houben-Weyl: „*Magnesium*“, **13/2** (1973/1974); H. G. Richey (Hrsg.): „*Grignard Reagents: New Developments*“, Wiley, New York 2000; R. E. Mulrey: „*s-Block metal inverse crowns: synthetic and structural synergisms in mixed alkali-magnesium (or zinc) amide chemistry*“, Chem. Commun. (2000) 1049–1065.

[16] **Geschichtliches.** Die Verbindungen RMgX wurden um 1900 von Victor Grignard (1871–1935; Nobelpreis 1912) im Rahmen seiner Doktorarbeit (Lehrer: P. Barbier) entdeckt und in der Folgezeit von ihm und seiner Schule eingehend hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Man nennt sie ihm zu Ehren Grignard-Verbindungen. Magnesiumdiorganyle MgR_2 (R = Et) erhielt erstmals 1866 J. A. Wanklyn durch Transmetallierung.

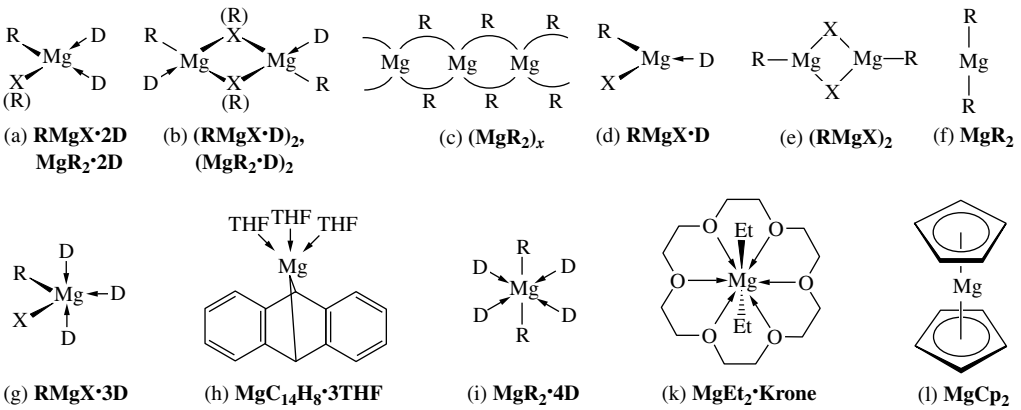
(i) Grignardverbindungen. Die *Aktivierung* des beim Direktverfahren benötigten Magnesiums erfolgt gewöhnlich durch *Iod*. Es bildet mit Magnesium zunächst *Magnesiumdiiodid*, das letzte Spuren von Wasser bindet und Magnesium von seiner Oxidhaut befreit, wonach die Reaktion mit den Organylhalogeniden einsetzen kann („*Anspringen*“ der Grignardreaktion). Besonders aktives Magnesium entsteht durch *Reduktion* von wasserfreiem $MgCl_2$ mit K in THF ($MgCl_2 + 2K \rightarrow$ „Riecke-Mg“ $+ 2KCl$), durch *Zersetzung* von katalytisch aus Mg und H_2 gewonnenem MgH_2 (MgH_2 (aktiv) $\rightarrow$ „Mg (aktiv)“ $+ H_2$) bzw. durch *Austausch* von K in KC_8 gegen Mg ($2KC_8 + MgI_2 \rightarrow$ „Mg-Graphit“ $+ 2KI$). Reaktives Magnesium setzt sich sogar mit *Organylfluoriden* oder *Silylhalogeniden* um oder bildet mit RBr bereits bei $-78\,^\circ C$ Grignardverbindungen, wogegen I_2-aktiviertes Mg nur mit RBr, RI und gegebenenfalls RCl bei Raumtemperatur und darüber reagiert (die Reaktivität von RX hinsichtlich Mg wächst in der Reihenfolge X = I > Br > Cl > F und R = Alkyl > Aryl). Als Medium verwendet man meist Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF), wobei sich Etherate $RMgX \cdot n$Ether ($n = 2$–3) bilden (in der Technik setzt man auch THF-haltigen Petrolether ein).

(ii) Magnesiumdiorganyle können außer durch *Dismutation* oder *Transmetallierung* (auf letzterem Wege lassen sich auch *Magnesiumdisilyle* bzw. *-germyle* gewinnen), darüber hinaus durch Einwirkung von *Lithiumorganylen* auf *Grignardverbindungen* („*Metathese*“) bzw. durch Addition von MgH_2 in THF bei 70–100 °C an 1-Alkene („*Hydromagnesierung*“) in Gegenwart katalytischer Mengen $C_{14}H_{10}/TiCl_4$ bzw. $C_{14}H_{10}/ZrCl_4$ dargestellt werden ($C_{14}H_{10}$ = Anthracen), wobei man benötigtes MgH_2 im „Eintopfverfahren“ zunächst in THF aus Magnesium und Wasserstoff in Gegenwart von $C_{14}H_{10}/TiCl_4$ bzw. $C_{14}H_{10}/CrCl_3$ erzeugt (vgl. Darst. von MgH_2):

$$RMgX \xrightarrow[\textit{Metathese}]{+\,LiR;\ -\,LiX} \mathbf{MgR_2} \xleftarrow[\textit{Hydromagnesierung}]{+\,2\,CH_2{=}CHR'} MgH_2 \xleftarrow[C_{14}H_{10}/TiCl_4]{+\,H_2} Mg.$$

Einige Magnesiumorganyle MgR_2 entstehen schließlich durch Anlagerung von Magnesium an geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Butadien oder Anthracen („*Metalladdition*“). Das im Formelbild (f) wiedergegebene *orangegelbe* Addukt $Mg(Anthracen) \cdot 3\,THF$ liefert mit Chloriden wie $TiCl_4$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, $ZrCl_4$ das für die Mg-Hydrierung, die MgH_2-Dehydrierung und die Hydro- bzw. Dehydromagnesierung wirksame Katalysatorsystem (s. o.).

Eigenschaften. Aus Donor-Lösungsmitteln kristallisieren RMgX und MgR_2 vielfach als *farblose*, hydrolyse- und luftempfindliche Addukte $RMgX \cdot 2D$, $MgR_2 \cdot 2D$ und $[MgR_2 \cdot D]_2$ aus (Strukturen s. unten). Die Addukte $RMgX \cdot 2D$ zersetzen sich – ohne zu schmelzen – bei 100–150 °C, wobei die Donatoren unter gleichzeitiger Bildung der Dismutationsprodukte MgR_2 und MgX_2 mehr oder minder vollständig abgegeben werden und sich die gebildeten Diorganyle überdies zum Teil zersetzen. Die Addukte $MgR_2 \cdot nD$ geben andererseits schwächere Donoren wie Diethylether leicht unter Bildung polymerer, *farbloser*, meist fester, hydrolyse- und luftempfindlicher (pyrophorer), kohlenwasserstoffunlöslicher Diorganyle $(MgR_2)_x$ ab, die sich teils vor Erreichen des Schmelzpunktes zersetzen (z. B. „*Dimethylmagnesium*“ $MgMe_2$ ab 220 °C unter Bildung von $(MgCH_2)_n$ und Methan, „*Diethylmagnesium*“ $MgEt_2$ ab 170 °C unter Bildung von MgH_2 und Ethylen, „*Diphenylmagnesium*“ bei 280 °C unter Bildung von Mg und Diphenyl), teils aber auch unzersetzt schmelzen (z. B. $Mg(CH_2tBu)_2$: Smp. 111–113 °C; $MgCp_2$ mit $Cp = C_5H_5$; Smp. 176 °C; $MgiBu_2$ ist bei Raumtemperatur bereits flüssig (!)).



Strukturen. Im **Kristall** liegen die Magnesiumorganyle RMgX und MgR_2 ($d_{MgC} = 2.1–2.3$ Å; ∢ CMgC/MgCMg = 70–75/105–110°) sowie entsprechende Silyl- oder Germylderivate *unsolvatisiert* oder *solvatisiert*, ferner *monomer*, *dimer* oder *polymer* und schließlich mit *vierfach*-, aber auch *kleiner* oder *größer vierfach* koordiniertem Magnesium vor. **$KZ_{Mg} = 4$:** *tetraedrisches* Mg in $EtMgBr(OEt_2)_2$ (a), $PhMgBr(THF)_2$ (a), $[EtMgBr(NEt_3)]_2$ (b), $MgMe_2$(tmeda) mit tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (a), $[MgEt_2(OEt_2)]_2$ (b), $Mg(SiMe_3)_2$(DME) mit DME = $MeOCH_2CH_2OMe$ (b), $[MgEt_2(OEt_2)]_2$ (b), $[MgR_2]_x$ mit R = Me, Et, Ph usw. (c). **$KZ_{Mg} < 4$:** *trigonal-planares* Mg in $(Me_3Si)_2CHMgCl(OEt_2)$ (d), $[Me_3SiMgBr]_2$ (e), $[Me_3SiMgI]_2$ (e); *lineares* Mg in $MgTsi_2$ mit Tsi = $C(SiMe_3)_3$ (f). **$KZ_{Mg} > 4$:** *fünfzähliges* (≈ *trigonal-pyramidales*) Mg in $MeMgBr(THF)_3$ (g), $Me_3SiMgBr$(pmdta) mit pmdta = $Me_2NCH_2CHN(Me)CH_2CH_2NMe_2$ (g) Mg(Anthracen)$(THF)_3$ (h), *sechszähliges* (oktaedrisches) Mg in $Mg(GeMe_3)_2(DME)_2$ (i), *achtzähliges* Mg in $MgEt_2$(18-Krone-6) (k), *zehnzähliges* Mg in „Magnesocen" $MgCp_2$ mit Cp = C_5H_5 (l) („Sandwich-Struktur" mit D_{5d}-Symmetrie). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die Bildung der Verbindung $PhMg_4X$ (X = F, Cl) aus Mg-Dampf und PhX, die möglicherweise Mg-Cluster enthält.

In **Lösung** stehen die *monomeren* Grignard-Verbindungen RMgX mit ihren *Dimeren* $[RXMg]_2$, ihren *Dismutationsprodukten* MgR_2 und MgX_2 sowie ihren *Dissoziationsprodukten* RMg^+ und $RMgX_2^-$ im Gleichgewicht (Donormoleküle nachfolgend übersichtlichkeitshalber weggelassen):

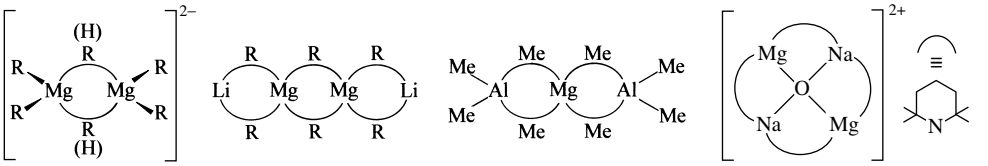
$$MgR_2 + MgX_2 \overset{(1)}{\rightleftarrows} \mathbf{2\,RMgX} \overset{(2)}{\rightleftarrows} RMg\begin{matrix}X\\ \diagup\diagdown\\ X\end{matrix}MgR \overset{(3)}{\rightleftarrows} RMg^+ + RMgX_2^- . \qquad (1, 2, 3)$$

Die Gleichgewichtslage hängt hierbei von der Art der *Magnesiumbindungspartner* (R, X, Donor), vom *Lösungsmittel*, der RMgX-*Konzentration* und der *Temperatur* ab. So liegt das Dismutationsgleichgewicht (1) („*Schlenk-Gleichgewicht*") bei Normalbedingungen in Diethylether praktisch vollständig, in Tetrahydrofuran noch deutlich auf der RMgX-Seite. Als Folge des Schlenk-Gleichgewichts verhalten sich Lösungen von RMgX sowie äquimolekulare Mischungen von MgR_2 und MgX_2 gleichartig. Das *Dimerisierungsgleichgewicht* (2) (Hinreaktion = *Assoziation*; Rückreaktion = *homolytische Dissoziation*) liegt andererseits in Diethylether im Falle X = F und Cl über einen weiten Konzentrationsbereich auf der rechten Seite, im Falle X = Br und I bei nicht zu hoher Konzentration auf der linken Seite. Die *heterolytische Dissoziation* (3) schließlich erfolgt nur in sehr geringem Ausmaß, ist aber für die elektrische Leitfähigkeit etherischer RMgX-Lösungen sowie für die Bildung von Organylradikalen sowohl an der Kathode als auch der Anode verantwortlich ($RMg^+ + e^- \rightarrow R^{\cdot} + Mg$; $RMgX_2^- \rightarrow R^{\cdot} + MgX_2 + e^-$). Die Radikale $R^{\cdot}$ dimerisieren an den Elektroden oder reagieren mit letzteren – wie im Falle von Pb-Elektroden – unter Bildung von Metallorganylen (z. B. PbR_4). Auch die Magnesiumdiorganyle können in Anwesenheit geeigneter Liganden, die wie 15-Krone-5 (S. 1321) mit RMg^+ stabile Komplexe bilden, gemäß $2\,MgR_2 \rightleftarrows RMg^+ + MgR_3^-$ elektrolytisch dissoziieren (Bildung von RMg(15-Krone-5)$^+$; bezüglich MgR_3^- s. u.; 18-Krone-6 führt zu Komplexen wie (k)).

Reaktivität. *Grignardverbindungen* sind insgesamt weniger reaktiv als Lithiumorganyle (S. 1264), setzen sich aber wie diese mit Elementhalogeniden, -alkoxiden, -sulfiden EX_n vielfach unter X/Organyl-Substitution zu Elementorganylen um ($EX_n + nRMgX \rightarrow ER_n + nMgX_2$, z. B. $AsCl_3 \rightarrow AsMe_3$, $SiCl_4 \rightarrow SiMe_4$, $\frac{1}{8}S_8 \rightarrow RSMgX$) und lassen sich ferner an Mehrfachbindungssysteme addieren (A═B + RMgX → R—A—B—MgX (→ R—A—B—H + Mg(OH)X nach der Hydrolyse), z. B.: $O_2 \rightarrow ROOH, ROH$; $R_2C{=}O \rightarrow R_3COH$; $CO_2 \rightarrow RCO_2H$; $RC{\equiv}N \rightarrow R_2C{=}NH, R_2C{=}O$).

Organische Verbindungen von Metallen der I.–III. Hauptgruppe vermögen sich unter Bildung von Addukten („*at-Komplexen*") an MgR_2 anzulagern. So entstehen mit „Lithiumorganylen" LiR (R z. B. Me, Ph, aber auch H) als „Alkalimetallorganylen" **M^IR** „*Magnesate*" der Zusammensetzung $LiMgR_3$ und Li_2MgR_4 (z. B. $LiMgPh_3$, Li_2MgMe_4), welche die mit Al_2R_6 und AlR_4^- isoelektronischen Ionen $Mg_2R_6^{2-}$ (m) und MgR_4^{2-} mit jeweils tetraedrisch von R koordiniertem Magnesium enthalten. Allerdings liegen die Anionen nur bei Komplexierung der Li^+-Kationen mit starken Chelatliganden in *freier*, ansonsten in *lithiumgebundener Form* (n) vor (Li^+ trägt in letzterem Falle zusätzliche Donormoleküle; die Struktur des aus LiMe und $MgMe_2$ neben Li_2MgMe_4 erhältlichen Addukts Li_3MgMe_5 leitet sich vom tetraedrisch gebauten Li_4Me_4 (S. 1266) durch Ersatz einer Li-Tetraederecke gegen MgMe ab). Im Falle sperriger Gruppen R erfolgt nur eine einfache LiR-Addition an MgR_2, und die gebildeten Anionen MgR_3^- verbleiben gegebenenfalls monomer (trigonal-planar von R koordiiertes Mg; vgl. AlR_3). Als Beispiele für Addukte von MgR_2 mit „Erdalkalimetallorganylen" **$M^{II}R_2$** wurden weiter oben solche von MgR_2 mit „Magnesiumdiorganylen" MgR_2 besprochen. Die vorliegenden polymeren Produkte $(MgR_2)_x$ (c) mit kettenförmigem Bau lassen sich ähnlich wie $LiMgR_3$ und Li_2MgR_4 mit starken Chelatliganden heterolytisch in ligandenkomplexierte kationische und anionische magnesiumhaltige Kettenbruchstücke aufspalten (s. o.). Mit „Aluminiumtrimethyl" $AlMe_3$ als „Erdmetallorganyl" **$M^{III}R_3$** reagiert $MgMe_2$ nicht als Me^--Akzeptor, sondern als Me^--Donator und bildet ein dem Magnesiumalanat $Mg(AlH_4)_2$ entsprechendes „*Alanat*" $Mg(AlMe_4)_2$ (o), in welchem sowohl Al wie Mg tetraedrisch von Methyl ko-

ordiniert vorliegt. In entsprechender Weise lassen sich halogenierte „Alanate" $Mg(AlCl_3R)_2$ und $Mg(AlCl_2R_2)_2$ synthetisieren (vgl. Magnesium-Batterie). An organische Verbindungen von Metallen der IV.–VI. Hauptgruppe lagern sich Magnesiumorganyle anders als die reaktiven Lithiumorganyle nicht mehr unter „at-Komplexbildung" an (z. B. keine Bildung von $SbMe_4^-$).



(m) $[MgR_3]_2^{2-}$, $[MgR_2H]_2^{2-}$ (n) $Li_2Mg_2R_6$ (o) $MgAl_2Me_6$ (p) $[Na_2Mg_2(NR_2)_4]^{2+}$

Derivate. Unter den *Derivaten* RMgX der Magnesiumdiorganyle MgR_2 kennt man außer den als Grignard-Verbindungen bezeichneten **Halogeniden RMgHal** (X = Halogen) auch **Hydride RMgH** (X = H; gewinnbar in THF aus MgR_2 und MgH_2 als dimere THF-Addukte $(THF)RMg(\mu\text{-}H)_2MgR(THF)$ mit H-Brücken), **Alkoxide RMgOR** (X = OR; gewinnbar aus MgR_2 und ROH; in Donorabwesenheit vielfach Kuban-Struktur $(RMgOR)_4$ mit abwechselnd Mg und O in Würfelecken; vgl. S. 1171) oder **Amide RMgNR$_2$** (X = NR_2; gewinnbar aus MgR_2 und R_2NH) bzw. **Phosphanide RMgPR$_2$** (X = PR_2). Erwähnt sei die Bildung des hexameren Magnesiumphosphandiids $(MgPR^*)_6$ durch Deprotonierung von R^*PH_2 (PR^* = PSi*t*Bu_3-Gruppen und Mg-Atome besetzen abwechselnd die Ecken eines hexagonalen Prismas) sowie das Kation $[Na_2Mg_2(NR_2)_4]^{2+}$ ((p) ohne O^{2-}) mit zentralem achtgliedrigem Ring, das als „*inverser Kronenether*" z. B. O^{2-}-Anionen unter Bildung von (p) komplexieren kann (bzgl. Kronenether vgl. (k)).

Verwendung. Etherische Grignardverbindungen werden in der anorganischen und organischen Chemie zur *Herstellung* von *elementorganischen* und zur *Reduktion* von *ungesättigten Verbindungen* ($R_2C{=}O$, $RC{\equiv}N$ usw.) sowie in der analytischen Chemie zur *Bestimmung* von *aktivem Verbindungs-Wasserstoff* (Methode nach „*Zerewitinow*") genutzt.

3 Das Calcium, Strontium, Barium und Radium[17, 18, 19]

3.1 Die Elemente Calcium, Strontium, Barium, Radium[17, 18, 19]

3.1.1 Vorkommen

Das **Calcium** gehört zu den 5 häufigsten Elementen und ist am Aufbau der Erdrinde als *dritthäufigstes Metall* (nach Al und Fe) mit 3.4% beteiligt, und zwar findet es sich in der Natur in *kationischer Form* als *Carbonat, Sulfat, Silicat, Phosphat* und *Fluorid*, d. h. Salzen, welche in Wasser *schwer-* oder *unlöslich* sind (die entsprechenden Alkalisalze sind löslich, worauf das im Vergleich zu den Alkalimetallen ganz andersartige Vorkommen des Calciums und seine geologische Bedeutung (Bildung von Gebirgen) zurückzuführen ist). Calciumcarbonate machen etwa 7% der Erdkruste aus und bedecken als fossile Überreste früherer Meereslebewesen weite Teile der Erdoberfläche als Sedimentgestein. Darüber hinaus enthält auch das *Meerwasser* große Mengen an Calcium in Form von Ca^{2+}-Ionen (0.4 g pro Liter).

---

[17] **Literatur.** R. D. Goodenough, V. A. Stenger: „*Magnesium, Calcium, Strontium and Radium*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 591–664; COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Group IIA Metals*" (vgl. Vorwort); ULLMANN (5. Aufl.): „*Calcium and Calcium Alloys*", „*Calcium Antagonists*", „*Calcium Carbide*", „*Calcium Chloride*", „*Calciumsulfate*", **A 4** (1985) 515–584; „*Strontium and Strontium Compounds*" **A 25** (1994); „*Barium and Barium Compounds*", **A 3** (1985) 325–341; GMELIN: „*Calcium*", Syst.-Nr. **28**; „*Strontium*", Syst.-Nr. **29**; „*Barium*", Syst.-Nr. **30**; „*Radium*", Syst.-Nr. **31**; M. Hargittai: „*The Molecular Geometry of Gase-Phase Metal Halides*", Coord. Chem. Rev. **91** (1988) 35–88. Vgl. auch Anm. 32, 33.

[18] **Geschichtliches.** Das **Calcium** wurde *erstmals* 1808 von J. J. Berzelius und M. M. Pontin nach der „*Amalgam-Methode*" *gewonnen* (vgl. Darstellung von Radium). Der **Name** leitet sich ab von dem lateinischen Wort *calx* (Genitiv: *calcis*) für den Kalk ($CaCO_3$, CaO, $Ca(OH)_2$). – A. Crawford zeigte 1790, dass ein bei Strontian in Schottland gefundenes, dem Witherit ($BaCO_3$) entsprechendes Mineral ($SrCO_3$) ein neues, metallisches Element enthielt, dem H. Davy den **Namen Strontium** gab. Die unterschiedliche Zusammensetzung von *Calcit, Strontianit* und *Witherit* MCO_3 wies T. C. Hope 1791 durch charakteristische *Flammenfärbungen* der Verbindungen nach: *orangerot* (M = Ca), *hellrot* (Sr), *gelbgrün* (Ba). Unreines *elementares* Strontium erhielt wahrscheinlich erstmals H. Davy 1809 nach der „Amal-

Das Carbonat kommt hauptsächlich als „*Calcit*“ („*Kalkspat*“) $CaCO_3$ u.a. in Form von *Kalkstein* (z.B. weite Teile der Nordalpen), *Marmor*, *Kreide*, *Muschelkalk* sowie in riesigen Mengen als „*Dolomit*“ $CaMg(CO_3)_2$ (z.B. Teile der Südalpen), seltener als „*Aragonit*“ $CaCO_3$ (z.B. Bahamas), sehr selten als „*Vaterit*“ $CaCO_3$ vor (Näheres S. 1249). Das Sulfat bildet als „*Gips*“ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (wasserfrei: „*Anhydrit*“ $CaSO_4$) gewaltige Lager (vgl. S. 1251). Silicate des Calciums gehören zur überwiegenden Masse der Silicatgesteine (S. 952). Phosphate finden sich als „*Apatit*“ $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ und als „*Phosphorit*“ $Ca_3(PO_4)_2$ (S. 744), das Fluorid kommt als „*Flussspat*“ („*Fluorit*“) CaF_2 (S. 1241) vor.

Das **Strontium** und das **Barium** gehören zu den weniger häufigen Elementen (vgl. S. 78). Die hauptsächlichsten Mineralien sind „*Cölestin*“[20] $SrSO_4$ und „*Strontianit*“ $SrCO_3$ sowie „*Baryt*“[20] („*Schwerspat*“) $BaSO_4$ und „*Witherit*“[20] $BaCO_3$. Das **Radium** ist als *radioaktives Zerfallsprodukt* des Uranisotops $^{238}_{92}U$ (S. 1885) insbesondere in der *Pechblende* UO_2 (S. 1949) enthalten. Aber auch in diesem Mineral ist der Radiumgehalt nur *sehr gering* (0.34 g je 1000 kg Uran), da im radioaktiven Gleichgewicht erst auf 2.78 Millionen Uranatome 1 Radiumatom entfällt (S. 1896).

Isotope (vgl. Anh. III). Die Tab. 108 gibt Massenzahlen und Häufigkeiten der *natürlich* vorkommenden Isotope des Calciums (6 Nuklide), Strontiums (4) und Bariums (7) zusammen mit wichtigeren *künstlich* hergestellten Isotopen dieser Elemente sowie Anwendungen der Nuklide in der *NMR-Spektroskopie*, *Tracer-Technik* und *Medizin* wieder. Das Nuklid $^{87}_{38}Sr$, gebildet durch β-Zerfall von natürlich vorkommendem $^{83}_{37}Rb$, findet sich in einigen Mineralien in 99 %iger Reinheit und wird zur geologischen Altersbestimmung herangezogen. Alle bisher bekannten 25 Isotope des Radiums (Massenzahlen 206–230; je 2 Kernisomere der Massenzahlen 213 und 216) sind radioaktiv und teils α-, teils β^--Strahler. *Natürlich*

Tab. 108 Natürliche und einige künstliche Isotope des Calciums, Strontiums, Bariums.[a)]

$_{20}$Ca	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.	$_{38}$Sr	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.	$_{56}$Ba	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.
^{40}Ca	96.941	stabil	–	^{82}*Sr*	*künstl.*	*25 d* (*K*)	*Tracer*	^{130}Ba	0.106	stabil	–
^{42}Ca	0.647	stabil	–	^{84}Sr	0.56	stabil	–	^{132}Ba	0.101	stabil	–
^{43}Ca	0.135	stabil	*NMR*	^{85}*Sr*	*künstl.*	*64 d* (*K*)	*Tracer*	^{133}*Ba*	*künstl.*	*7.2 a* (*K*)	*Tracer*
^{44}Ca	2.086	stabil	–				*Medizin*	^{134}Ba	2.417	stabil	–
^{45}*Ca*	*künstl.*	*165 d* (β^-)	*Tracer*	^{86}Sr	9.86	stabil	–	^{135}Ba	6.592	stabil	*NMR*
^{46}Ca	0.004	stabil	–	^{87}Sr	7.00	stabil	*NMR*	^{135m}*Ba*	*künstl.*	28.7 h	*Tracer*
^{47}*Ca*	*künstl.*	*4.53 d* (β^-)	*Tracer*	^{88}Sr	82.58	stabil	–	^{136}Ba	7.854	stabil	–
^{48}Ca	0.187	stabil	–	^{90}*Sr*	*künstl.*	*28.1 a* (β^-)	*Tracer*	^{137}Ba	11.32	stabil	*NMR*
							Medizin	^{138}Ba	71.70	stabil	–
								^{140}*Ba*	*künstl.*	*12.80 d* (β^-)	*Tracer*

a) K = Elektroneneinfang; β^- = β-Strahler; m = metastabil; d = Tage; a = Jahre; h = Stunden.

gam-Methode“ (s.u.). A. Matthiessen und R.W. Bunsen gewannen *reines* Strontium 1855 durch Elektrolyse von geschmolzenem $SrCl_2/NH_4Cl$. – C.W. Schade vermutete ab 1774 ein neues metallisches Element im Mineral Schwerspat (*Baryt* $BaSO_4$), dem Davy den **Namen Barium** gab[20]. Unreines *elementares* Barium stellte wohl erstmals H. Davy 1809 nach der „Amalgam-Methode“ (s.u.) dar). In *reiner* Form erzeugten A. Matthiessen und R.W. Bunsen das Element 1855 durch Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2/NH_4Cl$. – Metallisches **Radium** wurde erstmals 1910 von Marie Curie und André Louis Debierne gewonnen. Entdeckt wurde das Element 12 Jahre vorher (1898) in der Pechblende von dem Ehepaar Marie und Pierre Curie. Seinen **Namen** erhielt es von der ausgesandten Strahlung: radius (lat.) = Lichtstrahl.

[19] **Physiologisches.** Analog Magnesium ist **Calcium** Ca^{2+} für Menschen, Tiere und Pflanzen *essentiell* (der Mensch enthält ca. 15 g Ca^{2+} pro kg; Ca-reich sind inbesondere Knochen, Gehäuse, Schalen). Es wird bei Menschen und Tieren für die Bildung von Stützsubstanzen (Steuerung u.a. durch Schilddrüsenhormone) und Zellwänden, sowie für die Zellteilung, Muskelkontraktion, Blutgerinnung, Nervenleitung und bei Pflanzen für deren Wachstum benötigt. Der Mensch scheidet täglich 50–300 mg Calcium aus und sollte mindestens die gleiche Menge pro Tag aufnehmen. *Calciumüberschuss* führt beim Menschen (wie Iodmangel) zur Kropfbildung. **Strontium** Sr^{2+} ist für den Menschen, der ca. 4 mg pro kg enthält, *weder essentiell, noch toxisch* und verhält sich im Organismus analog Calcium. Demgemäß wird das langlebige radioaktive Nuklid $^{90}_{38}Sr$ (s.o.), gebildet bei der Urankernspaltung (S. 1925), in den Knochen inkorporiert und ist daher ein gefährliches Folgeprodukt von Atombomben- und Reaktorexplosionen. **Barium** Ba^{2+} ist für den Menschen, der ca. 0.3 mg pro kg enthält, *nicht essentiell, aber toxisch* (MAK-Wert = 0.5 mg Staub/m^3) und verursacht Muskelkrämpfe sowie Herzstörungen (Gegenmittel: Na_2SO_4, das unlösliches $BaSO_4$ ergibt). Demgemäß sind alle in Wasser oder in der verdünnten Salzsäure des Magens *lösliche Bariumsalze giftig* (z.B. tödliche Dosis 0.1 g $BaCl_2$ je kg Körpergewicht), und das für Röntgenaufnahmen des Darmkanals dienende *unlösliche* $BaSO_4$ muss deshalb völlig frei von löslichem $BaCl_2$ oder $BaCO_3$ sein. $BaCO_3$ dient z.B. zum Vertilgen von Ratten und Mäusen.

[20] Coelestus (lat.) = himmelblau (manche Abarten des Coelestin sind durch Beimengungen hellblau gefärbt); barys (griech.) = schwer; Witherit nach W. Withering, dem Entdecker des Minerals in der Natur.

treten die Nuklide $^{223}_{88}$Ra (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 11.43$ Tage), $^{224}_{88}$Ra (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 3.64$ Tage), $^{226}_{88}$Ra (α-Strahler, $\tau_{1/2} = 1602$ Jahre; längstlebiges Ra-Isotop; als *Tracer* und in der *Medizin* genutzt) und $^{228}_{88}$Ra (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 5.77$ Jahre) auf.

3.1.2 Darstellung

Die Darstellung der Erdalkalimetalle erfolgt sowohl auf *chemischem Wege* (vor allem Be, Ca, Sr, Ba) als auch auf *elektrochemischem Wege* (vor allem Mg, Ra). Metallisches **Calcium** wird *technisch* praktisch ausschließlich auf ersterem Wege durch *Reduktion* von *Calciumoxid* CaO mit *Aluminium* im Vakuum bei 1200 °C gewonnen („*aluminothermische Methode*"):

$$4\,CaO + 2\,Al \rightarrow 3\,Ca + CaAl_2O_4\,.$$

Die Reduktion von CaO mit *Wasserstoff* gelingt nicht, während sie mit *Kohlenstoff* zu Calciumcarbid CaC_2 führt (s. dort). Möglich ist demgegenüber eine Reduktion von *Calciumdichlorid* mit *Natrium*. Die elektrochemische Darstellung von Calcium (Elektrolyse einer Schmelze von $CaCl_2$ in Gegenwart von schmelzpunktserniedrigendem CaF_2 und KCl bei 700 °C an Kohleanoden und Eisenkathoden) spielt technisch keine Rolle mehr.

Die Darstellung von **Strontium** und **Barium** erfolgt wie beim Calcium hauptsächlich aluminothermisch durch *Reduktion* der *Oxide* mit *Aluminium* bei hohen Temperaturen im Vakuum ($3\,MO + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 3\,M$) und im Falle von Strontium in kleinerem Maßstab auch durch Elektrolyse einer Schmelze von $SrCl_2$ in Anwesenheit von schmelzpunktserniedrigendem KCl (die elektrochemische Erzeugung von Barium bereitet – wegen der Löslichkeit von Ba im Elektrolyten $BaCl_2$ – Schwierigkeiten).

Die Aufarbeitung der *Pechblende* UO_2 und anderer Uranerze (zum Beispiel des *Carnotits* $K_2(UO_2)_2[V_2O_8] \cdot 3\,H_2O$ auf **Radium** erfolgt in der Weise, dass man Radium nach Zusatz von *Bariumsalz* gemeinsam mit dem *Barium* als schwerlösliches *Sulfat* ausfällt (s. unten) und anschließend die beiden Elemente durch fraktionierende Kristallisation der *Bromide* bzw. *Chromate* voneinander trennt. Das *metallische* Radium lässt sich dann aus den Lösungen reiner Salze *elektrolytisch* an einer Quecksilberkathode als *Amalgam* abscheiden und hinterbleibt beim Erhitzen des Amalgams auf 400–700 °C in einer Wasserstoffatmosphäre („*Amalgam-Methode*"). *Chemisch* kann es wie Ca, Sr, Ba durch *Reduktion* des *Oxids* mit *Aluminium* bei 1200 °C im Vakuum gewonnen werden (s. o.).

3.1.3 Physikalische Eigenschaften

Alle Glieder der Erdalkaligruppe sind *Metalle* (*Leichtmetalle*), doch ist beim *Beryllium*, wie aus dem hohen Schmelz- und Siedepunkt und der großen Sublimationsenthalpie (verglichen mit den entsprechenden Daten der höheren Elementhomologen) hervorgeht, noch ein erheblicher *kovalenter* Anteil am Aufbau des Metalls wirksam. Die im Vergleich zu den im Periodensystem links benachbarten Alkalimetallen (s. dort) kleineren Ionenradien und doppelt so großen Ionenladungen der Erdalkalimetalle bedingen ganz allgemein höhere Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Sublimationsenthalpien, Härten (vgl. Tafel III).

Das **Calcium** ist ein *silberweißes* (im höchstreinen Zustande *hellgoldgelbes*), glänzendes, an der Luft jedoch schnell anlaufendes Metall (Smp. 839 °C, Sdp. 1482 °C), welches so weich wie Blei ist, die Dichte 1.54 g/cm^3 besitzt und sowohl in einer hexagonal- als auch in einer kubisch-dichtesten Packung kristallisiert. Reines **Strontium** (Dichte = 2.6 g/cm^3, *hellgoldgelb-glänzend*, falls höchstrein, ansonsten *silberweiß*) schmilzt bei 768 °C, siedet bei 1380 °C, kristallisiert in hexagonal-dichtester Packung und ähnelt im übrigen vollkommen dem Calcium. **Barium** (kubisch-raumzentriert) ist normalerweise ein *silberweißes*, in höchstreinem Zustande jedoch *goldgelbes* Metall und weich wie Blei. Es schmilzt bei 710 °C, siedet bei 1537 °C und besitzt die Dichte 3.65 g/cm^3. **Radium** (kubisch-raumzentriert) stellt ein *weißglänzendes*, bei ca. 700 °C schmelzendes und bei ca. 1140 °C siedendes Metall (Dichte = 5.50 g/cm^3) dar.

3.1.4 Chemische Eigenschaften, Verwendung

Die *Abstufung der chemischen Eigenschaften* der Erdalkalimetalle ist dadurch gegeben, dass vom Beryllium zum Radium hin das Normalpotential in Übereinstimmung mit den abnehmenden Ionisierungspotentialen negativer wird (vgl. Tafel III), entsprechend einer *Zunahme*

des elektropositiven (unedlen) *Charakters* und damit der Affinität zu elektronegativen Elementen. So nimmt z. B. die Beständigkeit der Metalle gegenüber *Luft* und *Wasser* vom Beryllium zum Radium hin ab, und in gleicher Richtung steigt auch die Neigung zur Vereinigung mit *Stickstoff*. Dass Beryllium und Magnesium so außerordentlich langsam mit Wasser reagieren, wird allerdings auch dadurch mitbedingt, dass ihre dabei sich bildenden Hydroxide viel schwerer löslich sind als die des Calciums, Strontiums, Bariums und Radiums, wodurch der Angriff des Wassers erschwert wird.

Das **Calcium** wird bei gewöhnlicher Temperatur von *Sauerstoff, Chlor, Brom* und *Iod* nur langsam angegriffen. Beim Erhitzen mit diesen Elementen erfolgt lebhafte Reaktion. Beim Verbrennen an der *Luft* entstehen sowohl Oxid wie Nitrid:

$$Ca + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CaO + 635.5\,kJ; \quad 3\,Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2 + 432.1\,kJ.$$

Da Calcium den Sauerstoff sehr fest bindet, kann es als kräftiges Reduktionsmittel zur Reduktion beständiger Oxide wie Cr_2O_3 dienen. Mit *Wasser* reagiert Calcium bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen lebhafter unter Wasserstoffentwicklung. In flüssigem *Ammoniak* löst sich Calcium mit tief blauschwarzer Farbe als Ammoniakat $Ca(NH_3)_6$, das als goldglänzender Festkörper isolierbar ist und sich beim Erwärmen unter H_2-Entwicklung zu Calciumamid $Ca(NH_2)_2$ zersetzt.

Die Elemente **Strontium**, **Barium** und **Radium** setzen sich wie Calcium mit *Halogenen*, *Sauerstoff* bzw. *Stickstoff* zu Halogeniden, Oxiden und Nitriden um (s. unten). Auch lösen sie sich in *Wasser* unter H_2-Entwicklung und in *Ammoniak* unter Bildung tiefblauschwarzer Ammoniakate $M(NH_3)_n$ auf.

Verwendung. Calcium (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) dient als *Reduktionsmittel* zur Herstellung von Metallen wie Cr, Zr, Th, U, Lanthanoiden aus ihren Halogeniden, ferner als *Raffinationsmittel* in der Metallurgie (z. B. Entfernung von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor aus Eisen, von Bismut aus Blei) sowie *Reinigungsmittel* von Gasen (z. B. Entfernung von Stickstoff aus Argon). Wichtig ist auch die Herstellung von *Calciumhydrid* (als Wasserstoffquelle) aus Calcium und Wasserstoff. In geringem Umfange verwendet man Ca als *Legierungsbestandteil* (z. B. Verstärkung von Aluminiumlagern). Strontium und Barium finden in Form von Verbindungen (insbesondere MCO_3, MSO_4; Förderländer u. a. Spanien, England, Kanada, Mexico), *metallisches Barium* (Weltjahreproduktion: wenige Tonnen) zudem in geringem Maße z. B. als Gettermaterial bei der Röhrenherstellung Verwendung. Von der Radioaktivität des Radiums macht man in der Medizin Gebrauch.

3.1.5 Erdalkalimetalle in Verbindungen

Alle Elemente der zweiten Hauptgruppe sind in ihren Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern *zweiwertig* mit der **Oxidationsstufe + 2**. Zwar existieren auch Halogenide des Calciums, Strontiums und Bariums von der Formel MX („*Subhalogenide*"), in denen die Erdalkalimetalle *einwertig* zu sein scheinen. Jedoch handelt es sich hier formal um *Mischungen von normalem Halogenid MX_2* und freiem Metall: $M^0M^{II}X_2$. Da im MX-Kristall nur zweiwertige Metallionen nachweisbar sind, kann man den Sachverhalt auch durch die Formulierung $M^{2+}(X^-)(e^-)$ zum Ausdruck bringen.

Die schwereren Erdalkalimetallkationen bevorzugen **Koordinationszahlen** im Bereich sechs bis neun. *Sechszählig* sind sie etwa in **Ca**Cl_2/**Sr**Cl_2/**Ca**O/**Sr**O/**Ba**O (jeweils oktaedrisches M^{2+}), *siebenzählig* in **Sr**I_2, *achtzählig* in **Ca**F_2/**Sr**F_2/**Ba**F_2 (jeweils kubisches M^{2+}) und **Ca**$O_2 \cdot 8H_2O$ (kubisch-antiprismatisches $Ca(H_2O)_8^{2+}$), *neunzählig* in $SrBr_2/BaCl_2$ (jeweils dreifach-überkappt-trigonal-prismatisches M^{2+}) und **Ca**$Cl_2 \cdot 6H_2O$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisches $Ca(H_2O)_9^{2+}$). Man kennt jedoch auch Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen mit $KZ_{M^{2+}}$ *kleiner sechs* (z. B. *eins* in gasförmigem MO, *zwei* in gasförmigen Diahalogeniden **Ca**Cl_2/**Sr**Br_2 (linear) sowie **Ca**F_2/**Sr**F_2/**Ba**F_2 (gewinkelt)) und *größer neun* (z. B. *zehn* in MCp^*_2 mit $Cp^* = C_5Me_5$).

In ihren Verbindungen mit *deutlich elektronegativeren* Bindungspartnern liegen Calcium, Strontium, Barium, Radium als **Kationen** Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} vor. Verbindungen mit Erdalkalimetall-**Anionen** sind *unbekannt*.

3.2 Anorganische Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums, Radiums[17]

3.2.1 Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle[17, 21]

Darstellung. In der *Technik* gewinnt man **Calciumdihydrid CaH_2** durch Überleiten von *Wasserstoff* über *kompaktes Calcium* bei 400 °C:

$$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2 + 184\,kJ\,.$$

In analoger Weise, aber bei niedrigeren Temperaturen (ab 215 bzw. 120 °C) bilden sich **Strontiumdihydrid SrH_2**, **Bariumdihydrid BaH_2** und **Radiumdihydrid RaH_2** *aus den Elementen*, während die Synthese von **Magnesiumdihydrid MgH_2** und **Berylliumdihydrid BeH_2** durch Wasserstoffaufnahme von kompaktem *Magnesium* (S. 1228) erst bei viel höheren Temperaturen (ab 500 °C/200 bar) und die von *Beryllium* (S. 1219) überhaupt nicht erfolgt. *Feinteilige*, z. B. durch Abdampfen von NH_3 aus einer Lösung von Ca,Sr,Ba in flüssigem Ammoniak gewonnene Erdalkalimetalle nehmen Wasserstoff bereits bei 0 °C auf.

Mit den entsprechenden *Erdalkalimetalldihalogeniden* reagieren die *Dihydride* beim Schmelzen gemäß $MH_2 + MX_2 \rightarrow 2\,MHX$ unter Bildung fester **Erdalkalimetallhalogenidhydride MHX** (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I), die auch aus M und MX_2 in einer Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C entstehen.

Eigenschaften. *Calciumdihydrid* ($\Delta H_f = -184$ kJ/mol) kommt als *weiße*, kristalline, nicht unzersetzt schmelzende Masse in den Handel ($p_{H_2} = 1$ atm bei 1000 °C), die mit *Wasser* heftig unter Wasserstoffentwicklung reagiert:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2 + 228\,kJ\,.$$

1 kg des Hydrids entwickelt dabei etwa 1 m^3 Wasserstoffgas. Mit *Stickstoff* bildet CaH_2 oberhalb 500 °C das Nitrid Ca_3N_2, mit *Ammoniak* das Amid $Ca(NH_2)_2$, mit *Kohlendioxid* bei erhöhter Temperatur das Formiat $Ca(HCO_2)_2$ und mit zahlreichen *Metalloxiden* die zugehörigen Metalle (vgl. „*Hydrimet-Verfahren*" S. 295).

Analoges gilt für *Strontium-* und *Bariumdihydrid* ($\Delta H_f = -177$ bzw. -172 kJ/mol; $p_{H_2} = 1$ atm bei ca. 1000 °C). Anders als die Dihydride schmelzen alle neun bekannten *Erdalkalimetallhalogenidhydride* MHX vor ihrer Zersetzung (z. B. CaHCl/SrHCl/BaHCl: Smp. = 700/840/850 °C).

Strukturen. Der Wasserstoff ist in den Dihydriden MH_2 und den Halogenidhydriden MHX (M = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I) heterovalent als Hydrid-Ion H^- gebunden: $H^-\ M^{2+}\ H^-$ bzw. $H^-\ M^{2+}\ X^-$ (Näheres zum Ionencharakter vgl. S. 281). Bei Normalbedingungen (α-Formen) haben die Dihydride $PbCl_2$-Raumstruktur (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisches M^{2+} mit der Koordinationszahl 9; $KZ_H = 4$ bzw. 5), bei erhöhter Temperatur (*β*-Formen) CaF_2-Raumstruktur (kubisches M^{2+} mit KZ = 8; $KZ_H = 4$; vgl. S. 125). Den Halogenidhydriden kommt die PbFCl-Schichtenstruktur zu (s. dort).

Verwendung. CaH_2 dient als wirksames *Trockenmittel* für Gase und organische Lösungsmittel, zur *Wasserstofferzeugung* an entlegenen Orten (z. B. für meteorologische Ballons), zur *Desoxidation* in der Metallurgie, zur *Herstellung von Metallen* wie Ti, Zr, V, Nb, Th, U aus ihren Oxiden (vgl. Hydrimet-Verfahren, S. 295).

3.2.2 Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle[22]

Überblick. Einige Kenndaten der „*Erdalkalimetalldihalogenide*" MX_2, von denen nachfolgend CaF_2, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ näher besprochen werden, sind in Tab. 109 wiedergegeben.

Ihr ist bezüglich der Strukturen der kristallisierten Dihalogenide zu entnehmen, dass die *Koordinationszahlen* von M^{2+} mit wachsender Ordnungszahl von M, d. h. mit wachsendem Radius der Erdalkalimetall-Dikationen ($r_{M^{2+}}$ für sechszähliges $Be^{2+}/Mg^{2+}/Ca^{2+}/Sr^{2+}/Ba^{2+}/Ra^{2+} = 0.41/0.86/1.14/1.32/1.49/1.62$ Å) ansteigen, während sie beim Übergang zu den schwereren Halogeniden (r_{X^-} für $F^-/Cl^-/Br^-/I^- = 1.19/1.67/1.82/2.06$ Å) meist *gleich* bleiben, in einigen Fällen aber auch *kleiner* ($CaF_2 \rightarrow CaCl_2$, $SrF_2 \rightarrow SrCl_2$, $SrBr_2 \rightarrow SrI_2$) oder *größer* werden ($SrCl_2 \rightarrow SrBr_2$, $BaF_2 \rightarrow BaCl_2$). Bis auf die Berylliumhalogenide (*Kettenstrukturen*) und Magnesiumhalogenide ohne MgF_2 (*Schichtstrukturen*) kommen

[21] **Literatur.** E. Amberger, E. Wiberg: „*Hydrides*", Elsevier, Amsterdam 1971, S. 43–80.

[22] **Literatur.** M. Hargittai: „*The Molecular Geometry of Gase-Phase Metal Halides*", Coord. Chem. Rev. **91** (1988) 35–88.

Tab. 109 Erdalkalimetallhalogenide (alle Salze *farblos*; alle Smp. in °C, alle ΔH_f-Werte in kJ/mol)[a, b)]

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**
Be	**BeF_2** Smp. 552°/Sdp. 1283° $\Delta H_f = -1014$ kJ SiO_2-Struktur, KZ = 4 (gasförmig: linear)	**$BeCl_2$** Smp. 415°/Sdp. 520° $\Delta H_f = -494$ kJ SiS_2-Struktur, KZ = 4 (gasförmig: linear)	**$BeBr_2$** Smp. 508°/Sblp. 490° $\Delta H_f = -332$ kJ SiS_2-Struktur, KZ = 4 (gasförmig: linear)	**BeI_2** Smp. 480°/Sdp. 590° $\Delta H_f = -165$ kJ (gasförmig: linear)
Mg	**MgF_2** Smp. 1263°/Sdp. 2239° $\Delta H_f = -1124$ kJ TiO_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	**$MgCl_2$** Smp. 714°/Sdp. 1412° $\Delta H_f = -642$ kJ $CdCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	**$MgBr_2$** Smp. 711° $\Delta H_f = -524$ kJ CdI_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	**MgI_2** Smp. 634°, Zers. $\Delta H_f = -367$ kJ CdI_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)
Ca	**CaF_2** Smp. 1418°/Sdp. > 2500° $\Delta H_f = -1216$ kJ CaF_2-Struktur, KZ = 8 (gasförmig: gewinkelt)	**$CaCl_2$** Smp. 782°/Sdp. > 1600° $\Delta H_f = -796$ kJ $CaCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	**$CaBr_2$** Smp. 742°/Sdp. 812° $\Delta H_f = -683$ kJ $CaCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	**CaI_2** Smp. 779°/Sdp. 1100° $\Delta H_f = -537$ kJ CdI_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)
Sr	**SrF_2** Smp. 1477°/Sdp. 2489° $\Delta H_f = -1217$ kJ CaF_2-Struktur, KZ = 8 (gasförmig: gewinkelt)	**$SrCl_2$** Smp. 873°/Sdp. 1250° $\Delta H_f = -829$ kJ $CaCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: gewinkelt)	**$SrBr_2$** Smp. 657°, Zers. $\Delta H_f = -718$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: linear)	**SrI_2** Smp. 538°, Zers. $\Delta H_f = -561$ kJ SrI_2-Struktur, KZ = 7 (gasförmig: linear)
Ba	**BaF_2** Smp. 1368°/Sdp. 2137° $\Delta H_f = -1209$ kJ CaF_2-Struktur, KZ = 8 (gasförmig: gewinkelt)	**$BaCl_2$** Smp. 963°/Sdp. 1560° $\Delta H_f = -859$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: gewinkelt)	**$BaBr_2$** Smp. 857°, Zers. $\Delta H_f = -758$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: gewinkelt)	**BaI_2** Smp. 711°, Zers. $\Delta H_f = -605$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: gewinkelt)

a) Man kennt auch alle **Radiumdihalogenide RaX_2** (z. B. RaF_2: Smp. 1327 °C, Sdp. 1927 °C, $\Delta H_f = -1206$ kJ/mol) und **Erdalkalimetallhalogenidhydride HMX** (M = Mg bis Ba; X = Cl, Br, I). – **b)** Man kennt auch **Erdalkalimetallmonohalogenide MX ≙ $M^0M^{II}X_2$** (M = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I; vgl. S. 1239). Wie Berechnungen zeigen, beträgt die Bildungsenthalpie hypothetischer *Chloride* MCl für M = Ca: −159, für M = Sr: −205 und für M = Ba: −209 kJ/mol, sodass sich für die Reaktionsenthalpie der Disproportionierungsreaktion $2\,MCl \rightarrow M + MCl_2$ stark exotherme Werte von −382 bzw. −419 bzw. −449 kJ/mol ergeben.

den Dihalogeniden *Raumstrukturen* zu. Die gasförmigen Dihalogenide sind *monomer* (im Falle von BeF_2 existieren auch *Dimere*, s. dort) und teils *linear*, teils *gewinkelt* gebaut (vgl. Tab. 109 und S. 324). Aus wässerigen MX_2-Lösungen kristallisieren unter Normalbedingungen *Hydrate* $MX_2 \cdot nH_2O$ mit n = *sechs* (MgX_2, CaX_2, SrX_2, BaI_2; X = Cl, Br, I), *vier* (BeX_2; X = Cl, Br, I), *zwei* (BaX_2, RaX_2, X = Cl, Br) und *null* aus (wasserunlösliches MgF_2 bis RaF_2), die bei tieferen (höheren) Temperaturen H_2O-Moleküle aufnehmen (abgeben) können (S. 214, 1289). Bezüglich ihrer Strukturen vgl. S. 1253. In Richtung vom Radium zum Beryllium hin werden die Erdalkalimetalldihalogenide zunehmend leichter *hydrolytisch* gespalten.

Calciumdifluorid CaF_2 (vgl. Tab. 109; Fluorit-Struktur) kommt in der Natur in beträchtlichen Mengen als „*Flussspat*“ („*Fluorit*“) vor, der in reiner Form *farblos*, durch Beimengungen aber häufig *gelb, grün, blau* oder *violett* gefärbt ist (vgl. S. 174, 1891) und am Licht „*fluoresziert*“ (vgl. S. 104). Als sehr schwer löslicher Stoff fällt er stets beim Zusammengeben von Calcium- und Fluorid-Ionen aus: $Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2$. Man erhält ihn durch bergmännischen Abbau natürlicher Lagerstätten (Förderländer hauptsächlich Mexico, aber auch Rußland, Spanien, Frankreich, Italien, England, China, Südafrika). Zur Reinigung wird CaF_2 nach Zerkleinerung durch mehrtägige Flotation von Beimengungen (u. a. $CaCO_3$, $BaSO_4$, SiO_2, PbS, ZnS) befreit. Der Flussspat ist dann – nach seiner Trocknung – fast rein.

Verwendung. CaF_2 (Weltjahresproduktion: 5 Megatonnenmaßstab) dient vor allem zur Darstellung von *Flusssäure* (S. 448), als *Trübungsmittel* in der Emaille-Industrie (S. 978) und als *Flussmittel* bei metallurgischen Prozessen. Wegen seiner guten Dispersion und UV-Durchlässigkeit verwendet man es als Material für *Prismen und Linsen in Spektrometern*. Lanthanoid(II)-Ionen können in CaF_2 als stabilisierendem Gitter stabilisiert werden.

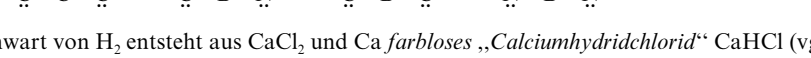
Calciumdichlorid $CaCl_2$ (vgl. Tab. 109 und bezüglich „*$CaCl_2$-Struktur*" S. 126). Darstellung. $CaCl_2$ wird *technisch* als *Abfallprodukt* bei der *Sodafabrikation* nach Solvay (S. 1290) erhalten und kann zudem durch Umsetzung von *Kalkmilch* $Ca(OH)_2$ mit *Ammoniumchlorid* NH_4Cl oder durch Lösen von reinem *Calciumcarbonat* in *Salzsäure* gewonnen werden:

$$\begin{aligned} CaCO_3 &+ 2\,NaCl \rightarrow CaCl_2 + Na_2CO_3, \\ Ca(OH)_2 &+ 2\,NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O, \\ CaCO_3 &+ 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O. \end{aligned}$$

Eigenschaften. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung kristallisiert $CaCl_2$ als *Hexahydrat* $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$ in Form prismatischer Kristalle (Smp. 29.92 °C; vgl. S. 1253) aus, die bei 29/45/175 °C jeweils $2\,H_2O$ abgeben. Durch Erhitzen auf über 175 °C (technisch in Wirbelschichttrocknern oder Sprühtürmen) kann das Hydrat zum Unterschied vom leichteren Homologen $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ und vom rechten Gruppennachbar $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ zum *wasserfreien* Calciumchlorid $CaCl_2$ entwässert werden, einer *weißen*, außerordentlich hygroskopischen, bei 782 °C schmelzenden Masse. Die Temperatur darf bei dieser Entwässerung allerdings nicht zu rasch gesteigert werden, da sonst teilweise *Hydrolyse* unter Bildung von Chlorwasserstoff erfolgt.

Das *wasserfreie* Calciumchlorid löst sich in Wasser (Analoges gilt für Alkohol) unter starker *Wärmeentwicklung* (exotherme Bildung des gelösten Hexahydrats; Lösungsenthalpie: -82.98 kJ/mol), das *Hexahydrat* dagegen unter starker *Abkühlung* (endothermer Übergang des kristallisierten in den gelösten Zustand; Lösungsenthalpie: 14.40 kJ/mol). Bei der Bildung von festem $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aus festem $CaCl_2$ werden somit $-82.98-14.40 = -97.38$ kJ/mol frei. Auch andere Salze als $CaCl_2$ zeigen die Erscheinung der gegensätzlichen Lösungswärme im wasserfreien und wasserhaltigen Zustand; so löst sich Na_2SO_4 in Wasser unter Erwärmung, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ dagegen unter Abkühlung (S. 1253).

Geschmolzenes Calciumchlorid eignet sich als Reaktionsmedium und zugleich Reaktand. So bildet sich beim Auflösen von CaC_2 (S. 1247) $Ca_3Cl_2C_3$; auch entstehen durch Reaktionen von Calcium mit den Elementen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff in geeigneter Kombination Verbindungen wie Ca_3Cl_2CBN, $Ca_5Cl_3(C_2)(BC_2)$ oder Ca_2ClBN_2, welche folgende, miteinander isoelektronische Ionen enthalten (jeweils 16 Valenzelektronen):



In Gegenwart von H_2 entsteht aus $CaCl_2$ und Ca *farbloses* „*Calciumhydridchlorid*" CaHCl (vgl. S. 1240), in Gegenwart von N_2 *rotes* bis *violettes* „*Calciumnitridchlorid*" Ca_2NCl ($3\,Ca + CaCl_2 + N_2 \rightarrow 2\,Ca_2NCl$), dessen Farbe durch die Anwesenheit einer gewissen Menge freien Calciums bedingt wird (vgl. *blaues* Steinsalz, S. 176). Die Bildung eines *rotvioletten* Monochlorids CaCl durch Zusammenschmelzen von $CaCl_2$ und Ca ist noch fraglich (vgl. S. 1239).

Verwendung. Mischungen von *Calciumchlorid-Hydrat* (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) und Eis werden als *Kältemischungen* benutzt; man kann damit Temperaturen bis herab zu -55 °C erreichen. Auch wird es als *Tau-* und *Frostschutzmittel* gegen Straßenvereisung bei solchen Temperaturen eingesetzt, bei denen NaCl nicht mehr wirksam ist. Schließlich nutzt man es als *Staubbindemittel* im Straßen- und Bergbau, ferner als Zusatz zu *Beton* und *Bohrschlämmen*. *Wasserfreies Calciumchlorid* dient als *Trockenmittel* für Gase und in Exsiccatoren. Ammoniak kann nicht damit getrocknet werden, da es sich mit $CaCl_2$ unter Bildung eines Ammoniakats vereinigt.

Bariumchlorid $BaCl_2$ (vgl. Tab. 109) lässt sich *technisch* durch Auflösen von *Bariumsulfid* oder *Bariumcarbonat* in *Salzsäure* oder durch Umsetzen von *Bariumsulfidlösungen* mit Lösungen von *Calcium-* oder *Magnesiumchlorid* darstellen. Es kristallisiert aus der wässrigen Lösung als Dihydrat $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ aus. Beim Erhitzen geht es in das wasserfreie Bariumchlorid, eine *weiße* Masse vom Schmelzpunkt 963 °C und Siedepunkt 1560 °C, über, die zum Unterschied von $CaCl_2$ und $SrCl_2$ in Alkohol schwer löslich ist, sodass man es von letzteren Dichloriden durch Alkohol trennen kann. $BaCl_2$ („$PbCl_2$-Struktur", S. 1970)

baut sich wie $BaBr_2$ und BaI_2 aus miteinander flächenverknüpften dreifach-überkappten trigonalen Prismen auf (vgl. Fig. 253, S. 1245).

3.2.3 Chalkogenverbindungen der Erdalkalimetalle[17]

Überblick. Die *Erdalkalimetalle* M bilden **Chalkogenide M_2Y** (alle Kombinationen bekannt), von welchen sich **Hydrogenchalkogenide $M(YH)_2$** ableiten. In ihnen kommen den Erdalkalimetallen und Chalkogenen die „*normalen*" Oxidationsstufen + 2 bzw. − 2 zu. Darüber hinaus kennt man „*chalkogenreiche Verbindungen*" **$M_2Y_{>1}$** (**Perchalkogenide** im weiterem Sinne; Oxidationsstufe von M: + 2; von Y: größer − 2) und „*erdalkalimetallreiche Oxide*" **$M_{>2}O$** (**Suboxide**; Oxidationsstufen von M kleiner + 1, von O größer − 2; bisher nur 1 Beispiel). Nachfolgend wird auf CaO und BaO (einschließlich $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$) sowie CaS und BaS näher, auf die Perchalkogenide sowie Suboxide kurz eingegangen (bzgl. $BeO/Be(OH)_2$ bzw. $MgO/Mg(OH)_2$ vgl. S. 1221 bzw. 1230, bzgl. SrO und $Sr(OH)_2$ siehe bei $SrCO_3$).

Strukturen. Den *Monochalkogeniden* MY kommen in einigen Fällen „*ZnS-Struktur*" mit 4 : 4-Koordination zu (Wurtzit: BeO, MgTe; Zinkblende: BeS, BeSe, BeTe), ansonsten „*NaCl-Struktur*" mit 6 : 6-Koordination. Bzgl. der Struktur der Per- und Subchalkogenide s. unten.

Calciumoxid CaO, Calciumdihydroxid $Ca(OH)_2$. Die Darstellung von „*Ätzkalk*" CaO erfolgt in der *Technik* in großen Mengen durch Erhitzen („*Calcinieren*") von *Kalkstein* $CaCO_3$ auf 900–1200 °C („**Kalkbrennen**"; vgl. S. 1250):

$$178.4\ \text{kJ} + CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\,.$$

Das dabei entstehende Produkt heißt „*gebrannter Kalk*" oder „*Branntkalk*".

Das *Brennen des Kalksteins* erfolgte in ältesten Zeiten in „Meilern" mit Holz, Torf oder Kohle als Brennstoff, später in einfachen „Feldöfen" ohne Ummauerung. Heute geschieht es durch Verbrennen von Kohlenstoff in Mischungen aus gekörntem oder gemahlenem Kalk und Koks (gegebenenfalls zusätzliche Gas- oder Ölheizung) u. a. in einfachen oder modifzierten „Schachtöfen", in „Wirbelschichtöfen", in „Drehrohröfen", in „Ringöfen" (liegender, gemauerter ringförmiger, von Hand beschickter und ausgetragener Brennkanal mit wanderndem Feuer von Kammer zu Kammer).

„*Dolomitisches Gestein*" (Calciummagnesium-carbonat) zersetzt sich in zwei Stufen: $MgCO_3$ bei 650–750 °C, $CaCO_3$ ab 900 °C (vgl. S. 1250). „*Kalkmergel*" (tonhaltiger Kalkstein) dürfen nicht bei zu hohen Temperaturen gebrannt werden, da sie sonst wegen der im Vergleich zum Calciumoxid (Smp. 2587 °C) leichteren Schmelzbarkeit der Calciumaluminiumeisensilicate (Smp. 1500–1600 °C) sintern und so ein nur noch schwer mit Wasser reagierendes Produkt ergeben („*totgebrannter Kalk*"). Das aus „*Marmor*" (reinem Calciumcarbonat) entstehende CaO wird wegen seines hohen Schmelzpunktes auch bei starkem Erhitzen nicht totgebrannt, sondern fällt als lockeres, amorphes, *weißes* Pulver an.

Gebrannter Kalk hat die Eigenschaft, mit *Wasser* unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von *Calciumdihydroxid* („*gelöschter Kalk*") zu reagieren (**„Kalklöschen"**; das Wasser „verdampft" hierbei wie beim Löschen eines Brandes):

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 65.19\ \text{kJ}\,.$$

Beim Einstreuen von gebranntem Kalk in Wasser („*Nasslöschen*") entsteht eine stark basisch wirkende wässerige Lösung von $Ca(OH)_2$ („Kalkwasser") – bei geringerer Wassermenge – eine wässerige $Ca(OH)_2$-Suspension („*Kalkmilch*"), während Branntkalk beim Umsatz mit der doppelten äquivalenten Menge Wasser („*Trockenlöschen*") in Form eines weißen, staubigen, amorphen Pulvers $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ („*Kalkhydrat*") anfällt.

Eigenschaften. Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ (*farblose* Festsubstanz, CdI_2-Struktur) eliminiert beim Erhitzen auf 450 °C in Umkehrung des Löschens Wasser unter Bildung von Calciumoxid CaO (*farblose* Festsubstanz; NaCl-Struktur; MAK-Wert 5 mg pro m^3), das bei 2587 °C schmilzt. $Ca(OH)_2$ wirkt in Wasser, in welchem es *mäßig löslich* ist, *basisch*. Ganz allgemein wächst die *Wasserlöslichkeit* sowie *Basizität von $M(OH)_2$* mit zunehmender Ordnungszahl des Erdalkalimetallions (die Löslichkeiten betragen für $Be(OH)_2/Mg(OH)_2/Ca(OH)_2/$

$Sr(OH)_2/Ba(OH)_2$ ca. 0.0003/0.003/1.3/8/38 g/l; die Dihydroxide wirken in gleicher Richtung sehr schwach/schwach/mittel/stark/sehr stark basisch). Mit *Kohlenstoffdioxid* der Luft setzt sich gelöster Kalk zu miteinander verwachsenen und verfilzten $CaCO_3$-Kristallen um: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ (**„Abbinden von Kalk“**; vgl. Mörtel, S. 1256).

Bei starkem Erhitzen mit einer Knallgasflamme strahlt CaO ein sehr helles weißes Licht aus („*Drummond'sches Kalklicht*“; der britische Offizier Th. Drummond verbesserte 1826 hierdurch das Lichtsignal- und Scheinwerferwesen).

Verwendung. „*Calciumoxid*“ und „*-hydroxid*“ (Weltjahresproduktion zusammen: 100 Megatonnenmaßstab) dienen zur Herstellung von *Baumaterialien* (z. B. Mörtel, Zement; s. dort), *Düngemitteln* (z. B. Kalksalpeter $Ca(NO_3)_2$; s. dort) und *Soda* (s. dort). Darüber hinaus findet *gebrannter Kalk* CaO zur Gewinnung von *Calciumcarbid* ($CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$: hieraus *Kalkstickstoff*: $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$; s. unten) und anderen *Calciumverbindungen* (z. B. Insektizid Calciumarsenat $Ca_3(AsO_4)_2$) Verwendung. Auch nutzt man es in der *Metallurgie* zur Entfernung von Phosphor, Schwefel und anderen Stoffen aus Metallschmelzen. „*Kalkhydrat*“ $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ findet andererseits Verwendung als weiße *Anstrichfarbe* für Zimmerwände („*Kalken*“), zur Herstellung des Füllstoffs Wollastonit $CaSiO_3$ (s. dort) bzw. des Oxidationsmittels *Chlorkalk* CaCl(OCl) (s. dort), als *billige Base* (z. B. Rauchgasentschwefelung, Freimachen von NH_3 aus Gaswasser, Ätzmittel in der Gerberei, Neutralisation schwefelsäurehaltiger Beizlaugen, Aufrechterhaltung des pH-Werts bei der biologischen Oxidation von Abwässern, Aciditätsverminderung von Milchrahm, Abtrennung von Oxal- bzw. Zitronensäure aus dem Zuckerrohrsaft) und als *Fällungsmittel* ($Mg(OH)_2$-Ausfällung aus Meerwasser beim Dow-Prozess der Mg-Gewinnung, Beseitigung der temporären Wasserhärte, Beseitigung von Trübungen in Trink- und Brauchwasser). Bei der Zellstoffherstellung dient Kalkhydrat zur Zurückgewinnung von NaOH durch *Kaustifizierung anfallender Soda* (vgl. S. 1284).

Calciumsulfid CaS (NaCl-Struktur wie CaO) entsteht beim Glühen von *Calciumsulfat* mit *Koks*: $CaSO_4 + 4C \rightarrow CaS + 4CO$ (Weiterreaktion nach $CaS + 3CaSO_4 \rightarrow 4CaO + 4SO_2$ möglich) und ist leicht hydrolysierbar. Es erlangt wie viele andere Sulfide (z. B. Strontium-, Barium-, Zink-, Cadmiumsulfid) durch Zusatz von *Spuren eines Schwermetallsalzes* und starkes Glühen in Gegenwart von Schmelzmitteln die Eigenschaft, nach *Belichtung* längere Zeit im Dunkeln *nachzuleuchten* oder bei Bestrahlung mit *unsichtbaren Strahlen* wie Röntgen-, Elektronen-, α- oder ultravioletten Strahlen *sichtbares Licht* auszusenden („*Leuchtstoffe*“, „*Luminophore*“, „*Phosphore*“). Der Schwermetall-„*Aktivator*“ darf nur in Spuren (10^{-2} %) vorhanden sein. Die Eigenschaft des Nachleuchtens wurde erstmals 1602 von dem Schuster Vincentinus Casciarolus in Bologna entdeckt, der aus Schwerspat und Mehl durch Glühen Bariumsulfid erhielt („*Bologneser Leuchtsteine*“). Eine durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel hergestellte „*Schwefelkalkbrühe*“ die *Calciumpolysulfide* enthält, dient zur Schädlingsbekämpfung.

Bariumoxid BaO (NaCl-Struktur) entsteht als lockeres, poröses, reaktionsfähiges Pulver (Smp. 1913 °C, Sdp. ~2000 °C) beim *Glühen* eines Gemisches von künstlich hergestelltem *Bariumcarbonat* und feiner *Staubkohle* oder *Ruß* ($BaCO_3 + C \rightarrow BaO + 2CO$) und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Bariumperoxid BaO_2 (S. 540), das wie CaC_2 (S. 1247) aufgebaut ist und ein wirksames Oxidationsmittel darstellt. BaO-Kristalle mit einem kleinen Überschuss an Ba (~ 0.1 %) sind *tiefrot* (vgl. das blaue Steinsalz, S. 176). Mit Wasser vereinigt sich das als starkes Trockenmittel wirkende Bariumoxid unter starker Wärmeentwicklung zum **Bariumdihydroxid $Ba(OH)_2$** (2 Modifikationen). Es löst sich in Wasser bedeutend leichter als Calcium- und Strontiumhydroxid. Aus der entstehenden, stark basisch reagierenden Lösung („*Barytwasser*“) kristallisiert das Hydroxid als Hydrat $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Bariumsulfid BaS (Smp. 1200 °C; NaCl-Struktur) wird aus feingemahlenem *Bariumsulfat* durch *Reduktion* mit *Koks* bei 1000–1200 °C im Drehrohrofen gewonnen ($BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$). Es ist das wichtigste Zwischenprodukt für die Herstellung anderer Bariumverbindungen (z. B. $BaCO_3$, Lithopone ZnS/$BaSO_4$). Man nutzt es auch als Quelle für *Schwefelwasserstoff* ($BaS + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2S$).

Perchalkogenide. Bezüglich Einzelheiten der außer Monochalkogeniden MY von den schwereren Erdalkalimetallen Ca, Sr, Ba noch existierenden *chalkogenreicheren* Verbindungen, nämlich den „*Peroxiden*“ **MO_2** (auch von Mg bekannt), „*Hyperoxiden*“ **$M(O_2)_2 = MO_4$**, „*Ozoniden*“ **$M(O_3)_2 = MO_6$**, „*Polysulfiden*“, „*-seleniden*“ bzw. „*-telluriden*“ **MY_n** (Y = S, Se, Te) vgl. bei den Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Telluranionen. Unter den Peroxiden kommt MgO_2 (gewinnbar aus Mg und O_2 in fl. NH_3) „FeS_2-Struktur“ (S. 1657), CaO_2 (gewinnbar durch Erhitzen von $CaO_2 \cdot 8H_2O$), SrO_2 (gewinnbar aus Sr und O_2 unter Druck) bzw. BaO_2 (gewinnbar aus Ba und O_2 bei 500 °C; vgl. „*Brin'sches Bariumperoxid-Verfahren*“, S. 498) jeweils „CaC_2-Struktur“ zu (s. u.).

Suboxide. Durch Reaktion von Ba und BaO_2 in einer Kalium-Natrium-Schmelze bzw. durch Erwärmen von Na_2O in einer Natrium-Barium-Schmelze bildet sich – als einziges bisher bekannt gewordenes Erd-

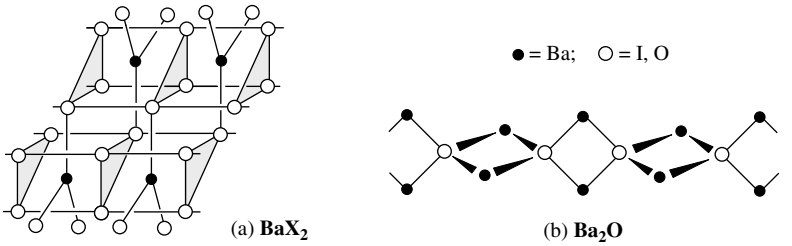


Fig. 253 Ausschnitte aus der Raumstruktur von BaX_2 (schematisch; X = Cl, Br, I) und der Kettenstruktur von Ba_2O.

alkalimetallsuboxid – die Verbindung $[Ba_2O]Na$. Sie enthält über Na-Atome verknüpfte *Ketten* aus *trans*-kantenverknüpften Ba_4O-Tetraedern (vgl. Fig. 253a), wobei Barium mit Sauerstoff *ionisch*, mit Barium sowie Natrium *metallisch* verknüpft ist $[Ba^{2+}]_2[Na^+][O^{2-}][e^-]_3$ (bisher ist es noch nicht gelungen, $[Ba_2O]Na$ von Na zu befreien; vgl. hierzu Erdalkalimetallsubnitride (s. unten), Alkalimetallsuboxide (S. 1286)). Ba_2O kommt hiernach eine „*anti-Salzstruktur*“ (**„inverse Salze“**) zu, in welcher nicht Kationen die Lücken einer Anionenpackung, sondern Anionen die Lücken einer Kationenpackung besetzen. Die Fig. 253a und b veranschaulichen diesen Sachverhalt anhand der Struktur von BaI_2 (flächenverknüpfte BaI_9-Polyeder) und von Ba_2O (kantenverknüpfte OBa_4-Tetraeder).

3.2.4 Sonstige einfache Erdalkalimetallverbindungen[7, 23]

Die Erdalkalimetalle bilden außer mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe („*Halogene*“, „*Chalkogene*“) auch mit den Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe („*Pentele*“, „*Tetrele*“, „*Triele*“) eine Reihe von binären Verbindungen. Sie wurden im Zusammenhang mit den Penteliden, Tetreliden und Trieliden bereits erwähnt (s. dort). Nachfolgend sei auf die *Stickstoff*- und *Kohlenstoffverbindungen* von Calcium, Strontium und Barium näher eingegangen.

Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle[23]

Nitride. Analog Beryllium und Magnesium bilden auch die schweren Erdalkalimetalle Nitride der Zusammensetzung M_3N_2, die *aus den Elementen* bei erhöhten Temperaturen gewinnbar sind und mit *Wasser* unter Freisetzen von Ammoniak reagieren: $M_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3M(OH)_2 + 2NH_3$. Bezüglich einiger Kenndaten von M_3N_2 vgl. Tab. 110.

Pernitride. Unter den *stickstoffreicheren Erdalkalimetallnitriden* sind die durch Reaktion von Erdalkalimetalldihalogeniden und Alkalimetallaziden erhältlichen „*Diazide*“ $\mathbf{M(N_3)_2 = MN_6}$ zu nennen (Tab. 110), die beim Erhitzen unter N_2-Abgabe in die oben erwähnten Nitride M_3N_2 übergehen (im Falle von $Ba(N_3)_2$ über $\mathbf{Ba_3N_4}$). Durch Reaktion der weiter unten beschriebenen Nitride M_2N (M = Sr, Ba) mit molekularem Stickstoff bei erhöhter Temperatur unter Druck erhält man zudem „*Diazenide*“ $\mathbf{MN_2}$ (vgl. Tab. 110). Letztere Pernitride enthalten $N{=}N^{2-}$-Ionen (vgl. S. 658), die zusammen mit den M^{2+}-Ionen ähnlich wie C_2^{2-} und M^{2+} in den Carbiden MC_2 gepackt vorliegen (s. unten). SrN_2 entsteht hierbei auf dem Wege über Sr_4N_3 und SrN (s. unten).

Subnitride. Man kennt eine Reihe *metallreicher Erdalkalimetallnitride*, welche stickstoffzentrierte Oktaeder aus Erdalkalimetallatomen bzw. Inseln, Ketten, Schichten oder dreidimensionale Verbände aus ecken-, kanten- sowie flächenverknüpften stickstoffzentrierten M_6N-Oktaedern – und gegebenenfalls zusätzliche Metallatome – enthalten. Hierbei sind die Erdalkalimetallatome zu einer Raumstruktur verknüpft sind, wobei die Erdalkalimetallatome mit Stickstoff *ionisch*, mit den Erdalkalimetall- oder zusätzlichen Metallatomen (die ihrerseits anionische Cluster bilden können) *metallisch* verknüpft („*inverse Salze*“, vgl. das beim Suboxid $[Ba_2O]Na$ Besprochene; die freien Elektronen bedingen den Metallglanz und die elektrische Leitfähigkeit der Verbindungen). Man gewinnt die – in Tab. 110 aufgeführten – Subnitride der Zusammensetzung M_2N durch Erhitzen von M_3N_2 ($2M_3N_2 \rightarrow 3M_2N + \frac{1}{2}N_2$) und solche der Zusammen-

[23] **Literatur.** C. Röhr: „*Von Oxiden zu Nitriden: Neues aus der Strukturchemie der Alkali/Erdalkali-Sub-Verbindungen*“, Angew. Chem. **108** (1996) 1289–1291; Int. Ed. **35** (1996) 1199; A. Simon: „*Alkali and Alkaline Earth Metal Suboxides and Subnitrides*“ in M. Driess, H. Nöth: „Molecular Clusters of the Main Group Elements“, Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 246–266; D.H. Gregory: „*Nitride Chemistry of the s-block elements*“, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 301–346.

Tab. 110 Erdalkalimetallnitride (in Klammern Strukturen[a]).

	Subnitride		Nitride	Pernitride	Azide
Be	–	–	**Be_3N_2**, *farblos* Smp. 2200°, ΔH_f – 588 kJ (*anti*-Mn_2O_3)	–	**$Be(N_3)_2$** *Farblose* Krist. (explosiv)
Mg	–	–	**Mg_3N_2** *Grüngelb*, ΔH_f – 461 kJ (*anti*-Mn_2O_3)	–	**$Mg(N_3)_2$** *Farblose* Krist. (explosiv)
Ca	–	**Ca_2N** *D'grün-glänzend* (*anti*-$CdCl_2$)	**Ca_3N_2** (α-Form) *Rotbraun*, ΔH_f – 431 kJ (*anti*-Mn_2O_3)	–[b]	**$Ca(N_3)_2$** *Farblose* Krist. (zersetzlich)
Sr	–	**Sr_2N** *D'blau-glänzend* (*anti*-$CdCl_2$)	**Sr_3N_2** *Dunkle* Krist. Smp. ~1180°C	**SrN_2**[b] *Braune* Krist. Zers. > 300°C	**$Sr(N_3)_2$** *Farblose* Krist. (zersetzlich)
Ba	**Ba_3N**[c] *Dunkle* Krist. (*anti*-ZrI_3)	**Ba_2N** *Dunkel-glänzend* (*anti*-$CdCl_2$)	**Ba_3N_2** *D'purpurrote* Krist. ΔH_f – 363 kJ	**BaN_2**[b] *D'braune* Krist. Zers. > 200°C	**$Ba(N_3)_2$** *Farblose* Krist. Zers. 120°C

a) Raumstruktur: *anti*-Mn_2O_3 ($KZ_M = 4$; $KZ_N = 6$); Schichtstruktur: *anti*-$CdCl_2$ ($KZ_M = 6$; $KZ_N = 3$); Kettenstruktur: ZrI_3 ($KZ_M = 6$; $KZ_N = 2$). – **b)** Man kennt auch **Sr_4N_3** ≙ $5Sr_2N \cdot 2SrN_2$ (*dunkelgrün glänzend*, Zers. > 300°C) sowie **SrN** ≙ $Sr_2N \cdot SrN_2$ (*schwarzgrau*, Zers. > 300°C), darüber hinaus Ca_4N_3 und Ba_3N_4 (Zers. > 200°C). – **c)** Man kennt auch $[Ba_{14}CaN_6]Na_x$ ($x = 7, 8, 14, 17, 21, 22$), $[Ba_3N]Na_x$ ($x = 1, 5$), $[Ca_3N)Au$, $[M_6N]A$ (M/A = Ca/Ag_{16}, Sr/Ga_5, Ba/Na_{15}, Ba/Ga_5), $[M_4N]A$ (M/A = Ca/In_2, Sr/In_2), $[Ca_{\sim 19}N_7]A$ (A = Ag_8, Ga_8, In_8).

setzung $[Ba_3N]Na_x$ ($x = 0, 1, 5$), $[Ba_6N]Na_{15}$, $[Ba_{14}CaN_6]Na_x$ ($x = 7, 8, 14, 17, 21, 22$) sowie $[M_nN]A_m$ ($n = 3, 4, 6$; A = Ag, Au, In, Ga) durch Reaktion von in Na- oder Na/K-Schmelzen gelösten Erdalkalimetallen mit Stickstoff in Ab- oder Anwesenheit anderer Metalle.

Im Subnitrid **$[Ba_6N]Na_{16}$** werden „isolierte" Ba_6N-Oktaeder, die durch Na-Atome verknüpft sind, aufgefunden (analog gebaut: $[Ba_6N]Ag_{16}$). Auch liegen in **$[M_6N][Ga_5]$** (M = Sr, Ba) Oktaederkationen $[M_6N]^{9+}$ neben trigonal-pyramidalen Anionen $[Ga_5]^{7-}$ vor (vgl. S. 1184), wobei als einfaches Bindungsmodell die Formel $[M_6N^{9+}][Ga_5^{7-}][e^-]_2$ resultiert (die ionischen Inseln M_6N^{9+} und Ga_5^{7-} bilden gemeinsam das Motiv der NaCl-Struktur).

Die Subnitride **$[Ba_{14}CaN_6]Na_x$** ($x = 7, 8, 14, 17, 21, 22$) enthalten „*Inseln*" von Polyedern, welche gemäß Fig. 254 aus sechs flächenverknüpften Ba_5CaN-Oktaedern bestehen, wobei das Ca-Atom allen Oktaedern gemeinsam ist (eine Substitution von Ca gegen Sr ist möglich). $[Ba_{14}CaN_6] = [Ba_8Ba_6CaN_6]$ stellt einen *anti*-Typ der Übergangsmetallcluster $[M_6X_8X_6]$ dar (M z. B. Mo, W; X = Halogen; vgl. S. 1589) mit dem Unterschied, dass ersterer Cluster zentriert vorliegt. In entsprechender Weise bilden die in $[Ca_{19}N_7][Ag_4]_2$ bzw. $[Ga_{18.5}N_7][E_4]_2$ (E = Ga, In) mit E_4-Tetraedern vorliegenden Cluster $[Ca_{19}N_6] = [Ca_{12}Ca_6CaN_6]$ metallatom-zentrierte *anti*-Typen der Übergangsmetallcluster $[M_6X_{12}X_6]$ (vgl. S. 1589). Wie aus Fig. 254 weiter hervorgeht, ist in der $[Ba_{14}CaN_6]$-Einheit ein zentrales Ca^{2+}-Ion in „normaler" Weise von $6N^{3-}$-Ionen oktaedrisch umgeben, wobei jedes N^{3-}-Ion seinerseits in „inverser" Weise wiederum von $Ca^{2+} + 5Ba^{2+}$-Ionen koordiniert wird (die Ba^{2+}-Ionen überkappen hierbei 6 Flächen eines Würfels aus $8Ba^{2+}$-Ionen). Der Ba^{2+}- entkappte Teil $[Ba^{2+}]_8[Ca^{2+}[N^{3-}]_6$ des Clusters $[Ba^{2+}]_{14}[Ca^{2+}][N^{3-}]_6[e^-]_{12}$ ist elektroneutral (die zwischen den $Ba_{14}CaN_6$-Clustern eingelagerten Na-Atome liefern weitere freie Metallelektronen). Die Subnitride **$[Ba_3N]Na_x$** ($x = 0, 1, 5$) enthalten „*Ketten*" flächenverknüpfter, stickstoffzentrierter Ba_6N-Oktaeder („ZrI_3-Struktur", vgl. S. 1538), die Subnitride **$[M_4N][In_2]$** (M = Ca, Sr) „Schichten" kantenverknüpfter, stickstoffzentrierter M_6N-Oktaeder („SnF_4-Struktur") neben Zickzackketten aus In-Atomen unbekannter Ladung und das Subnitrid **$[Ca_3N]Au$** ein „*Raumnetz*" eckenverknüpfter, stickstoffzentrierter Ca_6N-Oktaeder („ReO_3-Struktur") mit Au^--Ionen in kuboktaedrischen Lücken. Die Phasen **M_2N** (M = Ca, Sr, Ba) weisen eine *anti*-$CdCl_2$-Schichtstruktur auf. In ihnen liegen gemäß der Formulierung $[M^{2+}]_2[N^{3-}][e^-]$ überschüssige Elektronen der Erdalkalimetalle im Kristall vor, wodurch sich der graphitische Glanz und das Halbleiterverhalten der Nitride erklärt. Die Erdalkalimetallatome bilden in M_2N mit der Schichtfolge $\cdots M/M/N/M/M/N \cdots$ wie in den oben besprochenen Nitriden *ionische Bindungen* zum Stickstoff ($KZ_N = 6$) und zugleich *metallische Bindungen* innerhalb der Metalldoppelschichten aus. Durch Einwirkung molekularen Stickstoffs auf Sr_2N

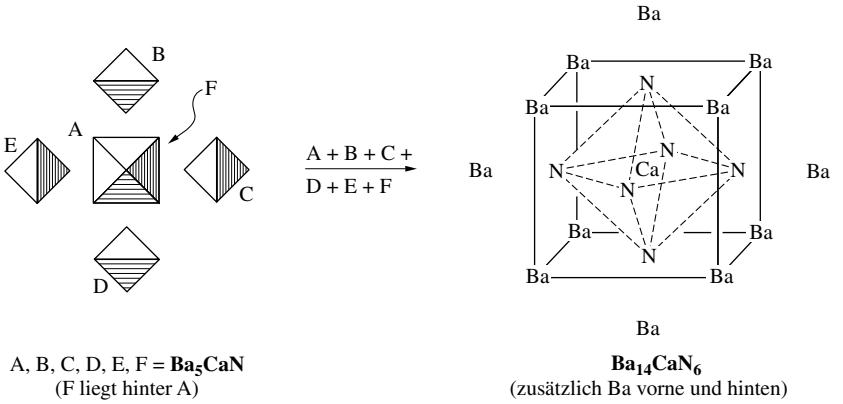


Fig. 254 Struktur von $Ba_{14}CaN_6$ (in der linken Abb. ist in der Mitte nur das vor, nicht das hinter der Zeichenebene liegende Oktaeder wiedergegeben).

bei geeigneten Temperaturen unter Druck lassen sich Nitride der Zusammensetzung Sr_4N_3 (9 bar, 650 °C, 6 h) und SrN (400 bar, 650 °C, 72 h) erhalten, in welchen zunächst jede übernächste, dann jede Metalldoppelschicht mit Diazenid-Gruppen $N{=}N^{2-}$ besetzt vorliegen (molekularer Stickstoff nimmt hier die freien Elektronen unter Bildung von N_2^{2-}-Ionen auf). Schließlich werden auch die vorliegenden N^{3-}-Ionen in N_2^{2-}-Ionen umgewandelt (Bildung von SrN_2 (5500 bar, 650 °C, 72 h); analog lässt sich Ba_2N in BaN_2 überführen).

Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle

Calciumcarbid CaC_2 („*Carbid*“, „*Calciumacetylenid*“). Darstellung. CaC_2, das von Friedrich Wöhler entdeckt wurde, wird *technisch* in riesigen Mengen aus hochreinem *Calciumoxid* und *Koks* in einem elektrischen Widerstandsofen („*Carbidofen*“) mit Söderberg-Hohlelektroden bei 2000–2200 °C hergestellt:

$$465.2\,\text{kJ} + CaO + 3C \;\rightleftarrows\; CaC_2 + CO.$$

Die Reaktion ist eine *Gleichgewichtsreaktion*. Unterhalb von 1600 °C wirkt Kohlenoxid auf Calciumcarbid oxidierend unter exothermer Bildung von gebranntem Kalk und Kohle ein, oberhalb von 1600 °C beginnt bei Atmosphärendruck die endotherme Reduktion von CaO zu Carbid durch Kohle (Phosphat im Kalk wird hierbei gemäß $Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Ca_3P_2 + 8CO$ in das Phosphid Ca_3P_2 übergeführt, das für den unangenehmen Geruch das aus CaC_2 und H_2O neben geruchlosem Acetylen C_2H_2 erzeugten Phosphans PH_3 verantwortlich ist). Bei extrem hohen Temperaturen reagieren Kalk und Carbid miteinander unter Bildung von Calcium und Kohlenoxid ($CaC_2 + 2CaO \rightarrow 3Ca + 2CO$).

Eigenschaften. CaC_2 ist in *reinem* Zustande *farblos* und transparent (Dichte = 2.2 g/cm³; Smp. 2300 °C; Zers. 2500 °C). *Technisches* CaC_2 ist demgegenüber *grauschwarz* und enthält meist 1–2 % Kohlenstoff und 15–20 % Calciumoxid. Calciumcarbid, das ein starkes Reduktionsmittel ist, kristallisiert mit ionischer NaCl-Struktur (Na^+ durch Ca^{2+}, Cl^- durch C_2^{2-} ersetzt), stellt also ein Calciumacetylenid dar, das gemäß diesem salzartigen Aufbau durch Wasser unter Bildung von Acetylen zersetzt wird. Die Acetylenid-Ionen $:C{\equiv}C:^{2-}$ (vgl. S. 885) sind alle in Richtung *einer* Zellachse angeordnet, die dementsprechend länger als die beiden anderen ist (Übergang der kubischen in eine tetragonale Symmetrie).

Verwendung. Calciumcarbid (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) dient teils zur Gewinnung von *Acetylen* (für organische Synthesen und zu Schweißzwecken), teils zur Herstellung von *Kalkstickstoff* (s. u.). Darüber hinaus nutzt man CaC_2 zur *Entschwefelung* und *Desoxidation* von Roheisen und Stahl.

Kalkstickstoff. Bringt man feingemahlenes *Calciumcarbid* bei 1000 °C mit *Stickstoff* zur Umsetzung, so entsteht in stark exothermer Reaktion neben Kohlenstoff Calciumcyanamid $CaCN_2$, das man als „*Kalkstickstoff*“ bezeichnet:

$$CaC_2 + N_2 \;\rightleftarrows\; CaCN_2 + C + 296\,\text{kJ}.$$

Die Stickstoffaufnahme („*Azotierung*“) setzt bei etwa 900 °C ein und erfolgt bei 1100 °C mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit. Erhitzt man aber die ganze Carbidmasse auf eine so hohe Temperatur, so kommt man infolge der großen Reaktionsenthalpie in Temperaturgebiete, in denen sich die exotherme

Gleichgewichtsreaktion umkehrt. Diese Schwierigkeit wird beim „*Frank-Caro-Verfahren*" in der Weise überwunden, dass man nur einen Teil der Carbidmasse auf die Reaktionstemperatur erhitzt und den übrigen Teil durch die Reaktionsenthalpie zur Umsetzung bringt. Beim „*Polzenius-Krauss-Verfahren*" wird die Reaktion dadurch gemäßigt, dass man durch Zusatz von Calciumchlorid oder Calciumfluorid die Azotiertemperatur auf etwa 700 °C herabsetzt und die Reaktionswärme durch Kühlung mit kalter Luft abführt.

Eigenschaften. Der *technische Kalkstickstoff* erscheint infolge beigemengten Kohlenstoffs *grau* bis *schwarz*, während *reines Calciumcyanamid* $CaCN_2$ *farblos* ist (Smp. 1340 °C; MAK-Wert 1 mg Staub/m³). Kalkstickstoff geht unter Druck mit überhitztem *Wasserdampf* oder im Boden unter der Einwirkung von *Wasser* und *Bakterien* in Ammoniak über:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O \;\rightleftarrows\; CaCO_3 + 2\,NH_3 + 91.3\,kJ\,.$$

Die Umkehrung dieser Reaktion ergibt kohlenstofffreies Calciumcyanamid („*weißer Kalkstickstoff*").

Verwendung. Kalkstickstoff (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) dient als *Stickstoffdüngemittel* (langsame Hydrolyse unter NH_3-Freisetzung; s. o.), wird aber in dieser Hinsicht heute weitestgehend von Harnstoff verdrängt (S. 672). Auch die frühere Nutzung als Ammoniakquelle ist heute im Vergleich zur Ammoniaksynthese aus den Elementen (s. dort) unwirtschaftlich. Kalkstickstoff findet darüber hinaus als *Unkrautvertilgungs-* sowie *Baumwollentlaubungsmittel* Verwendung und wird zur *Herstellung* von Cyanamid H_2NCN, Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$, Dicyandiamid und Melaminkunststoffen eingesetzt (s. dort).

3.2.5 Erdalkalimetall-Salze von Oxosäuren[17]

Die schweren Erdalkalimetalle bilden wie Beryllium und Magnesium viele *Salze von Oxosäuren* (z. B. Bor-, Kohlen-, Kiesel-, Salpeter-, Phosphor-, Schwefel-, Schweflige-, Perchlorsäure), denen zum Teil technische Bedeutung zukommt. Einige dieser Säuren seien nachfolgend eingehender behandelt.

Die Erdalkalimetallsalze sind in Wasser viel schwerer löslich als entsprechende Alkalimetallsalze, wie ein Vergleich der Tab. 111 und 112 lehrt, welche **Löslichkeiten** einiger Salze bei Raumtemperatur wiedergeben. Unter den *Erdalakalimetallsalzen* (Tab. 111) sind die *Nitrate* in Wasser *löslich*, die *Sulfate* und *Carbonate unlöslich*.Die Löslichkeiten der *Erdalkalimetallhydroxide* nehmen mit wachsender Ordnungszahl von M zu (wachsende Basizität der Hydroxide), die der *Sulfate* ab (sinkende Tendenz zur Bildung von M^{2+}-Hydraten), während sie im Falle der *Fluoride* und *Carbonate* Minima bei CaF_2 bzw. $SrCO_3$ (besonders stabile Kristallgitter) durchlaufen. Entsprechend der in Richtung $Be^{2+} \rightarrow Ra^{2+}$ abnehmenden Tendenz zur Bildung von **Hydraten** treten die Salze MSO_4 sowie $M(NO_3)_2$ (M = Ca, Sr, Ba) in der Natur zum Unterschied von $CaSO_4$ und $Ca(NO_3)_2$ *stets wasserfrei* auf. Die **Thermostabilität** der Salze steigt in der Regel mit wachsender Ordnungszahl des Erdalkalimetalls, also mit abnehmender Deformation der Oxosäureanionen seitens der Ionen M^{2+}. Als Beispiele sind in der Fig. 255, S. 1250 die CO_2-Gleichgewichtsdrücke thermisch gemäß $MCO_3 \leftrightarrows MO + CO_2$ zerfallenden Erdalkalimetallcarbonate in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Tab. 111 Löslichkeiten (g/Liter H_2O) einiger Erdalkalimetallsalze bei Raumtemperatur.

	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Be^{2+}	lösl.	0.0003	unlösl.	425
Mg^{2+}	0.076	0.009	0.11	260
Ca^{2+}	0.016	1.85	0.014	2.41
Sr^{2+}	0.11	4.1	0.011	0.113
Ba^{2+}	1.2	56	0.02	0.002
Ra^{2+}	lösl.	lösl.	> 0.02	0.00002

Tab. 112 Löslichkeiten (g/Liter H_2O) einiger Alkalimetallsalze bei Raumtemperatur.

	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
Li^+	1.3	110	12.8	–	260
Na^+	42.2	190	220	100	210
K^+	923	440	530	270	110
Rb^+	1306	560	700	360	340
Cs^+	–	–	720	420	650
Fr^+	–	–	–	–	–

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ wird *technisch* durch Einwirkung von *Salpetersäure* auf *Kalkstein* gewonnen:

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 \;\rightarrow\; Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

und kommt unter dem Namen „*Kalksalpeter*" („*Norge-Salpeter*") als *Düngemittel* (Zusatz von NH_4NO_3) oder als *Zuschlag für Spannbeton* in den Handel. Aus wässriger Lösung kristallisiert Calciumnitrat in

Form monokliner Prismen der Zusammensetzung $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ aus, die oberhalb von 40 °C in ihrem Kristallwasser schmelzen (vgl. S. 1289) und beim Erhitzen auf über 100 °C in die wasserfreie Verbindung (Smp. 561 °C) übergehen, die in Alkohol leicht löslich ist. Als „*Mauersalpeter*" bildet sich $Ca(NO_3)_2$ häufig als Produkt der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe bei Gegenwart von Kalk, z. B. als Ausblühung an Stallwänden (Kalk des Mauerwerks + Ammoniak aus Stallmist + Luftsauerstoff unter Mitwirkung von Bakterien).

Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$. Vorkommen. $CaCO_3$ kommt in der Natur in drei kristallisierten Modifikationen vor: als trigonal-rhomboedrisch kristallisierter „*Calcit*" („*Kalkspat*") – oft in gutausgebildeten Kristallen von erheblicher Größe[24] –, als orthorhombisch kristallisierter „*Aragonit*"[25] und als hexagonaler „*Vaterit*" (Carbonate zweiwertiger Kationen kristallisieren hexagonal bei einem Kationenradius von 0.78–1.00 Å und rhombisch bei einem Kationenradius von 1.00–1.43 Å; da der Ca^{2+}-Radius mit 0.99 Å gerade dazwischen liegt, kommt $CaCO_3$ in beiden Kristallformen vor). Die *beständige* Form ist der *Calcit*.

Aus mehr oder weniger feinen Calcitkristallen bestehen auch die gewöhnlichen Erscheinungsformen des Calciumcarbonats in der Natur: Kalkstein, Kreide, Muschelkalk und Marmor. „*Kalkstein*" ist ein hauptsächlich durch Ton verunreinigtes, feinkristallines Calciumcarbonat; bei stärkeren Tongehalten wird er als *Kalkmergel* (75–90 % $CaCO_3$), *Mergel* (40–75 % $CaCO_3$) oder *Tonmergel* (10–40 % $CaCO_3$) bezeichnet. „*Kreide*" ist eine erdige, weiche, in der „*Kreidezeit*" aus Schalentrümmern von Einzellern gebildete weiße, abfärbende Form („Tafelkreide" besteht aus Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, s. u.), „*Muschelkalk*" eine vorwiegend aus Schalenresten urweltlicher Schnecken und Muscheln bestehende Form des Calciumcarbonats, „*Marmor*" ein sehr reines, grobkristallines Calciumcarbonat. *Perlen* bestehen aus *Aragonit*.

Gewinnung. $CaCO_3$ wird meist aus natürlichen Lagerstätten im Tagebau – im Falle hochwertiger Kalksteine auch unter Tage – gewonnen. In geringer Menge erzeugt man weißes, *feinteiliges Calciumcarbonat* für Spezialanwendungen (s. u.) auch synthetisch durch Einleiten von *Kohlendioxid* in *Kalkmilch*, d. h. Umsetzung von Ca^{2+}- mit CO_3^{2-}-Ionen, wobei $CaCO_3$ ausfällt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O \quad \text{bzw.} \quad Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3 .$$

Der Niederschlag ist zunächst *amorph* und geht dann in Berührung mit der Lösung langsam in die *kristalline Form* des Calcits über.

Löslichkeit von Kalk. In *kohlesäurehaltigem* Wasser ist Calciumcarbonat beträchtlich löslich, da sich dabei das ziemlich leicht lösliche „*Calciumhydrogencarbonat*" („*Calciumbicarbonat*") $Ca(HCO_3)_2$ bildet:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 .$$

Beim *Kochen* oder *Eindunsten* der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht infolge des Entweichens von Kohlendioxid wieder nach links, sodass *Calciumcarbonat ausfällt* (unterhalb 29 °C als Calcit, oberhalb 29 °C als Aragonit; in Anwesenheit von Basen wie NH_3 als Vaterit). Hierauf beruht die gefährliche Abscheidung von „*Kesselstein*" beim Erhitzen von calciumbicarbonathaltigem Wasser in Dampfkesseln[26] und die Bildung von „*Tropfsteinen*" in Tropfsteinhöhlen („*Stalaktiten*": von der Höhlendecke abwärts wachsend, „*Stalagmiten*": vom Höhlenboden aufwärts wachsend)[27] beim Verdunsten von hartem Wasser in Kalkgebirgen[28].

Fast jedes Fluss- und Quellwasser enthält mehr oder weniger große Mengen an Calciumsalzen (und Magnesiumsalzen), hauptsächlich *Calciumhydrogencarbonat* und *Calciumsulfat*. Ein an Calciumsalzen

---

[24] Besonders rein ist der auf Island vorkommende Kalkspat. Er heißt auch „*Doppelspat*", weil er besonders eindrucksvoll das allen Kristallen mit bestimmten Symmetrieeigenschaften eigentümliche Phänomen der **„Doppelbrechung"** zeigt. Hierunter versteht man die Erscheinung, dass ein einfallender Lichtstrahl in *zwei polarisierte*, d. h. mit ihren Schwingungsebenen senkrecht aufeinanderstehende *Lichtstrahlen* („*ordentlicher*" und „*außerordentlicher*" Strahl) zerlegt wird, welche verschieden stark gebrochen werden, sodass eine durch einen solchen Kristall betrachtete Schrift oder Zeichnung *doppelt* erscheint. Man benutzt den isländischen Doppelspat zur Herstellung von *Prismen* („*Nicols*") für die Umwandlung von unpolarisiertem in polarisiertes Licht; benannt nach dem engl. Physiker W. Nicol (1768–1851)).

[25] Benannt nach dem französischen Physiker François Arago (1786–1853), der 1811 als erster am Quarz das optische Drehungsvermögen entdeckte.

[26] $CaCO_3$ ist zum Unterschied von der Kesselwand ein schlechter Wärmeleiter, sodass a) die Wärmeübertragung gehemmt wird (erhöhter Brennstoffverbrauch) und b) die Kesselwand an einer mit Kesselstein bedeckten Stelle heißer ist als an einer unbedeckten. Springt der Kesselstein ab, so entwickelt sich bei der Berührung des Wassers mit dem so freigelegten, hocherhitzten Metall plötzlich Wasserdampf, was zu **„Kesselsteinexplosionen"** führen kann.

[27] stalaktos (griech.) = tropfend; stalagma (griech.) = Tropfen.

[28] Durch Verwitterung von calciumsilicathaltigem Gestein wird im Meerwasser fast ebensoviel CO_2 unter Bildung von löslichem $Ca(HCO_3)_2$ gebunden als **Riffkorallen** CO_2 durch Abscheiden von Kalk $CaCO_3$ freisetzen. Um der in Anwesenheit von CO_2 leicht erfolgenden Auflösung von Riffkalk entgegenzuwirken, wird gebildetes CO_2 von den Riffkorallen in ihren Zooxanthelen durch Photosynthese gebunden.

reiches Wasser heißt „*hartes Wasser*“ zum Unterschied von calciumsalz*freiem* oder -*armem* Wasser, das man als „*weiches Wasser*“ bezeichnet. Die Bezeichnungen „*hart*“ und „*weich*“ rühren von dem Gefühl her, das das betreffende Wasser beim Waschen mit Seife vermittelt. Als Alkalisalze schwacher organischer Fettsäuren hydrolysieren die Seifen leicht unter Bildung von *Alkalilauge*, die das Wasser *schlüpfrig* („*weich*“) macht, in „*hartem*“ Wasser fallen die fettsauren Alkalisalze als schwerlösliche „*Kalkseifen*“ aus, sodass es nicht zur Bildung von Alkalilauge kommt. Gemessen wird die **„Wasserhärte“** in mmol Erdalkali-Ionen pro Liter Wasser oder in „*Härtegraden*“, unter denen man in Deutschland[29] die Anzahl Milligramm CaO je 100 cm^3 Wasser versteht[30]. Beim *Kochen* von hartem Wasser fällt das *Calciumhydrogencarbonat* als Calciumcarbonat aus (s. oben), wodurch ein Teil der Härte – die „*vorübergehende*“ oder „*temporäre Härte*“ – verschwindet. Die zurückbleibende, auf den Gehalt an *Calciumsulfat* zurückführende Härte heißt „*bleibende*“ oder „*permanente Härte*“. Vorübergehende und bleibende Härte ergeben zusammen die „*Gesamthärte*“. Ein sehr weiches Wasser (1 Härtegrad) weist z. B. die in einer kalkfreien Landschaft im Thüringer Wald gelegene und über einen Kanal mit Wasser versorgte Stadt Gotha auf; dagegen ist das Leitungswasser der in einer Muschelkalklandschaft liegenden Stadt Würzburg sehr hart (37 Härtegrade). Einen mittleren Härtegrad (15.7) besitzt das Wasser der Stadt München. Bezüglich der **Enthärtung** des Wassers vgl. S. 527.

Thermostabilität von Kalk. Beim *Erhitzen* zersetzt sich Calciumcarbonat unter Bildung von *Calciumoxid* und *Kohlendioxid*:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

Die Reaktion dient zur *Darstellung von gebranntem Kalk* (S. 1243) und von *Kohlendioxid* (S. 893). Gemäß dem Massenwirkungsgesetz entspricht *jeder Temperatur* ein ganz *bestimmter Gleichgewichtsdruck* p_{CO_2} (Fig. 255). Bei 900 °C erreicht dieser Gleichgewichtsdruck den Wert 1 Atmosphäre = 1.013 bar. Deshalb

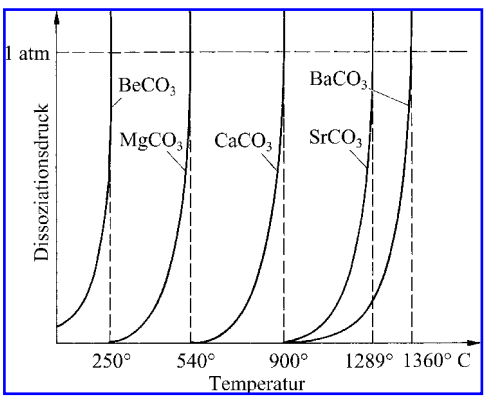


Fig. 255 Dissoziationsdrücke p_{CO_2} der Erdalkalicarbonate (p_{CO_2} erreicht den Wert 1.013 bar im Falle der Carbonate mit den kleinen Beryllium- und Magnesium-Ionen (stärkere Deformation der Carbonate) bei niedrigeren Temperaturen, im Falle der Carbonate mit den größeren Strontium- und Barium-Ionen (geringere Deformation des Carbonats) bei höheren Temperaturen; Entsprechendes gilt für die Nitrate und Sulfate.

muss man beim Kalkbrennen (S. 1243) mindestens auf 900 °C erhitzen, falls man nicht mit Unterdruck arbeitet. Ist der äußere Kohlendioxiddruck höher als der Gleichgewichtsdruck, so zersetzt sich Calciumcarbonat nicht; unter diesen Bedingungen gelingt es, seinen Schmelzpunkt zu ermitteln (1289 °C). In analoger Weise zersetzen sich die übrigen Erdalkalimetallcarbonate beim Erhitzen unter CO_2-Abgabe (Fig. 255).

Verwendung. „*Kalkstein*“ $CaCO_3$ (Weltjahresproduktion 1000 Megatonnenmaßstab) ist wie Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ ein wichtiges Produkt der *Bauindustrie*: als geschnittener oder behauener Werkstoff, als Schotter im Straßen- und Gleisbau, als Rohstoff zur Herstellung von Steinen für Mauerwerke bzw. von gebranntem Kalk für Mörtel und Zement. $CaCO_3$ wird auch in der *Metallurgie* genutzt (Fluss-, Entschwefelungs-, Sinterhilfs-, Schlackenbildungsmittel). Große Mengen $CaCO_3$ dienen darüber hinaus zur Herstellung von *Soda* (S. 1290), *Düngemittel* (Kalkammonsalpeter $NH_4NO_3/CaCO_3$, Kalksalpeter $Ca(NO_3)_2$; S. 671), von *Gläsern* (s. dort) und zur *Rauchgasentschwefelung* (S. 570). Der durch CO_2-Ein-

[29] In England, Frankreich und USA hat man andere Härtegrade (1° deutsche Härte = 0.798° engl. Härte = 0.560° franz. Härte = 0.056° (0.056 ppm $CaCO_3$) amerik. Härte). In der Praxis gilt ein Wasser mit $< 7°$ deutscher Härte (< 1.3 mmol $Ca^{2+} + Mg^{2+}$/Liter H_2O) als weich, mit 7–14° (1.3–2.5 mmol/l) als mittelhart, mit 14–21° (2.5–3.8 mmol/l) als hart und mit $> 21°$ (> 3.8 mmol/l) als sehr hart.

[30] Das in Form von Magnesiumsalzen enthaltene MgO wird dabei auch in CaO umgerechnet (durch Multiplikation mit dem aus den rel. Molekülmassen von MgO und CaO hervorgehenden Faktor 1.391). 1 mmol Ca^{2+}/Liter entspricht 5.608 deutschen Härtegraden.

leiten in Kalkmilch erzeugte feine, weiße, pulverförmige „*Calcit*“ findet Anwendung als *Füllstoff* in der Papier-, Gummi-, Kunststoff-, Farbstoffindustrie, als *Antiacidium* in Pharmaka, als *Schleifmittel* in Zahnpasten, als *Calciumspender* in Diätnahrung, als *Zusatz* in Kaugummi, Kosmetika.

Calciumsulfat $CaSO_4$ findet sich in der Natur vorwiegend als „*Gips*“ („*Gipsstein*“) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und „*Anhydrit*“ $CaSO_4$, selten als „*Bassanit*“ $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. *Abarten* des Gipses sind das wie Glimmer leicht in Blättchen spaltbare „*Marienglas*“ („*Frauenglas*“) und der wie weißer Marmor aussehende, sich aber wegen seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht wie dieser kalt anfühlende „*Alabaster*“.

Die Gewinnung von Calciumsulfat erfolgt in der *Technik* durch Abbau natürlicher Lager von „*Naturgips*“ sowie (weniger häufig) „*Naturanhydrit*“. Darüber hinaus fallen große Mengen an „*Chemiegips*“ und „*Chemieanhydrit*“ als Nebenprodukte der *Phosphorsäure-* und *Fluorwasserstoffherstellung*“ (S. 795, 448) sowie bei der *Rauchgasentschwefelung* (S. 570) an.

Die wasserärmeren Gipssorten werden in der Technik hauptsächlich durch *Dehydratation von Gips* gewonnen. Und zwar spaltet $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ beim Erhitzen auf 120–130 °C einen Teil seines Kristallwassers ab („*Brennen*“ von Gips) und geht in das „*Halbhydrat*“ $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ („*gebrannter Gips*“) über, das seinerseits bei noch höheren Temperaturen das restliche Wasser unter Bildung von „*Anhydrit*“ $CaSO_4$ („*wasserfreier Gips*“) abgibt.

$$\underset{\text{„Gips“}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \xrightarrow[\Delta H \pm 86\ \text{kJ/mol}]{\mp 1\frac{1}{2}H_2O\,(g)} \underset{\text{„Halbhydrat“}}{CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O} \xrightarrow[\Delta H \pm 13\ \text{kJ/mol}]{\mp \frac{1}{2}H_2O\,(g)} \underset{\text{„Anhydrit“}}{CaSO_4}. \qquad (1)$$

Als Pulver mit Wasser zu einem Brei verrührt, *erhärtet* der gebrannte und wasserfreie Gips unter *Hydratation* zu einer festen, aus feinfaserigen, miteinander verfilzten Gipskriställchen bestehenden Masse („*abgebundener Gips*“). Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung solcher Gipssorten u. a. im *Baugewerbe*, der *Keramikindustrie*, der *Bildhauerei* (vgl. S. 1256).

In der Technik entwässert man den feingemahlenen Gips in *nasser* Atmosphäre in Autoklaven bei 80–180 °C zum hauptsächlich aus Halbhydrat bestehenden grobkristallinen **„Formengips“** („*Modellgips*“) und in *trockener* Atmosphäre in Drehrohröfen bei 120–180 °C zum feinkristallinen **„Stuckgips“**, der noch etwas wasserärmer als das Halbhydrat ist, da er bereits bis zu 20 % Anhydrit enthält. Beide Produkte binden rasch (in 10–20 Minuten) ab. Bei 180–200 °C entweicht aus dem Stuckgips der Rest des Wassers; der so gebildete „*wasserfreie Stuckgips*“ (vgl. Anhydrit III, unten) bindet so schnell mit Wasser ab, dass er praktisch nicht verwendet wird. Bei weiter wachsenden Brenntemperaturen bis 800 °C büßt der wasserfreie Stuckgips seine Abbindefähigkeit wieder mehr und mehr ein (Bildung von **„Hochbrandgips“**; vgl. Anhydrit II, unten). Beim Brennen von Gips in Drehrohröfen bei 800–1000 °C entsteht schließlich eine Form des Calciumsulfats (**„Estrichgips“**; vgl. Anhydrit I, unten), welche noch ca. 10 % gebrannten Kalk CaO enthält ($CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3$). Als Folge hiervon ist Estrichgips, der in feinpulveriger Form mit Wasser langsam (in Tagen) zu einem zementharten Produkt abbindet, wasserfest, während der Stuckgips unter Wasser langsam wieder erweicht (Näheres vgl. S. 1256).

Eigenschaften. Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ist in Anwesenheit von Wasser unterhalb 42 °C, Anhydrit $CaSO_4$ oberhalb 42 °C *thermodynamisch stabil*. Ersterer kristallisiert aus einer wässerigen Lösung demgemäß bei niedrigerer, letzterer bei höherer Temperatur aus. Unter Wasserabgabe geht Gips oberhalb 42 °C zunächst extrem langsam, dann mit steigenden Temperaturen zunehmend rascher auf dem Wege über das – im gesamten Temperaturbereich *metastabile* – Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ in Anhydrit $CaSO_4$ über (vgl.Gleichung (1); $CaSO_4$ existiert in 3 Formen; s. u.), das ab ca. 800 °C gemäß (2) in *Calciumoxid* und – seinerseits bei noch höheren Temperaturen in *Schwefeldioxid* und *Sauerstoff* zerfallendes – *Schwefeltrioxid* übergeht:

$$CaSO_4 \rightleftarrows CaO + SO_3 \rightleftarrows CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2. \qquad (2)$$

Alkali- und Erdalkalisulfate bilden mit Calciumsulfat Doppel- und Tripelsalze, z. B. $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ („*Syngenit*“; Nachweisreaktion für Calciumsulfat), $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ („*Polyhalit*“; in Salzlagerstätten).

Die Spaltbarkeit von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-Kristallen (monoklin; Dichte = 2.31 g/cm^3) ist darauf zurückzuführen, dass in Gips $CaSO_4$-*Doppelschichten* (in jeder Schicht liegen Ca^{2+}- und SO_4^{2-}-Ionen abwechselnd nebeneinander) durch verhältnismäßig schwache Wasserstoffbrücken zwischen den in Zwischenschichten doppelschichtig angeordneten Wasser-Molekülen und den Sulfat-Ionen zusammengehalten werden (jedes H_2O-Molekül ist zudem über schwache Ca←OH_2-Koordinationsbindungen mit einer $CaSO_4$-Doppelschicht verknüpft). Bei Erwärmung wird ein großer Teil des Wassers unter Bildung des Halbhydrats $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (rhomboedrisch; Dichte = 2.62–2.76 g/cm^3) ausgetrieben (vgl. Gl. (1)). Die Abgabe des restlichen Wassers erfolgt bei Temperaturen bis ca. 300 °C zunächst unter Erhalt des Ionengitters der Hydrate und Bildung einer *metastabilen Anhydrit-Phase* (hexagonaler „*Anhydrit-III*“; „*löslicher Anhydrit*“; Dichte = 2.580 g/cm^3), dann ab ca. 300 °C unter Bildung der im Bereich 42–1180 °C thermodyna-

misch *stabilen Anhydrit-Phase* (orthorhombischer „*Anhydrit-II*“, „*unlöslicher Anhydrit*“; „*erbrannter Anhydrit*“, „*Naturanhydrit*“; Dichte = 2.93–2.97 g/cm^3) und schließlich ab 1180 °C unter Bildung von – unterhalb 1180 °C labilem – *Hochtemperatur-Anhydrit* (kubischer „*Anhydrit-I*“).

Verwendung. Ebenso wie Kalk ist Gips (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) eines der ältesten mineralischen **Bau-** und **Mörtelstoffe** und dient zur Herstellung von *Gipsmörteln* und *Gipsbauteilen* (vgl. S. 1256), sowie als Zusatz zu *Zementen* („Verzögerer“, vgl. S. 1257). Auch findet Gips als Füllstoff oder als weiße Malerfarbe Anwendung und wird als Formengips für Abdrücke, als Estrichgips für Bodenbeläge bzw. als Alabaster für Bildhauerzwecke genutzt.

Die **Gewinnung von Schwefeldioxid** zur Schwefelsäureproduktion durch *thermische Spaltung von Gips* nach (2) ist wegen der erforderlichen hohen Temperatur von über 1200 °C *unwirtschaftlich*. Setzt man aber dem Gips *Koks* und *tonige Zuschläge* zu, erfolgt die Spaltung bei *wesentlich niedrigerer Temperatur*, da dann unter gleichzeitiger CO-Bildung das CaO als Calcium-aluminat und -silicat abgefangen wird. Wählt man dabei das Mischungsverhältnis von Gips und Tonmaterial so, dass die Zusammensetzung des beim Brennen im Drehrohrofen entstehenden festen Produkts der Zusammensetzung von *Portlandzement* (S. 1256) entspricht, so deckt die Zementgewinnung die Kosten der thermischen Zerlegung des Calciumsulfats. Das gewonnene SO_2 wird nach dem Kontaktverfahren (S. 583) in Schwefelsäure verwandelt. Das Verfahren (**„Müller-Kühne-Verfahren“**) wird in Ländern mit erheblichem Anfall an „Chemiegips“ in bescheidenem Umfange großtechnisch zur Schwefelsäure- und Zementerzeugung durchgeführt, da es in eleganter Weise den sonst äußerst problematischen Chemiegips beseitigt.

Calciumhydrogensulfit $Ca(HSO_3)_2$ wird in Form seiner 45%igen wässerigen Lösung (gewinnbar durch Einleiten von SO_2 in eine wässerige $CaSO_3$-Lösung) *technisch* in großem Maßstab zur Befreiung der Holzzellulose von den inkrustierenden Ligninstoffen genutzt (→ „*Sulfitzellulose*“). Die Lösung eignet sich des weiteren als *Desinfektionsmittel* für Ställe, zum *Bleichen* der Schwämme, zur *Konservierung* usw.

Strontiumcarbonat, -sulfat und -nitrat. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Strontiumverbindungen dient der natürlich vorkommende „*Strontianit*“ **$SrCO_3$**. Er wird durch Abbau natürlicher Lagerstätten sowie darüber hinaus aus dem ebenfalls in der Natur vorkommenden „*Cölestin*“ **$SrSO_4$** durch Verschmelzen mit Soda gewonnen: $SrSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$.

Beim Erhitzen spaltet das Carbonat bei 1289 °C CO_2 ab (vgl. Fig. 255) und geht in das „*Strontiumoxid*“ **SrO** (Smp. 2665 °C) über. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht aus diesem unter starker Wärmeentwicklung das „*Strontiumhydroxid*“ **$Sr(OH)_2$**, das zu den mittelstarken Basen gehört. Durch Auflösen des Strontiumcarbonats in Salpetersäure erhält man das „*Strontiumnitrat*“ **$Sr(NO_3)_2$** (Smp. 570 °C). Es löst sich zum Unterschied vom Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ nicht in Alkohol-Ether, wovon man zur Trennung von Calcium und Strontium Gebrauch macht. Man *verwendet* $SrCO_3$ (Weltjahresproduktion Zig-Kilotonnenmaßstab) zur Herstellung von *Farbfernseh-Bildschirmen* sowie zur Erzeugung *ferritischer Magnetwerkstoffe*, Strontiumsalze allgemein für **bengalische Feuer**, dem sie eine prächtig karminrote Farbe verleihen („*Rotfeuer*“).

Bariumsulfat $BaSO_4$. Die Gewinnung von $BaSO_4$ erfolgt in der *Technik* zu 90 % durch Abbau *natürlicher* Vorkommen (*Schwerspat*, *Baryt*) und nur untergeordnet *künstlich* durch Versetzen einer wässrigen Lösung von *Bariumsulfid* mit *Natriumsulfat*, wobei $BaSO_4$ als schwerlöslicher Niederschlag ausfällt:

$$BaS + Na_2SO_4 + H_2O \rightarrow BaSO_4 + NaOH + NaSH \quad \text{bzw.} \quad Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4.$$

Eigenschaften. Das weiße, vergleichsweise schwere Bariumsulfat (Smp. 1580 °C, Dichte = 4.50 g/cm^3) ist in *Wasser* praktisch unlöslich und chemisch sehr beständig.

Verwendung. $BaSO_4$ (Weltjahresproduktion: 5 Megatonnenmaßstab) dient als *Anstrichfarbe* („*Permanentweiß*“, „*Blanc fixe*“)[31] und als *Füllmaterial* für Papier, Farben, Lacke, Gummi, Kunststoffe. Da die für Anstrichzwecke erforderliche *feinste Verteilung* durch noch so feines Mahlen des natürlichen Schwerspats nur unvollkommen zu erzielen ist, verwendet man synthetisches $BaSO_4$ mit 20–30 % Wasser (bei völliger Entwässerung verliert $BaSO_4$ seine Deckkraft als Mineralfarbe wieder).

Größere Deckkraft als das Permanentweiß besitzt eine andere bariumsulfathaltige weiße Anstrichfarbe, die *Lithopone*. Sie wird durch Umsetzung von *Bariumsulfid*- und *Zinksulfat*lösungen und Glühen der so erhaltenen Rohlithopone bei 850 °C (Teilchenvergrößerung) gewonnen:

$$BaS + ZnSO_4 \rightarrow BaSO_4 + ZnS$$

und besteht aus *Zinksulfid* und *Bariumsulfat*. Lithopone besitzt annähernd die Deckkraft von Bleiweiß und hat vor diesem den Vorzug, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff *nicht nachzudunkeln*. Allerdings ist der Verbrauch an Lithopone als Weißpigment (S. 978) durch das Vordringen von Titanweiß TiO_2 (S. 1528) zurückgegangen und beträgt noch ca. 10 % des TiO_2-Absatzes. Man verwendet sie heute noch für Speziallacke, Tapetendruckfarben, in der Kunststoff- und Gummiindustrie.

[31] permanere (lat.) = bestehenbleiben; blanc fixe (franz.) = beständiges Weiß.

Bariumcarbonat $BaCO_3$. Die Gewinnung von $BaCO_3$ erfolgt in der *Technik* durch Abbau *natürlicher* Vorkommen (*Witherit*) sowie *künstlich* durch Versetzen einer *Bariumsulfid*-Lösung mit *Kohlendioxid* oder *Soda*, wobei $BaCO_3$ als unlöslicher Niederschlag ausfällt ($Ba^{3+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$):

$$BaS + CO_2 + H_2O \xrightarrow[-H_2S]{} \mathbf{BaCO_3} \xleftarrow[-NaOH,\ NaHS]{} BaS + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Eigenschaften. $BaCO_3$ zerfällt bei Normaldruck erst bei 1360 °C in Bariumoxid und Kohlendioxid (Fig. 255): $BaCO_3 \rightleftarrows BaO + CO_2$. Will man daher aus dem Carbonat das Oxid gewinnen, so setzt man zweckmäßig Koks zu, welcher sich mit CO_2 unter Bildung von CO umsetzt ($CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$) und so eine Zersetzung bei niedrigerer Temperatur ermöglicht.

Verwendung. $BaCO_3$ (Jahresweltproduktion: Zig-Kilotonnenmaßstab) dient zur Herstellung von *Tonziegeln, keramischen Produkten, Spezialgläsern* (z. B. Bariumferrit, -titanat; s. dort). Man nutzt es auch in der Erdölindustrie, in fotografischen Papieren und zur Gewinnung anderer Bariumverbindungen.

Bariumnitrat $Ba(NO_3)_2$ wird technisch durch Lösen von *Bariumsulfid* oder *Bariumcarbonat* in *Salpetersäure* gewonnen und findet hauptsächlich Verwendung in der *Feuerwerkerei* für „Grünfeuer" und in der *Sprengtechnik*.

3.2.6 Erdalkalimetallkomplexe[17]

Die **Komplexbildungstendenz** des zweiwertigen Calciums, Strontiums, Bariums, Radiums ist schwächer ausgeprägt als die des Berylliums oder Magnesiums. Dementsprechend bilden Be^{2+} und Mg^{2+} wesentlich beständigere Komplexe mit dem **einzähnigen Liganden** „*Wasser*" als Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}. Als Folge hiervon lassen sich etwa BeX_2 und MgX_2 (X = Cl, Br, I) anders als die analogen Halogenide der schwereren Homologen nicht ohne *Hydrolyse* entwässern. Auch nimmt die maximale Anzahl *n* von H_2O-Molekülen in den bei Raumtemperatur vorliegenden *Hydraten* $MX_2 \cdot n\ H_2O$ der Erdalkalimetall-Salze MX_2 – sieht man von Be-Salzen ab (KZ_{Be} stets vier) – mit wachsender Ordnungszahl der Erdalkalimetalle ab (z. B. (Mg,Ca,Sr) $Cl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $SrSO_4$).

Die **Strukturen der festen Hydrate** von Erdalkalimetall- wie auch von anderen Metallkationen sind dadurch charakterisiert, dass die H_2O-Moleküle über *Sauerstoffkoordinationsbindungen* an *ein* oder *zwei Salz-Kationen* und über *Wasserstoffbrücken* an *Salz-Anionen* geknüpft sein können. Nur einem Metallion zugeordnet sind etwa die H_2O-Moleküle in den Halogeniden $BeX_2 \cdot 4H_2O$ und $MgX_2 \cdot 6H_2O$ (X = Cl, Br, I), welche die Kationen $Be(H_2O)_4^{2+}$ (Fig. 256a) bzw. $Mg(H_2O)_6^{2+}$ (Fig. 256b) enthalten, während in $CaX_2 \cdot 6H_2O$, $SrX_2 \cdot 6H_2O$ sowie $BaI_2 \cdot 6H_2O$ *Ketten* $[M(H_2O)_6^{2+}]_x$ (Fig. 256c) aus dreifach-überkappt-trigonalen prismatischen $M(H_2O)_9$-Einheiten mit gemeinsamen trigonalen Flächen und in $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ sowie $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ *Schichten* (Fig. 256d) aus kubisch-antiprismatischen $MCl_4(H_2O)_4$-Einheiten mit gemeinsamen Kanten vorliegen; in letzteren Fällen sind die H_2O-Moleküle somit zum Teil bzw. ausschließlich zwei Metallionen zugeordnet.

Wie das Beispiel $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ (Fig. 256d) lehrt, werden in Salzhydraten, in denen die *Koordinationszahl* von M^{n+} *größer* als die Anzahl von *Wassermolekülen* ist, die Metall-Kationen sowohl durch H_2O als

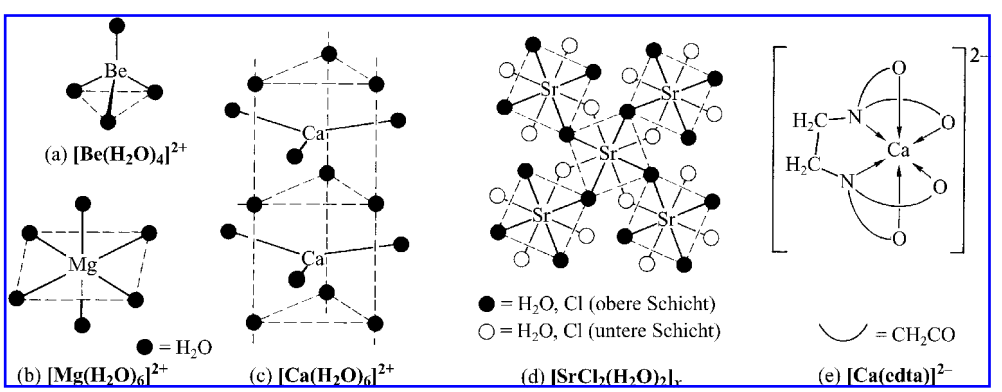


Fig. 256 Strukturen von $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ (a), $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ (b), $[Ca(H_2O)_6^{2+}]_x$ (c), $[SrCl_2(H_2O)_2]_x$ (analog $[BaCl_2(H_2O)_2]_x$) (d), $[Ca(edta)]^{2-}$ (e).

auch durch die Salzanionen verbrückt (vgl. hierzu auch Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, S. 1251). Ist andererseits die *Koordinationszahl* von M^{n+} *kleiner als die Wassermolekülzahl*, so erlangen nicht nur die Salz-Kationen, sondern auch die Salz-Anionen eine Hydrathülle. Beispielsweise liegen in dem unterhalb + 6.4 °C beständigem Hydrat $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ oktaedrische $Mg(H_2O)_6^{2+}$- und verzerrt-oktaedrische $Cl(H_2O)_6^-$-Einheiten vor, die über jeweils vier gemeinsame Ecken zu Schichten verknüpft sind. Jeweils 2 H_2O-Moleküle in diagonalen Positionen der Oktaeder sind nur einmal an Mg bzw. Cl gebunden, während die 4 übrigen H_2O-Moleküle als Brücken fungieren; und zwar hat jede $Mg(H_2O)_6$-Einheit vier Cl- und jede $Cl(H_2O)_6$-Einheit zwei Mg- und zwei Cl-Nachbarn (vgl. hierzu auch $MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Anders als einzähnige können **mehrzähnige Liganden** auch mit den schwereren Erdalkalimetall-Kationen zu sehr stabilen „*Chelat-Komplexen*" (vgl. S. 1330) zusammentreten. Für das Komplexbildungsvermögen spielen hierbei *sterische Faktoren* (z. B. günstige Lage der Donoratome in vielzähnigen Makrocyclen, S. 1331) eine so entscheidende Rolle, dass gegebenenfalls Komplexe mit großem Erdalkalimetall-Ion stabiler werden als solche mit kleinerem.

Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang Komplexe mit „*Ethylendiamintetraacetat*" ($EDTA^{4-}$), deren Bildung zu komplexometrischen Titrationsbestimmungen von Calcium, Strontium, Barium, Radium herangezogen werden (vgl. S. 1332 und Fig. 256e) und Komplexe von Calcium mit „*Polyphosphaten*", deren Bildung eine Rolle bei der Wasserenthärtung spielen. Von großer Bedeutung sind schließlich Komplexe des Calciums mit „*Proteinen*" und „*Enzymen*", welche in lebenden Organismen biologische Funktionen z. B. im Zusammenhang mit der Knochen- und Zahnbildung, der Stabilisierung des Herzschlags, der Blutgerinnung, der Enzymaktivierung, des Ca^{2+}-Transports zukommen (vgl. hierzu auch die Probleme mit *radioaktivem Strontium* und die *Giftigkeit von Barium*, vgl. Anm.[19], S. 1237).

3.3 Organische Verbindungen der Erdalkalimetalle[17, 32]

Darstellung. Die organischen Verbindungen des *Calciums*, *Strontiums*, *Bariums* und *Radiums* sind weit weniger eingehend untersucht als die der leichteren Homologen *Magnesium* und *Beryllium*. Die Darstellung der **Erdalkalimetalldiorganyle MR_2** sowie der **Organylerdalkalimetallhalogenide RMX** (R z. B. Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, Ph, $CH_2CH{=}CH_2$, CH_2Ph, C_5H_5 = Cp, C_5Me_5 = Cp*; X = Cl, Br, I) kann analog der Gewinnung von MgR_2 und RMgX durch Umsetzen der Erdalkalimetalle mit *Quecksilberdiorganylen* HgR_2 („*Transmetallierung*") bzw. Organylhalogeniden RX („*Direktverfahren*") erfolgen:

$$M + HgR_2 \xrightarrow[\text{metallierung}]{\text{Trans-}} MR_2 + Hg; \quad M + RX \xrightarrow[\text{verfahren}]{\text{Direkt-}} RMgX.$$

Eigenschaften. σ-Metallorganyle. Innerhalb der Klasse organischer Verbindungen von Metallen der II. Haupt- und Nebengruppe (Erdalkali- und Zinkgruppe) wächst die *MC-Bindungspolarität* in nachstehender Reihenfolge (= mit abnehmender Elektronegativität von M):

$$HgR_2 < CdR_2 < ZnR_2 < BeR_2 < MgR_2 < CaR_2 < SrR_2 < BaR_2 < RaR_2.$$

Demgemäß erhöht sich die *Polymerisationstendenz* der Verbindungen in gleicher Richtung: die *Anfangsglieder* der Reihe (HgR_2 bis ZnR_2; S. 1496, 1510) liegen im Kristall in Form *monomerer*, nur durch *van-der-Waals-Bindungen* verknüpfter Einheiten vor, während die *Mittelglieder* (BeR_2; MgR_2; S. 1223, 1233) in fester Phase über *kovalente MCM-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen* zu zweidimensionalen *polymeren Ketten* zusammentreten und die *Endglieder* (CaR_2 bis RaR_2) eine dreidimensionale *Raumstruktur* mit vorherrschend *heterovalentem* Charakter der Metall-Kohlenstoff-*Bindungen* ausbilden. Letztere Metallorganyle (*farblos*) stellen folglich nicht schmelzbare (ab 400 °C thermolysierende), in unpolaren Medien unlösliche Verbindungen dar. Durch *Donatoren* lassen sich allerdings letztere Spezies depolymerisieren. So ist etwa $CaDsi_2(Dioxan)_2$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$) oder $Ca(SnMe_3)_2(THF)_4$ monomer (R—Ca—R linear). Auch verhindern raumerfüllende Reste R die Polymerisation wie die monomere Struktur von $CaTsi_2$ (Tsi = $C(SiMe_3)_3$) lehrt (R—Ca—R 149.7°; vgl. hierzu Erdalkalimetalldihalogenide, S. 1241).

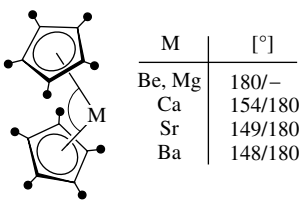
In der oben wiedergegebenen Verbindungsreihenfolge *nimmt* die *Reaktivität* hinsichtlich heterolytischer Reaktionen *zu*, hinsichtlich homolytischer Reaktionen *ab*. Infolgedessen ist das Reihenanfangsglied HgR_2 wasserunempfindlich, luftstabil und ein guter *Lieferant für Organylradikale* (z. B. in *Transmetallierungs-*

[32] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Calcium*", „*Strontium*", „*Barium*" (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Calcium, Strontium, Barium*", **13/12** (1973/74); Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*" 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; M. Westerhausen: „*Synthesis, properties and reactivity of alkaline earth metal bis*[*bis*(*trialkylsilyl*)*amides*]", Coord. Chem. Rev. **176** (1998) 135–156; J.S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge: „*Not Just Heavy ‚Grignards': Recent Advances in the Organometallic Chemistry of the Alkaline Earth Metals Ca, Sr, Ba*", Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 2761–2774.

reaktionen, s. o.), während die Metalldiorganyle ab ZnR_2 wegen ihrer wachsenden *Hydrolyse-* und *Luftinstabilität* zunehmend schwerer handhabbar werden. Die Reihenendglieder CaR_2 bis RaR_2 reagieren mit Wasser und Luft bereits *explosionsartig* und stellen ausgesprochene *Lieferanten für Organylanionen* dar, sodass sie selbst organische Ether unter Deprotonierung zersetzen und Polymerisationsreaktionen auslösen können (beschränkte Verwendung in der Industrie als Polymerisationsstarter). Unter den zur Diskussion stehenden Metallorganylen haben deshalb die in der Mitte obiger Reihe stehenden Magnesiumorganyle (in Form von Grignard-Verbindungen RMgX) eine herausragende Bedeutung, weil sie leichte Handhabbarkeit und gute Löslichkeit in organischen Solvenzien mit bereits hoher Verbindungsreaktivität in sich vereinen.

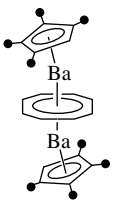
Etwas weniger reaktiv als die Diorganyle MR_2 und in Medien mit Donorcharakter löslich sind die Organylhalogenide RMX der schwereren Erdalkalimetalle. Sie kristallisieren aus der Lösung mit zusätzlichen metallgebundenen Donormolekülen aus, die sich bei erhöhter Temperatur vielfach ohne Zersetzung von RMX abspalten lassen (eindeutig charakterisiert bisher nur $MesCaI \cdot 4THF$).

π-Metallorganyle. Die *Dicylopentadienide* $MCp_2 = M(C_5H_5)_2$ (M = Ca, Sr, Ba; *farblose*, oberhalb 250 °C sublimierende Feststoffe, gewinnbar aus M und CpH bei hohen Temperaturen) sind in fester Phase polymer, wobei überwiegend ionische Bindungen zwischen M und Cp vorliegen. In $CaCp_2$ ist jedes Ca^{2+}-Ion von vier planaren Cp^--Ionen umgeben, von denen zwei Ionen pentahapto- (η^5-), und zwei Ionen trihapto- (η^3-) sowie monohapto- (η^1-) gebunden sind. In *Bis*(*pentamethylcyclopentadieniden*) $MCp^*_2 = M(C_5Me_5)_2$ (a) wird jedes M^{2+}-Ion von zwei pentahapto (η^5-) gebundenen Resten koordiniert, wobei die Cp*-Ebenen nicht wie in BeCp* oder $MgCp^*_2$ (s. dort) parallel, sondern gewinkelt zueinander angeordnet sind (α nicht 180°, sondern 154° (Ca), 149° (Sr), 148° (Ba)). Auch in $M(C_5iPr_5)_2$ (a) sind beide C_5iPr_5-Ringe pentahapto- (η^5-) mit M verknüpft, aber – als Folge der raumerfüllenden Ringsubstituenten – parallel zueinander angeordnet ($\alpha = 180°$). Ein Beispiel für ein *Tripeldecker-Sandwichkomplex* ist die durch Reaktion von $[Cp'Ba(THF)_2]_2$ und Na_2cot in THF/Hexan erhältliche Verbindung $Ba_2(cot)Cp'_2$ (cot = Cyclooctatetraen; $Cp' = C_5HiPr_4$), ein Beispiel für einen *Metallatkomplex* das durch Reaktion von $BaCp_2$ mit NaCp in Anwesenheit von Ph_4PCl und THF entstehende Salz $Ph_4P^+BaCp_3^-$, dessen Anion im Sinne von (c) polymer gebaut ist (bisher kennt man nur wenige organische Hauptgruppenmetall-Tripeldeckerkomplexe bzw. organische Hauptgruppenmetallate; weitere Beispiele bilden etwa $Tl_2Cp_3^{--}$, $Sn_2Cp_3^{*+}$, MgR_3^-).

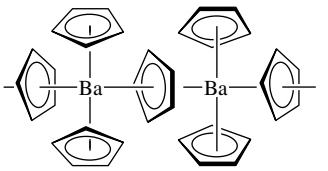


M	[°]
Be, Mg	180/–
Ca	154/180
Sr	149/180
Ba	148/180

(a) **$M(C_5Me_5)$ / $M(C_5iPr_5)$**



(b) **$Ba_2(cot)(C_5HiPr_4)$**



(c) **$[Ba(C_5H_5)_3^-]_x$**

3.4 Mörtel[17, 33, 34]

Mörtel sind **Bindemittel** („*Bindebaustoffe*“, „*Mauerspeis*“), welche – mit *Wasser* angerührt – nach gewisser Zeit steinartig *erhärten* und zur *Verkittung* der Steine eines Bauwerkes oder zum *Verputz* von Mauerteilen dienen. Je nach der Widerstandsfähigkeit der erhärteten Mörtel

[33] **Literatur.** R. S. Boynton: „*Chemistry and Technology of Lime and Limestone*“, Wiley, New York 1980; Ullmann (5. Aufl.): „*Lime and Limestone*“, **A 15** (1990) 317–345; „*Cement and Concrete Cements, Chemically Resistant*“, **A 5** (1986) 489–544; F. Wirsching: „*Gips – Naturrohstoff und Reststoff technischer Prozesse*“, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 137–144; F. Keil: „*Zement*“, Springer-Verlag, New York 1971; L. Müller: „*Portlandzement*“, Chemie in unserer Zeit **7** (1973) 19–24.

[34] **Geschichtliches.** Die Verwendung von **Kalk** als *Baustein* und – nach dessen Brennen und Löschen – als *Kalkmörtel* war schon den ältesten Kulturvölkern bekannt. Sie ermöglichte dem Menschen die Herstellung dauernder fester Wohnsitze, einer Grundlage aller Kultur. Das Brennen von **Gips** zu *Gipsmörtel* und dessen Verwendung bei der Errichtung von Mauerwerken und zur Anfertigung von Abgüssen sind seit der Antike bekannt. Auch dienten Alabasterscheiben in der Antike als Fensterscheiben. Die Bedeutung des Brennens von Kalksteinen zusammen mit Tonen zur Gewinnung eines *hydraulischen Mörtels* (**Zement**) wurde erstmals im Jahre 1756 vom englischen Ingenieur John Smeaton (1724–1792) bei Experimenten im Zusammenhang mit dem Bau des Eddystone-Leuchtturms erkannt. Die Technologie der Portlandzementherstellung wurde mit dem Brennen des Kalk/Ton-Gemischs bei zunehmend höheren Temperaturen (zunächst im Jahre 1800 bei Sintertemperatur, dann im Jahre 1854 bei 1450–1600 °C) und durch die Einführung des Drehrohrofens (im Jahre 1899) verbessert.

gegen den Angriff von Wasser unterscheidet man „*Luftmörtel*“ („*Luftbindemittel*“, z. B. Kalk und Gips), welche vom Wasser angegriffen werden und somit nur an Luft härten, sowie „*Wassermörtel*“ („*hydraulische Bindemittel*“, z. B. Zement und hydraulischer Kalk), welche dem Angriff von Wasser widerstehen und deshalb auch im Wasser härten. Die zum Aufbau der Mauerwerke genutzten und durch Bindemittel verkitteten **Steine** sind teils *natürlichen Ursprungs* (z. B. Kalk-, Dolomit-, Sand-, Granitsteine) und werden teils künstlich hergestellt (z. B. Ziegel, Kalksandsteine, Gasbetonsteine, Blähtonblöcke), *Bindemittel* und *Steine* zählen zu den **Baustoffen**, wie darüber hinaus auch „*Glas*-“, „*Dämm*-“ sowie „*Isolierstoffe*“.

3.4.1 Luftmörtel

Der bekannteste *Luftmörtel* ist der **„Kalkmörtel“**. Er besteht aus einem steifen, wässrigen Brei von *gelöschtem Kalk* („*Mörtelbildner*“; zur Herstellung vgl. S. 1243) und *Sand* („*Magerungsmittel*“) Die Erhärtung dieses Breis beruht darauf, dass zunächst das überschüssige Wasser austritt („*Abbinden*“), worauf dann allmählich das Calciumhydroxid unter der Einwirkung des Kohlendioxids der Luft in Calciumcarbonat übergeht („*Erhärten*“), das als kristalline Masse Sand und Bausteine verkittet:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O. \quad (1)$$

Da bei diesem Erhärtungsvorgang Wasser frei wird, werden neue Wohnungen feucht, wenn sie zu früh bezogen werden; denn das ausgeatmete Kohlendioxid wirkt nach (1) ein. Zur Vermeidung des Feuchtwerdens stellt man offene Koksfeuer auf, die einerseits das zur Erhärtung erforderliche Kohlendioxid liefern, andererseits das entstehende Wasser zur Verdunstung bringen. Der *natürliche Vorgang der Erhärtung*, der von außen nach innen fortschreitet, dauert bei dickem Mauerwerk jahrzehnte- bis jahrhundertelang; hieraus erklärt sich die außerordentliche Festigkeit alter Bauten.

Verwendung. Die Verwendung von Kalkmörtel zur *Verkittung* von Bausteinen wurde bereits erwähnt. Aus Kalkmörtel lassen sich darüber hinaus „*Bausteine*“ herstellen. Zur Erzeugung von **Kalksandsteinen** werden Mischungen von gebranntem *Kalk* und *Sand* abgelöscht (Mengenverhältnis $CaO/Sand/H_2O$ ca. 1 : 13 : 0.7), auf Pressen in Ziegelform gebracht und dann in einem Autoklaven 8–10 Stunden bei 180 °C und 7–9 bar *gehärtet*. Hierbei bilden sich Calciumsilicat-Hydrate wie Tobermorit oder Konolit, welche die Sandkörner verkitten. Zur Gewinnung von **Gasbetonsteinen** (z. B. „*Ytong*“) verfährt man entsprechend, setzt jedoch Aluminium zu, das aus Wasser H_2 freimacht ($2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$), wodurch Kalk/Sand-Schäume und nach deren Brennen „*Leichtbausteine*“ entstehen.

Ein anderer wichtiger Luftmörtel ist der **„Gipsmörtel“**, z. B. in Form von „*Formengips*“, „*Stuckgips*“, „*Putzgips*“, *Nieder*- sowie *Hochbrandgips*“, und „*Estrichgips*“. Da er beim Erhärten im Unterschied zum Kalkmörtel nicht „*schwindet*“, sondern sogar um etwa 1 % „*wächst*“, wird er meist in reinem Zustand, d. h. ohne Sand verwendet. Diese Volumenvermehrung macht etwa Formengips zur Herstellung von *Gipsabgüssen* und *Gipsverbänden* geeignet, da so die feinsten Vertiefungen der Vorlagen ausgefüllt werden und die Verbände stets stramm anliegen. Der in Wasser frei suspendierte („*angemaischte*“), aus Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ oder Anhydrit $CaSO_4$ bestehende Gipsmörtel erhärtet zudem wesentlich rascher (in Minuten bis Tagen) als der Kalkmörtel. Der *natürliche Vorgang der Erhärtung* besteht im Einzelnen darin, dass das Calciumsulfat der äußersten Schichten der Halbhydrat- oder Anhydritkörner in Lösung geht, worauf sich Gipskriställchen aus der an $CaSO_4$ übersättigten Lösung an den Körnern abscheiden („*Induktionsperiode*“). Die Keime wachsen durch weitere Umwandlung der Körner in Gips zu langen, sehr feinen Nadeln, die sich zu einem Gefüge verfilzen, das nach Trocknung hart und fest ist.

Verwendung. Die Versteifungseigenschaften von Gipsmörtel hängen wesentlich von dessen Herstellungsart ab (vgl. S. 1251). Auch werden sie durch zugesetzte *Härtungsbeschleuniger* („*Anreger*“) und *Härtungsverzögerer* geprägt. Erstere (z. B. Alkalisulfate, Schwermetallsulfate, Kalkhydrat) setzt man etwa natürlichem oder künstlichem Anhydrit-II zu, der nur langsam abbindet, letztere (z. B. Hochbrandgips) dem rasch abbindenden Anhydrit-III. Im einzelnen verwendet man folgende Gipssorten: **„Formengips“** (α-Halbhydrat; gewinnbar aus Gips bei 80–180 °C in nasser Atmosphäre; bindet rasch zu einem festen Produkt ab) für *Abgüsse* in der Medizin, der Dentaltechnik, der Ziegel- und Keramikindustrie, der Metallgießerei; **„Stuckgips“** (β-Halbhydrat; aus Gips bei 120–180 °C in trockener Atmosphäre; bindet mittelrasch zu einem mittelfesten Produkt ab) für die Herstellung von *Gipsbauteilen* (s. u.); **„Niederbrandgips“** (Anhydrit-III; gewinnbar aus Gips bei 300 °C; bindet sehr rasch zu einem wenig festen Produkt ab) als *Trockenmittel* für Drucke und Ölfarben (Sikkativ; von lat. siccus = trocken); **„Hochbrandgips“** (Anhydrit-II; gewinnbar aus Gips bei 300–800 °C; bindet in Anwesenheit von Anregern langsam zu einem sehr festen Produkt ab) als *Füllstoff* und zur Herstellung von Kunstmarmor; **„Putzgips“** (Mischung aus Stuck- und Hochbrandgips) zum *Verputz* von Mauerwerken und als *Spachtel* für Löcher und Fugen; **„Estrich-**

gips“ (gewinnbar aus Gips bei 800–1000 °C; CaO-haltig; bindet langsam zu einem sehr festen, wasserbeständigen Produkt ab) für Bodenbeläge.

Die aus Stuckgips erhältlichen **Gipsplatten** („*Karton*“-, „*Wandbau-*“ oder „*Deckenplatten*“) zeichnen sich durch geringe Wärmeleitfähigkeit, schnelle Aufnahme und Abgabefähigkeit für Wasserdampf, gute Raumbeständigkeit, leichte Raumanpassungsfähigkeit sowie feuerhemmende Wirkung aus und eignen sich deshalb hervorragend für den nichttragenden Innenausbau trockener Räume (Erstellung von Trenn- und Montagewänden; wärmedämmende Wand- und Deckenbekleidungen). Bei Verstärkung mit Zellstofffasern („*Faserplatten*“) oder Rohr- bzw. Drahtgeflecht („*Rabitzwände*“; erfunden 1878 vom Berliner Maurer Karl Rabitz) erlangen sie zudem hohe Festigkeit.

3.4.2 Wassermörtel

Der gewöhnliche Kalkmörtel erhärtet als Luftmörtel nur an der Luft, nicht aber unter Wasser. Will man zu einem *wasserbeständigen* („*hydraulischen*“) *Kalkmörtel* kommen, so muss man den *Kalkstein* nicht für sich allein, sondern *vermischt mit Ton* (= eisenhaltige Aluminiumsilicate) brennen. Das so erhaltene Produkt heißt **„Zement“** (von lat. caementum = Mörtel, Bruchstein) und besteht zum überwiegenden Teil aus wechselnden Mengen basischer Verbindungen des Calciumoxids CaO mit Siliciumdioxid SiO_2, Aluminiumtrioxid Al_2O_3 sowie Eisentrioxid Fe_2O_3 in Form von „*Tricalciumsilicat*“ Ca_3SiO_5 („*Alit*“; aufgebaut aus Ca^{2+}-, SiO_4^{4-}- und O^{2-}-Ionen; stabil im Bereich 1250– 2070 °C; metastabil bei Normalbedingungen), „*Dicalciumsilicat* Ca_2SiO_4 („*Belit*“; aufgebaut aus Ca^{2+}- und SiO_4^{4-}-Ionen), „*Tricalciumaluminat*“ $Ca_3Al_2O_6$ („*Aluminatphase*“; aufgebaut aus Ca^{2+}- und $Al_6O_{18}^{18-}$-Ionen; vgl. S. 1163) und „*Dicalciumaluminatferrit*“ Ca_2AlFeO_5 („*Ferritphase*“).

Normaler Kalk-Ton-Zement. Der wichtigste Kalk-Ton-Zement ist der **„Portlandzement“**[35]. Er besteht aus 58–66 % CaO, 18–26 % SiO_2, 4–12 % Al_2O_3, 2–5 % Fe_2O_3 und enthält hauptsächlich Ca_3SiO_5 und Ca_2SiO_4 (Molverhältnis ca. 2 : 1), darüber hinaus ca. 10 Gew.-% $Ca_3Al_2O_6$ und 1 Gew.-% Ca_2AlFeO_5. Beimengungen von Na_2O, K_2O, MgO und P_2O_5 wirken sich nachteilig auf das Abbinden des Portlandzements aus; ihre Anteile sollten daher klein bleiben. Eisenarmer Portlandzement wird auch als „*Weißzement*“ bezeichnet. Zur Herstellung von Portlandzement brennt man die naß oder trocken möglichst fein vermahlenen Rohstoffe (Kalksteinmergel bzw. Gemenge von Kalkstein oder Kreide mit Ton) in Drehrohröfen bei 1450 °C[35]. Der nach Abkühlung erhaltene gesinterte „*Zementklinker*“ wird – nach Versetzen mit 2–5 % Gips oder Anhydrit – zu einem feinen Pulver vermahlen, das (in Säcke verpackt) in den Handel kommt. Zur Bereitung von „*Portlandzement*“ („*Zementleim*“, „*Zementpaste*“) vermischt man das Zementpulver mit *Sand* und *Wasser* („*Anmachen*“). Seine Verfestigung erfolgt zunächst unter *Wärmeabgabe* sehr rasch (in 1–3 Stunden) durch Wasser- und Sulfataufnahme seitens des Tricalciumaluminats (Abbinden) und schreitet dann unter weiterer Wärmeabgabe langsam fort (Erhärten). Hierbei werden die Calciumsilicate unter Abscheidung von Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ mehr oder minder weitgehend hydrolytisch zu Calciumsilicaten der ungefähren Zusammensetzung $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$ („Tobermoritphasen“) zersetzt, deren Kristalle unter Bildung eines harten Stoffs fest miteinander verwachsen (Ca_3SiO_5 reagiert in Tagen, Ca_2SiO_4 in Monaten ab). Später geht das Kalkhydrat – soweit es sich nicht bereits mit überschüssigem Calciumaluminat oder -aluminatferrit verbunden hat (Bildung von $Ca_4Al_2O_7 \cdot n\,H_2O$, $Ca_4Fe_2O_7 \cdot n\,H_2O$) – zusätzlich unter Aufnahme von CO_2 aus der Luft in $CaCO_3$ über.

Unter den Zementphasen bindet „*Tricalciumaluminat*“ **$Ca_3Al_2O_6$** besonders *rasch* (in Minuten) bei geringfügigem *Schwinden* unter hoher *Wärmeentwicklung* zu Aluminat-Hydrat wie zum Beispiel $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6\,H_2O$ ab, was unerwünscht ist. Das zugesetzte „*Calciumsulfat*“ **$CaSO_4$** verhindert in willkommener Weise die Aluminathydrolyse durch noch raschere Reaktion mit dem Aluminat unter Bildung einer schützenden Schicht äußerst feiner „*Ettringit*“-Kriställchen $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 32\,H_2O$ auf der Oberfläche der Aluminatpartikel. Die kleinen Ettringitkristalle wandeln sich langsam in größere um und füllen nach 1–3 Stunden die Räume zwischen den Zementteilchen voll aus, was eine Verfestigung der Ansatzmasse zur Folge hat. Der gebildete Ettringit („*Trisulfat*“) reagiert dann während der Zementhärtung mit noch vorhandenem Tricalciumaluminat weiter zum „*Monosulfat*“ $Ca_3Al_2O_6 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$. „*Tricalciumsilicat*“ **Ca_3SiO_5** und „*Dicalciumsilicat*“ **Ca_2SiO_4** binden in erwünschter Weise zu Produkten hoher Festigkeit ab (s. u.). Da ersteres Silicat viel rascher als letzteres hydrolysiert (siehe oben) sorgt man durch Anwesenheit hoher Kalkanteile vor dem Zementbrennen dafür, dass möglichst viel Ca_3SiO_5 entsteht. Allerdings führt „*Calciumoxid*“ **CaO**, das nach der Zementherstellung in größerer Menge un-

[35] **Umweltprobleme.** Die Gewinnung von Portlandzement ist mit *Staubemissionen* verbunden, deren Ausmaß durch Einsatz geeigneter Filter klein gehalten wird (erlaubter Staubgrenzwert in Deutschland: 50 mg/Kubikmeter Abluft). Der *Schwefeldioxidausstoß* ist verschwindend klein, da SO_2 (aus Brennstoffen) beim Brennprozess als Sulfat in den Zementklinker eingebaut wird. Eine Verminderung des *Stickoxidausstoßes* wird angestrebt. *Schwermetalle* werden bis auf Quecksilber und Thallium (spurenweise in den Staubemissionen) ähnlich wie SO_2 in den Zementklinker eingebaut.

gebunden vorliegt, zum zementzerstörenden „*Kalktreiben*“, das darauf beruht, dass CaO während des Zementabbindens langsam unter Volumenvergrößerung in Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ übergeht. Bei der Zementherstellung ist deshalb eine genaue „*Einstellung des Kalkgehaltes*“ von Bedeutung. „*Calciumaluminatferrit*“ $\mathbf{Ca_2AlFeO_5}$ erhärtet anders als Tricalciumaluminat $Ca_3Al_2O_6$ nur langsam. Seine Hydrolyseprodukte sind zum Unterschied von denen des Aluminats gegen Sulfat (z. B. aus der Luft bei hohen SO_2-Gehalten) widerstandsfähig.

Verwendung. Portlandzement (Weltjahresproduktion einschließlich verwandter Zemente: 1000 Megatonnenmaßstab; große Öfen produzieren über 6000 Tonnen Zement pro Tag) dient im Gemisch mit *Sand* als „*hydraulischer Mörtel*“ („*Wassermörtel*“) zur Errichtung von *Wasserbauten* (Zumischen von 1–2 Teilen Sand) sowie *Luftbauten* (Zumischen von 3–5 Teilen Sand) und als Bindemittel zwischen Ziegeln und anderen Bausteinen für *Mauerwerke*. Durch Zumischen von *Kies*, *Schotter* oder *Blähprodukten* zum Portlandzementmörtel erhält man **Beton**. Ein besonders stabiler Baustoff ist hierbei der durch Einbetten von *Eisengittern* oder *Drahtgeflechten* in Beton gewinnbare „*Stahlbeton*“, da Beton am Eisen fest haftet und es infolge seines hohen pH-Wertes vor dem Verrosten bewahrt. Auch der durch Erhärtung eines Gemischs aus Zement und Asbest erhältliche **Asbestzement** („*Eternit*“, „*Fulgurit*“) ist widerstandsfähig, wird aber wegen der Giftigkeit von Asbest (S. 955) heute nicht mehr für Bauzwecke genutzt.

Andere Kalk-Ton-Zemente. Durch gemeinsames Feinmahlen von Portlandzement und schnell gekühlter *Hochofenschlacke* (Calciumaluminiumeisensilicat mit deutlichen Eisengehalten), die in Anwesenheit von Kalk hydraulische Eigenschaften erlangt und deshalb als „*latenthydraulisches*“ Produkt bezeichnet wird, erhält man „*Hüttenzemente*“, und zwar bei einem Anteil von höchstens 30 Gew.-% den „*Eisenportlandzement*“ und einem Anteil von 30–85 Gew.-% den „*Hochofenzement*“ (der Portlandzement wirkt als „Anreger“ für die Hochofenschlacke). Insbesondere Hochofenzement gibt beim Abbinden vergleichsweise wenig Hydratationswärme ab, was für den Bau sehr großer Betonbauwerke (z. B. Talsperren) von Vorteil sein kann. Auch weisen Hüttenzemente eine etwas verbesserte chemische Stabilität auf (z. B. gegen SO_4^{2-}; s. o.). Mischungen von Portlandzement mit stark kieselsäurehaltigen Stoffen („*Puzzolanen*“; abgeleitet vom Fundort Pozzuoli bei Nepael) bezeichnet man als **„Puzzolanzemente“** (z. B. „*Trasszement*“ mit 20–40 Gew.-% Trass[36]; „*Vulkanzement*“ mit 17–33 % Lavamehl; „*Flugaschezement*“ mit 15–30 % Flugasche aus Kohlekraftwerken). Sie binden zu äußerst harten und chemisch resistenten Produkten ab, erhärten aber sehr langsam. Beim Brennen von tonhaltigen Kalksteinen entstehen nach „*Carbonat-Härtung*“ des gewonnenen Brandkalks **„hydraulische Kalke“** (früher: „*Zementkalk*“, „*Romankalk*“; bei geringen/mittleren/höheren Tonanteilen: „*Wasserkalk*“, „*hydraulischer Kalk*“, „*hochhydraulischer Kalk*“), die ähnlich wie Portlandzement aufgebaut sind, aber wenig oder kein Tricalciumsilicat Ca_3SiO_5 enthalten. Man nutzt sie ebenfalls in der Baustoffindustrie.

Kalk-Tonerde-Zement. Wesentlich reicher an Aluminiumoxid und dafür ärmer an Siliciumdioxid als der Portlandzement ist der **„Tonerdezement“** ($> 38\%$ Al_2O_3, $< 6\%SiO_2$; Bestandteile hauptsächlich $CaAl_2O_4$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $Ca_6Al_8FeSiO_{21}$). Man gewinnt ihn durch Schmelzen oder Sintern einer Mischung von *Bauxit* und *Kalkstein* in Drehrohr- oder elektrischen Öfen bei 1500 °C. Er bindet sehr rasch unter Bildung eines sehr festen Produkts ab, das gegen Säuren und Meerwasser hervorragend widerstandsfähig, aber gegen Alkalien weniger stabil als Portlandzement ist. Da seine Anfangsgfestigkeit mit der Zeit verloren geht, darf er in Deutschland nicht für tragende Konstruktionen verwendet werden.

Eine Reihe von Bindemitteln, die wie „*Sorelzement*“ (S. 1231), „*Phosphatzement*“ (Zahnzement), „*Marmorzement*“ als Zement bezeichnet werden, gehören streng genommen nicht zu dieser Stoffklasse, da sie entweder nicht hydraulisch erhärten oder nicht die für Zement geforderten Mindestfestigkeiten erreichen.

[36] Unter **„Trass“** versteht man in der Bauindustrie einen gemahlenen, sauren „*Kieseltuff*“ vulkanischen Ursprungs (Fundorte z. B. Seitentäler des Mittelrheins, Nördlingen in Bayern, Italien, Griechenland).

Kapitel XVIII

Die Gruppe der Alkalimetalle

Die Gruppe der **Alkalimetalle**[1] (1. Gruppe bzw. I. Hauptgruppe des Periodensystems) besteht aus den Elementen *Lithium* (Li), *Natrium* (Na), *Kalium* (K), *Rubidium* (Rb), *Cäsium* (Cs) und *Francium* (Fr). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Li) und auf S. 1270 (Na, K, Rb, Cs, Fr) behandelt. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich der Luft- und Wasserhülle sind die Alkalimetalle mit 2×10^{-3} (Li), 2.7 (Na), 2.4 (K), 9×10^{-3} (Rb), 3×10^{-4} (Cs) und 1.3×10^{-21} (Fr) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Gewichtsverhältnis Li : Na : K : Rb : Cs : Fr von rund 7 : 9000 : 8000 : 30 : 1 : 10^{-17}. Bezüglich des geringen Vorkommens von Lithium vgl. S. 1921.

1 Das Lithium[2]

1.1 Das Element Lithium[2,3,4]

Vorkommen

Das Lithium ist in gebundenem Zustande als Begleiter des Natriums und Kaliums in zahlreichen silicatischen Gesteinen (S. 962f) weit verbreitet, kommt aber stets nur in geringen Konzentrationen vor. Unter den *Lithiummineralien* seien erwähnt: die Phosphate „*Amblygonit*“ $(Li, Na)Al(F, OH)[PO_4]$ und „*Triphylin*“ $Li(Fe^{II}, Mn^{II})[PO_4]$, die Silicate „*Spodumen*“ („*Triphan*“) $LiAl[SiO_3]_2$ (S. 964), „*Lepidolith*“[5] („*Lithionglimmer*“) $(K, Li)\{Al_2(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ (S. 969, 1137) und „*Petalit*“ („*Kastor*“)[6]

---

[1] Das Wort *Alkali* leitet sich ab vom arabischen Wort *al kalja* für die aus der Asche von *See-* und *Strandpflanzen* ausgelaugte *Soda* (Na_2CO_3). Der gleiche Name wurde auch für die in der Asche von *Landpflanzen* vorkommende *Pottasche* (K_2CO_3) gebraucht, da man beide Substanzen damals für identisch hielt. M. H. Klaproth unterschied sie 1796 als *Natron* und *Kali*, wonach dann die Elemente *Natrium* und *Kalium* benannt wurden.

[2] **Literatur.** W. A. Hart, O. F. Beumel, jr.: „*Lithium and its Compounds*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 331–367; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Alkali Metals*“ (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl): „*Lithium and Lithium Compounds*“, **A15** (1990) 393–414; R. Bauer: „*Lithium wie es nicht im Lehrbuch steht*“, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 167–173; U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley: „*Coordination Chemistry of Lithium Ion: „A Crystal and Molecular Structure Review*“, Chem. Rev. **91** (1991) 137–164; G. Eichinger, G. Semrau: „*Lithiumbatterien I – Chemische Grundlagen*“, „*Lithiumbatterien II – Entladereaktionen und komplette Zellen*“, Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 32–36, 90–96; M. J. Lehn: „*Supramolekulare Chemie – Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten*“, Angew. Chem. **100** (1988) 91–116; Int. Ed. **27** (1988) 89; F. Vögtle; E. Weber u. a. (Hrsg.): „*Host Guest Complex Chemistry I, II, III*“, Topics Curr. Chem. **98** (1981), **101** (1982), **121** (1984); Gmelin: „*Lithium*“, Syst. Nr. **20**; A. Downard, T. Chivers: „*Application of the Laddering Principle. A Two Stage Approach to Describe Lithium Heterocarboxylates*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 2193–2201; J. Deberitz, G. Boche: „*Lithium und seine Verbindungen*“, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 258–267. Vgl. Anm. 8.

[3] **Geschichtliches.** Das Lithium wurde 1817 von J. A. Arfvedson, einem Schüler von J. J. Berzelius, erstmals im Petalit, kurz darauf auch im Spodumen und Lepidolith *entdeckt*. Die Darstellung des *freien* Metalls gelang in geringen Mengen erstmals 1818 H. Davy durch Elektrolyse von geschmolzenem Li_2CO_3, in größerem Ausmaße erst 37 Jahre später (1855) R. W. Bunsen und A. Matthiessen durch Elektrolyse einer LiCl-Schmelze. – Von seiner Entdeckung in *Gesteinen* hat das Metall seinen *Namen* erhalten: lithos (griech.) = Stein (die Homologen Na und K wurden zuerst in *pflanzlichem* Material erkannt[1]).

[4] **Physiologisches.** Lithium ist für den Menschen, der rund 0.03 mg/kg enthält, *nicht essentiell*, aber *toxisch* und führt in hohen Dosen zu Übelkeit, Sehstörungen, Nierenschäden, Koma, Herzstillstand. Einige Lithiumsalze wirken *antidepressiv* und dienen zur Therapie manisch Depressiver.

[5] Von lepidus (lat.) = niedlich: lithos (griech.) = Stein.

[6] Das Gegenstück *Pollux* ist ein *Cäsium*aluminiumsilicat $CsAl[SiO_3]_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (S. 1271).

$LiAl[Si_2O_5]_2$ (S. 935) sowie das Fluorid „*Kryolithionit*“ $Li_3Na_3[AlF_6]_2$ (S. 967, 1137). Lithium findet sich darüber hinaus als Li^+ in *Salzseen*.

Isotope (vgl. Ang. III). *Natürliches* Lithium besteht aus den Isotopen ^6_3Li (7.5 %) und ^7_3Li (92.5 %). Beide Nuklide werden in der *NMR-Spektroskopie* genutzt. Da ^6_3Li für kerntechnische Zwecke vielfach aus natürlichem Lithium abgetrennt wird, enthalten käufliche Lithiumsalze zum Teil 40 % weniger ^6_3Li als es dem normalen Isotopenverhältnis entspräche.

Darstellung

Das metallische Lithium kann wegen seines stark negativen Potentials ($\varepsilon_0 = -3.045$ V) nur *schmelzelektrolytisch*, normalerweise aus *Lithiumchlorid*, erhalten werden (Anode: Graphit; Kathode: Stahl; Zellspannung: 6.0–6.5 V). Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt des LiCl-Elektrolyten (610 °C) durch Zusatz von *Kaliumchlorid* herabgesetzt. Das geschmolzene Lithium sammelt sich an der Elektrolytoberfläche an. Auch eine Elektrolyse von LiCl in Pyridin oder Aceton ist möglich.

Eigenschaften

Das *silberweiße*, weiche, an feuchter Luft unter Bildung von Oxid und Nitrid schnell anlaufende *Metall* ist mit einer Dichte von 0.534 g/cm³ nach dem festen Wasserstoff (Dichte 0.0763 g/cm³ bei −260 °C) das *leichteste* aller festen Elemente. Der Schmelzpunkt liegt bei 180.54 °C, der Siedepunkt relativ hoch bei 1347 °C, sodass das Lithium den größten Flüssigkeitsbereich unter allen Alkalimetallen besitzt. Der Dampf besteht aus Li-Atomen mit etwa 1 % Li_2-Molekülen: $110.6\,kJ + Li_2(g) \rightleftarrows 2\,Li(g)$.

Lithium stellt ein chemisch äußerst *reaktionsfähiges* Element dar und verbindet sich – abgesehen von den Edelgasen – mit allen Hauptgruppenelementen sowie auch einer Reihe von Nebengruppenelementen meist unter starker Wärmeentwicklung. So *verbrennt* es in *Sauerstoff* bei 100 °C mit intensiv rotem Licht zu Lithiumoxid Li_2O ($\Delta H_f = -599.1$ kJ/mol) und setzt sich mit *Wasserstoff* in der Wärme zu Lithiumhydrid LiH um ($\Delta H_f = -91.23$ kJ/mol). Mit molekularem *Stickstoff* vereinigt es sich zum Unterschied von den anderen Alkalimetallen langsam schon bei 25 °C, besonders lebhaft bei dunkler Rotglut unter Bildung von Lithiumnitrid Li_3N. Mit *Kohlenstoff* bildet es Lithiumcarbid (Lithiumacetylenid) Li_2C_2, mit *Schwefel* Lithiumsulfid Li_2S, mit *Phosphor* Lithiumphosphid Li_3P. Wie Natrium und Kalium reagiert auch Lithium, allerdings weniger lebhaft, mit *Wasser* (Entwicklung von 1.6 m³ H_2 je kg Li), wobei die freigesetzte Wärme nicht zum Schmelzen des Metalls ausreicht. Bezüglich der Reaktion mit *Ammoniak* vgl. S. 666, 1295.

Verwendung, Legierungen, Lithiumbatterien

Lithium (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) wird in der *Metallurgie* zur *Raffination* von Metallschmelzen (Entschwefelung, Desoxidation, Entkohlung) benutzt. Vielseitige Anwendung findet es im *Laboratorium* und in der *Technik* zur Gewinnung *lithiumorganischer Verbindungen* (z. B. LiMe, LiPh, Li*t*Bu) für Synthesen in der organischen und metallorganischen Chemie. Von den beiden natürlichen *Lithiumisotopen* (s. o.) hat ^6_3Li große Bedeutung für die *Darstellung von Tritium* ^3_1H gewonnen, insbesondere im Hinblick auf den Fusionsreaktor (S. 1927).

Als **Legierungsbestandteil** in sehr kleinen Mengen (einige hundertstel %) verleiht Lithium dem Grundmetall *große Härte* und *Beständigkeit* (Verwendung z. B. im „*Bahnmetall*“ oder „*Skleronmetall*“).

Wegen seines *hohen Reduktionsvermögens* kann Lithium in **Lithiumbatterien** als *Anode* zur Stromerzeugung eingesetzt werden, und zwar sowohl in *Primär-* als auch in *Sekundärbatterien* (vgl. hierzu S. 239). Hierbei muss naturgemäß anstelle eines (lithiuminstabilen) protischen ein (lithiumstabiler) aprotischer *Elektrolyt* eingesetzt werden (z. B. $SOCl_2$, SO_2 (fl.), flüssige oder feste polymere organische Donorlösungsmittel) mit Leitsalzen wie $LiClO_4$ oder $LiPF_6$. Allerdings reagiert Lithium auch mit den aprotischen Elektrolyten, doch bildet es mit diesen eine elektronisch isolierende Deckschicht, die nur noch für die sehr kleinen Li^+-Ionen permeabel ist und den weiteren Zutritt des Elektrolyten unterbindet („*Passivierung*“ des Lithiums hinsichtlich des Elektrolyten, Wirkung des Films als „*Lithium-Sieb*“; Na bildet keine korrosionstabilen, Mg bzw. Al nur ionendurchlässige Filme). In Lithium-Primärbatterien verwendet man als Kathode z. B. MnO_2 (Arbeitsspannung 2.9 V), $(CF)_n$ (2.6 V), Bi_2O_3 (1.6 V), FeS_2 (1.5 V), $Pb_2Bi_2O_5$ (1.5 V) oder CuO (1.5 V). Die Batterien zeichnen sich durch *hohe Energiedichte* bei *hohem Energiegehalt* sowie durch relativ *konstante Entladungsspannung* aus. Die vergleichsweise *hohe Zellspannung*, die *geringe Selbstentladung* und die Einsatzmöglichkeit innerhalb eines *weiten Temperaturbereichs* (< −40 °C bis zu hohen Temperaturen) machen sie nutzbar für Knopfzellen in Uhren sowie Taschenlampen, für Rundzellen in Kameras, Mikroprozessoren, Speichereinheiten sowie Herzschrittmachern. Lithium-Sekundärbatte-

rien (wiederaufladbare Batterien) nutzen als negative Aktivmassen Einlagerungsverbindungen von Li z. B. in Graphit (LiC_6), Aluminium (LiAl), Zinn ($Li_{22}Sn_5$) und als positive Aktivmassen Oxide wie CoO_2, NiO_2, MnO_2 (Elektrolyte wie oben; die Li-Primärbatterien lassen sich nicht in Sekundärbatterien umfunktionieren, da die beim Entladen gebildeten Li^+-Ionen im Zuge des Ladens als nadelförmiges (dentritisches) Li abgeschieden werden, wodurch der Zellenbetrieb aus vielen Gründen gestört wird). Man verwendet derzeit vorwiegend die durch die Redox-Reaktion

$$Li_xC_n + Li_{1-x}CoO_2 \underset{\text{Laden}}{\overset{\text{Entladen}}{\rightleftharpoons}} C_n + LiCoO_2$$

charakterisierte **Graphit/$LiCoO_2$-Zelle** (Elektrolyt z. B. 1,3-Dioxolan-2-on/$LiPF_6$; vgl. S. 239). Bis zu 9 Zellen werden in *kleinen* Batterien vornehmlich für den Betrieb von Laptops, Mobiltelefonen usw., über 100 Zellen in *großen* Batterien für den Betrieb von Kraftfahrzeugen genutzt. Insgesamt werden derzeit jährlich mehr als 1 Billion sekundärer Li-Batterien produziert.

Lithium in Verbindungen

Lithium betätigt, da es nur 1 Außenelektron besitzt, in seinen Verbindungen mit *elektronegativeren* (also praktisch allen) *Bindungspartnern* die **Oxidationsstufe** + 1 (z. B. LiH, LiF, Li_2O, Li_3N, Li_4C).

Die wichtigsten **Koordinationszahlen** des Lithiums sind *vier* (tetraedrisches Li in $\mathbf{Li}(H_2O)_4^+$, $\mathbf{Li}(NH_3)_4^+$, $\mathbf{Li}Ph_4^{3-}$) und *sechs* (oktaedrisches Li in **Li**H, **Li**Cl, $\mathbf{Li}_2O$, $\mathbf{Li}ClO_4 \cdot 3H_2O$ mit $Li(H_2O)_6^+$-Einheiten). Man kennt aber auch Verbindungen des Lithiums mit den Koordinationszahlen *eins* (in gasförmigem $\mathbf{Li}_2$, **Li**Cl, $\mathbf{Li}CH(SiMe_3)_2$), *zwei* (gewinkelte LiX_2-Einheit in gasförmigem $(\mathbf{Li}F)_2$, in polymerem $[\mathbf{Li}CH(SiMe_3)_2]_x$, lineare LiC_2-Einheit in $[Li(THF)_4]^+[\mathbf{Li}(Trisyl)_2]^-$ mit Trisyl = $C(SiMe_3)_3$), *drei* (trigonal-pyramidale LiF_3-Einheit in gasförmigem $(\mathbf{Li}F)_3$, trigonal-planare LiO_3-Einheit in $[\mathbf{Li}OR(OEt_2)]_2$ mit R = 2,6,4-$C_6H_2^tBu_2Me$), *fünf* (quadratisch-pyramidale LiO_4N-Einheit in **Li**NCS(12-Krone-4), trigonal-bipyramidale LiO_5-Einheit in $\mathbf{Li}C_2O_4H(H_2O)$), *sieben* (LiN_2C_5-Einheit in LiC_5H_5(tmeda) mit tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$), *acht* (verzerrt-antikubische Einheit LiO_8 in Li(12-Krone-4)$_2^+$). Insgesamt kennt man über 20 Koordinationsgeometrien des Lithiums mit den Koordinationszahlen 1–12 (vgl. hierzu auch S. 1292).

Bindungen, Ionen. In der Alkalimetallgruppe ist das „*Kation*“ Li^+ das am stärksten polarisierende Ion. Demgemäß sind nur die *Bindungen* mit *deutlich elektronegativeren* Partnern X wie H, F bis I, O bis Se, N, C *heterovalent* (%ualer Ionencharakter der Bindungen > 50 %; Näheres vgl. S. 146). Auch ist die Hydratationsenthalpie von Li^+ sehr groß (− 521 kJ/mol). Die Bildung von „*Anionen*“ Li^- in kondensierter Phase wurde bisher nicht beobachtet (vgl. S. 1277).

Schrägbeziehung Lithium/Magnesium. Das Ladung : Radius-Verhältnis von Li^+ (1 : 0.60 = 1.7) ist sowohl mit dem von Mg^{2+} (2 : 0.65 = 3.1) wie mit dem von Na^+ (1 : 0.95 = 1.0) vergleichbar. Daher ist die Schrägbeziehung Li/Mg nicht so stark ausgeprägt wie in den Fällen Be/Al (S. 1218) und B/Si (S. 1053). Immerhin ist auch hier das Lithium in manchen Eigenschaften dem zweiten Glied der *nächsthöheren* (II.) Elementgruppe (Magnesium) ähnlicher als dem der *gleichen* Gruppe (Natrium). Einige Beispiele mögen dies zeigen:

(i) Lithium bildet beim Verbrennen an der Luft wie Magnesium ein *normales Oxid* (Li_2O bzw. MgO), während Natrium hierbei in ein *Peroxid* (Na_2O_2) übergeht.

(ii) Lithiumcarbonat Li_2CO_3 ist zum Unterschied vom homologen Natriumcarbonat Na_2CO_3 und in Analogie zum Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ thermisch relativ leicht unter CO_2-Abgabe in das Oxid überführbar. Entsprechende Unterschiede in den *thermischen Stabilitäten* bestehen auch bei anderen Verbindungen z. B. den Nitraten, Hydroxiden und Hydrogensulfiden.

(iii) Lithium bildet beim Erwärmen mit Stickstoff wie Magnesium ein stabiles *Nitrid* (Li_3N bzw. Mg_3N_2) und kann daher wie dieses zur Entfernung von Stickstoff aus anderen Gasen verwendet werden, während das Nitrid von Natrium (Na_3N) vergleichsweise instabil ist.

(iv) Die *Löslichkeiten* der Lithiumsalze weichen oft merklich von denen der Natriumsalze ab und gleichen mehr denen der Magnesiumsalze. So sind z. B. Li_2CO_3 und Li_3PO_4 zum Unterschied von Na_2CO_3 und Na_3PO_4 und in Analogie zu $MgCO_3$ und $Mg_3(PO_4)_2$ in Wasser schwer löslich. LiF kann wie MgF_2 und zum Unterschied von NaF durch ammoniakalische Ammoniumfluorid-Lösung gefällt werden. LiCl, LiBr und insbesondere LiI lösen sich wie die entsprechenden Magnesiumhalogenide und zum Unterschied von den Natriumverbindungen in sauerstoff- und stickstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln. $LiClO_4$ ist wie $Mg(ClO_4)_2$ und ungleich $NaClO_4$ bemerkenswert löslich in organischen Solventien wie Alkohol,

Aceton oder Essigester und wegen der starken Hydratisierungsneigung des Kations analog $Mg(ClO_4)_2$ und ungleich $NaClO_4$ als Trockenmittel verwendbar. LiOH ist wie $Mg(OH)_2$ wesentlich schwerer löslich als NaOH. LiC_2H_5 löst sich wie $Mg(C_2H_5)_2$ und ungleich NaC_2H_5 in Benzol und Ligroin.

1.2 Anorganische Verbindungen des Lithiums[2]

Wasserstoffverbindungen des Lithiums

Beim Erhitzen von Lithium mit Wasserstoff bildet sich bei 600–700 °C *farbloses*, festes **Lithiumhydrid LiH** ($\Delta H_f = -91.23$ kJ/mol). Ihm kommt im Sinne eines ionischen Kristallbaus NaCl-Struktur zu; auch leitet es in geschmolzenem Zustande (Smp. 686.5 °C; H_2-Dissoziationsdruck beim Smp. 27 mbar; vgl. S. 290, 1279) unter elektrolytischer Zerlegung in Lithium (an der Kathode) und Wasserstoff (an der Anode) den elektrischen Strom. Allerdings weist die Tatsache, dass LiH geringfügig in Ether und einigen anderen organischen Medien löslich ist, auf einen gewissen kovalenten Charakter der LiH-Bindungen (Näheres S. 282).

Mit *Wasser* entwickelt Lithiumhydrid pro kg 2.8 m^3 H_2 (zum Vergleich: je kg CaH_2 werden 1 m^3 H_2 freigesetzt). Die Verbindung besitzt stark hydrierende Wirkung und reagiert in fein gepulvertem Zustande in etherischer Lösung mit zahlreichen Halogeniden EX_n (z. B. $BeCl_2$, $MgBr_2$, BF_3, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $SiCl_4$) unter Bildung von *Hydriden* EH_n oder *Doppelhydriden* $LiEH_4$ (s. dort):

$$n\mathrm{LiH} + \mathrm{EX}_n \rightarrow n\mathrm{LiX} + \mathrm{EH}_n; \quad 4\,\mathrm{LiH} + \mathrm{EX}_3 \rightarrow 3\,\mathrm{LiX} + \mathrm{LiEH}_4.$$

Die Doppelhydride **Lithiumboranat $LiBH_4$** und **-alanat $LiAlH_4$** haben in der organischen Chemie besondere Bedeutung als selektive Hydrierungsmittel und werden auch in der anorganischen Chemie sehr häufig für Hydrierungen genutzt (vgl. S. 1071, 1149).

Halogenverbindungen des Lithiums

Die **Darstellung** von **Lithiumfluorid, -chlorid, -bromid** und **-iodid LiX** erfolgt in der *Technik* in einfacher Weise durch Einwirkung der entsprechenden *Halogenwasserstoffe* auf wässerige Lösungen von *Lithiumhydroxid* oder *Lithiumcarbonat*:

$$\mathrm{LiOH} + \mathrm{HX} \rightarrow \mathrm{LiX} + \mathrm{H_2O}; \quad \mathrm{Li_2CO_3} + 2\,\mathrm{HX} \rightarrow 2\,\mathrm{LiX} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}.$$

Hierbei fällt LiF als unlöslicher Niederschlag aus, während LiCl, LiBr, LiI nach Eindampfen der Lösungen als Hydrate $LiX \cdot nH_2O$ verbleiben (X = Cl/Br/I, n = 1,3,5/1,2,3,5/$\frac{1}{2}$,1,2,3), die sich im HX-Strom zu Halogeniden LiX entwässern lassen (in Abwesenheit von HX erfolgt in geringfügigem Ausmaß Hydrolyse, sodass LiX geringe Mengen von LiOH enthält)[7].

Eigenschaften. Die Lithiumhalogenide bilden *farblose*, kubische Kristalle mit NaCl-Strukturen (bezüglich der Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dichten, Bindungsenthalpien vgl. Tab. 113 auf S. 1281; LiI verfärbt sich an Luft wegen der Oxidation von I^- zu I_2). Sie verdampfen unter Bildung von $(LiX)_n$ (n = 1,2,3,4; bei nicht allzu hohen Temperaturen liegen bevorzugt Dimere $(LiX)_2$ mit viergliederigem LiXLiX-Ring vor) und *lösen* sich in der Reihenfolge LiF < LiCl < LiBr, LiI zunehmend leichter in *Wasser* (1.3/409/616/600 g pro kg H_2O) sowie in *organischen Donormedien* (LiI deutlich löslicher als LiBr). Die Tatsache, dass sich LiCl zum Unterschied von NaCl und KCl in Ethylalkohol löst, kann man zur Abtrennung von LiCl von letzteren Chloriden nutzen.

Verwendung. „*Lithiumfluorid*" LiF, das in großen Einkristallen bis zu 7 cm Durchmesser gewinnbar ist, übertrifft Flussspat CaF_2 an Lichtdurchlässigkeit im infraroten Bereich und findet daher als Prismen-

[7] In *wässeriger Lösung* liegt das Lithium ionisch gebauter Li-Verbindungen wie LiOH oder LiX stark *hydratisiert* vor. Man muss bei dieser **Hydratation** hier wie in anderen Fällen zwischen einer *inneren* und einer *äußeren* Hydrathülle unterscheiden. Die *innere* Hydrathülle von Li^+ umfasst ein $[Li(H_2O)_4]^+$-Ion, bei dem die 4 H_2O-Moleküle über ihre O-Atome mit dem Li^+-Ion koordiniert sind (Ausbildung einer Neonschale). Die *äußere* Hydrathülle kommt dadurch zustande, dass über H-Brücken weitere H_2O-Moleküle angelagert werden. So findet man etwa in 1-molarer Lösung ein $[Li(H_2O)_{12}]^+$-Ion; doch kann dieses Hydrat seinerseits über H-Brücken noch weitere H_2O-Moleküle anlagern, sodass der Ionenradius des Li^+-Ions (0.73 Å bei KZ = 4) im hydratisierten Zustande auf fast das Sechsfache (3.40 Å) ansteigt und damit größer als der Ionenradius sowohl des unhydratisierten (1.88 Å bei KZ = 8) wie des hydratisierten Cs^+-Ions (2.28 Å) ist. Die Hydratationsenthalpie ist groß (−521 kJ/mol) und übertrifft die aller schwereren – d. h. größeren und damit weniger stark polarisierenden – Alkalimetall-Ionen (S. 531).

material in IR-Spektrometern Verwendung. Es wird ferner keramischen Materialien, Gläsern, Emaille, Glasuren und dem Al_2O_3-Elektrolyten (Al-Gewinnung) zur Schmelzpunktserniedrigung zugesetzt. Da der H_2O-Dampfdruck über konzentrierten wässerigen Lösungen von „*Lithiumchlorid*," „-*bromid*" und „-*iodid*" äußerst klein ist, nutzt man LiCl und LiBr als *Raumentfeuchter*. LiBr und LiI finden zudem als *Dehydrobromierungs-* und *-iodierungsmittel* in der organischen Chemie und Pharmazie zur Umwandlung von Organylhalogeniden in Olefine Verwendung.

Chalkogenverbindungen des Lithiums

Lithiumoxide. Darstellung, Eigenschaften. Beim Verbrennen von Lithium entsteht *farbloses* **Lithiumoxid Li_2O** als feste, bei 1570 °C schmelzende Substanz (anti-CaF_2-Struktur; $\Delta H_f = -599.1$ kJ/mol). Reines Li_2O gewinnt man mit Vorteil durch thermische Zersetzung von *farblosem* **Lithiumperoxid Li_2O_2** ($\Delta H_f = -633$ kJ/mol) bei 195 °C. Letzteres ist durch Entwässern des aus Lithiumhydroxid (s. u.) und Wasserstoffperoxid gebildeten Produkts erhältlich, wobei *farbloses* **Lithiumhydroxid LiOH** (Smp. 471 °C; $\Delta H_f = -484$ kJ/mol) *technisch* durch Umsetzung von *Lithiumcarbonat* und *Calciumhydroxid* gewonnen wird:

$$Li_2CO_3 \xrightarrow[-CaCO_3]{+Ca(OH)_2} 2\,\mathbf{LiOH} \xrightarrow[-2H_2O]{+2H_2O_2} 2\,LiOOH \xrightarrow[-H_2O_2]{\Delta} \mathbf{Li_2O_2} \xrightarrow[-\frac{1}{2}O_2]{195\,^\circ C} \mathbf{Li_2O}.$$

Man kennt auch ein „*Lithiumhyperoxid*" LiO_2 (existent nur in einer Tieftemperaturmatrix bei 15 K) und ein Ammoniakat $Li(NH_3)_4^+ O_3$ des „*Lithiumozonids*" LiO_3.

Beim Eindampfen wässeriger Lösungen des Hydroxids LiOH, das auch beim Auflösen von Li_2O in Wasser entsteht (Löslichkeit: 188 g LiOH pro kg H_2O), kristallisiert $LiOH \cdot H_2O$ aus, das sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck entwässern lässt[7]. Festes „*Lithiumhydroxid-Monohydrat*" baut sich gemäß Fig. 257a aus übereinander gestapelten $(LiOH)_2$-Einheiten mit viergliederigem LiOLiO-Ring auf, die durch H_2O-Brücken auf beiden Ringseiten miteinander verknüpft sind (jedes Li^+-Kation ist tetraedrisch von zwei OH- und zwei H_2O-Gruppen koordiniert). Wasserfreies *Lithiumhydroxid* bildet andererseits gemäß Fig. 257b eine Schichtstruktur aus kantenverknüpften $Li(OH)_4$-Tetraedern (jedes O-Atom ist von einem H-Atom auf einer Seite sowie vier Li-Atomen auf der anderen Seite koordiniert; keine H-Brücken zwischen den Schichten).

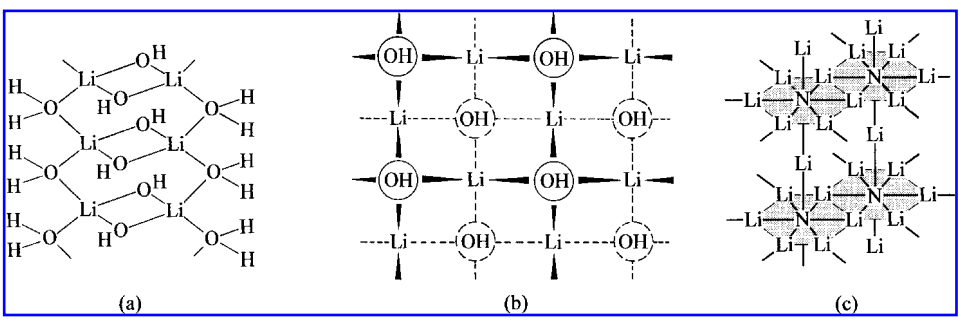


Fig. 257 Strukturen von $LiOH \cdot H_2O$ (a), LiOH (b) und Li_3N (c).

Verwendung. LiOH dient zur Herstellung stark wasserabweisender *Schmierfette* (z. B. auf Lithiumstearatbasis; Wirkungsbereich −20 bis 150 °C) sowie zur *CO_2-Absorption* in geschlossenen Räumen (z. B. Raumkapseln).

Lithiumsulfide, -selenide, -telluride. Die schweren Lithiumchalkogenide **Li_2Y** (anti-CaF_2-Strukturen), lassen sich u. a. *aus den Elementen*, das Sulfid auch aus *Lithium* und *Schwefelwasserstoff* gewinnen (vgl. S. 556, 624, 625). Sie werden von Wasser hydrolytisch zersetzt. Bezüglich der Polysulfide, -selenide und -telluride vgl. S. 556, 624.

Sonstige einfache Lithiumverbindungen

Lithium bildet außer mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe („Halogene", „Chalkogene") auch mit den Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe („*Pentele*", „*Tetrele*", „*Triele*") eine Reihe

binärer Verbindungen. Sie sind im Zusammenhang mit den Penteliden, Tetreliden und Trieliden bereits erwähnt (s. dort). Nachfolgend sei nun auf die Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Lithiums näher eingegangen.

Das aus *Lithiummetall* und *Stickstoff* oberhalb 100 °C gewinnbare *rote*, kristalline **Lithiumnitrid Li_3N** (Smp. 813 °C; $\Delta H_f = -155$ kJ/mol) wird von *Wasser* wie Berylliumnitrid Be_3N_2 leicht hydrolysiert ($Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$) und vermag sich an der Luft zu entzünden. In Li_3N bilden die Li-Atome gemäß Fig. 257c hexagonale Schichten (vgl. Graphit) mit N-zentrierten Li_6-Ringen. Die N-Atome sind von 8 Li-Atomen (6 Li-Atome innerhalb, je ein Li-Atom oberhalb und unterhalb der Schicht) hexagonal-bipyramidal koordiniert (vgl. das auf S. 1245 über „inverse Salze" Gesagte). Die Li-Atome besitzen *innerhalb* der Schichten jeweils 3 N-Nachbarn (trigonal-planare Anordnung, $r_{LiN} = 2.11$ Å), die Li-Atome *zwischen* den Schichten 2 N-Nachbarn (digonale Anordnung, $r_{LiN} = 1.94$ Å). *Farbloses* **Lithiumcarbid LiC** (= „*Lithiumacetylenid*" Li_2C_2; $\Delta H_f = -56$ kJ/mol), das *aus den Elementen* bei 1000 °C oder aus *Lithium* und *Acetylen* in flüssigem Ammoniak erhältlich ist, ergibt bei der Hydrolyse wie Calciumcarbid Acetylen HC≡CH. Außer **Li_2C_2** (Abkömmling von C_2H_2) kennt man noch einige weitere Lithiumcarbide wie **Li_4C** (Derivat von CH_4), **Li_6C_2** (Derivat von $H_3C—CH_3$), **Li_4C_2** (Derivat von $H_2C=CH_2$), **Li_8C_3** (Derivat von $H_3C—CH_2—CH_3$), **Li_6C_3** (Derivat von $H_2C=CH—CH_3$), **Li_4C_3** (Derivat von $H_2C=C=CH_2$ bzw. $HC\equiv C—CH_3$). Sie entstehen (einschließlich Li_2C_2) durch gemeinsame Kondensation von Li-Dampf mit Perchlorkohlenwasserstoffen wie CCl_4, C_2Cl_6. Li_4C_3 bildet sich darüber hinaus auch aus Li- und C-Atomen bei 800 °C sowie durch Einwirkung von LiBu auf $HC\equiv C—CH_3$. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch das aus Lithium und Graphit zugängliche „Carbid" **LiC_6** (S. 880).

Lithiumsalze von Oxosäuren

Unter den weiteren Verbindungen des Lithiums ist das *technisch* besonders wichtige **Lithiumcarbonat Li_2CO_3** (*farblose*, monokline Kristalle vom Smp. 723 °C) hervorzuheben, das zum Unterschied von den Carbonaten der übrigen Alkalimetalle in Wasser *schwerlöslich* ist (bei 0 °C 15.4, bei 25 °C 12.8, bei 100 °C 7.3 g Li_2CO_3 pro Liter Wasser) und daher aus Lithiumsalzlösungen durch Zugabe von Carbonat leicht ausgefällt werden kann. Zu seiner Gewinnung setzt man demgemäß lithiumhaltige Salzsolen oder Wasserextrakte, die durch Behandlung lithiumhaltiger Erze mit H_2SO_4 bei 250 °C gewonnen wurden, mit *Soda* Na_2CO_3 um. Das Carbonat bildet das *Ausgangsprodukt* für die Darstellung der meisten *anderen Lithiumsalze*. Man verwendet Li_2CO_3 in großer Menge zur Schmelzpunktserniedrigung bei der Darstellung von Aluminium durch Schmelzelektrolyse (s. dort) und als Flussmittel in der Glas-, Email- und Keramikindustrie (Li-haltige Gläser sind wegen ihres geringen Ausdehnungskoeffizienten feuerfest). Hochreines Li_2CO_3 dient in der Psychiatrie zur Behandlung der manisch-depressiven Krankheit.

Ein anderes schwerlösliches Lithiumsalz ist das *farblose* **Lithiumphosphat Li_3PO_4**, dessen Bildung zum Nachweis von Lithium verwendet werden kann. **Lithiumnitrat $LiNO_3$** (gewinnbar aus Li_2CO_3 und HNO_3; für scharlachrote Leuchtraketen und Feuerwerke) bildet *farblose*, trigonale, wasserlösliche (557 g pro Liter H_2O) Kristalle vom Smp. 264 °C, **Lithiumperchlorat $LiClO_4$** *farblose* orthorhombische Kristalle vom Smp. 236 °C, die sich nicht nur in Wasser, sondern auch in Ethylalkohol und Diethylether lösen.

1.3 Organische Verbindungen des Lithiums[2,8,9]

Darstellung. Die in der präparativen metallorganischen Chemie geschätzten **Lithiumorganyle LiR** werden in Analogie zu den Grignardverbindungen (S. 1233) durch Einwirkung von *Organylhalogeniden* RX (insbesondere RCl) auf *Lithium* (besonders reaktiv bei 0.5–1 %igem Na-Gehalt) in Kohlenwasserstoffen oder – seltener – Diethylether unter Schutzgas wie N_2 oder Ar synthetisiert („*Direktverfahren*"), oder

[8] **Literatur.** – Allgemein. J. L. Wardell: „*Alkalimetals*", Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 43–120; COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Alkali Metals*" (vgl. Vorwort); „*The Chemistry of Organolithium Compounds*", Pergamon Press, Oxford 1974; A. Forstner: „*Chemie von und mit hochaktivierten Metallen*", Angew. Chem. **105** (1993) 171–197; Int. Ed. **32** (1993) 164; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*", 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; F. Bickelhaupt: „*Travelling the organometallic road: a Wittig Student's journey from lithium to magnesium and beyond*", Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 17–24. – Strukturen. E. Weiß: „*Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen*", Angew. Chem, **105** (1993) 1565–1587; Int. Ed. **12** (1993) 1501; J. P. Oliver: „*Structures of Main Group Organometallic Compounds Containing Electron-Deficient Bridge Bonds*", Adv. Organomet. Chem. **15** (1977) 235–271; W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer: „*X-Ray Structural Analyses of Organolithium Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 353–451; D. B. Collins: „*Is N,N′,N″,N‴-tetramethylethylene-diamine a good Ligand for Lithium?*" Acc. Chem. Res. **25** (1992) 448–454. – Derivate. K. Gregory, P. v. R. Schleyer, R. Snaith: „*Structures of Organonitrogen-Lithium Compounds: Recent Patterns and Perspectives in Organolithium Chemistry*", Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 48–142; M. Driess: „*Molecular Clusters of Dimetallated Primary Phosphanes and Arsanes*", Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 236–285; *Multiple Shell Clusters of Alkali Rich Phosphanides and Arsanides*", Acc. Chem. Res. **32** (1999) 1017–1025; M. Braun:

– zu ihrer Reindarstellung – auch in Analogie zu den Magnesiumdiorganylen durch Umsetzung von *Lithium* mit *Quecksilberdiorganylen* („*Transmetallierung*“):

$$2\,Li \xrightarrow[\textit{Direktverfahren}]{+\,RX;\ -\,LiX} LiR; \qquad 2\,Li \xrightarrow[\textit{Transmetallierung}]{+\,HgR_2;\ -\,Hg} 2\,LiR.$$

Ferner lassen sich Lithiumorganyle LiR′ (meist käufliches LiBu) gemäß $LiR' + RY \rightarrow LiR + R'Y$ in andere Lithiumorganyle LiR *umwandeln* (man setzt für LiR′ vielfach käufliches LiBu ein). Diese Methode nutzt man zur Lithiierung *protonenaktiver* CH-Verbindungen (Y = H; „*Metallierung*“) sowie zur Erzeugung von Lithiumorganylen aus *Organylhalogeniden* (Y = I, Br, selten Cl, nie F; „*Metall-Halogen-Austausch*“, wichtig für die Darstellung von Lithiumarylen) bzw. *aus Metallorganylen* (Y = Metall; „*Ummetallierung*“, wichtig für die Darstellung von Lithiumvinylen):

$$HC\lesseqgtr \xrightarrow[\textit{Metallierung}]{+\,LiBu;\ -\,BuH} LiC\lesseqgtr; \quad BrR \xrightarrow[\textit{Metall-Halogen-Austausch}]{+\,LiBu;\ -\,BuBr} LiR; \quad SnR_4\,(u.\,a.) \xrightarrow[\textit{Ummetallierung}]{+\,4\,LiBu;\ -\,SnBu_4} 4\,LiR.$$

Die drei letzten Verfahren erfolgen anders als die Direktsynthese und Transmetallierung unter Konfigurationserhalt der zu lithiierenden Kohlenstoffatome. Schließlich kann die Alkylkette R durch Addition von LiR an Alkene und Alkine verlängert werden, z. B. $LiBu + PhC{\equiv}CPh \rightarrow$ *cis*-$LiCPh{=}CPh{-}Bu$ („*Carbolithiierung*“). Im Handel erhältlich sind Lösungen u. a. von LiMe in Diethylether, von Li*n*Bu, Li*s*Bu sowie Li*t*Bu in Pentan, Hexan, Cyclohexan bzw. von LiPh in Hexan/Diethylether.

Eigenschaften. Die Lithiumorganyle sind im Allgemeinen flüssig oder niedrigschmelzend, lösen sich in Kohlenwasserstoffen sowie anderen nichtpolaren Flüssigkeiten, bilden *polymere Moleküle* $(LiR)_n$ (*n* insbesondere 2, 4, 6, ∞) und lassen sich in einigen Fällen im Vakuum sublimieren (z. B. LiEt, Li*t*Bu bei ca. 70 °C/1 mbar). Besonders thermostabil sind LiMe (Zersetzung erst oberhalb 200 °C) und LiPh; beide Verbindungen zersetzen sich wegen ihres polymeren Baus (s. u.) aber vor ihrer Sublimation im Hochvakuum. Lithiumalkyle mit β-Wasserstoff zerfallen leichter (um 100 °C) unter *Dehydrolithiierung* z. B.:

$$LiCH_2{-}CH_3 \rightarrow LiH + CH_2{=}CH_2.$$

Im Vergleich zu den Grignardverbindungen sind die Lithiumorganyle wesentlich *reaktiver*, weshalb sie sich an der Luft von selbst *entzünden*. Wegen ihrer hohen Oxidationsempfindlichkeit enthalten sie meist geringe Mengen an Lithiumalkoholaten ($2\,LiR + O_2 \rightarrow 2\,LiOR$), sodass eine Bestimmung des Gehalts einer Lösung an LiR nicht direkt durch Säure-Base-Titration erfolgen kann, sondern nur indirekt u. a. auf folgendem Wege: Bestimmung des Gesamtbasegehalts und dann – nach Desaktivierung von LiR gemäß $LiR + BrCH_2CH_2Br \rightarrow RBr + LiBr + C_2H_4$ – des Gehalts an LiOR-Base. Bezüglich weiterer Reaktionen s. weiter unten.

Strukturen. Die LiC-Bindungen sind deutlich *heterovalent* (großer %ualer Ionencharakter der Bindungen); die Lithiumorganyle enthalten somit – extrem formuliert – Organylanionen[10]. Demgemäß lassen sich die Strukturen von Li^+R^- ähnlich wie die anderer polarer Lithiumverbindungen Li^+X^- (X außer R z. B. auch Halogen, OR, NR_2) folgendermaßen interpretieren: Die – in der Gasphase bei erhöhter Temperatur gegebenenfalls in monomerem Zustande existierenden – Ionenpaare Li^+X^- (Koordinationszahl $KZ_{Li} = 1$; vgl. z. B. gasförmige Lithiumhalogenide) assoziieren in kondensierter Phase unter Bildung von „*Ringmolekülen*“ $(LiX)_n$ ($KZ_{Li} = 2$; $n = 2, 3$, selten 4; vgl. Formeln a, b, c) oder „*Kettenmolekülen*“ $(LiX)_\infty$ ($KZ_{Li} = 2$; Formel e), wobei sich die „Dimeren“ $(LiX)_2$ ihrerseits zu kleineren „*Doppelstapeln*“ ($KZ_{Li} = 3$; Formel f), größeren „*Stapeln*“ ($KZ_{Li} = 4$; Formel g) oder „*Leitern*“ ($KZ_{Li} = 3$; Formel d) und die Stapel ihrerseits zu dreidimensionalen Gebilden mit „*Natriumchlorid-Struktur*“ ($KZ_{Li} = 6$) zu-

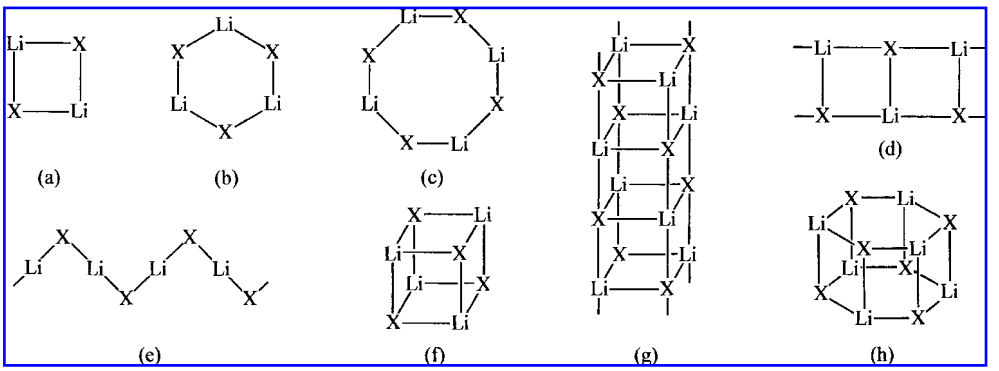
---

„*1-Alkenyllithium-Reagentien mit einem Heteroatomsubstituenten in der α-Position: Carbanion und Carbenoide zur CC-Verknüpfung*“, Angew. Chem. **110** (1998) 444–465; Int. Ed. **37** (1998) 430.

[9] **Geschichtliches.** Lithiumorganyle erhielt W. Schlenk 1917 erstmals durch Transmetallierung. Eine eingehendere Untersuchung ihrer Reaktivität erfolgte ab 1930 durch K. Ziegler in Deutschland und H. Gilman in USA. Das heute übliche Direktverfahren der Gewinnung von LiR wurde von H. Gilman entdeckt.

[10] **Salzcharakter von LiR.** Die Differenz ΔEN der Elektronegativitäten von Li und C ist mit 1.53 größer als die von Li und H (1.23), sodass feste Lithiumorganyle ähnlich wie Lithiumhydrid zu den „Salzen“ zu zählen sind (je saurer der den Organylen LiR zugrundeliegende Kohlenwasserstoff RH reagiert (S. 890), desto polarer, d. h. ionogener sind die LiC-Bindungen). Dass Lithiumorganyle keine typischen Salzeigenschaften wie hohen Schmelzpunkt oder Unlöslichkeit in unpolaren Medien aufweisen, beruht darauf, dass sie – bedingt durch die Organylgruppen – in der Regel nicht wie LiH dreidimensionale Strukturen ausbilden, sondern im Kristall in Form kleiner abgeschlossener molekularer Einheiten vorliegen. Da diese auch in der Schmelze erhalten bleiben, leiten geschmolzene Lithiumorganyle – anders als geschmolzene Salze wie LiH (Zerfall in Li^+ und H^-) – den elektrischen Strom nicht. Frühere Ansichten, wonach LiC-Bindungen als „dominant kovalent“ betrachtet wurden, widersprechen neueren Erkenntnissen.

sammenlagern können, während die „Trimeren“ $(LiX)_3$ in der Regel nur „Doppelstapel“ ($KZ_{Li} = 3$; Formel h) bilden. Man zählt die Lithiumorganyle wegen ihres in den Formelbildern (a)–(h) (X = R) wiedergegebenen komplexen Baus aus Untereinheiten, die durch „nichtkovalente“ Bindungen zusammengehalten werden, zu den **„Supramolekülen“** (die Bindestriche der Formeln (a)–(h) stehen für heterovalente Bindungen):



Die höhergliederigen Ringe, die Ketten sowie die Leitern (bisher nur im Falle von Amiden $LiNR_2$ aufgefunden) sind in der Regel weniger stabil als die viergliederigen Ringe und die Stapel, können sich aber unter besonderen sterischen Verhältnissen ausbilden. Die Koordination des Lithiums in $(LiX)_n$ mit Donatoren führt immer zur zusätzlichen Stabilisierung viergliederiger Ringe und daraus hervorgehender Doppelstapel. Dreidimensionale Stapel mit NaCl-Struktur bilden sich nur im Falle kleiner Gruppen X wie Wasserstoff und Halogen, die keine zusätzlichen Reste tragen.

Im Kristall sind **donorfreie Lithiumorganyle** („*Organyllithium-Verbindungen*“) $(LiR)_n$ bei Vorliegen α-*unverzweigter Alkylgruppen* des Typs $R = CH_3$, CH_2R' *tetramer* ($n = 1, 2$) oder *hexamer* ($n > 2$), bei Vorliegen α-*verzweigter Alkylgruppen* des Typs $R = CHR'_2$ meist *hexamer*, bei Vorliegen *doppelt verzweigter Alkylgruppen* des Typs $R = CR'_3$ *tetra-* oder *dimer* und bei Vorliegen *nicht allzu sperriger Alkenyl-*, *Alkinyl-* oder *Arylgruppen* z. B. des Typs $R = R'HC{-}CH{=}CHR'$, $C{\equiv}CR'$, C_5H_5, C_6H_5 *polymer*, ansonsten *oligomer*.

Tetramere Einheiten. In „*Lithiummethyl*“ **$(LiMe)_4$** besetzen die Li-Atome die Ecken eines Tetraeders, dessen Flächenmitten durch Methylgruppen überkappt sind; somit liegen (verzerrte) Würfel = Doppelstapel des Typs (f) mit T_d-Molekülsymmetrie als Kristallbausteine vor, deren Ecken abwechselnd mit Li-Atomen und CH_3-Gruppen besetzt sind (vgl. Fig. 258b). Die $(LiMe)_4$-Einheiten bilden im Kristallverband eine kubisch-raumzentrierte Packung (vgl. Fig. 258a), wobei die Li-Atome ihre Koordinationszahl 3 noch dadurch erhöhen, dass sie jeweils mit einer Methylgruppe einer benachbarten $(LiCH_3)_4$-Einheit zusätzliche, als „*agostisch*“ (s. dort) bezeichnete Bindungsbeziehungen eingehen (vgl. rechte Seite der Fig. 258b). Damit kommt dem Methylkohlenstoffatom im kristallinen Lithiummethyl die Koordinationszahl 7 zu: er ist einfach-überkappt-oktaedrisch von 3H- und 4Li-Atomen umgeben (Li entsprechend von 4C- und 3H-Atomen). In Lithiummethyl-Kristallen (bei 1.5 K) betragen die Abstände LiC/CLi′/LiLi = 2.256/2.356/2.591 Å (Radius von sechszähligem $Li^+ = 0.73$ Å), die Winkel LiCLi/CLiC = 70.1/106.7°. Tetrameren Bau besitzen im Kristall etwa auch **$(LiEt)_4$**, **$(Li\mathit{t}Bu)_4$** oder **$LiTip_4$** (Tip = 2,4,6-*i*PrC_6H_2), wobei allerdings die Bindungen zwischen den $(LiR)_4$-Einheiten aufgrund der größeren Raumerfüllung von R schwächer sind. Im Unterschied zu dem in Kohlenwasserstoffen nur wenig löslichen und flüchtigen

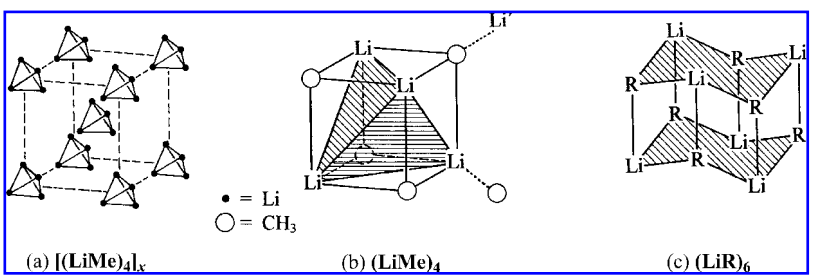


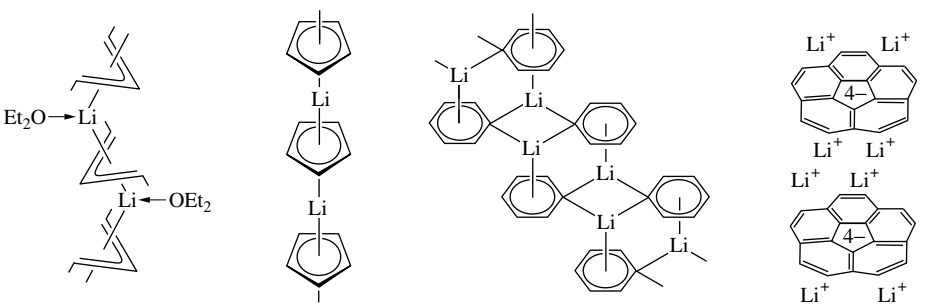
Fig. 258 Strukturen von *kristallinem* LiMe sowie von *tetra-* und *hexameren* LiR-Einheiten (der Übersichtlichkeit halber wurden im LiMe-Kristallausschnitt die Methylgruppen über den Li_3-Dreiecksflächen weggelassen).

$(LiMe)_4$ lassen sich letztere Lithiumorganyle infolgedessen in unpolaren Medien lösen, $(LiEt)_4$ sowie $(Lit\text{Bu})_4$ zudem im Vakuum sublimieren.

Hexamere Einheiten. In vielen Lithiumorganylen, z. B. **$(LiPr)_6$**, **$(Lii\text{Pr})_6$**, **$(Lin\text{Bu})_6$**, **$(Lis\text{Bu})_6$**, **$(Lic\text{Hex})_6$**, **$(LiMsi)_6$** ($Msi = CH_2SiMe_3$) besetzen die Li-Atome die Ecken eines (verzerrten) Oktaeders, wobei 6 der 8 Oktaederflächen überkappt sind (D_{3d}-Molekülsymmetrie; 2 gegenüberliegende Flächen bleiben frei). $(LiR)_6$ lässt sich demgemäß als Doppelstapel (h) aus zwei sesselkonformierten $(LiR)_3$-Ringen beschreiben (vgl. Fig. 258c), wobei sich durch die Faltung der planaren Ringe in (h) der Gewinn an elektrostatischer Bindungsenergie erhöht. Offensichtlich bilden Lithiumorganyle LiR bevorzugt Hexamere, welche in Tetramere übergehen, wenn die Reste R weniger oder umgekehrt sehr raumerfüllend sind: in ersteren Fällen besteht die Möglichkeit zur Ausbildung zwischenmolekularer Bindungsbeziehungen, die – wohl räumlich bedingt – im Falle tetramerer Einheiten energetisch günstiger als im Falle hexamerer Einheiten sind, in letzteren Fällen erzwingen die größeren Gruppen R – wiederum räumlich bedingt – den kleineren Oligomerisierungsgrad der LiR-Einheiten. Dimere und trimere Einheiten werden von LiR nur unter besonderen Bedingungen gebildet. So unterbleibt im Falle von **$(LiTsi)_2$** oder **$(LiDmp)_2$** ($Tsi = C(SiMe_2)_3$, $Dmp = 2,6\text{-}C_6H_3(Mes)_2$) die Stapelung zu tetrameren Einheiten aus Platzgründen, im Falle von **[Li-*o*-$C_6H_3(NMe_2]_3$** zu hexameren Einheiten wegen der orthoständigen NMe_2-Gruppen, welche durch intramolekulare Ausbildung von Li→N-Bindungen die Li-Koordinationszahl von 2 auf 4 erhöhen (in entsprechender Weise wird die Li-Koordinationszahl in $(LiTsi)_2$ und $(LiDmp)_2$ durch intramolekulare Li—C-Bindungen von 2 auf 4 erhöht.

Polymere Einheiten. Polymerer Bau vom Typ (e) weist im Kristall das donorfreie Lithiumorganyl $[LiDsi]_x$ ($Dsi = CH(SiMe_3)_2$) auf. Somit sind Verbindungen $LiCH_{3-n}(SiMe_3)_n$ je nach Anzahl *n* der $SiMe_3$-Gruppen unterschiedlich strukturiert, nämlich im Falle $n = 0/1/2/3$ tetramer/hexamer/polymer/dimer. Auch die in Kohlenwasserstoffen hergestellten Lithiumorganyle LiR mit *ungesättigten* Resten R besitzen – wie oben angedeutet – in der Regel polymere Strukturen. So liegen in Kristallen des Etherats des Lithiumvinyls **$[Li(PhHC{\cdots}CH{\cdots}CHPh)]_x$** (Fig. 259c) sowie des donorfreien Lithiumcyclopentadienyls **$[LiC_5H_5]_x$** (Fig. 259b; Entsprechendes gilt für LiC_5Me_5) Ketten mit intermolekularen Li⋯LiR-Beziehungen vor, wobei Li-Atome in ersterer Verbindung eine Zickzack-, in letzterer Verbindung eine lineare Kette bilden und in beiden Fällen an das π-System R (einmal η^3- einmal η^5-) geknüpft sind. In **$[LiPh]_x$** sind gemäß Fig. 259c LiPh-Dimere $(LiPh)_2$ über intermolekulare Bindungsbeziehungen zu leiterartigen Polymeren verknüpft. Schließlich stellt auch Lithiumgraphit **LiC_6** (S. 880) ein polymeres ungesättigtes „Lithiumorganyl" dar. Einen Ausschnitt aus LiC_6 bietet die Sandwichverbindung $Li_8C_{20}H_{10}$, in welcher 8 Li-Atome in der in Fig. 259d wiedergegebenen Weise über zwei Corannulene verknüft vorliegen.

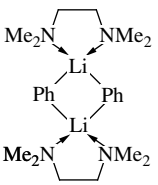
In kristallinen **donorhaltigen Lithiumorganylen** ist der Aggregationsgrad von LiR kleiner als in den donorfreien Spezies: die Donoren ersetzen die zur Erhöhung der Li-Koordinationszahl ausgebildeten zusätzlichen Li⋯⋯C- durch Li←D-Beziehungen. Allgemein bevorzugen MX-Spezies mit nicht allzu sperrigen Resten X eine „*Heterokuban-Anordnung*" $(MX)_4$ (f) (S. 1266). Sie wird dementsprechend auch im Falle einiger *Addukte* LiR · D mit Donoren wie Diethylether Et_2O oder Tetrahydrofuran THF, welche die vierte Koordinationsstelle von Li im $(LiR)_4$-Kuban einnehmen, angetroffen, z. B. $(LiMe)_4 \cdot 4THF$, $LiPh_4 \cdot 4OEt_2$, $(LiC{\equiv}Ct\text{Bu})_4 \cdot 4THF$, (in $(LiC{\equiv}Ct\text{Bu})_{12} \cdot 4THF$ liegen Stapel vom Typ (g) vor, wobei die Li-Atome der Basisflächen noch durch THF koordiniert sind; bzgl. weiterer Heterokubane vgl. auch z. B. $(RBeOR)_4$, $(RAlNR)_4$, $(TlOR)_4$). Addukte LiR · 2D in welchen die Donoren zwei Koordinationsstellen in LiR besetzen, sind im Sinne von (a) dimer und weisen *zwei LiC-Kontakte*, Addukte LiR · 3D sind monomer und weisen somit nur *einen LiC-Kontakt* auf, wogegen Addukte LiR · 4D im Sinne der Formulierung $LiD_4^+R^-$ *ohne LiC-Kontakte* vorliegen (die Bildung donorreicherer Spezies ist durch den Einsatz mehrzähniger Liganden bevorzugt). Als Beispiele seien genannt: $(LiPh)_2 \cdot 2TMEDA$ (i) (analog:



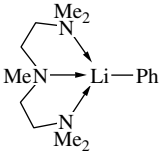
(a) **$[LiC_3H_3Ph_2(OEt_2)]_x$** (b) **$[LiC_5H_5]_x$** (c) **$[LiPh]_x$** (d) **$Li_8[C_{20}H_{10}]_2$**

Fig. 259 Strukturen von polymerem $LiC_3H_3Ph_2$ (als Etherat), LiC_5H_5 und LiPh sowie von $Li_8[C_{20}H_{10}]_2$.

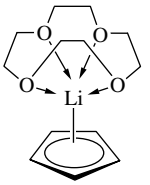
($LiC{\equiv}CPh)_2 \cdot 2TMEDA$), LiPh · PMDTA (k) (analog: LiDsi · PMDTA), $LiC_5H_5 \cdot 12$-Krone-6 (l), Li-Tip · C_6H_6 (m), Li(12-Krone-4)$^+$ $C(SiMe_3)(SiMe_2F)(SiMetBu_2)^-$. Das Organylanion R^- kann ebenfalls unter Bildung von „*Lithiaten*" LiR_2^- an LiR addiert werden, wie die Beispiele $LiTsi_2^-$ mit den sperrigen Tsi-Resten bzw. $LiCp_2^-$ („*Lithocen*", *gelbbraun*, isoelektronisch mit $MgCp_2$, BCp_2^+) mit den π-Elektronen-liefernden C_5H_5-Resten lehren (in THF liegen Gleichgewichte vor, z. B. $2LiC_5H_5 \cdot nEt_2O \rightleftarrows Li(Et_2O)_m^+ + Li(C_5H_5)_2^-$).



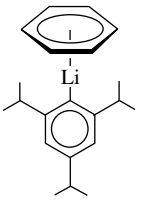
(i) **(LiPh·tmeda)$_2$**



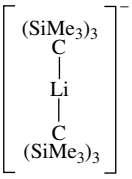
(k) **LiPh·pmdta**



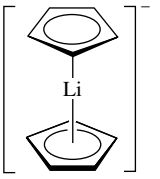
(l) **LiCp·Krone**



(m) **LiTip·C_6H_6**



(n) **$LiTsi_2^-$**



(o) **$Li(C_5H_5)_2^-$**

Die **Lösungen** von LiR in „*Kohlenwasserstoffen*" (Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol usw.) enthalten – falls R nicht sperrig ist – *hexamere* Einheiten (z. B. R = Me, Et, Pr, Bu usw.), ansonsten zusätzlich (z. B. R = *i*Pr) oder ausschließlich (z. B. R = *s*Bu, *t*Bu) *tetramere* Einheiten bzw. – bei sehr sperrigem R – *dimere* Einheiten (R z. B. Mentyl). Somit lösen sich Lithiumorganyle in Kohlenwasserstoffen unter *Erhalt* oder *Erhöhung des Aggregationsgrades* (z. B. tetrameres → tetrameres Li*t*Bu; tetrameres → hexameres LiEt). Allerdings stellen die $(LiR)_n$-Oligomeren in unpolaren Medien keine starren Moleküle dar, sondern sie unterliegen raschen inter- und intramolekularen Austauschreaktionen von LiR-Einheiten. Polymere Lithiumorganyle wie $[(LiMe)_4]_x$ und $[LiPh]_x$ sind in Kohlenwasserstoffen unlöslich. In „*Diethylether*" (Et_2O) lösen sich die Lithiumorganyle andererseits unter *Erniedrigung des Aggregationsgrades*. Noch stärker *depolymerisierend* wirkt vielfach „*Tetrahydrofuran*" (THF). Festes **$[(LiMe)_4]_x$** verwandelt sich in $(LiMe)_4 \cdot 4Et_2O$ bzw. $(LiMe)_4 \cdot 4THF$ (in TMEDA löst sich LiMe monomer), **$(LiBu)_6$** in $(LiBu)_4 \cdot 4Et_2O$ bzw. $(LiBu)_4 \cdot 4THF/(LiBu)_2 \cdot 4THF$, **(Lis*Bu*)$_n$** in (Lis*Bu*)$_4 \cdot 4Et_2O$ bzw. (Lis-Bu)$_2 \cdot 4$THF/Lis*Bu* · 3THF, **(Lit*Bu*)$_4$** in (Lit*Bu*)$_2 \cdot 4Et_2O$ bzw. Lit*Bu* · 3THF, **$[LiPh]_x$** in $(LiPh)_4 \cdot 4Et_2O$ bzw. $(LiPh)_2 \cdot 4THF/LiPh \cdot 3THF$, **$LiC_3H_5$** bzw. **$LiCH_2Ph$** in $LiC_3H_5 \cdot 3THF$ bzw. $LiCH_2Ph \cdot 3THF$. Zusatz von 12-Krone-4 zu LiBu bzw. von $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_2$ zu Lis*Bu* oder LiPh in THF führt zur Bildung monomerer Lithiumorganyle LiR · 3D.

In die **Gasphase** treten die Lithiumorganyle im Vakuum teils unter *Erhöhung*, teils unter *Erhalt*, teils unter *Erniedrigung des Aggregationsgrades* (z. B. tetrameres → hexameres LiEt; tetrameres → tetrameres Li*t*Bu, polymeres → monomeres $LiCH(SiMe_3)_2$).

Reaktivität. Ein charakteristisches Merkmal der Lithiumorganyle ist ihr *Lewis-saures* und *-basisches* Verhalten. Ihre Wirkung als Elektronenakzeptoren kommt in dem bereits besprochenen Bestreben der Verbindungen, sich mit Donatoren wie Ethern oder Aminen zu „*Addukten*" $(LiR \cdot D)_4$, $(LiR \cdot 2D)_2$ und LiR · 3D zu vereinigen, zum Ausdruck. Wie im Falle der Grignardverbindungen (S. 1233) können derartige Donatoren auch Organylanionen R^- sein, wie die Bildung der „*at-Komplexe*" $Li(THF)_4^+ Li[C(SiMe_3)_3]_2^-$, $3Na(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)^+ LiPh_4^{3-}$ und $LiCp_2^-$ lehren, die das digonal-gebaute Anion $Li[C(SiMe_3)_3]_2^-$ (isovalenzelektronisch mit $Mg[C(SiMe_3)_3]_2$), das tetraedrisch gebaute Trianion $LiPh_3^{3-}$ (isovalenzelektronisch mit $AlPh_4^-$) und das Sandwich-Ion (o) enthalten (bisher unbekanntes $Li_2Ph_6^{4-}$ wäre isovalenzelektronisch mit Al_2Ph_6).

Die Wirkung der Lithiumorganyle als Elektronendonatoren zeigt sich andererseits in ihrer Tendenz, wasserstoffhaltige Verbindungen zu *deprotonieren*. Das Gleichgewicht derartiger „*Metallierungen*"

$$LiR + R'H \rightleftarrows RH + LiR'$$

liegt umso weitgehender auf der rechten Seite, je weniger sauer RH und je saurer RH′ ist. Da im Falle der Kohlenwasserstoffe die Acidität in Richtung $Me_3C\mathbf{H} < Me_2C\mathbf{H}_2 < MeC\mathbf{H}_3$, $Bu\mathbf{H} < C\mathbf{H}_4 < C_6\mathbf{H}_6 < C_2\mathbf{H}_4 < PhC\mathbf{H}_3 < Ph_2C\mathbf{H}_2 < Ph_3C\mathbf{H} < C_2\mathbf{H}_2 < C_3\mathbf{H}_6 < \mathbf{H}CN < \mathbf{H}C(NO_3)_3 < \mathbf{H}C(CN)_3$ wächst, lässt sich folglich Benzol durch LiBu lithiieren (vgl. Darstellung)[11]. Die vergleichsweise kleine Geschwindigkeit

[11] Analoge Gleichgewichtsverhältnisse gelten für den **„Lithium-Halogen-Austausch"**: LiR + R′Hal ⇄ RHal + LiR′, der zudem für Hal = Br und I in der Regel selbst bei tiefen Temperaturen (−78 °C) rasch erfolgt. Ist er wie beim Vorliegen sperriger Gruppen R und R′ gehemmt, treten radikalische Nebenreaktionen (LiR + R′Hal → LiHal + R$^\bullet$ + R′$^\bullet$ → Folgeprodukte) in den Vordergrund. Langsamer als die Austauschreaktionen wickeln sich normalerweise nucleophile, zur CC-Knüpfung führende Substitutionen („*Wurtz-Reaktionen*") ab. Umsetzungen des Typs LiR + R′Hal → LiHal + RR′ lassen sich infolgedessen nur ausgehend von der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsseite des Lithium-Halogen-Austausches verifizieren.

des Protonenaustauschs lässt sich hierbei durch Donoren (THF, besser $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) erhöhen, welche die Organylanionen durch Depolymerisation von $(LiR)_n$ „freilegen". Wegen der Acidität des α-Wasserstoffatoms von Ethern lassen sich Lithiumorganyle, die von den betreffenden Ethern depolymerisiert werden, nicht in derartigen Medien unter Normalbedingungen halten. Einigermaßen handhabbar ist LiMe in THF, da es in diesem Medium tetramer verbleibt und nur langsam gemäß LiMe + THF → CH_4 + α-LiC_4H_7O (→ HO—CH=CH_2) abreagiert. Entsprechendes gilt für Et_2O, während $MeOCH_2CH_2OMe$ von LiMe bereits bei −50 °C langsam angegriffen wird. LiPh zersetzt bei Raumtemperatur in Et_2O langsam, lässt sich aber im Gemisch mit Alkanen aufbewahren. Li*t*Bu greift demgegenüber Et_2O/THF/$MeOCH_2CH_2OMe$ bei −50/−100/−150 °C an[12].

Der Lewis-basische Charakter der Lithiumorganyle zeigt sich ferner in der (durch Donoren katalysierbaren) *Addition* von LiR an *Metallorganyle* unter „*at-Komplexbildung*" (z. B. $MgR_2 \rightarrow MgR_3^- \rightarrow MgR_4^{2-}$; $BR_3 \rightarrow BR_4^-$; $AlR_3 \rightarrow AlR_4^-$, $SbR_3 \rightarrow SbR_4^-$) oder an *ungesättigte Kohlenstoffverbindungen* unter „*Carbolithiierung*" (z. B. >C=C< → >CR—CLi<, —C≡N → —CR=NLi; >C=O → >CR—OLi; L_nM—C≡O → L_nM—CR=OLi). Auch bei der Einwirkung von LiR auf Elementhalogenide EX_n kommt es primär zur Bildung von at-Komplexen $LiEX_nR$, die aber in der Regel unter Halogenid-Eliminierung zerfallen, sodass insgesamt gemäß

$$nLiR + EX_n \rightarrow ER_n + nLiX$$

eine „*X/R-Substitution*" erfolgt (Bildung von Metall- und Nichtmetallorganylen wie MgR_2, BR_3, AlR_3, R_nSiCl_{4-n}, R_nSnCl_{4-n}, PR_3, PR_5 usw.).

Derivate. Unter den Derivaten der Lithiumorganyle seien deren Hauptgruppenhomologe, die **Lithiumsilyle $LiSiR_3$** und **-germyle $LiGeR_3$** genannt, denen vielfach ähnliche – aber nicht gleiche – Eigenschaften wie ersteren zukommen. Z. B. ist $LiSiMe_3$ anders als terameres $LiCMe_3$ hexamer gebaut (vgl. auch Alkalimetallsilyle auf S. 1298). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang sperrig substituierte *Dilithiumsilylene* und *-germylene* wie $Li_2Si(SiiPr_3)_2 \cdot 4THF$ oder $Li_2Ge(SiMetBu)_2 \cdot 4THF$, deren Reaktionen mit Dihalogeniden R_2EX_2 zu Verbindungen R_2E=Si< bzw. R_2E=Ge< mit doppelt an Si oder Ge gebundenen Gruppen R_2E führen können. Des weiteren seien die in der anorganischen und organischen Synthese als starke Basen geschätzten **Lithiumamide $LiNR_2$** und **-imide LiN=CR_2** erwähnt. Man gewinnt sie durch Einwirkung von *Lithiumhydrid* oder *Lithiumorganylen* auf *Amine* R_2NH bzw. *Imine* R_2C=NH, die Lithiumimide zudem durch Addition von *Lithiumorganylen* an *Nitrile* RC≡N (>NH + LiR → >NLi + RH; RC≡N + LiR → R_2C=NLi). Die donorfreien oder -haltigen Verbindungen (heterovalente LiN-Bindungen) existieren ähnlich wie Lithiumorganyle u. a. mit *ringförmigen Strukturen* (Strukturen des Typs (a), (b), (c), falls R = sperriger Rest; z. B. $[LiN(SiMe_3)_2]_2$ (gasförmig), $[LiN(SiMe_3)_2]_3$ (kristallin), $[LiNPh_2 \cdot OEt_2]_2$, $[LiN{=}C^tBu_2 \cdot PO(NMe_2)_3]_2$, $[LiN(CH_2Ph)_2]_3$, $[LiN(—CMe_2CH_2CH_2CH_2CMe_2—)]_4$), *Stapeln* (Strukturen des Typs (f), (g), z. B. $[LiN{=}CtBu_2]_6$, $[LiN{=}CPh_2 \cdot C_5H_5N]_4$) und *Leitern* (Strukturen des Typs (d) falls R = kleiner Rest; z. B. $[LiN(CH_2)_4]_4 \cdot 2Me_2NCH_2CH_2NMe_2$, $[LiN(CH_2)_6]_6$, $[LiNPh_2]_\infty$, $[LiP(SiMe_3)_2]_x$). Außer Lithiumamiden $LiNR_2$ kennt man auch schwerere *Lithiumpentelide* $LiER_2$ (E außer N auch P, As, Sb, Bi), welche wie erstere für Synthesen genutzt werden. Des weiteren existieren *Dilithiumpentelide* Li_2ER, die einen oligomeren Bau aufweisen, falls R sehr raumerfüllend ist, und ansonsten wie Li_3E (vgl. S. 1287) polymer gebaut sind. Ähnliche Strukturverhältnisse wie in den Lithiumamiden und -imiden liegen auch den *farblosen* **Lithiumalkoxiden LiOR** und -enolaten $LiOCR'{=}CR_2$ (gewinnbar aus ROH sowie O=CR'—CHR_2 und LiR) zugrunde. Entsprechend existieren *schwere Homologe* LiYR (Y = S, Se, Te) von LiOR. Als weitere LiR-Derivate seien schließlich **halogenidhaltige Lithiumorganyle** erwähnt. Sie leiten sich von den $(LiR)_n$-Oligomeren durch teilweisen Ersatz von R^- gegen Hal^- ab. Beispielsweise besetzen in $(LiPh \cdot OEt_2)_3 \cdot LiBr$ die Li-Atome wie in $(LiMe)_4$ die Ecken eines Tetraeders, über deren Flächenmitten Phenylgruppen oder Brom angeordnet sind. Drei der vier Li-Atome sind zusätzlich mit Diethylether koordiniert.

Verwendung. Man nutzt *Lithiumorganyle* LiR (Weltjahresproduktion z. B. an LiBu: Kilotonnenmaßstab) als *Katalysatoren* für die Olefinpolymerisation, als *Dehydrohalogenierungsmittel* für Organylhalogenide, zur Bildung von *Phosphoranalkylenen* für Wittig-Reaktionen, als *Organylierungsreagenzien* zur Herstellung von Elementorganylen aus Elementhalogeniden sowie von Ketonen und Ketiminen aus Carbonsäuren und Nitrilen, als *Metallierungsmittel* zur Gewinnung von Metallorganylen aus Kohlenwasserstoffen oder von Carbenen bzw. Carbenoiden aus halogenierten Kohlenwasserstoffen. *Lithiumamide* $LiNR_2$

[12] Die im Falle von Dihalogeniden gemäß $R'CHCl_2$ + LiR → $R'CCl_2Li$ + RH bzw. R'_2CX_2 + LiR → R'_2CXLi + RX (X = Br, I) in Ether erhältlichen **Carbenoide** $R'CCl_2Li$ bzw. R'_2CXLi (vgl. hierzu das oben und in Anm.[11] Besprochene) können unter LiX-Eliminierung in **Carbene** $R'CCl$ bzw. R'_2C übergehen und mit geeigneten Reaktanden weiterreagieren. Nicht immer ist hier das Auftreten freier Carbene belegt; die Folgereaktionen gehen häufig auf die zwischenzeitlich gebildeten Carbenoide zurück. Das oberhalb −100 °C zersetzliche Carbenoid $LiCHCl_2 \cdot 3Py$ (Py = Pyridin) ließ sich isolieren; es weist die erwartete Struktur $Py_3LiCHCl_2$ mit tetraedrisch koordiniertem Li und C auf.

(im Handel sind u.a. Lösungen von $LiN(SiMe_3)_2$, LiN^iPr_2, $LiN(—Me_2CCH_2CH_2CH_2CMe_2—)$ erhältlich) finden als starke, deprotonierungsaktive, sich aber langsam an ungesättigte Systeme addierende Basen in der organischen und anorganischen Synthese Verwendung (z.B. $\geq C—H \rightarrow \geq C—Li \rightarrow$ Folgeprodukte). Ferner nutzt man sie – wie auch *Lithiumimide* $LiN{=}CR_2$ – zur Herstellung anderer Elementamide und -imide.

2 Das Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium[13]

2.1 Die Elemente Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Francium[13,14,15]

2.1.1 Vorkommen

Der Gehalt der *äußeren Erdregionen* an *Natrium* und *Kalium* beträgt 2.7 bzw. 2.4 Gew.-%, sodass Natrium zu den 6 häufigsten, Kalium zu den 7 häufigsten Elementen der Erdoberfläche zählt. Rund 1000-mal geringer ist demgegenüber das Vorkommen an *Lithium, Rubidium* und *Cäsium* (0.002, 0.009, 0.0003 Gew.-%), während *Francium* nur in geringsten Spuren (1.3×10^{-21} Gew.-%) natürlich auftritt (vgl. Tafel II). Wegen ihres elektropositiven und daher höchst oxidablen Charakters finden sich die Alkalimetalle in

---

[13] **Literatur.** T.P. Whaley: „*Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium*“, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 369–529; F.M. Perel'man: „*Rubidium and Cesium*“, Pergamon Press, London 1965; Ullmann (5. Aufl.) „*Sodium and Sodium alloys*“, „*Sodium Compounds*“ ($NaNH_2$, Na_2CO_3, NaCl, NaOH, Na_2SO_4), **A24** (1993); „*Potassium and Potassium alloys*“, „*Potassium Compounds*“ (KCl, K_2SO_4), **A22** (1993); „*Rubidium and Rubidium Compounds*“ **A23** (1993); „*Cesium and Cesium Compounds*“ **A6** (1986) 153–156; Gmelin: „*Sodium*“, Syst.-Nr. **21**; „*Potassium*“, Syst.-Nr. **22**; „*Rubidium*“, Syst.-Nr. **24**; „*Caesium*“, Syst.-Nr. **25**; „*Francium*“, Syst.-Nr. **25a**; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Alkali Metals*“ (vgl. Vorwort). Vgl. auch Anm. 20, 21, 23, 25, 30, 35.

[14] **Geschichtliches.** Die Darstellung von *elementarem* **Natrium** und **Kalium** gelang erstmals 1807 H. Davy (1778–1829) durch Elektrolyse von geschmolzenem Natrium- bzw. Kaliumhydroxid (NaOH, KOH) in einer Platinschale (Kathode). Der **Name** *Natrium* (eingeführt von L.W. Gilbert) leitet sich vom ägyptischen Wort *neter* für Soda (Na_2CO_3) ab, woraus sich im Griechischen das Wort *nitron*, im Lateinischen das Wort *nitrum* und bei den arabischen Alchemisten das Wort *natron* entwickelte (vgl. Anm.[1]). Das Wort nitrum wurde später (Ende des 16. Jahrhunderts) von den Alchemisten auf den Salpeter ($NaNO_3$) übertragen, woraus sich das Wort Nitrogenium (= Salpeterbildner) und das Symbol N für den Stickstoff ergab. Auch der im Französischen und Englischen gebräuchliche Name *sodium* (eingeführt von H. Davy) für Natrium ist von der Soda (franz. *soude*, engl. *soda*) abgeleitet. Der im Französischen und Englischen gebräuchliche Name *potassium* (eingeführt von H. Davy) für Kalium (eingeführt von L.W. Gilbert) leitet sich von der *Pottasche* K_2CO_3 (franz. *potasse*, engl. *potash*) ab (vgl. Anm.[1]; zur Gewinnung von K_2CO_3 wurde früher Holzasche in einen Pott mit Wasser ausgelaugt). – **Rubidium** und **Cäsium** wurden in den Jahren 1860/61 durch R.W. Bunsen (1811–1899) und G.R. Kirchhoff (1824–1887) im Dürkheimer Mineralwasser *entdeckt*. Und zwar gelang Bunsen die *Anreicherung* Rb- und Cs-haltiger Verbindungsfraktionen auf Grund der mit Kirchhoff entwickelten „*Spektralanalyse*“ (s. dort), indem er die wichtigsten, für die **Namen***sgebung* der Elemente genutzten *Spektrallinien* des Rubidiums (rubidus (lat.) = dunkelrot) und *Cäsiums* (caesius (lat.) = himmelblau) als Führer bei der chemischen Abtrennung benutzte und nach jeder durchgeführten Trennung denjenigen Teil, in dem sich die Linien am intensivsten zeigten, weiter untersuchte. In *elementarem* Zustand wurde Rubidium 1862 erstmals schon vom Entdecker Bunsen durch Schmelzelektrolyse des Chlorids, Cäsium 1882 erstmals von C. Setterberg durch Schmelzelektrolyse des Cyanids gewonnen, nachdem Bunsen vorher schon ein Cäsiumamalgam dargestellt hatte. – Das Element der Ordnungszahl 87 wurde 1939 von der französischen Forscherin M. Perey in Form des Nuklids der Masse 223 als kurzlebiges Abzweigungsprodukt der *natürlich*-radioaktiven *Actinium*-Zerfallsreihe entdeckt (direktes Mutterelement: $^{227}_{89}Ac$; vgl. S. 1885) und bekam 1947 zu Ehren ihres Vaterlandes den **Namen Francium**. Ein weiteres Nuklid dieses Elements von der Masse 221 kommt als kurzlebiges Glied der *Neptunium*-Zerfallsreihe vor (S. 1885). Die von dem amerikanischen Forscher Fred Allison im Jahre 1929 behauptete Entdeckung des Elements 87 („*Virginium*“ Vi; nach dem USA-Staat Virginia) in natürlichen Mineralien konnte bis jetzt nicht bestätigt werden. Gleiches gilt für das 1936 von dem rumänischen Forscher Horia Hulubei als „*Moldavium*“ Ml (nach der rumänischen Landschaft Moldau) beschriebene Element 87.

[15] **Physiologisches. Natrium** ist in der Form von Na^+ für Menschen, Tiere und Pflanzen *essentiell*. Der Mensch enthält ca. 1.5 g Na^+ pro kg; sein täglicher Bedarf beträgt ca. 1 g (tatsächliche Aufnahme meist 3–7 g). Ähnliches gilt für Tiere, während Pflanzen vergleichsweise wenig Na^+ aufweisen („Pflanzenfresser“ müssen daher Na^+ durch „Salzlecken“ zusätzlich aufnehmen). Ein Drittel des in Form von Hydrogencarbonat und Phosphaten vorliegenden menschlichen Natriums (insgesamt ca. 100 g) ist in den Knochen gebunden; der Rest dient – gelöst in intra- und extrazellulären Flüssigkeiten – als Antagonist des Kaliums (s.u.) zur Einstellung des osmotischen Drucks, zur Bildung von Salzsäure im Magen, zur Aktivierung von Enzymen, zur Ausbildung von Membran-Potentialen (beispielsweise der Nervenleitung und Muskelerregung; vgl. „*Natrium-Kalium-Pumpe*“). *Natriumverluste* durch Flüssigkeitsabgabe (z.B. Schweiß) führen zu Durst, Appetitlosigkeit, Übelkeit, Muskelkrämpfen, *Natriumüberzufuhr* u.a. zu erhöhtem

der Natur *nicht frei*, sondern nur *kationisch gebunden* in Form von **Salzen** (u. a. *Chloride, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Silicate*).

Die *meistverbreiteten Mineralien* des **Natriums** sind der „*Natronfeldspat*" („*Albit*") $Na[AlSi_3O_8]$ und der „*Kalknatronfeldspat*" („*Oligoklas*"), ein Ca-reicher Albit (S. 970). Weiterhin findet sich Natrium in mächtigen *Salzlagern* (s. u.) in Form von „*Steinsalz*" NaCl (S. 1280), „*Chilesalpeter*" $NaNO_3$ (S. 1289), „*Soda*" Na_2CO_3 (S. 1290), „*Glaubersalz*" Na_2SO_4 (S. 1288) und „*Kryolith*" $Na_3[AlF_6]$ (S. 1137, 1151). Weitverbreitete Mineralien des **Kaliums** sind der „*Kalifeldspat*" $K[AlSi_3O_8]$ sowie die Kaliglimmer „*Muskovit*" $KAl_2(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$ und „*Phlogipit*" $KMg_3(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$. In den „*Kalisalzlagern*" (s. u.) finden sich vor allem: *Kaliumchlorid* KCl als solches (= „*Sylvin*") in Gemeinschaft mit NaCl (= „*Sylvinit*") oder in Form von Doppelsalzen wie „*Carnallit*" $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ sowie „*Kainit*" $KMgCl(SO_4) \cdot 3H_2O$ und *Kaliumsulfat* K_2SO_4 in Form von Doppelsalzen wie „*Glaserit*" $K_3Na(SO_4)_2$, „*Schönit*" $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, „*Leonit*" $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot H_2O$, „*Syngenit*" $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, ferner „*Polyhalit*" $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ sowie „*Langbeinit*" $K_2Mg_2(SO_4)_3$. Nach *Veraschung* von *Landpflanzen* liegt Kalium in Form von *Kaliumcarbonat* („*Pottasche*")[14] vor, während *See-* und *Strandpflanzen* bei der Veraschung *Natriumcarbonat* („*Soda*"; S. 1290) ergeben. Salze von **Rubidium** und **Cäsium** kommen in Begleitung der anderen Alkalimetallsalze in sehr geringen Konzentrationen vor. Verhältnismäßig viel Rubidium (bis über 1 %) enthält der im Kalifeldspat vorkommende „*Lepidolith*" (S. 1259). Als Cäsiummineral sei der sehr seltene „*Pollux*" $CsAl[SiO_3]_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ erwähnt, der von C. F. Plattner zunächst für ein *Kaliumaluminiumsilicat* gehalten wurde (Studien um 1846 in Freiberg), weshalb sich ein analytischer Fehlbetrag von 7 % ergab (Plattner führte dies zunächst wie Winkler im Falle der Analyse von Ge-haltigem Argyrodit auf ein unentdecktes Element zurück, S. 1002).

Mehr oder minder große Mengen an Alkalimetallen sind ferner in Form von Kationen M^+ im **Meerwasser** gelöst (vgl. Tafel II). Und zwar beträgt hierbei der Gehalt an Kalium nur etwa 1/30 des Natriumgehaltes, da der Erdboden Kalium silicatisch fester als Natrium bindet, sodass es nicht bis ins Meer gelangt. Auch in der **Biosphäre** findet man die Alkalimetalle (vorwiegend Natrium und Kalium).

Die Entstehung von **Salzlagern**, deren Alter auf 200–250 Millionen Jahre geschätzt wird, ist meist auf die Abschnürung und Eintrocknung vorzeitlicher *Meeresteile* zurückzuführen. Bei dieser Eindunstung schied sich das schwerer lösliche Natriumchlorid zuerst, das leichter lösliche Kaliumchlorid zuletzt ab, sodass die Steinsalzlager nach der völligen Eintrocknung von einer aus *Kalisalzen* bestehenden Schicht bedeckt waren. Meist wurde diese oberste Schicht später durch eindringende Regen- und Flusswässer wieder weggewaschen. Nur an einigen Stellen (z. B. bei Staßfurt) blieben die *Kalisalzschichten* durch Überlagerung von wasserundurchlässigem *Ton* vor dem Wasser *geschützt*; sie sind heute als *Kalisalzlagerstätten* von großer Bedeutung. Früher räumte man die Kalisalzschicht ab, um zu dem damals allein gesuchten Steinsalz zu gelangen; daher der Name „*Abraumsalz*" für diese Kalisalze. Heute sind umgekehrt die *Kalisalze* – namentlich für *Düngezwecke* – so wertvoll, dass man vielfach die Lager nur ihretwegen abbaut und das Steinsalz zur Ausfüllung der Lücken benutzt[16].

Blutdruck. – Auch das **Kalium** ist in Form von K^+ für Menschen, Tiere und Pflanzen *essentiell*. Der Mensch enthält ca. 2.2 g K^+ pro kg; sein täglicher Bedarf beträgt ca. 0.8 g (tatsächliche Aufnahme meist 2–4 g). Auch Tiere und Pflanzen enthalten viel Kalium (Pflanzen nehmen aus Böden bevorzugt K^+ vor Na^+ auf; „Salzkraut" besteht z. B. aus 20 Gew.-% Kalium und weist kein Natrium auf). Kalium – gelöst in intra- und extrazellulären Flüssigkeiten – hat als Antagonist des Natriums die gleichen Funktionen wie dieses (s. o.). Es ist zudem unentbehrlich für die Photosynthese sowie die Steigerung der Glykolyse, Lipolyse und Gewebsatmung. *Kaliummangel* führt beim Menschen zu Appetitverlust, Muskelschwächung, Herzrhythmusstörungen, Digitalisüberempfindlichkeit, bei Pflanzen zur Zuckeranreicherung und Cellulosebildungsverminderung. – Über die physiologische Wirkung des **Rubidiums** Rb^+ und **Cäsiums** Cs^+ auf den Menschen ist bisher wenig bekannt. Der Mensch enthält pro kg ca. 16 mg Rb^+ und praktisch kein Cs^+. Beide Elemente sind weder *essentiell* noch *toxisch*. Wie K^+ wird auch Rb^+ und Cs^+ von Pflanzen (z. B. Pilzen) vor Na^+ bevorzugt aus Böden aufgenommen. Das radioaktive, langlebige Nuklid $^{137}_{55}Cs$ (s. o.), gebildet durch Urankernspaltung, gelangt so über Pflanzen- und Tiernahrungsmittel in den Menschen (Cs^+ wird vom Magen-Darm-Trakt vollständig resorbiert); es ist daher wie $^{90}_{38}Sr$ für den Menschen ein gefährliches Folgeprodukt von Atombomben- und Reaktor-Explosionen (vgl. Tschernobyl).

[16] Die **norddeutschen Salzlager** sind durch Eintrocknen eines großen, vom Ozean her mit Wassernachfluss versorgten Nebenmeeres entstanden, welches sich in der Urzeit vom Niederrhein bis an die Weichsel sowie im Untergrund der südlichen Ost- und Nordsee bis Mittelengland erstreckte. Bei dieser Eindunstung, deren Dauer auf rund 100 000 Jahre geschätzt wird, schieden sich die im Meerwasser gelösten Salze gemäß ihrer *Konzentration* und *Löslichkeit* bei den verschiedenen Temperaturen des *Sommers* und *Winters* aus. Zuerst fiel das im Wasser am schwersten lösliche *Calciumcarbonat* $CaCO_3$ aus, das daher *unter den eigentlichen Salzlagern* liegt („*Zechsteinkalk*"). Über dem Calciumcarbonat wechseln sich in ziemlich regelmäßiger Folge 8–10 cm starke Schichten von *Natriumchlorid* (als „*Steinsalz*" NaCl) mit schwachen Schichten von *Calciumsulfat* (als „*Gips*" $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und „*Anhydrit*" $CaSO_4$) ab. Diese „Jahresringe" (beim älteren Straßfurter Steinsalz etwa 3000) sind darauf zurückzuführen, dass sich im *Sommer* vorwiegend das *Calciumsulfat*, im *Winter* vorwiegend das *Natriumchlorid* abschied. Auf das mit Calciumsulfat durchsetzte Steinsalz („*älteres Steinsalz*") folgte zunächst Steinsalz mit Schichten aus *Polyhalit* $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ („*Polyhalitregion*"), Steinsalz mit Schichten aus *Kieserit* $MgSO_4 \cdot H_2O$ („*Kieseritregion*") und Steinsalz mit Schichten aus *Carnallit* $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ („*Carnallitregion*"). Nachdem das Binnenmeer eingetrocknet war, bedeckten *Sand* und

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* **Natrium** besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{23}_{11}$Na, das zu *NMR-spektroskopischen* Untersuchungen genutzt wird. Die *künstlichen* Nuklide $^{22}_{11}$Na (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 2.602$ Jahre) und $^{24}_{11}$Na (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 15.0$ Stunden) dienen als *Tracer*, $^{24}_{11}$Na wird zudem in der *Medizin* verwendet. *Natürliches* **Kalium** setzt sich aus den Isotopen $^{39}_{19}$K (93.2581 %; für *NMR-Spektroskopie*), $^{40}_{19}$K (0.0117 %; β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ Jahre) und $^{41}_{19}$K (6.7302 %; für *NMR-Spektroskopie*) zusammen. Vom radioaktiven Nuklid $^{40}_{19}$K macht man bei der *Altersbestimmung* K-haltiger Minerale Gebrauch (S. 1896). Das überdurchschnittlich große Vorkommen von $^{41}_{18}$Ar in der Erdatmosphäre ist auf die Bildung aus diesem K-Nuklid (Einfang eines Elektrons im Atomkern, S. 1883) zurückzuführen. Das *künstliche* Nuklid $^{42}_{19}$K (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 12.4$ Stunden) wird als *Tracer* und in der *Medizin* genutzt. *Natürliches* **Rubidium** besteht aus den Isotopen $^{85}_{37}$Rb (72.17 %; für *NMR-Spektroskopie*) und $^{87}_{37}$Rb (27.83 %; β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 5 \times 10^{11}$ Jahre; für *NMR-Spektroskopie*), natürliches **Cäsium** aus dem Nuklid $^{133}_{55}$Cs (100 %; für *NMR-Spektroskopie*). Die *künstlich* erzeugten Nuklide $^{83}_{37}$Rb (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 83$ Tage), $^{86}_{37}$Rb (β^--Strahler, Elektroneneinfang, β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 18.66$ Tage), $^{134}_{55}$Cs (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.046$ Jahre) und $^{137}_{55}$Cs (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 30.23$ Jahre) werden für *Tracerexperimente* verwendet. $^{137}_{55}$Cs wird zusätzlich in der *Medizin* genutzt und dient wegen seiner großen Halbwertszeit und der guten Ausbeute bei der Uranspaltung zur Herstellung technischer γ-Strahlenquellen.

Alle bisher bekannte 30 Isotope des **Franciums** (Massenzahlen 201 bis 230; je 2 Kernisomere der Massenzahlen 206, 214, 218) sind *radioaktiv* und sehr *kurzlebig* (Halbwertszeiten von 10^{-7} Sekunden bis 21.8 Minuten), z. B.:

$$^{212}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[20.0\,\mathrm{m}]{\alpha} {}^{208}_{85}\mathrm{At}; \qquad ^{220}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[27.4\,\mathrm{s}]{\alpha} {}^{216}_{85}\mathrm{At}; \qquad ^{222}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[14.4\,\mathrm{m}]{\beta^-} {}^{222}_{88}\mathrm{Ra};$$

$$^{219}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[21\,\mathrm{ms}]{\alpha} {}^{215}_{85}\mathrm{At}; \qquad ^{221}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[4.9\,\mathrm{m}]{\alpha} {}^{217}_{85}\mathrm{At}; \qquad ^{223}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[21.8\,\mathrm{m}]{\beta^-} {}^{223}_{88}\mathrm{Ra}.$$

Sie zerfallen, wie angegeben, teils unter α-Strahlung zu *Astat* ($_{85}$At), teils unter β-Strahlung zu *Radium* ($_{88}$Ra).

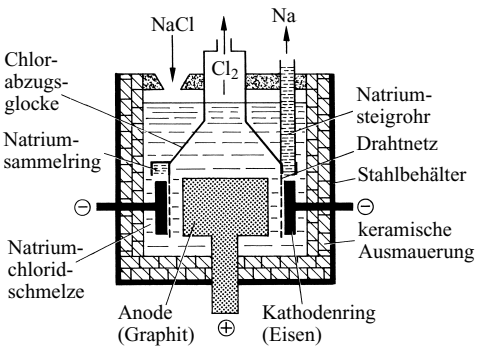
2.1.2 Darstellung

Die *Gewinnung der Alkalimetalle* erfolgt auf *elektrochemischem* (Li, Na), *chemischem* (K, Rb, Cs) und *radiochemischem Wege* (Fr).

Da **Natrium** ein sehr *unedles Metall* ist, sind seine Verbindungen chemisch nur schwer zum Metall zu reduzieren. Daher wird es *technisch* wie einige andere stark elektropositive Metalle (vgl. Li, Mg, Al) auf *elektrolytischem* Wege dargestellt. Zur Elektrolyse darf dabei wegen der im Vergleich zum Na^+-Ion leichteren Entladbarkeit des H^+-Ions *keine wässerige Lösung*, sondern nur eine *wasserfreie Schmelze* angewandt werden. Als Schmelzelektrolyt diente früher *Natriumhydroxid* NaOH („*Castner-Verfahren*"), das allerdings durch Elektrolyse von NaCl gewonnen wurde (S. 1284). Heute wird bevorzugt direkt *Natriumchlorid* NaCl eingesetzt, obwohl NaCl höher als NaOH schmilzt (808 °C/318 °C), womit die NaCl-Elektrolyse naturgemäß technisch größere Schwierigkeiten als die von NaOH besitzt; sie erfordert aber im Ganzen einen kleineren Aufwand an elektrischer Energie (18 kWh je kg Na).

Die Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid wird zweckmäßig in der „Downs-Zelle" (Fig. 260) durchgeführt. Sie besteht aus einem mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Stahlbehälter, in dem von unten eine *Anode aus Graphit* eingeführt ist, welche ringförmig von einer *Eisenkathode* umgeben wird (Spannung ca. 7 V; Stromausbeute ca. 90 %). Zur Ableitung des bei der Elektrolyse anodisch gebildeten *Chlors* ist die Anode von einer *Nickelglocke* überdeckt, von der als *Diaphragma* ein ringförmiges *Drahtnetz* herabhängt. Das kathodisch gebildete *Natrium* steigt empor, sammelt sich in dem zu einer *Rinne* um-

tonige Massen („*Salzton*") die Salzablagerungen und schützten die zuletzt ausgeschiedenen und dementsprechend in Wasser besonders leicht löslichen *Kaliumsalze* vor späterer Wiederauflösung. Durch eine Senkung des Bodens folgte eine *zweite* (an einzelnen Stellen noch eine *dritte* und *vierte*) Überflutung und Salzfolge. Zuerst schied sich wieder *Anhydrit* in einer 40–80 m tiefen Schicht und auf diesem das „*jüngere Steinsalz*" ab, dessen Jahresringe oft kaum bemerkbar sind und das infolgedessen *reiner* als das ältere Steinsalz ist. Die **elsässischen Kalisalzlager** sind keine direkten Meeresausscheidungen, sondern durch Herauslösen von Kaliumsalzen aus ursprünglichen Lagerstätten, Weitertransport und Wiederausscheidung entstanden. Ihnen fehlen dementsprechend ganz die schwerlöslichen Sulfate.



Kathodenvorgang: $2Na^+ + 2\ominus \longrightarrow 2Na$
Anodenvorgang: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ominus$
Gesamtvorgang: $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$

Fig. 260 Downs-Zelle zur Schmelzelektrolyse von Natriumchlorid.

gebogenen Rand der Glocke und wird von hier aus durch ein eisernes *Steigrohr* entnommen. Durch Zusatz von *Calcium-* oder *Bariumchlorid* wird der *Schmelzpunkt* des Natriumchlorids von 800 °C bis nahezu auf 600 °C *erniedrigt*.

Die dem Natrium entsprechende Darstellung von **Kalium** durch *Elektrolyse* geschmolzenen *Kaliumchlorids* KCl stößt u. a. auf Grund der hohen Löslichkeit von K in der Schmelze auf Schwierigkeiten und wird nicht mehr durchgeführt (auch Na verteilt sich in einer NaCl-Schmelze beim Smp. von 808 °C, scheidet sich aber aus geschmolzenen $NaCl/CaCl_2$-Mischungen bei niedrigeren Temperaturen ab). Heute gewinnt man das Alkalimetall ausschließlich durch *Reduktion* von KCl mit *Natrium*:

$$KCl + Na \rightleftarrows K + NaCl.$$

Man dampft das flüchtigere Kalium bei 850 °C ab (Sdp. Na/K = 881/754 °C) und verschiebt dadurch das Gleichgewicht nach rechts. Die *Reinigung* des gebildeten Kaliums von mitverdampften Natriumspuren erfolgt durch fraktionierende Destillation.

Die *reinen Metalle* **Rubidium** und **Cäsium** werden zweckmäßig ebenfalls nicht durch *Elektrolyse*, sondern auf *chemischem Wege* durch Reduktion der *Hydroxide* mit *Magnesium* im Wasserstoffstrom bzw. mit *Calcium* im Vakuum oder besonders vorteilhaft durch Erhitzen der *Dichromate* mit *Zirconium* im Hochvakuum auf etwa 500 °C dargestellt: $Cs_2Cr_2O_7 + 2Zr \rightarrow 2Cs + 2ZrO_2 + Cr_2O_3$, wobei die Alkalimetalle abdestillieren.

Da **Francium** nur in geringsten Spuren natürlich vorkommt (im radioaktiven Gleichgewicht entfällt auf 16 Billionen $^{235}_{92}U$-Atome nur 1 Atom $^{223}_{87}Fr$), ist man auf seine künstliche Gewinnung angewiesen. Sie kann z. B. durch Beschießen von Radium $^{226}_{88}Ra$ mit Reaktor-Neutronen erfolgen, wobei zwischenzeitlich Actinium $^{227}_{89}Ac$ entsteht, das mit einer Halbwertszeit von 21.772 Jahren unter α-Strahlung in $^{223}_{87}Fr$ übergeht (unter β^--Strahlung verwandelt es sich zugleich in Thorium $^{227}_{90}Th$, vgl. S. 1885):

$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow{+n} {}^{227}_{88}Ra \xrightarrow[42.2\,m]{-\beta^-} {}^{227}_{89}Ac \xrightarrow[21.772\,a]{-\alpha} {}^{223}_{87}Fr.$$

Allerdings lassen sich wegen der kurzen Halbwertszeit von $^{223}_{87}Fr$ (81.8 Minuten) auch auf diesem Wege nur schwierig wägbare Mengen Francium synthetisieren.

2.1.3 Physikalische Eigenschaften

Alle Glieder der Alkalimetallgruppe (kubisch-raumzentriert) sind *weiche Metalle geringer Dichte* (Na lässt sich wie weißer Phosphor schneiden und durch dünne Öffnungen zum Draht oder Band pressen); sie *schmelzen niedrig* und *sieden* bei vergleichsweise *niedrigen* Temperaturen unter Bildung *farbiger* Dämpfe (*gelber* Na-Dampf, in der Durchsicht *purpurfarben*), wobei diese vorherrschend Metallatome, aber – im Unterschied zu den Erdalkalimetallen – zudem diatomare Moleküle enthalten (z. B. Na beim Sdp. 16 % Na_2). Letzteres rührt – vereinfacht gedeutet – daher, dass Alkalimetallatome anders als Erdalkalimetallatome (abgeschlossene äußere s-Atomorbitale) im Zuge ihrer Dimerisierung durch Überlappung der nicht abgeschlossenen äußeren s-Atomorbitale abgeschlossene σ-Molekülorbitale erhalten (vgl. die Di-

merisierung von H-Atomen, S. 350 und bzgl. der Dimerisierungsenthalpien Tafel III). Kaliumatome K (*rot*) sowie Dikalium (*blau*) ließen sich ebenso wie Trikalium (K_3-Ring) und Tetrakalium (K_4-Schmetterling) in einer Krypton-Tieftemperaturmatrix isolieren.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Smp. [°C]	180.54	97.82	63.60	38.89	28.45	≈ 27
Sdp. [°C]	1347	881.3	753.8	668	678	≈ 680
d [g/cm^3]	0.534	0.971	0.862	1.532	1.873	?

Die Alkalimetalle Na bis Cs sind untereinander in jedem Verhältnis mischbar (Li vereinigt sich mit Na nur oberhalb 380 °C, mit K, Rb und Cs nicht), wobei die ternäre Legierung mit 12 % Na, 47 % K und 41 % Cs den niedrigsten Smp. (− 78 °C) aller metallischen Legierungen aufweist.

Da alle Metalle der I. Hauptgruppe pro Atom nur 1 Valenzelektron zum Elektronengas beisteuern, und daher nur schwache Kräfte den aus M^+-Ionen und Elektronen bestehenden Kristall zusammenhalten, zeichnen sich die Alkalimetalle im Vergleich zu den im Periodensystem rechts benachbarten, zweiwertigen *Erdalkalimetallen* (S. 1238) nicht nur durch *größere Weichheit, niedrigere Schmelzpunkte, niedrigere Siedepunkte* und *kleinere Dichten*, sondern auch durch *niedrigere Sublimationsenthalpien* und *größere Atomradien* aus (vgl. Tafel III). Die mit steigender Atommasse infolge des zunehmenden Ionenradius (vgl. Tafel III) abnehmende polarisierende Wirkung bedingt eine in gleicher Richtung sinkende Neigung der Alkali-Ionen zur *Hydratation*, was in den abnehmenden Hydratationsenthalpien zum Ausdruck kommt (Tafel III). Die besonders hohe Hydratationsenthalpie des Lithium-Ions, welche die Bildung positiver Lithium-Ionen in wässeriger Lösung begünstigt, ist im Verein mit der niedrigen 1. Ionisierungsenergie des Lithiums zugleich der Grund für seinen aus dem Rahmen fallenden hohen negativen Wert des *Normalpotentials*, der sich bei den anderen Alkalimetallen vom Cäsium zum Natrium hin verkleinert (Tafel III). Die mit steigender Atommasse abnehmende Neigung zur Bildung *kovalenter* Bindungen drückt sich in den fallenden *Dissoziationsenergien* für die zweiatomigen Gasmoleküle (Tafel III) und im relativ hohen *Siedepunkt* des Lithiums aus. Die in gleicher Richtung wachsende Tendenz zur Bildung *ionogener* Bindungen offenbart sich in den fallenden *Elektronegativitätswerten* und *Ionisierungsenergie* (Tafel III). Die *elektrische Leitfähigkeit* der Alkalimetalle nimmt vom Lithium bis zum Kalium hin zu, dann bis zum Cäsium hin wieder ab (Tafel III). Für Natrium ist das elektrische Leitvermögen bei 0 °C 23-mal größer als das des Quecksilbers und rund 3-mal kleiner als das des Silbers.

Alkalimetalle und Alkalimetallsalze ergeben charakteristische **Flammenfärbungen**, da das – vergleichsweise schwach gebundene – Außenelektron der Alkalimetallatome thermisch (z. B. in der Bunsenflamme) leicht in angeregte Zustände angehoben werden kann und dann beim Übergang in den Grundzustand Licht bestimmter Wellenlängen emittiert (Natrium z. B. eine gelbe Doppellinie):

	Li	Na	K	Rb	Cs
Flammenfärbung	*rot*	*gelb*	*rotviolett*	*rot*	*blau*
emittierte Haupt-	670.7844	589.5923	769.8979/766.4907	794.7600	459.3177
Wellenlängen [mm]	610.3642	588.9953	404.7201/404.4140	780.0227	455.5355

Auch die *Erdalkalimetalle* färben die Bunsenflamme in charakteristischer Weise, und zwar Calcium *ziegelrot* (rote Linie bei 622.0 nm, grüne Linie bei 553.3 nm), Strontium *karminrot* (orangefarbene Linie bei 605.0, blaue Linie bei 460.7 nm), Barium *gelbgrün* (grüne Linien bei 524.2 und 513.7 nm), Radium *karminrot*. Verschiedene Elemente tragen ihren *Namen* nach der Färbung, die sie der Flamme erteilen und die bei ihrer Entdeckung als Wegweiser für die Isolierung diente; so z. B. die Metalle Rubidium (S. 1270), Cäsium (S. 1270), Indium (S. 1179) und Thallium (S. 1179).

Die Alkalimetalle besitzen zudem die Eigenschaft, unter dem Einfluss von *ultravioletem* Licht *Elektronen abzuspalten* z. B.: $425.21\ \text{kJ} + \text{K(g)} \rightarrow \text{K}^+\text{(g)} + \ominus$, da die verhältnismäßig kleinen Ionisierungsenergien bereits von den Quanten des langwelligen ultravioletten Spektralgebietes zur Verfügung gestellt werden können (vgl. S. 101). Bei den anderen Metallen mit fester gebundenen Außenelektronen erfolgt die Abspaltung erst beim Bestrahlen mit energiereicherem Licht. Von der leichten Abspaltbarkeit des äußeren Elektrons machte man bei den „*Alkaliphotozellen*“ Gebrauch, welche anfangs in der *Tonfilm-* und *Fernsehtechnik* Anwendung fanden. Sie bestanden aus evakuierten Glasgefäßen mit zwei Elektroden, von denen die eine mit einer Schicht von Kalium- oder Cäsiummetall ($Cs \rightarrow Cs^+ + \ominus$) belegt war.

2.1.4 Chemische Eigenschaften

Ähnlich wie im Falle der Erdalkalimetalle (S. 1238) nimmt auch im Falle der Alkalimetalle der *elektropositive Charakter* und damit die *Reaktionsfähigkeit* der Elemente u. a. gegen Brom, Iod, Sauerstoff, Wasser mit steigender Atommasse (also vom Lithium zum Cäsium hin) zu.

Das **Natrium** oxidiert sich demgemäß an *feuchter Luft* leichter (Bildung von NaOH) als Lithium (S. 1260), sodass die blanke Metalloberfläche eines frisch durchschnittenen Natriumstückes schnell *anläuft* und sich mit einer *Hydroxidkruste* bedeckt. Daher bewahrt man Na unter Petroleum (sauerstofffreiem) auf. Gegenüber *trockenem Sauerstoff* ist Natrium zum Unterschied davon sehr *beständig* und kann sogar in vollkommen wasserfreiem O_2 geschmolzen werden (Smp. 97.82 °C), ohne sich zu entzünden. Bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit verbrennt es dagegen beim Erwärmen an der Luft leicht mit *intensiv gelber Flamme* zu farblosem Natriumperoxid:

$$2\,Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2 + 504.9\,kJ.$$

Auch sonst ist das Natrium gegenüber elektronegativeren Partnern ein sehr *reaktionsfähiges Element*[17]. Leitet man z. B. über erwärmtes Natrium *Chlor*, so vereinigt es sich mit diesem unter *blendender gelber Lichterscheinung* (Emission der Natriumlinien, s. o.) zu Natriumchlorid: $2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl + 822.6\,kJ$. In entsprechender Weise tritt Reaktion mit den übrigen *Halogenen* zu NaX, mit *Wasserstoff* zu NaH, mit *Schwefel* zu Na_2S usw. ein.

Auf *Wasser* geworfen, schwimmt Natrium umher und geht unter *Schmelzen* und *Wasserstoffentwicklung* in Natriumhydroxid über (S. 532):

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2 + 285.5\,kJ.$$

Hindert man es dabei an der *Bewegung*, indem man es z. B. auf ein auf dem Wasser schwimmendes Filterpapier legt, so *entzündet* sich der freiwerdende *Wasserstoff*, da die Wärmeentwicklung dann lokalisiert ist.

In analoger Weise reagiert Natrium mit *Alkoholen*, z. B.: $2\,Na + 2\,MeOH \rightarrow 2\,NaOMe + H_2$. In *flüssigem Ammoniak* löst sich Natrium ohne Wasserstoffentwicklung mit *intensiv blauer Farbe* (vgl. S. 1295). Beim Erhitzen zersetzt sich die Na/NH_3-Lösung unter Bildung von Natriumamid: $2\,Na + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,NaNH_2 + H_2 + 146\,kJ$. Die Reaktion ist umkehrbar. So kann eine Lösung von $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak in eine NH_3-Lösung von Natrium umgewandelt werden, indem man unter hohem Druck H_2 darauf einwirken lässt.

Das **Kalium** ist seinerseits chemisch reaktionsfähiger als Natrium. Es verbrennt beim Erhitzen an der *Luft* leicht mit *intensiv violettem Licht* zum Hyperoxid KO_2 (vgl. S. 1285) und zersetzt *Wasser* mit so großer Heftigkeit, dass die entstehende Wärme genügt, um den gebildeten *Wasserstoff* zu *entzünden* ($2\,K + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KOH + H_2$). Während Natrium mit *Brom* nur oberflächlich und mit *Iod* selbst beim Smp. (97.82 °C) nicht reagiert, setzt sich Kalium mit diesen Halogenen unter heftiger *Detonation* um. Bezüglich der Bildung blauer Lösungen in flüssigem Ammoniak S. 1295.

Die Elemente **Rubidium** und **Cäsium** sind ihrerseits wieder reaktionsfähiger als ihre leichteren Homologen und entzünden sich z. B. bei *Sauerstoffzutritt* ohne weiteres unter Bildung der Hyperoxide RbO_2 und CsO_2 (vgl. S. 1285). Als Alkalimetall („Eka-Cäsium") schließt sich das **Francium** in seinen chemischen Eigenschaften an die übrigen Alkalimetalle an. So wird es beispielsweise wie diese analytisch weder in der Schwefelwasserstoff- noch in der Schwefelammon- und Erdalkaligruppe (S. 560) gefällt und bildet analog dem Kalium, Rubidium und Cäsium u. a. schwerlösliche Niederschläge der Zusammensetzung $FrClO_4$ und Fr_2PtCl_6.

---

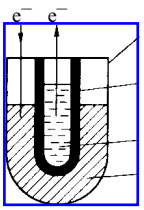
[17] Besonders reaktionsfähig sind **Natriumsuspensionen**, die bei starkem Rühren von Na in Kohlenwasserstoffen kurz oberhalb des Smp. von Na (97.82 °C) entstehen und im Handel erhältlich sind. Reaktionsfähige Na-Lösungen entstehen weiterhin durch Auflösen von Natrium in ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin oder Tetraphenylethylen bei Gegenwart von Komplexbildnern wie Tetrahydrofuran (vgl. S. 1297). Auch die flüssigen Na-Amalgame (S. 1509) und Na/K-Legierungen (Eutektikum bei 77.2 % K, Smp. −12.3°) sowie Lösungen von Na in fl. NH_3 (S. 1295) übertreffen das feste Natrium erheblich an Reaktivität.

2.1.5 Verwendung, Natriumbatterien

Metallisches **Natrium** (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) findet ausgedehnte technische Verwendung zur Darstellung von *Natriumperoxid* Na_2O_2 (z. B. für Bleich- und Waschzwecke; S. 539), *Natriumamid* $NaNH_2$ (z. B. für Indigosynthese), *Natriumcyanid* NaCN (z. B. zur Silbergewinnung; S. 912) und *Natriumhydrid* NaH (für $NaBH_4$-Herstellung) sowie für *organische Synthesen* (z. B. in der Farbenindustrie). In *Technik* und *Laboratorium* ist es als kräftiges *Reduktionsmittel* unentbehrlich (z. B. zur Herstellung stark elektropositiver Metalle wie Ti, Zr, Ta, Th, U aus ihren Oxiden oder Halogeniden). In der *Beleuchtungstechnik* benutzt man es bei den *Natriumdampf-Entladungslampen*, die ein gelbes Licht ausstrahlen). Die umfangreichste technische Anwendung findet verflüssigtes Natrium als *Kühlmittel in Kernreaktoren* (S. 1926).

Metallisches **Kalium** dient u. a. zur Herstellung von *Kaliumhyperoxid* KO_2 (in Atemmasken; S. 1286) und von flüssiger *Kalium/Natrium-Legierung* (als Reduktionsmittel; Kühlmittel in Kernreaktoren). Es wird aber hauptsächlich in Form von Verbindungen für *Düngemittel* genutzt (S. 1283). Bezüglich der Verwendung von Kalium oder **Cäsium** in Alkaliphotozellen vgl. S. 1274.

Die *hohe Reduktionskraft* von Natrium wird in **Natriumbatterien** (vgl. S. 239) genutzt. Die „Natrium-Schwefel-Zelle" besteht gemäß Fig. 261 aus einem mit *flüssigem Natrium* (Smp. *98 °C*) *als Anodenmasse gefüllten*, *unten abgeschlossenen Keramikrohr aus* β-Al_2O_3 ($= Na_2O \times 11\,Al_2O_3$), das als *fester Elektrolyt* den Na^+-Ionentransport ermöglicht; es taucht in *flüssigen Schwefel*, als *Kathodenmasse*, wobei der Schwefel zur Erhöhung der Leitfähigkeit in porösen Graphit eingebettet ist. Der Aufbau der Natrium-Nickelchlorid-Zelle gleicht dem der Natrium-Schwefel-Zelle, nur sind die Positionen der *negativen* (flüssiges Na) und *positiven Aktivmassen* ($NiCl_2$ dispergiert in flüssigem $NaAlCl_4$, Smp. 151 °C) hinsichtlich des Festelektrolyten (β-Al_2O_3) vertauscht. 50 bis 100 Natrium-Schwefel-Zellen bzw. 200–450 Natrium-Nickelchlorid-Zellen in *luftdichten Edelstahlbehältern* sind in einem wärmeisolierten Gehäuse zur sekundären **„Natrium-Schwefel"-** bzw. **„Natrium-Nickelchlorid-Batterie („Akkumulator")** zusammengefasst.



$$2\,Na(fl) \rightleftarrows 2\,Na^+ + 2e^- \quad | \quad \frac{n}{x}S_x(fl) + 2e^- \rightleftarrows S_n^{2-}$$

$$2\,Na + \frac{n}{x}S_x \underset{L}{\overset{E}{\rightleftarrows}} Na_2S_n + \text{Energie}$$

$$2\,Na(fl) \rightleftarrows 2\,Na^+ + 2e^- \quad | \quad NiCl_2(\text{disp.}) + 2e^- \rightleftarrows Ni + 2\,Cl^-$$

$$2\,Na + NiCl_2 \underset{L}{\overset{E}{\rightleftarrows}} 2\,NaCl + Ni + \text{Energie}$$

(E = Entladen; L = Laden; disp. = dispergiert in fl. $NaAlCl_4$)

Fig. 261 Natrium-Schwefel-Zelle (schematisch; analog Natrium-Nickelchlorid-Zelle mit Na anstelle von S_8 und $NiCl_2$ anstelle von Na). Redox-Teil- und Gesamtreaktionen in beiden Zellen.

Während der Batterieentladung gibt Na im Sinne in der Fig. 261 wiedergegebenen Redoxgleichungen Elektronen über den externen Stromkreis an den Schwefel bzw. an das Nickelchlorid ab, die auf der Seite der flüssigen Na-Elektrode gebildeten Na^+-Ionen wandern zugleich durch den festen β-Al_2O_3-Elektrolyten zu den auf der Seite der flüssigen Schwefel- bzw. Nickelchlorid-Elektrode entstehenden S_n^{2-}- bzw. Cl^--Ionen. Die Zellspannungen betragen 2.1 bzw. 2.6 V bei 350 °C (die hohe Betriebstemperatur gewährleistet einen raschen Durchtritt von Na^+ durch β-Al_2O_3 und den flüssigen Zustand von Na_2S_4 bzw. $NaAlCl_4$; hinsichtlich Elektronen wirkt β-Al_2O_3 als Isolator). Zur Batterieaufladung polt man die Elektroden um, wodurch Na^+-Ionen auf der dem flüssigen Natrium zugewandten Seite des β-Al_2O_3-Elektrolyten in Natrium und S_n^{2-}-Ionen bzw. Ni auf der anderen Seite des β-Al_2O_3-Elektrolyten in Schwefel bzw. Nickelchlorid umgewandelt werden. Wegen der *Leitfähigkeitsabnahme* von Na_2S_n mit wachsendem n überführt man allerdings das Polysulfid nur bis zur Stufe $n \approx 10$, wegen der *Schmelzpunktszunahme* von Na_2S_n mit abnehmendem n entlädt man es nur bis zur Stufe $n \approx 5$. Die Natrium-Nickelchlorid-Batterie kann demgegenüber bedenkenlos (und reversibel) *überentladen* (nach Verbrauch von $NiCl_2$: $3\,Na + NaAlCl_4 \leftrightarrows 4\,NaCl + Al$) und *überladen* werden (nach Verbrauch von NaCl: $Ni + 2\,NaAlCl_4 \leftrightarrows 2\,Na + NiCl_2 + 2\,AlCl_3$).

Die Na/S- bzw. $Na/NiCl_2$-Batterie spendet etwa 3-mal mehr Energie pro Gewichtseinheit als ein Bleiakkumulator (vgl. hierzu sowie bezüglich weiterer Batteriekenndaten S. 239). Man nutzt die Na/S-Batterie aus Sicherheitsgründen nur in stationären Anlagen, während der hohe Sicherheitsstand des $Na/NiCl_2$-Akkumulators eine Verwendung als Autobatterie ermöglicht.

2.1.6 Alkalimetalle in Verbindungen

Oxidationsstufen. Alle Elemente der Alkaligruppen (1 Außenelektron) sind in ihren Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern *einwertig* mit der Oxidationsstufe **+1**. Wie hierbei aus den ersten Ionisierungsenergien (IE) der Alkalimetalle hervorgeht (für Li/Na/K/Rb/Cs/Fr = 5.32/5.14/4.34/4.18/3.89/4.15 eV) wird die einwertige Stufe M^+ (*abgeschlossene Elektronenoktett-Außenschale*) in Richtung Li, Na, K, Rb, Cs zunehmend leichter gebildet (die hohe IE für Fr hat *relativistische Ursachen*, S.340). Aus den Normalpotentialen für die Redox-Vorgänge $M \rightarrow M^+ + \ominus$ (vgl. Tafel III) geht der Trend für die Elektronenabgabetendenz weniger gut hervor, da in die betreffenden Potentiale zudem die – vom M^+-Ionenradius abhängigen – Hydratationsenergien von M^+ eingehen (vgl. S. 531). Außer Verbindungen der Alkalimetalle mit der Oxidationsstufe + 1 treten in Ausnahmefällen auch solche mit Oxidationsstufe **−1** auf (M^- mit *abgeschlossener s-Elektronen-Außenschale*; Näheres s. unten).

Gemäß der zweiten und dritten Ionisierungsenergie (vgl. Tafel III), ist die – in einem Massenspektrometer durch Stoßionisation zu verwirklichende – *weitergehende Oxidation* der einwertigen Elektronenoktett-Kationen M^+ zu zwei – und dreiwertigen Alkalimetall-Kationen M^{2+} und M^{3+} *stark endotherm* und selbst im Falle von Cäsium (2. und 3. Ionisierungsenergie = 25.08 und 35.24 eV) energieaufwendiger als im Falle des isoelektronischen Xenons (1. und 2. Ionisierungsenergie = 13.13 und 21.20 eV). Demgemäß lassen sich Alkalimetalle *chemisch* nicht zu Verbindungen oxidieren, welche zwei- oder dreiwertige Alkalimetalle (Oxidationsstufen + 2, + 3) aufweisen (Fluoride MF_3, die durch Abschrecken von MF/F_2-Dämpfen auf tiefe Temperaturen entstehen, enthalten Ionen F_3^-; vgl. S. 446). Einige Befunde sprechen indes für eine intermediäre Bildung höheroxidierter Formen von K, Rb, Cs im Zuge der *elektrochemischen* Oxidation von $MAsF_6$ in flüssigem Schwefeldioxid bei Potentialen um + 4.65 Volt.

Koordinationszahlen. Die Tendenz zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen wächst bei den Alkalimetallkationen mit dem Ionenradius, also in Richtung $Li^+ \rightarrow Cs^+$. So beträgt etwa die Zahl nächster, mit M^+ koordinierter H_2O-Moleküle in mittelkonzentrierten wäßrigen Lösungen von LiCl/NaCl/KCl *vier*/*sechs*/*größer sechs*. Man kennt jedoch von allen Alkalimetallen Verbindungen mit kleiner, mittlerer und großer Koordinationszahl von M^+, z. B.: *eins* (in gasförmigem **M**F), *zwei* (gewinkelt in gasförmigem $\mathbf{M}F_2$), *drei* (pyramidal in gasförmigem $\mathbf{M}F_3$), *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{M}_2O$ ohne Cs_2O), *fünf* (in $\mathbf{Na}ClO_4 \cdot 2\,MeCONMe_2$), *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{Na}_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $\mathbf{Na}_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, $\mathbf{K}F \cdot 4\,H_2O$ mit $\mathbf{M}(H_2O)_6^+$-Einheiten sowie in **M**Cl ohne CsCl; trigonal-prismatisch in **Na**I · 3 $HCONMe_2$), *acht* (kubisch in **Cs**Cl), *größer acht* (z. B. *zehn* im Komplex von K^+ mit Dibenzo-30-Krone-10).

Alkalimetall-Kationen M^+. In ihren Verbindungen mit *elektronegativeren* Bindungspartnern X liegen die Alkalimetalle M in der Regel als *Kationen* M^+ (abgeschlossene Edelgasschalen) vor. Somit sind die betreffenden Verbindungen als **Alkalimetallsalze** M^+X^- zu beschreiben. Während die Lithiumsalze Li^+X^- wegen der stark polarisierenden Wirkung des kleinen Lithium-Ions Li^+ noch einen gewissen Grad von *kovalentem* Charakter besitzen, ist dies bei den Salzen M^+X^- des Natriums und insbesondere des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums nicht mehr der Fall. Die *Radien der Alkalimetall-Kationen* M^+ betragen bei sechsfacher Koordination mit Anionen: 0.90 (Li), 1.16 (Na), 1.52 (K) 1.66 (Rb), 1.81 (Cs), 1.94 Å (Fr) (vgl. Anhang IV).

Unter den Natriumsalzen, die fast alle wasserlöslich sind, sind naturgemäß jene wenigen Verbindungen analytisch wichtig, die sich aus wässriger Lösung ausfällen lassen. Es handelt sich hier um Salze mit großem Anion, wie das *Hexahydroxoantimonat* $Na[Sb(OH)_6]$ oder das *Zinkuranylacetat* $Na[Zn(UO_2)_3(OAc)_9] \cdot 6\,H_2O$. Mit zunehmender Größe des Alkali-Ions wird die Zahl der schwerlöslichen Salze größer; erwähnt seien hierbei beim K, Rb, Cs und Fr die *Perchlorate* $M[ClO_4]$, die *Hexanitrocobaltate* $M_3[Co(NO_2)_6]$, die *Hexachlorplatinate* $M_2[PtCl_6]$ und die *Tetraphenylborate* $M[BPh_4]$, die in Form der Natriumsalze alle löslich sind. Sie eignen sich wegen ihrer hohen Molekülmasse gut zur *quantitativen Bestimmung* von K, Rb und Cs. Im ganzen gesehen ist aber Na den höheren Homologen K, Rb, Cs, Fr ähnlicher als etwa das im Periodensystem rechts benachbarte Mg seinen höheren Homologen Ca, Sr, Ba, Ra.

Alkalimetall-Anionen M^-. Beim Lösen der *Alkalimetalle* in *Aminen* (z. B. $H_2NCH_2CH_2NH_2$) oder *Polyethern* (z. B. $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) disproportionieren die Alkalimetalle

in geringem Umfange unter Bildung *farbloser solvatisierter Kationen* M^+ und *farbiger*[18] *solvatisierter Anionen* M^- (Heliumschale; nicht im Falle von Lithium) sowie solvatisierter Elektronen e^- (nicht im Falle von Natrium)[19]:

$$2\,M \xleftrightarrow{\text{Solvens}} M^+_{solv.} + M^-_{solv.}; \quad M \xleftrightarrow{\text{Solvens}} M^+_{solv.} + e^-_{solv.}.$$

Die Löslichkeit der Alkalimetalle in den erwähnten und anderen Lösungsmitteln und damit die Konzentration der **Alkalide**[20] M^- lässt sich durch Zusatz von *Kronenethern* und *Cryptanden*, welche sehr stabile *Komplexe* mit M^+ bilden (Näheres S. 1330), drastisch steigern; auch bilden sich – sofern man die Alkalimetalle und die Cryptanden im Molverhältnis 1 : 1 einsetzt – *solvatisierte Elektronen* e^- (vgl. hierzu die Verhältnisse von Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak S. 1295):

$$2\,M + Crypt \xrightarrow{\text{Solvens}} [M(Crypt)]^+ + M^-; \quad M + Crypt \xrightarrow{\text{Solvens}} [M(Crypt)]^+ + e^-_{solv.}.$$

Bezüglich der Spaltung $M^- \rightleftarrows M^+ + 2e^-$ ist das *Natrium-Anion* unter den Alkaliden am *stabilsten*, das *Kalium-Anion* (nach Li^-) am *instabilsten*. Demgemäß liegen in cryptandhaltigen Kaliumlösungen bevorzugt $[K(Crypt)]^+$-Ionen und solvatisierte Elektronen vor. Allerdings lässt sich das Alkalid K^- in derartigen Lösungen unter geeigneten Bedingungen (z. B. Lösungen von $[K(15\text{-Krone-}5)_2]K^-$ in Me_2O; bzgl. 15-Krone-5 vgl. S. 1294) spektroskopisch ebenfalls eindeutig nachweisen.

Kühlt man Lösungen von $[Na(Crypt\text{-}222)]^+ + Na^-_{solv.}$ in Me_2CHNH_2/Et_2O auf $-78\,^\circ C$ ab, so fallen *hellgoldgelbe*, glänzende Kristallplättchen des *Salzes* $[Na(Crypt\text{-}222)]^+Na^-$ aus (Smp. 83 °C), die sich aus einer kubisch-dichtesten Packung von $[Na(Crypt)\text{-}222]^+$-Kationen aufbauen, deren oktaedrische Lücken durch Na^--Anionen besetzt sind (vgl. Fig. 262a; analog ist $[NaCrypt\text{-}222]^+I^-$ aufgebaut). In analoger Weise lassen sich Lösungen von Salzen $[M(Crypt)]^+M^-$ bzw. $[M'(Crypt)]^+M^-$ mit den stark reduzierend wirkenden Anionen K^-, Rb^- und Cs^- herstellen und unter geeigneten Bedingungen zum Kristallisieren bringen. Die geschätzten *Radien der Alkalide* M^- betragen: 2.3 (Li), 2.7 (Na), 3.3 (K), 3.4 (Rb), 3.5 (Cs), > 3.5 Å (Fr); tatsächlich sind sie wohl um einige zehntel Ångström kleiner.

Beim Abkühlen von Lösungen, die Crypt-222 und Kalium im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 18-Krone-6 und Cs im Molverhältnis 2 : 1 enthalten, fallen Kristalle der als **Elektride**[20] bezeichneten *Elektronensalze* $[K(Crypt\text{-}222)]^+e^-$ und $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2]^+e^-$ aus (vgl. Fig. 262c). In beiden Salzen sind die Elektronen in Hohlräumen der Packungen von $[K(Crypt\text{-}222)]^+$- bzw. $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2]^+$-Kationen untergebracht und zwar in ersterem Salz (diamagnetisch, elektrisch gut leitend) jeweils zwei spingepaarte Elektronen in länglichen Hohlräumen, in letzterem Salz (paramagnetisch, elektrisch schlecht leitend) ungepaarte Einzelelektronen in kugeligen Hohlräumen (die Strukturen der Elektride ähneln den Strukturen von $[K(Crypt\text{-}222)]^+K^-$ mit K_2^{2-}-Einheiten und $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2]^+Na^-$ mit Na^--Einheiten).

Enthält der Cryptand-Ligand ungesättigte organische Verbindungen, die wie α,α′-Bipyridyl (bipy) Elektronen leicht in antibindenden Molekülorbitalen unterbringen können, so bildet sich kein Elektrid. Beispielsweise hält sich das äußere Elektron des Natriums in dem durch Elektrooxidation aus $[Na(tris\text{-}bipy)]^+Br^-$ erhältlichen tiefblau-violetten, kristallinen Neutralkomplex $[Na(tris\text{-}bipy)]$ (Fig. 262b; C_2-

[18] **Absorptionsmaxima** in Lösungen der Alkalimetalle Li/Na/K/Rb/Cs in Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en): ?/640/830/890/1100 nm ≙ ?/15600/11200/9100 cm^{-1} (Na^- erscheint in Lösung blau). Die Absorption des Elektrons wird in en bei 1280 nm ≙ 7750 cm^{-1} beobachtet. Löslichkeiten von Li, Na, K—Cs in en ca. $10^{-1}/10^{-3}/10^{-2}$ mol/l bei 25 °C.

[19] Die **Dissoziation** von normalerweise *nicht ionisch aufgebauten Elementen oder Verbindungen* in Kationen und Anionen ist immer dann möglich, wenn die für die Ionenbildung aufzuwendende Energie kleiner ist als die bei der Ionensolvation freiwerdende Energie. Kleine Bindungsenergien sowie kleine Ionisierungsenergien bzw. große Elektronenaffinitäten der in Kationen und Anionen übergehenden Atome oder Atomgruppen sowie komplexbildende Eigenschaften des Solvens sind somit dissoziationsfördernd. Die *Alkalimetalle* weisen – abgesehen von nicht allzu starken Metall-Metall-Bindungen und relativ kleinen Ionisierungsenergien – vergleichsweise große Elektronenaffinitäten auf (um 50 kJ/mol; Bildung stabiler Heliumschalen; die Umwandlung von metallischem in salzartiges Natrium: $Na\text{-}Na \rightarrow Na^+Na^-$ erfordert nur rund 60 kJ/mol). Demgegenüber erfordert die Vereinigung von *Erdalkalimetallen* mit Elektronen Energie, weshalb eine Dissoziation $3M \rightleftarrows M^{2+} + 2M^-$ selbst in Cryptand-haltigen Lösungsmitteln unterbleibt. In analoger Weise dissoziieren Fluor und Wasserstoff wegen der hohen Ionisierungsenergie von Fluor bzw. der hohen Bindungsenergie von Wasserstoff in polaren Lösungsmitteln nicht in Ionen F^+/F^- bzw. H^+/H^-. Sehr hohe Elektronenaffinitäten haben die *Elemente der I. Nebengruppe* (Cu: 118.3; Ag: 125.7; Au: 222.7 kJ/mol), sodass die Bildung von Salzlösungen mit entsprechenden M^--Ionen möglich ist.

[20] **Literatur.** J. L. Dye: „*Verbindungen mit Alkalimetall-Anionen*", Angew. Chem. **91** (1979) 613–625; Int. Ed. **18** (1979) 587; M. C. R. Symons: „*Solution of Metals: Solvated Electrons*", Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 337–358; J. L. Dye: „*Electrides, Negatively Charged Metal Ions, and Related Phenomena*", Prog. Inorg. Chem. **32** (1984) 327–441; J. L. Dye: „*Electrides: Ionic Salts with Electrons as Anions*", Science **247** (1990) 663–668; J. L. Dye: „*Macrocyclic Chemistry in Reducing Enviroments: From Concentrated Metal Solutions to Crystalline Electrides*", Pure Appl. Chem. **61** (1989) 1555–1562.

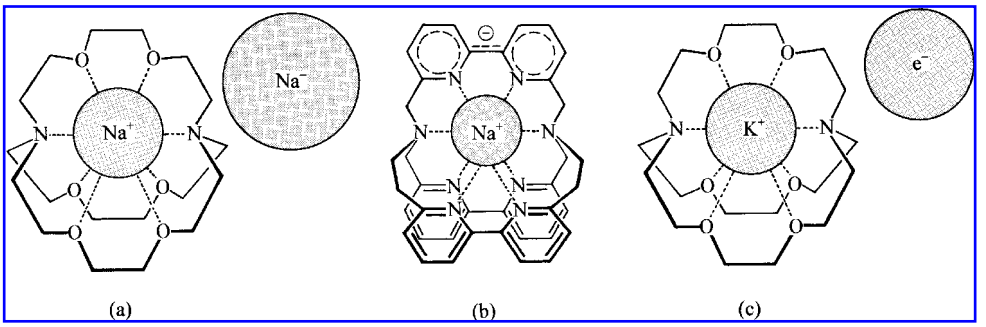


Fig. 262 Schematische Wiedergabe eines *Alkalids* (a); eines expandierten Alkalimetallatoms („*Cryptatium*", Radikal-Kontaktionenpaar) (b); eines *Elektrids* (Rydbergatom, Elektronensalz).

Molekülsymmetrie) in einer Bipyridyl-Einheit des Liganden tris-bipy auf, die demzufolge etwas fester als die beiden anderen ungesättigten Gruppen an Na^+ gebunden ist (NaN-Abstände 2.59 bzw. 2.82 Å). Die betreffende Verbindung [Na(tris-bipy)] = [Na(Crypt)], die man zur **Cryptatium**-Familie zählt, muss hinsichtlich der „Entfernung" des äußeren Alkalimetallelektrons vom Kern zwischen die Alkalimetallatome und die Alkalimetallelektride eingereiht werden. Charakteristisch für die Struktur des Komplexes ist sein natriumanaloger *kugelförmiger Bau* und das *Fehlen* der – im Falle der Elektride zu beobachtenden – *Hohlräume* für freie Elektronen im Kristall. Man könnte das betreffende „*Radikal-Kontaktionenpaar*" deshalb als „*expandiertes Alkalimetallatom*" bezeichnen. Interessanterweise lässt sich [Na(tris-bipy)] durch Reduktion in das Monoanion („*expandiertes Alkalid*") und darüber hinaus in das Dianion überführen.

2.2 Anorganische Verbindungen des Natriums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Franciums[18]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle[21]

Darstellung. In der *Technik* wird **Natriumhydrid NaH** durch Überleiten von reinem (O_2- und H_2O-freiem) *Wasserstoffgas* über geschmolzenes *Natrium* bei 250–300 °C gewonnen:

$$Na + \tfrac{1}{2}H_2 \rightarrow NaH + 57\,kJ\,.$$

In entsprechender Weise bilden sich **Kalium, Rubidium-** sowie **Cäsiumhydrid MH** aus den Elementen bei 350 °C und **Lithiumhydrid LiH** bei 600–700 °C (vgl. S. 285).

Während *Lithium* Wasserstoff selbst bei 440 °C – also weit oberhalb seines Schmelzpunktes (180.54 °C) – noch sehr langsam unter LiH-Bildung aufnimmt, vermag *Natrium* bereits bei 80 °C – also unterhalb seines Schmelzpunktes (97.82 °C) – mit H_2 zu reagieren. Allerdings kommt die Reaktion bei dieser Temperatur aufgrund der Bildung von NaH-Krusten auf dem Na-Metall bald zum Stillstand. Vollständiger lassen sich Natriumsuspensionen bei niedriger Temperatur in NaH überführen. Die H_2-Aufnahme von *Kalium* (Smp. 63.60 °C) erfolgt langsam ab 260 °C, die von Rubidium (Smp. 38.89 °C) und Cäsium (Smp. 28.45 °C) ab 300 °C. Hierbei setzt sich der Wasserstoff sowohl in der *Gasphase* mit dem vorliegenden Alkalimetalldampf („homogene" MH-Bildung) als auch in der kondensierten Phase mit der Alkalimetallflüssigkeit („heterogene" MH-Bildung) um.

Eigenschaften. Die Alkalimetallhydride NaH ($\Delta H_f = -57$ kJ/mol), KH (−56 kJ/mol), RbH (−55 kJ/mol) und CsH (−50 kJ/mol) stellen *farblose* Verbindungen dar, die – anders als LiH (−91.23 kJ/mol; Smp. 686.5 °C; vgl. S. 1662) – bereits unterhalb ihres Smp. in Umkehrung ihrer Bildung aus den Elementen zerfallen (der Zersetzungsdruck 1 atm H_2 wird für LiH/NaH/KH/RbH/CsH bei 972/425/420/364/389 °C erreicht; der Smp. von NaH liegt wohl im Bereich 800–900 °C).

Den Verbindungen NaH bis CsH liegt wie LiH ein salzartiger Bau zugrunde („*NaCl-Strukturen*"). Demgemäß lösen sie sich nicht in organischen Medien, jedoch in geschmolzenem *Natriumhydroxid* NaOH, das anders als Wasser (s. u.) nicht unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird. Auch nimmt die Dichte

[21] **Literatur.** E. Wiberg, E. Amberger: „*Hydrides*", Elsevier, Amsterdam 1971, S. 13–42.

beim Übergang von den Alkalimetallen zu den Alkalimetallhydriden um 45 % (Li) bis 80 % (Cs), zu, weil die Alkalimetalle bei der Hydridbildung aus der kubisch-*raumzentrierten* Packung (Raumerfüllung 68 %) in die kompaktere kubisch-*flächenzentrierte* Packung (Raumerfüllung 74 %) übergehen, und das Volumen der Alkalimetall-*Ionen* wesentlich kleiner als das der Alkalimetall-*Atome* ist (vgl. Tafel III).

Mit trockenem *Sauerstoff* verbrennt NaH oberhalb 230 °C, während KH, RbH und CsH bereits bei Raumtemperatur mit O_2 zu den entsprechenden Oxiden reagieren, *Wasser* setzt sich mit den Hydriden heftig zu Alkalimetallhydroxiden um:

$$2\,MH + O_2 \rightarrow M_2O + H_2O; \quad MH + H_2O \rightarrow MOH + H_2\,.$$

In analoger Weise bilden *Halogene* Alkalimetallhalogenide ($MH + Hal_2 \rightarrow MHal + HHal$) und *Ammoniak* Alkalimetallamide ($MH + NH_3 \rightarrow MNH_2 + H_2$). Als *starke Basen* wirken die Hydride *deprotonierend* und *addieren* sich an Lewis-Säuren (z. B. $NaH + B(OMe)_3 \rightarrow NaBH(OMe)_3$), als *starke Reduktionsmittel* vermögen sie aus zahlreichen *Metalloxiden* die zugehörigen Metalle in Freiheit zu setzen (vgl. „*Hydrimet-Verfahren*, S. 295).

Verwendung. *Natriumhydrid* NaH kommt als Dispersion in Paraffinöl oder mit NaOH brikettiert in den Handel und wird in der organischen Chemie vorwiegend als *Base* zu Claisen-Kondensationen, Aldol-Additionen, Alkylierungen, Acylierungen usw., in der anorganischen Chemie als *Reduktionsmittel* zur Herstellung von Hydriden (z. B. $BF_3 \rightarrow B_2H_6 \rightarrow NaBH_4$, $B(OMe)_3 \rightarrow NaBH(OMe)_3 \rightarrow NaBH_4$, $AlBr_3 \rightarrow NaAlH_4$), Metallen (z. B. $TiCl_4 \rightarrow Ti$; Entzunderung), niedrigwertigen Nichtmetallverbindungen (z. B. $SO_2 \rightarrow Na_2S_2O_4$, $CO_2 \rightarrow HCOONa$) genutzt.

2.2.2 Halogenverbindungen der Alkalimetalle

Überblick. Einige Kenndaten der durch Einwirkung von *Halogenwasserstoffen* HX in Wasser auf *Alkalimetallhydroxide* MOH bzw. *-carbonate* M_2CO_3 darstellbaren **Alkalimetallhalogenide MX**, von denen nachfolgend NaCl, KCl, KBr und KI eingehender behandelt werden, gibt die Tab. 113 wieder.

Ihr ist zu entnehmen, dass die kristallisierten Halogenide $(MX)_\infty$ bis auf CsCl, CsBr und CsI („*CsCl-Strukturen*“) die „*NaCl-Struktur*“ einnehmen. Die *Schmelzpunkte* der festen Alkalimetallhalogenide liegen im Bereich 469 °C (LiI) bis 995 °C (NaF). Sie nehmen in Richtung MF, MCl, MBr, MI ab und durchlaufen in Richtung LiX, NaX, KX, RbX, CsX Maxima bei NaF, NaCl, NaBr und NaI. Die flüssigen Halogenide $(MX)_\infty$ werden in zunehmendem Maße als *Reaktionsmedien* sowie als *Wärmespeicher*[22] genutzt, wobei der Schmelzpunkt der „*Salzschmelzen*“ durch Mischen unterschiedlicher Alkalimetallhalogenide (MX und M′X′ sind sowohl in flüssiger wie fester Phase unbegrenzt miteinander mischbar) weiter herabgesetzt werden kann (vgl. z. B. Darstellung von Natrium durch Elektrolyse der Schmelze NaCl/CsCl oder Darstellung von SiH_4 in geschmolzenem LiCl/KCl; S. 1272, 937). Die *Siedepunkte* flüssiger Alkalimetallhalogenide liegen gemäß Tab. 113 im Bereich 1180 °C (LiI) bis 1704 °C (NaF). Sie nehmen wie die Schmelzpunkte in Richtung MF, MCl, MBr, MI ab (Unregelmäßigkeiten bei CsCl, CsBr, CsI) und durchlaufen in Richtung LiX, NaX, KX, RbX, CsX Maxima bei NaF, KCl, KBr, KI. Die gasförmigen Halogenide $(MX)_n$ existieren in Form *monomerer* und *dimerer* Einheiten ($n = 1, 2$) und zum Teil zusätzlich in Form *trimerer* ($n = 3$; z. B. MF, MCl) oder gar *tetramerer* Cluster ($n = 4$; z. B. LiX, NaF). Aus wässerigen MX-Lösungen kristallisieren zum Teil unter allen Bedingungen *wasserfreie Halogenide* (LiF, NaF sowie KX, RbX, CsX mit X = Cl, Br, I), zum Teil bei niedrigen Temperaturen Hydrate aus (KF, RbF, CsF sowie LiX, NaX mit X = Cl, Br, I; Näheres S. 1293), die sich jedoch leicht entwässern lassen ($NaCl \cdot 2H_2O$ gibt z. B. bereits bei 0.15 °C alles H_2O ab). Die *Wasserlöslichkeit* der Halogenide ist bis auf LiF (1.3 g/l) und NaF (42.2 g/l) groß und beträgt bis über 1 kg pro Liter. Sie wächst in Richtung MF, MCl, MBr, MI sowie LiX, NaX, KX, RbX, CsX (in letzteren Fällen nehmen die Löslichkeiten in Richtung CsCl > CsBr > CsI ab).

Natriumchlorid NaCl („Kochsalz“, „*Steinsalz*“, „*Halit*“). Vorkommen. NaCl findet sich in *mächtigen Lagern* vor allem in der norddeutschen Tiefebene (z. B. Staßfurt), in Galizien (z. B. Wieliczka), im Salzkammergut, an der Golfküste der Pyrenäen-Halbinsel, in den USA und im Ural-Emba-Gebiet. Große Mengen an Natriumchlorid finden sich ferner im *Meerwasser*, das durchschnittlich 3 % NaCl enthält

[22] Eine in **Wärmeaustauschern** erfolgende Wärmeübertragung von Stoff zu Stoff kann *unmittelbar* ohne Wärmeaustauschflächen erfolgen (z. B. durch Dampfeinblasung, Heißlufheizung) oder *mittelbar* über Wärmeaustauschflächen (z. B. Kühl-, Heizschlangen). Wärmeaustauscher mit großer Wärmekapazität werden **Wärmespeicher** genannt. Als Speichermedien eignen sich insbesondere *Salzschmelzen* (s. o.) oder Stoffe mit verschiedenen Hydrationsstufen (S. 214; leicht schmelzende *Salzhydrate* sind etwa $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (Smp. 27 °C), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (32 °C), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (35 °C), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (48 °C), $NaO_2CCH_3 \cdot 3H_2O$ (58 °C), $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (78 °C)).

Tab. 113 Alkalimetallhalogenide (alle Salze *farblos*)[a] (ΔH_f in kJ/mol).

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**
Li	**LiF** Smp. 848°/Sdp. 1676°C $\Delta H_f = -620$ kJ/mol Dichte = 2.64 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**LiCl** Smp. 610°/Sdp. 1360°C $\Delta H_f = -409$ kJ/mol Dichte = 2.068 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**LiBr** Smp. 550°/Sdp. 1265°C $\Delta H_f = -351$ kJ/mol Dichte = 3.463 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**LiI** Smp. 469°/Sdp. 1180°C $\Delta H_f = -271$ kJ/mol Dichte = 4.06 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6
Na	**NaF** Smp. 995°/Sdp. 1704°C $\Delta H_f = -575$ kJ/mol Dichte = 2.79 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**NaCl** Smp. 801°/Sdp. 1413°C $\Delta H_f = -411$ kJ/mol Dichte = 2.16 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**NaBr** Smp. 747°/Sdp. 1390°C $\Delta H_f = -360$ kJ/mol Dichte = 3.20 g/cm³ NaCI-Struktur; KZ = 6	**NaI** Smp. 681°/Sdp. 1304°C $\Delta H_f = -288$ kJ/mol Dichte = 3.66 g/cm³ NaCI-Struktur; KZ = 6
K	**KF** Smp. 858°/Sdp. 1505°C $\Delta H_f = -569$ kJ/mol Dichte = 2.48 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**KCl** Smp. 772°/Sdp. 1500°C $\Delta H_f = -436$ kJ/mol Dichte = 1.99 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**KBr** Smp. 734°/Sdp. 1435°C $\Delta H_f = -392$ kJ/mol Dichte = 2.75 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**KI** Smp. 677°/Sdp. 1330°C $\Delta H_f = -328$ kJ/mol Dichte = 3.12 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6
Rb	**RbF** Smp. 795°/Sdp. 1410°C $\Delta H_f = -558$ kJ/mol Dichte = 2.88 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**RbCl** Smp. 718°/Sdp. 1390°C $\Delta H_f = -435$ kJ/mol Dichte = 2.76 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**RbBr** Smp. 693°/Sdp. 1340°C $\Delta H_f = -395$ kJ/mol Dichte = 3.35 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**RbI** Smp. 642°/Sdp. 1304°C $\Delta H_f = -329$ kJ/mol Dichte = 3.55 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6
Cs	**CsF** Smp. 703°/Sdp. 1251°C $\Delta H_f = -555$ kJ/mol Dichte = 3.586 g/cm³ NaCl-Struktur; KZ = 6	**CsCl** Smp. 646°/Sdp. 1290°C $\Delta H_f = -443$ kJ/mol Dichte = 3.97 g/cm³ CsCl-Struktur, KZ = 8	**CsBr** Smp. 636°/Sdp. 1300°C $\Delta H_f = -406$ kJ/mol Dichte = 4.43 g/cm³ CsCl-Struktur; KZ = 8	**CsI** Smp. 626°/Sdp. 1280°C $\Delta H_f = -347$ kJ/mol Dichte = 4.51 g/cm³ CsCl-Struktur; KZ = 8

a) Außer den wiedergegebenen einfachen Halogeniden MX kennt man noch einige **halogenreichere Alkalimetallhalogenide** mit „*Polyhalogenidanionen*“ $\mathbf{MX_n}$ (z. B. $RbBr_3$, $CsBr_3$, KI_3, RbI_3, CsI_3, Cs_2I_4, CsI_5, CsI_7, Cs_2I_8) sowie „*gemischten Polyhalogenidanionen*“ (z. B. $MClF_2$, MClBrF, $MClF_4$, $MICl_3F$, $MBrF_6$), darüber hinaus **Alkalimetallpseudohalogenide** (z. B. „*Azide*“ MN_3, „*Cyanide*“ MCN). Näheres S. 683, 684.

(in den Ozeanen sind etwa 3.6×10^{16} Tonnen NaCl gelöst; das Vorkommen an festem Steinsalz beträgt 10^{15} Tonnen). Manche *Binnenseen* ohne Abfluss – wie das Tote Meer in Israel/Jordanien und der Great Salt Lake in den Vereinigten Staaten von Amerika (Salzgehalt 6×10^{12}-Tonnen) – stellen recht *konzentrierte Kochsalzlösungen* dar. Fast die Hälfte der gesamten NaCl-Weltproduktion entfällt auf Europa (USA: ∼25%, Asien: ∼21%, Deutschland: ∼7%). In Deutschland werden etwa 90% als Steinsalz gefördert, der Rest aus Solen gewonnen.

Gewinnung. Kochsalz wird in der Hauptsache nach folgenden drei Methoden gewonnen und gegebenenfalls gereinigt:

(i) Durch bergmännischen Abbau von Steinsalz wird hauptsächlich das für *technische Zwecke* gebrauchte Natriumchlorid gewonnen. Der Abbau ist dabei nur für *hochprozentiges* Steinsalz, z. B. das „*jüngere*“ (S. 1271) Steinsalzlager von Staßfurt (97.8% NaCl) lohnend. Es lässt sich durch Flotation von spezifisch leichteren Beimengungen (Tone, Dolomit, Anhydrit, Granit) befreien und auf einen NaCl-Gehalt von 95% bringen. Unreines Salz, wie z. B. das „*ältere*“ (S. 1271) Staßfurter Steinsalz (90–95% NaCl), wird nur zum Ausfüllen abgebauter Kalisalzstrecken verwendet. Das bergmännisch gewonnene Steinsalz kommt z. B. als „*Gewerbesalz*“, „*Fabriksalz*“, „*Viehsalz*“ in den Handel.

(ii) „*Speisesalz*“ („*Tafelsalz*“, „*Siedesalz*“) wird hauptsächlich durch Aussolung (Eindampfen wässriger Steinsalzlösungen) gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man Steinsalz in natürlichen *Solen* bis zur Sättigung auf und dampft die Lösungen – gegebenenfalls nach Abtrennung der Ionen Mg^{2+} (Fällung mit $Ca(OH)_2$), Ca^{2+} (Fällung mit Na_2CO_3), SO_4^{2-} (Na_2SO_4 kristallisiert vor NaCl aus) – in großen, offenen, flachen Eisenpfannen („*Siederei*“) oder heutzutage in geschlossenen Gefäßen ein, in denen die Siedetemperatur durch Vakuum herabgesetzt werden kann. Hält man die Sole während des Eindampfens unter guter Rührung in lebhafter Wallung, so erhält man „*Feinsalz*“; zur Erzeugung gröberen Salzes („*Mittelsalz*“) lässt man die Sole bei 70–90°C ruhig stehen; sehr langsames Eindunsten bei 50–70°C führt zu ganz grobem Salz („*Grobsalz*“). Der NaCl-Gehalt des so gewonnenen Salzes ist > 99.95%.

(iii) Zur Gewinnung des Kochsalzes aus Meerwasser lässt man letzteres in *warmen Ländern* (z. B. an den Küsten des Mittelmeeres) in ausgedehnte flache Bassins („*Salzgärten*“) eintreten, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme *verdunstet* (Verdampfungsperiode von 6 Monaten) und aus dem bei Überleiten von Bassin zu Bassin der Reihe nach die einzelnen *Salze* des Meerwassers *auskristallisieren* (*in Spanien beträgt der Anteil von Meersalz an der Gesamtproduktion* ∼ 80 %, in Italien ∼ 66 %, in Frankreich ∼ 50 %). In Ländern mit *kaltem Klima* (z. B. am Weißen Meer) lässt man das Meerwasser in flachen Bassins teilweise *gefrieren*. Das Wasser scheidet sich dann als reines Eis ab, und die zurückbleibende konzentrierte Salzlösung wird *eingedampft*. In Japan wird das Meerwasser zudem durch Elektrodialyse aufkonzentriert. 1 m^3 Meerwasser liefert etwa 23 kg NaCl. Insgesamt wird etwa $\frac{1}{3}$ der Weltproduktion an NaCl aus Meerwasser gewonnen.

(iv) Chemisch reines Natriumchlorid kann nicht durch Umkristallisieren aus Wasser hergestellt werden, da Natriumchlorid in *kochendem* und in *kaltem* Wasser praktisch die *gleiche Löslichkeit* besitzt (s. unten). Man verfährt daher so, dass man in eine gesättigte Kochsalzlösung *Chlorwasserstoff* einleitet. Die dadurch bedingte Erhöhung der Chloridionen-Konzentration führt dann zur *Überschreitung des Löslichkeitsproduktes* von Natriumchlorid ($c_{Na^+} \times c_{Cl^-} = L_{NaCl}$), sodass letzteres ausfällt.

Eigenschaften. Natriumchlorid kristallisiert wasserfrei in *farblosen*, durchsichtigen Würfeln (Struktur: S. 124) der Dichte 2.164 g/cm^3, welche bei 801 °C schmelzen und bei 1413 °C unter Bildung eines aus $(NaCl)_n$-Molekülen bestehenden Dampfes sieden ($n = 1, 2, 3$; $\frac{1}{x}(NaCl)_x + 230\ kJ \rightarrow NaCl$; $r_{NaCl} = 2.51$ Å gegenüber 2.82 Å im Kristall). Vgl. auch *blaues* Streusalz (S. 176, 1891).

Die NaCl-Kristalle enthalten häufig *Mutterlauge* eingeschlossen, welche beim *Erhitzen* mit knisterndem Geräusch dampfförmig entweicht, wobei die Kristalle zerspringen („*dekrepitieren*“). Das beim *Auflösen* des Steinsalzes von Wieliczka in Wasser zu beobachtende Knistern („*Knistersalz* von Wieliczka“) ist auf eingeschlossene komprimierte *Gase* (z. B. Methan) zurückzuführen, welche die Kristallrinde zersprengen, sobald diese infolge der Auflösung dünn genug geworden ist.

Chemisch reines Natriumchlorid zieht an der Luft kein Wasser an, ist also nicht „*hygroskopisch*“ (Anm.[26], S. 1289). Das Feuchtwerden von Kochsalz an feuchter Luft beruht auf Beimengungen von *Magnesiumdichlorid* (S. 1229). Die Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser ändert sich nur wenig mit der Temperatur und beträgt bei 0 °C 35.6, bei 100 °C 39.1 g NaCl je 100 g Wasser. Eine gesättigte Kochsalzlösung ist bei Zimmertemperatur 36 %ig. Bei tieferen Temperaturen (− 10 °C) scheidet sich das Natriumchlorid aus wässerigen Lösungen in Form eines Dihydrats $NaCl \cdot 2H_2O$ aus, welches bei + 0.15 °C in das wasserfreie Salz übergeht.

Verwendung. Natriumchlorid ist technisch von großer Bedeutung, da es direkt oder indirekt (etwa als Soda) das Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller anderen Natriumverbindungen – z. B. *Soda* Na_2CO_3 (S. 1290), *Ätznatron* NaOH (s. u.), *Glaubersalz* Na_2SO_4 (S. 1288), *Borax* $Na_2B_4O_7$ (S. 1109), *Wasserglas* Na_2SiO_3 (S. 974) – und zahlreicher wichtiger Stoffe – z. B. *Salzsäure* (S. 452), *Chlor* (S. 433) – ist. Weiterhin ist es für *Speise-* und *Konservierungszwecke* („*Einsalzen*“, „*Einpökeln*“), zum „*Aussalzen*“ organischer Farbstoffe und für viele andere industrielle und gewerbliche Zwecke unentbehrlich. „*Eis-Kochsalz-Mischungen*“ dienen als Kältemischungen zur Erzeugung tiefer Temperaturen (bis − 21 °C). Der Straßenverkehr hat dem Natriumchlorid als Streusalz zum Auftauen von Eis und Schnee ein großes Einsatzgebiet eröffnet, was allerdings zu einer verstärkten Korrosion von Fahrzeugen und Brücken und zur Gefährdung der Vegetation geführt hat. In Nordamerika zieht man für Streuzwecke das noch wirksamere Calciumchlorid vor. Große Steinsalz-Einkristalle dienen in der Optik für *Linsen* und *Prismen*, weil NaCl die langen Wellen des infraroten Strahlungsgebietes weniger stark absorbiert als Gläser.

Kaliumchlorid KCl. Vorkommen. Unter den *Kalisalz-Lagerstätten* sind vor allem die Vorkommen bei Staßfurt, bei Hannover und im Werra-Fulda-Gebiet (jeweils BRD), im Elsaß (Frankreich), bei Solikamsk am Ural, in Saskatchewan (Kanada) und in New Mexico (USA) zu nennen, welche den größten Teil der jährlichen Weltproduktion an Kalisalzen (Zig-Megatonnenmaßstab, bezogen auf K_2O) decken. Darüber hinaus finden sich Kalisalze im *Meerwasser* sowie in *Salzseen*. Die für die Industrie wichtigsten Kalisalze, die alle KCl enthalten, sind: 1. der „*Carnallit*“ $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (benannt nach R. v. Carnall, einem Mitbegründer der *Deutschen Geologischen Gesellschaft* (1848)), 2. das „*Hartsalz*“, ein überwiegend aus Steinsalz NaCl, Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ und Sylvin KCl bestehendes Gemenge, 3. der „*Sylvinit*“, ein aus Steinsalz und Sylvin bestehendes Gemisch und 4. der *Kainit* $KMgCl(SO_4) \cdot 3H_2O$. Unbedeutender sind die KCl-freien Salze *Schönit* $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *Glaserit* $K_3Na(SO_4)_2$, *Langbeinit* $K_2Mg_2(SO_4)_3$ und *Polyhalit* $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Gewinnung. Als Ausgangsmaterial von *Kaliumchlorid* dienen meistens der *Carnallit*, selten *Hartsalz* und *Sylvinit* als Rohsalze. Sie werden durch *Schachtabbau* (in Deutschland), durch *Aussolung* (in Kanada, USA) bzw. aus Salzseen gewonnen.

Die *Aufschließung der Kalisalzlager* erfolgt durch bis zu mehr als 1200 m tiefe Schächte, und zwar ausschließlich durch Schießarbeit mit Sprengstoffen. Ein Teil des Salzes bleibt dabei stets als Pfeiler stehen; die bei der Salzgewinnung entstehenden Hohlräume werden mit „älterem Steinsalz“ oder mit

Fabrikrückständen ausgefüllt. Die *kalireichen* Rohsalze werden gleich nach Verlassen des Schachtes gemahlen und kommen direkt als „*Düngesalz*" (s. unten) in den Handel (etwa 95% der Kalisalzförderung gehen in die Landwirtschaft). Die *kaliärmeren* Rohsalze werden vorher auf hochprozentige Kalisalze verarbeitet.

Aus *reinem Carnallit* $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (= „$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$") lässt sich Kaliumchlorid leicht durch Behandeln mit Wasser gewinnen, da Carnallit in wässriger Lösung in seine Bestandteile KCl und $MgCl_2$ zerfällt, von denen das *Kaliumchlorid* als *schwerer lösliches* Salz beim Eindampfen der Lösung zuerst auskristallisiert. Der in der Natur vorkommende Carnallit ist aber fast immer mit größeren Mengen Steinsalz NaCl, Anhydrit $CaSO_4$ und Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ sowie mit etwas Bromcarnallit $KMg(Cl, Br)_3 \cdot 6H_2O$ *verunreinigt*. Dadurch wird die Aufarbeitung auf Kaliumchlorid etwas komplizierter.

Neben der Gewinnung von KCl aus Rohsalzen durch derartige „*Löseverfahren*" (Nutzung unterschiedlicher Salzlöslichkeiten) wird KCl durch „*Flotation*" (Nutzung unterschiedlicher Salzbenetzbarkeiten), „*elektrostatische Aufladung*" (Nutzung unterschiedlicher Reibungsladung) und „*Schweretrennung*" (Nutzung unterschiedlicher Salzdichten) hergestellt. Bei Zugabe von gemahlenem Kalirohsalz zu einer mit NaCl sowie KCl gesättigten, mit sulfatierten aliphatischen Alkoholen versetzten und mit Luft durchspülten wässrigen Lösung sammelt sich oben 96%iges KCl an.

Eigenschaften. KCl (NaCl-Struktur) kristallisiert aus wässrigen Lösungen in Form von Würfeln, welche bei 772°C schmelzen und bei 1500°C unter Bildung eines $(KCl)_n$-Dampfes ($n = 1$, untergeordnet 2 und 3) sieden. Die Dampfdichte bei 2000°C entspricht der einfachen Formel KCl. Hydrate sind von KCl nicht bekannt.

Verwendung. Kaliumchlorid dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung vieler *Kaliumverbindungen* (KOH, K_2CO_3 usw.); auch wird es in der Metallindustrie (als *Härtesalz*) sowie Emaille-Industrie (als *Schwebemittel*) und zur *Seifenfabrikation* sowie *Weinsteinreinigung* genutzt. Wegen seiner guten Durchlässigkeit für IR-Licht findet es zur Herstellung von *Prismen* und *Küvettenmaterial* Verwendung.

Am wichtigsten ist jedoch seine Nutzung als **kalihaltiges Düngemittel** (bezüglich stickstoff- und phosphorhaltiger Düngemittel vgl. S. 671, 799). Da Kaliumsalze zu den essentiellen *Nährstoffen* der Pflanzen gehören, aber die in jedem Ackerboden in reichlicher Menge vorhandenen *Kaliumsilicate* von den Pflanzen nur schwer und schlecht ausnutzbar sind, muss man dem Boden bei intensiver Bewirtschaftung *Kaliumsalze* als Düngesalze zuführen. In Frage kommt hier vor allem das *Kaliumchlorid* KCl (als solches bzw. in Form von *Carnallit* $KMgCl_3 \cdot H_2O$ oder *Kainit* $KMgCl(SO_4) \cdot 3H_2O$; insgesamt über 90%iger Anteil an Kalidüngern), ferner *Kaliumsulfat* K_2SO_4 (als solches oder in Form von *Schönit* $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) und *Kaliumnitrat* KNO_3. Man zieht die *Sulfate* den *chlorhaltigen* Salzen vor, wenn Pflanzen (z. B. Kartoffeln) gegen die Wirkung von Chloriden empfindlich sind. Besonders vorteilhaft ist die Kalidüngung bei Klee, Gras, Tabak, Kartoffeln und Rüben. Unter den kalihaltigen *Mischdüngern* seien erwähnt: „*Kalkammonsalpeter*" ($NH_4NO_3 + CaCO_3$), „*Nitrophoska*" ($KNO_3 + (NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$) und „*Hakaphos*" ($KNO_3 + (NH_4)_2HPO_4$ + Harnstoff). Weltjahresproduktion an Kalidünger (bezogen auf K_2O): Zig-Megatonnenmaßstab.

Kaliumbromid KBr und **Kaliumiodid KI** (vgl. Tab. 113) werden wegen ihres geringen natürlichen Vorkommens synthetisch, z. B. durch *Halogenidierung* von Pottasche mit Eisen(II, III)-halogenid Fe_3X_8 (X = Br, I) gemäß $4K_2CO_3 + Fe_3X_8 \rightarrow 8KX + Fe_3O_4 + 4CO_2$ gewonnen, KBr darüber hinaus durch *Bromierung* von Pottasche ($3K_2CO_3 + 3Br_2 \rightarrow 5KBr + KBrO_3 + 3CO_2$; Abtrennung des weniger löslichen Bromats), KI auch durch *Reduktion* von Kaliumiodat. Beide Halogenide sind nur als wasserfreie Salze bekannt. Zum Unterschied von LiI und NaI und in Analogie zu RbI und CsI bildet KI durch Anlagerung von Iod zudem ein „*Triodid*", KI_3 mit linearem I_3^--Ion (vgl. S. 446). KBr und KI werden in der *Photographie* verwendet (KBr z. B. zur Herstellung der AgBr-Emulsionen auf Platten und Filmen, als Verzögerer der Filmentwicklung) sowie – wegen ihrer Durchlässigkeit für IR-Licht – zur Herstellung von *Linsen*, *Prismen* sowie „*Substanzpreßlingen*" (für die IR-Spektrenaufnahme). KI dient auch zur Bereitung von KI-Stärkepapier (für die Iod-Stärke-Reaktion).

2.2.3 Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle[13, 23]

Überblick. Die *Alkalimetalle* M bilden mit *Chalkogenen Y* **Chalkogenide** der Zusammensetzung $\mathbf{M_2Y}$ (alle Kombinationen bekannt), von welchen sich **Hydrogenchalkogenide MYH** ableiten. In ihnen kommen den Alkalimetallen und Chalkogenen die „*normalen*" *Oxidations-*

[23] **Literatur.** N.-G. Vannerberg: „*Peroxides, Hyperoxides and Ozonides of Groups Ia, IIa und IIb*", Prog. Inorg. Chem. **4** (1962) 125–297; I.I. Vol'nov: „*Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*", Plenum Press, New York 1966; A. Simon: „*Group 1 and 2 suboxides and subnitrides – metals with atomic size holes and tunnels*", Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 253–270.

stufen + 1 und − 2 zu. Darüber hinaus kennt man „*chalkogenreiche Verbindungen*“ $\mathbf{M_2Y_{>1}}$ (**Perchalkogenide**; Oxidationsstufen von M: + 1; von Y: größer − 2) und „*alkalimetallreiche Oxide*“ $\mathbf{M_{>2}O}$ (**Suboxide**; Oxidationsstufen von M: kleiner + 1; von O: − 2). Bezüglich der Oxide vgl. Tab. 114 auf S. 1286.

Strukturen. Die Chalkogenide M_2Y kristallisieren bis auf die Cäsium-Verbindungen mit der „*Antifluorit-(anti-CaF_2-)Struktur*“ (kubisch-dichteste Y^{2-}-Packung mit M^+ in allen tetraedrischen Lücken). Cs_2O besitzt „*anti-$CdCl_2$-Struktur*“ (vgl. S. 126), und dem Sulfid Cs_2S liegt eine hexagonal-dichteste S^{2-}-Packung mit Cs^+ in allen oktaedrischen sowie der Hälfte der tetraedrischen Lücken zugrunde. Unter den Hydroxiden kristallisieren LiOH und NaOH mit *Schichtstrukturen* (LiOH: vgl. S. 1263; NaOH: verzerrte NaCl-Struktur analog TlI), KOH und RbOH mit *Raumstrukturen* (verzerrte NaCl-Struktur). Die Hydrogensulfide nehmen alle eine *Raumstruktur* ein (LiSH: Zinkblende-Struktur; NaSH, KSH, RbSH: verzerrte NaCl-Struktur; CsSH: CsCl-Struktur). Bezüglich der Struktur der Per- und Subhalogenide s. unten.

Nachfolgend werden die *sauerstoffhaltigen Verbindungen* (Alkalimetallhydroxide sowie Alkalimetalloxide mit normalem, erhöhtem und erniedrigtem Sauerstoffgehalt; vgl. Tab. 114 auf S. 1286) eingehender besprochen. Bezüglich der *aus den Elementen* sowie durch *Deprotonierung* von H_2Y mit *Alkalimetallalkoholaten* zugänglichen *Sulfide*, *Selenide* und *Telluride* vgl. S. 556, 624, 625.

Alkalimetallhydroxide MOH. Darstellung. Früher erfolgte die Darstellung von **Natriumhydroxid NaOH** („*Ätznatron*“) sowie von **Kaliumhydroxid KOH** („Ätzkali“) durch „*Kaustifizierung*“ von Soda Na_2CO_3 bzw. Pottasche K_2CO_3 gemäß: $M_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,MOH + CaCO_3$ (M = Na, K)[24]. Heute gewinnt man die Hydroxide *technisch* durch *Elektrolyse* einer wässrigen *Natriumchlorid-Lösung* („*Chloralkali-Elektrolyse*“; S. 1272) bzw. *Kaliumchlorid-Lösung*. Das nach der Gesamtgleichung

$$\text{Energie} + MCl + H_2O \rightarrow MOH + \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2$$

erfolgende Verfahren wurde bereits in Zusammenhang mit der Chlorgewinnung (S. 433) ausführlich behandelt. Das **Rubidiumhydroxid RbOH** und **Cäsiumhydroxid CsOH** lassen sich in analoger Weise durch Elektrolyse wässriger MCl-Lösungen oder in Anlehnung an die Kaustifizierung der Soda und Pottasche[24] gewinnen. In letzterem Falle verwandelt man *Rubidium-* und *Cäsiumsulfat* durch Reaktion mit *Bariumhydroxid* gemäß $M_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightleftarrows 2\,MOH + BaSO_4$ in leichtlösliches Alkalimetallhydroxid und schwerlösliches Bariumsulfat. Bezüglich der Darstellung von LiOH vgl. S. 1263.

Eigenschaften. Die durch Eindampfen der Elektrolyse- und Reaktionslösungen in fester Form gewinnbaren Alkalimetallhydroxide (für Strukturen siehe oben) bilden *weiße*, strahlig-kristalline und stark hygroskopische Massen mit folgenden *Kenndaten*:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Smp/Sdp [°C]	471/—	323/1390	406/1324	300/—	315/—
d [g/cm^3]	1.45	2.130	2.044	3.203	3.674
ΔH_f (kJ/mol)	− 484	− 427	− 426	− 418	− 417

Die Hydroxide lassen sich wegen ihrer leichten *Schmelzbarkeit* leicht in beliebige Formen gießen. Im Vakuum können sie um 400 °C unverändert sublimiert werden, wobei der Dampf im Falle von NaOH bzw. KOH hauptsächlich aus dimeren Molekülen $(MOH)_2$ besteht. Auch bei stärkstem Erhitzen geben sie kein Wasser unter Bildung von M_2O ab, was auf die große Affinität von M_2O zu H_2O zurückzuführen ist: $M_2O + H_2O \rightarrow 2\,MOH + \text{Energie}$ (z. B. 437.9 kJ pro Mol NaOH). In Wasser lösen sich die Hydroxide in Richtung LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH zunehmend leichter (z. B. bei 25 °C 110/1090 g LiOH/NaOH pro Liter H_2O, bei 0/100 °C 420/3420 g NaOH pro Liter H_2O) und unter starker Wärmeentwicklung (z. B. 42.91 kJ pro Mol NaOH). An Luft zieht infolgedessen KOH begierig Wasser und Kohlendioxid an, worauf sich seine Verwendung als *Trocken-* und *Adsorptionsmittel* für CO_2 gründet. Die wässrigen Lösungen reagieren stark alkalisch und heißen im Falle von NaOH/KOH „*Natronlauge*“/„*Kalilauge*“. Aus Wasser kristallisieren Hydrate $LiOH \cdot H_2O$ (S. 1263), $NaOH \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3\frac{1}{2}, 4, 5, 7$), $KOH \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 4$), $RbOH \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 4$) und $CsOH \cdot H_2O$ aus.

[24] Im Zuge der **„Kaustifizierung“** (= ätzend machen, vom griech. kaustikos = ätzend und vom lat. facere = machen) wurde das gebildete feste Calciumcarbonat von der flüssigen Natrium- bzw. Kalilauge durch „*Gegenstromdekantation*“ abgetrennt. „*Kaustifizierte Soda*“ und „*kaustifizierte Pottasche*“ sind also zum Unterschied von „*calcinierter Soda*“ (S. 1290) und „calcinierter Pottasche“ (S. 1292) keine Carbonate, sondern Hydroxide.

Verwendung. Wegen ihrer stark *basischen Wirkung* findet die „*Natronlauge*" (Weltjahresproduktion: 40 Megatonnenmaßstab) in der Technik für zahlreiche Zwecke Verwendung; so in der *Seifenfabrikation* und *Farbstoffindustrie*, weiterhin zur Darstellung von *Cellulose* aus Holz und Stroh, zur Herstellung von *Kunstseide*, zum „*Merzerisieren*" von *Baumwolle*, zum *Reinigen* von *Fett, Öl* und *Petroleum*, zum Aufschluss von *Bauxit*, zur Gewinnung von Chemikalien (z. B. Natriumhypochlorit, -phosphat, -sulfid, -aluminat). „*Kaliumhydroxid*" dient in der Waschmittelfabrikation zur Herstellung *weicher Seifen* („*Schmierseifen*") und zur Herstellung von wasserenthärtenden Kaliumphosphaten (s. dort) für flüssige Waschmittel (Kaliumphosphate wie $K_2P_2O_7$ sind in Wasser besser löslich als die entsprechenden Natriumverbindungen). KOH findet ferner zur Herstellung anderer Kalium-Verbindungen (K_2CO_3, $KMnO_4$, $KBrO_3$, KCN), von Farbstoffen und von Glas Verwendung und wird in Batterieflüssigkeiten, in der Fotographie und als Trocken- und Adsorptionsmittel für CO_2 genutzt. In den Handel kommt NaOH bzw. KOH gewöhnlich in Form von Stangen (*„in bacillis"*, vom lat. bacillum = Stäbchen), Schuppen (*„in lamellis"*, vom lat. lamella = Blättchen), Tafeln (*„in tabulis"*, vom lat. tabula = Tafel) oder Plätzchen (*„in rotulis"*, vom lat. rotula = Rädchen).

Alkalimetalloxide M_2O, -peroxide M_2O_2, -hyperoxide MO_2, -ozonide MO_3. Darstellung. Sauerstoffverbindungen M_2O und $M_2O_{>1}$ der Alkalimetalle M lassen sich *aus den Elementen* gewinnen, wobei die Tendenz zur Bildung sauerstoffreicherer Verbindungen mit der Ordnungszahl von M wächst. So bildet *Lithium* mit „*Sauerstoff*" selbst bei O_2-*Überschuss* (Verbrennung) hauptsächlich das „*Oxid*" Li_2O, nur untergeordnet das „*Peroxid*" Li_2O_2 (zur Herstellung vgl. S. 1263; bzgl. dem instabilen „*Hyperoxid*" LiO_2 vgl. S. 1263), während *Natrium* von Sauerstoff nur in Anwesenheit einer *stöchiometrischen O_2-Menge* unter kontrollierten Temperaturbedingungen in das Oxid Na_2O, ansonsten (Verbrennung) in das Peroxid Na_2O_2 übergeführt wird, das seinerseits – anders als Li_2O_2 – bei *erhöhtem O_2-Druck* (150 bar) und *erhöhter Temperatur* (450 °C) noch weiteren Sauerstoff unter Bildung des Hyperoxids NaO_2 aufnimmt (vgl. S. 539):

$$2\,Na \xrightarrow[150-200\,^\circ C]{+\frac{1}{2}O_2} Na_2O \xrightarrow[300-400\,^\circ C]{+\frac{1}{2}O_2} Na_2O_2 \xrightarrow[450\,^\circ C]{+O_2\ (150\ bar)} 2\,NaO_2.$$

Die Oxidation von *Kalium, Rubidium* und *Cäsium* mit Sauerstoff lässt sich schließlich nicht mehr auf der Oxidstufe M_2O stoppen; sie führt unter kontrollierten Bedingungen zu den Peroxiden M_2O_2, ansonsten (Verbrennung) zu den Hyperoxiden MO_2. Die Darstellung von K_2O, Rb_2O sowie Cs_2O kann hier (wie auch die von Na_2O) durch Einwirkung der betreffenden *Alkalimetalle* auf die Alkalimetallper-Oxide oder von *Alkalimetallen* bzw. -aziden auf Alkalimetallnitrite und -nitrate erfolgen (die Oxide M_2O sind nicht durch Wasserentzug aus MOH, sondern allenfalls durch M-Einwirkung auf die Hydroxide zugänglich):

$$M_2O_2 \xrightarrow{+2M} 2\,M_2O; \quad 2\,MNO_3 \xrightarrow{+10M} 6\,M_2O + N_2; \quad MNO_3 + 5\,MN_3 \rightarrow 3\,M_2O + 8\,N_2.$$

Die MN_3/MNO_n-Methode zur Darstellung von M_2O hat sich zum Teil wegen des explosiven Reaktionsverlaufs nicht zur Darstellung von M_2O durchgesetzt; doch erfolgt die betreffende M_2O-Bildung im geschlossenen System, in welchem sich ein erhöhter Stickstoffdruck aufbauen kann, in Gegenwart eines für die Umsetzung von M_2O vorgesehenen Metalloxids, das das Azid-/Nitratgemisch verdünnt, stets kontrolliert ab. Die Reaktion von Azid/Nitrat-/Metalloxid-Mischungen bietet einen besonders einfachen *Zugang zu Alkalimetalloxometallen* (z. B. M_2ZnO_2, $Na_2Zn_2O_3$, Na_4SiO_4, Na_4TiO_4, $LiTiO_2$, $LiTi_2O_4$, Na_5InO_4, Na_4CoO_4, M_2NiO_2).

Eine weitergehende Oxidation der Hyperoxide MO_2 (M = Na, K, Rb, Cs) zu „*Ozoniden*" ist nicht mehr mit Sauerstoff, sondern nur noch mit *„Ozon"* möglich:

$$MO_2 + O_3 \rightarrow MO_3 + O_2.$$

Man leitet hierzu *Ozon*/*Sauerstoff*-Gemische unterhalb 0 °C über die gepulverten *Hyperoxide* (oder auch über die gepulverten *Hydroxide*: $3\,MOH + 2\,O_3 \rightarrow 2\,MO_3 + MOH \cdot H_2O + \frac{1}{2}O_2$) und trennt die gewonnenen Ozonide von MO_2 (oder MOH) durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak ab (gemäß $NMe_4^+O_2^- + K^+O_3^-$ (fl. NH_3) $\rightarrow NMe_4^+O_3^- + K^+O_2^-$ ist auch $NMe_4^+O_3^-$ zugänglich).

Eigenschaften. Über *Farben, Schmelzpunkte, Bildungsenthalpien* und *Kristallstrukturen* der Alkalimetalloxide, -peroxide, -hyperoxide und -ozonide informiert die Tab. 114. Der Bau der den Salzen zugrundeliegenden Sauerstoffanionen wurde bereits auf S. 508 diskutiert. Die *Oxide* weisen eine hohe *thermische Beständigkeit* bis weit über 500 °C auf. Auch die *Peroxide* zerfallen – außer Li_2O_2 (Zers. um 200 °C) – erst um 600 °C unter Sauerstoffabgabe: $M_2O_2 \rightarrow M_2O + \frac{1}{2}O_2$. Die thermische Stabilität der *Hyperoxide* und der – instabileren – *Ozonide* bezüglich einer O_2-Eliminierung ($2\,MO_2 \rightarrow M_2O_2 + O_2$; $2\,MO_3 \rightarrow 2\,MO_2 + O_2$) erhöht sich deutlich in Richtung LiO_n, NaO_n, KO_n, RbO_n, CsO_n (vgl. Tab. 114, NMe_4O_3 ist bis 70 °C metastabil). Durch Komplexierung mit 18-Krone-6 (S. 1321) lässt sich KO_3 stabilisieren

Tab. 114 Alkalimetalloxide (Smp. [°C], ΔH_f [kJ/mol], Struktur in Klammern).

	Suboxide	Oxide	Peroxide[a)]	Hyperoxide[b,c)]	Ozonide[c)]
Li	–	**Li_2O**, *farblos* 1570°/– 599 kJ (*anti*-CaF_2)	**Li_2O_2**, *farblos* < 200 °C Zers. ΔH_f – 633 kJ	**LiO_2** nur bei – 15 K ΔH_f = – 272 kJ	–
Na	–	**Na_2O**, *farblos* 1132°/– 418 kJ (*anti*-CaF_2)	**Na_2O_2**, *hellgelb*[d)] ~ 675 °C Zers. ΔH_f – 513 kJ	**NaO_2**, *orangef.* < 552° Zers./– 260 kJ (NaCl-Strukt.)	**NaO_3**, *rot* Zers. < Raumtemp.
K	–	**K_2O**, *hellgelb* > 740°/– 363 kJ (*anti*-CaF_2)	**K_2O_2**, *gelb*[d)] ~ 490 °C Zers. ΔH_f – 496 kJ	**KO_2**, *orangef.* 509°/– 285 kJ (CaC_2-Strukt.)	**KO_3**, *d'rot* Zers. Raumtemp. (CsCl-Strukt.)
Rb	**Rb_9O_2** *kupferfarben* Smp. 40.2 °C	**Rb_2O**, *hellgelb* > 567°/– 331 kJ (*anti*-CaF_2)	**Rb_2O_2**, *gelb*[d)] ~ 600 °C Zers. ΔH_f – 426 kJ	**RbO_2**, *orangef.* 432°/– 288 kJ (CaC_2-Strukt.)	**RbO_3**, *d'rot* Zers. Raumtemp. (CsCl-Strukt.)
Cs	**$Cs_{11}O_3$**/**Cs_3O**[a)] *violett*/*blaugrün* Smp. 52.5°/66°	**Cs_2O**, *orangef.* 490°/– 346 kJ (*anti*-$CdCl_2$)	**Cs_2O_2**, *gelb*[d)] ~ 590 °C Zers. ΔH_f – 403 kJ	**CsO_2**, *orangef.* 600°/– 295 kJ (CaC_2-Strukt.)	**CsO_3**, *d'rot* Zers. > 50 °C (CsCl-Strukt.)

a) Man kennt auch **$[Rb_9O_2]Rb_3$** (*bronzefarben*, Zers. – 7.7 °C), **$[Cs_{11}O_3]Cs_n$** ($n = 1$: *rotviolett*, Zers. 11.5 °C; $n = 10$: *bronzefarben*, Smp. 4.3 °C) sowie **$[Cs_{11}O_3]Rb_n$** ($n = 1, 2, 7$). – **b**) Man kennt auch *Sesquioxide* **M_2O_3** $\triangleq M_2O_2 \cdot 2MO_2$. – **c**) Man kennt auch $NMe_4^+O_2^-$ und $NMe_4^+O_3^-$ (in fl. NH_3 löslich). – **d**) Wegen kleiner MO_2-Verunreinigungen sind die Peroxide meist *gelb* (Na_2O_2) bis *orangefarben* (Cs_2O_2).

und in eine CH_2Cl_2-, THF- bzw. CH_3CN-lösliche Form überführen. Von *Sauerstoff* werden die Oxide M_2O bei wachsendem Gewicht von M zunehmend leichter zu Peroxiden, die Peroxide M_2O_2 zunehmend leichter zu Hyperoxiden oxidiert (vgl. Darstellung). In *Wasser* disproportionieren die Hyperoxid- und Ozonid-Anionen ($2O_2^- + 2H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 + 2OH^-$; $4O_3^- + 2H_2O \rightarrow 5O_2 + 4OH^-$), während Peroxid-Anionen unter Protonierung in HO_2^- sowie H_2O_2 übergehen (in *alkalischer* Lösung sind O_2^- und O_3^- kurze Zeit beständig; O_2H^- zersetzt sind langsam gemäß $2O_2H^- \rightarrow 2OH^- + O_2$).

Verwendung. Bezüglich der Verwendung von *Natriumperoxid* Na_2O_2 vgl. S. 539. *Kaliumhyperoxid* KO_2 lässt sich wie Na_2O_2 in Atemgeräten als *Sauerstoffquelle* nutzen ($4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$; $4KO_2 + 2H_2O + 4CO_2 \rightarrow 4KHCO_3 + 3O_2$).

Alkalimetallsuboxide $M_{>2}O$. Darstellung, Eigenschaften. Durch Abkühlen von *Rubidium*- bzw. *Cäsiumschmelzen*, die *hellgelbes Rubidium*- bzw. *orangefarbenes Cäsiumoxid* M_2O in unterschiedlich kleinen Mengen enthalten oder durch partielle Oxidation derartiger Schmelzen lassen sich die in Tab. 114 aufgeführten, extrem sauerstoff- und wasserempfindlichen *Suboxide* des Rubidiums bzw. Cäsiums gewinnen („*inverse Salze*"). Bei der Oxidation verwandelt sich *silberweißes* Rb über *gelbe*, *bronze*- und *kupferfarbene* Oxide $Rb_{>6}O$, Rb_6O, $Rb_{4.5}O$ in *hellgelbes* Rb_2O, *goldgelbes* Cs über *bronzefarbene*, *violette*, *blaugrüne* und *schwarze* Oxide Cs_7O, Cs_4O, $Cs_{3.67}O$, $Cs_{3.22}O$, $Cs_{2.78}O$ in *orangefarbenes* Cs_2O.

Strukturen. In den Suboxiden **Rb_9O_2** und **$Cs_{11}O_3$** liegen Packungen aus Rb_9O_2- bzw. $Cs_{11}O_3$-Einheiten (Clustern) vor, wobei letztere gemäß Fig. 263 aus zwei flächenverknüpften Rb_6O- bzw. drei flächenver-

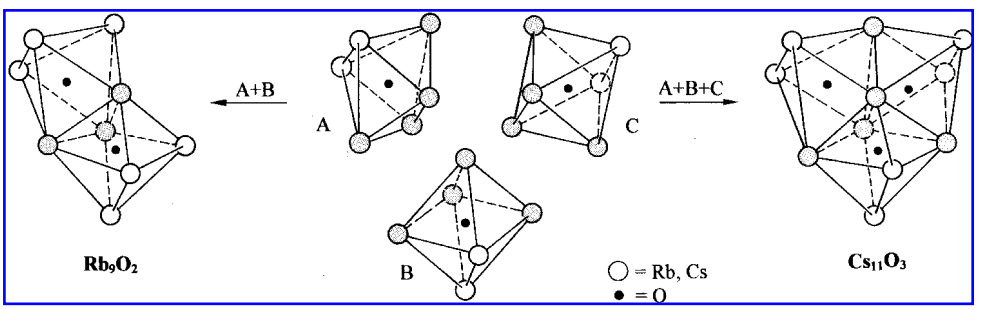


Fig. 263 Strukturen von Rb_9O_2 und $Cs_{11}O_3$.

knüpften Cs_6O-Einheiten bestehen (in Fig. 263 sind die Atome der gemeinsamen Dreiecksflächen durch Schraffur hervorgehoben; vgl. hierzu die Erdalkalimetallsuboxide, S. 1244). Im Sinne der Formulierung $(Rb^+)_9(O^{2-})_2(e^-)_5$ bzw. $(Cs^+)_{11}(O^{2-})_3(e^-)_5$ liegen überschüssige Elektronen der Alkalimetalle in den Rb_9O_2- und $Cs_{11}O_3$-Kristallen vor und bedingen deren *metallischen Glanz* und *Elektronenleitfähigkeit*. Die Alkalimetalle bilden hiernach in Rb_9O_2 bzw. $Cs_{11}O_3$ *elektrovalente* Bindungen zum Sauerstoff ($KZ_O = 6$; RbO-/CsO-Abstand 2.70/2.75 Å) und zugleich *metallische Bindungen* zu Alkalimetallen aus (kürzester RbRb/CsCs-Abstand innerhalb der Cluster 3.54/3.67 Å, zwischen den Clustern 4.74/4.79 Å). In den Suboxiden **Rb_6O**, **Cs_7O** und **Cs_4O** sind im Sinne der Formulierungen $2\,Rb_6O \triangleq [Rb_9O_2]Rb_3$, $3\,Cs_7O \triangleq [Cs_{11}O_3]Cs_{10}$ und $3\,Cs_4O \triangleq [Cs_{11}O_3]Cs$ Alkalimetallatome zwischen den Rb_9O_2- bzw. $Cs_{11}O_3$-Clustern eingelagert (es können in Cs-Suboxiden auch Rb-Atome eingelagert sein, vgl. Tab. 114). **Cs_3O** baut sich aus *Ketten* miteinander über gemeinsame Flächen verknüpfter Cs_6O-Oktaedern auf (jeder Oktaeder ist in Cs_3O über gegenüberliegende, in $Cs_{11}O_3$ über aneinanderstoßende Dreiecksflächen mit benachbarten Oktaedern verknüpft). Die Struktur von Cs_3O leitet damit zur anti-$CdCl_2$-Struktur von Cs_2O über, in welcher Cs_6O-Oktaeder über gemeinsame Kanten zu *Schichten* verknüpft sind.

2.2.4 Sonstige einfache Alkalimetallverbindungen[13, 25]

Die Alkalimetalle bilden außer mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe („*Halogene*“, „*Chalkogene*“) auch mit Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe („*Pentele*“, „*Tetrele*“, „*Triele*“) viele binäre Verbindungen, die im Zusammenhang mit den Penteliden, Tetreliden und Trieliden bereits besprochen wurden (s. dort). Eingegangen sei hier nun auf die **Trialkalimetallpentelide M_3E** (M = Li–Cs; E = N–Bi), welche „Alkalimetallsalze“ der einfachen Pentelwasserstoffe EH_3 darstellen (vgl. hierzu Alkalimetallsalze der Chalkogenwasserstoffe EH_2 und Halogenwassertoffe EH; S. 624, 446):

Li_3N	Na_3N	K_3N	–	–	Li_3N-/*anti*-ReO_3-/ZrI_3-Struktur
Li_3P	Na_3P	K_3P	–	–	
Li_3As	Na_3As	K_3As	Rb_3As	Cs_3As	Na_3As-Struktur
Li_3Sb	Na_3Sb	K_3Sb	Rb_3Sb	Cs_3Sb	
Li_3Bi	Na_3Bi	K_3Bi	Rb_3Bi	Cs_3Bi	Li_3Bi-Struktur

Die Verbindungen lassen sich bis auf Na_3N und K_3N *aus den Elementen* synthetisieren (Rb_3N, Cs_3N, Rb_3P und Cs_3P sind noch unbekannt). Die Nitride Na_3N und K_3N gewinnt man dadurch, dass man – in einer Vakuumkammer erzeugte – Alkalimetall- und Stickstoffatome im Verhältnis 1 : 3 an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen (beidseitig polierten Saphiren) abscheidet. Die *Struktur* des oberhalb 90 °C in Na und N_2 zerfallenden Nitrids Na_3N ist dem „*anti-ReO_3-Struktur-Typ*“ zuzuordnen (dreidimensional eckenverknüpfte Na_6N-Oktaeder; N in Oktaedermitte). Sie ist damit verwandt mit der auf S. 1264 behandelten „*Li_3N-Struktur*“: gemäß Fig. 264a und b liegen in Li_3N Schichten kantenverknüpfter hexagonaler Li_8-Bipyramiden ($KZ_N = 8$), in Na_3N mit den größeren Na-Atomen Schichten eckenverknüpfter quadratischer Na_6N-Bipyramiden vor ($KZ_{Na} = 6$), wobei die Schichten über gemeinsame M-Atome der Pyramidenspitze zur dreidimensionalen Raumstruktur verknüpft sind (in beiden Verbindungen verlaufen somit ···M—N—M—N···-Stränge senkrecht zu den Schichten). Die *Struktur* des bei − 40 °C in eine andere Phase übergehenden und bei − 10 °C in K und N_2 zerfallenden Nitrids K_3N ist dem *anti*-ZrI_3-Typ

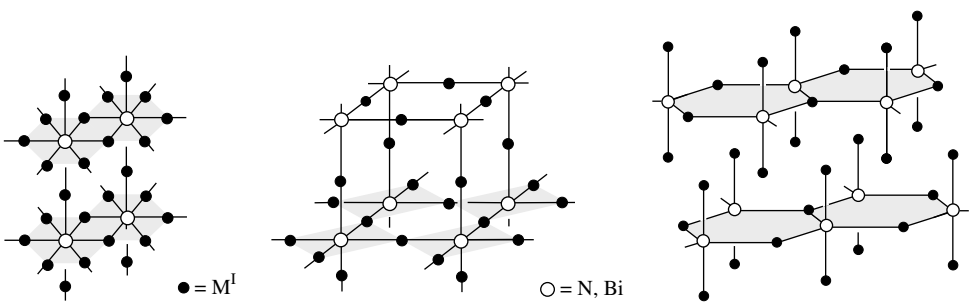


Fig. 264 Strukturen von Li_3N, Na_3N, Li_3Bi (● = MI; ○ = P_n).

[25] **Literatur.** D.H. Gregory: „*Nitride Chemistry of the s-Block elements*“, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 301–346.

zuzuordnen (parallel angeordnete Ketten aus *trans*-flächenverknüpften K_6N-Oktaedern; N in Oktaedermitte) Der Na_3N- und K_3N-Bau überrascht durch seine geringe Raumerfüllung und stellt wohl nicht die thermodynamisch stabilste Strukturform der Nitride dar. Energetisch günstiger wäre u. a. die von vielen Nitriden M_3N bevorzugte „*Na_3As-Struktur*" oder die von einigen Nitriden M_3N eingenommene „*Li_3Bi-Struktur*" (vgl. Zusammenstellung). Erstere Struktur ist verwandt mit der „CaF_2-Struktur": die kubischen Lücken einer kubisch-einfachen Packung von Na-Atomen sind jeweils zur Hälfte mit As und Na gefüllt ($KZ_{As} = 8 + 6$). Den auch als „*anti-LaF_3-Struktur*" beschreibbaren Bau von Li_3Bi gibt Fig. 264c wieder: übereinander liegende Schichten miteinander eckenverknüpfter trigonaler Li_5Bi-Bipyramiden ($KZ_{Bi} = 5 + 6$, einschließlich schwacher Kontakte von Bi-Atomen einer Schicht mit jeweils drei Li-Atomen von Pyramidenspitzen der darüber und darunter angeordneten Schicht; letztere sind an den Ecken eines trigonalen Prismas lokalisiert).

2.2.5 Alkalimetallsalze von Oxosäuren[13]

Überblick. Man kennt von den Alkalimetallen – ähnlich wie von den Erdalkalimetallen – sehr viele *Salze von Oxosäuren* (z. B. Bor-, Kohlen-, Kiesel-, Salpeter-, Phosphor-, Schwefel-, Perchlorsäure). Unter ihnen sollen nachfolgend die technisch wichtigen Natrium- und Kaliumsalze der Schwefel-, Salpeter- und Kohlensäure eingehender besprochen werden.

Die Alkalimetallsalze, deren *thermische Stabilität* wie die der analogen Erdalkalimetallsalze mit wachsender Ordnungszahl des Metalls zunimmt, sind in Wasser insgesamt viel leichter löslich als entsprechende Erdalkalimetallsalze, wie ein Vergleich der Tab. 111 und 112 auf S. 1248 lehrt, welche **Löslichkeiten** der Fluoride, Hydroxide, Carbonate und Sulfate bei Raumtemperatur wiedergeben. Ersichtlicherweise wächst unter den aufgeführten Salzen die Löslichkeit mit der Ordnungszahl des Alkalimetalls (Unregelmäßigkeiten bei den Sulfaten). Auch sind die Hydrogencarbonate jeweils unlöslicher als die zugehörigen Carbonate.

Natriumsulfat Na_2SO_4. Vorkommen. Na_2SO_4 kommt in der Natur sowohl in Form großer Lager (z. B. am Kaspischen Meer, in Kanada und in Nevada) als auch gelöst im Meerwasser und in Salzseen vor. Einige wichtige Minerale sind: „*Thenardit*" Na_2SO_4, „*Glauberit*" $Na_2Ca(SO_4)_2$, „*Astrakanit*" („*Blödit*") $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, „*Glaserit*" $K_3Na(SO_4)_2$ und „*Vanthofit*" $Na_6Mg(SO_4)_4$. Die Gewinnung von Na_2SO_4 durch Abbau natürlicher Vorkommen spielt in einigen Ländern wie Spanien, USA, Russland eine wichtige Rolle.

Zur Darstellung von Na_2SO_4 in der *Technik* geht man meist von *Steinsalz* NaCl aus und setzt dieses zwecks Gewinnung von *Salzsäure* (S. 452) mit *Schwefelsäure* bei 800 °C um, wobei Natriumsulfat als Nebenprodukt anfällt:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

In Deutschland wurde dieses Verfahren der Na_2SO_4-Gewinnung immer mehr durch die Umsetzung von *Natriumchlorid* und *Magnesiumsulfat* (Kieserit) ersetzt:

$$2\,NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Denn in den von der *Kaliumchloridgewinnung* aus Carnallit oder Hartsalz stammenden *Löserückständen* (S. 1282) finden sich Natriumchlorid und Magnesiumsulfat. Da das in der Reaktionslösung gebildete Natriumsulfat nur bei *tiefen Temperaturen* auskristallisiert, führte man den Prozess früher nur im Winter aus.

In großen Mengen fällt Na_2SO_4 nicht nur bei der HCl-Gewinnung, sondern auch bei einer Reihe anderer chemischer Prozesse als Nebenprodukt aus, bei denen im Verfahrensverlauf H_2SO_4 mit NaOH neutralisiert wird, so bei der *Herstellung* von *Natriumdichromat*, von *Vitamin C*, von *Ameisensäure*, von *Resorcin*, von *Viskosefasern*.

Der größte Teil des – durch Umkristallisieren gereinigten – Natriumsulfats geht in wasserfreier Form als „*calciniertes Natriumsulfat*" Na_2SO_4 in den Handel. In geringem Umfange wird es mit Schwefelsäure in „*Natriumhydrogensulfat*" $NaHSO_4$ verwandelt, das auch als Zwischenprodukt der $NaCl/H_2SO_4$-Umsetzung ausfällt.

Eigenschaften. Natriumsulfat kristallisiert aus wässriger Lösung *unterhalb* von 32.384 °C *wasserhaltig* als *Decahydrat* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (**„Glaubersalz"**) in großen, *farblosen*, monoklinen Prismen, *oberhalb* von 32.384 °C *wasserfrei* (Smp. 884 °C) in Form rhombischer Kristalle (**„Thenardit"**) aus. Oberhalb von 32.384 °C ist also wasserfreies, unterhalb von 32.384 °C wasserhaltiges Natriumsulfat schwerer löslich. Da sich das Hydrat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ unter *Wärmeverbrauch*, das wasserfreie Salz dagegen unter *Wärmeentwicklung* (Hydratbildung) in Wasser löst, nimmt *unterhalb* des Umwandlungspunktes die Löslichkeit des Natriumsulfats mit steigender Temperatur (rasch) zu, *oberhalb* dagegen (langsam) ab[26]. Glaubersalz neigt bei keim-

freiem Abkühlen heißer gesättigter Lösungen zur Ausbildung *übersättigter* Lösungen, die bei Zimmertemperatur durch Zugabe eines Impfkristalls unter Wärmeabgabe zur Kristallisation gebracht werden können.

Verwendung. „*Natriumsulfat*“ Na_2SO_4 (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) wird in der Glas-, Waschmittel-, Textil-, Zellstoff- und hauptsächlich in der Papierindustrie verwendet (mit heißen alkalischen Na_2SO_4-Lösungen lassen sich die Ligninstoffe aus Holz herauslösen und so die für die Papierherstellung benötigten Cellulosefasern freilegen). Kleinere Mengen Na_2SO_4 dienen zur Herstellung von Farbstoffen, Tierfutter, Chemikalien (z. B. Na_2S) und werden in Färbereien sowie in der Galvanotechnik genutzt. „*Natriumhydrogensulfat*“ findet als schwache Säure in Reinigungsmitteln Verwendung. Ferner dient es als Flussmittel.

Kaliumsulfat K_2SO_4. Zur Darstellung von K_2SO_4 in der *Technik* geht man von *Kaliumchlorid* KCl aus, welches mit *Magnesiumsulfat* (Kieserit) oder mit *Schwefelsäure* umgesetzt wird. Erstere Reaktion erfolgt in *zwei Stufen* in der Weise, dass man zunächst durch Umsetzung einer $MgSO_4$-Lösung (vgl. S. 1232) mit Kaliumchlorid $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ („*Kalimagnesia*“) gewinnt und dieses dann nach Abtrennung von der Lösung und Wiederauflösen in Wasser mit weiterem KCl umsetzt:

$$2\,MgSO_4 \xrightarrow[-\,MgCl_2]{+\,2KCl} K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \underset{}{\overset{\pm\,2KCl}{\rightleftharpoons}} 2\,K_2SO_4 + 2\,MgCl_2.$$

Eine Darstellung in einem Arbeitsgang ist nicht möglich, da sich dann das Magnesiumchlorid zu stark *anreichert*, und auf diese Weise das Gleichgewicht der *umkehrbaren* zweiten Reaktion zu weit nach *links* verschoben wird. Andererseits kann KCl auch in Öfen bei 700 °C mit *Schwefelsäure* bzw. einem Gemisch aus *Schwefeldioxid, Luft* und *Wasser* ($SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$) behandelt werden (Verfahrenskopplung mit der HCl-Erzeugung):

$$2\,KCl + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Eigenschaften. Kaliumsulfat kristallisiert aus wässeriger Lösung wasserfrei in Form rhombischer Prismen, welche bei 1069 °C schmelzen und in Wasser mäßig löslich sind. Beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure geht es in *Kaliumhydrogensulfat* $KHSO_4$ über, das in wasserfreiem Zustande bei 214 °C schmilzt und bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Wasser zunächst in *Kaliumdisulfat* $K_2S_2O_7$ und dann unter Abspaltung von SO_3 wieder in das *normale Sulfat* K_2SO_4 übergeht (vgl. S. 588):

$$K_2SO_4 \xrightarrow{+\,H_2SO_4} 2\,KHSO_4 \xrightarrow{-\,H_2O} K_2S_2O_7 \xrightarrow{-\,SO_3} K_2SO_4.$$

Verwendung. Sowohl Kalium- als auch Kaliummagnesiumsulfat kommen als *Düngemittel* in den Handel (vgl. S. 1283).

Natriumnitrat $NaNO_3$. Vorkommen. Das *Natriumnitrat* ist das wichtigste in der Natur vorkommende Nitrat. Es findet sich vor allem in Chile und wird daher auch **„Chilesalpeter“** genannt. Kleinere Lagerstätten kommen in Ägypten, Kleinasien, Kolumbien und Kalifornien vor. Von technischer Bedeutung sind aber nur die chilenischen Vorkommen. – Darstellung. Der *rohe* Chilesalpeter („*Caliche*“) ist meist stark durch Sand und Ton sowie durch andere Salze (vor allem Natriumchlorid, daneben etwas Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfat, Kaliumperchlorat und kleine Mengen Calciumiodat) verunreinigt und stellt eine graue oder braune Gesteinsmasse dar. Man gewinnt aus diesem Material das Natriumnitrat durch Auslaugen mit heißem Wasser. Die hierbei entstehende Natriumnitratlösung wird zur Abtrennung des Tonschlamms und des ungelöst gebliebenen Natriumchlorids filtiert und dann in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Das gewonnene Natriumnitrat ist 98 %ig. Die Mutterlaugen enthalten das Iodat und dienen zur Iodgewinnung (S. 440).

---

[26] Nach dem Massenwirkungsgesetz zeigt kristallwasserhaltiges Natriumsulfat bei *jeder Temperatur* einen ganz *bestimmten Wasserdampfdruck* p_{H_2O}, weil es sich um ein heterogenes System handelt und die Sättigungsdampfdrücke der festen Komponenten dieses Systems konstant sind (vgl. S. 214): $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O$. Bei *Zimmertemperatur* ist dieser Wasserdampfdruck *größer* als der normale Wasserdampf-Partialdruck der *Luft*. Daher gibt Glaubersalz an der Luft Wasser ab, es **„verwittert“**, wobei die vorher durchsichtigen und wasserhellen Kristalle weiß und kreideartig werden. Umgekehrt nimmt wasserfreies Natriumsulfat flüssiges oder gelöstes Wasser leicht unter Bildung des Decahydrates auf, weshalb es als Trockenmittel für Flüssigkeiten dienen kann. Beim *Erwärmen* von Glaubersalz steigt der Wasserdampfdruck des obigen Gleichgewichtssystems, bis er bei 32.384 °C den Wasserdampfdruck einer *gesättigten Natriumsulfatlösung* erreicht. Oberhalb von 32.384 °C bildet sich daher eine – an $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ gesättigte, in bezug auf Na_2SO_4 übersättigte – Lösung von Natriumsulfat in Wasser: das Glaubersalz **schmilzt** *im eigenen Kristallwasser* unter Abscheidung von wasserfreiem Salz. Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind, zeigen einen durch die große Salzkonzentration der Lösung bedingten sehr geringen Wasserdampfdruck über der gesättigten Lösung. Ist dieser Wasserdampfdruck bei Zimmertemperatur *geringer* als der Partialdruck des Wasserdampfes in der *Luft*, so kondensiert sich das Wasser der Luft unter Bildung einer gesättigten Lösung: das Salz **zerfließt**, es ist **hygroskopisch**.

In Deutschland wird das Natriumnitrat *technisch* vorwiegend durch Umsetzung von *Soda* mit *Salpetersäure* gewonnen:

$$Na_2CO_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,NaNO_3 + H_2O + CO_2,$$

indem man die nitrosen Endgase der Ammoniakoxidation (S. 730) in Sodalösung (oder Natronlauge) absorbiert und die dabei entstehende Lösung von Nitrit und Nitrat ($Na_2CO_3 + 2\,NO_2 \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$) nach dem Ansäuern mit Salpetersäure an der Luft zu einer salpetersauren Nitratlösung oxidiert, welche mit Soda neutralisiert und in Vakuumverdampfern eingedampft wird. – Eigenschaften. Natriumnitrat kristallisiert aus wässriger Lösung in Form *farbloser*, würfelähnlicher, mit Kalkspat $CaCO_3$ isomorpher Rhomboeder („*kubischer Salpeter*“) aus, welche bei 308 °C schmelzen und sich ab 380 °C zersetzen beginnen ($2\,NaNO_3 \rightleftharpoons 2\,NaNO_2 + O_2$ oder bei 800 °C: $2\,NaNO_3 \rightleftharpoons Na_2O + N_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2$). In Wasser löst es sich leicht; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu. – Verwendung. Der größte Teil des Chilesalpeters diente früher zu Düngezwecken; ein anderer Teil wurde zur Herstellung von Salpetersäure (S. 729) und von Kalisalpeter (s. u.) benutzt. Heute besitzt das Natriumnitrat bei uns nur noch als *Düngemittel* eine begrenzte Bedeutung (S. 671).

Kaliumnitrat KNO_3. Zur Darstellung von KNO_3 (**„Salpeter“**) in der *Technik* geht man wie im Falle der K_2SO_4-Erzeugung von *Kaliumchlorid* aus, das mit *Natriumnitrat* unter Bildung des „*Konvertsalpeters*“ umgesetzt wird (von lat. convertere = umwandeln; bei höherer/niedrigerer Temperatur kristallisiert NaCl/KNO_3 als solvenslösliche Komponente des „*reziproken Salzpaars*“[27] aus); darüber hinaus lässt man zur KNO_3-Gewinnung *Salpetersäure* auf KCl einwirken:

$$\begin{aligned} KCl + NaNO_3 &\rightleftarrows KNO_3 + NaCl, \\ 2\,KCl + 2\,HNO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 &\rightarrow 2\,KNO_3 + Cl_2 + H_2O. \end{aligned}$$

Eigenschaften. Kaliumnitrat kristallisiert aus wässrigen Lösungen *wasserfrei* in Form rhombischer, kühlend und bitter schmeckender Prismen aus, welche bei 334 °C schmelzen und bei höherem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in *Kaliumnitrit* KNO_2 übergehen (S. 733). – Verwendung. KNO_3 findet u. a. als Düngemittel (S. 671, 1283) und als Bestandteil von „*Schwarzpulver*“ (S. 734) Verwendung. Mischungen mit anderen Nitraten dienen als Heizbäder (z. B. 50 % $LiNO_3$/50 % KNO_3: Smp. 125 °C; 7 % $NaNO_3$/40 % $NaNO_2$/53 % KNO_3: Smp. 142 °C).

Natriumcarbonat Na_2CO_3. Vorkommen. Die **„Soda“** Na_2CO_3 findet sich in der Natur als „*Kristallsoda*“ $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ (Soda im engeren Sinn), „*Thermonatrit*“ $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, „*Trona*“ $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, „*Pirssonit*“ $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot H_2O$ und „*Natrocalcit*“ $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$. Gewaltige Mengen von Natriumcarbonat kommen vor allem in nordamerikanischen Seen vor, von denen der Mono-Lake (Kalifornien) 90 Millionen und der Owens-Lake (Kalifornien) 50 Millionen t Na_2CO_3 enthält. Noch bedeutender ist der Sodagehalt im Magadi-See (Ostafrika), der auf 200 Millionen t geschätzt wird.

Darstellung. Ein Großteil der Soda wird *technisch* nach dem so genannten „*Ammoniaksoda-Verfahren*“ („*Solvay-Verfahren*“; entwickelt 1860) aus Kochsalz hergestellt. In neuerer Zeit gewinnt daneben die – viel billigere – Förderung von *Natursoda* in Form von Trona steigende Bedeutung. Nur noch historisches Interesse besitzt das 1790 entwickelte „*Leblanc-Verfahren*“ (Reduktion von NaCl/H_2SO_4 mit Kohle zu Na_2S; Umwandlung von Na_2S mit Kalk in Na_2CO_3: $2\,NaCl + CaCO_3 + H_2SO_4 + 2\,C \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2\,CO_2 + 2\,HCl$). Bis zum 19. Jahrhundert wurde Na_2CO_3 wie K_2CO_3 aus Pflanzenasche gewonnen.

Das **Solvay-Verfahren**[28] besteht im Prinzip darin, dass man *Ammoniumhydrogencarbonat* NH_4HCO_3 und *Kochsalz* NaCl, die in wässriger Lösung die Ionen NH_4^+, HCO_3^-, Na^+ und Cl^- ergeben, gemäß der Schwerlöslichkeit von $NaHCO_3$ (kleinstes Löslichkeitsprodukt) zu *Natriumhydrogencarbonat* $NaHCO_3$ und *Ammoniumchlorid* NH_4Cl umsetzt („*reziproke Salzpaare*“)[27]:

$$\underset{\text{Salzpaar 1}}{NH_4^+\,HCO_3^-} + Na^+Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{Salzpaar 2}}{NH_4^+Cl^-} + Na^+HCO_3^-$$

und das ausfallende Natriumhydrogencarbonat durch *Glühen* („*Calcinieren*“) in *Soda* („*calcinierte Soda*“) überführt (der Name „calcinierte Soda“ rührt daher, dass man früher den sich unter H_2O-Abgabe vollziehenden Zerfall beim Verwittern von Kristallsoda rein äußerlich verglich mit dem unter CO_2-Abgabe erfolgenden Zerfall eines Calciumcarbonat-Brockens beim Brennen):

$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

---

[27] Unter **reziproken Salzpaaren** – von reciproco (lat.) = ich bewege hin und her – versteht man ganz allgemein zwei Salzpaare, die sich wechselseitig ineinander umwandeln können.

[28] **Geschichtliches.** Das erste Patent zur Fällung von $NaHCO_3$ aus NH_4HCO_3 und NaCl wurde 1838 von den Engländern H. G. Dyar und J. Hemming erworben. Unabhängig davon entwickelte der belgische Industrielle Ernest Solvay 1860 das auf dem gleichen Prinzip beruhende Verfahren einer Sodagewinnung, zu dessen Auswertung er 1863 eine Familiengesellschaft („*Solvay & Cie.*“) gründete.

Im Einzelnen verläuft der Prozess so, dass man in eine gesättigte *Kochsalzlösung* zuerst unter Kühlung *Ammoniak* und dann bei 50 °C *Kohlendioxid* einleitet, wobei sich Ammoniak und Kohlensäure zu *Ammoniumhydrogencarbonat* umsetzen (1), das mit dem *Natriumchlorid* in oben angegebener Weise reagiert (2). Das beim Glühen des gebildeten *Natriumhydrogencarbonats* bei 170–180 °C in Drehtrommeln entstehende Kohlendioxid (3) wird immer wieder in den Prozess zurückgeführt. Den Rest des erforderlichen Kohlendioxids erhält man durch Brennen von Kalkstein bei über 900 °C (4). Der hierbei entstehende gebrannte Kalk wird zur Rückgewinnung des Ammoniaks aus dem als Nebenprodukt anfallenden Ammoniumchlorid (2) benutzt (5). Insgesamt wird somit der Prozess wie folgt geführt:

$$2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,NH_4HCO_3 \quad (1)$$
$$2\,NH_4HCO_3 + 2\,NaCl \rightarrow 2\,NaHCO_3 + 2\,NH_4Cl \quad (2)$$
$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (3)$$
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (4)$$
$$2\,NH_4Cl + CaO \rightarrow 2\,NH_3 + CaCl_2 + H_2O \quad (5)$$
$$2\,NaCl + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2, \quad (6)$$

sodass letzten Endes lediglich *Kochsalz* und *Kalkstein* zu *Soda* und *Calciumchlorid* umgesetzt werden (6), ein Vorgang, der sich *freiwillig* (z. B. bei der Fällung von $CaCl_2$ mit Na_2CO_3 in wässriger Lösung) nur in *umgekehrter* Richtung abspielt[29]. Ein Nachteil des Ammoniaksoda-Verfahrens ist der Umstand, dass das ganze Chlor des Natriumchlorids in Form des wertlosen *Calciumchlorids* verlorengeht.

Eigenschaften. In *wasserfreiem* Zustande (**„calcinierte Soda“**) stellt Natriumcarbonat ein *weißes*, bei 851 °C schmelzendes Pulver der Dichte 2.532 g/cm³ dar (MAK-Wert = 2 mg Staub/m³). In *Wasser* löst es sich unter starker *Erwärmung* (Hydratbildung) und mit ausgesprochen *alkalischer* Reaktion (Basewirkung der starken Anionbase CO_3^{2-}): $CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$. Wegen dieser stark alkalischen Wirkung war die Soda früher die wichtigste alkalische Verbindung, bevor man die Natronlauge billig aus NaCl darzustellen lernte. Aus der Lösung kristallisiert *unterhalb* 32.5 °C das *Decahydrat* $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ („*Kristallsoda*“), das wichtigste Hydrat der Soda, aus. *Oberhalb* von 32.5 °C geht das Decahydrat in ein *Heptahydrat* $Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$, oberhalb von 35.4 °C das Heptahydrat in ein *Monohydrat* $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ und oberhalb von 107 °C das Monohydrat in die *wasserfreie* Verbindung Na_2CO_3 über. Die *Kristallsoda* $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ bildet große, wasserhelle Kristalle (Diche = 1.45 g/cm³), welche bei 32.5 °C in ihrem Kristallwasser schmelzen[26].

Leitet man in eine kaltgesättigte wässrige Sodalösung *Kohlendioxid* ein, so bildet sich in Umkehrung der – namentlich beim Erwärmen (CO_2-Druck bei 60 °C 25 mbar, bei 100 °C 310 mbar), in geringem Maße aber auch schon bei Zimmertemperatur in wässriger Lösung vor sich gehenden – Zerfallsreaktion (3) schwerlösliches *Natriumhydrogencarbonat* („*Natriumbicarbonat*“) $NaHCO_3$. Bei den entsprechenden *Calciumverbindungen* $CaCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$ liegen die Löslichkeitsverhältnisse gerade umgekehrt, sodass sich beim Einleiten von CO_2 in eine wäßerige $CaCO_3$-*Suspension* das $CaCO_3$ unter Bildung von $Ca(HCO_3)_2$ *auflöst*, S. 1249):

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2\,NaHCO_3.$$

Das Natriumhydrogencarbonat stellt ein *weißes* Pulver dar, welches sich in Wasser zum Unterschied von Soda mit nur *schwach alkalischer* Reaktion ($HCO_3^- + HOH \rightleftarrows HOH + CO_2 + OH^-$) löst. Kocht man eine mit Phenolphthalein versetzte, farblose $NaHCO_3$-Lösung, so färbt sie sich infolge Bildung von Soda (Verschiebung des Gleichgewichts nach links wegen Entweichens von CO_2) *rot* (Phenolphthalein spricht nur auf die starke Anionbase CO_3^{2-}, nicht auf die schwache Anionbase HCO_3^- an). $NaHCO_3$ bildet Mischkristalle mit Na_2CO_3, z. B.: $Na_2CO_3 \cdot 3\,NaHCO_3$, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot H_2O$.

Verwendung. „*Soda*“ (Jahresweltproduktion: 50 Megatonnenmaßstab) ist eines der wichtigsten Produkte der chemischen Großindustrie, das wahlweise statt NaOH verwendet wird. Größter Sodaverbraucher ist die *Glasindustrie*, die etwa 40–50 % der Weltproduktion aufnimmt; es folgen die *chemische Industrie*, die *Seifen*- und *Waschmittelhersteller* sowie die *Zellstoff*- und *Papiererzeuger*. Weitere wichtige Einsatzgebiete von Na_2CO_3 liegen in der Textilindustrie, bei der Wasserenthärtung, bei der Entfernung von S und P aus Eisen, der Herstellung von *Chemikalien* wie Natriumphosphaten, -silicaten, -chromat, -dichromat, -nitrat usw., der Rauchgasentschwefelung. „*Natriumhydrogencarbonat*“ (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) findet hauptsächlich als Backpulver (im Gemisch z. B. mit saurem Pyrophosphat; Auflockerung des Teiges durch das in der Hitze entwickelte CO_2-Gas), ferner zur Herstellung von Brausepulvern (im Gemisch z. B. mit Weinsäure oder Zitronensäure; Entwicklung von CO_2-Gas beim Auflösen in Wasser) und in der Medizin früher zum Abstumpfen von Magensäure (vgl. S. 452), d. h. zur Beseitigung des „*Sodbrennens*“, Verwendung („*Bullrichsalz*“). Es wird ferner in der Kautschuk-, Che-

[29] Theoretisch benötigt das Solvay-Verfahren pro 1000 kg Na_2CO_3 1104 kg NaCl und 943 kg $CaCO_3$ (praktisch: 1500–1550 kg NaCl und 1100–1250 kg $CaCO_3$). Die Sodaindustrie ist der größte Verbraucher an Kalk; ihr Bedarf übersteigt bei weitem den der Bauindustrie und Landwirtschaft zusammengenommen.

mikalien-, Pharmazie-, Textil-, Papier-, Lederindustrie angewandt und dient auch zur Herstellung von Feuerlöschpulvern (Abgabe von CO_2 in der Hitze) und als Tierfutter. „*Sodawasser*" enthält keine Soda, sondern stellt eine unter Druck gewonnene Lösung von CO_2 in Wasser dar; der Name rührt daher, dass früher das dazu benötigte CO_2 aus Soda gewonnen wurde.

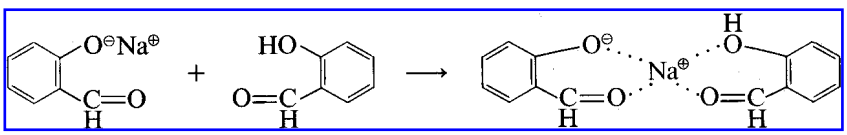
Kaliumcarbonat K_2CO_3. Darstellung. Die **„Pottasche"** K_2CO_3[14] kann nicht nach einem dem Ammoniaksoda-Verfahren (s. oben) entsprechenden Verfahren aus Kaliumchlorid und Ammoniumhydrogencarbonat ($KCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows KHCO_3 + NH_4Cl$) gewonnen werden, da das hierbei entstehende *Kaliumhydrogencarbonat* wesentlich *leichter löslich* als Natriumhydrogencarbonat ist und daher nicht wie dieses aus der Lösung der beiden reziproken Salzpaare unter dauernder Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts ausfällt. Zur Pottaschegewinnung leitet man deshalb in eine elektrolytisch gewonnene, 50 %ige Kalilauge *Kohlendioxid* ein („*Carbonisierung von Kalilauge*"):

$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

In begrenztem Umfange dienen auch technische *Abfallprodukte* – z. B. *Holzasche*, veraschte *Melassenschlempe* und veraschter „*Wollschweiß*" von Schafen – zur Gewinnung von Pottasche. – Eigenschaften. Kaliumcarbonat bildet eine weiße, hygroskopische Masse, welche bei 901 °C schmilzt und in Wasser unter Bildung einer alkalisch reagierenden Lösung sehr leicht löslich ist. – Verwendung. Pottasche dient hauptsächlich zur Herstellung von Schmierseifen, von hochwertigen Gläsern (für Linsen, Farbfernseher, Lampen), von Porzellan, Textilien und Pigmenten.

2.2.6 Alkalimetallkomplexe, Alkalimetalle in der Biosphäre[13, 30]

Die **Komplexbildungstendenz** der einwertigen Alkalimetallkationen nimmt in Richtung Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ hinsichtlich **einzähniger Liganden L** ab (vgl. die analogen Verhältnisse im Falle der zweiwertigen Erdalkalimetallkationen, S. 1253). Demgemäß kennt man von *Lithium-Kationen* eine weit größere Anzahl *stabiler Komplexe* ML_n^+ (*n* meist = 4; z. B. $Li(H_2O)_4^+$, $Li(NH_3)_4^+$, $Li(OPPh_3)_4^+$; vgl. bei Lithium) als von den übrigen Alkalimetallkationen. Auch lassen sich die Hydrate von LiX (X = Cl, Br, I) anders als die der übrigen Alkalimetallhalogenide nur unter besonderen Bedingungen ohne *partielle Hydrolyse* entwässern (möglich bei niedriger Temperatur im Vakuum oder bei hoher Temperatur in Anwesenheit von HX). Geeignete **mehrzähnige Liganden** können aber auch mit den *schwereren Alkalimetallkationen* zu erstaunlich *stabilen „Chelatkomplexen"* (S. 1320, 1330) zusammentreten. So lösen sich Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze entsprechend ihres ionischen Baus zwar in der Regel in Wasser und verwandten Medien, aber nicht in organischen Lösungsmitteln auf. Durch Komplexierung mit geeigneten *Chelatliganden* lassen sie sich jedoch in *organische Phasen* überführen. Beispielsweise vermag das salzartige Natriumsalicylat $NaOC_6H_4CHO$ 1 Molekül Salicylaldehyd HOC_6H_4CHO unter Bildung eines in organischen Medien löslichen Chelatkomplexes zu koordinieren (erstmals gewonnen von N. Sidgwick im Jahre 1925):



[30] **Literatur.** P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra: „*Coordination Compounds of Alkali and Alkaline Earth Metals with Covalent Characteristics*", Coord. Chem. Rev. **14** (1974) 1–27; D. Midgley: „*Alkali Metal Complexes in Aqueous Solution*", Chem. Soc. Rev. **4** (1975) 549–568; N. S. Poonia, A. V. Bajaj: „*Coordination Chemistry of Alkali and Alkali Earth Cations*", Chem. Rev. **79** (1979) 389–445; „*Comprehensive Coordination Chemistry of Alkali and Alkaline Earth Cations with Macrocyclic Multidentates: Latest Position*", Coord. Chem. Rev. **87** (1988) 55–213; M.-R. Truter: „*Structures of Organic Complexes with Alkali Metal Ions*", Struct. Bonding **16** (1973) 71–111; W. Wimon, W. E. Morf, P. Ch. Meier: „*Specificity for Alkali and Alkaline Earth Cations of Synthetic and Natural Organic Complexing Agents in Membranes*", Struct. Bonding **16** (1973) 113–160; C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff: „*Makrocyclische Polyether und ihre Komplexe*", Angew. Chem. **84** (1972) 16–26; Int. Ed. 11 (1972) 16; F. Montanari, D. Landini, F. Rolla: „*Phase-transfer Catalysed Reactions*", Topics Curr. Chem. **101** (1982) 149–201; P. D. Beer: „*Transition Metal and Organic Redox-Active Macrocycles Designed to Electrochemically Recognize Charged and Neutral Guest Species*", Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 79–157; Y. Takeda: „*The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compounds*" Topics Curr. Chem. **121** (1984) 1–38; M. Takagi, K. Ueno: „*Crown Compounds as Alkali and Alkaline Earth Metal Ion Selective Chromogenic Reagents*", Topics Curr. Chem. **121** (1984) 39–61.

Nachfolgend sollen Komplexe der Alkalimetallkationen mit *Wasser*, *Ammoniak* und *Makrocyclen* etwas eingehender besprochen werden:

Hydrate. Die Alkalimetallsalze MX (X z. B. Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, $\frac{1}{3}PO_4$) kristallisieren aus wässeriger Lösung teils *wasserfrei*, teils *wasserhaltig* aus. Vielfach lassen sich in letzteren Fällen – je nach den Kristallisationsbedingungen (Temperatur, Konzentration) – sogar *mehrere feste Hydrate* $MX \cdot nH_2O$ eines bestimmten Salzes gewinnen, wobei sich die beobachteten Hydratationszahlen *n* allerdings von Salz zu Salz ändern können (z. B. $n = 1, 7, 10$ im Falle von $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$; $n = 2, 6$ im Falle von $K_2CO_3 \cdot nH_2O$; $n = 1, 7, 10$ im Falle von $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$; $n = 0$ im Falle von $K_2SO_4 \cdot nH_2O$). Die *maximale Anzahl n* der koordinierten H_2O-Moleküle sinkt – sieht man von den Lithiumsalzen sowie einigen anderen Salzen ab – mit *wachsender Ordnungszahl der Alkalimetalle* (z. B. $KF \cdot 4H_2O$; $RbF \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ bzw. $LiCl \cdot 5H_2O$; $NaCl \cdot 2H_2O$; KCl bzw. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$; $Rb_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$).

Wie auf S. 1253 bereits angedeutet wurde, sind die **Strukturen fester Hydrate** dadurch charakterisiert, dass die Wassermoleküle über *Sauerstoff* an *ein* oder *mehrere Salzkationen* und über *Wasserstoff* an *Salzanionen* koordiniert vorliegen. Bei den Alkalimetallsalz-Hydraten ist meistens der Fall einer *Verbrückung* zweier M^+-Zentren durch H_2O verwirklicht. So finden sich in der „*Kristallsoda*" $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ Dimere $[Na(H_2O)_5^+]_2$ aus zwei kantenverknüpften $Na(H_2O)_6^+$-Oktaedern (Fig. 265a), im „*Glaubersalz*" $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sowie im „*Kaliumfluorid-Tetrahydrat*" $KF \cdot 4H_2O$ Ketten $[Na(H_2O)_4^+]_x$ aus doppelt kantenverknüpften $M(H_2O)_6^+$-Oktaedern (Fig. 265a; im Glaubersalz sind $2H_2O$ an SO_4^{2-} gebunden), in „*Lithiumsalz-Trihydraten*" $LiX \cdot 3H_2O$ mit X z. B. Cl, Br, I, ClO_3, ClO_4, NO_3, BF_4, MnO_4 Ketten $[Li(H_2O)_3^+]_x$ aus doppelt flächenverknüpften $Li(H_2O)_6^+$-Oktaedern (Fig. 265c) und in $NaX \cdot 2H_2O$ mit X = Cl, Br Schichten aus oktaedrischen $NaX_2(H_2O)_4$-Einheiten mit gemeinsamen Kanten (Fig. 265d; ähnlich ist $KF \cdot 2H_2O$ gebaut). Die Tendenz zur Ausbildung eckenverknüpfter $M(H_2O)_6^{4+}$-Oktaeder (Fig 265b) ist gering.

Komplexe mit Makrocyclen. Besonders *stabile Chelatkomplexe* bilden die Alkalimetallkationen (Entsprechendes gilt für Erdalkalimetallkationen, vgl. S. 1254) mit vielzähnigen cyclischen Kronenethern und *mehrcyclischen* Cryptanden wie etwa „*Benzo-15-Krone-5*", „*18-Krone-6*", „*Dibenzo-30-Krone-10*", „*Crypt-222*" (vgl. Fig. 266 sowie S. 1321), wie C. J. Pedersen im Jahre 1967 erkannte[31]. Dementsprechend lösen sich Natrium- oder Kaliumsalze wie MF, MCl, MCN, MSCN unter M^+-Komplexbildung glatt in organischen Lösungsmitteln auf, wenn diese 18-Krone-6 oder Crypt-222 enthalten. Hierbei stellen die sphärisch gebauten Alkalimetall-Cryptand-Komplexe (z. B. Fig. 266c) gewissermaßen „*übergroße und -schwere Alkalimetallka-*

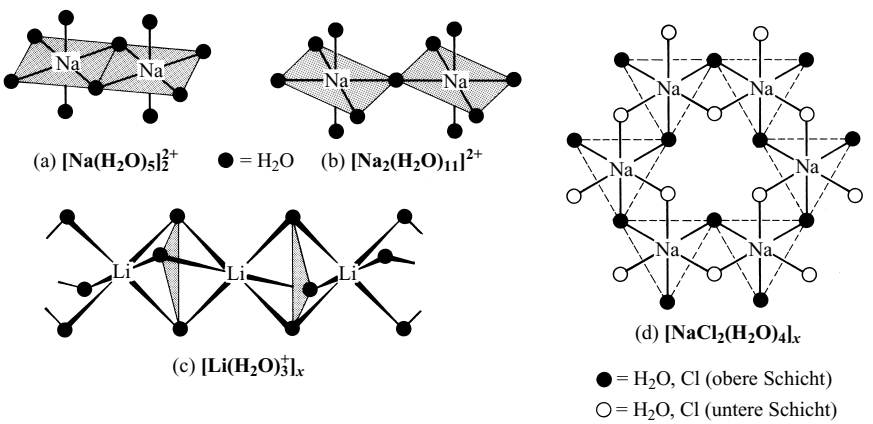
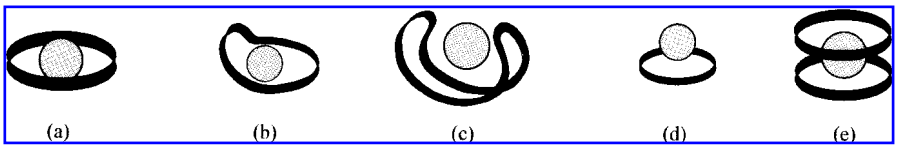


Fig. 265 Strukturen von $[Na(H_2O)_5^+]_2$ (a), $[Na_2(H_2O)_{11}^{2+}]$ (b), $[Li(H_2O)_3^+]_x$ (c), $[NaCl_2(H_2O)_4]_x$ (d).

[31] Man teilt die zur *Koordinierung von Kationen* genutzten *vielzähnigen Makrocyclen* in *monocyclische* **Coronanden** (z. B. mit O-, S-, NR-, PR-, AsR-, CHO-Ringgliedern als Donatoren; enthält der Ring nur O-Donatoren, so spricht man von „*Kronenethern*") und *mehrcyclische* **Cryptanden** (Ringdonatoren wie oben; Brückenkopfatome meist N). Die ebenfalls zur Kationkomplexierung genutzten *vielzähnigen Kettenmoleküle* nennt man **Podanden**. Sie sind formal Produkte einer Ringöffnung in Coronanden („*einarmige Podanden*") und *Cryptanden* („*mehrarmige Podanden*"; die „Podandenarme" gehen von einem Brückenkopfatom oder -atomring wie N oder C_6 aus; vielarmige Podanden wie etwa das Benzolderivat $C_6(CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_6$ bezeichnet man auch als „*Octopus*"- bzw. „*Tintenfisch-Moleküle*"). Die Komplexstabilitätskonstanten liegen im Falle von Podanden/Coronanden/Cryptanden im Bereich $10^2 - 10^4/10^4 - 10^6/10^6 - 10^8$ (jeweils bezogen auf den für das Kation passenden Coronanden bzw. Cryptanden).

tionen“ dar (Radius von Crypt-222 ca. 5 Å), die aufgrund ihrer geringen Oberflächenladungsdichte nur außerordentlich schwache Wechselbeziehungen mit Anionen oder Lösungsmittelmolekülen eingehen.

Die Addukte aus Alkalimetallkationen (bzw. anderen Kationen) und vielzähnigen *monocyclischen Donatoren* nehmen – je nach der relativen Größe des Kations und des Donatoreninnenraums – unterschiedliche Komplexstrukturen ein. So kann das Kation vom Makrocyclus *umgeben* (a), teilweise *eingehüllt* (b) oder tennisballnahtartig *eingeschlossen* (c) sein; auch liegt der Macrocyclus vielfach *einseitig* (d) oder *doppelseitig* auf dem Kation (sehr große cyclische Donatoren vermögen zudem gleich *zwei Kationen* zu umschließen).



Die *Komplexstabilität* hängt wesentlich von der richtigen Größe des „Lochs“ im Kronenether oder Cryptanden für die Alkalimetallkationen ab. So sind etwa K^+-Komplexe mit 18-Krone-6- $(CH_2CH_2O)_6$ (vgl. Fig. 266 b) besonders stabil, weil das Kaliumkation ($r = 1.52$ Å für KZ = 6) unter den Alkalimetallen am besten in den Kronenetherinnenraum ($r = 1.3$ bis 1.6 Å) paßt. In analoger Weise bilden das *Lithiumkation* ($r = 0.73$ Å für KZ = 4) mit 12-Krone-4 $(CH_2CH_2O)_4$ ($r = 0.6$–0.75 Å), das *Natriumkation* ($r = 1.14$ Å für KZ = 5) mit 15-Krone-5 $(CH_2CH_2O)_5$ ($r = 0.85$–1.1 Å) und das *Rubidium-* sowie *Cäsiumkation* ($r = 1.70/1.84$ Å für KZ = 7) mit 21-Krone-7 $(CH_2CH_2O)_7$ ($r = 1.7$–2.15 Å) starke Komplexe (vgl. die stabilen Porphinkomplexe des zu Li^+ im Verhältnis der Schrägbeziehung stehenden Mg^{2+}; S. 1233). Während 18-Krone-6 das K^+-Ion gemäß (a) *umgibt* (hexagonal-planare Koordination mit O-Atomen; $KZ_K = 6$), wird das kleinere Na^+-Ion in $[Na(H_2O)(18\text{-Krone-}6)]^+$ gemäß (b) vom Kronenether teilweise *eingehüllt* ($KZ_{Na} = 7$), während die größeren Rb^+- und Cs^+-Ionen in $[M(SCN)(18\text{-Krone-}6)]_2$ gemäß (d) *außerhalb* von 18-Krone-6 *angeordnet* sind (die M(SCN)(18-Krone-6)-Einheiten bilden Dimere mit je zwei brückenständigen SCN-Gruppen; $KZ_M = 8$). In analoger Weise liegt Na^+ im Komplex

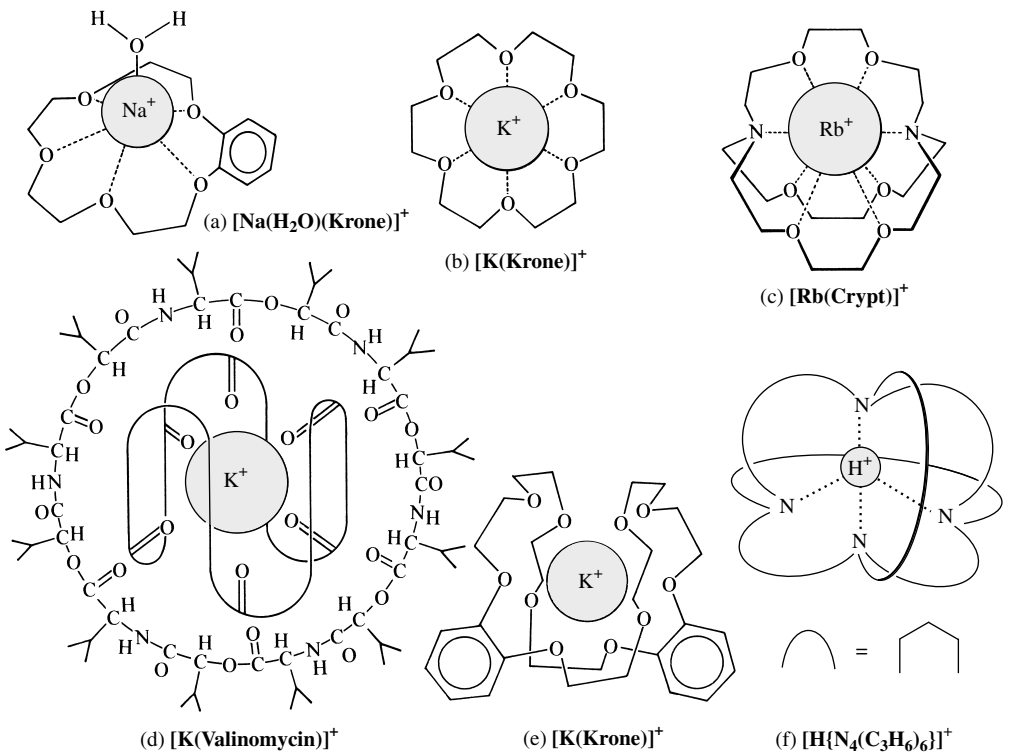


Fig. 266 Alkalimetallkomplexe mit Makrocyclen: **a)** $[Na(H_2O)(Benzo\text{-}15\text{-}Krone\text{-}5)]^+$; **b)** $[K(18\text{-}Krone\text{-}6)]^+$, **c)** $[Rb(Crypt\text{-}222)]^+$; **d)** außen: Konstitution von Valinomycin; innen: $[K(Valinomycin)]^+$ (das Cyclopeptid ist durch eine Linie angedeutet); **e)** $[K(Dibenzo\text{-}30\text{-}Krone\text{-}10)]^+$; **f)** Adamanzanium $[H(Adz)]^+$.

$[Na(H_2O)(Benzo\text{-}15\text{-}Krone\text{-}5)]^+$ außerhalb des Kronenethers (vgl. Fig. 266a; pentagonal-pyramidale Na-Koordination; $KZ_{Na} = 6$). Das in den Innenraum von Benzo-15-Krone-5 schlechter passende K^+-Ion koordiniert gemäß (e) sogar 2 Kronenethermoleküle: $[K(Benzo\text{-}15\text{-}Krone\text{-}5)_2]^+$. Einen sehr stabilen Komplex bildet ferner das Rb^+-Ion mit Crypt-222 (vgl. Fig. 266c) und das K^+-Ion mit Dibenzo-30-Krone-10 (Fig. 266e). In beiden Fällen sind die Kationen vom Makrocyclus eingehüllt (in letzterem Falle gemäß (c)) , wobei Rb^+ achtfach von N und O (trigonal-prismatisch mit überkappten Dreiecksflächen), K^+ zehnfach von O koordiniert ist ($KZ_{Rb} = 8$; $KZ_K = 10$). Das H^+-Ion ist in $[H(Adz)]^+$ (f) durch den Cryptanden Adamanzon Adz so stark gebunden, dass selbst Salze $[H(Adz)]^+Na^-$ mit „*inversem Natriumhydrid*“ (= „*Hydrogennatrid*“) ($Na^+H^- \rightarrow Na^-H^+$) isolierbar werden (gewinnbar der *blauen* Verbindung etwa nach $AdzH^+HOCH_2CO_2^- + 3\,Na \rightarrow AdzH^+Na^- + NaOCH_2CO_2Na + \frac{1}{2}H_2$).

Man verwendet Komplexe mit Kronenethern und Cryptanden in zunehmendem Maße für *Lösungsmittelextraktionen*, *Phasentransferkatalysen*, Stabilisierung *ungewöhnlicher Oxidationsstufen* (vgl. Bildung von $Na(18\text{-}Krone\text{-}6)^+Na^-$; S. 1277), Beeinflussung des *Ablaufs chemischer Reaktionen* (Steigerung der Nucleophilität von Anionen durch Komplexierung der Kationen, Begünstigung von Eliminierungen, „Freilegen“ von Carbanionen und anderen basischen Anionen).

Natrium und Kalium in der Biosphäre. Von großer Bedeutung sind ferner Komplexe der Na^+- und K^+-Ionen mit „*Proteinen*“ und „*Enzymen*“, welche in lebenden Organismen **biologische Funktionen** z. B. im Zusammenhang mit dem *Kationen-Transport* durch Zellmembranen, mit der *Stabilisierung von Strukturen* biologisch wirksamer Substanzen sowie mit der *Aktivierung von Enzymen* haben. Hierbei können Alkalimetallkronenether und -Cryptand-Komplexe als Modell für das Studium der betreffenden biochemischen Prozesse dienen. Besonders geeignet sind hierfür naturgemäß Alkalimetall- (und auch Erdalkalimetall-)Komplexe mit Polypeptiden als vielzähnigen Makrocyclen. Beispielsweise bildet das aus Streptomyces fulvissimus isolierbare, farblose, bei 187 °C schmelzende Cyclodepsipeptid-Antibiotikum „*Valinomycin*“ (Fig. 266d, außen) mit K^+-Ionen einen stabilen Komplex (Fig. 266d, innen), in welchem der Valinomycinring das Kalium so umgibt, dass das Kation oktaedrisch von sechs Carbonyl-Sauerstoffatomen koordiniert wird. Valinomycin vermag als „*Ionophor*“[32] zu wirken und bindet ähnlich den Zellmembrandurchspannenden Proteinen („*Kalium-Natrium-ATP-asen*“) in menschlichen und tierischen Zellen, welche K^+- und Na^+-Ionen in Gegenrichtung transportieren („*Kalium-Natrium-Pumpe*“)[33] K^+-Ionen bei Raumtemperatur wesentlich stärker (rund 10^4-mal), bei 0 °C etwas stärker (2-mal) als Na^+-Ionen.

Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak.[20] In flüssigem Ammoniak lösen sich nicht nur eine Reihe von *Alkalimetallsalzen* MX, sondern – unter starker Volumenvergrößerung des flüssigen Ammoniaks – auch die *Alkalimetalle* M unter Bildung von „*Ammoniakaten*“ sowohl der „Alkalimetallkationen“ M^+ wie der zugehörigen „Anionen“ X^- im Falle von MX bzw. e^- im Falle von M (vgl. S. 666)[34]. Die *Löslichkeit* von M in fl. NH_3 ist erstaunlich hoch und beträgt im Falle von *Lithium*/*Natrium*/*Kalium*/*Rubidium*/*Cäsium* pro Mol Ammoniak bei − 50 °C 0.27/0.19/0.20/ ~ 0.3/0.43 mol (in analoger Weise lösen

---

[32] Als **„Ionophore“** (vom griech. pherein bzw. phorein = tragen; Ionophore = Ionenträger) bezeichnet man Makrocyclen, welche den *Ionentransport* durch sonst für Ionen undurchlässige biologische Membranen besorgen. Zu den natürlich vorkommenden Ionophoren zählen Makrolide, Peptid-Antibiotica (z. B. Valinomycin, Nonactin, Enniatine), Polyether-Antibiotica (z. B. Lasalocid, Monensin, Nigericin, Salinomycin) und Siderochrome. Das gegen Tuberkulose-Erreger und als Phosphorylierungs-Entkoppler wirkende Valinomycin bildet einen 36gliedrigen Ring (vgl. Fig. 266d, außen), der aus kondensierten Molekülen L- und D-Valin $H_2N-*CHiPr-COOH$ (6 Moleküle) sowie D-α-Hydroxyisovaleriansäure $HO-*CHiPr-COOH$ und L-Milchsäure $HO-*CHMe-COOH$ (jeweils 3 Moleküle = insgesamt 12-Moleküle) besteht.

[33] Die durch den Energielieferanten Adenosintriphosphat ATP (S. 808) betriebene **„Kalium-Natrium-Pumpe“** (bestehend aus 2 größeren α- und 2 kleineren β-Untereinheiten) bewirkt unter hydrolytischer Spaltung von ATP in ADP (Mg^{2+} als Aktivator; Verbrauch von ca. $\frac{1}{3}$ des zellulären Energieumsatzes) den Transport von $3Na^+$-Ionen aus und $2K^+$-Ionen in das Zellinnere. Das K^+- und Na^+-Potential an den Zellmembranen bildet seinerseits die energetische Voraussetzung für den aktiven *Transport von Nährstoffen* durch die Membranen und für die *Reizung von Muskel-* und *Nervenzellen* (vgl. Lehrbücher der Biochemie). Die Nervenleitung ist hierbei mit einer Öffnung von Ionenkanälen in der Zellmembran einer Nervenzelle und einem K^+-/Na^+-Ionenausgleich verbunden, wobei die plötzliche Änderung des Membranpotentials zur Öffnung der Ionenkanäle der benachbarten Nervenzelle führt usf. Die Ionenpumpen stellen jeweils nach der Zellreizung wieder rasch den Normalzustand her.

[34] Die blauen bis bronzefarbenen, stark reduzierend wirkenden Lösungen von Alkalimetallen in fl. NH_3 wurden erstmals von H. Davy im Jahre 1807 beobachtet und von T. Weyl im Jahre 1863 „wiederentdeckt“. In geringerem Ausmaße vermögen auch *organische Amine, Hexamethylphosphorsäuretriamid* $PO(NMe_2)_3$ und selbst extrem reines *Wasser* Alkalimetalle ohne Wasserstoffentwicklung unter Blaufärbung zu lösen. Die schwereren Alkalimetalle lösen sich zudem geringfügig in Ethern wie *Tetrahydrofuran* THF oder *Ethylenglykoldimethylether* $MeOCH_2CH_2OMe$, besser in *Kronenethern* (vgl. Bildung von $Na(18\text{-}Krone\text{-}6)^+Na^-$, S. 1278). In Anwesenheit von Aromaten wie *Biphenyl, Naphthalin, Anthracen* nimmt THF vergleichsweise viel Alkalimetall unter Bildung *negativ geladener Aromaten* (z. B. grünes Naphthalenid $C_{10}H_8^-$, vgl. S. 1298) auf, die ihrerseits zur Reduktion anorganischer und organischer Verbindungen genutzt werden (z. B. $SiCl_4 \rightarrow Si$; $MCl_n \rightarrow M(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_3$ mit MCl_n u. a. VCl_3, $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6 in Anwesenheit von $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$).

sich *Calcium*, *Strontium*, *Barium*, *Radium*, *Europium* und *Ytterbium* in flüssigem NH_3). Die Alkalimetalllösungen sind im verdünnten Zustande *blau*, im konzentrierten *metallisch-bronzefarben*; sie leiten den *elektrischen Strom* mehr oder minder gut und weisen in Abhängigkeit von der Konzentration starken bis verschwindenden *Paramagnetismus* auf.

Physikalische Eigenschaften. In sehr „*verdünnten Ammoniak-Lösungen*" verhalten sich die aus den Alkalimetallen gebildeten Kationen $M(NH_3)_n^+$ (a) und „Anionen" $e(NH_3)_m^-$ (b) wie *freie Ionen*. Die Elektronen e^- bedingen hierbei aufgrund ihrer *beachtlichen Radien* (3.00–3.40 Å) die vergleichsweise *geringe Dichte* der NH_3-Lösungen, aufgrund ihrer *Anregbarkeit durch Licht* im Wellenlängenbereich um 1500 nm (sehr breite Absorptionsbande) die *leuchtend blaue Lösungsfarbe*, aufgrund ihrer *hohen Beweglichkeit* die *große elektrische Leitfähigkeit* der Lösungen (größer als die wässeriger Salzlösungen) und aufgrund des *Elektronenspins* den *Paramagnetismus* der Lösungen. Mit wachsender „*Lösungskonzentrierung*" treten die freien Ionen unter Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen zunächst zu *Ionenpaaren* (c) zusammen, welche ihrerseits ein weiteres solvatisiertes Elektron unter Bildung des *Anions* (d) oder ein weiteres Ionenpaar unter Bildung des *Dimeren* (e) aufnehmen können (die Paarung der Elektronenspins führt in letzteren Fällen zu einer Abnahme des Paramagnetismus):

$$\underset{\text{(a)}}{[M(NH_3)_n]^+} + \underset{\text{(b)}}{[e(NH_3)_m]^-}$$

$$\Big\Vert\, K_{a/b\rightarrow c}\,\text{ca.}\,10^2$$

$$\underset{\text{(d)}}{[M(NH_3)_n^+ e_2(NH_3)_p^{2-}]} \underset{K_{c\rightarrow d}\,\text{ca.}\,10^3}{\overset{\pm e(NH_3)_m^-}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(c)}}{[M(NH_3)_n^+ e(NH_3)_m^-]} \underset{K_{c\rightarrow e}\,\text{ca.}\,10^4}{\overset{x2}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(e)}}{[M(NH_3)_n^+ e_2(NH_3)_p^{2-} M(NH_3)_n^+]}$$

Sehr „*konzentrierte Ammoniaklösungen*" der Alkalimetalle verhalten sich schließlich wie *flüssige Metalle*. Demgemäß steigt die elektrische Leitfähigkeit und der Paramagnetismus im Bereich sehr hoher Alkalimetallkonzentrationen wieder an. Aus konzentrierten Lösungen von Lithium in flüssigem Ammoniak lässt sich bei tiefen Temperaturen $Li(NH_3)_4$ auskristallisieren (kubisch-innenzentrierte Packung der $Li(NH_3)_4$-Einheiten mit tetraedrischem Li). Das feste Ammoniakat weist gemäß der Formulierung $Li(NH_3)_4(e^-)$ freie Elektronen im Kristall auf, welche den metallischen Glanz und die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung bedingen. Es lassen sich auch Hexaammoniakate $M(NH_3)_6$ mit M = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb isolieren (oktaedrisches M).

Chemische Eigenschaften. In reinem flüssigen Ammoniak schreitet die *Zersetzung* der Alkalimetalllösungen in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff nur äußerst langsam voran. Eine Reihe von Übergangsmetallen (z. B. Fe^{2+}) katalysiert jedoch die summarisch nach $M + NH_3 \rightarrow MNH_2 + \frac{1}{2}H_2$ erfolgende Zerfallsreaktion. – Besonders charakteristisch für Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen ist ihre hohe *Reduktionskraft*. Demgemäß lassen sich mit ihrer Hilfe Komplexe mit Übergangsmetallen in *niedrigen Oxidationsstufen* gewinnen (z. B. $Ni(CN)_4^{2-} \rightarrow Ni(CN)_4^{4-}$; $Pt(NH_3)_4^{2+} \rightarrow Pt(NH_3)_4$), *π-Bindungen reduzieren* (z. B. $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$; $RCH{=}CH_2 \rightarrow RHC{-}CH_2^{2-}$; $RN{=}O \rightarrow RN{-}O^{2-}$, Naphthalin $C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_8^-$) und *σ-Bindungen spalten* (z. B. $GeH_4 + e^- \rightarrow GeH_3^- + \frac{1}{2}H_2$; $R_3SnX + 2e^- \rightarrow R_3Sn + X^- + e^- \rightarrow R_3Sn^- + X^-$).

Lösungen von Alkalimetallen in Zeolithen. Ähnlich wie in Ammoniak existieren in dehydratisierten Alkalimetallzeolithen „Insel-Anionen" M^- (z. B. Na^-) bzw. „Clusterkationen" M_4^{3+} (z. B. Na_4^{3+}, K_4^{3+}) bzw. M_4^{2+} (z. B. Cs_4^{2+}).

2.3 Organische Verbindungen der Alkalimetalle[13, 35]

Darstellung. Die organischen Verbindungen der schwereren Alkalimetalle spielen eine weit geringere Rolle als die des Lithiums (S. 1264). Ihre Darstellung kann analog der des Lithiums durch Reaktion der fein

[35] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Alkali Metals*" (vgl. Vorwort); HOUBEN WEYL: „*Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium*" **13/1** (1970); M. Schlosser: „*Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*", Springer, Berlin 1973; C. Schade, P. v. R. Schleyer: „*Sodium, Potassium. Rubidium, and Cesium: X-Ray Structural Analyses of their Organic Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **27** (1987) 169–278; ULLMANN (5. Aufl.): „*Sodium Compounds, Organic*", **A 24** (1993) 341–343; E. Weiß: „*Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen*", Angew. Chem. **105** (1993) 1565–1587; Int. Ed. **32** (1993) 1501; A. Fürstner: „*Chemie von und mit hochaktiven Metallen*", Angew. Chem. **105** (1993) 171–197; Int. Ed. **32** (1993) 164; D. P. Hanusa: „*Ligand Influences on Structures and Reactivity in Organoalkaline-Earth Chemistry*", Chem. Rev. **93** (1993) 1023–1036; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*", 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; J. D. Smith: „*Organometallic Compounds of the Heavier Alkali Metals*", Adv. Organomet. Cem. **43** (1998) 267–348; M. Driess: „*Multiple-Shell Clusters of Alkali-Rich Phosphanides and Arsanides*", Acc. Chem. Res. **32** (1999) 1017–1025.

dispergierten Metalle mit *Organylhalogeniden* RX („*Direktverfahren*“) bzw. mit *Quecksilberdiorganylen* („*Transmetallierung*“) in *gesättigten Kohlenwasserstoffen* erfolgen:

$$2\,M \xrightarrow[\textit{Direktverfahren}]{+\,RX;\ -\,MX} MR; \qquad 2\,M \xrightarrow[\textit{Transmetallierung}]{+\,HgR_2;\ -\,Hg} 2\,MR.$$

Darüber hinaus lassen sich *protonenaktive* Kohlenwasserstoffe RH wie Cyclopentadien C_5H_6, *aromatische Kohlenwasserstoffe* ArH wie Naphthalin $C_{10}H_8$ sowie einige *ungesättigte* Kohlenwasserstoffe (Cäsium addiert sich sogar an Ethylen) in geeigneten Reaktionsmedien (z. B. Tetrahydrofuran, Dimethylethylenglykol im Falle von ArH) unter *Metall/Wasserstoffaustausch* („*Direktmetallierung*“) bzw. unter *Anlagerung der Alkalimetalle* („*Metalladdition*“) in alkalimetallorganische Verbindungen verwandeln:

$$HR \xrightarrow[\textit{Direktmetall.}]{+\,M;\ -\frac{1}{2}H_2} MR; \qquad ArH \xrightarrow[\textit{Metalladd.}]{+\,M} M^+\,ArH^- \xrightarrow[\textit{Metalladd.}]{+\,M} 2\,M^+\,ArH^{2-}.$$

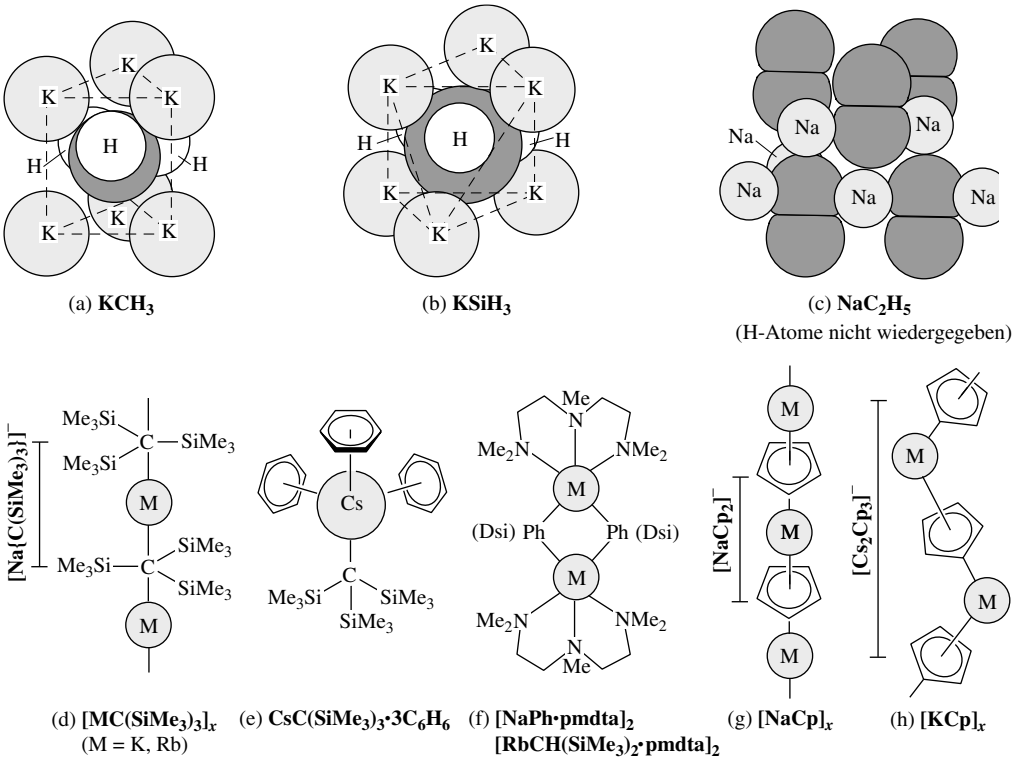
Schließlich erhält man Alkalimetallorganyle in *doppelten Umsetzungen* durch Zusammengeben etherischer Lösungen von Lithiumorganylen und Alkalimetall-*tert*-butylaten („*Metallaustausch*“), z. B. $LiCH_3 + MO\,t\,Bu \rightarrow LiO\,t\,Bu + MCH_3$ (unlöslich im Falle M = Na, K, Rb, Cs).

Eigenschaften. Aufgrund ihres salzartigen Baus (s. u.) stellen die organischen Verbindungen der schwereren Alkalimetalle nicht unzersetzt schmelzende, in Kohlenwasserstoffen meist unlösliche, extrem reaktive Feststoffe dar, die sich an der Luft von selbst entzünden und praktisch alle wasserstoffhaltigen Lösungsmittel (selbst Kohlenwasserstoffe) mehr oder minder rasch deprotonieren (man beobachtet sogar Eigendeprotonierung, z. B. $2\,NaC_2H_5 \rightarrow Na_2C_2H_4 + C_2H_6$). Sie lassen sich insgesamt weit schlechter als die weniger reaktiven Lithiumorganyle handhaben. Etwas leichter handhabbar sind allenfalls die Alkalimetallderivate von protonenaktiveren Kohlenwasserstoffen wie Acetylen C_2H_2, Triphenylmethan Ph_3CH, Cyclopentadien C_5H_6, ferner die Alkalimetalladdukte an aromatische und andere ungesättigte Verbindungen wie Naphthalin $C_{10}H_8$, Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Diphenyl $C_6H_5{-}C_6H_5$, Tetraphenylethylen $Ph_2C{=}CPh_2$, Diphenylacetylen $PhC{\equiv}CPh$, die in der Regel mesomeriestabilisierte Organylanionen enthalten. Auch wirken sie weniger stark deprotonierend und sind demgemäß in Kohlenwasserstoffen oder Ethern wie Tetrahydrofuran haltbar.

Strukturen. Die MC-Bindungen der organischen Verbindungen von schwereren Alkalimetallen sind dominant *heterovalent*, weshalb den betreffenden *Metallorganylen* M^+R^- – wie übrigens auch den verwandten *Metallsilylen* $M^+SiR_3^-$ und *-germylen* $M^+GeR_3^-$ – vielfach eine dreidimensionale *Salzstruktur* zukommt. So kristallisieren etwa die Organyl-Verbindungen „*Methylkalium*“, „*-rubidium*“ und „*-cäsium*“ MCH_3 mit der „*Nickelarsenid-Struktur*“ (M^+ oktaedrisch von CH_3^- und CH_3^- trigonal-prismatisch von M^+ umgeben) und die entsprechenden Silyle $MSiH_3$ und Germyle $MGeH_3$ mit der „*Natriumchlorid-Struktur*“ (M^+ bzw. EH_3^- oktaedrisch von EH_3^- bzw. M^+ koordiniert; $CsGeH_3$ besitzt TlI-Struktur). Die mit NH_3, PH_3 und AsH_3 sowie H_3O^+, H_3S^+ und H_3Se^+ isovalenzelektronischen Anionen CH_3^-, SiH_3^-, GeH_3^- sind wie erstere Gruppen pyramidal gebaut (Winkel HCH/HSiH/HGeH = 108.6/$\approx$ 94/$\approx$ 92.5°; zum Vergleich Winkel HNH/HPH/HAsH = 106.8/93.5/92.0°). Der Grund für die unterschiedliche Koordination der CH_3-Gruppen einerseits und SiH_3-/GeH_3-Gruppen andererseits mit sechs Alkalimetallkationen (trigonal-prismatisch bzw. oktaedrisch) rührt offensichtlich von der ausgeprägten trigonalen Gestalt der kleinen Methylgruppen und der mehr kugelförmigen Gestalt der großen Silyl- und Germylgruppen: erstere erlaubt eine dichtere Ionenpackung bei einer Struktur vom NiAs-Typ (vgl. Fig. 267a), letztere eine elektrostatisch ausgewogenere Ionenpackung bei einer Struktur vom NaCl-Typ (vgl. Fig. 267b). Die Struktur von „*Methylnatrium*“ $NaCH_3$ weist sowohl Strukturelemente von „*Methyllithium*“ $LiCH_3$ als auch solche der besprochenen schwereren Alkalimetallmethyle auf: die Hälfte der Na^+- und CH_3^--Ionen bilden – zu parallelen Ketten aufgereihte – Tetramere $(NaCH_3)_4$, die andere Hälfte der Ionen liegt zwischen den in zwei Raumrichtungen orientierten Kettenscharen. „*Ethylnatrium*“ NaC_2H_5 bevorzugt andererseits eine Struktur aus *Doppelschichten*, wobei sich die Außenseiten aus parallel nebeneinander angeordneten, senkrecht stehenden Ethylgruppen aufbauen, deren ins Innere gerichtete CH_2-Gruppen jeweils von vier Na^+-Ionen trigonal-pyramidal koordiniert sind (Fig. 267c). „*Natrium-*“ bzw. „*Kaliumhydrogenacetylenid*“ MC_2H bilden analog NaC_2H_5 Doppelschichten (quadratische anstatt der trigonalen C_2-Packung in NaC_2H_5; jedes C-Atom ist quadratisch-pyramidal von $5\,M^+$-Ionen umgeben).

„*Tris(trimethylsilyl)methylkalium*“ $KC(SiMe_3)_3$ und „*-rubidium*“ $RbC(SiMe_3)_3$ (Trisylalkalimetalle ≙ MTsi) kristallieren aus Benzol lösungsmittelfrei in Form linearer parallel zueinander angeordneten Ketten, in denen sich M^+ und planare $C(SiMe_3)_3^-$-Ionen abwechseln (Fig. 267d) und agostische Kräfte zwischen den Ketten wirksam sind. Hiernach erniedrigt sich mit wachsender Raumerfüllung von R in $[MR]_x$ die Dimensionalität der polymeren Alkalimetallorganyle ($[KCH_3]_x$/$[NaC_2H_5]_x$ bzw. $[MC_2H]_x$/$[KC(SiMe_3)_3]_x$: 3-/2-/1-dimensional). Durch Addition von *Donoren* an das Alkalimetallion von MR lassen

sich die Polymeren weiter in „0-dimensionale“ Oligomere aufspalten. So kristallisiert „*Tris(trimethylsilyl)-methylcäsium*“ $CsC(SiMe_3)_3$ aus Benzol lösungsmittelhaltig in Form von Benzoladdukten der Monomeren aus (Fig. 267e). Auch liegen die pmdta-Addukte NaPh(pmdta) und $RbCH(SiMe_3)_2$(pmdta) von „*Phenylnatrium*“ und Disilylrubidium $RbCH(SiMe_3)_2$ analog LiPh(tmeda) (vgl. Formel (i) auf S. 1268) in Form von Dimeren vor (pmdta = $(Me_2NCH_2CH_2)_2NMe$; $KZ_{Na} = 5$ anstelle $KZ_{Li} = 4$ in der Lithiumverbindung; vgl. Fig. 267f). Als Donoren können auch die Organylanionen wirken. So wurde mit $[NaTsi_2]^-$ ($Tsi = C(SiMe_3)_3$) erstmals ein „*Dialkylnatrat*“ – isoelektronisch mit $MgTsi_2$ (S. 1235) – gewonnen (vgl. den markierten Ausschnitt in Fig. 267d).



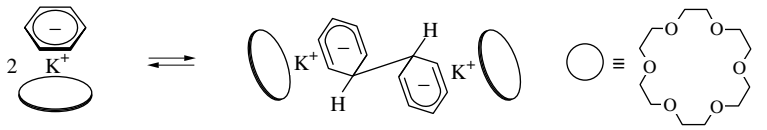
(a) **KCH_3** (b) **$KSiH_3$** (c) **NaC_2H_5** (H-Atome nicht wiedergegeben)

(d) **$[MC(SiMe_3)_3]_x$** (M = K, Rb) (e) **$CsC(SiMe_3)_3 \cdot 3C_6H_6$** (f) **$[NaPh \cdot pmdta]_2$** **$[RbCH(SiMe_3)_2 \cdot pmdta]_2$** (g) **$[NaCp]_x$** (h) **$[KCp]_x$**

Fig. 267 Strukturen (Kalotten- und Valenzstrichmodelle) von Alkalimetallorganylen: **(a)** Methylkalium. – **(b)** Silylkalium. – **(c)** Ethylnatrium. – **(d)** Trisylkalium und -rubidium sowie Ditrisylnatrat. – **(e)** Tribenzoladdukte von Trisylcäsium. – **(f)** Donoraddukte von Phenylnatrium und Disilylrubidium. – **(g)** Cyclopentadienylnatrium sowie Dicyclopentadienylnatrat. – **(h)** Cyclopentadienylkalium und Tricyclopentadienyldicäsat.

Unter den *Cyclopentadienyl-Verbindungen bildet* „*Natriumcyclopentadienid*“ $[NaCp]_x$ lineare, „*Kaliumcyclopentadienid*“ $[KCp]_x$ zickzack-gewinkelte, nebeneinander angeordnete Ketten, in welchen sich M^+- und $C_5H_5^-$-Ionen abwechseln und agostische Kräfte zwischen den Ketten wirken. $[RbCp]_x$ und $[CsCp]_x$ sind wohl analog $[KCp]_x$ gebaut. Durch Addition von Cp^- lassen sich die Ketten aufspalten, z. B. unter Bildung des „*Natrocens*“ („*Sodocens*“) $NaCp_2^-$ bzw. des Tripeldecker-Anions $Cs_2Cp_3^-$ (vgl. markierte Ausschnitte in Fig. 267g und h; die $Cs_2Cp_3^-$-Ionen sind über zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu Schichten verknüpft). Erwähnt sei auch das Tetrahydrofuranaddukt $(THF)_3KC_5(CH_2Ph)_5$ des monomeren „*Kaliumpentabenzylcyclopentadienids*“ $KC_5(CH_2Ph)_5$ ($KZ_K = 8$; K ist pentahapto- (η^5-) an den Cyclopentadienylring geknüpft).

In analoger Weise wie in den Alkalimetallcyclopentadieniden sind offensichtlich die M^+-Ionen in den aus Alkalimetallen und Aromaten zugänglichen Alkalimetallaromaten gebunden. So werden in Gegenwart von 18-Krone-6 Benzol oder Toluol durch Kalium zu Radikalanionen reduziert, die in verdünnter Lösung als paramagnetische Monomere (a) vorliegen, beim Konzentrieren der Lösung reversibel dimerisieren und als *tiefrote* diamagnetische Salze auskristallisieren:



(a) **[K(C_6H_6)(Krone)]** (b) **[K(C_6H_6)(Krone)]$_2$**

In analoger Weise lässt sich Naphthalin mit Alkalimetallen in Ethern wie THF oder DME in Salze $M^+C_{10}H_8^-$ mit dem *moosgrünen* Naphthalin-Radikalanion verwandeln. In Anwesenheit mehrzähniger Donoren kann Naphthalin auch in das Dianion überführt werden (in kristallinem $[Li(tmeda)^+]_2C_{10}H_8^{2-}$ überkappen die Lithiumatome unterschiedliche Naphthalinringe auf entgegengesetzten Seiten). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang zudem der Alkalimetallgraphit (S. 880).

Die Übertragung von Elektronen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist häufig mit strukturellen Änderungen letzterer verbunden. So geht etwa das wannenförmige, nicht-aromatische Cyclooctatetraen C_8H_8 (acht π-Elektronen) bei der Beladung mit Elektronen über das Radikalanion $C_8H_8^-$ (planarer Bau) in das planare, aromatische Dianion $C_8H_8^{2-}$ mit zehn π-Elektronen über ($n = 2$ in der für aromatische Systeme geltenden Abzählformel $4n + 2$). Auch dimerisiert Diphenylacetylen PhC≡CPh nach Aufnahme eines Elektrons zu „*Dialkalimetalltetraphenylbutadiendiid*“ PhC═CPh—CPh═CPh^{2-} (das Dianion wird – meist als Lithiumsalz – zur Synthese von fünfgliederigen Heterocyclen mit einem Heteroatom wie B, Ge, Sn, As, Sb, Se genutzt).

Derivate. Unter den Derivaten der Alkalimetallorganyle seien in erster Linie die aus Alkalimetallen und Alkoholen gewinnbaren **Alkalimetallalkoxide MOR** genannt, denen etwa im Falle von $MOCMe_3$ (und $MOSiMe_3$ (M = K, Rb, Cs) eine Kubanstruktur zukommt mit tetrameren Moleküleinheiten (M und O abwechselnd in den Ecken eines Würfels; vgl. S. 1266), während $NaOCMe_3$ Hexa- und Nonamere bildet (Na und O im ersteren Fall abwechselnd in den Ecken eines hexagonalen Prismas, vgl. S. 1266). Die durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Kohlenmonoxid erhältlichen **„Alkalimetallcarbonyle“ $(MCO)_n$** sind sowohl *dimer* ($n = 2$; Salze von *Acetylendiol* HO—C≡C—OH) als auch *hexamer* ($n = 6$; Salze von *Hexahydroxybenzol* $C_6(OH)_6$). Ähnliche Strukturen wie den Alkoxiden kommen auch den **Alkalimetallamiden** und **-imiden MNR_2** und **$MN{=}CR_2$** zu (z. B. Kubanstruktur im Falle von $[CsNHSiMe_3]_4$ und $[LiNa_3\{N{=}C(NMe_2)_2\}_4 \cdot 3OP(NMe_2)_3]$: Cs bzw. Li/Na und N abwechselnd in den Würfelecken; jedes Na ist zusätzlich mit $OP(NMe_2)_3$ koordiniert). Na ist zusätzlich mit $OP(NMe_2)_3$ koordiniert. Auch existieren nicht nur von ROH, R_2NH, RNH_2, sondern darüber hinaus von den Homologen RYH, R_2ZH, RZH_2 (Y = Chalkogen; Z = Pentel) Alkalimetall- (und Dialkalimetall-) Salze (vgl. Derivate der Lithiumorganyle, S. 1269). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang das Phosphanid $[Na_4]^{2+}[P(SiFTip_2)(Si\mathit{i}Pr_3)^-]_2$ (Tip = 2,4,6-$\mathit{i}Pr_3C_6H_2$), welches einen planaren Ring aus vier Na-Atomen enthält, und das Dikation $[Na_2Mg_2(N\mathit{i}Pr_2)_4]^{2+}$ mit achtgliederigem Ring NaNMgNNaNMgN, der als „*inverser Kronenether*“ zwei H^--Ionen im Zentrum zu binden vermag.

Verwendung. Die in organischen Medien gelösten Alkalimetall-Aromaten dienen ähnlich wie die Alkalimetalle in fl. NH_3 als starke Reduktionsmittel sowohl in der anorganischen als auch organischen Chemie. Ferner lassen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf dem Wege einer Addition von Alkalimetallen und Protolyse der gebildeten Alkalimetallorganyle reduzieren (vgl. z. B. „*Birch-Reduktion*“ in der organischen Chemie). Eine gewisse Bedeutung hat der Einsatz von LiBu/KtBu-Mischungen als Base gefunden („*Lochmann-Schlosser-Superbase*“). Mit ihr lässt sich etwa Propen $CH_2{=}CH—CH_3$ glatt in „*Allylkalium*“ $K^+[H_2C—CH—CH_2]^-$ umwandeln (LiBu alleine addiert sich an die Doppelbindung; die Metallierung erfolgt regioselektiv).

Teil C
Nebengruppenelemente

Periodensystem der Nebengruppenelemente

	III	IV	V	VI	VII	VIII bzw. 0			I	II	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
4	21 **Sc** 44.956	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.942	24 **Cr** 51.996	25 **Mn** 54.938	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933	28 **Ni** 58.693	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.39	4
5	39 **Y** 88.906	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.906	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** 97.907	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.906	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.868	48 **Cd** 112.411	5
6	57 **La** 138.906	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.948	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.08	79 **Au** 196.967	80 **Hg** 200.59	6
7	89 **Ac** 227.028	104 **Rf** 267	105 **Db** 268	106 **Sg** 271	107 **Bh** 272	108 **Hs** 278	109 **Mt** 276	110 **Ds** 282	111 **Rg** 280	112 **Eka-Hg** 286	7
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	III	IV	V	VI	VII	VIII bzw. 0			I	II	

„Das unterscheidet die naturwissenschaftlichen Entdeckungen von den künstlerischen Schöpfungen, dass erstere im Erkennen zwar verborgener, seit Urbeginn der Welt bereits erschaffener Naturgesetze bestehen, letztere aber in der Neuschaffung individueller, in der Schöpfung noch offen gelassener Werke. Hätten z. B. Männer wie Galvani, Hertz, Keppler, Newton oder Röntgen nicht gelebt, so gäbe es heute trotzdem – natürlich unter anderer Bezeichnung – die galvanischen Erscheinungen, die Hertz'schen Wellen, die Kepler'schen Gesetze, die Newton'schen Axiome und die Röntgenstrahlen; wären aber Männer wie Beethoven, Dante, Goethe, Schubert, Wagner oder Schönberg nicht geboren, so gäbe es unwiderruflich keine Neunte, keine Göttliche, keinen Faust, keine Unvollendete, keinen Ring und keinen Moses und Aron".

EGON WIBERG

Kapitel XIX

Nebengruppenelemente (Äußere Übergangsmetalle)

1 Periodensystem (Teil III)[1] der Nebengruppenelemente

Entsprechend dem auf S. 76 Besprochenen zählt man die 68 Elemente mit den Ordnungszahlen 21–30 (Sc bis Zn), 39–48 (Y bis Cd), 57–80 (La bis Hg) und 89–112 (Ac bis Eka-Hg), die ausschließlich *Metalle* darstellen, zu den **Nebengruppenelementen** bzw. **Übergangsmetallen**. Bei ihnen erfolgt, wie ebenfalls bereits erläutert wurde (S. 90), ein Ausbau der *zweitäußersten* Elektronenschalen mit *zehn* d-Elektronen von 8 auf 18 (**„äußere"** Übergangsmetalle; „d-*Block-Elemente*") bzw. der *drittäußersten* Elektronenschalen mit *vierzehn* f-Elektronen von 18 auf 32 Elektronen (**„innere"** Übergangsmetalle; „f-*Block-Elemente*"). Im folgenden wollen wir uns etwas näher mit den 40 äußeren Übergangsmetallen (**Übergangsmetalle** bzw. **Nebengruppenelemente im engeren Sinne**) befassen, und zwar mit ihren *Elektronenkonfigurationen*, mit ihrer *Einordnung in das Periodensystem* sowie mit *Trends einiger ihrer Eigenschaften*. Die 28 inneren Übergangsmetalle (**„Lanthanoide"**, **„Actinoide"**) werden auf S. 1877 behandelt.

1.1 Elektronenkonfiguration der Nebengruppenelemente

Wie auf S. 91 erläutert wurde, bauen nach den Elementen 1–18 (1.–3. Periode) die zwei auf das Edelgas „Argon" folgenden Elemente „Kalium" (Ordnungszahl 19) und „Calcium" (Ordnungszahl 20) ihre beiden neu hinzukommenden Elektronen in der 4. Elektronenschale als s-Elektronen ein, obwohl die vorhergehende 3. Schale mit ihren 8 Elektronen (zwei s- und sechs p-Elektronen) noch nicht gesättigt ist, sondern gemäß der für $n = 3$ geltenden maximalen Elektronenzahl $2 \cdot n^2 = 18$ insgesamt noch weitere *zehn* d-Elektronen aufnehmen kann (vgl. hierzu Fig. 31 auf S. 95). Entsprechendes gilt für die zwei neu hinzukommenden Elektronen im Falle der auf die Edelgase „Krypton", „Xenon" und „Radon" folgenden beiden Elemente. Erst nach Erreichen der s-Zweierschale („Heliumschale") in der 4., 5., 6. und 7. Periode erfolgt dann die noch ausstehende weitere Auffüllung der 3., 4., 5. und 6. Schale mit d-Elektronen sowie auch f-Elektronen.

In der 4. Periode füllen demgemäß die auf Kalium und Calcium folgenden 10 Übergangsmetalle („*1. Übergangsreihe*", „*3d-Metalle*") „Scandium" (Ordnungszahl 21) bis „Zink" (Ordnungszahl 30) die Elektronenzahl acht der **3. Schale** mit 10 d-Elektronen auf die Maximalzahl 18 auf. Vgl. hierzu Tab. 115, in welcher die neu hinzugekommenen Elektronen in der Spalte „Schalenaufbau" durch fetteren Druck hervorgehoben sind (bezüglich einer Erläuterung der Spalte „Elektronenkonfiguration" vgl. S. 96). Anschließend vervollständigt sich die 4. Schale durch die 6 Hauptgruppenelemente 31 (Gallium) bis 36 (Krypton) mit sechs p-Elektronen von der Zahl 2 auf die nächststabile Zahl 8 („Kryptonschale").

[1] **Teil I**: S. 73, **Teil II**: S. 297, **Teil IV**: S. 1897.

Tab. 115 Aufbau der Elektronenhülle der Nebengruppenelementatome (Gasphase) im Grundzustand (über die Elektronenanordnungen der in der Tabelle ausgelassenen Elemente (punktierte Linien) und ihre Einordnung in das Periodensystem wird auf S. 1878f berichtet; die Elektronenanordnung der Elemente 104–112 ist bisher experimentell nicht gesichert).

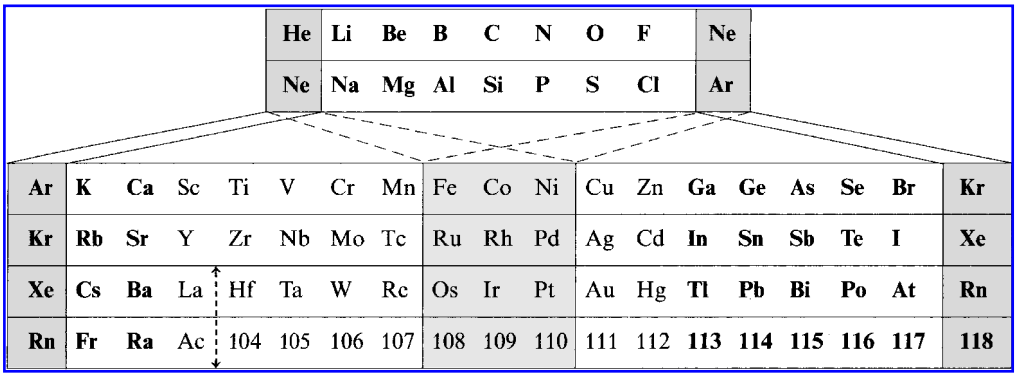
	Elemente E		Elektronenkonfiguration		Schalenaufbau						
	Nr. E	Name	Symbol	Term	1s	2sp	3spd	4spdf	5spdf	6spd	7s
4. Periode (1. Übergangsreihe)	21 **Sc**	Scandium	$[Ar]3d^14s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	8 + **1**	2			
	22 **Ti**	Titan	$[Ar]3d^24s^2$	$^3F_2$	2	8	8 + **2**	2			
	23 **V**	Vanadium	$[Ar]3d^34s^2$	$^4F_{3/2}$	2	8	8 + **3**	2			
	24 **Cr**	Chrom	$[Ar]3d^54s^1$	$^7S_3$	2	8	8 + **5**	1			
	25 **Mn**	Mangan	$[Ar]3d^54s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	8 + **5**	2			
	26 **Fe**	Eisen	$[Ar]3d^64s^2$	$^5D_4$	2	8	8 + **6**	2			
	27 **Co**	Cobalt	$[Ar]3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$	2	8	8 + **7**	2			
	28 **Ni**	Nickel	$[Ar]3d^84s^2$	$^3F_4$	2	8	8 + **8**	2			
	29 **Cu**	Kupfer	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	8 + **10**	1			
	30 **Zn**	Zink	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$^1S_0$	2	8	8 + **10**	2			
5. Periode (2. Übergangsreihe)	39 **Y**	Yttrium	$[Kr]4d^15s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	18	8 + **1**	2		
	40 **Zr**	Zirconium	$[Kr]4d^25s^2$	$^3F_2$	2	8	18	8 + **2**	2		
	41 **Nb**	Niobium	$[Kr]4d^45s^1$	$^6D_{1/2}$	2	8	18	8 + **4**	1		
	42 **Mo**	Molybdän	$[Kr]4d^55s^1$	$^7S_3$	2	8	18	8 + **5**	1		
	43 **Tc**	Technetium	$[Kr]4d^55s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	18	8 + **5**	2		
	44 **Ru**	Ruthenium	$[Kr]4d^75s^1$	$^5F_5$	2	8	18	8 + **7**	1		
	45 **Rh**	Rhodium	$[Kr]4d^85s^1$	$^4F_{9/2}$	2	8	18	8 + **8**	1		
	46 **Pd**	Palladium	$[Kr]4d^{10}$	$^1S_0$	2	8	18	8 + **10**			
	47 **Ag**	Silber	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	8 + **10**	1		
	48 **Cd**	Cadmium	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$^1S_0$	2	8	18	8 + **10**	2		
6. Periode (3. Übergangsreihe)	57 **La**	Lanthan	$[Xe]5d^16s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	18	18	8 + **1**	2	
	72 **Hf**	Hafnium	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	$^3F_2$	2	8	18	32	8 + **2**	2	
	73 **Ta**	Tantal	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	$^4F_{3/2}$	2	8	18	32	8 + **3**	2	
	74 **W**	Wolfram	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	$^5D_0$	2	8	18	32	8 + **4**	2	
	75 **Re**	Rhenium	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	18	32	8 + **5**	2	
	76 **Os**	Osmium	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	$^5D_4$	2	8	18	32	8 + **6**	2	
	77 **Ir**	Iridium	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	$^4F_{9/2}$	2	8	18	32	8 + **7**	2	
	78 **Pt**	Platin	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	$^3D_3$	2	8	18	32	8 + **9**	1	
	79 **Au**	Gold	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	32	8 + **10**	1	
	80 **Hg**	Quecksilber	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	$^1S_0$	2	8	18	32	8 + **10**	2	
7. Periode (4. Übergangsreihe)	89 **Ac**	Actinium	$[Rn]6d^17s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	18	32	18	8 + **1**	2
	104 **Rf**	Rutherfordium	$[Rn]5f^{14}6d^27s^2$	$^3F_2$	2	8	18	32	32	8 + **2**	2
	105 **Db**	Dubnium	$[Rn]5f^{14}6d^37s^2$	$^4F_{3/2}$	2	8	18	32	32	8 + **3**	2
	106 **Sg**	Seaborgium	$[Rn]5f^{14}6d^47s^2$	$^5D_0$	2	8	18	32	32	8 + **4**	2
	107 **Bh**	Bohrium	$[Rn]5f^{14}6d^57s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	18	32	32	8 + **5**	2
	108 **Hs**	Hassium	$[Rn]5f^{14}6d^67s^2$	$^5D_4$	2	8	18	32	32	8 + **6**	2
	109 **Mt**	Meitnerium	$[Rn]5f^{14}6d^77s^2$	$^4F_{9/2}$	2	8	18	32	32	8 + **7**	2
	110 **Ds**	Darmstadtium	$[Rn]5f^{14}6d^87s^2$	$^3F_4$	2	8	18	32	32	8 + **8**	2
	111 **Rg**	Röntgenium	$[Rn]5f^{14}6d^97s^2$	$^2D_{5/2}$	2	8	18	32	32	8 + **9**	2
	112 **Eka-Hg**		$[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2$	$^1S_0$	2	8	18	32	32	8 + **10**	2

Die Besetzung der für die d-Elektronen zur Verfügung stehenden *fünf* d-Orbitale der 3. Schale erfolgt gemäß der 1. Hund'schen Regel (S. 96) zunächst *einzeln* mit Elektronen des gleichen Spins. Dann beginnt die *paarige* Einordnung der Elektronen. Hierbei kommt – im Sinne des auf S. 96 Erörterten – der „*halb*"- sowie „*vollbesetzten*" d-Unterschale (d^5 sowie d^{10}-Konfiguration) eine etwas erhöhte Stabilität zu. Dies äußert sich u. a. darin, dass beim „Chrom" (Ordnungszahl 24) und beim „Kupfer" (Ordnungszahl 29) je *eines* der beiden s-Elektronen der äußersten Schale in die zweitäußerste Schale als d-Elektron überwechselt, wodurch sich eine halb- bzw. vollbesetzte d-Unterschale ergibt (vgl. Tab. 115).

In analoger Weise wie in der 4. Periode füllen in der 5. Periode die auf die Hauptgruppenelemente „Rubidium" (Ordnungszahl 37) und „Strontium" (Ordnungszahl 38) folgenden 10 Übergangsmetalle

(„*2. Übergangsreihe*“, „*4d-Metalle*“) „Yttrium“ (Ordnungszahl 39) bis „Cadmium“ (Ordnungszahl 48) die Elektronenzahl 8 der **4. Schale** mit *zehn* d-Elektronen auf die nächststabile Anordnung von 18 Elektronen auf (Tab. 115), während die dann folgenden 6 Hauptgruppenelemente 49 (Indium) bis 54 (Xenon) mit sechs p-Elektronen die mit Rubidium und Strontium begonnene 5.

wie in der *rechten Hälfte* (Edelmetalle bis Edelgase) unter die entsprechenden Gruppen der darüberstehenden beiden *Achterperioden* eingeordnet werden.



Die durch fetteren Druck hervorgehobenen Elemente der kurzen und langen Perioden (**„Hauptgruppen“**; Auffüllung der äußersten Elektronenhauptschalen) zeigen dabei untereinander eine *besonders nahe chemische Verwandtschaft*, während die durch normalen Druck wiedergegebenen Elemente (**„Nebengruppen“**; Auffüllung der zweitäußersten Elektronenhauptschalen) den zugehörigen Gruppen der beiden Achterperioden *weniger eng verwandt* sind (der gestrichelte Pfeil bringt die an dieser Stelle ausgelassenen je 14 Lanthanoide und Actinoide zum Ausdruck).

Diese Beziehungen der Haupt- und Nebengruppen zueinander können in zweierlei Weise – durch das *Lang*- und das *Kurzperiodensystem* – zum Ausdruck gebracht werden.

Beim **„Langperiodensystem“** setzt man, wie auf S. 76 bereits besprochen wurde, die besonders eng verwandten Elemente einfach übereinander und lässt bei den beiden kurzen Achterperioden, bei denen die Übergangselemente der langen Perioden fehlen, einen entsprechenden Raum frei. In den durch *arabische Nummern* 1 bis 18 bezeichneten Elementgruppen dieses Systems nehmen die Übergangsmetalle die Spalten 3 bis 12 ein, wobei die *links stehenden*, sich an die Alkali- und Erdalkalimetalle anschließenden Metalle auch als „*frühe Übergangsmetalle*“, die *rechts stehenden*, den Elementen der Bor- und Kohlenstoffgruppe vorausgehenden Metalle als „*späte Übergangsmetalle*“ bezeichnet werden. Die Zugehörigkeit der Übergangs- zu den Hauptgruppen kann im Langperiodensystem durch *römische Gruppennummern* 0 bis VIII angedeutet werden, wobei man die doppelte Periodizität der langen Perioden durch Beifügen der Buchstaben a und b bzw. A und B zum Ausdruck bringt (vgl. S. 77). Die so entstehende Anordnung (Tafel I, vorderer Buchdeckel) ist zwar recht übersichtlich, lässt aber die Zusammenhänge zwischen Haupt- und Nebengruppen nicht deutlich erkennen.

Das unten wiedergegebene **„Kurzperiodensystem“** bringt diese Zusammenhänge durch Unterteilung der langen Perioden in zwei kurze Perioden zum Ausdruck und unterscheidet die Elemente der Haupt- und Nebengruppen voneinander durch verschiedenes Einrücken. Die so entstehende Anordnung ist zweckmäßiger, aber zugleich weniger übersichtlich als die erstere und täuscht zudem eine engere Verwandtschaft zwischen Haupt- und Nebengruppen vor, als sie in der Tat vorliegt.

Am besten vereinigt man die Übersichtlichkeit des Lang- und die Zweckmäßigkeit des Kurzperiodensystems durch eine **Kombination** beider Systeme, indem man im *Langperiodensystem* die Übergangsmetalle wie beim gekürzten Periodensystem (S. 74) nur durch eine gestrichelte senkrechte Linie andeutet und sie als „*Nebensystem*“ unterhalb des „*Hauptsystems*“ in der durch das *Kurzperiodensystem* zum Ausdruck gebrachten Einteilung anordnet (vgl. Tafel VI, hinterer Buchdeckel).

Kurzperiodensystem der Elemente

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	II	
1		1 **H**							2 **He**	1
	0 A B	I A B	II A B	III A B	IV A B	V A B	VI A B	VII A B	VIII A B	
2	2 **He**	3 **Li**	4 **Be**	5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**	2
3	10 **Ne**	11 **Na**	12 **Mg**	13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**	3
4	18 **Ar** 26 27 28 Fe Co Ni	19 **K** 29 Cu	20 **Ca** 30 Zn	21 Sc 31 **Ga**	22 Ti 32 **Ge**	23 V 33 **As**	24 Cr 34 **Se**	25 Mn 35 **Br**	26 27 28 Fe Co Ni 36 **Kr**	4
5	36 **Kr** 44 45 46 Ru Rh Pd	37 **Rb** 47 Ag	38 **Sr** 48 Cd	39 Y 49 **In**	40 Zr 50 **Sn**	41 Nb 51 **Sb**	42 Mo 52 **Te**	43 Tc 53 **I**	44 45 46 Ru Rh Pd 54 **Xe**	5
6	54 **Xe** 76 77 78 Os Ir Pt	55 **Cs** 79 Au	56 **Ba** 80 Hg	57 La 81 **Tl**	72 Hf 82 **Pb**	73 Ta 83 **Bi**	74 W 84 **Po**	75 Re 85 **At**	76 77 78 Os Ir Pt 86 **Rn**	6
7	86 **Rn** 108 109 110 Hs Mt Os	87 **Fr** 111 Rg	88 **Ra** 112 Eka-Hg	89 Ac 113 **Eka-Tl**	104 Rf 114 **Eka-Pb**	105 Db 115 **Eka-Bi**	106 Sg 116 **Eka-Po**	107 Bh 117 **Eka-At**	108 109 110 Hs Mt Os 118 **Eka-Rn**	7
	0 A B	I A B	II A B	III A B	IV A B	V A B	VI A B	VII A B	VIII A B	

Man kann die zehn Nebengruppen (3.–12. Gruppe des Periodensystems) der Reihe nach als „Scandiumgruppe“ (Sc, Y, La, Ac), „Titangruppe“ (Ti, Zr, Hf), „Vanadiumgruppe“ (V, Nb, Ta), „Chromgruppe“ (Cr, Mo, W), „Mangangruppe“ (Mn, Tc, Re), „Eisengruppe“ (Fe, Ru, Os), „Cobaltgruppe“ (Co, Rh, Ir), „Nickelgruppe“ (Ni, Pd, Pt), „Kupfergruppe“ (Cu, Ag, Au) und „Zinkgruppe“ (Zn, Cd, Hg) bezeichnen. Abweichend hiervon versteht man unter der „Eisengruppe“ auch die in der 8.–10. Gruppe (VIII. Nebengruppe) *nebeneinander* angeordneten Elemente Fe, Co, Ni, welche sich chemisch zum Teil ähnlicher als die drei untereinander stehenden Elemente Fe, Ru, Os der 8. Gruppe sind, und unterscheidet sie von den verbleibenden, der „Platingruppe“ zugehörigen Elementen Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. In analoger Weise könnte man in der 4.–6. Gruppe die drei leichten Elemente Ti, V, Cr einer „Titangruppe“, die sechs schweren Elemente Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W einer „Wolframgruppe“ zuordnen.

2 Trends einiger Eigenschaften der Nebengruppenelemente (Tafel IV)

Da sich die in Tab. 115 enthaltenen Übergangsmetalle nur im Bau der *zweitäußersten* Hauptschale voneinander unterscheiden, und die zweitäußerste Schale von *geringerem Einfluss* auf die Eigenschaften eines Atoms ist als die äußerste Schale, sind die *Eigenschaften der Nebengruppenelemente* einer Periode naturgemäß *nicht so charakteristisch voneinander verschieden*

wie die der Hauptgruppenelemente einer Periode. Das erkennt man schon daran, dass hier nicht wie dort Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle, sondern nur *Metalle* vorkommen und dass viele Elemente entsprechend der Anwesenheit von 2 Elektronen in der äußersten Schale *zweiwertig* aufzutreten imstande sind (z. B. Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} und Zn^{2+} in der 4. Periode). Immerhin beobachtet man auch bei den Übergangsmetallen eine gewisse – wenn auch gegenüber den Hauptgruppenelementen abgeschwächte – **Periodizität**, da auch die über das stabile s^2p^6-Oktett hinaus vorhandenen d-Elektronen der zweitäußersten Schale zur chemischen Bindung herangezogen werden können und damit einen Einfluss auf die Eigenschaften der Übergangsmetalle ausüben.

Einige Eigenschaften der äußeren Übergangsmetalle sind in Tafel IV zusammengestellt. Nachfolgend soll zunächst auf die *Wertigkeit* der Übergangsmetalle eingegangen werden. Anschließende Abschnitte befassen sich dann mit *Analogien und Diskrepanzen zwischen Haupt- und Nebensystem* sowie mit *Periodizitäten im Nebensystem*. Bezüglich der *Entdeckung der Übergangsmetalle* sowie ihrer *Verbreitung* in der Erdhülle (Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre, Erdkruste) und ihrer *Toxizität* vgl. Tafel II und V sowie S. 77f.

Wertigkeit

Die **Maximalwertigkeit** der Nebengruppenelemente entspricht wie die der Hauptgruppenelemente in vielen Fällen der *Gruppennummer*, die den Elementen im *kombinierten Periodensystem* zukommt (vgl. Periodensystem der Nebengruppenelemente auf S. 1301 und Tafel VI).

So treten die in den einzelnen Übergangsperioden des Langperiodensystems an *erster Stelle* stehenden Elemente (Sc, Y, La, Ac) maximal *dreiwertig*, die an *zweiter Stelle* stehenden (Ti, Zr, Hf) maximal *vierwertig*, die jeweils nachfolgenden Elemente maximal *fünfwertig* (V, Nb, Ta), *sechswertig* (Cr, Mo, W), *siebenwertig* (Mn, Tc, Re) bzw. *achtwertig* (Fe, Ru, Os; beim Fe ist bisher nur die maximale Wertigkeit sechs erreicht worden) auf. Dementsprechend lassen sich die ersten sechs Elemente einer jeden Übergangsperiode den Elementen der III. bis VIII. Hauptgruppe zuordnen, welche die gleichen Höchstwertigkeiten aufweisen.

Bei den folgenden Elementen der VIII., I. und II. Nebengruppe nimmt die Fähigkeit zur Abgabe der in der zweitäußersten Schale neu aufgenommenen Elektronen fortschreitend ab. So sind z. B. die an *letzter Stelle* der Übergangsperioden des Langperiodensystems stehenden Elemente (Zn, Cd, Hg) maximal nur noch *zweiwertig*, da die zweitäußerste Schale eine stabile Anordnung von $8 + 10 = 18$ Elektronen enthält (vgl. Tab. 115), welche Edelgascharakter besitzt und sich chemisch nur schwer angreifen lässt (Schalen mit 2, 8, 18 und 32 Elektronen sind besonders stabil, vgl. S. 90). Diese Elemente stehen daher den Elementen der II. Hauptgruppe nahe. Die an *zweitletzter* Stelle einer jeden Übergangsperiode stehenden Elemente (Cu, Ag, Au) erstreben in ihrem *einwertigen* Zustand, der dem der Elemente in der I. Hauptgruppe entspricht, ebenfalls diese beständige Achtzehnerschale, indem bei Valenzbetätigung nur *eines* Elektrons der äußersten Schale das zweite Elektron für den Bau dieser Achtzehnerschale zur Verfügung steht. Immerhin können die Elemente der I. Nebengruppe – anders als die der I. Hauptgruppe – aber insgesamt auch *zwei* oder *drei* sowie in Einzelfällen sogar *vier* oder *fünf* Valenzelektronen abgeben und damit außer *ein-* auch *zwei-* bis *fünfwertig* auftreten (vgl. S. 1439, 1456, 1469 sowie relativistische Effekte, S. 340, 1470). Die Maximalwertigkeiten der an *siebter* und *achter Stelle* (*viert-* und *drittletzter Stelle*) jeder Übergangsperiode stehenden Elemente (Co, Rh, Ir bzw. Ni, Pd, Pt) bilden einen Übergang von der hohen Wertigkeit der vorausgehenden (Fe, Ru, Os) zur niedrigen Wertigkeit der nachfolgenden Elemente (Cu, Ag, Au):

Wertigkeit	III Sc/Y/La	IV Ti/Zr/Hf	V V/Nb/Ta	VI Cr/Mo/W	VII Mn/Tc/Re	VIII bzw. 0 Fe/Ru/Os	 Co/Rh/Ir	 Ni/Pd/Pt	I Cu/Ag/Au	II Zn/Cd/Hg
max.	3/3/3	4/4/4	5/5/5	6/6/6	7/7/7	6/8/8	5/6/6 (7)*	4/4/6	4/5/5	2/2/2 (4)*
min.	0/0/0	−2/−2/−2	−3/−3/−3	−4/−4/−4	−3/−3/−3	−2/−2/−2	−3/−3/−3	−1/0/−2	0/0/−1	0/0/0

*) Nach Berechnungen sollten IrF_7, IrF_6^+ und HgF_4 existieren.

Zwischen der Maximalwertigkeit eines Übergangsmetalls und seiner **Minimalwertigkeit** (vgl. obige Zusammenstellung) existieren **Zwischenwertigkeiten**. So kann etwa das zweiwertige „Mangan“ Mn^{2+} die in der 3. Hauptschale neben dem s^2p^6-Oktett noch vorhandenen fünf d-Elektronen stufenweise zur chemischen Bindung heranziehen bzw. stufenweise durch Verbindungsbildung bis auf zehn d-Elektronen (abgeschlossene d-Schale) ergänzen und auf diese Weise außer zwei- auch drei-, vier-, fünf-, sechs- und

siebenwertig bzw. ein-, null-, minus ein-, minus zwei- und minus dreiwertig sein. Somit existieren bei Mangan *elf Oxidationsstufen*. In analoger Weise konnten bei „*Chrom*", „*Molybdän*", „*Wolfram*", „*Technetium*", „*Rhenium*", „*Ruthenium*" und „*Osmium*" elf, bei „*Rhodium*", „*Iridium*" und „*Platin*" zehn der elf möglichen Oxidationsstufen (d^0 bis d^{10}) verwirklicht werden. In der *stufenweisen* Abgabe oder Aufnahme von Elektronen (Oxidationsstufenwechsel um jeweils *eine Einheit*) unterscheiden sich die Übergangselemente von den entsprechenden Hauptgruppenelementen wie Chlor (1-, 3-, 5-, 7-wertig), Schwefel (2-, 4-, 6-wertig) oder Phosphor (3-, 5-wertig), bei denen die äußeren Elektronen – abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen – nur *paarweise* abgegeben werden, sodass sich die verschiedenen Oxidationsstufen um je *zwei Einheiten* voneinander unterscheiden. Demgemäß bilden z. B. die Hauptgruppenelemente bevorzugt *farblose, diamagnetische* Ionen (gerade Elektronenzahlen), die Nebengruppenelemente dagegen vielfach *farbige, paramagnetische* Ionen (ungerade Elektronenzahlen). Der Gang der **Oxidationsstufenspannweite** der Übergangsmetalle (vgl. obige Zusammenstellung) erklärt sich durch die *Erhöhung der Kernanziehungskräfte* auf die d-Elektronen innerhalb einer Periode von links nach rechts („zunehmende Kernladung") und innerhalb einer Gruppe von unten nach oben („abnehmender Atomradius"). Als Folge hiervon wird die oxidative Abspaltung von d-Elektronen in gleicher Richtung erschwert. Demgemäß lässt sich die *maximal mögliche Oxidationsstufe* der Übergangsmetalle (oxidative Abspaltung aller d-Elektronen) in der ersten Übergangsreihe noch bis zum Mangan, in der zweiten und dritten Übergangsreihe noch bis zum Ruthenium und Osmium, jedoch nicht darüber hinaus verwirklichen: bis zu den betreffenden Nebengruppenelementen (Mn, Ru, Os) nimmt die Oxidationsstufenspannweite zu, danach wieder ab, um bei den „späten" Übergangsmetallen Zn, Cd, Hg nur noch zwei Einheiten zu betragen. Auch erhöht sich innerhalb der Eisen-, Cobalt-, Nickel- und Kupfergruppe die *maximal erreichbare Oxidationsstufe* von oben nach unten (vgl. relativistische Effekte). Die leichte oxidative Abspaltbarkeit von d-Elektronen der „frühen" Übergangsmetalle hat darüber hinaus zur Folge, dass von Sc, Y, La, Zr, Hf bisher keine wahren ein- und zweiwertigen, von Ti keine einwertigen Komplexe isoliert werden konnten, da die betreffenden Oxidationsstufen außerordentlich disproportionierungsinstabil sind (vgl. S. 1516, 1523).

Analogien und Diskrepanzen zwischen Haupt- und Nebensystem

Allgemeines. Wie sich im Periodensystem der *Hauptgruppenelemente* in der Richtung nach links unten hin die *Metalle*, nach rechts oben hin die *Nichtmetalle* konzentrieren, nimmt im Periodensystem der *Nebengruppenelemente* (vgl. S. 1301 sowie Tafel VI), das ausschließlich aus Metallen besteht, in gleichen Richtungen wenigstens der metallische Charakter dieser Elemente insofern zu bzw. ab, als die Metalle nach links unten hin zunehmend *Basebildner* (z. B. AgOH, AuOH, $Hg(OH)_2$), nach rechts oben hin zunehmend *Säurebildner* (z. B. H_2CrO_4, $HMnO_4$, $HTcO_4$) sind. An die Stelle der Edelgase treten im Nebensystem die *Edelmetalle*. Die *Elektronegativitäten* (vgl. Tafel IV) steigen im kombinierten System für Neben- wie Hauptgruppen – von einigen Ausnahmen abgesehen – von *links unten nach rechts oben* hin an[2]. In ihren Verbindungen erstreben die Nebengruppen- wie die Hauptgruppenelemente, durch *Elektronenabgabe* (oder auch *-aufnahme*) die Elektronenkonfiguration der VIII. Gruppe (Edelgase bzw. Edelmetalle) zu erlangen. So ist z. B. Cu^+ mit Ni, Cd^{2+} mit Pd und Ac^{3+} mit Rn isoelektronisch.

Insgesamt sind die Eigenschaftsanalogien zwischen Haupt- und Nebensystem aber *nicht sehr ausgeprägt* und beschränken sich häufig nur auf die *gleiche Formelzusammensetzung*. So entspricht zwar – wie oben angedeutet wurde – die maximale *Wertigkeit* der Haupt- und Nebengruppenelemente vielfach übereinstimmend ihrer Gruppennummer. Doch vermögen die Metalle der I. *Nebengruppe* auch *höher als einwertig* aufzutreten. Auch unterscheiden sich die einzelnen Wertigkeiten bei den Nebengruppenelementen in der Regel um *eine Einheit*, bei den Hauptgruppenelementen aber um *zwei Einheiten*. Schließlich wächst der *edle Charakter* der Übergangselemente in der I. und II. sowie V., VI., VII. und VIII. Gruppe des Nebensystems *entgegen den Verhältnissen bei den Hauptgruppenelementen* von oben nach unten (Verschiebung der Normalpotentiale zu positiveren Werten; z. B. Au edler als Cu; Hg edler als Zn; vgl.

[2] Die Elektronegativitätsabnahme zwischen den Nebengruppenelementen Zn/Y bzw. Cd/La bzw. Hg/Ac geht auf die an der Stelle des Pfeils im Nebensystem (Tafel VI) ausgelassenen Hauptgruppenelemente Ga bis Sr, In bis Ba bzw. Tl bis Ra zurück, bei denen sich an den Stellen Kr/Rb, Xe/Cs bzw. Rn/Fr die Zahl elektronenbesetzter Schalen erhöht, was eine drastische Elektronegativitätsabnahme zur Folge hat.

relativistische Effekte, S. 340), während in den Nebengruppen III und IV, die sich unmittelbar an die Hauptgruppen I und II anschließen, die Verhältnisse gerade umgekehrt – also *analog wie bei den Hauptgruppenelementen* – liegen (Verschiebung der Normalpotentiale zu negativeren Werten: z. B. La unedler als Sc; Hf unedler als Ti; vgl. hierzu Anhang VI).

Die *Beständigkeit* der *höheren* Oxidationsstufen bzw. die *Unbeständigkeit* der *niedrigeren* Oxidationsstufen nimmt in den einzelnen *Nebengruppen* (Ausnahme: II. Gruppe) – anders als in den entsprechenden Hauptgruppen – mit wachsender Atommasse des Gruppenelements einheitlich zu (vgl. Anhang IV und relativistische Effekte, S. 340), z. B.: $Au^{3+}/W^{VI}/Re^{VII}/Os^{VIII}$ stabiler als $Cu^{3+}/Cr^{VI}/Mn^{VII}/Fe^{VIII}$ (unbekannt) (Hauptgruppen: $Tl^{3+}/Pb^{IV}/Bi^{V}$ instabiler als $Al^{3+}/Si^{IV}/P^{V}$), dagegen $Au^{+}/W^{3+}/Re^{2+}$ instabiler als $Cu^{+}/Cr^{3+}/Mn^{2+}$ (Hauptgruppen: $Tl^{+}/Pb^{2+}/Bi^{3+}$ stabiler als $Al^{+}/Si^{2+}/P^{III}$). Innerhalb der *Nebenperioden* erniedrigt sich die Beständigkeit der *Maximalwertigkeit* wie in den entsprechenden Hauptperioden, sodass etwa die Oxidationskraft in der Reihenfolge V^{V}, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Fe^{VIII} (nicht gewinnbar) und Co^{IV}, Ni^{IV}, Cu^{IV} steigt (vgl. Anhang VI).

Spezielles. Die *Eigenschaftsähnlichkeiten* zwischen den Elementen einer gegebenen *Neben-* und entsprechenden *Hauptgruppe* wachsen von der I. bis zur III. Gruppe stark an und sinken von da mit zunehmender Auffüllung der d-Schale der Nebengruppenelemente bis zur VIII. Gruppe wieder stark ab. Vergleichsweise *große Ähnlichkeit* besteht insbesondere bei den mittleren Gruppen zwischen dem 1. Glied der Neben- und dem 2. Glied der entsprechenden Hauptgruppe, also z. B. bei den Elementpaaren Sc/Al, Ti/Si, V/P. Gemäß dem Gesagten sind in der I. Neben- und Hauptgruppe die Elemente Cu, Ag, Au mit K, Rb, Cs *kaum zu vergleichen* (siehe Tafeln III + IV); die Analogien beschränken sich hier auf die *gleiche Formelzusammensetzung* von Verbindungen der Metalle im *einwertigen Zustand*. So sind die Elemente der *Kupfergruppe hoch schmelzende* und *siedende, edle* und deshalb gediegen vorkommende und als Münzmetalle verwendbare *Schwermetalle* (kleine Atomradien!), die Alkalimetalle niedrig schmelzende und siedende, unedle und deshalb nicht gediegen vorkommende Leichtmetalle (große Atomradien). Die *Ionen* der Kupfergruppe (*mehrere Wertigkeitsstufen*) sind *klein* und bilden aufgrund ihrer polarisierenden Wirkung Bindungen mit beachtlichen *Kovalenzanteilen* aus (höhere Metallelektronegativitäten). Letzteres drückt sich in der *Wasserunlöslichkeit* vieler Verbindungen und dem hohen *Komplexbildungsvermögen* aus. Die Alkalimetallionen (nur einwertig) sind andererseits groß und bilden aufgrund ihrer wenig polarisierenden Wirkung Bindungen mit deutlichen Heterovalenzanteilen aus (kleinere Metallelektronegativitäten), was sich in der Wasserlöslichkeit der meisten Verbindungen sowie in der geringeren Komplexbildungstendenz zeigt.

Die Unterschiede in der II. Neben- und Hauptgruppe (Zn, Cd, Hg und Ca, Sr, Ba) sind wegen der ausschließlichen *Zweiwertigkeit* beider Metallgruppen nicht ganz so ausgeprägt wie in der I. Gruppe, aber gleichwohl noch beträchtlich (Tafeln III + IV). So sind die Elemente der *Zinkgruppe* – verglichen mit den Erdalkalimetallen – *leichter sublimierbar, edler* und *dichter*. Auch haben die kleineren und deshalb polarisierender wirkenden zweiwertigen Ionen der Zinkgruppenelemente eine größere Tendenz zur Bildung wasserunlöslicher Verbindungen bzw. zur Komplexbildung als die zweiwertigen Erdalkalimetalle. Während der edle Charakter beim Übergang von der Kupfer- zur Zinkgruppe sinkt, wächst er umgekehrt beim Übergang von der Alkali- zur Erdalkaligruppe (vgl. Anhang VI).

Die Elemente der III. bzw. IV. Neben- und Hauptgruppe (Sc, Y, La, Ac und Ga, In, Tl bzw. Ti, Zr, Hf und Ge, Sn, Pb) ähneln sich in ihren Eigenschaften (Smp., Sdp., Dichte, Elektronegativität, Gang des edlen Charakters, Zunahme der Basizität der Trihydroxide $M(OH)_3$ bzw. Abnahme der Acidität der Dioxide MO_2 mit wachsender Masse von M, Wasserunlöslichkeit der Oxide usw.; vgl. Tafeln III + IV) stärker, sodass man die Elemente Sc, Y, La bzw. Ti, Zr, Hf schon als Homologe der Hauptgruppenelemente B, Al bzw. C, Si betrachtet hat. Dabei schließen sich die Elemente der *Scandium-* bzw. *Titangruppe* (hoch schmelzende und siedende, hauptsächlich drei- bzw. vierwertig auftretende Schwermetalle) in ihrem Verhalten eng an die links im Periodensystem angrenzenden zweiwertigen Erdalkali- und einwertigen Alkalimetalle an. Beispielsweise nimmt die *Löslichkeit* der Sulfate $M^{III}_2(SO_4)_3$ von Elementen der Scandiumgruppe wie die der Erdalkalimetallsulfate $M^{II}SO_4$ mit steigender Atommasse des Metalls ab. Auch stellen die Elemente der Scandium- und Titangruppe wie die der vorausgehenden Gruppen *starke Reduktionsmittel* dar, wobei sich allerdings der unedle Charakter der Elemente wegen Ausbildung einer *passivierenden Oxidschicht* nicht immer auswirkt (vgl. z. B. Aluminium), sodass insbesondere die Metalle der Titangruppe bei Raumtemperatur nicht sehr reaktiv sind. Eine Eigenschaft, worin sich die IV. Neben- und Hauptgruppe drastisch unterscheiden, besteht etwa im verschiedenen Gang der Stabilitäten von Zwei- und Vierwertigkeit (s. oben).

Die abnehmende Verwandtschaft von Neben- und Hauptgruppenelementen mit steigenden Gruppennummern ab der III. Gruppe hat zur Folge, dass sich die Analogien der Elemente in der V., VI., VII. Neben-

und Hauptgruppe in der Hauptsache auf die maximale *Fünf-, Sechs-* und *Siebenwertigkeit* sowie den *Säurecharakter* dieser Wertigkeitsstufen beziehen. Bezüglich der Eigenschaften der *Vanadium-, Chrom-* und *Mangangruppe* (hoch schmelzende und siedende Schwermetalle) sowie der Pentele, der Chalkogene und Halogene vgl. Tafeln III + IV.

Am krassesten ist die Unähnlichkeit in der VIII. Neben- und Hauptgruppe, wo die Metalle der *Eisen-, Cobalt-* und *Nickelgruppe* (Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt; hoch schmelzende und siedende Schwermetalle) mit den Edelgasen Kr, Xe, Rn außer der Reaktionsträgheit der Elemente der 2. und 3. Übergangsperiode („*Platinmetalle*") nichts mehr gemeinsam haben. Ausgeprägt ist bei diesen Nebengruppen zum Unterschied von den entsprechenden Hauptgruppen insbesondere die hohe, auch im Falle der Elemente der vorstehenden Nebengruppen V, VI und VII zu beobachtende *Komplexbildungstendenz*.

Periodizitäten innerhalb des Nebensystems

Die zur gleichen Nebengruppe gehörenden, also in **vertikaler Richtung** angeordneten Übergangsmetalle sind wie die senkrecht untereinander stehenden Hauptgruppenelemente in ihren Eigenschaften verwandt. Eine gute Übereinstimmung weisen hierbei *alle* Elemente der III. Nebengruppe (Sc, Y, La, Ac), eine schlechte Übereinstimmung *alle* Elemente der I. Nebengruppe (Cu, Ag, Au) auf, während sich im Falle der Elemente anderer Nebengruppen jeweils *zwei* besonders ähnlich sind, und zwar in der IV.–VIII. Nebengruppe das *zweite* und *dritte* Glied (Zr/Hf, Nb/Ta, Mo/W, Tc/Re, Ru/Os, Rh/Ir, Pd/Pt), in der II. Nebengruppe das *erste* und *zweite* Glied (Zn/Cd):

Dies hängt damit zusammen, dass sich – anders als im Falle der Elemente Ti bis Zn der 1. Übergangsreihe und Zr bis Cd der 2. Übergangsreihe – vor die Elemente Hf bis Hg der 3. Übergangsreihe zwischen La und Hf noch die 14 Lanthanoide einschieben, was eine zusätzliche Verkleinerung der Atome Hf bis Hg bedingt (vgl. „*Lanthanoid-Kontraktion*" sowie *relativistische Effekte* S. 340, 1470, 1501, 1934).

Als Folge hiervon sind etwa die Atom- und Ionenradien der Elementpaare Zr/Hf und Nb/Ta und damit deren chemische Eigenschaften (vgl. Tafel III) so ähnlich, dass ihre Trennung große Schwierigkeiten bereitet. Mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente Hf bis Hg nimmt der Einfluss der Lanthanoid-Kontraktion auf die Ionen- (nicht dagegen Atom-) Radien mehr und mehr ab (vgl. Anhang IV). Damit sind die Elementpaare Ag/Au und Cd/Hg in Ionenform viel leichter als die Paare Zr/Hf und Nb/Ta zu trennen; auch tritt hierdurch in der II. Nebengruppe die Ähnlichkeit von Cd mit dem leichteren Homologen der 1. Übergangsreihe (Zn) stärker hervor. So ist etwa $Cd(OH)_2$ wie $Zn(OH)_2$ deutlich basisch, während $Hg(OH)_2$ eine extrem schwache Base darstellt; auch sind die Chloride von Zn und Cd im wesentlichen ionisch aufgebaut, die von Hg dagegen kovalent; ferner lösen sich Zn und Cd in nichtoxidierenden Säuren unter H_2-Entwicklung, während Hg gegenüber letzteren inert ist. Zn^{2+}- und Cd^{2+}-Komplexe ähneln vielfach den Mg^{2+}-Komplexen und unterscheiden sich hierin von den Hg^{2+}-Komplexen, die zudem im allgemeinen um Größenordnungen stabiler sind.

Beim Fortschreiten von Element zu Element einer Nebenperiode, also beim Gang in **horizontaler Richtung** des Nebensystems ändern sich die Elementeigenschaften, wie der Tafel

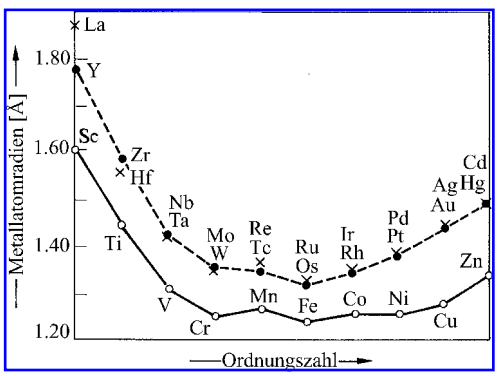


Fig. 268 Metallatomradien der Übergangsmetalle (Koordinationszahl 12).

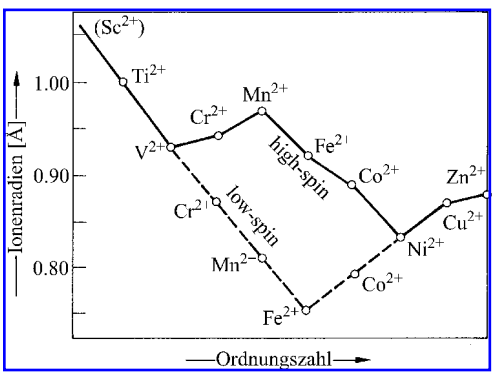


Fig. 269 Ionenradien zweiwertiger Metalle der 1. Übergangsreihe (ber. für Koordinationszahl 12).

IV entnommen werden kann, in der Regel nicht gleichsinnig. So durchlaufen die Metallatomradien der Elemente Sc bis Zn, Y bis Cd und La bis Hg (vgl. Fig. 268) ein Minimum in der VIII. Nebengruppe bei Fe, Ru, Os, was darauf zurückzuführen ist, dass sie innerhalb der drei Übergangsreihen die Elemente mit den *höchsten Maximalwertigkeiten* darstellen (s. oben) und infolgedessen auch besonders viele Elektronen zum Elektronengas der betreffenden Metalle beisteuern.

Die durch die hohe Elektronengaskonzentration bedingten starken Bindungen zwischen den Metallatomen (große „Anziehung" zwischen Metallionen und Elektronengas) haben nicht nur *Minima der Metallatomradien*, sondern – korrespondierend hiermit – auch *Maxima* der Dichten (Ni, Ru, Ir), Schmelzpunkte (V, Mo, W) und Siedepunkte (V, Nb, Mo) sowie Sublimationsenthalpien (V, Nb, W) zur Folge, wobei die Lage der betreffenden Maxima innerhalb der Übergangsreihen nicht ausschließlich von der Stärke der Metall-Metall-Bindungen, sondern auch von der räumlichen Anordnung der Metallatome abhängt und demgemäß unterschiedlich sein kann.

Ähnlich wie der Gang der Atomradien weist auch der Verlauf der Ionenradien Extremalstellen auf. So durchlaufen gemäß Fig. 269 die Radien der *zweiwertigen* Ionen der 1. Übergangsreihe *Minima* bei V^{2+} und Ni^{2+} (ausgezogene Linie; high-spin-Fall) bzw. bei Fe^{2+} (unterbrochene Linie; low-spin-Fall). Die Ursache hierfür lässt sich im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie deuten und soll an späterer Stelle (S. 1354) ausführlich besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, dass sich für den Radienverlauf der *dreiwertigen* Ionen der 1. und höheren Übergangsreihen ein der Fig. 269 entsprechendes Bild ergibt, wobei die Minima bei den mit V^{2+}, Ni^{2+} sowie Fe^{2+} isoelektronischen Ionen Cr^{3+}, Cu^{3+} (high-spin) und Co^{3+} (low-spin) bzw. den Homologen dieser Ionen liegen (z. B. Rh^{3+} oder Ir^{3+}, low-spin; vgl. Anhang IV).

Den Minima der Ionenradien entsprechen *Maxima* der (vom Ionenradius abhängigen) Hydratationsenthalpien der zwei- und dreiwertigen Nebengruppenelemente (vgl. Tafel IV sowie S. 1365). Analoges gilt für die Gitterenergien der Halogenide MX_2 und MX_3 (S. 1365).

Entsprechend der größeren Elementähnlichkeiten variieren die Ionisierungsenergien der Übergangsmetalle in den drei Übergangsreihen (vgl. Tafel IV) zum Unterschied von jenen der Elemente in den Hauptreihen (vgl. S. 310) relativ wenig. Die Maxima der *ersten Ionisierungsenergien* liegen jeweils bei den letzten Elementen Zink (9.393 eV), Cadmium (8.992 eV) und Quecksilber (10.44 eV), welche abgeschlossene d-Unterschalen aufweisen (Tab. 115), bei den übrigen Elementen zwischen 6.5–7.9 eV (1. Übergangsreihe), 6.4–8.3 eV (2. Reihe) und 5.6–9.2 eV (3. Reihe). Eine ausgeprägte Periodizität weisen jedoch die *zweiten Ionisierungsenergien* auf (Fig. 270 und Tafel IV). *Energiemaxima* kommen den einwertigen Elementen Cr^+ sowie Cu^+ und ihren Homologen, *Energieminima* den einwertigen Elementen Ca^+, Mn^+ sowie Zn^+ und ihren Homologen zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass $Cr^+/Mo^+/W^+$ bzw. $Cu^+/Ag^+/Au^+$ eine *halb-* bzw. *vollbesetzte* d-Außenschale aufweisen, wogegen $Ca^+/Sr^+/Ba^+$ bzw. $Mn^+/Tc^+/Re^+$ bzw. $Zn^+/Cd^+/Hg^+$ zusätzlich zur nicht-, halb- bzw. vollbesetzten d-Außenschale ein *überzähliges* Elekt-

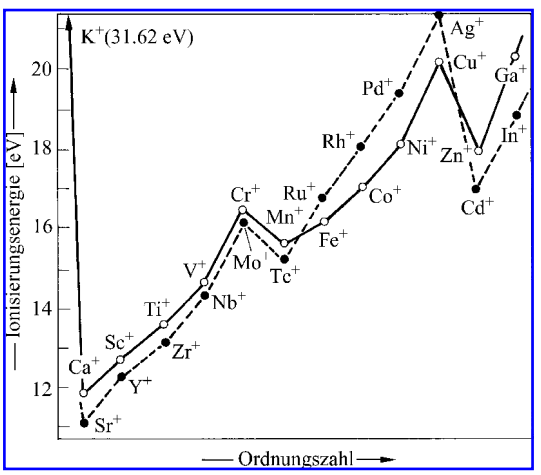


Fig. 270 Zweite Ionisierungsenergien von Metallen der 1. und 2. Nebengruppe (einschließlich Ca^+, Ga^+, Sr^+, In^+).

Tab. 116 Berechnete und gefundene magnetische Momente μ_{mag} von Metallionen der 1. Übergangsreihe (high-spin) mit $n = 0$ bis 5 ungepaarten Elektronen.

Ionen	**Elektronenkonfiguration** high-spin		n	**Mag. Moment** $\mu^{ber.}_{mag.}$	$\mu^{gef.}_{mag.}$
Ca^{II} Sc^{III} Ti^{IV} V^{V} Cr^{VI} Mn^{VII}	$3d^0$		0	0	0
Sc^{II} **Ti^{III}** V^{IV} Cr^{V} Mn^{VI}	$3d^1$	↑	1	1.73	1.6–1.8
Ti^{II} **V^{III}** Cr^{IV} Mn^{V}	$3d^2$	↑ ↑	2	2.83	2.7–3.1
V^{II} **Cr^{III}** Mn^{IV}	$3d^3$	↑ ↑ ↑	3	3.87	3.7–4.0
Cr^{II} **Mn^{III}**	$3d^4$	↑ ↑ ↑ ↑	4	4.90	4.7–5.0
Mn^{II} **Fe^{III}**	$3d^5$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	5.92	5.6–6.1
Fe^{II} **Co^{III}**	$3d^6$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4	4.90	4.3–5.7
Co^{II} **Ni^{III}**	$3d^7$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3	3.87	4.3–5.2
Ni^{II} **Cu^{III}**	$3d^8$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2	2.83	2.8–3.9
Cu^{II}	$3d^9$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1	1.73	1.7–2.2
Cu^{I} **Zn^{II}**	$3d^{10}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0

ron besitzen. Die Werte der übrigen Ionen M^+ liegen zwischen diesen Extremalwerten, wobei die Ionisierungsenergien innerhalb der Übergangsperioden von links nach rechts aufgrund der wachsenden Kernladung im Mittel steigen.

Einen periodischen Verlauf weisen weiterhin die magnetischen Momente μ_{mag} der Übergangsmetalle auf, die im Falle der Elemente Sc bis Zn bei den d^5-konfigurierten Ionen Mn^{2+} bzw. Fe^{3+} (jeweils high-spin) ein *Maximum* durchlaufen, wie der Tab. 116 zu entnehmen ist, in der Bereiche magnetischer Momente von Metallen der 1. Übergangsreihe wiedergegeben sind (bzgl. magnetischer Grundbegriffe vgl. S. 1410). Die *Vorausberechnung* derartiger Momente ist recht kompliziert und gelingt nur in einfach gelagerten Fällen, da sich das magnetische *Gesamtmoment* eines Atoms, Moleküls oder Ions in verwickelter Weise aus magnetischen *Einzelspin-* und *Einzelbahnmomenten* zusammensetzt (vgl. S. 1415 und Lehrbücher der physikalischen Chemie). Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den paramagnetischen Ionen der 1. Übergangsperiode, da hier das Bahnmoment vernachlässigt werden kann, sodass sich das magnetische Moment (in Bohr'schen Magnetonen, BM) aus den Spinmomenten gemäß der einfachen Beziehung $\mu_{mag} = 2\sqrt{S(S+1)}$ errechnen lässt (S = Gesamtspin-Quantenzahl = Summe der Spinquantenzahlen $s = \frac{1}{2}$ der ungepaarten Elektronen; vgl. S. 97). Stellt n die Anzahl ungepaarter Elektronen eines Übergangsions dar, so folgt mit $S = n \times s = n/2$ für die „*Spin-only-Werte*" („Nur-Spin-Werte"): $\mu_{mag} = \sqrt{n(n+2)}$ (vgl. Tab. 116). Da das magnetische Moment im Wesentlichen von der *Zahl ungepaarter Elektronen* und nur untergeordnet von der *Zahl der Kernprotonen* bestimmt wird, haben *Ionen mit verschiedener Kernladung, aber gleicher Elektronenzahl gleiche magnetische Momente* (**„Kossel'scher Verschiebungssatz"**). Einige diesem Verschiebungssatz entsprechende Ionen sind in der Tab. 116 wiedergegeben[3].

[3] Ein Vergleich *experimentell* bestimmter magnetischer Momente mit den für verschiedene Strukturmöglichkeiten *berechneten* Momenten kann u. a. zur **Bestimmung der Wertigkeit** *von Übergangselementen* in ihren Verbindungen genutzt werden. So folgt im Falle von „Kupfer", „Silber" und „Gold" aus dem *Fehlen* eines magnetischen Moments („*Diamagnetismus*") nach Abzug des geringen *Paramagnetismus* des Elektronengases, dass die Metalle aus *einwertigen* Metallionen aufgebaut sind, dass also jedes Metallatom nur ein Elektron zum Elektronengas beisteuert. Lägen zwei- oder dreiwertige Ionen vor, so müssten die Metalle gemäß Tab. 116 paramagnetisch sein. Löst man andererseits „Palladium" – das an sich paramagnetisch ist – in diamagnetischem Kupfer als Grundmetall auf, so wird der Diamagnetismus des Kupfers verstärkt. Pd löst sich also „diamagnetisch" auf und liegt in der Kupferlegierung – entsprechend der Hume-Rothery-Regel (S. 1408) – als *nullwertiger* Bestandteil vor, da es nur dann eine abgeschlossene und damit diamagnetische Außenschale besitzt. Beim Einbau von Palladium in Kupfer wird also die – den Paramagnetismus des reinen Palladiums bedingende – teilweise Dissoziation des metallischen Palladiums gemäß: Pd (diamagnetisch) $\rightleftarrows$ Pd^+ (paramagnetisch) + e^- (paramagnetisch) infolge der hohen Elektronengaskonzentration des metallischen Kupfers im Sinne des unteren Pfeils zurückgedrängt. In analoger Weise ergibt sich die *Zweiwertigkeit* des „Silbers" in den durch Oxidation von Ag(I)-Verbindungen mit Peroxodisulfat bei Gegenwart von Komplexbildnern entstehenden Salzen (S. 1461) eindeutig daraus, dass das Verbindungssilber wie das homologe zweiwertige Kupfer ein magnetisches Moment von 1.7 BM aufweist, während das Ag^+- wie das Cu^+-Ion diamagnetisch ist (Tab. 1116). Auch folgt aus $\mu_{mag} = 1.7$ BM für rotes $M^I_3CrO_8$ (S. 1571), dass das „Chrom" in der Verbindung entsprechend der Formulierung $Cr^V(O_2)^{3-}_4$ *fünfwertig* ist. Bezüglich des Magnetismus von „*Übergangsmetallkomplexen*" und der Unterteilung in „low spin"- und „high spin"-Komplexe vgl. S. 1415 und S. 1358.

Im Folgenden werden die **40 äußeren Übergangsmetalle** des Nebensystems der Reihe nach von der I. bis zur VIII. Nebengruppe hin einschließlich ihrer Verbindungen abgehandelt. Zuvor ist aber noch ein Kapitel über **Grundlagen der Komplexchemie** sowie ein Kapitel über einige **Grundlagen der Festkörperchemie** eingefügt.

Kapitel XX

Grundlagen der Komplexchemie[1, 2]

Unter **„Komplexen"** („*Koordinationsverbindungen*")[3] – einem bei Übergangsmetallen (Nebengruppenelementen) häufig anzutreffenden Verbindungstyp – versteht man Moleküle oder Ionen ZL_n, in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z (**„Komplexzentrum"** bzw. „*Koordinationszentrum*") entsprechend seiner „*Koordinationszahl*" (**„Zähligkeit"**) *n* mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L (**„Liganden"**), die häufig auch als solche existenzfähig sind, angelagert sind („*Ligandenhülle*", „*Koordinationssphä-*

---

[1] **Literatur.** Allgemein. Compr. Coord. Chem. I/II (vgl. Vorwort); Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); L.H. Gade: „*Koordinationschemie*", Wiley-VCH, Weinheim 1998; F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann: „*Advanced Inorganic Chemistry*", 6. Edition, Wiley, New York 1999; N.N. Greenwood, A. Earnshaw: „*Chemistry of the Elements*", 2. Edition, Pergamon, Oxford 1998; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*", 5. Edition, Teubner, Wiesbaden 2005. – Liganden. E.I. Stiefel (Hrsg.): „*Dithiolene Chemistry – Synthesis, Properties, and Applications*", Progr. Inorg. Chem. **52** (2004) 1–681; G. Hogarth: „*Transition Metal Dithiocarbamates*", Progr. Inorg. Chem. **53** (2005) 71–562; C.N.R. Rao et al.: „*Offene Metallcarboxylat-Architekturen*", Angew. Chem. **116** (2004) 1490–1521; Int. Ed. **43** (2004) 1466. Vgl. hierzu auch Kap. XXXII. – Chiralität. U. Knof, A. v. Zelewsky: „*Prädeterminierte Chiralität an Metallzentren*", Angew. Chem. **111** (1999) 312–333; Int. Ed. **38** (1999) 302; H. Brunner: „*Optisch aktive Metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle mit chiralem Metallatom*", Angew. Chem. **111** (1999) 1248–1263; Int. Ed. **38** (1999) 1194. – Clusterverbindungen. T.F. Fässler: „*Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie*", Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161; mehrere Reviews: „*Low valent metal clusters – an overview*", Coord Chem. Rev. **143** (1995) 1–678; W.A. Nugent, J.M. Mayer: „*Metal-Ligand Multiple Bonds*", Wiley 1988; F.A. Cotton, R.A. Walton: „*Multiple Bonds between Metal Atoms*", 2. Edition, Clarendon, Oxford 1993; M.H. Chisholm, A.M. MacIntosh: „*Linking Multiple Bonds between Metal Atoms: Clusters, Dimers of ‚Dimers', and Higher Ordered Assemblies*", Chem. Rev. **105** (2005) 2949–2976; T.G. Gray: „*Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the groups 4–7 metals with stabilizing π-donor Ligands*", Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 213–235. D.L. Kepert, K. Vrieze: „*Compounds of the Transition Elements Involving Metal-Metal-Bonds*", Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 197–354; J.P. Collman, R. Boulatov: „*Heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen*", Angew. Chem. **114** (2002) 4120–4134; Int. Ed. **41** (2002) 3948; L.H. Gade: „*Starke polare Metall-Metall-Bindungen in Heterodimetall-Komplexen des „Early-Late"-Typs,* Angew. Chem. **112** (2000) 2768–2789; Int. Ed. **39** (2000) 2658; B.F. G. Johnson, J. Lewis: „*Transition-Metal-Molecular Clusters*", Adv. Inorg. Radiochem. **24** (1981) 225–355; M.D. Morse: „*Clusters of Transition-Metal Atoms*", Chem. Rev. **86** (1986) 1049–1109; R.J.H. Clark: „*Syntheses, Structure, and Spectroscopy of Metal-Metal Dimers, Linear Chains, and Dimer Chains*", Chem. Soc. Rev. **19** (1990) 107–131; B.F.G. Johnson (Hrsg.): „*Transition Metal Clusters*", Wiley, Chichester 1980; G. Schmid (Hrsg.): „*Clusters and Colloids*", VCH, Weinheim 1994; „*Nanoparticles – From Theory to Applications*", Wiley-VCH Weinheim 2004; B. Hartke: „*Strukturübergänge in Clustern*", Angew. Chem. **114** (2002) 1534–1554; Int. Ed. **41** (2002) 1468. – Bioanorganische Chemie, Medizin. W. Keim, B. Schwederski: „*Bioanorganische Chemie*", 2. Edition, Teubner, Stuttgart 1995; R.W. Hay: „*Bio-Inorganic Chemistry*", Elli Horwood, Chichester 1991; J.W. Steed, J.L. Atwood: „*Supramolecular Chemistry*", Wiley, Chichester 2000; Z. Guo, P.J. Sadler: „*Metalle in der Medizin*", Angew. Chem. **111** (1999) 1610–1630; Int. Ed. **38** (1999) 1512; K. Severin, R. Bergs, W. Beck: „*Biometallorganische Chemie – Übergangsmetallkomplexe mit α-Aminosäuren und Peptiden*", Angew. Chem. **110** (1998) 1722–1743; Int. Ed. **37** (1998) 1634; R. Holm, E.I. Solomon (Hrsg.): „*Biometric Inorganic Chemistry*", Chem. Rev. **104** (2004) 347–1200; W. Beck, K. Severin: „*Biometallorganische Chemie*", Chemie in unserer Zeit **36** (2002) 356–365; G. Jaonen (Hrsg.): „*Bioorganometallics*", Wiley 2005. Vgl. auch Anm. 7, 14, 15, 25, 28.

[2] **Geschichtliches.** Die erstmalige, um das Jahr 1600 erfolgte Erzeugung eines Komplexes (*blaues* $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ aus NH_4Cl, $Ca(OH)_2$ und Messing in Wasser) ist dem deutschen Physiker und Alchemisten Andreas Libavius (1540–1615) zuzuschreiben, wie der Tab. 117 entnommen werden kann, welche einige frühzeitig entdeckte, teils nach dem Entdecker (linke Tab.), teils nach der Farbe (rechte Tab.) benannte Komplexe wiedergibt. Alfred Werner (1866–1919, Nobelpreis 1913) fand im Jahre 1893 – nach einer nächtlichen Eingebung, wie er berichtet – erstmals eine „richtige", bis heute gültige Deutung aller damals im Zusammenhang mit Komplexen aufgefundenen experimentellen Beobachtungen wie z.B. der Zahl der existierenden geometrischen und Spiegelbildisomeren oder der Zahl der in wässrigem Medium vorliegenden freien Ionen (z.B. 4, 3, 2, 0 im Falle von $[CoCl_n(NH_3)_{6-n}]Cl_{3-n}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$). Und zwar postulierte A. Werner in seiner mit der klassischen Valenz- und Strukturlehre brechenden Theorie Hauptvalenzen, welche die Bildung der Verbindungen erster Ordnung (z.B. $CoCl_3$ aus Cobalt und Chlor) entsprechend der Wertigkeit (heute

Tab. 117 Entdecker und Farben einiger im 18. und 19. Jahrhundert dargestellter Komplexe.

Komplexe	Entdecker	Jahr	Entdeckung
$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	Libavius	≈1600	Komplex
$K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$	Diesbach	1704	Fe-Komplex
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Tassaert	1798	Co-Komplex
$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$	Vauquelin	1813	Pd-Komplex
$K[PtCl_3(C_2H_4)]^-$	Zeise	1827	π-Komplex
$[PtCl_2(NH_3)_2]$-*cis*	Peyrone	1844	*cis-trans*-
-*trans*	Reiset	1844	Isomerie
$[Cr_2(ac)_4(H_2O)_2]$	Peligot	1844	M≣M-Bindg.

Komplexe[a)]	Farbe	Präfix[b)]
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	*goldbraun*	Luteo-
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	*rot*	Roseo-
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	*purpur*	Purpureo-
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$	*orange*	Xantho-
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	*cis*: *violett*	Violeo-
	trans: *grün*	Praseo-
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$	*cis*: *gelb*	Flavo-
	trans: *braun*	Croceo-

a) Viele Cobalt-Komplexe wurden durch F. A. Genth und O. W. Gibbs dargestellt. – **b**) Veraltet.

re", vgl. S. 151). Einige Beispiele sind in Tab. 117 aufgelistet. Man spricht hierbei von *homoleptischen* Komplexen, falls alle Liganden *gleichartig* sind, anderenfalls von *heteroleptischen* Komplexen. Die „*Komplexbildung*" lässt sich im Sinne des auf S. 155 bzw. S. 244 Besprochenen als Lewis-Säure-Base-Reaktion der Lewis-sauren Komplexzentren Z und der Lewis-basischen Liganden („Donatoren") :L beschreiben, wobei die sich ausbildenden, für die Komplexeigenschaften (z. B. Struktur, Stabilität, magnetisches und optisches Verhalten) bedeutungsvollen „*Komplexbindungen*" Z:L teils mehr elektrovalenter, teils mehr kovalenter Natur sind.

Ein in neuerer Zeit zunehmend an Bedeutung gewinnender Forschungszweig der **„Komplexchemie"**, d. h. der Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität der Koordinationsverbindungen, stellt die **„Bioanorganische Chemie"** dar, welche sich mit der Wirkungsweise (Funktion) der an organische Stoffe der Lebewesen gebundenen anorganischen Elemente befasst (vgl. z. B. Nitrogenase für die Stickstofffixierung (S. 1663), Chlorophyll für die Photosynthese (S. 1232), Cytochrome und andere Eisenkomplexe für Redoxprozesse (S. 1663), Adenosintriphosphat als Energiespeicher (S. 1232), *cis*-Platin zur Tumorbekämpfung (S. 1731)). Bzgl. der **„Metallorganischen Chemie"** vgl. S. 916.

Nachfolgende Kapitel befassen sich mit Strukturen, Stabilität, Bindungsmodellen (S. 1348) sowie Reaktionsmechanismen (S. 1380) der Koordinationsverbindungen.

1 Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe[1]

1.1 Die Komplexbestandteile[1]

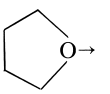
1.1.1 Komplexliganden

Die Zahl der Liganden, die mit den Übergangsmetallen Komplexe zu bilden vermögen, ist außergewöhnlich groß. Einige wichtige Liganden sind, geordnet nach dem komplexbildenden Ligandenatom (**„Ligator"**), zusammen mit ihren Symbolen, Namen und Formeln in Tab. 118 zusammengestellt (vgl. Fig. 271). Die Einteilung der Liganden erfolgt mit Vorteil

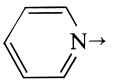
Oxidationsstufe) der beteiligten Atome verursachen, sowie Nebenvalenzen, die bei der Bildung der Verbindungen höherer Ordnung (z. B. $CoCl_3 \cdot nNH_3$ aus $CoCl_3$ und NH_3) zusätzlich wirksam werden und – entsprechend der Koordinationszahl des Zentralmetalls – die Existenz komplexer Ionen mit oktaedrischer, tetraedrischer oder quadratisch-planarer Ligandenanordnung bedingen (nach der Vor-Werner'schen Lehre wurde $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ etwa durch die Formel $Cl_2Co—NH_3—NH_3—NH_3—NH_3—Cl$ wiedergegeben). Die von A. Werner entwickelten Vorstellungen fanden ab 1921 durch röntgenstrukturanalytische Klärung vieler kristalliner Komplexe ihre endgültige Bestätigung. In jüngerer Zeit erfuhr das Werner'sche Konzept der Koordinationsverbindungen („klassische Komplexe") insbesondere mit der Entdeckung von π- und σ-Komplexen sowie Metallclustern („nicht-klassische Komplexe") eine wesentliche Erweiterung (vgl. S. 1319, 1324).

[3] complexus (lat.) = Umarmung; coordinare (lat.) = zuordnen.

Tab. 118 Auswahl einiger wichtiger Komplexliganden. Es wird empfohlen (vgl. Kap. VIII), anionische Liganden durch Anhängen des Buchstabens „*o*" an den Anionennamen zu benennen, also: „*Fluorido*" statt Fluoro, „*Oxido*" statt Oxo, „*Cyanido*" statt Cyano.

Donor-atom	**Liganden** (X = Hal, OR, NR_2, R) Symbol	Namen in Kompexen
H	H_2	Dihydrogen
	H^-	Hydrido
	BH_4^-	Tetrahydroborato
Hal	F^-	Fluoro
	Cl^-	Chloro
	Br^-	Bromo
	I^-	Iodo
O	O_2	Dioxygen } (a–c)
	O_2^-	Hyperoxo } (a–c)
	O_2^{2-}	Peroxo } (a–c)
	O^{2-}	Oxo (a–h)
	OH^-	Hydroxo
	OMe^-	Methoxo
	OPh^-	Phenoxo
	H_2O	Aqua, aq
	Et_2O	Diethylether
	THF	Tetrahydrofuran ----- 
	OCN^-	Cyanato-O, Cyanato
	ONC^-	Fulminato-O
	glyme	Glycoldimethylether[a]
	m-C-n	Kronenether[a]
	DMSO	Dimethylsulfoxid, $Me_2SO\rightarrow$
	X_3PO	Phosphanoxide
	DMF	Dimethylformamid, $Me_2NCHO\rightarrow$
	$RCOO^-$	Carboxylato[a] (ac = Acetato)
	$acac^-$	Acetylacetonato[a]
	ox^{2-}	Oxalato[a]
	sal^-	Salicylato[a]
	IO_6^{5-}	Orthoperiodato
	SO_3^{2-}	Sulfito-O
	SO_4^{2-}	Sulfato
	$CF_3SO_3^-$	Triflato
	NO_2^-	Nitrito-O
	NO_3^-	Nitrato
S	S^{2-}	Thio, Sulfido
	S_2^{2-}	Disulfido
	SH^-	Mercapto (Sulfanido)
	H_2S	Sulfan
	$S_2C_2R_2$	1,2-Dithiolene[a]
	SCN^-	Thiocyanato-S
	X_3PS	Phosphansulfide
	SO_3^{2-}	Sulfito-S
	$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfato-S
N	N_2	Dinitrogen (a–c)
	N_3^-	Azido
	N^{3-}	Nitrido (l)
	N_2R^-	Diazenido
	NR^{2-}	Imido (i, k)
	NR_2^-	Amido
	NH_3	Ammin
	en	Ethylendiamin[a]
	dien	Diethylentriamin[a]
	trien	Triethylentetramin[a]
	tn	Propylendiamin[a]
	tren	Tris(2-aminoethylamin)[a]
	dmg^{2-}	Dimethylglyoximato[a]
	NO	Nitrosyl
	NC^-	Cyano-N, Isocyano
	NCO^-	Cyanato-N, Isocyanato

a) Vgl. Fig. 271 S. 1321

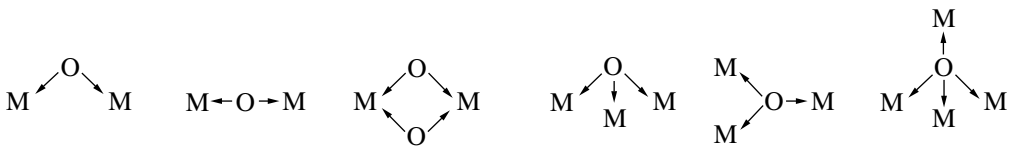
Donor-atom	**Liganden** (X = Hal, OR, NR_2, R) Symbol	Namen in Kompexen
N Forts.	NCS^-	Thiocyanato-N, Isothiocyanato
	NCR	Nitril, Cyanid
	py	Pyridin ---------- 
	bipy	2,2′-Bipyridyl[a]
	phen	1,10-Phenanthrolin[a]
	terpy	Terpyridyl[a]
	por	Porphinato, Porphyrinato[a]
	pc	Phthalocyanato[a]
	NO_2^-	Nitrito-N
N/O	gly^-	Glycinato[a]
	salen	Bis(salicylat)ethylenbis(imin)[a]
	nta^{3-}	Nitrilotriacetat[a]
	$edta^{4-}$	Ethylendiamintetraacetat[a]
	C lmn	Kryptanden[a]
P	P^{3-}	Phosphido
	PR^{2-}	Phosphandiido
	PR_2^-	Phosphanido
	PX_3	Phosphane
	diphos	Diphosphane[a]
	diop	} chirale Diphosphane
	dipamp	} (vgl. allg. Text)
As	AsX_3	Arsane
	diars	o-Phenylendiarsan[a]
	triars	Diethylentriarsan[a]
C	Me	Methyl, CH_3
	Et	Ethyl, C_2H_5
	Pr	Propyl, C_3H_7
	Bu	Butyl, C_4H_9
	Cy	Cyclohexyl, C_6H_{11}
	Vi	Vinyl, C_2H_3
	Ph	Phenyl, C_6H_5
	Bz	Benzyl, $PhCH_2$
	Mes	Mesityl, $Me_3C_6H_2$
	CO	Carbonyl
	CS	Thiocarbonyl
	CN^-	Cyano-C, Cyano
	CNR	Isonitril, Isocyanid
	CNO^-	Fulminato-C
	CR_2	Alkyliden (m)
	CR	Alkylidin (n)
	π-C_2H_4	Ethylen (o)
	π-C_2H_2	Acetylen (p)
	π-C_3H_5	Allyl (q)
	π-C_4H_6	Butadien (r)
	π-Cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5 (s)
	π-C_6H_6	Benzol (t)
	π-C_6H_8	Cyclohexadien
	π-$C_7H_7^+$	Cycloheptatrienylium
	π-C_7H_8	Cycloheptatrien (u)
	π-C_7H_{10}	Cycloheptadien
	π-cot	Cyclooctatetraen, C_8H_8 (v)
	π-C_8H_{10}	1,3,5-Cyclooctatrien
	π-cod	1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
Si, Ge Sn	ER_3	Silyl, Germyl, Stannyl
	ER_2	Silylen, Germylen, Stannylen

nach der Zahl ihrer komplexbildenen Atome, mit denen sie sich an ein Zentrum anzulagern vermögen (**„Zähnigkeit“** der Liganden, einzähnige Liganden und mehrzähnige Chelatliganden), und nach der Art und Weise wie diese Anlagerung (**„Koordination“**) erfolgt.

Einzähnige Liganden

Ligandentypen. Als einzähnige Liganden können sowohl einatomige Ionen wie Hydrid, Halogenid, Chalkogenid, Nitrid fungieren als auch mehratomige Ionen und Moleküle, die – in aller Regel – ein Donoratom der sechsten bis vierten Hauptgruppe enthalten, z. B. Neutral- oder Aniono-Liganden wie H_2O, SH^-, NH^{2-}, NH_2^-, NH_3, PH_3, CH_3^- und deren organische Derivate, Pseudohalogenide wie CN^-, N_3^-, OCN^-, SCN^-, Säurederivate wie Dimethylsulfoxid $Me_2S{=}O$, Dimethylformamid $Me_2NCH{=}O$, Phosphan- und Arsanchalkogenide $X_3E{=}Y$ (E = P, As; Y = O, S; X = Cl, OR, NR_2, Me, Ph; vgl. Tab. 118).

Ligandenkoordination. Einzähnige Liganden wie Cl^-, H_2O, OH^-, NH^{2-} bilden mit Metallzentren über (mehr oder weniger polare) 2-Elektronen-2-Zentrenbindungen nicht ausschließlich „*einkernige*“ Komplexe ML_n, in welchen die Neutral- oder Aniono-Liganden jeweils einem Zentralatom oder -ion zugeordnet sind, sondern sie können durch Betätigung zweier Elektronenpaare auch zwei Zentralatome unter Bildung eines „*zweikernigen*“ Komplexes miteinander verbrücken. In analoger Weise lassen sich mehrere Komplexzentren über Brücken zu „*mehrkernigen*“ („*oligonuklearen*“) Komplexen vereinigen (Bildung von Komplexen unterschiedlicher **Nuklearität**). So vermag ein Oxo-Ligand O^{2-} zwei Metallkationen gewinkelt (a) oder digonal (b), drei Metallkationen trigonal-pyramidal (d) oder trigonal-planar (e), vier Metallkationen tetraedrisch (f) oder – in Ausnahmefällen – quadratisch planar, sechs Metallkationen oktaedrisch und acht Metallkationen kubisch zu koordinieren; auch beobachtet man Verbindungen zweier Metallkationen über zwei Oxo-Ionen (c)[4]:



Beispiele für oxoverbrückte Komplexe sind etwa: $O_3CrOCrO_3^{2-}$(a), $Cl_5RuORuCl_5^{4-}$(b), $(H_2O)_2OMo(O)_2MoO(H_2O)_2^{2+}$(c), $O\{MoO(H_2O)_3\}_3^{4+}$(d), $O(HgCl)_3^+$(e), $OBe_4(NO_3)_6$(f), $OCu_4\{B_{20}O_{32}(OH)_8\}^{2-}$ (quadratisch-planare Koordination), $O(MoO_3)_6^{2-}$ (oktaedrische Koordination), Na_2O (kubische Koordination). Man vergleiche hierzu auch das auf S. 1159 über Isopolyoxo-Ionen Besprochene. Entsprechend O^{2-} können etwa NR^{2-}, N^{3-}, CR_2^{2-}, CR^{3-} mehrere Metallzentren verbrücken. Oligonukleare Komplexe stellen im Sinne des Übergangs:

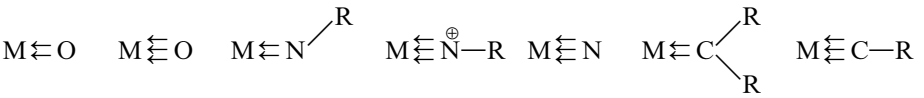
mononukleare Komplexe ⇌ *oligonukleare Komplexe* ⇌ *polynukleare Komplexe*.

Zwischenglieder auf dem Wege von niedermolekularen Komplexen ML_n zu hochmolekularen Verbindungen (Salzen) MX_n dar (bzgl. des Übergangs: Metallkomplexe ⇌ Metallcluster ⇌ Metalle vgl. S. 1224). Verbindungen MX_n wie Li_2O, CuO (s. dort) kann man hiernach als „*polynukleare Komplexe*“ beschreiben.

Liganden vermögen durch „π-*Hinbindungen*“ im Sinne von M⇇L (vgl. S. 1352) auch mehr als zwei Elektronen für eine Koordinationsbindung zur Verfügung zu stellen (Ausbildung von **Mehrfachbindungen**), z. B. die Liganden O^{2-} und NR^{2-} vier oder sechs Elektronen (g–k; Bildung von Oxo- und Imino-Komplexen), der Ligand CR_2^{2-} vier Elektronen (m; Bildung von Alkyliden- bzw. Carben-Komplexen), die Liganden N^{3-} und CR^{3-} sechs Elektronen (l, n; Bildung von Nitrido- und Alkylidin- bzw. Carbin-Komplexen). Entsprechendes gilt für die

[4] In den Formeln sind die gemäß M + :L → M←L zustande kommenden „Koordinationsbindungen“ in vereinfachender Weise durch **Pfeile** symbolisiert, deren wahre Bedeutung in späteren Unterkapiteln erhellt wird. Vgl. hierzu auch „*Hapto-Symbol*“ η^n, S. 1837, 2022.

Gruppenhomologen dieser Liganden (S^{2-}, Se^{2-}, PR^{2-}, AsR^{2-}, SiR_2^{2-}, GeR_2^{2-}, P^{3-}, As^{3-}, SiR^{3-} usw.)[4]:

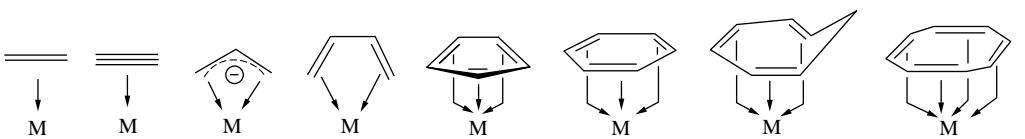


(g) (h) (i) (k) (l) (m) (n)

Umgekehrt vermögen eine Reihe von Liganden mit elektronenleeren π*-Orbitalen (z. B. CO, CN^-, CNR) oder d-Orbitalen (z. B. PR_3, AsR_3, SR_2) Mehrfachbindungen durch „*π-Rückbindungen*" im Sinne von M⇄L auszubilden.

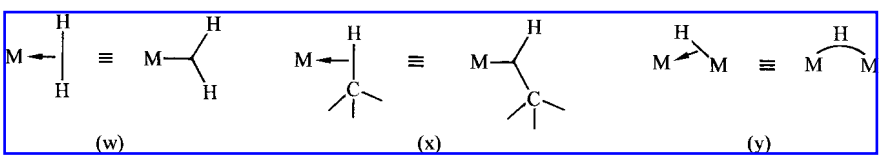
Als Beispiele für Komplexe mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen seien etwa genannt: Cl_4TiO^{2-}, Cl_3VO, Cl_4MO (M = Mo, W, Re, Os), MO_4^{n-} (M z. B. V, Cr, Mn, Re, Ru, Os), $Cl_3VNSiMe_3$, $(Me_2N)_3TaN\,t\text{Bu}$, porCrN, Cl_4MoN^-, $Cl_5WN\,i\text{Pr}^-$, F_5ReNCl, O_3OsN^-, $Cp_2MeTaCH_2$, $(CO)_5WCMe(OPh)$, Cp_2WCHPh, $(CO)_4BrCrCPh$, $(t\text{BuO})_3WCPh$, $Ni(CO)_4$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Ni(PF_3)_4$.

Die Koordination der Lewis-basischen Liganden an die Lewis-sauren Metallzentren kann außer über nicht-bindende (*n*-) Elektronenpaare (Bildung von **„n-Komplexen"** mit elektrovalenten bis kovalenten Komplexbindungen) auch über bindende π-Elektronenpaare erfolgen, falls die Liganden wie Sauerstoff O_2 (S. 353), Ketone R_2CO, Schwefelkohlenstoff CS_2, Schwefeldioxid SO_2 usw. über π-Bindungen verfügen (Bildung von **„π-Komplexen"** mit kovalenten Komplexbindungen). Entsprechendes gilt für praktisch alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe wie etwa den 2-Elektronendonator Ethylen (o), den 2- (bzw. auch 4-) Elektronendonator Acetylen (p), die 4-Elektronendonatoren Allyl-Anion und Butadien (q, r), die 6-Elektronendonatoren Cyclopentadienyl-Anion, Benzol und Heptatrien (s, t, u) sowie den 8- (meist jedoch nur 4-) Elektronendonator Cyclooctatetraen (v) (für Verbindungsbeispiele vgl. S. 1837f)[4]:



(o) (p) (q) (r) (s) (t) (u) (v)

Außer über *n*- und π-Elektronenpaare werden Liganden darüber hinaus auch über σ-Elektronenpaare an Metallzentren unter Ausbildung von 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen koordiniert (Bildung von **σ-Komplexen** mit Einfachbindungen kovalenter Moleküle X—Y; vgl. hierzu Bindungsverhältnisse in Borwasserstoffen, S. 1060). So vermag sich molekularer Wasserstoff – wie in Formelbild (w) veranschaulicht (vgl. S. 1748) – „side-on" an Metalle unter Bildung von Dihydrogen-Komplexen anzulagern (Verbindungsbeispiele: $[(Cy_3P)_2(CO)_3W(H_2)]$, $[(Ph_3P)_3(H)_2Ru(H_2)]$, $[(Cy_3P)(H)_2Ir(H_2)_2]$). Ebenso gehen σ-Elektronenpaare bestimmter CH-Gruppen eines mit einem Übergangsmetall verknüpften organischen Liganden mit dem betreffenden Metall gemäß Formelbild (x) zusätzliche Bindungsbeziehungen ein, die nach einem Vorschlag von M. L. H. Green als **agostisch**[5] bezeichnet werden (vgl. S. 1833). Analoges gilt für andere Element-Wasserstoff-Gruppen (z. B. SiH, NH) in Übergangsmetallkomplexen (vgl. S. 1836). Des weiteren beobachtet man Beziehungen vom Typ (y) zwischen Übergangsmetallkomplexen L_nMH und ML_n (z. B. $(CO)_5CrHCr(CO)_5^-$), wobei die MHM- wie die BHB-Dreizentrenbindungen (S. 1060) gewinkelt sind. Auch vermag Wasserstoff mehrere Metallzentren zu verbrücken, z. B. 3 Rh-Atome in $[(\pi\text{-cod})RhH]_4$ (π-codRh und H abwechselnd in den Ecken eines Würfels) oder 6 Co-Atome in $[(CO)_{15}Co_6H]^-$ (H inmitten eines Co_6-Oktaeders). Schließlich kennt man Verknüpfungen zweier Komplexzentren über zwei, drei oder gar vier Wasserstoffbrücken (z. B. $(CO)_4Re(H)_2Re(CO)_4$, $Cp^*Ir(H_3)IrCp^*$ mit Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl, $(PR_3)_2H_2Re(H)_4ReH_2(PR_3)_2$)[4]:



(w) (x) (y)

[5] agostos (griech.) = einhaken, umranken; chelae (lat.) bzw. chele (griech.) = Krebsschere.

Mehrzähnige Liganden: Chelatliganden

Ligandentypen (vgl. Tab. 118 und Fig. 271)**.** Viele bekannte Donatoren wirken als zweizähnige Liganden und lagern sich gleichzeitig mit zwei Ligatoren an Komplexzentren unter Bildung von **„Chelatkomplexen“** mit *n*-gliederigen „Chelatringen“ an[5]. Unter letzteren sind *fünfgliederige Chelatringe* besonders stabil. Zu ihrem Aufbau verwendet man häufig Liganden mit YCCY-Gerüst, z. B. Y—CH_2—CH_2—Y, Y—CR=CR—Y, Y—CH_2—CO—Y, Y—CO—CO—Y, Y=CR—CR=Y (Y u. a. OR, NR_2, PR_2, O, S, NR; vergleiche Fig. 271 erste und zweite Reihe). Rein anorganische, mit Metallionen unter Bildung fünfgliederiger Ringe reagierende Chelatliganden stellen etwa $^-$S—S—S—S$^-$, S=N—S—S$^-$ oder S=N—S—NH^- dar (vgl. S. 605). Ähnlich den fünfgliederigen Ringen weisen die *sechsgliederigen Chelatringe*, die etwa mit Propylendiamin pn, Acetylacetonat acac oder Salicylat sal, d. h. Liganden mit YCCCY-Gerüst entstehen (Fig. 271), nur geringe Ringspannung auf und zeigen deshalb eine hohe Bildungstendenz. Doch finden sich auch viele Komplexe mit Chelatringen anderer Größe. Beispielsweise entstehen mit Disauerstoff O_2, Peroxid O_2^{2-}, Ethylen $H_2C{=}CH_2$, Acetylen HC≡CH und vielen entsprechenden Liganden *dreigliederige Chelatringe* (vgl. Formel o, p) mit Anionen von Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n (z. B. ClO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^-, HPO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, BO_3^{3-}), mit Anionen von Carbonsäuren RCOOH und Dithiocarbonsäuren RCSSH oder mit Methanderivaten wie $CH_2(PR_2)_2$ *viergliederige Chelatringe* (vgl. Fig. 271: XCO_2^-, diphos).

Zweizähnige Liganden mit YCCY-Gerüst wie glyme, en, diphos, pn (vgl. Fig. 271) weisen eine hohe Flexibilität auf, während Liganden wie diars oder phen (vgl. Fig. 271) mit starr in ein Atomgerüst eingebundenen Donoratomen unflexibel sind, was Konsequenzen hinsichtlich Stabilität und Struktur haben kann (vgl. S. 1332). Analoges trifft – mehr oder weniger ausgeprägt – für alle höherzähnigen Liganden zu. So sind unter den drei- und vierzähnigen Liganden zwar dien, triars und trien (Fig. 271) noch einigermaßen flexibel und stereochemisch weniger anspruchsvoll, wogegen komplexgebundene Liganden wie terpy, salen oder Makrocylen des Typs por und pc (vgl. Fig. 271) als sehr starre Donatoren das Komplexzentrum in eine Ebene mit den drei oder vier Donoratomen zwingen und Tripod-Liganden (vgl. Fig. 271) trigonal-pyramidale Anordnungen bevorzugen. Fünf-, sechs-, sieben- und achtzähnige Liganden stellen etwa der Kronenether 18-C-6, das Komplexion $edta^{4-}$ sowie die Kryptanden C 221 und C 222[11] dar (vgl. Fig. 271).

Die mehrzähnigen Donatoren haben als Komplexliganden vielfach **praktische Bedeutung in Labor**, Technik und Natur. So dient etwa salen (Fig. 271) zur Synthese sauerstoffübertragender Komplexe. Mehrzähnige chirale Diphosphane wie „dipamp“ PhRP*—CH_2CH_2—P*RPh (R = *o*-$MeOC_6H_4$) und „diop“ Ph_2P—CH_2—C*H—C*H—CH_2—PPh_2 (⌐ = —$OCMe_2O$—) finden als Liganden in Metallkomplexen Verwendung, mit denen der stereospezifische Verlauf einer Synthese katalysiert werden soll. Kronenether und Kryptanden (Fig. 271), die u. a. mit Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen M^{n+} stabile Chelatkomplexe bilden, können zum Auflösen von Salzen MX oder MX_2 (X = Halogen, Pseudohalogen usw.) in organischen Medien genutzt werden (vgl. S. 1293). In analoger Weise dienen Komplexone wie nta^{3-} (Fig. 248, Anm. i) oder $edta^{4-}$ (Fig. 248), die mit einer Reihe von Metall-Ionen stabile Komplexe bilden, zur analytischen Bestimmung dieser Ionen durch Titration (S. 1332). Abkömmlinge des Porphins (Fig. 248) fungieren im Blutfarbstoff, Cytochromen, Blattgrün bzw. Vitamin B_{12} als Liganden für Eisen-, Magnesium- bzw. Cobalt-Ionen (s. dort). Ebenso wird **in der Natur von den Organismen** das Komplexbildungsvermögen der *α-Aminosäuren* (vgl. Fig. 271 (gly) und S. 915) und daraus hervorgehender Oligo- und Polypeptide (Eiweißstoffe), der *Nucleobasen und Nucleotide* (S. 915), der *Zucker und Polysaccharide* (S. 909), der *Polycarbonsäuren* usw. genutzt. So spielen etwa Komplexe von Alkalimetall-Ionen mit Phosphorproteinen als vielzähnigen Liganden eine wichtige Rolle beim Transport dieser Kationen durch Membranen („*Natrium-Pumpe*“, S. 909).

Ligandenkoordination. Für die Koordination der Chelatliganden an Metallzentren gilt im Wesentlichen das auf S. 1318 im Zusammenhang mit der Koordination einzähniger Liganden Besprochene.

1.1.2 Komplexzentren[1]

Eine charakteristische Eigenschaft der Komplexzentren stellt die – mit dem betreffenden Übergangsmetall und seiner Oxidationsstufe gegebene – Anzahl *x* von Elektronen in der d-Valenzschale (**„Elektronenkonfiguration“**) dar. Sie wird durch das Symbol d^x zum Ausdruck

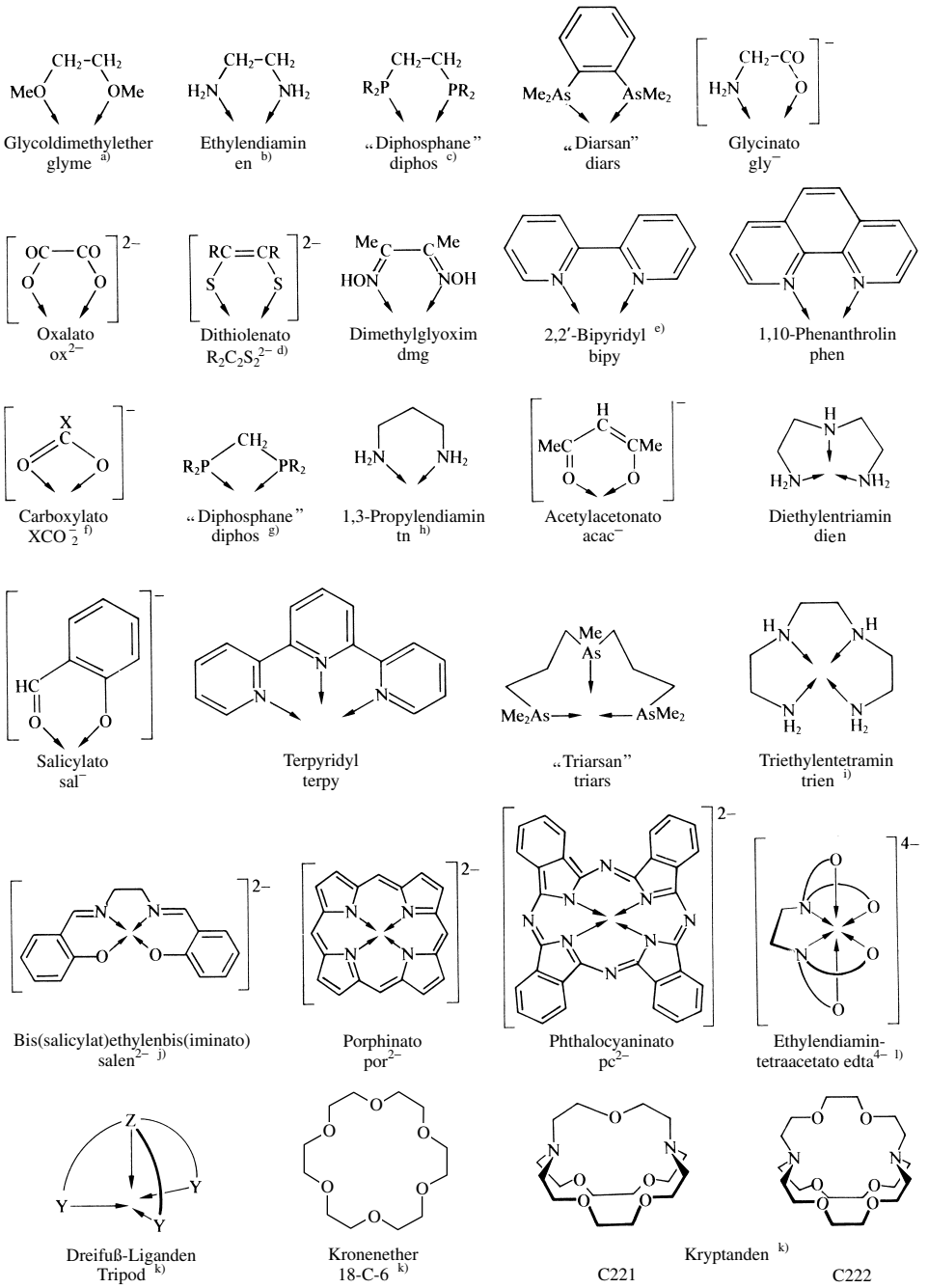


Fig. 271 Mehrzähnige Komplexliganden. **a**) glyme = **DME** (Dimethoxyethan); **diglyme**, **triglyme** = $MeO(CH_2CH_2O)_nMe$ (n = 2, 3). – **b**) **tmeda**, **tmen** = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$. – **c**) **dmpe** (R = Me), **depe** (Et), **dppe** (Ph). – **d**) Salze der Vinylendithiole HS—CR=CR—SH mit R zum Beispiel H, Ph, CN, CF_3. Eingesetzt auch in Form von Dithiodiketonen S=CR—CR=S („Dithiolene"). – **e**) Auch 2,2′-Dipyridyl (**dipy**). – **f**) Formiato (X = H), Acetato **ac**$^-$ (Me), Carbonato (O^-), Carbamato (NR_2) sowie Thio-Analoga $XCSO^-$, XCS_2^-. – **g**) **dmpm** (R = Me), **depm** (Et), **dppm** (Ph). – **h**) Trimethylendiamin. – **i**) **tren** = $N(CH_2CH_2NH_2)_3$; **nta**$^{3-}$ = $N(CH_2CO_2^-)_3$; **np**^{3} = $N(CH_2CH_2PPh_2)$; **pp**^{3} = $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$. – **j**) Salen gehört zur Klasse der **„Azomethine"** („*Schiff'sche Basen*") $R_2C{=}NR'$, unter denen insbesondere die aus mehrzähnigen Aldehyden (z. B. sal) und Aminen (z. B. en, dien, trien; vgl. Fig. 271) gewinnbaren Spezies als Komplexliganden vielfach Verwendung finden. – **k**) Man bezeichnet die ringförmigen, aus —CH_2—CH_2—O— oder verwandten Baueinheiten zusammengesetzten **Kronenether** durch den Wortstamm Krone oder das Symbol C, dem man die Zahl der Ringatome voraus-, die Zahl der Sauerstoffatome nachstellt. Die **Kryptanden** bestehen häufig aus zwei N-Atomen, die über drei Henkel des Typus $(—CH_2—CH_2—O—)_nCH_2—CH_2—$ miteinander verbunden sind. Man symbolisiert sie durch den Buchstaben C, dem man die Anzahl von O-Atomen im ersten, zweiten und dritten Henkel in Form von drei Zahlen anfügt. – **l**) ⌒ = —CH_2—CO—.

gebracht, wobei die fünf d-Orbitale in normalen Fällen (**„high-spin"** *Komplexe*) bis zur Schalenhalbbesetzung zunächst einzeln, dann doppelt, in speziellen Fällen (**„low spin"** *Komplexe*) bereits vor Schalenhalbbesetzung doppelt mit Elektronen gefüllt werden (für Einzelheiten vgl. S. 1352). Die Elektronenkonfiguration bestimmt ihrerseits das auf den S. 1355 und 1368 näher besprochene *magnetische* und *optische Verhalten* der Komplexe, da die Größe des *Paramagnetismus* einer Koordinationsverbindung mit der Anzahl ungepaarter Verbindungselektronen zusammenhängt, und die Lichtabsorption (*Farbe*) von Komplexen u. a. auf einer Anregung von d-Elektronen in energiereichere d-Zustände beruht.

Eine Einteilung der Komplexzentren erfolgt zweckmäßigerweise nach der Zahl von Metallatomen, welche das Komplexzentrum bilden („*einatomige Metallzentren*", „*mehratomige Metallclusterzentren*").

Einatomige Metallzentren

Bei den meisten Übergangselementen ist die Fähigkeit zur Ausbildung vieler *Oxidationsstufen* sehr ausgeprägt (vgl. Oxidationsstufenspannweite, S. 1308); auch kommen den Elementen in ihren einzelnen Oxidationsstufen in der Regel mehrere *Koordinationszahlen* zu. Infolgedessen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Komplexbildung.

Oxidationsstufen. Der auf S. 219 eingeführte, sehr nützliche und vielseitig anwendbare Begriff der Oxidationsstufe ist ableitungsgemäß nur ein fiktiver. Tatsächlich lässt sich die Frage nach der Oxidationsstufe eines Komplexzentrums häufig nur mit einer gewissen Willkür beantworten. Gut definiert ist sie im Allgemeinen bei großem Elektronegativitätsunterschied von Komplexzentrum und Liganden, also etwa bei Komplexen wie MO_n^{m-}, MF_n, MCl_n. In anderen Fällen legt man die Oxidationsstufe der Liganden und damit auch die der Komplexzentren einfach fest (z. B. -1 für H oder ± 0 für CO; hierdurch erhält Rhenium im Hydrid ReH_9^{2-} die Oxidationsstufe $+7$ (!) und im Carbonylmetallat $[Re(CO)_4]^{3-}$ die Oxidationsstufe -3 (!)). Erschwert wird die Festlegung der Oxidationsstufe eines Komplexzentrums insbesondere dann, wenn sich zwischen diesem und seinen Liganden zusätzliche „*π-Hinbindungen*" bzw. „*π-Rückbindungen*" ausbilden (S. 1319, 1351), was gegebenenfalls zu einer mehr oder weniger vollständigen Reduktion bzw. Oxidation des Zentralmetalls führt.

Beispielsweise können Imino-Liganden NR in Komplexen $[L_nMNR]$ in Form von Imiden NR^{2-} als 6-Elektronendonatoren bzw. in Form von Nitrenen NR als 4-Elektronendonatoren wirken (vgl. Formeln k und i auf S. 1319), wobei die Oxidationsstufe von M in ersteren Fällen um 2 Einheiten positiver ist („*Imidokomplexe*"; lineare MNR-Gruppe) als in letzteren Fällen („*Nitrenkomplexe*"; gewinkelte MNR-Gruppe). Analoges gilt für CR_2- und CR-Liganden, welche Komplexe mit höher oxidierten Zentren („*Alkyliden*"- oder „*Alkylidinkomplexe*" mit CR_2^{2-} oder CR^{3-}-Liganden) oder solche mit um 2 oder 3 Einheiten weniger oxidierten Zentren bilden können („*Carben*-" oder „*Carbinkomplexe*" mit neutralen CR_2- oder CR-Liganden). Auch lassen sich *Nitrosyl-Komplexe* mit linearen bzw. gewinkelten MNO-Gruppen so beschreiben, als wären sie aus M^{n+} bzw. aus $M^{(n-2)+}$ und den 4- bzw. 2-Elektronendonatoren NO^- bzw. NO^+ aufgebaut. Unterschiedliche Formulierungen sind darüber hinaus für *Komplexe mit π-Liganden* möglich (z. B.: $M(C_5H_5)_2 = M^{2+} + 2C_5H_5^-$ oder $M + 2C_5H_5$).

Andererseits könnte der „*Dithiolenkomplex*" $Re(S_2C_2R_2)_3$ formal die Bestandteile Re(0) und S═CR—CR═S (1,2-Dithioketon) oder – nach Elektronenrückkoordinierung seitens Rhenium – Re(VI) und $^-$S—CR═CR—S$^-$ (Ethylen-1,2-dithiolat) enthalten. Tatsächlich liegt ein Zwischenzustand in Komplexen mit dem „tückischen" Liganden SCRCRS vor. In analoger Weise lassen sich *α,α′-Bipyridinkomplexe* unterschiedlich beschreiben, nämlich als Komplexe von M^{n+}, $M^{(n+1)+}$ oder $M^{(n+2)+}$ mit $bipy^+$, bipy oder $bipy^-$. Da Metallzentren keine hohen negativen Ladungen vertragen, wandern wohl auch in hochgeladenen *Carbonylmetallaten* wie $[Re(CO)_4]^{3-}$ Ladungseinheiten zu den Carbonyl-Liganden, sodass derartige Komplexe keine Metallzentren besonders niedriger Oxidationsstufe enthalten.

Die Stabilität der Oxidationsstufen von Übergangsmetallzentren in Komplexen wird durch die Liganden wesentlich beeinflusst. So setzt etwa die Wirkung von Liganden wie O^{2-}, NR^{2-}, N^{3-} usw. als 4- oder 6-Elektronendonatoren (Ausbildung von π-Hinbindungen; Formeln g

bis l auf S. 1319) elektronenleere d-Zustände geeigneter Symmetrie, d. h. eine kleine Zahl von d-Valenzelektronen und damit in der Regel höher oxidierte Komplexzentren voraus. In der Tat weisen die Übergangsmetalle in der überwiegenden Zahl von Oxo-, Imino- und Nitrido-Komplexen d^0-, d^1- oder d^2-Elektronenkonfigurationen auf. Umgekehrt bedingen π-Rückbindungen eine hohe Zahl von d-Valenzelektronen, d. h. Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen.

Zu ähnlichen Folgerungen hinsichtlich der durch Liganden beeinflussten Stabilität von Oxidationsstufen der Komplexzentren führen auch *Lewis-Säure-Base-Betrachtungen*: Die Weichheit (Härte) des Lewis-aciden Zentrums von Übergangsmetallkomplexen wächst mit fallender (steigender) Oxidationsstufe und zunehmender (abnehmender) d-Valenzelektronenzahl (vgl. HSAB-Prinzip, S. 253). Demgemäß werden innerhalb einer Periode von links nach rechts Nebengruppenelemente der gleichen Oxidationsstufe (z. B. Sc(III), Ti(III), V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(III), Cu(III)) weicher, Nebengruppenelemente mit gleicher d-Valenzelektronenzahl (z. B. Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII)) härter. Innerhalb einer Elementgruppe nimmt die Weichheit (Härte) der Metalle gleicher Oxidationsstufe von oben nach unten zu (ab). Übergangselemente in hoher Oxidationsstufe (wenig d-Valenzelektronen) bilden als harte Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen wie F^- oder O^{2-} Komplexe (z. B. MF_n, MO_n^{m-}), während d-Valenzelektronen-reiche Übergangsmetalle (niedrige Oxidationsstufen) als weiche Lewis-Säuren umgekehrt mit weichen Lewis-Basen wie CO, CN^-, PR_3, Alkenen, Alkinen zu Komplexen zusammentreten (z. B. $M(CO)_n^{m-}$). Die Koordination von Übergangsmetallen mittlerer d-Valenzelektronenzahl wird weniger durch die Ligandenweichheit und -härte bestimmt.

Koordinationszahlen. In Übergangsmetallkomplexen ML_n weisen die Zentren in bisher bekannten Fällen Koordinationszahlen (**Zähligkeiten**) *n* von zwei bis zwölf auf. Bezieht man gasförmige und metallorganische n-Komplexe mit in die Betrachtung ein, so lässt sich auch die Koordinationszahl 1 beobachten (z. B. gasförmiges CuX, X = Halogen; M (Mesityl)?), M = Cu, Ag), berücksichtigt man andererseits metallorganische π-Komplexe, so findet man zudem Koordinationszahlen im Bereich 13–16. Die Zuordnung der Zahl von Koordinationsstellen π-gebundener Liganden bereitet allerdings insofern gewisse Schwierigkeiten, als jeder Ligator gezählt werden kann (z. B. 2, 3, 4, 5, 6 Ligatoren im Falle von Ethylen, Allyl, Butadien, Cyclopentadienyl, Benzol) oder nur jedes für die Komplexbindung genutzte Elektronenpaar (z. B. 1, 2, 3 Elektronenpaare im Falle von Ethylen, Butadien, Benzol). Schließlich kann man π-Liganden wie das Allyl-Anion, das Benzol, das Cyclooctatetraen auch als 4-, 6-, 8-Elektronendonator klassifizieren und diese Liganden ähnlich wie andere Mehrelektronendonatoren (z. B. NH^-, N^{3-}) einfach zählen.

Koordinationszahlen < 4 („*niedrige Koordinationszahlen*“) beobachtet man bei den Übergangsmetallen vergleichsweise selten. In der Regel bilden sich Komplexe mit zwei- oder dreizähligem Zentralmetall nur bei deren Koordination mit sehr sperrigen Liganden. Von einigen d^{10}-konfigurierten Metallen (insbesondere Ag^+, Au^+, Hg^{2+}) sind – als Folge relativistischer Effekte (S. 340) – allerdings auch Komplexe ML_2 mit „kleinen“ Liganden L wie Cl^-, CN^-, NH_3 bekannt. Die „*mittleren Koordinationszahlen*“ 4–6 sind demgegenüber sehr häufig anzutreffen (die meisten Komplexe haben die Zusammensetzung ML_6). Koordinationszahlen > 6 („*hohe und höchste Koordinationszahlen*“) werden wiederum seltener und nur unter besonderen Bedingungen aufgefunden. Beispielsweise beobachtet man die Achtfachkoordination bevorzugt bei drei- bis fünfwertigen Übergangsmetallen der zweiten und dritten Übergangsperiode in der II. bis VI. Nebengruppe, die Neunfachkoordination bei dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden (vgl. Tab. 120 auf S. 1334 und Tab. 183 auf S. 1958).

Das *Auftreten hoher und höchster Koordinationszahlen* in Komplexen aus Metallzentren und Nichtmetallliganden ist an einige Voraussetzungen gebunden (bzgl. der Komplexe mit Metallliganden vgl. S. 1472, 1480): (i) Die *Größe des Komplexzentrums M und der Liganden L* muss eine Aneinanderlagerung der Komplexbestandteile zu ML_n räumlich erlauben (bezüglich des Zusammenhangs der Koordinationszahlen mit den Radienverhältnissen der Komplexpartner vgl. S. 129). Hiernach treten hohe und höchste Koordinationszahlen insbesondere bei den schweren und nicht zu hoch geladenen Übergangsmetallen auf (der Radius von Übergangsmetallen nimmt mit steigender Periode zu, mit wachsender Oxidationsstufe ab). Die Liganden müssen zugleich möglichst klein (z. B. F^-, H_2O, NCS^-, CN^-, CNR) oder kompakt sein. Aus letzterem Grunde stabilisieren mehrzähnige Liganden hohe Koordinationszahlen besser als einzähnige (höher als neunzählige Komplexzentren wurden bisher nur in Komplexen mit mehrzähnigen Liganden beobachtet). – (ii) Die *Anziehungskräfte Metall/Ligand* müssen stärker sein als die *Abstoßungskräfte Ligand/Ligand*. Hohe und höchste Koordinationszahlen sind hiernach unvereinbar mit Komplexzentren zu kleiner Oxidationsstufe (tatsächlich beobachtet man insbesondere bei d^{10}-Konfiguration niedrigwertiger Metalle Zwei- und Dreifachkoordination, vgl. Tab. 120). – (iii) Mit der Anlagerung der *n* Liganden L an ein Komplexzentrum müssen dessen Ladungen gerade ausgeglichen werden (*Elektroneutralitätsprinzip*). Demgemäß dürfen Liganden L in Komplexen ML_n nicht zu hoch geladen und nicht sehr polarisierbar sein, falls ein großes *n* erwünscht ist. Oxoliganden O^{2-} neutralisieren positiv-geladene

Komplexzentren etwa so erheblich, dass in der Regel nur Komplexe des Typs MO_4^{m-} mit vierzähligem Zentralmetall gebildet werden. Auch ist die Koordinationszahl eines Zentralmetalls bestimmter Oxidationsstufe im Allgemeinen kleiner hinsichtlich Chlorid Cl^- als hinsichtlich Fluorid F^-, da erstere Ionen polarisierbarer sind.

Mehratomige Metallzentren: Metallcluster[1]

Zu den Metallclusterverbindungen zählt man alle Moleküle mit *Metall-Metall-Bindungen* (vgl. hierzu Cluster, S. 141). Derartige Cluster sind dem Chemiker bereits seit der Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt (z. B. in Form von Hg(I)-Verbindungen wie ClHg-HgCl; S. 1503); ihre wahre Natur erkannte er aber erst nahezu hundert Jahre später. Die bei fast jedem Metall (allen Übergangsmetallen) in niederen bis mittleren Oxidationsstufen anzutreffenden, in jüngster Zeit intensiv bearbeiteten und bereits in großer Anzahl bekannten Metallcluster M_pL_n stellen Komplexe mit mehratomigen „*Metallclusterzentren*" dar und einer „*Ligandenhülle*" aus *n* ungeladenen oder geladenen, ein- oder mehrzähnigen Donatoren. Clusterzentren können sowohl aus gleichartigen als auch ungleichartigen Metallatomen zusammengesetzt sein. Auch kann die Ligandenhülle in Ausnahmefällen oder unter besonderen Bedingungen (in der Gasphase, Tieftemperaturmatrix) ganz fehlen („*nackte Metallcluster*", „*Clustermetalle*"), doch ist sie in der Regel zur Stabilisierung der Metallcluster notwendig („*ligandenstabilisierte Metallcluster*", „*Metallcluster*" im engeren Sinn).

Die Verbindungsklasse der Übergangsmetallcluster reicht von den Metallhalogeniden und -chalkogeniden mit meist ein- bis dreiwertigen Metallzentren (M insbesondere schwere Metalle der 4.–10. Gruppe (IV.–VIII. Nebengruppe); *Cluster vom „Halogenid-Typ"*) bis zu den Komplexen mit Carbonyl-, π-Donator-, Phosphanliganden usw., deren Metallzentren meist einwertig oder niedrigwertiger sind (M insbesondere Metalle der VII., VIII. und I. Nebengruppe; *Cluster vom „Carbonyl-Typ"*). Den Metallatomen der Clusterverbindungen kommen hierbei häufig gebrochene *Oxidationsstufen* zu, z. B. dem Niobium in $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ die Oxidationsstufe + 2.33, dem Rhodium in $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ die Oxidationsstufe − 0.43. Dies unterstreicht den formalen Charakter dieser Zahlen für Clustermetallatome in besonderem Maße. Die Zahl der Cluster-*Valenzelektronen* lässt sich insbesondere bei vielatomigen Clusterzentren nicht eindeutig festlegen; auch sind die Beziehungen zwischen Valenzelektronenzahl und Struktur der Clusterzentren vielfach noch unklar. So enthält z. B. $R_3PAuAuPR_3$ gewinkelt-koordinierte, ClHgHgCl linearkoordinierte Metallatome, obwohl die Metallzentren beider Komplexe, Au_2 und Hg_2^{2+}, isoelektronisch sind (jeweils 11 Valenzelektronen pro Atom, also 22 Elektronen pro Zentrum). Die *Koordinationszahlen* der Clusterzentren sind in der Regel hoch, wie den weiter unten aufgeführten Verbindungsbeispielen entnommen werden kann (bezüglich der räumlichen Anordnung der Liganden um das Clusterzentrum vgl. S. 1343, 1786).

Die Einteilung der Metallcluster kann nach den aus Atomabständen und theoretischen Überlegungen gefolgerten *Ordnungen für Metall-Metall-Bindungen* in den Clusterzentren oder nach der *Struktur der Clusterzentren* erfolgen.

Bindungen in Clusterzentren. Die Verknüpfung zweier Metallzentren erfolgt in Clustern wie in $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$, ClHg—HgCl, $Ph_3PAu—AuPPh_3$ durch eine Einfachbindung oder in Clustern wie in $(RO)_4Mo{=}Mo(OR)_4$, $(Me_2N)_3Mo{\equiv}Mo(NMe_2)_3$, $Cl_4Re{\equiv}ReCl_4^{2-}$, $Ar'Cr{\equiv}CrAr'$ ($Ar' = 2,6\text{-}Dip_2C_6H_3$) durch eine Mehrfachbindung, wobei in letzterem Falle *Zwei-, Drei-*, *Vier-* und *Fünffachbindungen* – sowie auch Bindungen mit gebrochenen Ordnungen – aufgefunden werden (in nackten Metallclustern M_2 wie Cr_2, Mo_2, die in der Gasphase vorliegen, treten zudem Bindungsordnungen > 5 auf; vgl. hierzu S. 1757). Cluster-Zentren mit einfach verknüpften Metallatomen kennt man von jedem Übergangsmetall; solche mit mehrfach verknüpften Metallatomen werden von Elementen der Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Eisen- und Cobaltgruppe (5.–9. Gruppe des Langperiodensystems) gebildet, wobei man Doppel-, Dreifach- bzw. Vierfachbindungen bei d^2-/d^6-, d^3-/d^5- bzw. d^4-Elektronenkonfiguration dieser Übergangsmetalle findet (vgl. S. 1758).

Die Koordination der M_2-Cluster erfolgt zum Teil ausschließlich durch endständige Liganden wie in ClHg—HgCl, $(OC)_5Mn—Mn(CO)_5$, $(Me_2N)_3Mo{\equiv}Mo(NMe_2)_3$, $Cl_4Re{\equiv}ReCl_4^{2-}$, in der Regel jedoch durch endständige und zugleich brückenständige Liganden (z. B. verbrücken zwei der acht RO-Gruppen

in $(RO)_4Mo{=}Mo(OR)_4$ die beiden Mo-Atome, vgl. S. 1604). Seltener als in zweiatomigen Clusterzentren beobachtet man Metall-Metall-Mehrfachbindungen in mehratomigen Clusterzentren. Als Beispiel sei Re_3Cl_9 genannt, in welchem die an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks angeordneten Rheniumatome doppelt miteinander verbunden sind (S. 1627). Die in drei- und höheratomigen Clusterverbänden vorliegenden Metallatome sind meist durch Bindungen der Ordnung 1 oder < 1 miteinander verknüpft.

Bau der Clusterzentren. Clusterzentren mit mehr als zwei Metallatomen lassen sich vielfach als kleine bis sehr kleine Ausschnitte aus der Struktur von Metallen deuten, deren Atome *dichtest gepackt* sind. Darüber hinaus liegt ihnen in einer Reihe von Fällen ein *ikosaedrisches Bauprinzip* zugrunde. Schließlich beobachtet man auch Zentren, die *weder dichtest noch ikosaedrisch gepackt* sind. In der Regel sind hierbei Cluster mit sieben oder mehr an den Ecken eines Käfigs angeordneten Metallatomen mit einem Metallatom *zentriert*.

Dichteste Metallatompackungen. In dichtest gepackten Metallatomstrukturen bilden die Atome trigonal gepackte Schichten (vgl. Fig. 272a), die in der Folge ABCABC … (kubisch-dichteste Packung) oder ABABAB … (hexagonal-dichteste Packung) so übereinander angeordnet sind, dass die Kugeln einer Schicht in den Mulden der anderen Schicht liegen (s. S. 115).

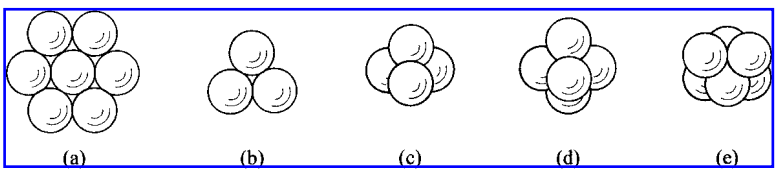


Fig. 272 Trigonale Packungen von 3, 4, 5, 6 bzw. 7 Metallatomen.

Drei-, vier-, fünf- bzw. sechsatomige Zentren M_3, M_4, M_5 bzw. M_6, wie sie etwa in den Metallcarbonylen $[Os_3(CO)_{12}]$, $[Ir_4(CO)_{12}]$, $[Os_5(CO)_{16}]$, $[Rh_6(CO)_{16}]$ (S. 1780), den Goldkomplexen $[Au_3(PR_3)_3]$, $[Au_4(PPh_3)_4I_2]$, $[Au_6(PR_3)_6]^{2+}$ (S. 1480) und den Metallhalogeniden $[M_6X_{12}]^{2+}$ (M = Nb, Ta; S. 1558), $Sc_6@NCl_{12}^{3-}$ (S. 1518) sowie $[M_6X_8]^{4+}$ (M = Mo, W; S. 1558, 1589) angetroffen werden, sind demzufolge trigonal-planar (Fig. 272b), tetraedrisch (c), trigonal-bipyramidal (d) bzw. oktaedrisch (e) gebaut (in e liegen zwei trigonal angeordnete M_3-Schichten dichtest übereinander; drei derartige M_3-Schichten mit der Folge ABC enthält das Zentrum von $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$). Quadratisch-planar strukturierte M_4-Zentren sind selten, da Metallzentren in der Regel den „kompakteren" tetraedrischen Bau mit trigonal gepackten Flächen anstreben (z. B. liegen in $[Mo_4Cl_8(PR_3)_4]$ die Mo-Atome an den Ecken eines Vierecks und sind abwechselnd durch ein- und dreifache MoMo-Bindungen verknüpft).

Ausschnitte aus Metallen mit kubisch- bzw. hexagonal-dichtester Packung stellen auch die in den Fig. 273a und b veranschaulichten M_{13}-Cluster mit *zentriert-kuboktaedrischer* (a) oder *-antikuboktaedrischer* (b) Metallatompackung dar. Sie bestehen jeweils aus drei übereinander liegenden, dichtest-gepackten Schichten, wobei die obere und untere dreiatomige Schicht den in Fig. 272b, die mittlere siebenatomige Schicht den in Fig. 272a wiedergegebenen Bau hat, und die beiden dreiatomigen Schichten – wie bei kubisch- bzw. hexagonal-dichtester Packung gefordert – gegeneinander um 60° verdreht bzw. nicht verdreht sind (Folge und Atomzahl der Schichten: $A_3B_7C_3$ und $A_3B_7A_3$). Als Beispiele seien etwa die Carbonylmetallate $[Rh_{13}(CO)_{24}]^{5-}$ und $[Ni_{12}(CO)_{21}]^{4-}$ (beide Komplexe teilweise protoniert) mit zentrierter (Rh) bzw. nicht-zentrierter (Ni) antikuboktaedrischer Metallatompackung genannt (der Nickelcluster bildet eine Ausnahme von der Regel, wonach Metallcluster mit mehr als sieben Atomen ein Metallzentrum aufweisen).

In *kuboktaedrischen* M_{13}-Zentren ist ein zentrales Metallatom von einer Schale aus 12 Metallatomen lückenlos umgeben. In entsprechender Weise lassen sich M_{13}-Einheiten ihrerseits mit einer zweiten Schale aus 42 Metallatomen lückenlos bedecken, wobei der M_{13}-Kuboktaeder (Fig. 273a) in den größeren M_{55}-Kuboktaeder übergeht (vgl. Fig. 273c; Folge und Atomzahl der Schichten: $A_6B_{12}C_{19}A_{12}B_6$). Für die Ummantelung des M_{55}-Clusters mit einer dritten Schale werden weitere 92 Metallatome benötigt. Ganz allgemein erfordert der Aufbau der *n*-ten Schale eines derartigen Clusters $10n^2 + 2$ Metallatome (12, 42, 92, 162, 252 für $n = 1, 2, 3, 4, 5$), sodass also ein-, zwei-, drei-, vier- oder fünfschalige Zentren („*full-shell-cluster*") aus 13, 55, 147, 309, 561 Metallatomen bestehen („*magische Zahlen*" dichtester Metallatompackungen). *Beispiele:* $[Rh_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$, $[Rh_{55}(PtBu_3)_{12}Cl_{20}]$, $[Pt_{55}(AstBu_3)_{12}Cl_{26}]$, $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$, $[Pt_{309}phen^*_{36}O_m]$ (*m* um 30; phen* = phen$(C_6H_4SO_3Na)_2$) und $[Pd_{561}phen_{38\pm2}O_m]$ (*m* um 200; Sauerstoff in letzteren Verbindungen wohl in Form von Dioxygen O_2 gebunden).

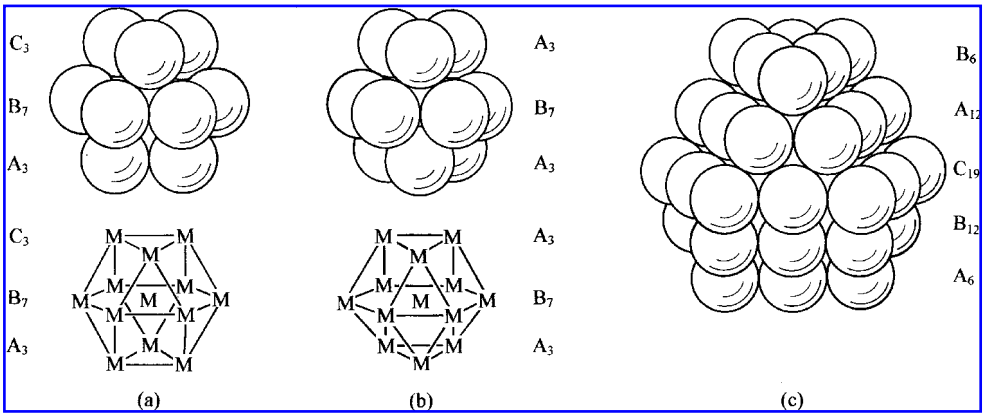


Fig. 273 Kuboktaedrische Packung von 13 (a) und 55 (c) Metallatomen sowie antikuboktaedrische Packung von 13 Metallatomen (b).

Eine weitere Vergrößerung der ligandenstabilisierten Clusterzentren über fünfschalige Metallcluster hinaus (Durchmesser des Pd_{561}-Clusters um 2.5 nm) führt – gepaart mit wachsendem metallischen Verbindungscharakter – über kleine bis große Kolloide mit Metallatomen in dichtester Packung (Durchmesser 10 bis über 1000 nm; S. 166) schließlich zum Metall selbst („ligandenstabilisiert" z. B. in Form des eloxierten Aluminiums, S. 1142):

Metallkomplexe ⇄ *Metallcluster* ⇄ *Metalle* (vgl. Nuklearität, S. 1318).

Allerdings fehlen für den Übergang vom Metallcluster zum Metall bisher noch viele Zwischenglieder. Bezüglich eines Goldkolloids $Au_x(PPh_2R)_y$ ($R = C_6H_4SO_3Na$) mit einem vergleichsweise engen Bereich des Kolloiddurchmessers um 18 nm vgl. S. 1480.

Der energetische Unterschied zwischen Clusterzentren mit einer magischen bzw. einer anderen Zahl von Metallatomen ist nicht allzu groß und nimmt zudem mit wachsender Zahl von Metallatomschalen ab. Als Folge hiervon sind auch Cluster mit Zentren aus 14 bis 54 dichtest gepackten Atomen ohne weiteres zugänglich. *Beispiele*: $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{4-}$ (Folge und Atomzahl der Schichten: $A_6B_7A_6C_3$), $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$ ($A_7B_{12}A_7$), $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ ($A_7B_{12}C_{12}A_7$).

Ikosaedrische Metallatompackungen. Neben den erwähnten dichtest gepackten kubo- bzw. antikuboktaedrischen M_{13}-Clusterzentren (Fig. 273a und b) enthalten Clusterkomplexe vielfach auch weniger dicht gepackte *innenzentriert-ikosaedrisch* gebaute Zentren (vgl. Fig. 274a). Der Unterschied der zentrierten

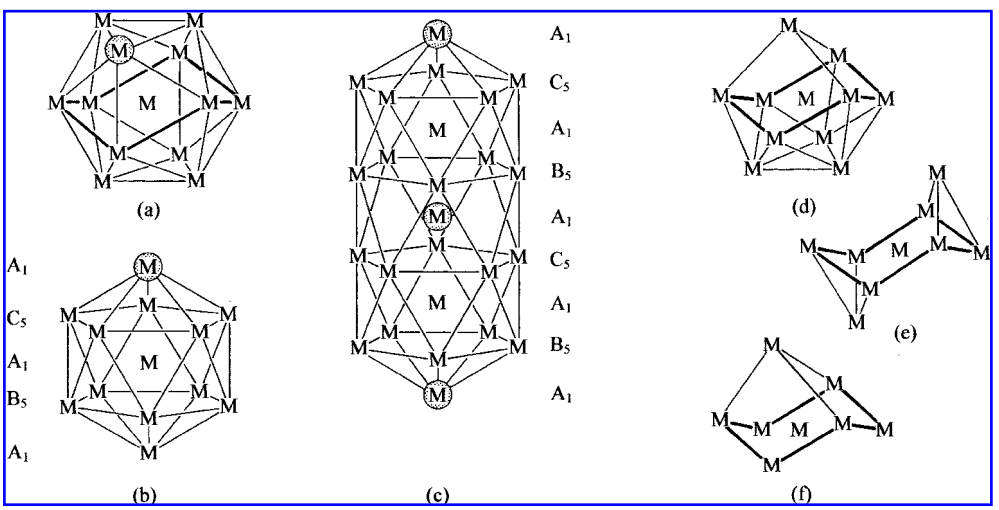


Fig. 274 Ikosaeder-, Doppelikosaeder- und Ikosaederfragment-Packungen von Metallatomen.

kuboktaedrischen und ikosaedrischen Struktur besteht dabei nur in der Geometrie der mittleren Metallatomschicht. Und zwar liegt das zentrale Metallatom in ersterem Fall (Fig. 273 a) in der Mitte eines planaren M_6-Rings, in letzterem Fall (Fig. 274 a) in der Mitte eines sesselkonformierten M_6-Rings. Während aber die Metallatome an der Oberfläche eines Kuboktaeders sowohl an den Ecken von Quadraten als auch Dreiecken lokalisiert sind (vgl. Fig. 273 a) liegen die Atome an der Ikosaederoberfläche ausschließlich an energetisch günstigeren Dreieckspositionen, was wohl u. a. die energetisch ungünstigere, weniger dichte ikosaedrische Atompackung ermöglicht (vgl. hierzu auch Polyborane, S. 1073). Beispiele für Metallcluster mit zentrierten Ikosaederclusterzentren bieten etwa die Goldkomplexe $[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2]^{3+}$ und $[Au_{13}(Ph_2PCH_2PPh_2)_6]^{5+}$.

Vielfach bestehen Metallcluster auch aus Ikosaederfragmenten oder Ikosaederüberclustern (vgl. die entsprechenden Verhältnisse bei kubo- und antikubooktaedrisch gepackten Zentren, oben). Die *Verkleinerung* ikosaedrischer M_{13}-Cluster erfolgt hierbei wie bei den kuboktaedrischen Zentren durch Metallatom-Eliminierung. Mögliche Ikosaederausschnitte („*Ikosaederfragment-Cluster*“) sind in den Fig. 274 d, e und f für M_{11}-, M_9- und M_8-Verbände veranschaulicht (der charakteristische sesselkonformierte und zentrierte M_6-Ring ist jeweils durch Fettdruck hervorgehoben). *Beispiele*: $[Au_{11}(PR_3)_7X_3]$, $[Au_{11}(Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2)_5]^{3+}$, $[Au_9(PR_3)_8]^{3+}$, $[Au_8(Ph_2PCH_2PPh_2)_3]^{2+}$.

Die *Vergrößerung* ikosaedrischer M_{13}-Clusterzentren erfolgt nicht wie bei den kuboktaedrischen Zentren durch Schalenerweiterung, sondern durch Verknüpfung der M_{13}-Ikosaeder über gemeinsame Metallatome. In Fig. 274 c ist z. B. das Ergebnis einer Verknüpfung zweier M_{13}-Ikosaeder wiedergegeben (das gemeinsame Metallatom ist schraffiert; dreht man das Ikosaeder Fig. 274 a in der Weise, dass das schraffierte Metallatom nach oben wandert, so resultiert das Ikosaeder Fig. 274 b). Ersichtlicherweise ändern sich die Koordinationsverhältnisse der Metallatome als Folge der Ikosaederverdoppelung nur unwesentlich. So baut sich etwa das Doppel- wie das Einfachikosaeder aus Schichten mit abwechselnd einem und fünf Metallatomen auf (Folge und Atomzahl der Schichten: $A_1B_5A_1C_5A_1B_5A_1C_5A_1$). Im Falle des Komplexes $[Au_{13}Ag_{12}(PPh_3)Cl_6]^{m+}$ ist hierbei die 1., 4., 6., 9. Schicht mit Ag-Atomen, die 2., 3., 5., 7., 8. Schicht mit Au-Atomen belegt.

Zentrierte Metallatomikosaeder lassen sich nicht nur zu zwei-, sondern auch zu drei-, vier-, fünf-, sechsteiligen „*Superclustern*“ usw. über gemeinsame Metallatome zusammenfügen, in welchen die einzelnen Ikosaederteile an den Ecken eines Dreiecks, eines Tetraeders, einer trigonalen Bipyramide, eines Ditetraeders mit gemeinsamer Kante angeordnet sind und die aus 25, 36, 46, 56, 67 Metallatomen bestehen („*magische Zahlen*“ zentriert-ikosaedrischer Atompackungen in Superclustern). *Beispiele*: $[Ag_{19}Au_{18}(PTol_3)_{12}Br_{11}]^{2+}$ und $[Ag_{20}Au_{18}(PTol_3)_{12}Cl_{14}]$ (M_{36}-Zentren mit einem oder zwei überkappenden Ag-Atomen), $[Ag_{24}Au_{22}(PPh_3)_{12}Cl_{10}]$.

Andere Metallatompackungen. Weder dichtest noch ikosaedrisch gepackt sind die Zentren etwa in folgenden Metallclustern: $[Au_6(Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2)_4]^{2+}$ (Au_4-Tetraeder mit zwei überkappten Kanten), $[Au_6(PPh_3)_6]^{2+}$ (zwei M_4-Tetraeder mit gemeinsamer Kante), $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ (Rh_6-Oktaeder mit überkappter Rh_3-Fläche), $[Au_9(PPh_3)_8]^{+}$ (Au_8-Würfel mit einem Au-Atom im Zentrum), $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ (eckenverknüpfte Rh_6-Oktaeder), $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$/$[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ (Rh_{13}-Antikuboktaeder mit überkappten Rh_4-Flächen).

Neben den *zentrierten* oder *nicht-zentrierten Metallclustern* mit *begrenzter Ausdehnung* der Clusterzentren kennt man auch solche mit *unendlicher Ausdehnung*. Genannt seien etwa als Beispiele für *eindimensionale Metalle* $^1_\infty[Pt(CN)_4^{2-}]$ (Ketten von Pt-Atomen; S. 1730) und $^1_\infty[Mo_6Se_6^{2-}]$ (Bänder von Mo_6-Oktaedern mit gemeinsamen Flächen; S. 1589), sowie als Beispiel für ein *zweidimensionales Metall* $^2_\infty[Ag_2F]$ (Doppelschichten von Ag-Atomen; Anti-CdI_2-Struktur, vgl. S. 1457).

1.2 Die Komplexstabilität[1]

Unter der Komplexstabilität versteht man u. a. die thermodynamische Stabilität (Stabilität in engerem Sinne) bzw. die kinetische Stabilität (Labilität) von ML_n in der Gas- oder wässrigen Phase hinsichtlich eines Zerfalls in die geladenen oder ungeladenen Komplexbestandteile M und L oder auch die Stabilität bzw. Labilität von ML_n hinsichtlich einer Redoxreaktion des Komplexzentrums (z. B. Redoxdisproportionierung). Nachfolgend werden nun *thermodynamische Aspekte* der Komplexstabilität besprochen (für kinetische Aspekte vgl. S. 1380); auch werden die Betrachtungen auf *wässrige Lösungen* beschränkt. In derartigen Lösungen liegen die zwei- und dreiwertigen Übergangsmetalle sowie die einwertigen Metalle der Kupfergruppe bei Abwesenheit anderer koordinationsfähiger Liganden in der Regel als Aqua-Komplexe (**„Hydrate“**) $[M(H_2O)_p]^{m+}$ vor. Die Koordinationszahl p hängt hierbei vom Metall sowie dessen Oxidationsstufe ab: im Falle des niedrig geladenen Ions Ag^+ beträgt sie 4, im Falle

der zwei- und dreiwertigen Metalle der 1. Übergangsreihe 6 und im Falle der großen dreiwertigen Lanthanoid- und Actinoid-Ionen 9.

Die zwei- und dreiwertigen hydratisierten Komplexzentren polarisieren die Bindungselektronen der komplexierten Wassermoleküle, was eine Aciditätserhöhung der H_2O-Liganden zur Folge hat (z. B. $M(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows M(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$; $pK_S = 1.26 \times 10^{-4}$ (M = Cr), 6.3×10^{-3} (Fe)). Die Bindungspolarisierung ist insbesondere bei höherwertigen hydratisierten Metallionen so groß, dass derartige Spezies wie etwa $[Zr(H_2O)_6]^{4+}$ nur noch in stark saurem Milieu vorliegen oder überhaupt nicht zugänglich sind. Anstelle von ihnen beobachtet man H_2O-haltige oder -freie Komplexionen mit Hydroxo- und/oder Oxo-Liganden (z. B. $Ti(OH)_2^{2+}(aq)$, $VO_2(H_2O)_4^+$, $CrO_3(OH)^-$, MnO_4^-).

1.2.1 Komplexbildungs- und Dissoziationskonstanten

Zahlenmäßig wird die Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes ML_n durch die Gleichgewichtskonstante K der Substitution von Wassermolekülen hydratisierter Metallionen $M(H_2O)_p^{m+} = M_{aq}^{m+}$ durch hydratisierte Liganden L zum Ausdruck gebracht (1) (n ist häufig gleich p):

$$[M(H_2O)_p]^{m+} + nL \rightleftharpoons [ML_n]^{m+} + pH_2O. \quad (1)$$

Formuliert im Sinne von (2a) heißt die betreffende Konstante „*Komplexbildungskonstante*“, („*Komplex-Stabilitätskonstante*“, „*Assoziationskonstante*“) K_B bzw. β_n, formuliert im Sinne von (2b) „*Dissoziationskonstante*“ K_D des Komplexes ($K_D = 1/K_B$). Statt der Konstanten K werden häufig auch die zugehörigen pK-Werte ($pK = -\log K$) angegeben ($pK_D = -pK_B$):

$$\text{(a)}\ K_B = \beta_n = \frac{[ML_n^{m+}]}{[M_{aq}^{m+}][L]^n}; \qquad \text{(b)}\ K_D = \frac{[M_{aq}^{m+}][L]^n}{[ML_n^{m+}]}. \quad (2)$$

Tab. 119 Stabilitätskonstanten K_B einiger Komplexe in Wasser bei Raumtemperatur.

Komplex	log K_B	Komplex	log K_B	Komplex	log K_B	Komplex	log K_B
Halogenokomplexe		Cyanokomplexe		Amminkomplexe		EDTA-Kompl. (Forts.)[a]	
$CoCl_4^{2-}$	−6.6	$Pb(CN)_4^{2-}$	10.3	$Co(NH_3)_4^{2+}$	5.5	V^{2+}	12.7
$CuCl_4^{2-}$	−3.6	$Cd(CN)_4^{2-}$	19	$Ag(NH_3)_2^+$	7.1	Cr^{2+}	13.6
$FeCl_4^{2-}$	−0.7	$Zn(CN)_4^{2-}$	20	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	7.1	Mn^{2+}	13.95
$CuCl^+$	0	$Ag(CN)_2^-$	21	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	8.7	Fe^{2+}	14.3
$FeCl^{2+}$	1.4	$Cu(CN)_2^-$	22	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	9.6	Co^{2+}	16.49
$CrCl_2^{2+}$	2	$Cu(CN)_3^{2-}$	27	$Cu(NH_3)_2^+$	10.8	Cd^{2+}	16.62
$CuCl_2^-$	4.7	$Cu(CN)_4^{3-}$	28	$Cu(NH_3)_6^{2+}$	13.3	Zn^{2+}	16.68
$AgCl_2^-$	5.4	$Ni(CN)_5^{3-}$	30	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	19.3	Sn^{2+}	18.3
$AuCl_2^-$	5.5	$Ni(CN)_4^{2-}$	31	$Co(NH_3)_6^{3+}$	35.1	Pb^{2+}	18.3
$CuBr_2^-$	6	$Fe(CN)_6^{4-}$	37			Ni^{2+}	18.67
CdI_4^{2-}	6.3	$Hg(CN)_4^{2-}$	39	Oxalatokomplexe		Cu^{2+}	18.86
$AuBr_2^-$	8	$Fe(CN)_6^{3-}$	44	$Mnox_3^{4-}$	2.4	Hg^{2+}	21.8
CuI_2^-	8.9	$Pd(CN)_4^{2-}$	> 44	$Feox_3^{4-}$	6.7	Pd^{2+}	25.5
FeF_5^{2-}	15.4			$Inox_2^-$	8.6		
$HgCl_4^{2-}$	16	Thiocyanatokomplexe		$Znox_3^{4-}$	9	La^{3+}	15.5
$PtCl_4^{2-}$	16	$Ag(SCN)_2^-$	7.9	$Alox_3^{3-}$	16.3	Ce^{3+}	16.07
$PtBr_4^{2-}$	18	$Fe(SCN)_6^{3-}$	9.1	$Feox_3^{3-}$	19.2	Al^{3+}	16.7
$AuCl_4^-$	19	$Au(SCN)_2^-$	13			Y^{3+}	18.11
$HgBr_4^{2-}$	21.7	$Zn(SCN)_4^{2-}$	16.7	EDTA-Komplexe[a]		Ti^{3+}	21.5
AlF_6^{3-}	23.7	$Cd(SCN)_4^{2-}$	18.3	Li^+–Cs^+	2.8–0.2	Sc^{3+}	23
$AuBr_4^-$	25	$Au(SCN)_4^-$	37	Ba^{2+}	7.73	Cr^{3+}	23.4
HgI_4^{2-}	29.9	$Hg(SCN)_4^{2-}$	41.5	Sr^{2+}	8.60	Fe^{3+}	25.1
				Mg^{2+}	8.65	V^{3+}	25.9
		Thiosulfatokomplexe		Be^{2+}	9.27	Co^{3+}	41.5
		$Cd(S_2O_3)_4^{6-}$	7.4	Ca^{2+}	10.7		
		$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	13.6			Th^{4+}	23.25
						Zr^{4+}	28.1

a) $\log K'_B = \log K_B + \log \beta_H$ mit $\log \beta_H = 21.1$ (pH = 0), 17.1 (1), 13.4 (2) 10.6 (3), 8.4 (4), 6.5 (5), 4.7 (6), 3.3 (7), 2.3 (8), 1.3 (9), 0.5 (10), 0.1 (11).

Die Beziehungen (2) gelten – streng genommen – nur für unendliche Verdünnung. Anderenfalls ist mit Aktivitäten $a = yc$ (y = Aktivitätskoeffizient; vgl. S. 197) zu rechnen. In der Praxis bestimmt man die so genannten „*stöchiometrischen Stabilitätskonstanten*" bei konstanter hoher Ionenstärke (Zusatz von ca. 3 Molen $NaClO_4$ als inertem Elektrolyten pro Liter Wasser), wodurch die Aktivitätskoeffizienten praktisch unabhängig von der Reaktandenkonzentrationen werden.

Je größer K_B ist, desto größer ist auch die thermodynamische Beständigkeit eines betrachteten Komplexes in Wasser. Beständige („starke") Komplexe ML_n^{m+} haben naturgemäß ganz andere Eigenschaften (z. B. Farbe, Leitfähigkeit, chemische Reakvitität) als die Komponenten M_{aq}^{m+} und L; bei unbeständigen („schwachen") Komplexen ist dies nur bedingt der Fall. K_B-Werte einiger Komplexionen sind in Tab. 119 zusammengestellt.

Man bezeichnet die Konstante K_B bzw. β_n auch als „*Gesamtbildungskonstante*" („*Gesamtstabilitätskonstante*") und unterscheidet sie von den „*Stufenbildungskonstanten*" $K_1, K_2 \ldots K_i \ldots K_n$, welche für die stufenweise Überführung von M_{aq}^{m+} über hydratisierte Komplexe ML^{m+}, $ML_2^{m+} \ldots ML_i^{m+}$ in ML_n^{m+} gelten: $K_1 = [ML^{m+}]/[M_{aq}^{m+}][L]$, $K_2 = [ML_2^{m+}]/[ML^{m+}][L] \ldots$, $K_i = [ML_i^{m+}]/[ML_{i-1}^{m+}][L] \ldots$, $K_n = [ML_n^{m+}]/ML_{n-1}^{m+}][L]$. Die Gesamtbildungskonstante ergibt sich dann, wie leicht abzuleiten ist, als Produkt der Stufenbildungskonstanten: $K_B = \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots K_i \cdot \ldots K_n$.

Die Werte der Stufenbildungskonstanten nehmen häufig in Richtung $K_1, K_2 \ldots K_i \ldots K_n$ ab (Verhältnisse $K_i/K_{i+1} > 1$). Beispielsweise findet man für den Prozess

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4H_2O \tag{3}$$

folgende Konstanten: $K_B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 447 \times 126 \times 27.5 \times 8.51 = 1.3 \times 10^7$. Der Ersatz des fünften und sechsten Wassermoleküls durch Ammoniak erfolgt hier bereits mit kleinem bzw. verschwindendem Ausmaß ($K_5 = 0.48$, $K_6 = 0.02$), sodass beim Lösen von $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ in Wasser umgekehrt unter Austausch von NH_3 gegen H_2O das Komplexion $[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ entsteht. In anderen Fällen lassen sich aber vielfach alle H_2O- durch NH_3-Moleküle (oder durch andere Liganden) substituieren (z. B. $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$).

Die Abnahme der K_i-Werte mit zunehmendem i hängt zum Teil mit der wachsenden sterischen und elektrostatischen Ligandenabstoßung im Zuge der sukzessiven Substitution von Wasser durch sperrigere oder negativ geladene Liganden ab. Zum Teil hat die K_i-Abnahme aber auch rein statistische Ursachen und beruht darauf, dass das als Stufenbildungskonstante K_i interpretierbare Verhältnis der Hin- und Rückgeschwindigkeit (S. 192) für Reaktionen des Typus $ML_i^{m+} + L = ML_{i+1}^{m+}$ ($i = 0$ bis n) mit wachsendem i selbst dann abnehmen muss, wenn die ML-Bindungsenergie unabhängig von i ist, weil die Wahrscheinlichkeit (und damit die Geschwindigkeit) der Ligandenaddition an ML_i (Hinreaktion) nicht von i abhängt, während die Wahrscheinlichkeit der Ligandendissoziation (Rückreaktion) mit der Zahl i der Liganden im Komplex ansteigt. In Ausnahmefällen (z. B. abrupter Wechsel der Metall-d-Elektronenkonfiguration beim Übergang von ML_i nach ML_{i+1} von high- nach low-spin) beobachtet man auch Verhältnisse $K_i/K_{i+1} < 1$. Auch ein Wechsel der Koordinationszahl von M im Zuge des H_2O/L-Austauschs kann zu Unregelmäßigkeiten in der K_i-Abfolge führen.

Die Komplexbildungskonstante K_B (Entsprechendes gilt für eine Stufenbildungskonstante K_i) hängt gemäß Gleichung (4a) mit der freien Enthalpie ΔG_B der Komplexbildungsreaktion (1) zusammen (S. 195), für die ihrerseits die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung (4b) Gültigkeit hat (S. 51):

$$\text{(a)}\ \Delta G_B = -2.303 \cdot RT \log K_B; \qquad \text{(b)}\ \Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B. \tag{4}$$

Hiernach bestimmen sowohl die Reaktionsenthalpie ΔH_B als auch die Reaktionsentropie ΔS_B bzw. die gebundene Reaktionswärme $T\Delta S_B$ die Komplexstabilität.

Die Enthalpie ΔH_B der Reaktion (1) bringt den Unterschied der bei der Komplexierung von M^{m+} mit p Wassermolekülen bzw. n Liganden L freigesetzten Bindungsenergie zum Ausdruck. ΔH_B ist negativ (positiv), falls die Liganden stärker (schwächer) als Wassermoleküle mit den Metallzentren M^{m+} verknüpft sind (die Hydratationsenergien belaufen sich bei ein-, zwei- bzw. dreiwertigen Metallen auf ca. 500, 2000 bzw. 4500 kJ/mol; vgl. S. 531). Die dreiwertigen Elemente der Scandiumgruppe (3. Gruppe des Langperiodensystems) koordinieren Wasser ähnlich wie die schweren zweiwertigen Erdalkali- und einwertigen Alkalimetalle (2. und 1. Gruppe) stärker als viele andere einzähnige Liganden, da sie harte Säuren darstellen; ihre Neigung zur Komplexbildung ist vergleichsweise gering (selbst mehrzähnige und deshalb koordinationsfreudigere Liganden (s. unten) bilden mit den betreffenden Ionen schwächere Komplexe als mit gleichgeladenen Ionen höherer Gruppen, vgl. Tab. 119). Ab der 4. Gruppe (Titangruppe) weisen Übergangsmetalle wachsende Komplexbildungstendenz hinsichtlich einzähniger Liganden auf. Allerdings kennt man auch bei letzteren Elementen sehr schwache Komplexe. Beispielsweise bringen die kleinen Stabilitätskonstanten von $10^{-6.6}$ für $CoCl_4^{2-}$ oder $10^{-3.6}$ für $CuCl_4^{2-}$ die geringe Tendenz der Ionen

Co_{aq}^{2+} und Cu_{aq}^{2+} zum Tausch ihrer Wassermoleküle gegen Chlorid-Ionen zum Ausdruck. Ursache hierfür sind weniger besonders schwache Metall/Chlorid-, sondern starke Metall/Wasser-Bindungen. Tatsächlich bilden sich die betreffenden Tetrachloride aus den Dichloriden und Chlorid in Solvenzien geringerer Lewis-Basizität hinsichtlich Co^{2+} und Cu^{2+} (z. B. Acetonitril, Essigsäure) in hohem Ausmaß.

Wegen der Zusammenhänge (4) lassen sich allerdings aus Werten der Komplexbildungskonstanten K_B – anders als aus solchen der Bildungsenthalpien ΔH_B – nicht zwangsläufig Folgerungen hinsichtlich der Tendenz zum H_2O/Ligand-Austausch ziehen. Der Befund, dass die dreiwertigen Metalle der Scandiumgruppe, Lanthanoide und Actinoide als harte Lewis-Säuren bevorzugt Komplexe mit harten Donoren bilden (wachsende Komplexstabilität in Richtung $MI_n^{m-} < MBr_n^{m-} < MCl_n^{m-} < MF_n^{m-}$; Tab. 119), während die Ionen Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} als weiche Lewis-Säuren weiche Basen bevorzugen (wachsende Komplexstabilität in Richtung $MF_n^{m-} < MCl_n^{m-} < MBr_n^{m-} < MI_n^{m-}$; Tab. 119) weist in diesen Fällen darauf, dass K_B wesentlich durch ΔH_B mitbestimmt ist. Entsprechendes gilt für die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Stabilitätskonstanten von Komplexen ML_n^{m+} mit O- und N-haltigen Liganden in folgender Reihe der Komplexzentren $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ („*Irving-Williams-Reihe*“; vgl. Tab. 119 sowie S. 1365).

Die Entropie ΔS_B der Umsetzung (1) ist ein Maß für die Änderung der molekularen Bewegungsfreiheit (Unordnung) des Reaktionssystems. Nimmt die Unordnung zu (ab), so ist ΔS_B positiv (negativ) und das Gleichgewicht der Reaktion (1) verschiebt sich nach rechts (links), entsprechend einer Erhöhung (Erniedrigung) der Stabilität des Komplexes ML_n^{m+} (nach der Gl. 4 bedingt ein positiver ΔS_B-Wert einen negativeren bzw. weniger positiven ΔG_B-Wert bzw. einen größeren K_B-Wert und umgekehrt). Beispielweise besagen die Werte $\Delta H_B = -58.6$ kJ/mol und $\Delta S_B = -59.0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ der Komplexbildung (3), dass beim Austausch von $4\,H_2O$ in $Cd(H_2O)_6^{2+}$ durch $4\,NH_3$ zwar die Komplexbindungsstärke wächst (Überführung schwächerer M—OH_2- in stärkere M—NH_3-Bindungen), die Bewegungsfreiheit des Systems aber abnimmt (etwa durch Überführung freier in gebundene NH_3-Moleküle). Auch die Bildung anderer Komplexe ML_n^{m+} mit ungeladenen Liganden L ist vielfach mit negativen Reaktionsentropien verbunden. Positive Reaktionsentropien beobachtet man andererseits häufig bei der Bildung von Komplexen mit geladenen und deshalb stark hydratisierten Liganden als Folge der „Freisetzung“ von Wassermolekülen, die an M^{m+} und L^- gebunden waren.

Starke negative (positive) Reaktionsentropien können im Prinzip dazu führen, dass Komplexbildungsreaktionen (1) nicht ablaufen (ablaufen), obwohl der Wasser/Ligand-Austausch bindungsenergetisch bevorzugt (nicht bevorzugt) ist. Instruktiv ist in diesem Zusammenhang die Bildung der Cyanokomplexe $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ und $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$. Spektroskopische Studien sowie Bestimmungen der Bindungsabstände sprechen in beiden Komplexfällen in Übereinstimmung mit den aufgefundenen Komplexbildungsenthalpien von -359 und -293 kJ/mol für stärkere Fe—CN-Bindungen im Eisen(II)-Komplex. Tatsächlich ist jedoch die Stabilitätskonstante von $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ (10^{37}) kleiner als die von $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (10^{44}), und zwar als Folge der beachtlich stärkeren Hydratisierung des höher geladenen Eisen(II)-Komplexes, die zum Verlust von mehr Entropie führt (vgl. S. 1333).

Neben den Ladungen einzelner Partner einer Komplexbildungsreaktion spielt, wie nachfolgend gezeigt wird, die Ligandenzähnigkeit eine wesentliche Rolle für die Reaktionsentropie.

1.2.2 Der Chelat-Effekt

Allgemeines. Beim Vergleich der Komplexbildungskonstanten der Reaktionen (5) und (6) fällt auf, dass ein Ersatz des einzähnigen Liganden Methylamin CH_3—NH_2 durch den zweizähnigen Liganden Ethylendiamin H_2N—CH_2—CH_2—NH_2 (en) zu einer beachtlichen Erhöhung von K_B um 4 Zehnerpotenzen führt:

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 4\,NH_2Me \rightleftharpoons [Cd(NH_2Me)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4\,H_2O, \quad (5)$$

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 2\,en \rightleftharpoons [Cd(en)_2(H_2O)_2]^{2+} + 4\,H_2O. \quad (6)$$

Der K_B-Wert der Bildung von $[Ni(en)_3]^{2+}$ ist sogar 10^{10}-mal größer als der der Bildung von $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Dieser als **Chelat-Effekt** bezeichnete Sachverhalt gilt allgemein: *Komplexe mit mehrzähnigen Liganden* (*Chelatliganden*) *sind beständiger als Komplexe mit vergleichbaren einzähnigen Liganden.*

Der Chelat-Effekt ist im Wesentlichen *Entropie-bestimmt*, sofern den Donoratomen (Ligatoren) in den ein- und mehrzähnigen Liganden gleiche Lewis-Basizität hinsichtlich des betrachteten Metallions zukommt. Letzteres trifft z. B. für die Reaktionen (5) und (6) zu, für die sich aufgrund der komplexchemischen Ähnlichkeit von 2 Liganden NH_2Me mit en praktisch gleiche Enthalpiewerte ergeben ($\Delta H_B(5) = -57.3$ kJ/mol; $\Delta H_B(6) = -56.5$ kJ/mol). Drastisch unterscheiden sich demgegenüber

bei T = 298 K die Reaktionsentropien ($\Delta S_B(5) = -67.3\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$; $\Delta S_B(6) = +14.1\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$) und die daraus hervorgehenden gebundenen Reaktionswärmen ($T\Delta S_B(5) = -20.1$ kJ/mol; $T\Delta S_B(6) = +4.2$ kJ/mol), was gemäß (4b) große Differenzen der freien Reaktionsenthalpien ($\Delta G_B(5) = -37.2$ kJ/mol; $\Delta G_B(6) = -60.7$ kJ/mol) und der mit diesen gemäß (4a) zusammenhängenden Komplexbildungskonstanten ($K_B(5) = 3.3 \times 10^6$; $K_B(6) = 4.0 \times 10^{10}$) bedingt.

Zur *Erklärung des Chelat-Effekts* bestehen zwei Möglichkeiten: (i) *Thermodynamisch* gesehen, beruht er darauf, dass die Zahl der auf der Edukt- bzw. Produktseite beteiligten Reaktanden (Komplexionen, Wasser, Liganden) bei Chelatbildungsreaktionen zunimmt (z. B. von 3 auf 5 im Falle der Umsetzung (6)), während die Zahl bei Umsetzungen ohne Chelatbildung im allgemeinen gleich bleibt. Der in der Vermehrung der Reaktionspartner zum Ausdruck kommende Gewinn an Bewegungsfreiheit (Entropie) des Systems (vgl. S. 50) führt für den Chelat-Komplex zu einer negativeren (weniger positiven) freien Bildungsenthalpie $\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B$ als für den Normalkomplex (jeweils gleiches ΔH_B), was gemäß $K_B = \exp(-\Delta G_B/RT)$ eine größere Stabilitätskonstante K_B zur Folge hat. – (ii) *Kinetisch* gesehen lässt sich der Chelat-Effekt nach G. Schwarzenbach (1952) wie folgt erklären: Bei gleicher Konzentration eines einzähnigen Liganden L bzw. eines zweizähnigen Liganden L^L ist die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) für die Besetzung der ersten Koordinationsstelle eines Metallions (Bildung von M←L bzw. von M←L^L) näherungsweise gleich groß. Die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) der Besetzung der zweiten Koordinationsstelle (Bildung von ML_2 bzw. $\overline{M \leftarrow L^{\wedge} L}$) ist aber für L^L höher als für L, weil die effektive Konzentration des Zweitdonators am Komplexzentrum in Falle von L^L wegen seiner chemischen Verknüpfung mit dem Erstdonator in der Regel viel höher ist als im Falle von L.

Die Größe des Chelat-Effekts wird u. a. durch den *Biss* (S. 1335), die *Beweglichkeit*, die *Ladung*, die *Zähnigkeit* und den *räumlichen Bau der Liganden* bestimmt: Zweizähnige Liganden. Der Chelat-Effekt ist bei der Bildung fünfgliedriger Chelatringe besonders ausgeprägt. Weniger begünstigt ist die Bildung sechsgliedriger, noch weniger begünstigt die Bildung siebengliedriger Chelatringe usw. Demgemäß nehmen etwa die Komplexbildungskonstanten im Falle der Reaktionen $Cu^{2+}_{aq} + L^{\wedge}L^{2-} \rightleftharpoons [Cu(L^{\wedge}L)]_{aq}$ ab, wenn der zweizähnige Ligand $L^{\wedge}L^{2-}$ = Oxalat $^-O{-}CO{-}CO{-}O^-$ ($K_B = 10^{6.1}$) durch $^-O{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}O^-$ ($K_B = 10^{5.7}$) oder gar $^-O{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}O^-$ ($K_B = 10^{3.3}$) ersetzt wird. Die Abnahme der Komplexstabilität mit wachsender Gliederzahl des Chelatliganden lässt sich im Sinne der kinetischen Deutung des Chelat-Effekts durch die abnehmende effektive Konzentration des Zweitdonators am Zentrum des Komplexes M←L^L mit wachsendem Abstand (**„Biss“**) der Donoratome in L^L erklären. Im Sinne der thermodynamischen Deutung des Chelat-Effekts beruht die betreffende Stabilitätsabnahme auf einer Verminderung des Entropiegewinns bei der Komplexbildung: mit zunehmender Gliederzahl der Chelatliganden geben letztere bei ihrer Koordination in wachsendem Maße Bewegungsfreiheit auf. Demgemäß bilden sich auch mit „unbeweglicheren Chelatliganden“ (zum Beispiel $R_2P{-}CH{=}CH{-}PR_2$, phen) stabilere Komplexe als mit „beweglicheren“ zum Beispiel ($R_2P{-}CH_2{-}CH_2{-}PR_2$, dipy) und mit „ungeladenen“ Chelatliganden (z. B. en) stabilere Komplexe als mit „geladenen“ und deshalb stärker solvatisierten (z. B. ox^{2-}). Dass die Bildung viergliedriger Chelatringe im Allgemeinen ungünstiger ist als die Bildung fünfgliedriger Ringe, geht auf die größere Spannung ersterer Ringe zurück.

Mehrzähnige Liganden. Zunehmend ausgeprägt ist der Chelat-Effekt bei der Bildung von Komplexen mit vergleichbaren Liganden „wachsender Zähnigkeit“ (z. B. en, dien, trien). Besonders starke Komplexe bildet etwa der sechszähnige Ligand $edta^{4-}$, den man zur quantitativen Titration von Metallionen nutzt (vgl. Komplexometrie, unten). Vier- und höherzähnige „ringförmige Liganden“ (z. B. por, pc; Fig. 271, S. 1321) bilden ihrerseits stabilere Komplexe als vergleichbare offenkettige Liganden (**„makrocyclischer Effekt“**). Eine wichtige Voraussetzung für einen starken Chelat- bzw. makrocyclischen Effekt ist eine „komplexgerechte“ räumliche Lage der Donoratome in den mehrzähnigen Liganden. So bilden etwa Kronenether $(-CH_2CH_2O-)_n$ selbst mit den schweren Alkalimetallen, die keine ausgesprochene Komplexbildungstendenz aufweisen, so stabile Komplexe, dass in Anwesenheit derartiger Liganden Alkalimetallsalze MX in unpolaren organischen Medien aufgelöst und Alkalimetalle M_x in „Salze“ M^+M^- überführt werden können (S. 1278). Besonders stabile Komplexe bilden sich hierbei dann, wenn wie im Falle von 12-Krone-4/Li^+ 15-Krone-5/Na^+, 18-Krone-6/K^+ die Alkalimetallionen M^+ genau in den Hohlraum im Zentrum des Kronenethers hineinpassen (vgl. S. 1293). Der makrocyclische Effekt hat andererseits auch zur Folge, dass die Bildungstendenz von Makrocyclen in Anwesenheit von „Metallionen passender Ausdehnung“ größer als in Abwesenheit derartiger Ionen ist (**„Templat-Effekt“**; von engl.

template = Schablone:). Beispielsweise liefert die Synthese von Kronenethern in Anwesenheit von Alkalimetallionen höhere Ausbeuten.

Komplexometrie. Die Bildung „starker" Metallkomplexe nach Zugabe geeigneter Liganden zu wässrigen Salzlösungen (z. B. von CN^- zu Hg^{2+}-, Ag^+-, Ni^{2+}-haltigen Lösungen) wird zur maßanalytischen Bestimmung von Kationen genutzt (**„Komplexometrie"**, **„Komplexbildungstitration"**; vgl. S. 212, 1254). Wegen ihrer hohen Komplexbildungstendenz bevorzugt man vielzähnige Chelatliganden (**„Chelatometrie"**), unter denen die von G. Schwarzenbach eingeführten Komplexone – u. a. Nitridotriessigsäure $N(CH_2COOH)_3$ (H_3nta; Komplexon I) und insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure $(HOOCCH_2)_2N—CH_2CH_2—N(CH_2COOH)_2$ (H_4edta; Komplexon II) bzw. ihr Dinatriumsalz Na_2H_2edta (Komplexon III, Titriplex III, Idranal III, Chelaplex) – große Bedeutung erlangt haben.

Das Verfahren der von G. Schwarzenbach um 1945 entwickelten Chelatometrie sei anhand der komplexometrischen Titration mit Komplexon III näher erläutert (Säurekonstanten von H_4edta: $pK_s = 1.99$; 2.67; 6.16; 10.26). Versetzt man neutrale bis alkalische wässrige Lösungen von Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} usw. mit Na_2H_2edta, so bilden sich im Zuge des stark pH-abhängigen Gleichgewichts

$$M_{aq}^{m+} + H_2edta^{2-} \rightleftharpoons M(edta)^{(m-4)+} + 2H^+ \qquad (7)$$

mehr oder weniger „starke", *farblose* bis *fast farblose*, wasserlösliche, zum Teil hydratisierte Komplexe $M(edta)^{(m-4)+}$, in welchen die Metallkationen unabhängig von ihrer ein- bis vierfachen Ladung mit jeweils einem Chelatmolekül – meist oktaedrisch – koordiniert sind, (vgl. Fig. 271 auf S. 1321 sowie Tab. 120 auf S. 1334) (große Kationen koordinieren zusätzlich bis zu vier H_2O-Moleküle (KZ von M^{m+}: 6–10). Zum Teil wirkt Komplexon III nur als fünf- oder vierzähniger Ligand). Die effektiven, bei bestimmtem pH-Wert für (7) gültigen Stabilitätskonstanten K'_B („*Konditionalkonstanten*") ergeben sich hierbei nach $K'_B = K_B \cdot \beta_H$ ($\log K'_B = \log K_B + \log \beta_H$) aus Stabilitätskonstanten K_B (vgl. Tab. 119) und pH-abhängigen Wasserstoffkoeffizienten β_H (vgl. Tab. 119, Anm. a). Voraussetzung für die Durchführbarkeit einer komplexometrischen Metallionen-Titration ist ein K'_B-Wert $> 10^7$ und die Abwesenheit weiterer Kationen mit K'_B-Werten $> 10^3$. Zur Bestimmung des Titrationsendpunktes verwendet man organische Farbindikatoren (Eriochromschwarz T, Murexid, Calconcarbonsäure usw.), die mit dem zu titrierenden Kation farbige und nicht zu stabile Chelatkomplexe bilden und demgemäß gegen Titrationsende unter Farbwechsel von $edta^{4-}$ verdrängt werden können[6].

1.2.3 Redoxstabilität

Ursachen der Redoxinstabilität bestimmter Oxidationsstufen von Übergangsmetallen (bzw. anderer Elemente) in wässriger Lösung können Reduktions- und Oxidationsreaktionen der Komplexe mit Wasser oder Redoxdisproportionierungen der Koordinationsverbindungen sein.

Nach dem auf S. 232 Besprochenen erfolgt eine **Reduktion des Wassers** ($2H_2O + 2\ominus \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$) durch Elemente oder Verbindungen, deren Normalpotentiale bei pH = 0, 7 bzw. 14 negativer als 0, − 0.414 bzw. − 0.828 sind. Gemäß nachfolgender Zusammenstellung einiger Normalpotentiale der Elemente Sc bis Zn in saurer Lösung:

ε_0[V] für pH = 0	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$M \rightleftharpoons M^{2+} + 2\ominus$	< − 2.5	− 1.628	− 1.186	− 0.913	− 1.180	− 0.440	− 0.277	− 0.257	+ 0.340	− 0.763
$M \rightleftharpoons M^{3+} + \ominus$	< − 0.5	− 0.369	− 0.256	− 0.408	+ 1.51	+ 0.771	+ 1.808	?	+ 1.8	–

müssen sich aus der 1. Übergangsreihe alle Metalle mit Ausnahme von Kupfer in Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösen, falls kinetische Hemmungen ausgeschlossen werden, und zwar Sc, Ti, V, Cr unter Bildung

[6] Die **Komplexstabilität** nimmt mit der Wertigkeit des Metalls zu. Alkalimetalle bilden nur schwache Komplexe mit $edta^{4-}$ (Tab. 119) und stören deshalb die komplexometrische Titration nicht. Drei- und vierwertige Ionen lassen sich wegen der hohen Stabilität der entsprechenden edta-Komplexe bereits im sauren Milieu titrieren. Im Falle der Mg^{2+}-Titration mit Eriochromschwarz T muss der pH-Wert > 8.5 sein, damit $K'_B > 10^7$ wird (wegen der Unlöslichkeit von $Mg(OH)_2$ im alkalischen Milieu muss der pH-Wert zudem < 13 sein; zur Verhinderung von Hydroxidniederschlägen arbeitet man vielfach in Anwesenheit von NH_3 als „Hilfskomplexbildner"). Da nicht nur $edta^{4-}$, sondern auch Eriochromschwarz T mit Ionen wie Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} stärkere Komplexe bildet als $edta^{4-}$ mit Mg^{2+}, stören selbst Spuren dieser Ionen die Mg^{2+}-Bestimmung, falls sie nicht durch Liganden wie CN^- oder Triethanolamin „maskiert" werden.

der *dreiwertigen* Stufe (Sc^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+} sind in Wasser nicht haltbar), Fe, Co, Ni, Zn unter Bildung der *zweiwertigen* Stufe. In der 2. und 3. Übergangsreihe vermögen nur die Metalle der III.–VI. Nebengruppe mit Wasser zu reagieren. Mit der Oxidationsstufe *n* eines Metalls nehmen in der Regel die Normalpotentiale der Systeme M/M^{n+} weniger negative (positivere) Werte an (Anhang VI). *Negative* Oxidationsstufen der Übergangsmetalle stellen hiernach in Wasser nicht haltbare Reduktionsmittel dar.

Eine **Oxidation des Wassers** ($2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + O_2 + 4\ominus$) erfolgt andererseits durch Systeme, deren Normalpotentiale bei pH = 0, 7 bzw. 14 positiver als + 1.229, + 0.815 bzw. 0.401 V sind (S. 232). Dies trifft im sauren Milieu etwa für das – in Wasser unbeständige – Ion Au^+ zu (Au/Au^+: $\varepsilon_0 = +1.69$ V; Au/Au^{3+}: $\varepsilon_0 = +1.50$ V). Entsprechendes gilt für den Übergang einiger hoher Oxidationsstufen in niedrigere (z. B. Co^{3+}/Co^{2+}: $\varepsilon_0 = +1.808$ V; Ag^{2+}/Ag^+: $\varepsilon_0 = +1.980$ V; MnO_4^-/Mn^{2+}: $\varepsilon_0 = +1.51$ V). Insgesamt sinkt die Oxidationskraft vergleichbarer Oxidationsstufen bei frühen (späten) Übergangsmetallen des Langperiodensystems innerhalb der Gruppen von oben nach unten (von unten nach oben). Die Oxidationskraft der verschiedenen Oxidationsstufen erniedrigt sich zudem mit zunehmendem pH-Wert der Lösung; Metallate MO_n^{m-} mit M in hoher Oxidationsstufe werden deshalb mit Vorteil im stark alkalischen Milieu synthetisiert.

Eine **Redoxdisproportionierung** eines Metallkations ist dann möglich, wenn das Potential einer Komplexreduktion positiver (weniger negativ) ist als das Potential einer bestimmten Komplexoxidation (vgl. S. 229). Eine spontane Disproportionierung beobachtet man z. B. im Falle der Ionen Cu^+ und Au^+, die sich in dieser Hinsicht von Ag^+ (disproportionierungsstabil) unterscheiden (Cu^+/Cu: $\varepsilon_0 = +0.521$ V; Cu^+/Cu^{2+}: $\varepsilon_0 = +0.159$ V; Ag^+/Ag: $\varepsilon_0 = +0.800$; Ag^+/Ag^{2+}: $\varepsilon_0 = +1.980$ V; Au^+/Au: $\varepsilon_0 = +1.69$ V; Au^+/Au^{3+}: $\varepsilon_0 = +1.40$ V). Disproportionierungsinstabil sind in saurer Lösung des weiteren Mn^{3+} ($\rightarrow Mn^{2+}/MnO_2$), MnO_4^{2-} ($\rightarrow MnO_2/MnO_4^-$), CrO_4^{3-} ($\rightarrow Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$).

Mit der *Komplexbildung* (Austausch von koordiniertem Wasser gegen andere Liganden) ändern sich die Redoxstabilitäten von Übergangsmetallen wesentlich. Beispielsweise erhöht sich die Reduktionskraft (erniedrigt sich die Oxidationskraft) des Systems $Fe^{2+}_{aq}/Fe^{3+}_{aq}$ ($\varepsilon_0 = +0.771$ V) nach Überführung in $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ ($\varepsilon_0 = +0.361$ V) u. a. als Folge des (Entropie-bestimmten) Bestrebens zur Bildung niedrig geladener Reaktanden der Redoxsysteme (vgl. S. 1330). Die Koordination der Übergangsmetallionen mit geeigneten Liganden lässt sich zur Stabilisierung von in Wasser instabilen Oxidationsstufen nutzen, etwa von Cu^+ (z. B. in Form von $[Cu(CN)_4]^{3-}$), Cu^{3+} (z. B. in Form von Peptidkomplexen in der Natur), Ag^{2+} (z. B. in Form von $Ag(py)_4^{2+}$), Au^+ (z. B. in Form von $Au(CN)_2^-$), Au^{3+} (z. B. in Form von $AuCl_4^-$). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch Komplexliganden wie CO, CN^-, bipy und hoher Oxidationsstufen durch IO_6^{5-}, Makrocyclen.

1.3 Der räumliche Bau der Komplexe[7]

Allgemeines. Die *Konfiguration* (*Stereochemie*; S. 1344) von Koordinationsverbindungen (Komplexen) ML_n, d. h., die *räumliche Anordnung der Liganden* L um ein Metallzentrum M hängt bei gegebener Koordinationszahl (Zähligkeit) *n* von vielen Faktoren wie der d-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls, den elektronischen und sterischen Ligandenabstoßungen, der Zähnigkeit der Liganden ab. Vielfach lässt sich jedoch die Stereochemie der Metallkomplexe ML_n mit *gleichen oder unterschiedlichen ein- oder mehrzähnigen Liganden* – ähnlich wie jene der Nichtmetallverbindungen (S. 139, 313) – im Sinne des **VSEPR-Modells** unter

[7] **Literatur.** Bücher. R.J. Gillespie: „*Molecular Geometrie*", Van Nostrand Reinhold, London 1992; R.J. Gillespie, E.A. Robinson: „*Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie*", Angew. Chem. **108** (1996) 539–560; Int. Ed. **35** (1996) 495; R.J. Gillespie: „*Improving an understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the ligand close packing model and the analysis ef electron density distributions*", Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 51–69; D.L. Kepert: „*Inorganic Stereochistry*", Springer Berlin 1982; „*Coordination Numbers and Geometries*", Comprehensive Coord. Chem. **1** (1987) 32–107; M. Kaupp: „*Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d^0-Systemen*", Angew. Chem. **113** (2001) 3642–3677; Int. Ed. **40** (2001) 3534; G.S. McGrady, A.J. Downs: „*Molecules with hydride and alkyl ligands and including d^0 transition metal clusters: problem cases for the simple VSEPR-model*", Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 95–124. – Spezielle Aspekte. J.C. Bailar, jr.: „*Some special Aspects of the Stereochemistry of Coordination Compounds*", Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 1–27; W. Preetz, G. Peters, D. Bublitz: „*Preparation and Spectroscopic Investigation of Mixed Octahedral Compounds and Clusters*", Chem. Rev. **96** (1996) 977–1025; K. Seppelt: „*Nonoctahedral structures*" Acc. Chem. Res. **36** (2003) 147–153; I.R. Beattie: „*Eine kritische Bewertung der experimentellen Daten über Molekülstrukturen und Spektren der Halogenide, Oxide und Hydride der s-, d- und f-Block-Elemente*", Angew. Chem. **111** (1999) 3494–3507; Int. Ed. **38** (1999) 3294; M. Hargittai: „*Molecular Structure of Metal Halides*", Chem. Rev. **99** (1999) 2233–2301; Ch.C. Cummins: „*Three-Coordinate Complexes of „Hard" Ligands: Advances in Synthesis, Structures and Reactivity*", Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 685–836; M. Peruzzini, I. Delos Rios, A. Romerosa: „*Coordination Chemistry of Transition Metals with Hydrogenchalkogenide and Hydrochalkogenido Ligands*", Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 169–454.

Tab. 120 Räumlicher Bau von Komplexen ML_n der Übergangsmetalle (vgl. Tab. 45/183, S. 320/1958).

Komplexe		Beispiele
Typ	**Geometrie**	(g = gasförmig, v bzw. b = verzerrte bzw. berechnete Struktur)
ML_2	*linear*	MCl_2^- (M = Cu,Ag,Au), $M(CN)_2^-/M(PtBu_3)_2^+$ (M = Ag,Au), $Ag(NH_3)_2^+$, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $M[N(SiMe_3)_2]_2$ (M = Co,Cd), LnX_2 (b)
	gewinkelt	LnH_2 (b), $(Eu,Yb)Tsi_2$, YH_2^+ (b), ScF_2 (b), ScH_2 (b), $(Ti,Zr,Hf)O_2$ (b), $(Nb,Ta)O_2^+$ (b), $(Mo,W)O_2^{2+}$ (b), $(Sc,Y,La)(OH_2,NH_3)_2^{3+}$ (b)
ML_3	*trigonal-planar*	$Cu(SPMe_3)_3^+$, $Ag(PR_3)_2I$, $Au(PPh_3)_2Cl$, HgI_3^-, $M(PPh_3)_3$ (M = Pd, Pt), $M[N(SiMe_3)_2]_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe), $LnHal_3$ (g), ZrH_3^+ (b)
	pyramidal	ScH_3 (b), LaH_3 (b), $Ti(H,CH_3)_3^+$ (b), ZrH_3^+, (b), $TaMe_3^+$ (b), $(Cr,Mo,W)O_3$ (b), $(Sc,Y,La)(OH_2,NH_3)_3^{3+}$ (b), $(La,Sm)Dsi_3$
ML_4	*tetraedrisch*	$TiCl_4$, VCl_4^-, $MnCl_4^{2-}$, $FeCl_4^{1-/2-}$, $CoCl_4^{2-}$, $CuBr_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, FeO_4^{2-}, OsO_4, $VOCl_3$, CrO_2Cl_2, OsO_3N^-, $Cu(CN)_4^{3-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $M(PR_3)_4$ (M = Ni, Pd, Pt, Cu^+), $Ni(CO)_4$, $NiCl_2(PPh_3)_2$, TaH_4^+ (b), $Ti(CH_3)_4$ (b)
	quadr.-pyramidal	NbH_4^+ (b), TaH_4^+ (b)
	quadratisch-planar	$MCl_4^{2-}/M(NH_3)_4^{2+}$ (M = Pd, Pt), $CuCl_4^{2-}$, AgF_4^-, $AuBr_4^-$, $Co(CN)_4^{2-}$, $Co(SR)_4^-$, $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt), $NiCl_2(PMe_3)_2$, $RhCl_2(PR_3)_2$
ML_5	*trigonal-bipyramidal*	VCl_5^-, $Fe(N_3)_5^{2-}$, CuX_5^{3-} (X = Cl, Br), $CdCl_5^{3-}$, $HgCl_5^{3-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$, $Mn(CO)_5^-$, $Fe(CO)_5$, $M(PF_3)_5$ (M = Fe, Ru, Os), $Co(CNMe)_5^+$, $(V,Nb,Ta)Hal_5$, HfH_5^- (b)
	quadratisch-pyramidal	$Nb(NMe_2)_5$, $CrPh_5^{2-}$, $MnCl_5^{2-}$, $Fe(CNBu)_5$, $Co(CNPh)_5^+$, $Co(CN)_5^{2-}$, $Ni(OAsMe_3)_5^{2+}$, $Ni(CN)_5^{3-}$, $Pt(ECl_3)_5^{3-}$ (E = Ge, Sn), $Ti(H,Me)_5^-$ (b), $(Ta,Nb)(H,Me)_5$ (b), $TaMe_5$, $MoMe_5$ (b), WH_5^+ (?)
ML_6	*oktaedrisch* (≙ trigonal-antiprismatisch)	$Ti(H_2O)_6^{3+}$, $ZrCl_6^{2-}$, $V(H_2O)_6^{2+}$, $M(CO)_6^-$ (M = V, Nb, Ta), $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $MoCl_6^{3-}$, ML_6 (M = Cr, Mo, W; L = CO, PF_3), $Cr(CN)_6^{3-}$, $Mn(H_2O)_6^{2+}$, $ReCl_6^{2-}$, $Re(CN)_6^{5-}$, $Fe(H_2O)_6^{2+}$, $FeCl_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(NH_3)_6^{2+}$, $Co(NH_3)_6^{2+}$, CoF_6^{3-}, $Co(CN)_6^{3-}$, $Rh(H_2O)_6^{3+}$, $IrCl_6^{3-}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, NiF_6^{2-}, $Cu(NH_3)_6^{2+}$, $Zn(NH_3)_6^{2+}$, d^o-MX_6 (X = Hal, OR, NR_2)
	trigonal-prismatisch	M(Y—CR═CR—Y)$_3$ (M = Mo,Re,V; Y = S,Se; R = H,CF_3,Ph) $Cd(acac)_3^-$, $(Sc,Ti,V,Cr,Mn)H_6^{3-/2-/-/0/+}$ (b), $ZrMe_6^{2-}$, $(V,Nb,Ta)Me_6^-$) (b), $CrMe_6$ (b), $(Ta,Re)Me_6$, $(Nb,Mo,W)Me_6$ (v), $(Zn/Os)Me_6$ (v, b)
ML_7	*pentagonal-bipyramidal*	ZrF_7^{3-}, LnF_7^{3-} (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb), $ReOF_6^-$, $V(CN)_7^{4-}$, $V(CN)_6(NO)^{4-}$, $Mo(CN)_7^{5-}$, $Re(CN)_7^{4-}$, $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2(H_2O)_5^{2+}$, ReF_7, HfF_7^{3-}
	überkappt-oktaedrisch	MoF_7^-, WF_7^-, $Mo(CNMe)_7^{2+}$, $MoCl_4(PR_3)_3$, $W(CNMe)_7^{2+}$, $VCl(OPMe_3)_6^{3+}$, $WBr_3(CO)_4^-$, $(Mo,W)Me_7^-$, $(Mo,W)H_7^-$ (b)
	überkappt-trigonal-prismatisch	NbF_7^{2-}, MF_7^- (M = Nb, Ta), $Mo(CNBu)_7^{2+}$, $MoX(CNBu)_6^+$ (X = Cl, Br), [WF_6-(2-Fluorpyridin)], $(Tc,Re)H_7$ (b)
ML_8	*kubisch*	MF_8^{3-} (M = Pa, U, Np)[a], $U(NCS)_8^{4-}$, $U(bipy)_4$, OsH_8 (b), $(Tc,Ru,Rn)H_8^-$ (b)
	quadratisch-antiprismatisch	$Sr(H_2O)_8^{2+}$, ZrF_8^{4-}[b], TaF_8^{3-}, $Mo(CN)_8^{4-}$[b], $W(CN)_8^{4-}$, $W(CN)_8^{3-}$, $U(NCS)_8^{4-}$, $Zr(acac)_4$, OsF_8 (b), $(Ta,W,Re)F_8^{2-}$, $ReMe_8^{2-}$
	dodekaedrisch	ZrF_8^{4-}[b], $Mo(CN)_8^{4-}$[b], $Mo(CN)_4(CNMe)_4$, $MoH_4(PR_3)_4$, $M(NCS)_4(H_2O)_4^-$ (M = Nd, Eu), $Cr(O_2)_4^{3-}$, $Mo(O_2)_4^{2-}$, $Ti(NO_3)_4$, $Mn(NO_3)_4^{2+}$, $Fe(NO_3)_4^-$
ML_9	KAP[c]	$[LaCl(H_2O)_7]_2^{4+}$, $[Th(O{\cdots}CCF_3{\cdots}CH{\cdots}CMe{\cdots}O)_4(H_2O)]$
	3fach überkappt-trig.-prismatisch	$M(H_2O)_9^{3+}$ (M = Y, Pr, Sm, Ho, Yb), MH_9^{2-} (M = Tc, Re), ReH_7D_2 (D z. B. H_2O, PR_3), IrH_9 (b), $(Ru,Os)H_9^-$ (b), $(Tc,Re)H_9^{2-}$ (b)
ML_{10}	2KAP[d]	$M(NO_3)_5^{2-}$ (M = Ce, Er, Ho), $M(CO_3)_5^{6-}$ (M = Th, Ce)
ML_{11}	*oktadekaedrisch*	$La(NO_3)_3(H_2O)_5$, $Th(NO_3)_4(H_2O)_3$
ML_{12}	*ikosaedrisch*	$M(NO_3)_6^{3-}$ (M = Ce, La, Th), $Zr(BH_4)_4$

a) Mit Na^+-Gegenion; es liegt CaF_2-Struktur vor, wobei Na $\frac{3}{8}$, M $\frac{1}{8}$ der kubischen Lücken einer einfach kubischen Fluorid-Packung besetzt. – **b)** In Abhängigkeit vom Gegenion quadratisch-antiprismatisch oder dodekaedrisch. – **c)** KAP = überkappt quadratisch-antiprismatisch. – **d)** 2KAP = zweifach überkappt quadratisch-antiprismatisch.

der vereinfachenden Annahme näherungsweise vorausbestimmen, dass (i) die s^2p^6-Rumpfaußenelektronen der Metallatome d^n-M ($n = 0–10$) eine sphärische Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluss auf die Anordnung der Liganden von M ausüben (vgl. Ausnahmen bei zwei- und dreizähligen Atomen d^0-M) und dass (ii) die wirksamen Abstoßungskräfte zwischen allen Metall-Ligand-Bindungen und allen Liganden dann so behandelt werden können, als würden sie von einem Punkt der einzelnen Bindungen, den „*effektiven Bindungszentren*", ausgehen. Dies führt bei Komplexen Ma_n mit gleichen einzähnigen Liganden L = a dazu, dass sich die effektiven Bindungszentren (und natürlich auch die Liganden a) auf einer Kugelschale mit M als Mittelpunkt möglichst weit voneinander entfernen (der Radius der Kugelschale ist durch die Anziehung Metall/Ligand und Abstoßung Ligand/Ligand gegeben).

Bei Komplexen mit unterschiedlichen ein- und/oder mehrzähnigen Liganden haben die effektiven Bindungszentren naturgemäß verschiedene Abstände (**„effektive Bindungslängen"**) zum Metallzentrum. Und zwar verringern sich die *effektiven Bindungslängen für Liganden* hinsichtlich eines bestimmten Zentrums in der Reihe: ungeladene Liganden (OR_2, NR_3, PR_3 usw.) > geladene Liganden (Hal^-, OR^- usw.) bzw. $F^- > Cl^-$, $Br^- > R^- > O^{2-} > S^{2-}$, Se^{2-} bzw. $F^- > OR^- > NR_2^- > CR_3^-$ (R = organischer Rest). In gleicher Reihenfolge wächst dann die Abstoßung der Metall-Ligand-Bindungen. Die *effektiven Bindungslängen für nichtbindende Elektronen* in Komplexen $(:)_mML_n$, d.h. die stereochemische Wirkung ungebundener Valenzelektronen hängt von M, L, *m* und *n* ab (s. unten). In der Regel sind nichtbindende s,p-Elektronen stereochemisch beachtlich wirksam und stärker abstoßend als Bindungselektronen (S. 139, 313). Nicht-bindenden d-Elektronen kommt mäßige stereochemische Wirksamkeit (vgl. Komplexe mit vier- bis sechszähligem Zentralatom, unten) bzw. keine derartige Wirkung zu (gilt streng bei Komplexzentren, deren fünf d-Orbitale mit keinem, je einem bzw. je zwei Elektronen besetzt sind, also bei Vorliegen von d^0-, high-spin-d^5-, d^{10}-Elektronenkonfiguration). Nicht-bindende f-Elektronen sind stereochemisch unwirksam.

Das Verhältnis R(a/b) zweier effektiver Bindungslängen („*effektives Bindungslängenverhältnis*") ist ein – von Komplex zu Komplex übertragbares – inverses Maß für die relative gegenseitige Abstoßung der Metall-Ligand-Bindungen a und b. Ist $R(a/b) > 1$ (< 1), so ist die Abstoßung von a kleiner als von b (größer als von b). Vergleicht man somit die effektive Bindungslänge eines Liganden a mit der eines in oben wiedergegebenen Reihen rechts (links) stehenden Liganden b, so ergeben sich R(a/b)-Werte > 1 (< 1). Beispielsweise findet man für $R(L_{ungeladen}/L_{geladen})$ häufig Werte um 1.2 und dementsprechend für $R(L_{geladen}/L_{ungeladen})$ Werte um 0.8; für Komplexe $[MCl_3(CH_3)]^-$ mit M = Al, Ga, In beträgt $R(Cl/CH_3)$ ca. 1.4, für $X_3M{=}O$ mit M = P, N, S^+ ergibt sich R(X/O) zu ca. 1.5 (X = F), 1.2 (Br), 1.1 (Phenyl). Nicht von Komplex zu Komplex übertragbar sind die Werte R(:/L) bzw. R(L/:), da die effektiven Bindungslängen für nicht-bindende Elektronen E in Komplexen $(:)_mML_n$ in stärkerem Maße vom Zentralatom (d.h. von Haupt- und Nebenquantenzahl der mit freien Elektronen besetzten Orbitale), den Liganden L und auch der Koordinationszahl *n* abhängen.

Nachfolgend werden mögliche *ideale Konfigurationen* von Komplexen ML_n mit zwei- bis zwölfzähligen Metallzentren besprochen (vgl. Tab. 120 sowie Tab. auf S. 320/1958). Bedingt durch Einflüsse *nicht-bindender d-Elektronen*, durch eine *nicht sphärische Verteilung der Rumpfelektronen* sowie durch die Koordination der Metallzentren mit *unterschiedlichen ein- und/oder mehrzähnigen Liganden* weichen die *realen Konfigurationen* von den idealen Komplexgeometrien mehr oder weniger ab (Abstands- und/oder Winkelverzerrungen der Koordinationspolyeder; vgl. hierzu auch S. 139, 313). Insbesondere mehrzähnige Liganden mit kleinem Abstand („*Spannweite*", „*Biss*") der Donoratome („*Ligatoren*") können erhebliche Abweichungen von der Idealgeometrie bedingen (die Abweichungen wachsen mit zunehmendem Biss, d.h. abnehmendem Verhältnis der Spannweite der effektiven Bindungslängen der Ligaturen L zum ML-Abstand). Führt hierbei die Koordination zu dreigliederigen oder anellierten dreigliederigen Chelatringen, so lassen sich die mehrzähnigen Liganden andererseits vereinfachenderweise wie einzähnige behandeln. In Komplexen wie $CrO(O_2)_2L$ (zwei dreigliederige CrO_2-Chelatringe) bzw. $Mn(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)$ (fünf anellierte dreigliederige MnC_2-Chelatringe) be-

sitzt dann das Metallatom nicht die Koordinationszahl sechs bzw. acht, sondern die Koordinationszahl vier (tetraedrische Umgebung).

In den nachfolgend vorgestellten *Liganden-Konfigurationen* des Typus $MA_xB_yC_z\ldots$ für Komplexe $\mathbf{ML_n}$ bedeuten A, B, C… Ligandenplätze in Koordinationspolyedern (gleiche Buchstaben weisen auf äquivalente Plätze); in ML_n steht L für gleichartige sowie ungleichartige Liganden oder Ligandenarme (L = a, b, c…, L/L = a^a, a^b… usw.). Bezüglich der Liganden-Koordination für Nichtmetallkomplexe $\mathbf{EL_n}$ vgl. S. 313f.

Komplexe mit zwei- bzw. dreizähligem Zentralmetall haben *linearen*, *gewinkelten*, *trigonal-planaren* bzw. pyramidalen Bau (Fig. 275a und b):



Fig. 275 Lineare (a), gewinkelte (b), trigonal planare (c) bzw. -pyramidale (d) Metallkoordination.

Diese Komplextypen sind nicht sehr verbreitet, da Übergangsmetalle die Ausbildung höherer Koordinationszahlen anstreben. Demgemäß enthalten selbst Komplexe mit der Summenformel ML_2 und ML_3 vielfach keine zwei- oder dreizähligen Metalle, sondern – als Folge einer Polymerisation von ML_2 und ML_3 über L-Brücken (Bildung oligonuklearer Komplexe) – höherzählige Zentren M. Auch vermögen „echte" Komplexe ML_2 und ML_3 in der Regel noch zusätzliche Liganden L zu koordinieren. In der Gasphase sind die Metallzentren der Komplexe ML_2 und ML_3 – falls sich letztere beim Verdampfen nicht zersetzen – naturgemäß zwei- und dreizählig.

Die lineare und trigonal-planare Koordination (vgl. Tab. 120) wird in einigen Fällen bei Ni(0), Pd(0), Pt(0), Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II) und Hg(II) – also Übergangsmetallen mit d^{10}-*Elektronenkonfiguration* – beobachtet. *Sperrige Liganden* fördern bei diesen Metallen naturgemäß die „niedrige" Koordination und machen diese bei Ni(0), Zn(II) und Cd(II) erst möglich. Z. B. bilden unter den Übergangsmetallen Ni(0), Pd(0) und Pt(0) tetraedrische Phosphankomplexe $M(PMe_3)_4$. Ein Ersatz der weniger sperrigen Trimethyl- durch sperrigere Triphenyl- oder extrem sperrige Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden führt zur Bildung von trigonal-planar- bzw. linear-gebauten Komplexen $M(PPh_3)_3$ bzw. $M(PtBu_3)_2$. Sehr sperrige Amid- bzw. Alkyl-Liganden NR_2^- bzw. CHR_2^- (R z. B. $SiMe_3$) führen in Ausnahmefällen auch bei anderen Übergangsmetallen zu niedrigen Koordinationszahlen (Tab. 120). Gewinkelte und pyramidale Koordination wird aus den auf S. 323 näher erläuterten Gründen gegebenenfalls bei Komplexen Ml_n mit vergleichsweise heteropolaren ML-Bindungen gefunden (vgl. Tab. 120).

Komplexe mit vierzähligem Zentralmetall haben in der Regel *tetraedrischen* oder *quadratisch-planaren* Bau (Fig. 276a und b):

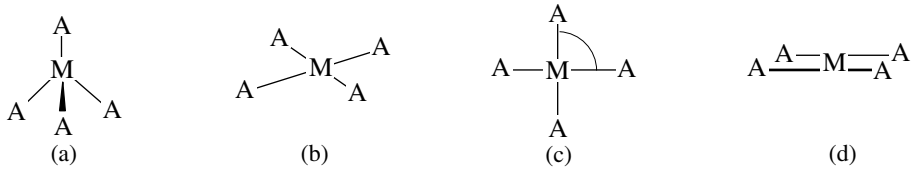


Fig. 276 Tetraedrische (a, c) sowie quadratisch-planare (b, d) Metallkoordination.

In ersterer Struktur nehmen die 4 Liganden gleichwertige tetraedrische, in letzterer Struktur gleichwertige quadratisch-planare Eckplätze ein ($\measuredangle$ AMA = 109.5° im Tetraeder, 90° im Quadrat). Blickt man hierbei in Richtung M auf eine AA-Kante des Tetraeders oder Quadrats mit dem Zentrum in der Papierebene und projiziert diese sowie die darunter liegende AA-Kante auf die Papierebene, so resultieren die Formelbilder Fig. 276 (c) und (d). Gemäß dieser Darstellung stehen die Liganden im Falle des Tetraeders auf Lücke, im Falle des Quadrats

auf Deckung. In Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell ist infolgedessen der Energieinhalt der quadratisch-planaren Koordination deutlich höher als der der tetraedrischen Koordination (jeweils dieselben Liganden). Auch sind tetraedrische Komplexe vergleichsweise starr, da Pseudorotationen über energiereiche quadratisch-planare Übergangsstufen führen (Gang von α in Fig. 276c: $90^\circ \rightleftharpoons 0^\circ$).

Günstige Bedingungen für die tetraedrische Koordination (Tab. 120) sind große und/oder hoch geladene Liganden sowie kleine und/oder d^{10}-konfigurierte Metallzentren. Tetraedrisch koordiniert sind demgemäß Übergangsmetalle u. a. in Halogeno- und Oxometallaten MX_4^{n-} (X = Cl, Br, O) und deren Derivaten, in vielen Zn(II)- und Cd(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden sowie in Co/Rh/Ir(-I)-, Ni/Pd/Pt(0)-, Cu/Ag/Au(I)-Komplexen mit Liganden wie CO, CN^-, PR_3, Cl^-/PR_3, Br^-/PR_3 (vgl. Tab. 120). Auch Co(0,I,II), Ni(I,II) und Cu(II) sind gelegentlich tetraedrisch koordiniert. Tetraedrische Komplexe des Typs Ma_4 mit vier *gleichen Liganden* sind in der Regel *regulär* gebaut. Als Folge geringer Einflüsse nicht-bindender d-Elektronen beobachtet man in wenigen Fällen eine in Richtung der quadratisch-planaren Koordination winkelverzerrte Geometrie (vgl. Formelbild Fig. 276c, $\alpha < 90^\circ$ z. B. RuO_4^-, $NiCl_4^{2-}$). Stärkere Wirkungen der d-Elektronen bedingen letztendlich einen quadratisch-planaren Bau von Ma_4- und Mb_4-Komplexen (vgl. weiter unten). Komplexe mit *unterschiedlichen Liganden* wie Ma_3b oder Ma_2b_2 weisen als Folge ungleicher Abstoßungskräfte der Metall-Ligand-Bindungen selbst in den Fällen, in welchen entsprechende Ma_4-Komplexe regulär-tetraedrisch wären, naturgemäß verzerrt-tetraedrischen Bau auf (vgl. hierzu S. 317).

Hinsichtlich der tetraedrischen (aber auch hinsichtlich der trigonal-bipyramidalen, quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen) Koordination ist die quadratische Koordination in der Regel energetisch benachteiligt. Man beobachtet sie insbesondere in den Fällen, in welchen *geeignete Liganden* eine quadratisch-planare Komplexgeometrie bedingen (z. B. Porphin, Phtalocyanin, S. 1321) oder fördern (z. B. 1,2-Dithiolenate $^-S—CR=CR—S^-$) bzw. in welchen die Metallzentren eine *geeignete Elektronenkonfiguration* aufweisen (bevorzugt low-spin-d^8-Zentren Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II), Cu/Ag/Au(III)). Beispiele letzteren Typs sind etwa *cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$ („*cis*-Platin"; Antitumormittel), $RhCl(PR_3)_3$ („Wilkinsons Katalysator", vgl. S. 1701), $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ („Vaskas Verbindung", vgl. S. 1701), NiL_2 mit L = Anion von Diacetyldioxim HON=CMe—CMe=NOH („Tschugaeff Reagens" zum Nachweis von Ni^{2+}, S. 1715) und viele andere Verbindungen (vgl. Tab. 120). Aus Berechnungen nach dem VSEPR-Modell folgt hierbei, dass bereits geringe Elektronendichten beiderseits des Ma_4-Quadrats genügen, um – als Folge einer *stereochemischen Wirksamkeit von d-Elektronen* – die quadratisch-planare Koordination hinsichtlich der tetraedrischen zu stabilisieren. Derartige Elektronendichten werden offensichtlich insbesondere bei low-spin-d^8-Konfiguration wirksam (bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit vgl. S. 1361). Die Tendenz zur Umwandlung tetraedrischer in quadratische d^8-Komplexe ML_4 sinkt insgesamt mit wachsender sterischer und elektrostatischer Abstoßung der Liganden sowie in der Reihe Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) (Entsprechendes gilt für die Cobalt- und Kupfergruppe). Ni(II) weist bereits vergleichbares Bestreben zur Bildung tetraedrischer und quadratisch planarer Komplexe auf, sodass elektrostatische und sterische Effekte die Komplexkonfiguration in besonderem Maße beeinflussen. Zum Beispiel hat $Ni(CN)_4^-$ quadratisch-planare, $NiCl_4^{2-}$ tetraedrische Struktur; auch ist *trans*-$NiCl_2(PMe_3)_2$ quadratisch-planar und *trans*-$NiCl_2(PPh_3)_2$ verzerrt-tetraedrisch gebaut, während *trans*-$NiCl_2(PPh_2R)_2$ (R = CH_2Ph) sowohl in einer quadratisch-planaren als auch tetraedrischen Form im Gleichgewicht existiert (S. 413). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass CuX_4^{2-} in $(NH_4)_2CuCl_4$ quadratisch-planar, in Cs_2CuBr_4 (größerer Halogenid-Ligand) tetraedrisch gebaut ist.

Komplexe mit fünfzähligem Zentralmetall haben *trigonal-bipyramidalen* oder *quadratisch-pyramidalen* Bau (Fig. 254a und b):

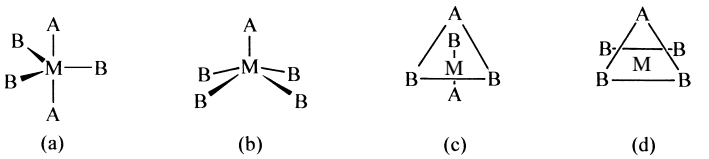


Fig. 277 Trigonal-bipyramidale (a, c) sowie quadratisch-pyramidale (b, d) Metallkoordination.

In ersterer Struktur nehmen zwei Liganden axiale Plätze (A), drei Liganden äquatoriale Plätze (B) einer trigonalen Bipyramide ein ($\measuredangle$ AMB = 90°, $\measuredangle$ BMB = 120°; $r_{MA} \geq r_{MB}$), in letzterer Struktur sind Liganden axial (A) und in der Basis der quadratischen Pyramide (B) lokalisiert

($\measuredangle$ AMB $\approx 100^\circ$; $r_{MA} \leq r_{MB}$). Ein „symmetrischer" Bau mit fünf äquivalenten Metall-Ligand-Bindungen ist im Falle der Fünffachkoordination Ma_5 – anders als bei der Vier- und Sechsfachkoordination Ma_4 und Ma_6 – nicht verifizierbar. Tatsächlich stellen aber Komplexe Ma_5 in der Regel nicht-starre, fluktuierende Moleküle dar (vgl. S. 782), sodass die fünf Liganden a wegen ihres raschen Platzwechsels im zeitlichen Mittel gleichartig an das Zentralmetall geknüpft sind (vgl. hierzu die Berry sowie Turnstile Rotation, S. 182).

Blickt man von oben auf das vordere AB_2-Dreieck der trigonalen Bipyramide oder quadratischen Pyramide, deren Zentrum in der Papierebene lokalisiert sei, so liegen zwei Ligandenplätze (AB in ersterem, BB in letzterem Falle) hinter der Papierebene. Die Projektion der betreffenden AB_2-Dreiecke und der AB- bzw. BB-Kante auf die Papierebene führt zu den Fig. 277 c und d. Ihnen ist zu entnehmen, dass die Liganden in beiden Anordnungen auf Lücke stehen, was auf einen vergleichbaren Energieinhalt beider Koordinationen weist (nach VSEPR-Modellrechnungen ist die trigonal-bipyramidale Anordung von fünf gleichen Liganden in Komplexen Ma_5 geringfügig stabiler als die quadratisch-pyramidale). Beachtlich instabiler und bisher nicht beobachtet ist die *pentagonal-planare* Koordination eines Metallzentrums.

Die Fünffachkoordination (Tab. 120) ist seltener als die Vier- und Sechsfachkoordination (Analoges gilt für die Koordination von Metallen mit drei oder sieben, d. h. einer ungeraden Anzahl von Liganden). Selbst bei Komplexen mit der Summenformel ML_5 ist die Fünffachkoordination als Folge des Bestrebens zum Übergang in die Vier- und Sechsfachkoordination vielfach nicht realisiert. Der betreffende Übergang wird durch Dissoziation oder Assoziation der Komplexe erzielt ($ML_5 \rightarrow ML_4 + L$, $2ML_5 \rightarrow ML_4 + ML_6$, $nML_5 \rightarrow (ML_5)_n$). So liegen etwa im Falle von Cs_3CoCl_5 bzw. $(NH_4)_3ZnCl_5$ Mischkristalle aus Cs_2CoCl_4 bzw. $(NH_4)_2ZnCl_4$ und CsCl bzw. NH_4Cl vor. Auch ist $CoCl_2$(dien) in kondensierter Phase wie folgt gebaut: $[Co(dien)_2]^{2+}[CoCl_4]^{2-}$. Schließlich haben die festen Pentahalogenide MCl_5 (M = Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, U), $M'F_5$ (M′ = Nb, Ta, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pt), $M''F_5$ (M″ = Tc, Re, Bi, U) dimere (M), tetramere (M′) bzw. polymere (M″) Strukturen mit oktaedrisch-koordinierten Zentren (monomer sind viele Pentahalogenide in der Gasphase).

Tatsächlich ist aber die Fünffachkoordination hinsichtlich der Vier- und Sechsfachkoordination energetisch nur wenig benachteiligt und findet sich bei den Übergangsmetallen (insbesondere der 1. Übergangsreihe) häufiger als früher angenommen wurde (Tab. 120). Darüber hinaus verlaufen Substitutionen an tetraedrischen Zentren (S. 1382) vielfach auf assoziativem, Substitutionen an oktaedrischen Zentren (S. 1385) bevorzugt auf dissoziativem Wege über Komplexe mit fünfzähligen Zentren, wobei in beiden Fällen häufig sehr rasche Reaktionen beobachtet werden (kleine Aktivierungsenergien der Substitution).

Bei Komplexen Ma_5 mit fünf *gleichen Liganden* beobachtet man in der Praxis teils die trigonal-bipyramidale, teils die quadratisch pyramidale Konfiguration (vgl. Tab. 120). Allerdings weisen kristalline Ma_5-Komplexe meist keine ideale Geometrie auf: als *Folge von Packungseffekten* wird die trigonal-bipyramidale Struktur mehr oder weniger in Richtung der quadratisch-pyramidalen Konfiguration verzerrt und umgekehrt (gegenionabhängig können Komplexe Ma_5 sogar in beiden Strukturen existieren). Neben Winkelverzerrungen beobachtet man in Komplexen Ma_5 als Folge von *Einflüssen nicht-bindender d-Elektronen* in einigen Fällen zudem Abstandsverzerrungen: die axialen Bindungen sind dann bei trigonal-bipyramidaler Koordination nicht länger, sondern kürzer, bei quadratisch-planarer Koordination nicht kürzer, sondern länger als die verbleibenden Bindungen. In derartigen Komplexen Ma_5 werden gewissermaßen lineare bzw. quadratisch-planare Einheiten Ma_2 bzw. Ma_4 zusätzlich von drei bzw. einem Liganden schwach koordiniert. Beispiele ersteren Falles sind etwa $CuCl_5^{3-}$, $CuBr_5^{3-}$, $HgCl_5^{3-}$, Beispiele letzteren Falles $MnCl_5^{2-}$, $Co(CN)_5^{3-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$[8].

In Komplexen Ma_nb_{5-n} ($n = 1-4$) mit *unterschiedlichen Liganden* a und b nehmen nach dem VSEPR-Modell die Donoren geringerer effektiver Bindungslänge axiale Positionen in der trigonalen Bipyramide ein, während in der quadratischen Pyramide ein derartiger Donor axial, zwei Donoren aber in der Basis an entgegengesetzten Ecken sitzen. Mit abnehmendem effektivem Bindungslängenverhältnis R(a/b) ist dabei zunächst die trigonal-bipyramidale, dann die quadratisch-pyramidale und schließlich (falls ein Ligand ein freies s,p-Elektronenpaar darstellt) wieder die trigonal-bipyramidale Anordnung am stabilsten. Dementsprechend haben Metallkomplexe Ma_4b, Ma_3b_2, Ma_2b_3 und Mab_4 mit einfach-geladenen Li-

[8] Die **schwache Koordination** gewisser Liganden auf einer oder beiden „offenen" Seiten der quadratisch-planaren Komplexe kann mit einem kleinen Energiegewinn verbunden sein. Demgemäß bilden quadratisch-planar-gebaute Komplexe häufig zudem gestreckt-quadratisch-pyramidale bzw. gestreckt-oktaedrisch-gebaute Komplexe: z. B. $PdBr(PR_3)_3^+ + Br^- \rightarrow PdBr_2(PR_3)_3$ (Bromid axial und in der Basis); $Cu(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O \rightarrow Cu(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+}$ (beide H_2O-Moleküle axial). In analoger Weise leiten sich von linearen Komplexen gestauchte trigonal- bzw. quadratisch-bipyramidale Komplexe ab.

ganden a und ungeladenen Liganden b in der Regel trigonal-bipyramidale Koordination mit axial gebundenen Liganden b (z. B. $Mo(OR)_4(\underline{NHMe_2})$ (R = 1-Adamantyl), $VCl_3(\underline{NMe_2})_2$, $CoCl_3(\underline{PEt_3})_2$, $NiBr_2(\underline{PMe_3})_3$, $NiBr(\underline{PMe_3})_4^+$; axiale Liganden unterstrichen; in letzteren Beispielen sind ein bis drei $\underline{PR_3}$-Liganden äquatorial angeordnet). Man beobachtet aber auch quadratisch-pyramidalen Bau wie etwa im Falle von $RuCl_2(PPh_3)_3$ (Chlorid in der Basis). Metallkomplexe Mab_4 mit mehrfach geladenen Liganden a (kurze effektive Bindungslänge) und einfach geladenen Liganden b sind anderseits in der Regel quadratisch-pyramidal mit axialem a gebaut (z. B. $M\underline{O}Cl_4^-$ mit M = Cr, Mo, Re, $M\underline{N}Cl_4^-$ mit M = Mo, Re, Ru, Os).

Komplexe mit sechszähligem Zentralmetall haben in der Regel *oktaedrischen* oder *trigonal-prismatischen* Bau (Fig. 278 a und b):

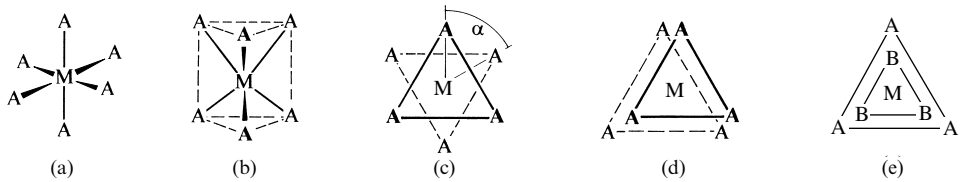


Fig. 278 Oktaedrische (a, c), trigonal-prismatische (b, d) sowie verzerrt-trigonal-prismatische = spitzengekappt-trigonal-pyramidale (e) Metallkoordination.

In ersteren Strukturen nehmen die 6 Liganden gleichwertige oktaedrische, in letzteren Strukturen gleichwertige trigonal-prismatische Eckplätze (A) ein ($\measuredangle$ AMA = 90°). Blickt man senkrecht auf ein AAA-Dreieck im Oktaeder oder trigonalen Prisma und projiziert dieses sowie das darunter lokalisierte AAA-Dreieck auf die Papierebene, so resultieren die Fig. 278 c und d, wonach die Liganden im Falle des Oktaeders auf Lücke, im Falle des trigonalen Prismas auf Deckung stehen. In Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell ist infolgedessen die oktaedrische Koordination energieärmer als die trigonal-prismatische; auch sind oktaedrische Komplexe vergleichsweise starr, da Pseudorotationen über energiereiche trigonal-prismatische Übergangsstufen führen (Gang von α in Fig. 278 c: 60° ⇌ 0°).

Die – selten anzutreffende – trigonal-prismatische Koordination (Fig. 278 d) lässt sich nicht nur durch Vergrößerung des Winkels α verändern (Übergang in die – häufig anzutreffende – trigonal-antiprismatische Koordination, Fig. 278 c), sondern auch durch Verkleinerung einer A_3-Dreiecksfläche hinsichtlich der gegenüberliegenden A_3-Dreiecksfläche (Übergang in eine – nur bei Vorliegen geeigneter Liganden (s. u.) anzutreffende – „*verzerrte trigonal-prismatische = spitzengekappte trigonal-pyramidale Metallatom-Koordination*, Fig. 278 e). In ersteren (letzteren) Fällen erniedrigt sich die D_{3h}-Symmetrie des trigonalen Prismas nach D_{3d} (nach C_{3v}). Beachtlich instabiler als die oktaedrische Koordination und selten wie die trigonal-prismatische Koordination ist auch die pentagonal-pyramidale Koordination eines Metallzentrums. *Somit spielen die trigonal-/quadratisch-/pentagonal-pyramidale Metallatom-Koordinationen eine sehr große/mittlere/sehr kleine Rolle*.

Die oktaedrische Koordination (Tab. 120) spielt bei allen Elementen bis auf den Wasserstoff und die leichten Hauptgruppenelemente eine mehr oder weniger große Rolle. Sie ist die am meisten beobachtete Konfiguration der Übergangsmetallkomplexe (vgl. Tab. 120). Oktaedrische Komplexe des Typs Ma_6 mit *sechs gleichen* **einzähnigen Liganden** sind vielfach *regulär* gebaut. In einer Reihe von Fällen wie etwa Cr(II)-, Mn(III)- oder Cu(II)-Komplexen findet man als Folge von d-Elektroneneinflüssen aber auch *verzerrte* oktaedrische Geometrien. Die Verzerrungen betreffen hierbei – anders als im Falle der tetraedrischen Koordination – nicht die Bindungswinkel, sondern – wie im Falle der Komplexe mit fünfzähligem Zentrum – die Bindungsabstände: eine Achse des Ma_6-Oktaeders ist, verglichen mit den beiden anderen Oktaederachsen, verlängert oder verkürzt, sodass also sechs a-Liganden in Ma_6 die Ecken einer *gestreckten oder gestauchten quadratischen Bipyramide* mit M im Mittelpunkt einnehmen (z. B. gestreckt: $Cu(NH_3)_6^{2+}$; sowohl gestreckt wie gestaucht: $Cu(NO_2)_6^{4-}$; fluktuierend: $Cu(py')_6^{2+}$ mit py′ = Pyridinoxid; bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit des d-Elektroneneinflusses vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1354).

Komplexe mit *unterschiedlichen einzähnigen Liganden* wie Ma_5b oder Ma_4b_2 weisen als Folge ungleicher Abstoßungskräfte der Metall-Ligand-Bindungen in Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell einen winkelverzerrt-oktaedrischen Bau auf. Ist dabei in Ma_5b-Komplexen die Abstoßung der Mb-Bindung wie im Fall von $OsNCl_5^{2-}$ oder VOF_5^{2-} größer (wie im Falle von $FeCl_5(H_2O)^{2+}$ oder $RhCl_5(H_2O)^{2+}$ kleiner) als die der Ma-Bindungen, dann ist der Winkel aMb > 90° (< 90°) und

die axiale Ma-Bindung länger (kürzer) als die übrigen Ma-Bindungen. Ist andererseits bei Ma_4b_2-Komplexen die Abstoßungskraft der Ma-Bindungen nicht sehr verschieden von der der vergleichbaren Mb-Bindungen (sehr viel kleiner als die der Mb-Bindungen), so berechnet sich ein ähnlicher Energiegehalt für die *cis*- und *trans*-Konfiguration (ein geringerer Energiegehalt für die *trans*-Konfiguration). Beispiele für letzteren Fall sind etwa die Komplexe $VO_2X_4^{2-}$, $MoO_2(CN)_4^{3-}$ und $ReO_2(CN)_4^{3-}$ mit *trans*-konfigurierten MO_2-Gruppen. Verzerrt oktaedrischen Bau findet man naturgemäß auch bei Komplexen Ma_4b_2, deren Metallzentrum bereits bei entsprechenden Komplexen Ma_6 mit gleichen Liganden aufgrund von d-Elektroneneinflüssen verzerrt koordiniert sind (vgl. oben und Anm.[8]).

Verzerrungen des Ligandenoktaeders haben schließlich auch **mehrzähnige Liganden** zur Folge. Z. B. werden oktaedrische Komplexe $M(a\hat{}a)_3$ und $M(a\hat{}b)_3$ mit drei gleichen zweizähnigen Liganden im Sinne des VSEPR-Konzepts in Richtung trigonal-prismatischen Koordination verzerrt. Und zwar wächst die Verzerrung mit abnehmendem „Biss" der Donoratome. In gleicher Richtung verkleinert sich dann der Winkel α (vgl. Fig. 278 c). Als Beispiele seien genannt: $Mo(acac)_3$ ($\alpha = 58°$), $Co(en)_3^{3+}$ (54°), $Cr(ox)_3^{3-}$ (48°), $Co(NO_3)_3$ (40°) ($\alpha = 60$ bzw. 0° bei oktaedrischem bzw. trigonal-prismatischem Komplexbau). In Ausnahmefällen beobachtet man sogar *reguläre trigonal-prismatische Koordination* wie im Falle von Verbindungen $M(a\hat{}a)_3^{n-}$ mit $a\hat{}a = {}^-S{-}CR{=}CR{-}S^-$ (vgl Tab. 120, sowie die NiAs-Struktur, S. 126, 1716). Auch Komplexe ML_n mit nicht allzu elektronegativen Liganden L wie etwa die Methylgruppe CH_3 weisen eine trigonal-prismatische Struktur auf, wobei in Abhängigkeit von der Art und Oxidationsstufe des Metallzentrums neben einer regulären auch eine *irreguläre* (*verzerrte*) *trigonal-prismatische* (*spitzengekappte trigonal-pyramidale*) Koordination (Fig. 278 d) beobachtet wird. Letztere Sachverhalte folgen weniger aus dem VSEPR-Modell als vielmehr aus dem – mit sd^5-Hybridorbitalen operierenden – VB-Modell (S. 1349).

In anderer Weise als Komplexe $M(a\hat{}a)_3$ sind oktaedrische Komplexe $M(a\hat{}a)_2b_2$ mit zwei *cis*- oder *trans*-ständigen einzähnigen Liganden b und zwei zweizähnigen Liganden a^a verzerrt (*cis*-Konfiguration ist bei kleinem, *trans*-Konfiguration bei großem „Biss" der zweizähnigen Liganden bevorzugt, z. B. *cis*-$Co(NO_3)_2(OPMe_3)_2$, *cis*-$MoO_2(acac)_2$, *cis*-$Pt(en)_2Cl_2$, *trans*-$Mn(acac)_2(H_2O)_2$, *trans*-$Ni(en)_2(H_2O)_2^{2+}$). Besonderes Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang Komplexe des Typs $M(a\hat{}a)_2bc$. Derartige Verbindungen weisen eine verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination der Metallatome auf, falls sich die einzähnigen Liganden wesentlich in ihren effektiven Bindungslängen unterscheiden und den zweizähnigen Liganden zugleich ein sehr kleiner „Biss" zukommt. Als Beispiele seien die peroxogruppenhaltigen Komplexe $CrO(O_2)_2py$ und $VO(O_2)_2(NH_3)^-$ genannt, in welchen der Oxo-Sauerstoff eine axiale Position der pentagonalen Pyramide einnimmt. Betrachtet man in letzteren Fällen die zweizähnigen Peroxogruppen vereinfachenderweise als einzähnige Liganden, so geht die pentagonal-pyramidale in eine tetraedrische Koordination über.

Komplexe mit siebenzähligem Zentralmetall leiten sich von den oktaedrischen Komplexen (Fig. 278 a) durch Einbau eines weiteren Liganden in der Oktaederbasis bzw. durch Liganden-Angliederung über einer Dreiecksfläche und von den trigonal-prismatischen Komplexen (Fig. 278 b) durch Liganden-Angliederung über einer Viereckfläche ab. Es resultiert die in Fig. 279 a, b und c wiedergegebene *pentagonal-bipyramidale, überkappt-oktaedrische* oder *überkappt-trigonal-prismatische* Konfiguration mit zwei bzw. drei unterschiedlichen Ligandenplätzen A/B bzw. A/B/C:

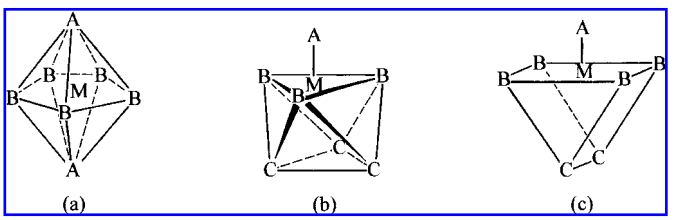


Fig. 279 Pentagonal-bipyramidale (a), überkappt-oktaedrische (b) sowie überkappt-trigonal-prismatische (c) Metallkoordination.

In den drei Strukturen liegen fünf, drei bzw. vier äquatoriale Ligandenplätze (B) in einer Ebene an den Ecken eines gleichseitigen Fünf-, Drei- bzw. Vierecks. Das Metallzentrum ist in ersterem Falle in der Ebenenmitte ($\measuredangle$ AMB = 90°, $r_{MA} < r_{MB}$), in beiden letzteren Fällen wenig unterhalb dieser Ebene angeordnet ($\measuredangle$ AMB um 75°, $\measuredangle$ AMC um 135°, $r_{MA}, r_{MC} > r_{MB}$). Oberhalb des Ligandenfünf-, -drei- bzw. -vierecks befindet sich jeweils ein axialer Ligandenplatz (A), unterhalb ein axialer Ligandenplatz (A) bzw. ein Ligandentriplett (C) oder -dublett (C).

Wie im Falle der Fünffachkoordination Ma_5 (s. oben) ist auch bei der Siebenfachkoordination Ma_7 kein „symmetrischer" Bau mit äquivalenten Metall-Ligand-Bindungen möglich. Wiederum stellen aber Komplexe Ma_7 keine starren, sondern fluktuierende Teilchen dar, sodass die sieben Liganden a wegen ihres raschen Platzwechsels im zeitlichen Mittel gleichartig an das Zentralmetall geknüpft sind. Die gegenseitige Umwandlung der drei – energetisch vergleichbaren – Ma_7-Strukturen erfolgt auf dem Wege: pentagonale Bipyramide $\rightleftharpoons$ überkapptes Oktaeder $\rightleftharpoons$ überkapptes trigonales Prisma (nach VSEPR-Modellrechnungen ist die überkappt oktaedrische Anordnung von sieben gleichen Liganden in Komplexen Ma_7 vergleichbar stabil wie die überkappt-trigonal-prismatische und geringfügig stabiler als die pentagonal-bipyramidale).

Die Siebenfachkoordination mit *gleichen einzähnigen Liganden* ist selten und auf einige wenige Fluoro-, Aqua-, Cyano- und Isonitrilkomplexe von Übergangsmetallen beschränkt (vgl. Tab. 120). Als Folge des ähnlichen Energiegehalts der in Fig. 279 a–c wiedergegebenen Konfigurationen kommt den Verbindungen allerdings keine ideale, sondern eine reale, mehr oder weniger zwischen den drei idealen Strukturen liegende Geometrie zu. In Komplexen Ma_nb_{7-n} ($n = 1–6$) mit *unterschiedlichen einzähnigen Liganden* a und b nehmen Donoren geringer effektiver Bindungslänge in Übereinstimmung mit VSEPR-Modellrechnungen axiale Positionen A ein (z. B. pentagonale Bipyramide: $V(CN)_6(\underline{NO})^{4-}$, $ReOF_6^-$, $UO_2(H_2O)_5^{2+}$, $UO_2F_5^{3-}$; überkapptes Oktaeder: $UCl(OPMe_3)_6^{3+}$; überkapptes trigonales Prisma: $MoCl(CNBu)_6^+$; vgl. Tab. 120) Zahlreicher als Komplexe ML_7 mit einzähnigen Liganden sind solche, die neben einzähnigen auch *mehrzähnige* Liganden enthalten.

Komplexe mit achtzähligem Zentralmetall haben *kubischen*, *quadratisch-antiprismatischen* bzw. *dodekaedrischen* Bau (Fig. 280 a, b und c):

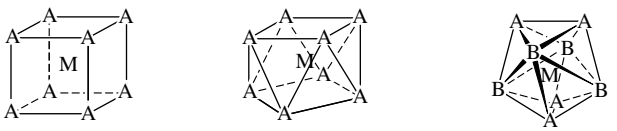


Fig. 280 Kubische (a), quadratisch-antiprismatische (b) sowie dodekaedrische (c) Metallkoordination.

In den ersten beiden Strukturen nehmen die 8 Liganden gleichwertige kubische bzw. quadratisch-antiprismatische Eckplätze ein, in letzterer Struktur besetzen jeweils 4 Liganden die Eckplätze A bzw. B zweier ineinander gestellter Tetraeder, von denen ein Tetraeder (A_4) gestreckt, das andere (B_4) gestaucht ist. Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die dodekaedrische Konfiguration (Liganden stehen auf Lücke) geringfügig instabiler, die kubische Konfiguration (Liganden stehen auf Deckung) wesentlich instabiler als die quadratisch-antiprismatische Konfiguration (Liganden stehen auf Lücke).

Die Komplexe Ma_8 stellen ähnlich wie die Komplexe Ma_5 und Ma_7 fluktuierende Gebilde dar, wobei der intramolekulare Ligandenaustausch im Zuge einer gegenseitigen Umwandlung der drei Strukturen ineinander erfolgt (durch Drehen einer Basisfläche im Kubus gegen die andere Basisfläche; durch Einebnen des A_2B_2-Daches in Fig. 280c und des unteren A_2B_2-Gegenvierecks).

Eine Achtfachkoordination (Tab. 120) mit *einzähnigen* Liganden ist häufiger als eine Siebenfachkoordination: Sie wird bevorzugt im Falle großer 3- bis 5fach geladener Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe (einschließlich Lanthanoide, Actinoide) und dritten bis sechsten Nebengruppe mit kleinen Liganden wie F^-, H_2O, NCS^- gebildet (vgl. Tab. 120). In der Praxis sind Komplexe Ma_8 in Lösung oder fester Phase häufig quadratisch-antiprismatisch, seltener dodekaedrisch gebaut; für Komplexe Ma_4b_4 gilt das Umgekehrte (vgl. Tab. 120). Komplexe mit der energetisch ungünstigeren kubischen Ligandenkonfiguration existieren andererseits nur dann, falls sich eine energetisch günstige Kristallstruktur ausbilden kann (vgl. Tab. 120 sowie auch CaF_2- sowie CsCl-Struktur). Als Folge von Packungseffekten sind die Strukturen der Fig. 280 b und c naturgemäß mehr oder weniger verzerrt. Gegenionabhängig können Komplexe Ma_8 in einigen Fällen sowohl in der quadratisch-antiprismatischen wie dodekaedrischen Struktur existieren (z. B. $Mo(CN)_8^{4-}$, ZrF_8^{4-}; vgl. Tab. 120). Zahlreicher als Komplexe ML_8 mit einzähnigen

Liganden sind solche, die zusätzlich zu einzähnigen (oder ausschließlich) *mehrzähnige Liganden* enthalten. Haben hierbei die Donoratome zweizähniger Liganden wie im Falle von O_2^{2-}, NO_3^-, $RCSS^-$ einen kleinen Abstand voneinander, so bilden sich bevorzugt Komplexe $M(a\hat{}a)_4$ mit dodekaedrischem Bau (Tab. 120). Betrachtet man im letzteren Falle die zweizähnigen Liganden vereinfachenderweise als einzähnige ($a\hat{}a = b$), so geht die dodekaedrische $M(a\hat{}a)_4$- in eine tetraedrische Mb_4-Konfiguration über.

Komplexe mit neunzähligem Zentralmetall leiten sich hinsichtlich ihrer Ligandenanordung von den quadratisch-antiprismatischen Komplexen (Fig. 280 b) durch Ligandenangliederung über einer Basisfläche und von den trigonal-prismatischen Komplexen (Fig. 278 b) durch Angliederung eines Liganden über jeder Viereckfläche ab. Es resultieren die in Fig. 281 a,b wiedergegebenen *überkappt-quadratisch-antiprismatischen* bzw. *dreifach-überkappt-trigonal-prismatischen* Konfigurationen mit drei bzw. zwei differierenden Ligandenplätzen A/B/C bzw. A/B:

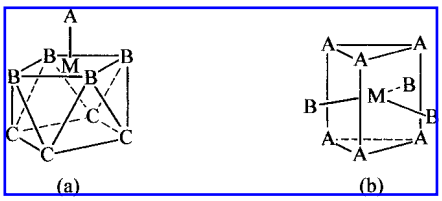


Fig. 281 Überkappt-quadratisch-antiprismatische (a) sowie dreifach überkappt-trigonal-prismatische (b) Metallkoordination.

In den beiden Strukturen liegen vier bzw. drei äquatoriale Ligandenplätze (B) in einer Ebene an den Ecken eines gleichseitigen Vier- bzw. Dreiecks. Das Metallzentrum ist in ersterem Falle unterhalb dieser Ebene, in letzterem Falle in der Ebenenmitte angeordnet. Oberhalb des Ligandenvier- bzw. -dreiecks befindet sich ein axialer Ligand bzw. ein Ligandentriplett (A), unterhalb ein Ligandenquartett (C) bzw. ein Ligandentriplett (A). Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die (fluktuierende) dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination geringfügig stabiler als die (ebenfalls fluktuierende) überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination.

Die Neunfachkoordination (Tab. 120) ist seltener als die Achtfachkoordination (vgl. entsprechende Verhältnisse beim Übergang von der häufigeren Zwei-, Vier- bzw. Sechsfachkoordination zur weniger häufigen Drei-, Fünf- bzw. Siebenfachkoordination). Koordinationsverbindungen mit neun *einzähnigen Liganden* sind bisher im Wesentlichen auf einige Hydrate dreiwertiger Lanthanoide und Hydride des Technetiums und Rheniums beschränkt (Tab. 120). Sie haben in der Regel dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Struktur. Ein Ausnahmefall stellt etwa ein über Chlorid verbrückter Chlorokomplex $[LaCl(H_2O)_7]_2^{4+}$ dar, der zwei überkappt-quadratisch-antiprismatische $LaCl_2(H_2O)_7$-Einheiten enthält. Etwas zahlreicher als Komplexe mit einzähnigen sind solche mit mehrzähnigen Liganden (z. B. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch: $M(NO_3)_3(OSMe_2)_3 = M(a\hat{}a)_3b_3$ mit M = Eu, Lu, Yb; überkappt-quadratisch-antiprismatisch): $Th(acac')_4(H_2O) = M(a\hat{}a)_4b$.

Komplexe mit zehn-, elf- oder zwölfzähligem Zentralmetall. In den wichtigsten der möglichen Konfigurationen von Komplexen ML_{10}, ML_{11} oder ML_{12} nehmen Liganden die Eckplätze eines *zweifach überkappten quadratischen Antiprismas,* eines *Oktadekaeders* bzw. eines *Ikosaeders* ein (vgl. Fig. 282 a, b und c):

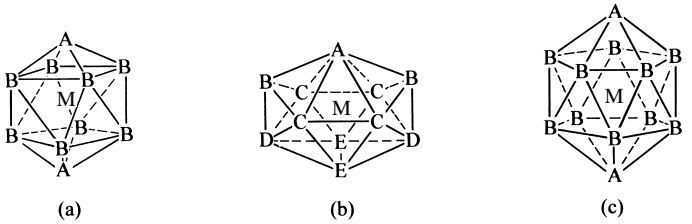


Fig. 282 Zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatische (a), oktadekaedrische (b) sowie ikosaedrische (c) Metallkoordination.

In allen drei Fällen existieren – sieht man von einigen Doppeloxiden wie Perowskit (S. 1527) ab – *keine Metallkomplexe mit ausschließlich einzähnigen Liganden*. Für Beispiele von Verbindungen mit *zweizähnigen* (NO_3^-, CO_3^{2-}) und *dreizähnigen* Liganden (BH_4^-) vgl. Tab. 120. In letzteren Fällen liegen allerdings nicht mehr „ideale" Geometrien vor. Z. B. führen zweizähnige Liganden mit kleinem Biss zur Verzerrung des Ikosaeders in Richtung *Kub*- oder *Antikuboktaeder* (vgl. hierzu Fig. 273 a, b und Fig. 274 a auf S. 1326). Betrachtet man in Komplexen $M(a\hat{}a)_5$ und $M(a\hat{}a)_6$ die zweizähnigen Liganden vereinfachenderweise als einzähnige ($a\hat{}a = b$), so gehen die in Fig. 282 a und b wiedergegebenen Strukturen in trigonal-bipyramidale Mb_5- und oktaedrische Mb_6-Konfigurationen über. **Komplexe mit mehr als zwölfzähligem Zentralmetall** findet man bei metallorganischen Verbindungen.

Zähligkeit der Zentren von Metallclustern M_pL_n. Entsprechend der großen Ausdehnung der Zentren M_p in Clustern M_pL_n ist deren Zähligkeit n meist hoch (vgl. S. 1326f). Die Zahl und Anordnung der Liganden in der Clustersphäre wird – insbesondere bei vielatomigen Clusterzentren – wesentlich durch die Größe und Gestalt des – als großes Metallatom zu betrachtenden – Zentrums M_p sowie den Raumanspruch der n Liganden L bestimmt, wobei eine Minimierung der abstoßenden Kräfte zwischen den Liganden für die Konfiguration der Clustersphäre maßgebend ist. Beispielsweise besetzen die 12 CO-Gruppen in den Komplexen $Fe_3(CO)_{12}$ und $Co_4(CO)_{12}$ – wie bei Komplexen mit zwölfzähligem Zentrum zu erwarten ist (s. oben) – die Ecken eines Ikosaeders (vgl. Fig. 282 c sowie Fig. 274 a auf S. 1326). Andererseits nehmen die CO-Liganden in den Komplexen $Os_3(CO)_{12}$ oder $Ir_4(CO)_{12}$ die Ecken eines Kuboktaeders ein (vgl. Fig. 273 a auf S. 1326), weil die größeren Komplexzentren Os_3 oder Ir_4 besser in den (verglichen mit einem Ikosaederinnenraum) etwas größeren Innenraum eines Kuboktaeders passen. Als Folge der unterschiedlichen Ligandenanordnung treten in ersteren Metallcarbonylen neben end- auch brückenständige CO-Gruppen auf, während letztere Komplexe ausschließlich endständige CO-Gruppen aufweisen (vgl. S. 1780).

1.4 Die Isomerie der Komplexe[1]

Enthält eine Koordinationsverbindung verschiedenartige Liganden, so beobachtet man das Auftreten von *Konstitutions*- bzw. von *Stereoisomeren* (vgl. S. 325 und 326).

1.4.1 Konstitutionsisomerie der Komplexe

Die Konstitutionsisomerie äußert sich bei den anorganischen Komplexen häufig darin, dass einzelne *Liganden gegenseitig ihre Plätze vertauschen*. So kann beispielsweise ein Säurerest einmal ionogen und einmal koordinativ gebunden sein (**Ionisations-Isomerie**):

$$[\overset{+3}{Co}(SO_4)(NH_3)_5]Br/[\overset{+3}{Co}Br(NH_3)_5]SO_4, \quad [\overset{+4}{Pt}Cl_2(NH_3)_4]Br_2/[\overset{+4}{Pt}Br_2(NH_3)_4]Cl_2.$$

In gleicher Weise tritt – als Spezialfall der Ionisations-Isomerie – häufig die Aquagruppe einmal komplex gebunden und einmal als Kristallwasser auf (**Hydrat-Isomerie**):

$$[\overset{+3}{Cr}(H_2O)_6]Cl_3/[\overset{+3}{Cr}Cl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O, \; [\overset{+3}{Co}Cl(NH_3)_4(H_2O)]Cl_2/[\overset{+3}{Co}Cl_2(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O.$$

Die unterschiedliche Bindung der Säurereste und des Wassers zeigt sich etwa in den Farbunterschieden der Isomeren (z. B. *rotes* $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$, *violettes* $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$; *violettes* $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, *grünes* $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$; vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1354). Auch fällt aus einer wässrigen Lösung von $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ auf Zusatz von Ag^+-Ionen gelbes AgBr, auf Zusatz von Ba^{2+}-Ionen aber kein farbloses $BaSO_4$, während bei $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ umgekehrt unlösliches $BaSO_4$, aber kein AgBr gebildet wird. In analoger Weise lässt sich das Hydratwasser in $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$, aber nicht das Koordinationswasser in $[CoCl(NH_3)_4(H_2O)]Cl_2$ durch Trocknungsmittel entfernen.

Zum Typus der auf Platzvertauschung von Liganden beruhenden Isomerie zählt schließlich noch die **Koordinations-Isomerie**. Sie tritt bei Salzen auf, die aus zwei komplexen Ionen bestehen:

$$[\overset{+2}{Cu}(NH_3)_4][\overset{+2}{Pt}Cl_4]/[\overset{+2}{Pt}(NH_3)_4][\overset{+2}{Cu}Cl_4], \quad [\overset{+2}{Pt}(NH_3)_4][\overset{+4}{Pt}Cl_6]/[\overset{+4}{Pt}Cl_2(NH_3)_4][\overset{+2}{Pt}Cl_4].$$

Einen weiteren Fall von Konstitutions-Isomerie bei Komplexen stellt die **Bindungs-Isomerie** dar, die dann beobachtet wird, wenn *Liganden in isomeren Formen gebunden* werden können,

wie etwa die NO_2-Gruppe über den Stickstoff („Nitro-Gruppe") oder den Sauerstoff („Nitrito-Gruppe") bzw. die SCN-Gruppe über den Stickstoff („Isothiocyanato-Gruppe") oder den Schwefel („Thiocyanato-Gruppe"):

$$[\overset{+3}{Co}(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2/[\overset{+3}{Co}(ONO)(NH_3)_5]Cl_2,\ [\overset{+3}{Rh}(NCS)(NH_3)_5]Cl_2/[\overset{+3}{Rh}(SCN)(NH_3)_5]Cl_2.$$

Liganden-Isomerie liegt im Falle von Komplexen ML_n mit Liganden unterschiedlicher Konstitution vor (z. B. L = *o-, m-, oder p*-Methylanilin $CH_3C_6H_4NH_2$).

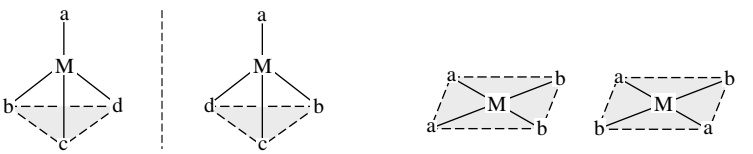
Schließlich kann – in Erweiterung des Isomeriebegriffs – die Konstitutions-Isomerie darauf beruhen, dass Komplexe bei gleicher Zusammensetzung *verschiedene Molekülgröße* besitzen (**Polymerisations-Isomerie**):

$$[\overset{+2}{Pt}Cl_2(NH_3)_2]/[\overset{+2}{Pt}(NH_3)_4][\overset{+2}{Pt}Cl_4],\quad [\overset{+3}{Co}(NO_2)_3(NH_3)_3]/[\overset{+3}{Co}(NH_3)_6][\overset{+3}{Co}(NO_2)_6].$$

1.4.2 Stereoisomerie der Komplexe

Unter den Metallkomplexen ML_n (M = Zentralmetall; L = mit M koordinierte Liganden oder Ligandenarme a, b, c, d ...) bilden solche mit vier- oder höherzähligen Zentren ($n \geq 4$) Stereoisomere, d. h. Diastereomere (S. 411) und/oder Enantiomere (S. 406). Die **Komplex-Diastereomerie** beruht nun entweder (i) auf einer *unterschiedlichen Ligandenanordnung* bei gegebener Komplexgeometrie (z. B. *cis*- oder *trans*-Anordnung bei quadratisch-planaren bzw. oktaedrischen Komplexen; vgl. S. 412 sowie Anm. [9]), (ii) auf einer *unterschiedlichen Komplexgeometrie* (z. B. quadratisch-planare und tetraedrische Komplexgeometrie; vgl. S. 412) und/oder (iii) auf einer *unterschiedlichen Konfiguration eines Teils von chiralen Zentren* bei Komplexen mit mehreren Asymmetrie-Zentren (vgl. S. 409). Ursachen für **Komplex-Enantiomerie** sind andererseits (i) die Chiralität des Zentralmetalls als Folge seiner Koordination mit Liganden (*konfigurationsbedingte Chiralität*, vgl. S. 407), (ii) die Chiralität der Liganden (*durch vicinale Effekte bedingte Chiralität*; vgl. S. 1347) und/oder (iii) die Chiralität des Systems Metall/Ligand als Folge konformationsisomerer Chelatringe (*konformationsbedingte Chiralität*; vgl. S. 1347).

Komplexe mit vierzähligem Zentralmetall sind tetraedrisch oder quadratisch-planar konfiguriert (S. 1336), wobei im Sinne des auf S. 407 und 412 Besprochenen bei *tetraedrischen* Metallkomplexen *nur Spiegelbild-Isomerie* – und diese auch nur bei Verbindungen der Zusammensetzung Mabcd bzw. $M(a\hat{}b)_2$ – beobachtet wird, bei *quadratisch-planaren* Metallkomplexen nur *geometrische Isomerie* (mögliche Zusammensetzungen: Ma_2b_2, Ma_2bc, Mabcd).



(R-Form) **(S-Form)** **(*cis*-Form)** **(*trans*-Form)**[10)]

Alle quadratisch-planaren Komplexe mit einem chiralen Liganden sowie quadratisch-planare Komplexe M(*a^*a)bc mit einem zweizähnigen Liganden *a^*a in der optisch-inaktiven *meso*-Form (z. B. $[Pt(H_2N{-}{*}CHPh{-}{*}CHPh{-}NH_2)(H_2N{-}CMe_2CH_2{-}NH_2)]$ bilden dagegen optische Antipoden.

---

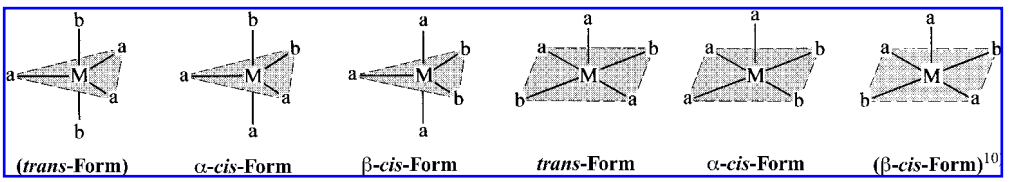
[9] Unter **Bindungslängenisomeren** versteht man Moleküle, die sich nur in der Länge einer oder mehrerer Bindungen unterscheiden. Diese Isomerie wird bei Komplexen ML_n beobachtet, deren high- und low-spin Zustände energetisch vergleichbar und durch eine deutliche Aktivierungsbarriere E_a voneinander getrennt sind (Beispiel: FeL_2Cl_2 mit L = $Ph_2P{-}CH{=}CH{-}PPh_2$: $d_{Fe\bar{P}}$ in der high-spin Form 0.28 Å größer als in der low-spin Form). Da E_a meist klein ist, werden beide Komplexformen in der Regel erst bei sehr tiefen Temperaturen isomerisierungsstabil. In kristalliner Form lässt sich low-spin $[FeL_6]^{2+}$ (als BF_4^--Salz) durch *grünes* Licht in raumtemperaturstabiles high-spin $[FeL_6]^{2+}$ umwandeln (L = 1-Propyltetrazol; Rückumwandlung mit *rotem* Licht möglich).

[10] Bezüglich der Klammerausdrücke vgl. Nomenklatur, Anh. VIII.

In der Praxis konnten *tetraedrische Komplexe* Mabcd mit vier einzähnigen σ-Donoren a, b, c, d wegen der Racemisierungslabilität der betreffenden Enantiomeren allerdings bisher nicht in optische Antipoden gespalten werden. Kinetisch stabile Enantiomere erhält man aber entweder nach Ersatz der vier einzähnigen durch zwei unsymmetrische zweizähnige Liganden a^b wie Benzoylacetonat O═CPh—CH═CMe—O^- oder nach Ersatz von einem σ- durch einen π-Donator wie Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ oder Benzol C_6H_6. Beispiele sind etwa: $M(O{-}CPh{-}CH{-}CMe{-}O)_2$ (M = Be, B^+, Zn, Cu), $[M(CO)(NO)(PR_3)(\pi\text{-}C_5H_5)]$ (M = Mo, Mn^+), $[FeCl(CO)(PR_3)(\pi\text{-}C_5H_5)]$, $[CoI(CF_3)(PR_3)(\pi\text{-}C_5H_5)]$, $[RuCl(CH_3)(PR_3)(\pi\text{-}C_6H_6)]$. Bei *quadratisch-planaren Komplexen* wurde demgegenüber auch für einzähnige σ-Donoren jede geometrische Isomeriemöglichkeit verwirklicht (*cis-trans*-Isomere bei Komplexen Ma_2b_2 und Ma_2bc, drei Diastereomere bei Komplexen Mabcd; Beispiele: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$, $[Pt(NO_2)(NH_3)(NH_2OH)(py)]$; vgl. S. 412).

Komplexe mit vierfach-koordiniertem Zentralatom, welche sowohl in der tetraedrischen als auch geometrisch isomeren quadratisch-planaren Form existieren („*Allogon-Isomere*"; vgl. S. 412) und auch für Komplexe mit vier gleichen Liganden denkbar sind, stellen die seltene Ausnahme dar und wurden z. B. bei Co(II) und insbesondere Ni(II) realisiert (vgl. S. 1719).

Komplexe mit fünfzähligem Zentralmetall sind *trigonal-bipyramidal* bzw. *quadratisch-pyramidal* gebaut (S. 1337). Für beide Konfigurationen sind bei Koordination des Zentrums mit unterschiedlichen Liganden Diastereomere und Enantiomere zu erwarten. So existieren zwei geometrisch-isomere Formen für Komplexe der Zusammensetzung Ma_4b mit b in axialer oder Basis-Position und drei geometrisch-isomere Formen für Komplexe Ma_3b_2:



Sind im Falle der quadratischen Pyramide die b-Liganden unterschiedlich (Komplexe des Typs Ma_3bc), so wird die α-*cis*-Form chiral, sodass einschließlich der beiden Enantiomeren 4 Stereoisomere existieren. Bei weiterer Erhöhung der Ligandenvielfältigkeit wächst die Isomerenzahl und beträgt bei trigonal-bipyramidalen Komplexen Mabcde 20 (10 Enantiomerenpaare), bei quadratisch-pyramidalen Komplexen Mabcde 30 (15 Enantiomerenpaare). Da sowohl die trigonal-bipyramidale als auch quadratisch-pyramidale Konfiguration in der Regel fluktuierend (nicht starr) ist, konnten bisher keine isomeren Komplexe mit fünf einzähnigen σ-Donoren gewonnen werden, denn es entsteht durch Pseudorotation jeweils rasch das stabilste Isomer. Umlagerungsstabilere quadratisch-pyramidale Komplexe erhält man jedoch nach Ersatz des axial gebundenen σ- durch einen π-Donator wie Cyclopentadienyl $C_5H_5^-$. Dementsprechend ließen sich quadratisch-pyramidal gebaute Verbindungen des Typs Mab_2cd (M = Mo, W; a = axialsymmetrisch gebundenes π-$C_5H_5^-$; b = CO, c/d = I/PR_3 oder unsymmetrischer zweizähniger Ligand) in geometrische und Spiegelbild-Isomere auftrennen. In wenigen Fällen konnten darüber hinaus beide Komplexgeometrien und damit Allogon-Isomere verwirklicht werden. Z. B. ist Antimon in $SbPh_5 \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$ trigonal-bipyramidal und in $SbPh_5$ quadratisch-pyramidal von Phenylgruppen umgeben; auch enthält $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5\,H_2O$ im Kristall neben trigonal-bipyramidalen- zudem quadratisch-pyramidale Anionen $Ni(CN)_5^{3-}$.

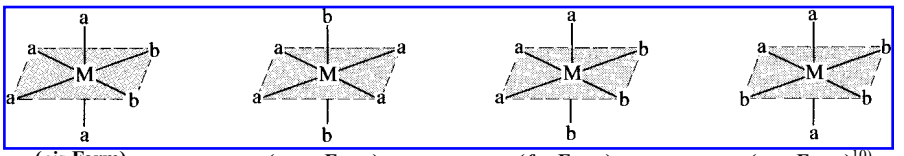
Komplexe mit sechszähligem Zentralmetall sind meist oktaedrisch und nur ausnahmsweise trigonal-prismatisch gebaut (S. 1339). Wegen ihrer geringen Anzahl wurden *trigonal-prismatische Komplexe* hinsichtlich ihrer Stereochemie bisher nicht eingehender untersucht. Andererseits spielten oktaedrische Koordinationsverbindungen für die Entwicklung der Stereochemie eine besonders wichtige Rolle. Man beobachtet bei letzteren Komplexen sowohl geometrische als auch Spiegelbild-Isomerie. Allerdings ließen sich oktaedrisch gebaute Verbindungen in vielen Fällen wegen eines raschen gegenseitigen Austauschs der Liganden auf dissoziativem Wege nicht in Diastereomere und Enantiomere trennen (oktaedrische sind wie tetraedrische Komplexe vergleichsweise pseudorotationsstabil). Isomerisierungsstabile und deshalb in Diastereomere und Enantiomere spaltbare oktaedrische Komplexe bilden insbesondere Co(III) (besonders eingehend untersucht), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Ru(III), Pt(IV).

Die Isomerisierungsstabilität wächst häufig auch mit der Zähnigkeit der Liganden (vgl. Chelat-Effekt, S. 1330).

Einzähnige Liganden. Die Zahl möglicher diastereomerer und enantiomerer oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen Liganden hängt von der Zahl der Ligandensorten und von der Zahl der Liganden einer bestimmten Sorte ab, wie sich nachfolgender Zusammenstellung entnehmen lässt:

	Ma_4b_2	Ma_3b_3	Ma_4bc	Ma_3b_2c	$Ma_2b_2c_2$	Ma_3bcd	Ma_2b_2cd	Ma_2bcde	Mabcdef
Diastereomere	2	2	2	3	5	4	6	9	15
Enantiomerenpaare	–	–	–	–	1	1	2	6	15
Isomere insgesamt	2	2	2	3	7	6	10	21	45

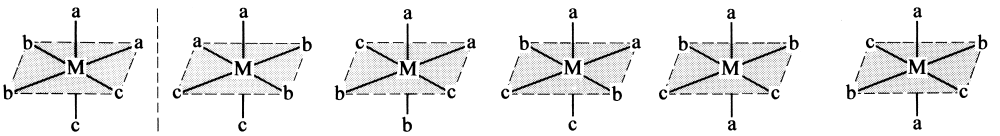
Hiernach bilden oktaedrische Komplexe der Zusammsetzung Ma_4b_2 und Ma_3b_3 (2 Ligandensorten) kein Enantiomerenpaar, sondern jeweils nur 2 Diastereomere mit *cis*- oder *trans*-Anordnung (Ma_4b_2) bzw. *fac*- *oder mer*-Anordnung der zwei bzw. drei b-Liganden[11]:



(*cis*-Form) (*trans*-Form) (*fac*-Form) (*mer*-Form)[10)]

Als Beispiele für Komplexe des Typs Ma_4b_2 und Ma_3b_3 seien das *cis*- und *trans*-Tetrammindichlorocobalt(II)-Kation $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (*blauviolette* und *grüne* Form) sowie das *fac*- und *mer*-Triammintrichloroplatin(IV)-Kation $[PtCl_3(NH_3)_3]^+$ genannt. Ähnlich wie Ma_4b_2 und Ma_3b_3 bilden auch Komplexe Ma_4bc (3 Ligandensorten) je ein Diastereomeres mit *cis*- und *trans*-Stellung der Liganden b, c und Komplexe Ma_3b_2c ein Diastereomeres mit *fac*- und zwei Diastereomere mit *mer*-Stellung der drei a-Liganden (in letzterem Falle stehen die beiden b-Liganden *cis*- oder *trans* zueinander).

Komplexe des Typs $Ma_2b_2c_2$ existieren andererseits in fünf diastereomeren Formen mit *cis*/*cis*/*cis*-, *cis*/*cis*/*trans*-, *cis*/*trans*/*cis*-, *trans*/*cis*/*cis*- sowie *trans*/*trans*/*trans*-Stellung der Liganden $a_2/b_2/c_2$; der Komplex mit all-*cis*-Konfiguration ist zudem chiral und bildet ein *Enantiomerenpaar*:

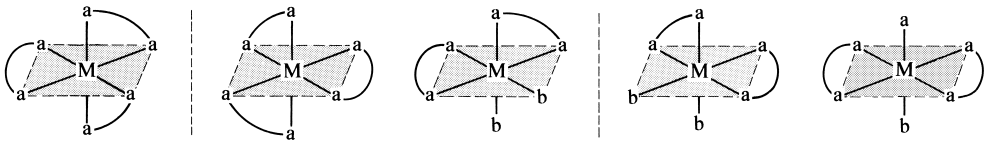


(*cis/cis/cis*-Enantiomerenpaar) (*cis/cis/trans*-Form) (*cis/trans/cis*-Form) (*trans/cis/cis*-Form (*trans/trans/trans*-Form)[10)]

Während somit im Falle von tetraedrischen Komplexen ML_4 optische Antipoden erst bei einer Metallkoordination mit 4 unterschiedlichen einzähnigen Liganden a, b, c, d auftreten, genügen bei oktaedrischen Komplexen für Enantiomerie bereits 3 Ligandensorten a, b, c in Paaren. Eine (zumindest teilweise) Antipodenspaltung der all-*cis*-Form eines Komplexes vom Typ $Ma_2b_2c_2$ gelang im Falle von Diammindichlorodinitroplatin(IV) $[PtCl_2(NO_2)_2(NH_3)_2]$ am chiralen Quarz (vgl. Enantiomerenspaltung, S. 411). Enantiomerie beobachtet man auch bei oktaedrischen Komplexen mit 4, 5 und 6 Ligandensorten (z. B. $[PtCl_3(NO_2)(NH_3)(py)]$, $[IrBrCl(PPh_3)_2(CO)(CH_3)]$, $[PtBrICl(NO_2)(NH_3)(py)]$), wobei die Zahl der Enantiomerenpaare mit der Ligandenvielfalt wächst und bei Komplexen Mabcdef fünfzehn beträgt (vgl. obige Zusammenstellung).

[11] **Geschichtliches.** Das Auftreten einer bestimmten Anzahl von Diastereomeren nutzte Alfred Werner bereits um 1910 – also noch vor Entdeckung der Strukturanalyse durch Röntgenbeugung – zur Konfigurationszuordnung von Komplexen. Beispielsweise folgerte er 1907 aus der Beobachtung von 2 (und nicht mehr) diastereomeren Komplexen der Zusammensetzung Ma_4b_2 und Ma_3b_3 oktaedrischen Komplexbau (hexagonal-planare bzw. trigonal-prismatische Konfiguration müsste 3 Diastereomere liefern). Komplexe des Typs $M(a\hat{}a)_2b_2$ konnte er 1911 in 3 Stereoisomere (2 Diastereomere, 1 Enantiomerenpaar), Komplexe des Typs $M(a\hat{}a)_3$ 1912 in 2 Stereoisomere (1 Enantiomerenpaar) spalten. Die Befunde wiesen wiederum auf oktaedrischen Bau (bei hexagonal-planaren bzw. trigonal-prismatischen Komplexen erwartet man für $M(a\hat{}a)_2b_2$ 2 bzw. 5, für $M(a\hat{}a)_3$ kein bzw. 2 Stereoisomere).

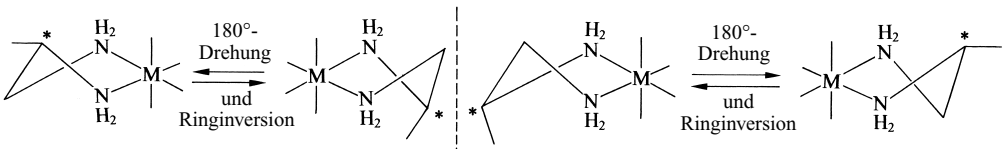
Zweizähnige Liganden können nur *cis*-, aber keine *trans*-Positionen des Oktaeders einnehmen. Demgemäß verringert sich die Diastereomerenzahl vielfach beim Übergang oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen Liganden zu entsprechenden Komplexen mit zweizähnigen Liganden: z. B. 5 Diastereomere im Falle von $Ma_2b_2c_2$ (s. oben), kein Diastereomeres im Falle von M(a^a)(b^b)(c^c). Andererseits kann sich in gleicher Richtung die Enantiomerenzahl erhöhen: z. B. bilden Komplexe Ma_6 keine Stereoisomeren und Komplexe Ma_4b_2 2 Diastereomere, aber keine Enantiomeren, während bei Komplexen des Typs $M(a^a)_3$ und $M(a^a)_2b_2$ (Ersatz von jeweils zwei ein- durch einen symmetrisch zweizähnigen Liganden) jeweils ein Enantiomerenpaar existiert (im Falle von $M(a^a)_2b_2$ ist nur das *cis*-, nicht das *trans*-Isomere chiral):



(Δ-Form) **(Λ-Form)** **(*cis*-Δ-Form)** **(*cis*-Λ-Form)** **(*trans*-Form)**[10)]

Beispiele für Komplexe des Typs $M(a^a)_3$ und $M(a^a)_2b_2$ sind etwa das Δ- und Λ-Tris(ethylendiamin)cobalt(III)-Kation $[Co(en)_3]^{3+}$ und das *cis*-Δ-, cis-Λ- sowie *trans*-Dichlorobis(ethylendiamin)cobalt(III)-Kation $[Co(en)_2Cl_2]^{2+}$ mit *Ethylendiamin* $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ (en) als zweizähnigem Liganden. *Acetylacetonat* $O^{\cdots}CMe^{\cdots}CH^{\cdots}CMe^{\cdots}O^-$ (acac), ein häufig benutzter zweizähniger Ligand, lagert sich in vielen Fällen *n*-mal an *n*-fach geladene Metallionen unter Bildung von Komplexen des Typs $M(acac)_n$ (z. B. $Be(acac)_2$, $Al(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, $Zr(acac)_4$) an; sie sind ungeladen und daher flüchtig („acac verleiht den Metallen Flügel"). Von Interesse ist weiterhin Dimethylglyoximat $HON{=}CMe—CMe{=}NO^-$ (dmg), das als Paar in oktaedrischen Komplexen $[M(dmg)_2a_2]$ eine *trans*-Position bevorzugt (Bildung nur eines Isomeren), da nur dann eine günstige räumliche Gegebenheit für starke Wasserstoffbrücken besteht (vgl. S. 1715). Ein rein anorganischer Komplex des Typs $M(a^a)_3$ ist $\{Co[(HO)_2Co(NH_3)_4]_3\}^{6+}$ („Werner-Komplex"; OH-Gruppen verbinden die Ligand-Cobaltatome mit dem Cobalt-Komplexzentrum).

Haben die zweizähnigen Liganden nicht wie en, acac oder *Oxalat*, $^-O—CO—CO—O^-$ (ox) gleiche, sondern wie *Glycinat* $H_2N—CH_2—COO^-$ (gly) oder *Propylendiamin* $H_2N—CH_2—{*}CHMe—NH_2$ (pn) unterschiedliche Ligandenarme, so wächst naturgemäß die Zahl möglicher Stereoisomerer. So existieren bei Komplexen des Typs $M(a^b)_3$ (z. B. $Cr(gly)_3$) insgesamt 4 Stereoisomere, nämlich zwei chirale, d. h. in optische Antipoden spaltbare Diastereomere mit *fac*- und *mer*-Stellung der a- bzw. b-Ligandenarme. Ist der unsymmetrische Ligand wie pn zusätzlich chiral, so erhöht sich die Zahl möglicher Stereoisomerer weiter, da sowohl (+)- als auch (−)-pn an das Metallzentrum gebunden sein kann. Auch existiert der Chelatring beider Konfigurationen seinerseits in zwei – durch Ringinversion ineinander überführbaren – Konformationen (Entsprechendes gilt natürlich auch für achiral zweizähnige Liganden wie en in $[Co(en)(NH_3)_4]^{3+}$[12]:

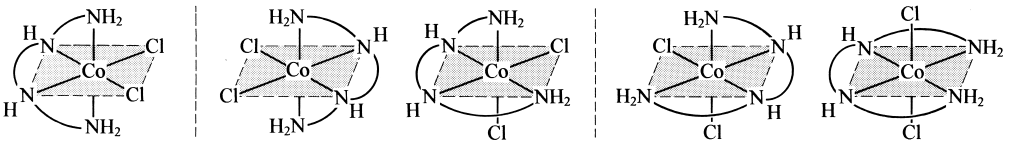


(R-λ-Form) **(R-δ-Form)** **(S-λ-Form)** **(S-δ-Form)**[10)]

Allerdings bevorzugt der Ringsubstituent Methyl im erwähnten Fall eine äquatoriale Position, sodass pn ausschließlich in der R-*λ*- bzw S-*δ*-Form vorliegt. Ersichtlicherweise sind also *vicinale und konformative Effekte vielfach nicht unabhängig voneinander*, da chirale Zentren mehrzähniger Liganden wegen der Substitution des Asymmetrie-Zentrums mit (vier) unterschiedlichen Resten raumbeanspruchend sind und deshalb bestimmte Chelatkonformationen „sterisch erzwingen", andere Konformationen aber „sperren".

[12] Beide $Co(en)(NH_3)_4^{3+}$-Konformere sind energiegleich und lassen sich wegen der kleinen Ringinversionsbarriere nur als Racemat isolieren. Von Verbindungen wie $M(en)_2a_2$ mit 2 gleichen zweizähnigen Liganden existieren andererseits 3 Stereoisomere mit *trans*-ständigen en-Gruppen, nämlich ein Enantiomerenpaar mit $\delta\delta$- und $\lambda\lambda$- und ein dazu Diastereomeres (*meso*-Form) anderen Energieinhalts mit $\delta\lambda \equiv \lambda\delta$-Konformation der Chelatringe (liegt in Kristallen meist vor).

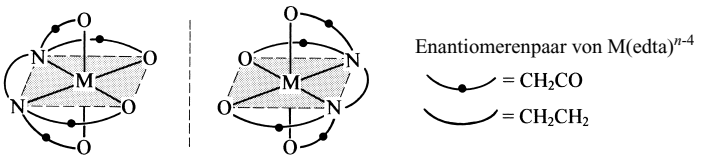
Vielzähnige Liganden wie dien, trien oder $edta^{4-}$ bilden mit vielen Metallen stabile, in Diastereomere und Enantiomere trennbare Komplexe (vgl. Chelateffekt, S. 1330). Beispielsweise existieren für $[CoCl_2(trien)]^+$ (allgemeiner: $M(a\,\hat{}\,b\,\hat{}\,b\,\hat{}\,a)c_2$) zwei chirale Diastereomere mit *cis*- und ein achirales Diastereomeres mit *trans*-Konfiguration der Chlorid-Liganden:



(α-*cis*-Form) (β-*cis*-Form) (*trans*-Form)[10)]

Außer diesen, auf *konfigurationsbedingte Effekte* zurückgehenden Isomeren existieren aber zusätzlich Isomere aufgrund der Chiralität der mittleren N-Atome im komplexgebundenen trien (*vicinale Effekte*) und der Konformation der fünfgliederigen Chelatringe (*konformationsbedingte Effekte*; in der α-*cis*-Form ist allerdings die Konfiguration der N-Atome und die Konformation der Chelatringe – strukturbedingt – vorgegeben).

Der Ligand $edta^{4-}$ bildet andererseits 1 : 1-Komplexe des Typs $M(edta)^{n-4}$, in welchem die 6 Arme des Liganden das Metallion M^{n+} meist oktaedrisch koordinieren. Auch erlaubt der Bau des Liganden hier nur die Bildung eines Enantiomerenpaares, das in vielen Fällen in die Antipoden gespalten wurde (vgl. auch Fig. 271, S. 1321):



Komplexe ML_n mit höher als sechszähligem Zentralmetall, für die sowohl Allogon-Isomere (gleiches *n*, gleiche Liganden) als auch geometrische und Spiegelbildisomere (gleiches *n*, unterschiedliche Liganden) denkbar sind, wurden bisher nicht eingehender hinsichtlich ihres Isomerieverhaltens untersucht.

2 Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe

Die chemische Bindung, Teil III[13]

Der Bindungszustand der Übergangsmetallkomplexe ML_n sowie daraus folgende Eigenschaften wie Komplexstabilität und -zusammensetzung, Koordinationsgeometrie, magnetisches und optisches Verhalten der Verbindungen lassen sich u. a. durch die „*Valenzstruktur-Theorie*" („*VB-Theorie*") sowie durch die „*Ligandenfeld-Theorie*" („*LF-Theorie*") erklären. Im Rahmen ersterer Theorie werden die Liganden L und das Metallzentrum M eines Komplexes durch *kovalente* ML-Bindungen miteinander verknüpft und die polaren Bindungsanteile in zweiter Näherung berücksichtigt, während letztere Methode von Komplexen mit rein *elektrovalenten* (elektrostatischen) Bindungskräften M und L ausgeht und erst in zweiter Näherung die kovalenten Bindungsanteile einführt. Durch die Ligandenfeld-Theorie ist eine mehr quantitative Beschreibung der Komplexverbindungen möglich geworden. Sie löst daher heute in diesem Bereich die – zunächst (bis 1950) ausschließlich genutzte – Valenzstruktur-Theorie, die mehr qualitativen Charakter besitzt, weitgehend ab. Noch besser lassen sich der Bindungszustand und die Eigenschaften von Komplexen durch die „*Molekülorbital-Theorie*" („*MO-Theorie*") erklären, welche die wesentlichen Merkmale der Valenzstruktur- und Ligandenfeld-Theorie in sich vereint.

[13] **Teil I**: S. 112; **Teil II**: S. 327.

VB- und LF-Theorie erweitern und vertiefen die „*Werner'sche Theorie*" der Komplexe, welche im Rahmen postulierter Haupt- und Nebenvalenzen bereits einige Komplexeigenschaften wie Isomerie oder Leitfähigkeit richtig zu deuten gestattete (S. 1315), aber über die Natur der Nebenvalenzen keine Aussage machte und demzufolge Eigenschaften wie Zusammensetzung, Struktur, Stabilität, magnetisches und optisches Verhalten der Komplexe nicht vorauszusagen vermochte. VB- und LF-Theorie erweitern auch insofern das „VSEPR-Modell" des Komplexbaus (S. 1333), als sie Erklärungen für Strukturen liefern, die – wie die quadratisch-planare Ligandenanordnung – nach dem VSEPR-Modell unerwartet sind. Andererseits vermag aber das VSEPR-Modell in vielen Fällen (insbesondere bei Komplexen mit unterschiedlichen und/oder mehrzähnigen Liganden) Strukturen vorherzusagen, in welchen eine Strukturdeutung mithilfe der VB- oder LF-Theorie nicht oder nur schwer möglich ist.

2.1 Valenzstruktur-Theorie der Komplexe[1, 14]

Nach der von W. Heitler und F. London im Jahre 1927 entwickelten und insbesondere durch J. C. Slater und L. Pauling ausgebauten **Valenzstruktur-Theorie** (**Valence-Bond-Theorie**, „*VB-Theorie*", „*Elektronenpaar-Theorie*") beruht die chemische Bindung zwischen dem Metallzentrum und einem Liganden eines Komplexes ML_n ähnlich wie die zwischen zwei Nichtmetallatomen einer Molekülverbindung (S. 131) darauf, dass sich die *Bindungspartner gemeinsam in ein Elektronenpaar teilen*. Nur stammt das Elektronenpaar nicht – wie bei den Nichtmetallverbindungen – hälftig von beiden, sondern im Sinne der Formulierung M←L vollständig von einem Bindungspartner. Dieses Bindungsmodell, wonach Komplexe Produkte Lewis-sauer wirkender Metallatome oder -ionen M und Lewis-basisch wirkender Liganden :L mit *kovalenten* (*koordinativen, dativen*) ML-Bindungen darstellen, wurde stillschweigend vielen Ausführungen im vorstehenden Kapitel zugrunde gelegt (vgl. z. B. Formeln auf S. 1336f).

Die Modellvorstellungen eines kovalenten Komplexbaus ermöglichen in vielen Fällen die *Vorhersage der Komplexzusammensetzung und -stabilität* (vgl. Abschnitt 2.1.1); auch bewähren sie sich bei der *Deutung der Struktur und des magnetischen Komplexverhaltens* (vgl. Abschnitt 2.1.2), jedoch nicht bei der Deutung der Farbe von Komplexen. Sie seien nachfolgend – obwohl ihnen heute mehr *historisches Interesse* zukommt – skizziert.

2.1.1 Zusammensetzung und Stabilität von Komplexen

Die Komplexbildungstendenz der Übergangsmetalle hängt ähnlich wie die Tendenz der Nichtmetalle zur Verbindungsbildung in entscheidender Weise mit dem Bestreben dieser Elemente zusammen, durch die Vereinigung mit Bindungspartnern Edelgas-Elektronenschalen zu erlangen (**„Edelgasregel"**). Dies ist in besonderem Maße bei den CO-, NO-, CN-, Phosphan-, Arsan-, Isonitril- und vergleichbaren Komplexen sowie bei den metallorganischen π-Komplexen der Regelfall, wie der Tab. 121 entnommen werden kann, welche Beispiele für die Erlangung von Edelgasschalen für Metalle der 1., 2. und 3. Übergangsreihe durch Komplexbildung enthält.

Man kann den Inhalt der Tab. 121 auch durch die so genannte **„18-Elektronenregel"** zum Ausdruck bringen, wonach *die vor einem Edelgas stehenden Übergangselemente* (vgl. Langperiodensystem im vorderen inneren Buchdeckel) *bestrebt sind, durch Aufnahme von Elektronen bei der Komplexbildung die abgeschlossene äußere 18er-Gruppierung* (Oktadezett $d^{10}s^2p^6$) *dieses Edelgases zu erlangen*. Diese von N. V. Sidgwick (1923) für die Übergangselemente aufgestellte „18-Elektronen-Regel" entspricht ganz der von G. N. Lewis (1916) für die Hauptgruppenelemente ausgesprochenen „8-Elektronenregel" (S. 112), wonach die vor (nach) einem Edelgas stehenden Hauptgruppenelemente (vgl. Langperiodensystem im vorderen inneren

[14] **Literatur.** L. Pauling (Übers.: H. Noller). „*Die Natur der chemischen Bindung*" Verlag Chemie, Weinheim 1976; P. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty: „*A Conversation on VB vs MO Theory: A Never-Ending Rivalry*", Acc. Chem. Res. **31** (2003) 739–749.

Tab. 121 Komplexe von Metallen der 1., 2. und 3. Übergangsreihe: Bildung einer Krypton-, Xenon-, Radonschale mit **36**, **54** bzw. **86 Elektronen** bzw. **18 Außenelektronen** für ligandenkoordinierte Metallatome oder -ionen (z. B. $[Fe(CN)_6]^{4-}$: 24 Elektronen von $Fe^{2+} + 12$ Elektronen von $6CN^- = 36$ Elektronen bzw. 6 Valenzelektronen von $Fe^{2+} + 12$ Elektronen von $6CN^- = 18$ Elektronen).

28 + 8 = 36 Elektronen **10 + 8 = 18** Elektronen	**26 + 10 = 36** Elektronen **8 + 10 = 18** Elektronen	**24 + 12 = 36** Elektronen **6 + 12 = 18** Elektronen	**22 + 14 = 36** Elektronen **4 + 14 = 18** Elektronen
$[Mn^{-III}(CO)(NO)_3]$ $[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$ $[Fe^{-II}(PF_3)_4]^{2-}$ $[Fe^{-II}(CO)_2(NO)_2]$ $[Co^{-I}(CO)_4]^-$ $[Co^{-I}(PF_3)_4]^-$ $[Co^{-I}(CO)_3(NO)]$ $[Ni^0(CO)_4]$ $[Ni^0(PF_3)_4]$ $[Ni^0(CN)_3(NO)]^{2-}$ $[Ni^0(CN)_4]^{4-}$ $[Ni^0(CNR)_4]$ $[Cu^I(CN)_4]^{3-}$ $[Zn^{II}Cl_4]^{2-}$	$[Cr^{-II}(CO)_5]^{2-}$ $[Mn^{-I}(CO)_5]^-$ $[Mn^{-I}(PF_3)_5]^-$ $[Fe^0(CO)_5]$ $[Fe^0(PF_3)_5]$ $[Fe^0(CO)_4(NH_3)]$ $[Fe^0(CO)_4(\mathbf{p}\text{-}C_2H_4)]$ $[Fe^0(CO)_3(PR_3)_2]$ $[Fe^0(CO)_2(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]^-$ $[Co^I(CNR)_5]^+$ $[Co^IH(CO)_4]$ $[Co^I(CO)_2(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[Co^IH(N_2)(PR_3)_3]$ $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$	$[V^{-I}(CO)_6]^-$ $[Cr^0(CO)_6]$ $[Cr^0(\mathbf{p}\text{-}C_6H_6)_2]$ $[Cr^0(dipy)_3]$ $[Mn^I(CO)_6]^+$ $[Mn^I(CN)_6]^{5-}$ $[Mn^I(CO)_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ $[Fe^{II}(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Fe^{II}(CN)_5(NO)]^{2-}$ $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ $[Co^{III}(NO_2)_6]^{3-}$ $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ $[Ni^{IV}F_6]^{2-}$	$[V^{-I}(CO)_4(\mathbf{p}\text{-}Ar)]^+$ $[Cr^{II}H_2(CO)_5]$ $[Cr^{II}H(CO)_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[Cr^{II}(CO)_2(diars)_2X]^+$
			20 + 16 = 36 Elektronen **2 + 16 = 18** Elektronen
			$[Ti^{II}(CO)_2(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Cr^{IV}O_4]^{4-}$ $[Mn^VO_4]^{3-}$ $[Fe^{VI}O_4]^{2-}$
46 + 8 = 54 Elektronen **10 + 8 = 18** Elektronen	**42 + 12 = 54** Elektronen **6 + 12 = 18** Elektronen	**40 + 14 = 54** Elektronen **4 + 14 = 18** Elektronen	**36 + 18 = 54** Elektronen **0 + 18 = 18** Elektronen
$[Ru^{-II}(CO)_4]^{2-}$ $[Rh^{-I}(CO)_4]^-$ $[Rh^{-I}(PF_3)_4]^-$ $[Rh^{-I}(PF_3)_3(NO)]$ $[Pd^0(PF_3)_4]$	$[Nb^{-I}(CO)_6]^-$ $[Mo^0(CO)_6]$ $[Mo^0(PF_3)_6]$ $[Mo^0(\mathbf{p}\text{-}C_6H_6)_2]$ $[Mo^0(CO)_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]^-$	$[Nb^I(CO)_4(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[Mo^{II}(CNR)_7]^{2+}$ $[Mo^{II}H(CO)_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[Mo^{II}(CO)_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)Cl]$ $[Mo^{II}(CO)_4Br_2]_2$	$[Nb^V(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2Br_3]$ $[Mo^{VI}(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2H_3]^+$ $[Mo^{VI}O_3N]^{3-}$ $[Tc^{VII}H_9]^{2-}$
44 + 10 = 54 Elektronen **8 + 10 = 18** Elektronen	$[Te^IH(CO)_5]$ $[Ru^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ $[Ru^{II}(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Ru^{II}(dipy)_2]^{2+}$ $[Ru^{II}(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$ $[Rh^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ $[Rh^{III}(\mathbf{p}\text{-}C_6H_6)_2]^{3+}$ $[Rh^{III}Cl_3(PR_3)_3]$ $[Pd^{IV}Cl_6]^{2-}$	**38 + 16 = 54** Elektronen **2 + 16 = 18** Elektronen	
$[Mo^{-II}(CO)_5]^{2-}$ $[Tc^{-I}(CO)_5]^-$ $[Ru^0(CO)_5]$ $[Ru^0(PF_3)_5]$ $[Ru^0(CO)_3(PR_3)_2]$ $[Rh^IH_5]^{4-}$ $[Pd^{II}(diars)_2Cl]^+$		$[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ $[Mo^{IV}(CN)_4(CNR)_4]$ $[Mo^{IV}H_4(PR_3)_4]$ $[Mo^{IV}H(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$	
78 + 8 = 86 Elektronen **10 + 8 = 18** Elektronen	**74 + 12 = 86** Elektronen **6 + 12 = 18** Elektronen	**72 + 14 = 86** Elektronen **4 + 14 = 18** Elektronen	**68 + 18 + = 86** Elektronen **0 + 18 = 18** Elektronen
$[Os^{-II}(CO)_4]^{2-}$ $[Os^{-II}(PF_3)_4]^{2-}$ $[Ir^{-I}(CO)_4]^-$ $[Ir^{-I}(PF_3)_4]^-$ $[Pt^0(PF_3)_4]$	$[Ta^{-I}(CO)_6]^-$ $[W^0(CO)_6]$ $[W^0(\mathbf{p}\text{-}C_6H_6)_2]$ $[Re^I(CO)_6]^+$ $[Re^I(CN)_6]^{5-}$ $[Re^I(\mathbf{p}\text{-}C_6H_6)_2]$ $[Os^{II}(CN)_6]^{4-}$	$[Ta^I(CO)_4(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[W^{II}(CNR)_7]^{2+}$ $[W^{II}H(CO)_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)]$ $[W^{II}(CO)_4Br_2]_2$ $[Re^{III}H(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Re^{III}(CN)_7]^{4-}$ $[Os^{IV}H_4(PR_3)_3]$	$[Ta^VH_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Ta^VCl_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[W^{VI}H_3(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]^+$ $[Re^{VII}H_9]^{2-}$ $[Re^{VII}O_3N]^{2-}$ $[Os^{VIII}O_3N]^-$
76 + 10 = 86 Elektronen **8 + 10 = 18** Elektronen	$[Os^{II}(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Os^{II}(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$ $[Ir^{III}Cl_6]^{3-}$ $[Ir^{III}(\mathbf{p}\text{-}C_6H_6)_2]^{3+}$ $[Pt^{IV}(NH_3)_6]^{4+}$ $[Pt^{IV}(CN)_6]^{2-}$ $[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	**70 + 16 = 86** Elektronen **2 + 16 = 18** Elektronen	
$[W^{-II}(CO)_5]^{2-}$ $[Re^{-I}(CO)_5]^-$ $[Os^0(CO)_5]$ $[Os^0(PF_3)_5]$ $[Ir^IH(CO)(PR_3)_3]$ $[Ir^I(O_2)Cl(PR_3)_2(CO)]$ $[Pt^{II}(SnCl_3)_5]^{3-}$		$[W^{IV}(CN)_8]^{4-}$ $[W^{IV}H_2(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]$ $[Re^V(CN)_8]^{3-}$ $[Re^VH_2(\mathbf{p}\text{-}C_5H_5)_2]^+$ $[Os^{VI}O_4]^{2-}$	

Buchdeckel) die Tendenz besitzen, durch Aufnahme (Abgabe) von Elektronen bei der Verbindungsbildung die abgeschlossene äußere 8er-Gruppierung (Oktett s^2p^6) dieses Edelgases zu erreichen.

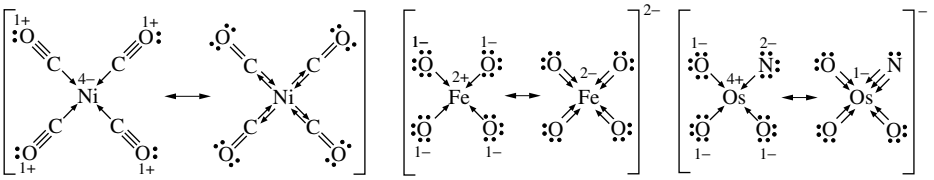
Neben den zahlreichen Beispielen für Komplexe mit „edelgasartigen" Metallzentren gibt es allerdings auch viele Komplexe, bei denen für das Zentralmetall die nächsthöhere *Edelgasschale unter- oder überschritten* wird. Der Grund für diese Ausnahmen kann u. a. daher rühren, dass das Komplexzentrum als solches eine *ungerade Elektronenzahl* aufweist oder dass das Zentralmetall – *sterisch bedingt – nicht ausreichend viele Liganden binden* kann bzw. – *elektrostatisch bedingt – mehr Liganden als notwendig addiert*.

Vielfach kann man beobachten, dass Komplexe, deren mit Liganden koordinierte Zentren im Vergleich mit einem Edelgas ein Plus oder Minus von Elektronen aufweisen, *chemisch reaktionsfreudiger* als die zugehörigen „Edelgaskomplexe" sind und als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel oder als Lewisbasen bzw. -säuren wirken (vgl. hierzu auch Redoxadditionen und -eliminierungen, S. 1398). So wirkt der oktaedrische Komplex $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ (17 Außenelektronen für ligandenkoordiniertes Fe^{III}) als Oxidationsmittel, da er sich das zur Kryptonschale noch fehlende Elektron zu beschaffen und in den oktaedrischen Komplex $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ (18 Außenelektronen) überzugehen sucht ($[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + \ominus \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$; $\varepsilon_0 = +0.36$ V). Umgekehrt besitzt der dem beständigen oktaedrischen Komplex $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ (18 Außenelektronen) entsprechende Komplex $[Co^{II}(CN)_6]^{4-}$ (19 Außenelektronen) eine so starke Tendenz zur Abspaltung des überschüssigen Elektrons ($\varepsilon_0 = -0.83$ V), dass beim Versuch seiner Darstellung aus Co^{2+} und CN^- in wässriger Lösung statt seiner der Komplex $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ unter H_2-Entwicklung ($2H^+ + 2\ominus \rightarrow H_2$) entsteht. Ähnliches gilt für den Komplex $[Cu^{II}(CN)_4]^{2-}$ (17 Außenelektronen), der sich bei seiner Darstellung aus Cu^{2+} und CN^- in wässriger Lösung spontan in den tetraedrischen Komplex $[Cu^{I}(CN)_4]^{3-}$ (18 Außenelektronen) umwandelt, indem er CN^--Ionen zu freiem Dicyan oxidiert ($2CN^- \rightarrow (CN)_2 + 2\ominus$). Auch ein größeres Elektronendefizit lässt sich leicht mit Elektronen ausfüllen, wie die Reduktionsmöglichkeit des Komplexes $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ (16 Außenelektronen) zum Komplex $[Ni^0(CN)_4]^{4-}$ (18 Außenelektronen), sowie die Akzeptormöglichkeit von $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ für eine Cyanidgruppe (Bildung von $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$; 18 Außenelektronen) zeigt. Eine andere Möglichkeit des Ausgleichs eines Elektronendefizits wählt der Komplex $[Mn^0(CO)_5]$ (17 Außenelektronen), der sich das zur Edelgasschale fehlende Elektron durch Dimerisierung unter Ausbildung einer kovalenten MnMn-Einfachbindung erwirbt: $[(CO)_5Mn—Mn(CO)_5]$ (Entsprechendes gilt für den isoelektronischen Komplex $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$, der dimer in Form von $[(CN)_5CoCo(CN)_5]^{6-}$ existiert). Im Falle des Komplexes $[V^0(CO)_6]$ (17 Außenelektronen) unterbleibt eine entsprechende Dimerisierung aus sterischen Gründen (Entsprechendes gilt für den isoelektronischen Komplex $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$).

Pro addiertem Ligand mit freiem Elektronenpaar wird einem Zentralatom oder -ion bei Ausbildung einer kovalenten Bindung eine negative Formalladung zugeführt, was insbesondere bei hochkoordinierten Metallatomen oder -ionen in niedriger Oxidationsstufe zu einer nach der **Elektroneutralitätsregel** (S. 134) ungünstigen *Anhäufung negativer Formalladungen* auf dem Metallzentrum führen kann. Diese Ladungsanhäufung kann im Sinne des auf S. 157 Besprochenen durch induktiven sowie mesomeren Ladungsausgleich verringert werden.

So erfährt der Komplex $[Ni^0(CO)_4]$ (18 Außenelektronen), in welchem Ni^0 die Formalladung 4− zukommt, dadurch eine Stabilisierung, dass das Nickel aus dem Vorrat seiner freien 3d-Elektronenpaare (vgl. Tab. 122, S. 1353) an die C-Atome der CO-Moleküle gemäß Mesomerieformel (a) Elektronenpaare rückkoordiniert (**„π-Rückbindung"**, „*Rückgabebindung*", „*back donation*"). Ganz allgemein sind aus dem genannten Grunde zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen (null und darunter) nur solche Liganden geeignet, die Elektronenpaare seitens des Zentralatoms aufzunehmen vermögen. Derartige „*π-Akzeptor-Liganden*" sind Liganden mit umstrukturierbaren Mehrfachbindungen wie Cyanid $C{\equiv}N^-$, Kohlenoxid $C{\equiv}O$, Fulminat $C{\equiv}NO^-$, Isonitril $C{\equiv}NR$, Acetylenid $C{\equiv}C^{2-}$, Nitrosyl $N{\equiv}O^+$ (Bildung von $d_\pi p_\pi$-Bindungen) oder Liganden mit Schalenerweiterungsmöglichkeit wie PF_3, PR_3, $AsCl_3$, AsR_3 (Bildung von $d_\pi d_\pi$-Bindungen). Dagegen findet man keine Komplexbildung von Übergangsmetallen in niedriger Oxidationsstufe mit Liganden wie H_2O, R_2O, NH_3, NR_3, bei denen diese Voraussetzung zur Komplexstabilisierung durch *mesomeren Ladungsausgleich* mangels verfügbarer d-Orbitale am Ligator fehlen. Wohl aber vermögen solche Liganden mit Metallkationen – insbesondere höherwertigen – stabile Komplexe zu bilden, da hier naturgemäß infolge der positiven Ladung des Zentralions kleinere negative Formalladungen des letzteren im Gesamtkomplex auftreten, die sich zudem durch *induktiven Ladungsausgleich* auffangen lassen.

In Umkehrung der vom Metallzentrum ausgehenden Rückkoordinierung von Elektronenpaaren erfolgt, falls *positive Formalladungen* am Zentralmetall zu beseitigen sind, eine zusätzliche Elektronenpaar-



(a) **Ni(CO)$_4$** (b) **[FeO$_4$]$^{2-}$** (c) **[OsO$_3$N]$^-$**

Koordinierung vom Liganden aus, der dann als „*Donator-Ligand*" wirkt. So erreicht etwa das d^2-Zentrum im Ferrat-Ion $[Fe^{VI}O_4]^{2-}$ (b) (ebenso z. B. $Ru^{VI}O_4^{2-}$, $Os^{VI}O_4^{2-}$) und das d^0-Zentrum im Nitridoosmat-Ion $[Os^{VIII}O_3N]^-$ (c) (ebenso z. B. $Mo^{VI}O_3N^{3-}$, $Re^{VII}O_3N^{2-}$) durch Ausbildung solcher **„π-Hinbindungen"** Edelgasstruktur:

2.1.2 Struktur und magnetisches Verhalten von Komplexen

Nach den auf der Valenzstruktur-Theorie fußenden Vorstellungen von Linus Pauling („*Pauling'sche Theorie der Komplexe*") müssen zwei Arten von d-Elektronenkonfigurationen der Zentralmetalle in Übergangsmetallkomplexen berücksichtigt werden, deren Ursache durch die später (S. 1354) zu behandelnde Ligandenfeld-Theorie gedeutet wird: (i) Die Einzelelektronen in den d-Orbitalen des Zentralatoms rücken paarweise zusammen (vgl. Fig. 283, untere Reihe). Hierdurch werden innere d-Orbitale frei, die – nach Hybridisierung mit unbesetzten s-Orbitalen der nächsthöheren Schale (vgl. S. 367) – die Ligandenelektronen aufnehmen; zugleich erniedrigt sich der durch die Anzahl ungepaarter Elektronen gegebene Paramagnetismus (vgl. S. 1410) auf einen möglichst kleinen Wert. Man bezeichnet Koordinationsverbindungen des erwähnten Typs als **low-spin-Komplexe** (früher auch: „*magnetisch-anomale*", „*inner-orbital*", „*Durchdringungs-Komplexe*"). – (ii) Es erfolgt keine Elektronenpaarbildung (kein Zusammenrücken von Elektronen) in den d-Orbitalen (vgl. Fig. 283, obere Reihe), sodass der normale Paramagnetismus der Metallzentren erhalten bleibt und gegebenenfalls äußere d-Orbitale für eine Hybridisierung und Aufnahme von Ligandenelektronen genutzt werden müssen. Man bezeichnet Koordinationsverbindungen dieses Typs als **high-spin-Komplexe** (früher auch: „*magnetisch-normale*", „*outer-orbital*", „*Anlagerungs-Komplexe*").

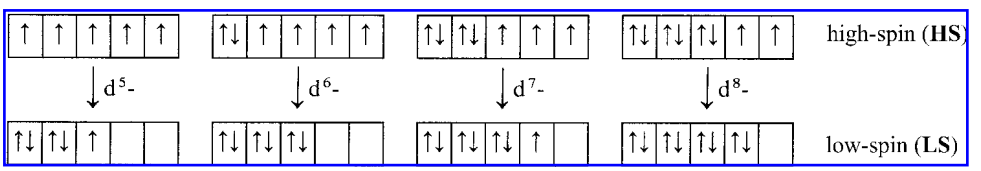


Fig. 283 Besetzung der fünf-d-Orbitale mit fünf bis acht Elektronen im high- bzw. low-spin Fall, z. B.: **HS**: $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$, $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co^{III}F_6]^{3-}$, $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$. – **LS**: $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Fe^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe^0(CO)_5]$, $[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$, $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$.

Bei gegebener Anzahl von Liganden und bekannter Oxidationsstufe des Zentralmetalls lassen sich bei Berücksichtigung der Regeln (i) und (ii) sowie der Edelgasregel *Struktur und Magnetismus betrachteter Komplexe voraussagen und miteinander korrelieren.*

So erwartet man nach der Pauling'schen Komplextheorie und der Regel, dass Zentralmetalle durch Ligandenkoordination Edelgasschalen exakt oder wenigstens angenähert erreichen, für Fe^{2+} (sechs d-Elektronen), Fe^{3+} (fünf d-Elektronen) und Co^{3+} (sechs d-Elektronen) eine Sechsfachkoordination ($6 + 12 = 18$ bzw. $5 + 12 = 17$ Außenelektronen) und zudem sowohl im low- als auch high-spin-Fall *gleichen* (nämlich oktaedrischen) Komplexbau. Im low-spin Fall liegt hierbei d^{2}sp^3-Hybridisierung vor

Tab. 122 Elektronenkonfiguration von M in Komplexen ML_n und räumlicher Bau von ML_n[a)].

Komplexe ML_n^{p+}	Elektronenanordnung von M: 3p	3d	4s	4p	4d	Bau von ML_n	Magnetismus von M[f)] Art	$\mu_B^{gef.}$	$\mu_B^{ber.}$
Fe^{2+}	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑					para	5.2	4.90
Fe^{3+}	↑	↑ ↑ ↑ ↑					para	5.9	5.92
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	oktaedrisch	para	5.0	4.90
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		oktaedrisch	dia	0.0	0.00
$[Fe^{III}F_6]^{3-}$ [b)]	↑	↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	oktaedrisch	para	5.9	5.92
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ [c)]	↑↓	↑↓ ↑ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	2.3	1.73
$[Fe^{0}(CO)_5]$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		trigonal-bipyramidal	dia	0.0	0.00
Co^{2+}	↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑					para	4.4	3.87
Co^{3+}	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑					para	5.2	4.90
$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	oktaedrisch	para	5.0	3.87
$[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	oktaedrisch	para	1.9	1.73
$[Co^{III}F_6]^{3-}$ [d)]	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	oktaedrisch	para	5.3	4.90
$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ [e)]	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		oktaedrisch	dia	0.0	0.00
Ni^{2+}	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ↑					para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	oktaedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		tetraedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		quadratisch	dia	0.0	0.00
$[Ni^{0}(CO)_4]$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		tetraedrisch	dia	0.0	0.00
Cu^{+}	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓					dia	0.0	0.00
Cu^{2+}	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑					para	1.8	1.73
$[Cu^{I}(CN)_4]^{3-}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		tetraedrisch	dia	0.0	0.00
$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑		quadratisch	para	1.9	1.73
Kryptonschale	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓			dia	0.0	0.00

a) Jedes Orbital ist durch ein Kästchen dargestellt. Grau unterlegte Kästchen stellen die zur Komplexbildung herangezogenen Hybridorbitale dar. Die in den Kästchen eingetragenen Pfeile symbolisieren die in den Orbitalen enthaltenen Elektronen. – **b**) Analog: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. – **c**) Analog: $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$. – **d**) Analog: $[Co(H_2O)_3F_3]$. – **e**) Analog: $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3]_6]^{3+}$. – **f**) Vgl. Kapitel über Magnetismus, S. 1410.

(inner orbital Komplexe), und Fe^{II} sowie Co^{III} besitzen dann null, Fe^{III} ein ungepaartes Elektron, entsprechend einem Paramagnetismus von 0 bzw. ca. 2 Bohr'schen Magnetonen, während sich im high-spin-Fall sp^3d^2-Hybridisierung ergibt (outer orbital Komplexe) und Fe^{II} sowie Co^{III} vier, Fe^{III} fünf ungepaarte Elektronen aufweisen, entsprechend einem Paramagnetismus von ca. 5 bzw. 6 Bohr'schen Magnetonen (vgl. hierzu die low-spin Komplexe $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ und die high-spin-Komplexe $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$, $[Co^{III}F_6]^{3-}$ in Tab. 122).

Für vierfach koordiniertes, „ungesättigtes" Ni^{2+} (8 + 8 = 16 Außenelektronen) erwartet man andererseits nach der Pauling'schen Theorie diamagnetische, quadratisch-planare low-spin-Komplexe (dsp^2-Hybridisierung) und paramagnetische, tetraedrische high-spin-Komplexe (sp^3-Hybridisierung). Paulings „*magnetisches Kriterium der Bindungsart*" ließ sich wiederum experimentell bestätigen (vgl. $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$ in Tab. 122; man kennt Ni^{II}-Komplexe, die sowohl in der quadratisch-planaren als auch in der tetraedrischen Form existieren; vgl. S. 412). Vierzählige, „gesättigte" Ni^0-Komplexe (10 + 8 = 18 Außenelektronen) sind nach Pauling in Übereinstimmung mit dem Experiment ähnlich wie vierzählige Cu^+-Komplexe (10 + 8 = 18 Außenelektronen) nur tetraedrisch strukturiert (vgl. $[Ni^0(CO)_4]$ und $[Cu^I(CN)_4]^{3-}$ in Tab. 122). Auch sollte sechszähliges, „übersättigtes" Ni^{2+} (8 + 12 = 20 Außenelektronen) bei oktaedrischer Ligandenanordung ausschließlich high-spin Komplexe bilden (sp^3d^2-Hybridisierung, vgl. $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ in Tab. 122), da im low-spin-Fall die Zahl freier d-Orbitale nicht für eine d^2sp^3-Hybridisierung ausreicht. Letzteres ist in der Tat die Regel (die „*Lifschitz'schen Salze*" $Ni^{II}en_2X_2$ liegen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder als *gelbe* bis *rote* (diamagnetische) quadratisch-planare Komplexe $[Ni^{II}en_2]^{2+}2X^-$ oder als *grüne* bis *blaue* (paramagnetische) oktaedrische Komplexe $[Ni^{II}en_2X_2]$ vor). Möglich ist bei low-spin Ni^{II}-Komplexen allerdings eine zu fünfzähligem, „gesättigtem" Ni^{2+} (8 + 10 = 18 Außenelektronen) führende dsp^3-Hybridisierung (trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung). Letztere wird etwa für $[Ni(CN)_5]^{3-}$ und auch im Falle von low-spin-Komplexen mit Fe^0 (8 + 10 = 18 Außenelektronen) aufgefunden (vgl. $[Fe(CO)_5]$ in Tab. 122; low-spin $[Ni^{II}(CN)_6]^{4-}$ existiert erwartungsgemäß nicht).

Aus ähnlichen Gründen wie bei sechsfach koordiniertem Ni^{2+} (s. oben) können auch für sechsfach koordiniertes Co^{2+} (7 + 12 = 19 Außenelektronen) nur oktaedrische high-spin-Komplexe existieren (vgl. $[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ in Tab. 122). Tatsächlich sind aber auch einige oktaedrische low-spin-Komplexe wie $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ bekannt. Hierin zeigt sich eine von mehreren Schwächen der Pauling'schen Komplextheorie, da die von Pauling angebotene Erklärung einer – aus energetischen Gründen nicht sinnvollen – Überführung eines d-Elektrons in eine höhere Schale (vgl. Tab. 122) unbefriedigend ist. Entsprechendes gilt für die quadratisch-planar gebauten Komplexe von vierfach koordiniertem Cu^{2+} (9 + 8 = 17 Außenelektronen; vgl. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ in Tab. 122), für die nach dem Valence bond Formalismus tetraedrische Struktur (sp^3-Hybridisierung) zu erwarten wäre.

2.2 Ligandenfeld-Theorie der Komplexe[1, 15]

Die von H. Bethe sowie J. H. van Vleck um 1930 für *Übergangsmetallsalze* entwickelte **Kristallfeld-Theorie** („*CF-Theorie*"), welche durch die Arbeiten von F. E. Ilse und H. Hartmann (ab 1951) als **Ligandenfeld-Theorie** („*LF-Theorie*") Eingang zur bindungstheoretischen Behandlung der *Übergangsmetall-Komplexe* gefunden hat, betrachtet zwecks Deutung der Eigenschaften der Koordinationsverbindungen ML_n in *erster Näherung* ausschließlich die *elektrischen Wirkungen der als Punktladung behandelten Liganden L auf den Energiezustand der äußeren d-Orbitale des Komplexzentrums M* (Einelektronennäherung der Kristallfeld-Theorie) bzw. *auf die Energieaufspaltung* der – auf S. 96 behandelten – *Elektronenterme von M* (Mehrelektronennäherung der Kristallfeld-Theorie) und dann nachträglich in *zweiter Näherung kovalente Bindungsanteile* z. B. durch die Racah-Parameter B und C (Ligandenfeld-Theorie). Diese Wirkung ist ganz verschieden, je nachdem ob es sich um ein oktaedrisches, tetraedrisches, quadratisches, trigonal-bipyramidales oder anderes **Ligandenfeld** handelt. Nachfol-

[15] **Literatur.** B. N. Figgis: „*Ligand Field Theory*" in Comprehensiv Coord. Chem. Pergamon, Oxford 1987, S. 213–279; H. L. Schläfer, G. Gliemann: „*Einführung in die Ligandenfeldtheorie*", Akad. Verlagsges., Wiesbaden 1980 (vgl. auch: „*Basic Principles of Ligand Field Theory*", Wiley, New York 1969); J. K. Burdett: „*A New Look at Structure and Bonding in Transition Metal Complexes*", Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 113–146; F. Kober: „*Grundlagen der Komplexchemie*", Sauerländer, Frankfurt 1979; C. K. Jørgensen: „*Modern Aspects of Ligand Field Theory*", North-Holland Publ., Amsterdam 1971; T. M. Dunn, E. S. McClure, R. G. Pearson: „*Some Aspects of Ligand Field Theory*", Harper, New York 1965; C. J. Ballhausen: „*Introduction to Ligand Field Theory*", McGraw-Hill, New York 1962; J. K. Beattie: „*Dynamics of Spin Equilibria in Metal Complexes*", Adv. Inorg. Chem. **32** (1988) 2–53; S. Alvarez, J. Cirera: „*Hoch oder niedrig? Zur Erlaubtheit von Spinzuständen in der Übergangsmetallchemie*", Angew. Chemie **118** (2006) 3078–3087; Int. Ed. **45** (2006) 3012.

gend werden zunächst das *magnetische Verhalten* (Unterkapitel 2.2.1), die *Struktur und Stabilität* (2.2.2) sowie die *Lichtabsorptionseigenschaften* (2.2.3) der Koordinationsverbindungen ML_n im Rahmen der Einelektronen-Kristallfeld-Theorie besprochen und dann anschließend das *optische Verhalten* von ML_n im Rahmen der Mehrelektronen-Kristallfeld- sowie -Ligandenfeld-Theorie (2.2.3).

Die „*Kristallfeld-Theorie*" betrachtete ursprünglich den Einfluss des durch benachbarte (nächste, übernächste, überübernächste) Anionen verursachten „*Kristallfelds*" auf die äußeren d-Elektronen eines herausgegriffenen Übergangsmetallkations und wurde später auf Übergangsmetallkomplexe übertragen. Da letztere praktisch ausschließlich im Mittelpunkt der sich anschließenden Unterkapitel stehen, wird in diesen auch dann von Ligandenfeldern (und nicht Kristallfeldern) sowie – nicht ganz korrekt – von „*Ligandenfeld-Theorie*" gesprochen, wenn die Deutung von Komplexeigenschaften über die Kristallfeld-Theorie erfolgt.

2.2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld. Magnetisches Verhalten der Komplexe[15]

Allgemeines

Da nach der Ligandenfeld-Theorie (exakter: Kristallfeld-Theorie) der chemische *Zusammenhalt* eines positiv geladenen *Metallzentrums* M^{m+} mit seinen n negativ geladenen oder polarisierten *Liganden L* – ähnlich wie der Zusammenhalt der Kationen und Anionen eines Salzes – auf *elektrostatischen* (*elektrovalenten*) Ionen/Ionen- oder Ionen/Dipol-Beziehungen beruht, ergibt sich die im Zuge der *Komplexbildung* $M^{m+} + nL \rightarrow ML_n^{m+}$ insgesamt nach außen *abgeführte potentielle Energie* E_p – wie die der Salzbildung (S. 122) – als Summe zweier Energieanteile, nämlich dem auf *elektrostatischer Anziehung* zwischen M^{m+} und den n Liganden beruhenden *gewinnbaren Energieanteil* E'_p und dem auf *elektrostatischer Abstoßung* zwischen den Liganden untereinander (ε) sowie zwischen der Elektronenhülle von M^{m+} und den n Liganden beruhenden (ε') *aufzuwendenden Energieanteil* $E''_p = \varepsilon' + \varepsilon$ (vgl. Fig. 284); die Ligandenfeld-Theorie berücksichtigt zudem durch kovalente ML-Beziehungen erhältliche Energieanteile).

Die Ligandenfeld-Theorie (exakter: Kristallfeld-Theorie) befasst sich nun ausschließlich mit dem Energieanteil ε der Abstoßung zwischen der Elektronenhülle von M^{m+} und den n Liganden am Punkte minimaler Energie E_p (vgl. Fig. 50, S. 123) und untersucht die Wirkung der Liganden, die – in grober Vereinfachung – als punktförmige Ladungen behandelt werden, auf die äußeren d-Elektronen der Übergangsmetallkomplexzentren (die Ligandenwirkung auf Elektronen der inneren Schalen der Übergangsmetalle ist vernachlässigbar klein, die Wirkung auf äußere f-Elektronen mindestens 100-mal kleiner als die auf äußere d-Elektronen).

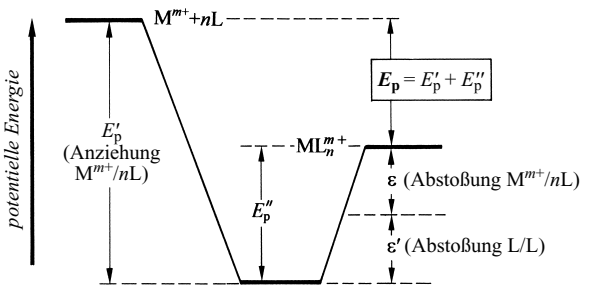
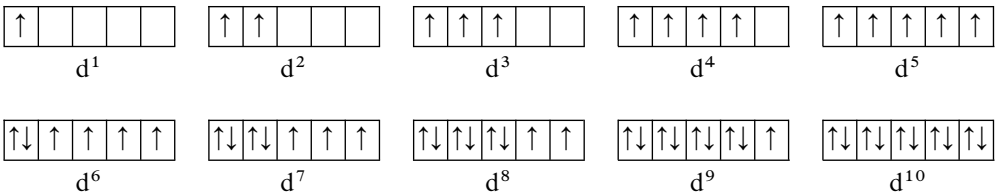


Fig. 284 Energie E_p sowie Energieanteile E'_p und $E''_p = \varepsilon' + \varepsilon$ der Bildung von Komplexen ML_n^{m+} aus positiv geladenen Metallzentren M^{m+} und n negativ geladenen oder polarisierten Liganden am Punkte minimaler Energie E_p (vgl. Fig. 50, S. 123 und bezüglich des ML_n^{m+}-Energieniveaus die Fig. 286–290).

Da die fünf d-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) eines unkomplexierten, also ligandenfreien Zentralatoms energiegleich („*entartet*“) sind, werden sie nach dem Prinzip der größten Multiplizität (1. Hund'sche Regel, S. 96) zunächst einzeln mit Elektronen gleichen Spins, dann – unter Aufwendung der Spinpaarungsenergie (S. 1358) – doppelt mit Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt:



Das Einbringen des betreffenden Zentralatoms oder -ions in ein (hypothetisches) *kugelsymmetrisches Ligandenfeld* führt zu einer gleich großen Erhöhung der Energie jedes der fünf d-Orbitale um den Betrag ε/n. Damit bleiben die d-Zustände nach wie vor entartet. Letzteres ist jedoch bei Einwirkung eines *nicht-kugelsymmetrischen* (z. B. oktaedrischen, tetraedrischen, quadratischen) *Ligandenfeldes* keineswegs der Fall: die mehr oder weniger große abstoßende Wirkung des Ligandenfeldes auf Elektronen der Komplexzentren in unterschiedlichen d-Orbitalen führt hier dazu, dass einige der fünf Metall-d-Orbitale entsprechend der vorgegebenen Ligandenfeldsymmetrie energetisch stärker, andere energetisch weniger stark angehoben werden. Für die **Energieaufspaltung** der d-Orbitale gilt hier der **Energieschwerpunkt-Satz** (Satz von der „*Erhaltung der Summe der Orbitalenergien*“), wonach die *mittlere Energie der fünf d-Orbitale im nicht-sphärischen Ligandenfeld gleich der* (*entarteten*) *Energie dieser Orbitale in einem sphärischen Ligandenfeld gleicher Stärke* ist (vgl. z. B. Fig. 334).

Oktaedrisches Ligandenfeld

Art der d-Orbitalenergieaufspaltung. Nähern sich sechs negativ geladene (oder polarisierte) Liganden in Richtung der drei Raumkoordinaten *x*, *y* und *z* einem Zentralatom mit d-Orbitalen, so ist die von dem Liganden auf die d-Elektronen ausgeübte Abstoßungskraft wegen der räumlich verschiedenen Anordnung der fünf d-Orbitale (vgl. S. 334) verschieden. Da die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} ihre *größte Elektronendichte längs der x- y- und z-Achse* haben, werden die zugehörigen Elektronen durch die Liganden stärker abgestoßen und damit energiereicher als die Elektronen der Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz}, deren *größte Elektronendichte zwischen den Koordinatenachsen* liegt und die daher von den Liganden weiter entfernt sind. Es kommt mit anderen Worten zur Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände in *zwei Gruppen von d-Orbitalen*, von denen die energiereichere Gruppe die (entarteten) Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} (e_g-Zustände[16]), die energieärmere die (entarteten) Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} (t_{2g}-Zustände[16]) umfaßt (Fig. 285). Die Energieaufspaltung zwischen beiden Gruppen beträgt $\Delta_o \triangleq 10$ Dq Energieeinheiten[16], wobei der Energiezuwachs der energiereicheren Zustände gegenüber dem Ausgangszustand (sphärisches Ligandenfeld) $\frac{3}{5}\Delta_o = 0.6\,\Delta_o \triangleq 6$ Dq und der Energieabfall der energieärmeren Zustände $\frac{2}{5}\Delta_o = 0.4\,\Delta_o \triangleq 4$ Dq beträgt. Die Koeffizienten $\frac{3}{5}$ und $\frac{2}{5}$ bzw. 0.6 und 0.4 bzw. 6 und 4 resultieren im vorliegenden Fall daraus, dass nach dem Energieschwerpunktsatz (s. oben) der *Energiegewinn gleich dem Energieverlust* sein muss und ersterer sich auf zwei, letzterer auf drei Orbitale verteilt ($\frac{3}{5} \times 2 = \frac{2}{5} \times 3$ bzw. $0.6 \times 2 = 0.4 \times 3$ bzw. $6 \times 2 = 4 \times 3$).

Größe der d-Orbitalaufspaltung. Das Ausmaß der zwischen 100 und 500 kJ/mol variierenden, u. a. aus optischen Spektren (S. 1368) oder Gitterenergien (S. 122) bestimmbaren Energieauf-

[16] Die Bezeichnungen $\mathbf{e_g}$, $\mathbf{t_{2g}}$ bzw. **e**, $\mathbf{t_2}$ (in der älteren Literatur auch d_γ und d_ε) stammen aus der Gruppentheorie. Die **Indizes** o, q, t, c weisen darauf hin, dass es sich um eine Aufspaltung im oktaedrischen, quadratischen, tetraedrischen, kubischen Ligandenfeld handelt.

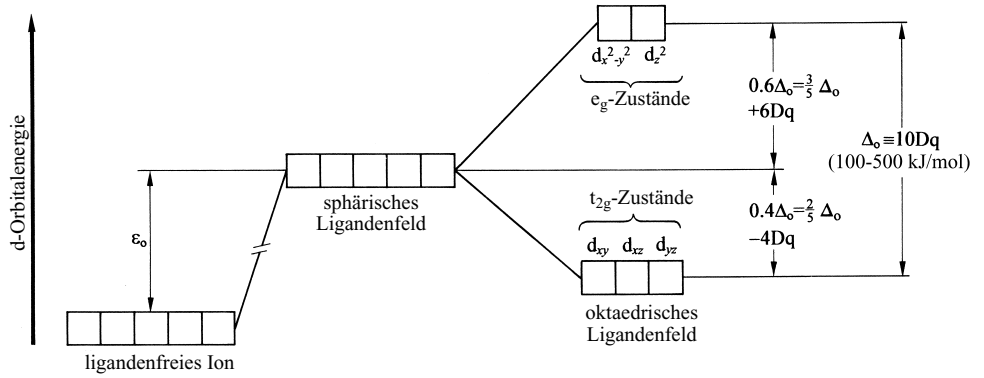


Fig. 285 Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in zwei energieverschiedene d-Gruppen im oktaedrischen Ligandenfeld[16] (vgl. Fig. 284).

spaltung $\Delta_o = 10$ Dq hängt von der Natur sowohl der Komplexzentren als auch Komplexliganden ab (darüber hinaus spielt die Zahl und geometrische Anordnung der Liganden – hier sechs, oktaedrisch – eine Rolle).

Komplexzentren. Bei *gegebenen Liganden* und gleicher Oxidationsstufe der Übergangsmetalle sind die Änderungen von Δ_o innerhalb einer *Übergangsmetall-Periode gering*, *innerhalb einer Übergangsmetall-Gruppe beachtlich*. Und zwar verhalten sich die Δ_o-Werte der ersten, zweiten und dritten Übergangsperiode bei vergleichbaren Koordinationsverbindungen etwa wie 1 : 1.5 : 2. Mit wachsender Oxidationsstufe des Zentralmetalls erhöht sich Δ_o ebenfalls stark (z. B. beim Übergang $Cr^{2+}(d^4) \rightarrow Mn^{3+}(d^4)$ um 50 %), da in gleicher Richtung die Liganden wegen der stärkeren elektrostatischen Anziehung näher an das Metallzentrum herankommen, wodurch die Störung der d-Orbitale durch das Ligandenfeld steigt. Die Reihenfolge wachsender Orbitalenergieaufspaltung einiger Metalle in wichtigen Oxidationsstufen durch ein bestimmtes Ligandenfeld („*spektrochemische Reihe der Metallionen*") ist gegeben durch:

$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+} < Ti^{3+} < Ru^{2+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}.$$

Liganden. Bei *gegebenem Zentralmetall* hängt die Energieaufspaltung Δ_o in starkem Maße von der Art der Liganden ab. Und zwar erhöht sich Δ_o, wenn man bei gegebenem Komplexzentrum einen Liganden der nachfolgenden Reihe (**spektrochemische Reihe** im engeren Sinn; „*spektrochemische Reihe der Liganden*") durch einen rechts davon stehenden Liganden mit stärkerem Ligandenfeld ersetzt:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < NCO^- < OH^- < \mathbf{O}NO^- < ox^{2-} < H_2O < \mathbf{N}CS^- < \mathbf{N}C^- < py < NH_3 < en < dipy < phen < \mathbf{N}O_2^- < \mathbf{C}NO^- < CN^- < CO.$$

Die in der Reihe links stehenden Liganden erzeugen mithin ein *schwaches Ligandenfeld*, die rechts stehenden Liganden ein *starkes Ligandenfeld*.

Die Bezeichnung „*spektrochemische Reihe*" rührt daher, dass man die Größe Δ_o z. B. aus spektroskopischen Ergebnissen ableiten kann. So absorbiert etwa das Titan-Ion Ti^{3+} (ein d-Elektron) im Komplex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht Photonen der Energie $h\nu \approx \Delta_o$, die zum „Heben" des d-Elektrons vom energieärmeren t_{2g}- in den energiereichen e_g-Zustand dienen. Dies gibt Veranlassung zu einer Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Spektrums (490 nm $\triangleq$ 20 300 cm^{-1}), die für die *violette Farbe* des Ions verantwortlich ist und einer Aufspaltungsenergie Δ_o von 243 kJ/mol entspricht, also einer Energie von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien. Die Tatsache, dass das *hellblaue* Kupfer(II)-sulfat (Absorptionsmaximum bei 800 nm $\triangleq$ 12 500 cm^{-1}) beim Auflösen in Ammoniak *tiefblau* (Absorption bei 600 nm $\triangleq$ 16 600 cm^{-1}) und beim Entwässern *farblos* wird (Absorption bei

1000 nm), ist darauf zurückzuführen, dass sich die Absorptionsbande beim Übergang vom H_2O-Ligandenfeld zum stärkeren NH_3-Ligandenfeld ($[Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$) nach kleineren, beim Übergang zum schwächeren SO_4^{2-}-Ligandenfeld nach größeren Wellenlängen (ins Infrarot hinein) verschiebt. Ganz allgemein verlagert sich eine Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen, d. h. „*hypsochrom*", wenn man bei gegebenem Komplexzentrum einen Liganden der spektrochemischen Reihe durch einen rechts davon stehenden ersetzt, während in umgekehrter Reihenfolge der Liganden eine „*bathochrome*" Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellenlängen erfolgt (für Einzelheiten vgl. S. 1368).

Nachfolgend sind Δ_o-Werte (in kJ/mol) einiger typischer *Komplexe zwei-* bzw. *dreiwertigen Chroms, Mangans, Eisens, Cobalts* und *Iridiums* wiedergegeben (vgl. hierzu die oben wiedergegebenen spektrochemischen Reihen der Metallionen und Liganden):

$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	166	$[Cr^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	258	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	395	$[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	274
$[Cr^{III}Cl_6]^{3-}$	158	$[Mn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	93	$[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	164	$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$	401
$[Cr^{III}F_6]^{3-}$	182	$[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	251	$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	111	$[Ir^{III}Cl_6]^{3-}$	299
$[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	208	$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	124	$[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	218	$[Ir^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	490

Ersichtlicherweise erhöht sich hiernach die Energieaufspaltung Δ_o beim Auswechseln der anionischen Liganden Cl^-, F^- durch die Dipolmoleküle H_2O, NH_3 oder des Moleküls H_2O (größeres Dipolmoment) durch NH_3 (kleineres Dipolmoment), was bei ausschließlichem Vorliegen elektrostatischer Wechselbeziehungen zwischen Komplexzentren und Liganden unverständlich ist. Tatsächlich lässt sich die spektrochemische Reihe der Liganden nur bei Vorliegen gewisser kovalenter Bindungsanteile im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie deuten (vgl. S. 1373). Demgemäß bewirken Liganden wie CO, CN^-, CNO^-, CCH^-, NO_2^-, die – im Sinne der VB-Theorie – Rückbindungen vom Metall zum Liganden ($M \rightleftarrows L$) ausbilden können, eine stärkere Aufspaltung als Liganden wie I^-, Br^-, F^-, N_3^-, bei denen dies nicht der Fall ist oder bei denen – wie bei O^{2-}, NH_2^- – die zusätzliche Bindung umgekehrt vom Liganden zum Metall hin ($M \leftleftarrows L$) erfolgt[17].

High- und low-spin Komplexe. Je nachdem, ob die Energieaufspaltung $\Delta_o = 10$ Dq im oktaedrischen Ligandenfeld klein oder groß ist, entspricht die Einordnung der d-Elektronen in die fünf d-Orbitale (**d-Elektronenkonfiguration**, „*Spinsystem*") der auf S. 1356 wiedergegebenen Weise (kleines Δ_o) oder weicht davon ab (großes Δ_o). Die Abweichungen können allerdings nur in den Fällen d^4, d^5, d^6 und d^7 auftreten, da bei $\mathbf{d^1}$, $\mathbf{d^2}$ und $\mathbf{d^3}$ (Besetzung der drei ersten d-Orbitale mit je einem Elektron) und bei $\mathbf{d^8}$, $\mathbf{d^9}$ und $\mathbf{d^{10}}$ (Elektronenpaarung in den drei letzten d-Orbitalen) die *Orbitalbesetzung unabhängig vom Energieinhalt beider Orbitalgruppen in gleicher Weise* erfolgen muss (vgl. Fig. 286, erste und letzte Spalte). In den Fällen $\mathbf{d^4}$, $\mathbf{d^5}$, $\mathbf{d^6}$ und $\mathbf{d^7}$ ist dagegen die *Orbitalbesetzung nur bei kleinem* Δ_o *die gleiche wie beim ligandenfreien Ion, bei großem* Δ_o *aber davon verschieden*, weil dann unter Spinpaarung zunächst die wesentlich energieärmeren t_{2g}- und erst anschließend die wesentlich energiereicheren e_g-Zustände besetzt werden (vgl. Fig. 286, zweite und dritte Spalte). Da die Spinpaarung Energie erfordert, erfolgt sie naturgemäß erst, wenn die Aufspaltungsenergie Δ_o größer ist als die **„Spinpaarungsenergie"** („*Paarbildungsenergie*") P[18]. Wegen der beachtlichen Erhöhung von Δ_o beim Ersatz eines Komplexzentrums durch das „schwerere Gruppenhomologe" treten *oktaedrische Komplexe von Metallen der zweiten und dritten Übergangsperiode* – anders als jene von Metallen

[17] Δ_o ergibt sich nach C.K. Jørgensen näherungsweise als Produkt von Feldfaktoren g_M und f_L der Metallzentren M und Liganden L: $\Delta_o = g_M f_L$. Will man Δ_o in kJ erhalten dann beträgt: $g_M = 96$ (Mn^{2+}), 104 (Ni^{2+}), 120 (Co^{2+}), 144 (V^{2+}), 167 (Fe^{3+}), 208 (Cr^{3+}), 218 (Co^{3+}), 239 (Ru^{2+}), 294 (Mo^{3+}), 323 (Rh^{3+}), 283 (Ir^{3+}), 431 (Pt^{4+}) und $f_L = 0.72$ (Br^-), 0.73 (SCN^-), 0.78 (Cl^-), 0.83 (N_3^-), 0.9 (F^-), 0.99 (ox^{2-}), 1.00 (H_2O), 1.02 (NCS^-), 1.15 (NC^-), 1.25 (NH_3), 1.7 (CN^-).

[18] Die **Spinpaarungsenergie** P besteht aus zwei Anteilen: (i) der *natürlichen Abstoßung von zwei Elektronen* im gleichen Orbital sowie (ii) dem *Verlust an Elektronenaustauschenergie* im Zuge der Elektronenpaarung (Grundlage der 1. Hund'schen Regel, S. 96). Typische Werte für P [kJ/mol] sind für ligandenfreie Ionen etwa folgende (in komplexierten Ionen erniedrigt sich P infolge kovalenter ML-Bindungsanteile um 15–30%): $P = 281$ (Cr^{2+}, d^4), 335 (Mn^{3+}, d^4), 305 (Mn^{2+}, d^5), 359 (Fe^{3+}, d^5), 211 (Fe^{2+}, d^6), 251 (Co^{3+}, d^6), 269 (Co^{2+}, d^7). Ersichtlicherweise wächst P für isoelektronische Ionen mit deren Ladung, während P innerhalb einer Reihe gleichgeladener Ionen (Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} bzw. Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}) bei d^5-Elektronenkonfiguration besonders groß ist (Grund für die auffallende Stabilität halbbesetzter d-Unterschalen).

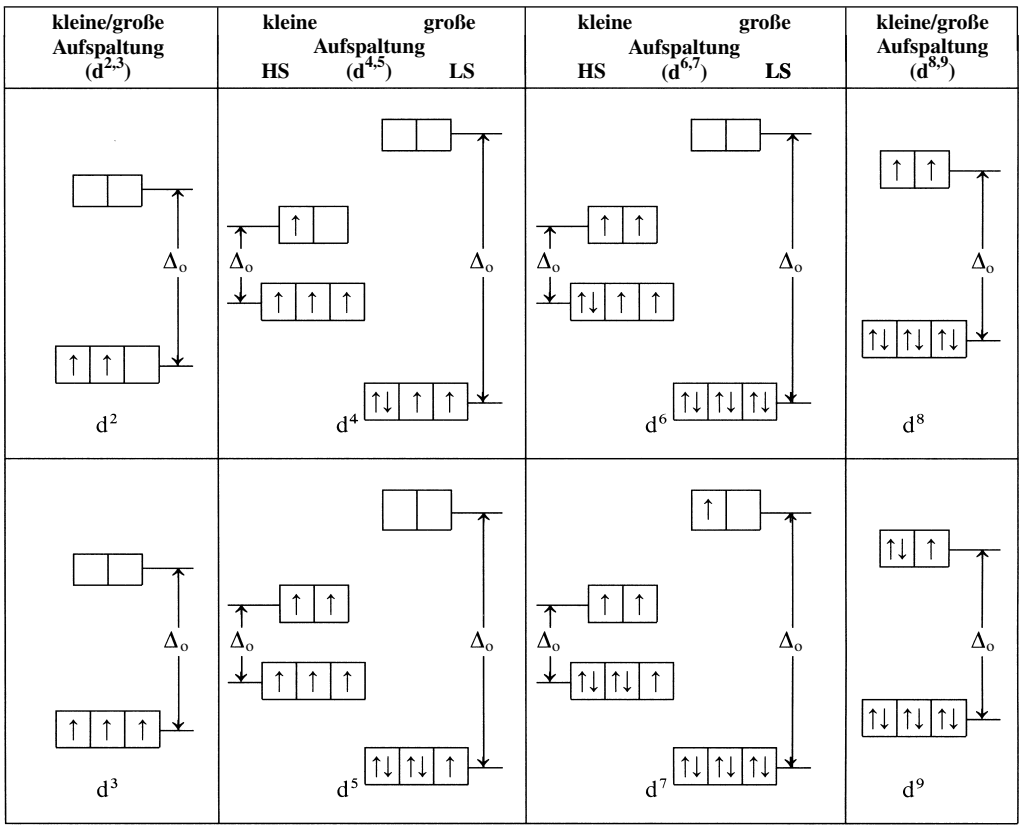


Fig. 286 Mögliche Konfigurationen von Metallzentren mit zwei bis neun d-Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld (HS = high-spin; LS = low-spin).

der ersten Übergangsperiode – *auch im schwachen Ligandenfeld praktisch ausschließlich in der low-spin-Form auf*.

Die unterschiedliche d-Elektronenkonfiguration beeinflusst naturgemäß die **magnetischen Eigenschaften** der betreffenden Komplexe, da der Paramagnetismus von Verbindungen mit der Zahl ungepaarter Elektronen wächst (S. 1411). Bei schwacher energetischer Aufspaltung der d-Orbitale (größere Zahl ungepaarter Elektronen) erhält man daher Komplexe mit großem Elektronenspin („*high-spin*-"Komplexe), bei starker energetischer Aufspaltung (Paarung ungepaarter Elektronen) Komplexe mit kleinem Spin („*low-spin*-"Komplexe). Hinsichtlich der Zahl ungepaarter Komplex-Elektronen und dem damit verbundenen Paramagnetismus der Komplexe kommen hierbei die Ligandenfeld-Theorie und die Valenzstruktur-Theorie (vgl. Tab. 122, S. 1353) insgesamt zu vergleichbaren Ergebnissen.

Liganden am Anfang der spektrochemischen Reihe (schwache Ligandenfelder) erzeugen high-spin-, Liganden am Ende der Reihe (starke Ligandenfelder) low-spin-Komplexe von Metallen der 1. Übergangsreihe. Hiernach bilden bei gegebenem Metall z. B. die Liganden „Halogeno", „Hydroxo", „Nitrito" und „Aqua" bevorzugt high-spin-, die Liganden „Carbonyl", „Cyano", „Nitro" und „Ammin" bevorzugt low-spin-Komplexe. Dabei erfolgt der Übergang vom high- zum low-spin-Komplex ML_6 für Liganden innerhalb der spektrochemischen Ligandenreihe relativ früh (spät), wenn das Metallzentrum am Anfang (am Ende) der spektrochemischen Metallionenreihe steht. So bildet etwa das am Anfang der Reihe stehende „zweiwertige Mangan" Mn^{2+} (fünf d-Elektonen) in der Regel high-spin-Komplexe, weil seine Ionenladung von 2+ keine starken Ligandenfelder erzeugt (kleines Δ_o) und seine Elektronenkonfiguration (halbbesetzte d-Unterschale) unter allen möglichen Elektronenbesetzungen die größte Spinpaa-

rungsenergie (großes P[18]) bedingt. Nur Liganden wie CN^- mit den stärksten Feldern führen hier zu low-spin-Komplexen. Das mit Mn^{2+} isoelektronische „dreiwertige Eisen" Fe^{3+} (fünf d-Elektronen) widerstrebt einer Spinpaarung noch stärker als Mn^{2+}, doch begünstigt die höhere Ionenladung von 3+ die Erzeugung stärkerer Ligandenfelder in solchem Maße, dass auch Liganden wie NH_3 mit mittleren Feldern zur Bildung von low-spin-Komplexen führen können ($[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ liegt im Unterschied zu $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ noch in der high-spin-Form vor). Beim Übergang von Fe^{3+} zum benachbarten und gleichgeladenen „dreiwertigen Cobalt" Co^{3+} (sechs d-Elektronen) wächst die Tendenz zur Bildung von low-spin-Komplexen wegen der stark verminderten Spinpaarungsenergie nochmals so drastisch an, dass umgekehrt high-spin-Komplexe zur Ausnahme werden und nur bei Liganden wie F^- mit sehr schwachem Feld entstehen ($[Co(H_2O)_6]^{3+}$ liegt im Unterschied zu $[CoF_6]^{3-}$ bzw. $[Co(H_2O)_3F_3]$ noch in der low-spin-Form vor). Da der Wechsel von Co^{3+} zum elektronenreicheren „zweiwertigen Cobalt" Co^{2+} (sieben d-Elektronen) sowohl mit einer Erhöhung der Spinpaarungsenergie als auch einer Minderung der Tendenz zur Erzeugung starker Ligandenfelder (kleinere Ionenladung) verbunden ist, bildet Co^{2+} wiederum bevorzugt high-spin-Komplexe.

Tetraedrisches und kubisches Ligandenfeld

Auch im **tetraedrischen Ligandenfeld** tritt wie im oktaedrischen eine Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Orbitale in *zwei energieverschiedene Gruppen von d-Orbitalen* auf, doch sind hier wegen der sich in diesem Fall tetraedrisch (zwischen den Koordinatenachsen) nähernden Liganden die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale (t_2-Zustände[16]) gemäß Fig. 287 energiereicher als die $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Orbitale (e-Zustände[16]). Auch ist natürlich der Energiebetrag ε – d.h. die beim Überführen eines ligandenfreien Ions in ein kugelsymmetrisches Ligandenfeld aufzubringende Elektronenabstoßungsenergie – im tetraedrischen Feld von nur 4 Liganden kleiner als im oktaedrischen Feld von 6 Liganden ($\varepsilon_t < \varepsilon_o$).

Da die *d-Orbitalenergieaufspaltung* Δ_t[16] bei Gleichheit von Komplexzentren und Liganden im tetraedrischen Ligandenfeld weniger als halb so groß ist wie die im oktaedrischen ($\Delta_t = 4/9\,|\Delta_o| \triangleq 4.45$ Dq), kennt man bis jetzt praktisch kein gesichertes Beispiel eines tetraedrischen low-spin d^3-, d^4-, d^5- und d^6-Komplexes (nur bei d^3-, d^4-, d^5-, d^6-Elektronenkonfiguration könnte die Orbitalbesetzung mit Elektronen bei großer Energieaufspaltung Δ_t anders als im feldfreien Zustand sein; Ausnahmen sind etwa die tetraedrischen Low-spin Komplexe: d^6-$NiBr(Norbornyl)_3$ und d^6-$Co(Norbornyl)_4$; bzgl. Norbornyl vgl. S. 1826, Formel (g)). Somit sind **in der Regel nur high-spin-Komplexe** (magnetisch-normale Komplexe) mit Tetraedersymmetrie zu berücksichtigen.

Ein **kubisches Ligandenfeld** führt zur gleichen d-Orbitalenergieaufspaltung wie ein tetraedrisches, nur ist Δ_c[16] bei Gleichheit von Komplexzentrum und Liganden doppelt so groß wie im tetraedrischen Ligandenfeld ($\Delta_c = 2\Delta_t = 8/9\,|\Delta_o| \triangleq 8.90$ Dq). Dies rührt daher, dass eine kubische Koordination (Besetzung aller 8 Ecken eines Würfels mit Liganden) durch Entfernen der Hälfte der Liganden in eine tetraedrische Koordination (Besetzung jeder übernächsten Ecke eines Würfels mit Liganden) übergeht.

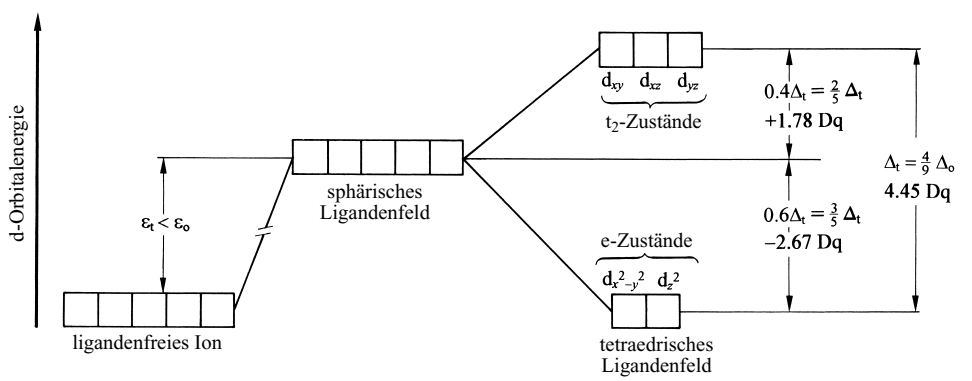


Fig. 287 Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in zwei energieverschiedene d-Gruppen im tetraedrischen Ligandenfeld[16] ($\Delta_o \triangleq 10$ Dq; vgl. auch Fig. 284).

Quadratisches und quadratisch-bipyramidales Ligandenfeld

Art der d-Orbitalenergieaufspaltung. Entfernt man aus einem oktaedrischen Komplex ML_6 zwei *trans*-ständige, auf der *z*-Achse lokalisierte Liganden, so gelangt man über *quadratisch-bipyramidale* Komplexe ML_6 (Liganden an den Ecken eines *tetragonal-verzerrten*, d.h. *gestreckten Oktaeders*) schließlich zu *quadratisch-planar* gebauten Koordinationsverbindungen ML_4. In gleicher Richtung erniedrigt sich gemäß Fig. 288 der Energieschwerpunkt der d-Orbitale ($\varepsilon_q < \varepsilon_o$; vgl. hierzu den Übergang vom Oktaeder zum Tetraeder), und es vergrößert sich die *d-Orbital-Energieaufspaltung* ($\Delta_q > \Delta_o$[16]), wobei die beiden Gruppen von d-Orbitalen im oktaedrischen Ligandenfeld (e_g- und t_{2g}-Zustände) jeweils zusätzlich in zwei Untergruppen aufspalten. Dies rührt daher, dass die elektrostatische Abstoßung für Elektronen in d-Orbitalen mit *z*-Komponente hinsichtlich der Liganden abnimmt, was eine Erniedrigung der Energie der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale (nunmehr entartete e_g-Zustände) und – in besonderem Maße – des d_{z^2}-Orbitals (a_{1g}-Zustand) zur Folge hat, während die Abstoßung der Elektronen im $d_{x^2-y^2}$-Orbital (b_{1g}-Zustand) sowie d_{xy}-Orbital (b_{2g}-Zustand) hinsichtlich der Liganden und damit die Energie der betreffenden d-Elektronen anwächst, weil 4 Liganden im quadratischen Komplex ML_4 dichter an das Metallzentrum heranrücken als 6 Liganden im oktaedrischen Komplex ML_6 (M und L jeweils gleich). Das Aufspaltungsschema der d-Orbitale im quadratischen Ligandenfeld veranschaulicht die Fig. 288 (Kästchen, rechte Seite).

Größe der d-Orbitalenergieaufspaltung. Das *Ausmaß der Energieaufspaltung* Δ_q hängt wiederum von Art und Ladung des Metallions sowie von der Natur der Liganden ab. Die relative Energieaufspaltung des $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}-Orbitals ändert sich jedoch beim Übergang von oktaedrisch- zu quadratisch-gebauten Komplexen (M und L jeweils gleich) nicht ($\triangleq 10\,Dq$). Dagegen ist die relative energetische Lage des d_{xz}-, d_{yz}- und insbesondere des d_{z^2}-Orbitals, das bei quadratischem Ligandenfeld energiereicher (Regelfall) oder -ärmer (z.B. $PtCl_4^{2-}$) als die e_g-Orbitale sein kann, von der Art der Kompexliganden abhängig.

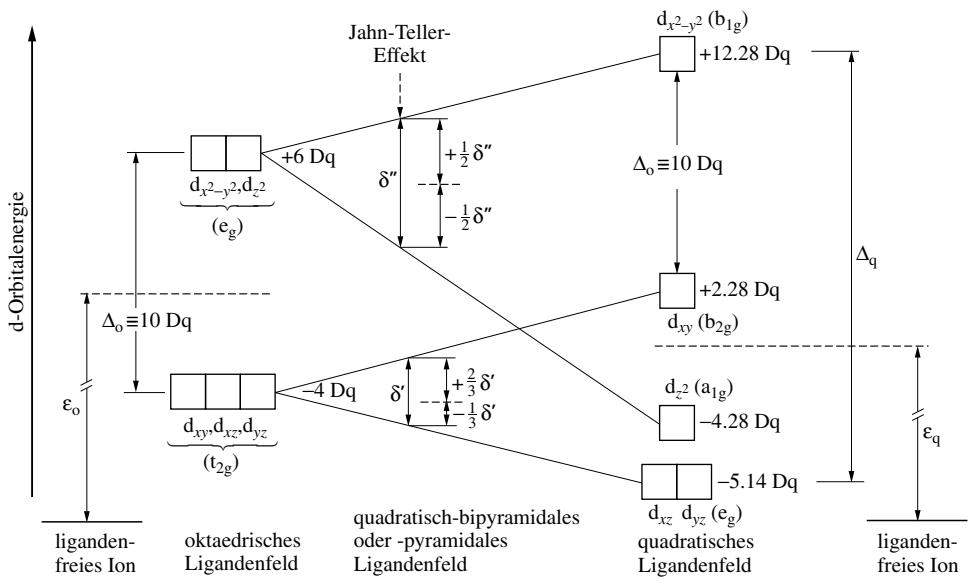


Fig. 288 Energieaufspaltung der d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions beim Übergang vom oktaedrischen zum quadratisch-planaren Ligandenfeld (Zwischenzustand: gestreckt quadratisch-bipyramidales bzw. -pyramidales Ligandenfeld). Energieschwerpunkte der d-Orbitale gestrichelt[16] (vgl. auch Fig. 285). Die Dq-Näherungsangaben beziehen sich auf Metalle der 1. Übergangsreihe (d_{z^2} kann auch energieärmer als d_{xz}, d_{yz} sein). Bezüglich des *Jahn-Teller-Effekts* vgl. S. 1367.

High-, intermediate- und low-spin Komplexe. Für Elektronenkonfigurationen d^2 bis d^8 *quadratisch strukturierter Komplexe* sind jeweils Elektronenanordnungen mit maximalem oder minimalem Gesamtspin (definitionsgemäß: *high-* oder *low-spin* Komplexe), für die Konfigurationen d^4 bis d^6 zusätzlich solche mit dazwischenliegendem Gesamtspin (*intermediate-spin* Komplexe) denkbar (vgl. hierzu Fig. 336 auf S. 1660). Entsprechendes gilt für *quadratisch-bipyramidale* Komplexe mit schwach koordinierten axialen Liganden. Da die Energieaufspaltung der Zustände d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} in der Regel kleiner als die Spinpaarungsenergie ist, werden im Falle beider Koordinationsgeometrien die Orbitale zunächst einzeln mit *bis zu vier ungepaarten* Elektronen gefüllt, weshalb bei $\mathbf{d^2}$, $\mathbf{d^3}$ bzw. $\mathbf{d^4}$ praktisch nur *high-spin* Komplexe aufgefunden wurden (Ausnahme: der quadratisch-planare, von zwei N- und zwei P-Ligatoren koordinierte *low-spin* d^4-Komplex $[L_3RuN]$ ($L_3^- = N(SiMe_2CH_2PtBu_2)_2^-$) mit *keinem ungepaarten* Elektron). Das *fünfte* d-Elektron kann dann unter Spinpaarung ein e_g-Orbital oder – ungepaart – das $d_{x^2-y^2}$-Orbital, das *sechste* d-Elektron zusätzlich ein e_g-Orbital besetzen, sodass bei $\mathbf{d^5}$ bzw. $\mathbf{d^6}$ *intermediate-* und *high-spin* Komplexe mit *vier* und *zwei* bzw. *fünf* und *drei ungepaarten* Elektronen zu erwarten sind (noch kein Beispiel für einen *low-spin* Komplex mit einem bzw. keinem ungepaarten Elektron). Bei $\mathbf{d^7}$ bzw. $\mathbf{d^8}$ wurden bisher *nur low-spin* Komplexe mit quadratischem Ligandenfeld aufgefunden (*ein* bzw. *kein ungepaartes* Elektron), während man *high-spin* Komplexe (*drei* bzw. *zwei ungepaarte* Elektronen; intermediate-spin Komplexe entfallen hier) selbst unter günstigen Voraussetzungen nicht beobachtet, weil dann andere Ligandenanordnungen bevorzugt sind. Immerhin liegt *low-spin* d^8-$[Co^I(S_2C_2Tol_2)_2]^-$ bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden, um 0.1 kJ/mol energiereicheren *high-spin* Komplex im Gleichgewicht. Bei $\mathbf{d^1}$, $\mathbf{d^9}$, $\mathbf{d^{10}}$ besteht jeweils *nur eine Möglichkeit* der Orbitalbesetzung.

Quadratisch-planare Komplexe werden insbesondere von Metallzentren mit d^8-Elektronenkonfiguration (Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II), Cu/Ag/Au(III); S. 1337) gebildet. Beispiele sind etwa die Komplexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $AuCl_4^-$. In letzteren Fällen werden daher die zwei ungepaarten Elektronen der ligandenfeldfreien (paramagnetischen) Metallionen Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+} (vgl. S. 1352) bei Bildung der quadratischen (diagmagnetischen) Komplexe gepaart im energieärmeren d_{xy}-Orbital aufgenommen, sodass das energiereichste $d_{x^2-y^2}$-Orbital frei bleibt (die übrigen sechs d-Elektronen der Metallionen befinden sich gepaart in den drei energieärmsten Orbitalen: d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}).

Hinsichtlich des magnetischen Verhaltens von quadratisch- sowie tetraedrisch-gebauten d^8-Komplexen kommen somit die Valenzstruktur- und die Ligandenfeld-Theorie zu gleichen Ergebnissen, obwohl beide Theorien von völlig verschiedenen Voraussetzungen (kovalentes und elektrovalentes Bindungsmodell) ausgehen: Tetraedrische d^8-Komplexe sind paramagnetisch (zwei ungepaarte Elektronen), quadratische diamagnetisch (0 ungepaarte Elektronen), wobei die acht Elektronen bei quadratischer Koordination die Orbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} besetzen, und das $d_{x^2-y^2}$-Orbital in anderer Weise – als Teil einer dsp^2-Hybridisierung (VB-Theorie) oder als unbesetztes, auf die Liganden gerichtetes Orbital (LF-Theorie) – genutzt wird.

Quadratisch-pyramidales sowie trigonal- oder pentagonal-bipyramidales Ligandenfeld

Oktaedrische Komplexe ML_6 können durch Abspaltung eines Liganden unter Änderung der *d-Orbitalenergieaufspaltung* des Metallzentrums sowohl in quadratisch-pyramidal- oder trigonal-bipyramidal-gebaute Komplexe, durch Anlagerung eines Liganden u. a. in pentagonal-bipyramidale Komplexe übergehen (vgl. Fig. 289). Überführt man hierbei das Oktaeder durch Entfernung eines auf der *z*-Achse lokalisierten Liganden in eine quadratische Pyramide, so erniedrigt sich die Energie des Metall d_{z^2}-Orbitals beachtlich (Verminderung der Elektronen-Ligand-Abstoßung in Richtung der *z*-Achse; vgl. hierzu auch Fig. 288), wandelt man ihn durch Abspaltung eines in der *xy*-Ebene lokalisierten Liganden in eine trigonale Bipyramide um, so erniedrigt sich insbesondere die Energie des Metall-$d_{x^2-y^2}$-Orbitals (Verminderung der Elektronen-Ligand-Abstoßung innerhalb der *xy*-Ebene), während sich in beiden Fällen die Energien der verbleibenden vier Metall-d-Orbitale weniger drastisch ändern. Gemäß Fig. 289 sind bei d^5, d^6-, d^7- und d^8-Elektronenkonfiguration des Metallzentrums *high-spin-* und *low-spin-Komplexe* – teils auch *intermediate-spin Komplexe* – zu erwarten; sie konnten experimentell realisiert werden. Überführt man andererseits ein Oktaeder durch Anlagerung eines Liganden in der *xy*-Ligandenebene in eine pentagonale Bipyramide, so verändert (erhöht) sich erwartungsgemäß die Energie des Metall-d_{xy}-Orbitals stärker (Erhöhung der Elektronen-Ligand-Abstoßung innerhalb der *xy*-Ebene). Wie der Fig. 289 entnommen werden kann, bedingen trigonal- und pentagonal-bipyramidale Ligandenfelder eine Aufspaltung der d-Orbitale in d-Orbitalgruppen, die sich hinsichtlich ihrer Art gleichen und hinsichtlich ihrer energetischen Lage unterscheiden. Die relative energetische Lage der einzelnen d-Orbitale hängt – bis auf den Energieabstand des $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}-Orbitals bei quadratisch-pyramidalem Ligandenfeld ($\triangleq$ 10 Dq) – im Falle der diskutierten Ligandenanordnungen von der Art der Komplexpartner ab (vgl. hierzu Legende von Fig. 289). Die Gesamtenergieaufspaltung der d-Orbitale ändert sich gemäß Fig. 289 beim Übergang vom oktaedrischen zum trigonal- bzw. pentagonal-bipyramidalen Ligandenfeld nur unerheblich und beträgt mithin ca. 10 Dq. Der Übergang zum quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld ist demgegenüber mit einer Vergrößerung der Energieaufspaltung verbunden.

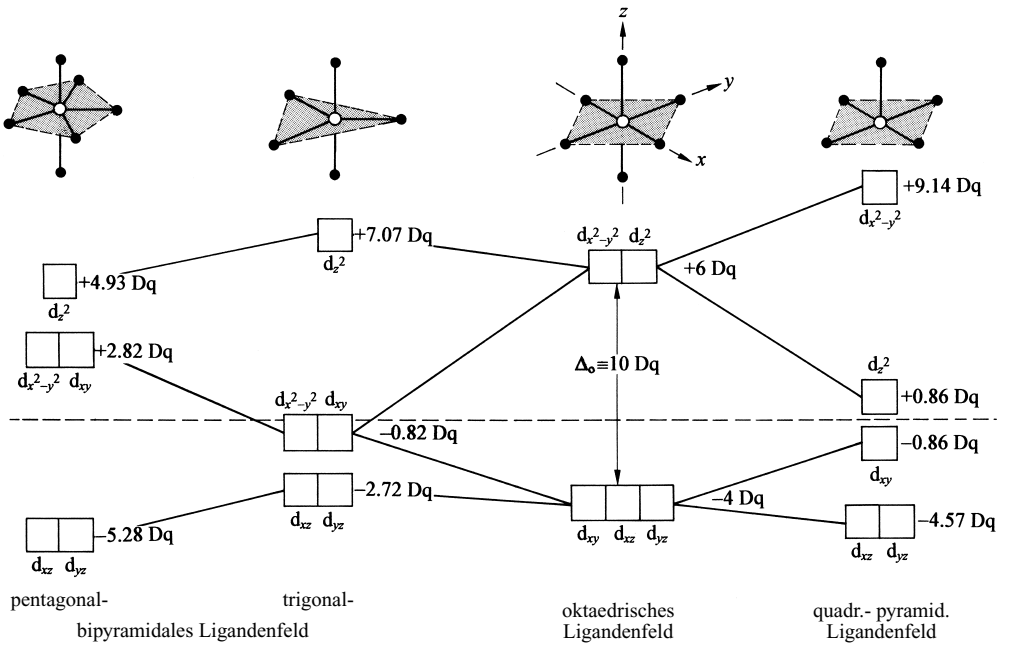


Fig. 289 Energieaufspaltung der d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions beim Übergang vom oktaedrischen zum quadratisch-pyramidalen sowie trigonal- bzw. pentagonal-bipyramidalen Ligandenfeld (Veränderung der Lage des Energieschwerpunkts (gestrichelt) ist nicht berücksichtigt). Die Dq-Angaben beziehen sich auf Metalle der 1. Übergangsreihe und sind auch da nur Näherungswerte.

2.2.2 Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Stabilität und Struktur der Komplexe

Allgemeines

Nach dem auf S. 1355 Besprochenen ist der Energieinhalt jedes äußeren d-Elektrons eines Metallzentrums im kugelsymmetrischen Ligandenfeld um den Wert ε gegenüber der d-Elektronenenergie des entsprechenden ligandenfreien Metallatoms oder -ions erhöht. Beim Übergang zu einem nicht-kugelsymmetrischen Ligandenfeld ist dieser Betrag wegen der d-Orbitalenergieaufspaltung (S. 1357) für einzelne d-Elektronen teils kleiner, teils größer als ε (vgl. Fig. 285–289), was – nach Addition der Energiebeträge für die einzelnen d-Elektronen – insgesamt zu einem Energiegewinn führen kann. Man bezeichnet diesen Gewinn an d-Elektronen-Ligand-Abstoßungsenergie beim Übergang vom sphärischen zum nicht-sphärischen Ligandenfeld als **Ligandenfeldstabilisierungsenergie** („LFSE“).

Beim Übergang vom sphärischen zum oktaedrischen Ligandenfeld wird etwa das d_{xy}-, d_{xz}- sowie d_{yz}-Orbital (t_{2g}-Zustände) energetisch um jeweils -4 Dq abgesenkt, das $d_{x^2-y^2}$- sowie d_{z^2}-Orbital (e_g-Zustände) um jeweils $+6$ Dq angehoben (vgl. Fig. 285). Damit beträgt die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für Metallatome oder -ionen mit einem, zwei bzw. drei d-Elektronen (Besetzung der einzelnen t_{2g}-Zustände mit jeweils einem Elektron gleichen Spins; t^1_{2g}-, t^2_{2g}- bzw. t^3_{2g}-Elektronenkonfiguration) -4, -8 bzw. -12 Dq, während sich der Energiegewinn im Falle der high-spin Metallzentren mit vier bzw. fünf d-Elektronen (zusätzliche Besetzung der einzelnen e_g-Zustände mit jeweils einem ungepaarten Elektron; $t^3_{2g}e^1_g$- bzw. $t^3_{2g}e^2_g$-Elektronenkonfiguration) wie folgt berechnet: LFSE $= 3x(-4\text{ Dq}) + 1x(+6\text{ Dq}) = -6$ Dq bzw. LFSE $= 3x(-4\text{ Dq}) + 2x(+6\text{ Dq}) = 0$ Dq. Somit führt eine mit fünf Elektronen halbbesetzte (und daher kugelsymmetrische) d-Unterschale im oktaedrischen Ligandenfeld (Entsprechendes gilt für Felder anderer Symmetrie) ähnlich wie eine unbesetzte oder eine mit zehn Elektronen vollbesetzte d-Unterschale zu keiner Stabilisierung (Konsequenz des Energieschwerpunkt- Satzes). Das Ausbleiben

einer Stabilisierung bei halbbesetzter d-Schale gilt allerdings nur für den high-spin-Fall. Für low-spin Metallzentren mit fünf d-Elektronen (Besetzung der t_{2g}-Zustände gemäß Fig. 286 unter Spinpaarung; t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration) ergibt sich nämlich die Stabilisierungsenergie im oktaedrischen Ligandenfeld zu LFSE $= 5x(-4\,Dq) + 2P = -20\,Dq + 2P$ (da der Übergang vom ligandenfreien Ion mit fünf ungepaarten Elektronen zum low-spin d^5-Ion (ein ungepaartes Elektron) mit 2 Elektronenpaarungen verbunden ist, muss die aufzubringende Spinpaarungsenergie P [18] 2-mal berücksichtigt werden).

Eine Übersicht der sich für high- und low-spin Metallzentren mit einem bis zehn äußeren d-Elektronen in oktaedrischen oder tetraedrischen Feldern ergebenden Ligandenfeldstabilisierungsenergien liefert die Tab. 123. Unter gewissen Voraussetzungen (z. B. bei den in Tab. 123 unterstrichenen Elektronenkonfigurationen) kann bei Komplexzentren zusätzlich zur besprochenen Ligandenfeldstabilisierung noch eine „*Jahn-Teller-Stabilisierung*" wirksam werden, deren Ursache weiter unten (S. 1367) diskutiert werden soll. Der Beitrag der „*Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie*" zur LFSE ist aber prozentual klein (fett ausgeführte Konfigurationen in Tab. 123) bis vernachlässigbar klein.

Tab. 123 Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) und Jahn-Teller-Effekt[a] für high-spin und low-spin Metall-Zentren in oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern ($\Delta_o \equiv 10\,Dq$)

d^n	**Oktaedrisches Ligandenfeld**[a]				**Tetraedrisches Ligandenfeld**[a]			
	Konf.[b] schwaches Feld	LFSE Δ_o starkes Feld			Konf.[b] schwaches Feld	LFSE Δ_t starkes Feld[c]		
d^0		(0)	0 Dq			(0)	0 Dq	
d^1		$\underline{t_{2g}^1}$ (1)	−4 Dq			$\underline{e^1}$ (1)	−2.67 Dq	
d^2		$\underline{t_{2g}^2}$ (2)	−8 Dq			e^2 (2)	−5.34 Dq	
d^3		t_{2g}^3 (3)	−12 Dq		$\underline{e^2t_2^1}$ (3)	−3.56 Dq	e^3 (1)	−8.01 Dq + P
d^4	$\mathbf{\underline{t_{2g}^3 e_g^1}}$ (4)	−6 Dq	$\underline{t_{2g}^4}$ (2)	−16 Dq + P	$\underline{e^2t_2^2}$ (4)	−1.78 Dq	e^4 (0)	−10.68 Dq + 2P
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$ (5)	0 Dq	$\underline{t_{2g}^5}$ (1)	−20 Dq + 2P	$e^2t_2^3$ (5)	0 Dq	$\underline{e^4t_2^1}$ (1)	−8.90 Dq + 2P
d^6	$\underline{t_{2g}^4 e_g^2}$ (4)	−4 Dq	t_{2g}^6 (0)	−24 Dq + 2P	$\underline{e^3t_2^3}$ (4)	−2.67 Dq	$\underline{e^4t_2^2}$ (2)	−7.12 Dq + 2P
d^7	$\underline{t_{2g}^5 e_g^2}$ (3)	−8 Dq	$\mathbf{\underline{t_{2g}^6 e_g^1}}$ (1)	−18 Dq + P		$e^4t_2^3$ (3)	−5.34 Dq	
d^8		$t_{2g}^6 e_g^2$ (2)	−12 Dq			$\underline{e^4t_2^4}$ (2)	−3.56 Dq	
d^9		$\mathbf{\underline{t_{2g}^6 e_g^3}}$ (1)	−6 Dq			$\underline{e^4t_2^5}$ (1)	−1.78 Dq	
d^{10}		$t_{2g}^6 e_g^4$ (0)	0 Dq			$e^4t_2^6$ (0)	0 Dq	

a) Im Falle der unterstrichenen Elektronenkonfigurationen sind Jahn-Teller-Verzerrungen zu erwarten (Normaldruck = schwacher, Fettdruck = starker Jahn-Teller-Effekt). **b**) In Klammern hinter der Elektronenkonfiguration (Konf.) die Anzahl ungepaarter Elektronen. **c**) Tetraedrische low-spin-Komplexe wurden bisher nicht aufgefunden.

Nachfolgend sollen die Auswirkungen der LFSE auf die Stabilität und die Struktur der Komplexe besprochen werden.

LFSE und Komplexstabilität

Trägt man die im Zuge des Prozesses

$$M^{2+}(g) + 6\,H_2O(fl) \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

(Überführung gasförmiger Ionen M^{2+} in high-spin-Aquakomplexe) im Falle zweiwertiger Metalle der ersten Übergangsreihe (einschließlich Ca^{2+}) freigesetzten **Hydratationsenthalpien** $\Delta H_{Hydr.}$ (S. 531) in Abhängigkeit von der Anzahl der Metall-d-Elektronen auf, so ergibt sich der in Fig. 290 dargestellte, doppelhöckerige Kurvenverlauf. Läge keine LFSE vor, so sollten die Hydratationsenthalpien der M^{2+}-Ionen mit wachsender d-Elektronenzahl wegen der in gleicher Richtung abnehmenden Ionenradien (wachsenden Kernladung) näherungsweise auf einer ansteigenden Geraden liegen (gestrichelt in Fig. 290). Dies ist für $\Delta H_{Hydr.}$ der Ionen $Ca^{2+}(d^0)$, Mn^{2+}(high-spin-d^5) und $Zn^{2+}(d^{10})$, für die man keine LFSE erwartet, in

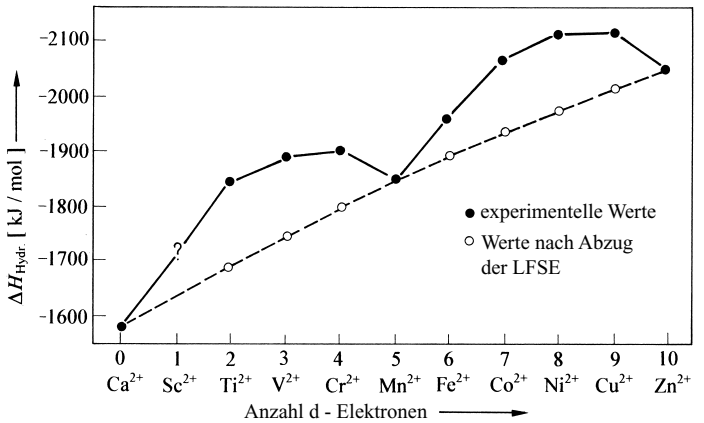


Fig. 290 Hydratationsenthalpien zweiwertiger Metallionen der 1. Übergangsreihe (einschließlich Ca^{2+}).

der Tat der Fall, während $\Delta H_{Hydr.}$ der übrigen, LFSE-liefernden Ionen oberhalb dieser Geraden liegen. Entsprechend den aus Tab. 124 hervorgehenden Stabilisierungsenergien für high-spin-Metallzentren im oktaedrischen Ligandenfeld ist die Erhöhung der Hydratationsenthalpie im Falle von $V^{2+}(d^3)$ und $Ni^{2+}(d^8)$ besonders groß. Nach Abzug der zu erwartenden, nur einen kleineren Teil (ca. 5–10%; vgl. S. 1364) der gesamten Hydratationsenergie ausmachenden LFSE liegen die auf diese Weise korrigierten Werte von $\Delta H_{Hydr.}$ (offene Kreise in Fig. 290) in recht guter Näherung auf der gestrichelten Geraden. Dieser Sachverhalt spricht für die Gültigkeit der ligandenfeldtheoretischen Vorstellungen.

In analoger Weise wie die Hydratationsenthalpien nehmen die **Stabilitätskonstanten** (S. 1327) von Komplexen der zweiwertigen (high-spin) Ionen Mn^{2+} bis Zn^{2+} mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Liganden wie folgt zu oder ab: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+}$. Hiermit findet die auf S. 1330 vorgestellte *Irving-Williams-Reihe* ihre Erklärung. Höckerige Kurvenzüge wie die in Fig. 290 wiedergegebenen findet man auch für die **Gitterenergien** (S. 122) der *Halogenide* MX_2 von zweiwertigen (high-spin) Metallen der 1. Übergangsperiode (einschließlich CaX_2). Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Gitterenergien (letztere sollten auf einer ansteigenden Geraden liegen) gehen wieder auf die LFSE zurück; sie wurden zum Teil umgekehrt zur Bestimmung von $\Delta_o = 10$ Dq genutzt.

Die Ligandenfeldstabilisierungsenergien vermögen nicht nur Komplex-Stabilitäten und -Labilitäten zu erklären (vgl. S. 1364, 1386), sondern sie beeinflussen – neben anderen Faktoren (z. B. Entropieeffekte, S. 1332) – wesentlich die **Redoxstabilitäten** der Komplexe. So wächst etwa die Reduktionskraft oktaedrischer high-spin-Komplexe des zweiwertigen Cobalts (sieben d-Elektronen; Übergang zu oktaedrischen low-spin-Komplexen des dreiwertigen Cobalts mit sechs d-Elektronen) mit wachsender Stärke des durch die 6 Liganden L erzeugten Feldes (z. B. $\varepsilon_0 = +1.84$, $+0.10$ bzw. -0.83 V für $L = H_2O$, NH_3 bzw. CN^-). Ursache hierfür ist u. a. der mit zunehmender d-Orbitalenergieaufspaltung in zunehmend starken oktaedrischen Ligandenfeldern wachsende Gewinn an LFSE beim Übergang von high-spin-Co^{II} (-8 Dq laut Tab. 124) zu low-spin-Co^{III} (-24 Dq); die aufzuwendende Energie P[18] für eine Spinpaarung beim Übergang high-spin-$d^7 \rightarrow$ low-spin-d^6 ist von der Stärke des Ligandenfeldes weniger abhängig und in jedem Redoxfalle vergleichbar groß.

LFSE und Komplexstruktur

Oktaedrische/tetraedrische Komplexe. Die relative Stabilität der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination wird durch Faktoren wie die elektrostatische Anziehung zwischen den Komplexzentren und Liganden sowie die elektrostatische und sterische Abstoßung innerhalb der Ligandensphäre beeinflusst (vgl. S. 1355). Große, hochgeladene Metallionen und kleine, niedrig geladene Liganden führen zu einer Stabilisierung der oktaedrischen Koordination (das Umgekehrte gilt für die tetraedrische Koordination). Vielfach sind jedoch die Stabilitäten beider Koordinationsarten von vergleichbarer Größenordnung, sodass auch ein kleiner Effekt wie die LFSE die Präferenz eines Metallions für die oktaedrische oder tetraedrische Ligandenanordnung mitbestimmt. Wie der Tab. 124 entnommen werden kann, in welcher u. a. die Differenzen der LFSE für das oktaedrische und tetraedrische Ligandenfeld (**Oktaederplatzstabilisierungsenergien, „OPSE"**) wiedergegeben sind, begünstigt die Ligandenfeldstabilisierung eine oktaedrische Koordination der Metallionen im Falle jeder Elektronenkonfiguration – mit Ausnahme von d^0, high-spin-d^5, d^{10} (OPSE = 0) – mehr oder weniger stark[19].

Tab. 124 Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergie Δ LFSE von oktaedrischen und tetraedrischen, von quadratischen und tetraedrischen sowie von quadratischen und oktaedrischen Komplexen in schwachen und starken Ligandenfeldern

Strukturänderung	Spinübergang	Δ LFSE [Dq-Einheiten][a), b), c)]										
		d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Tetraeder $\xrightarrow{b)}$ Oktaeder	high → high	0	−1.3	−2.8	−8.5	−4.2	0	−1.3	−2.7	−8.5	−4.2	0
	high → low[c)]					−14.2	−20.0	−21.3	−12.7			
Tetraeder → Quadrat	high → high	0	−2.5	−4.9	−11.3	−10.5	0	−2.5	−4.9	−11.0	−10.5	0
	high → low[c)]						−17.4	−19.9	−21.5	−21.0		
Oktaeder → Quadrat	high → high	0	−1.1	−2.3	−2.6	−6.3	0	−1.1	−2.3	−2.6	−4.5	0
	low → low[c)]					+3.7	+2.6	+1.4	−8.8	−12.6		

a) Zur Berechnung der Werte vgl. Dq-Angaben in Tab. 123 und Fig. 288 auf S. 1361; für weitere Δ LFSE-Werte vgl. Tab. 127, S. 1386. **b)** Δ LFSE (Tetraeder → Oktaeder) = **OPSE** (Oktaederplatzstabilisierungsenergie). Vgl. Anm.[19]. **c)** Im Falle der Übergänge high-spin → low-spin und low-spin → low-spin sind noch Spinpaarungsenergien *P* zu berücksichtigen[18], z. B. für den Wechsel Tetraeder → Oktaeder: $+P$ bei d^4 und d^7, $+2P$ bei d^5 und d^6.

Gibt man zwei- oder dreiwertigen high-spin-Metallen der 1. Übergangsperiode die Möglichkeit, in Cl^--haltigen **Salzschmelzen** Lücken mit oktaedrischer oder tetraedrischer Cl^--Begrenzung frei zu wählen, so bevorzugt das Ion Cr^{3+} (drei d-Elektronen) aufgrund seiner hohen, dreifachen Ladung und zugleich hohen OPSE ausschließlich Oktaederplätze, während die ebenfalls dreiwertigen Ionen Ti^{3+} und V^{3+} (ein und zwei d-Elektronen) wegen ihrer geringeren OPSE und das Ion V^{2+} (drei d-Elektronen, OPSE wie im Falle von Cr^{3+} hoch) wegen der geringeren Ionenladung sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Lücken besetzen. Die Ionen Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} (fünf, sechs, sieben d-Elektronen) bevorzugen schließlich aufgrund ihrer niedrigen, zweifachen Ladung und kleinen OPSE ausschließlich Tetraederplätze. Aus gleichem Grunde sind von letzteren Ionen viele tetraedrische *Komplexe* mit größeren anionischen Liganden bekannt, während Cr^{3+} in der Regel oktaedrische Komplexe bildet. Entsprechendes gilt – und zwar wegen der sehr hohen OPSE in verstärktem Maße – für low-spin-Komplexe des Ions Co^{3+} (sechs d-Elektronen).

Im Sinne der Ausführungen auf S. 1162 bestehen **Spinelle** MM'_2O_4 aus einer kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen, in welcher die zwei- und dreiwertigen Metallionen (high-spin bis auf Co^{3+}) wahlweise Lücken mit oktaedrischer oder tetraedrischer O^{2-}-Begrenzung besetzen können. Der energieärmste Zustand liegt dann vor, wenn die Metallionen die Hälfte der Oktaeder- und ein Achtel der Tetraederplätze einnehmen, wobei normalerweise – wie z. B. im Falle von $MgAl_2O_4$ – die niedriger geladenen Ionen M^{2+} die tetraedrische und die höher geladenen Ionen M^{3+} die oktaedrische O^{2-}-Koordination bevorzugen („*normale Spinelle*" $M^{II}(M^{III}M^{III})O_4$. In bestimmten Fällen kann jedoch eine hohe OPSE der zweiwertigen Metallionen bei vergleichsweise niedriger OPSE der dreiwertigen Ionen zu einem Austausch der Hälfte der oktaedrisch koordinierten M^{3+}- gegen M^{2+}-Ionen führen („*inverse Spinelle*" $M^{III}(M^{II}M^{III})O_4$, z. B. $NiFe_2O_4 = Fe^{III}(Ni^{II}Fe^{III})O_4$ und $Fe_3O_4 = Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$: keine OPSE für high-spin $Fe^{3+}(d^5)$, hohe bzw. bescheidenere OPSE für high-spin-$Ni^{2+}(d^8)$ und high-spin-$Fe^{2+}(d^6)$ von ca. −95 bzw. −16 kJ/mol; vgl. Tab. 124, Anm. c). Spinelle mit hoher OPSE der dreiwertigen Ionen liegen andererseits in der Normalstruktur vor (z. B. $M^{II}Cr_2O_4$, Mn_3O_4, Co_3O_4: OPSE für high-spin $Cr^{3+}(d^3)$, high-spin-$Mn^{3+}(d^4)$ und low-spin-$Co^{3+}(d^6)$ ca. −195, −106, −81 kJ/mol; vgl. Tab. 123, Anm. c).

Innerhalb einer Übergangsperiode sollte der **Ionenradius** gleichgeladener Metalle zunehmender Ordnungszahl bei ausschließlicher Wirkung der (wachsenden) Kernladung stetig abnehmen. Die Besetzung von e_g-Zuständen, die direkt auf die oktaedrisch ausgerichteten Liganden gerichtet sind, mit Elektronen kann eine gleichgroße Abstoßung aller Liganden, d. h. ein „Aufblähen" des Ligandenoktaeders bewirken, wogegen die Besetzung von t_{2g}-Zuständen, die zwischen die Liganden weisen, mit Elektronen umgekehrt dessen „Schrumpfung" zur Folge haben. Trägt man demgemäß die M^{2+}-Radien von Metallen der ersten Übergangsperiode einschließlich Calcium gegen die d-Elektronenzahl auf (mittlere Radien bei Ionen mit Jahn-Teller-Verzerrung, vgl. S. 1367), so liegen zwar die Radien von Ca^{2+} (d^0; 1.14 Å), high-spin-Mn^{2+} (d^5; 0.97 Å) und Zn^{2+} (d^{10}; 0.88 Å) auf einer nach unten geneigten Kurve (vgl. Fig. 269, S. 1311; nicht eingezeichnet), die Radien der übrigen Ionen aber mehr oder weniger darunter. Die Abweichungen neh-

[19] **OPSE** [kJ/mol] für $[M(H_2O)_6]^{n+}$: M = $Ti^{3+}(d^1)$: −32; $V^{3+}(d^2)$: −55; $V^{2+}(d^3)$: −132; $Cr^{3+}(d^3)$: −195; $Cr^{2+}(d^4)$: −71; $Mn^{3+}(d^4)$: −106; $Mn^{2+}/Fe^{3+}(d^5)$: 0; $Fe^{2+}(d^6)$: −16; Co^{3+}(low-spin-d^6): −81; $Co^{2+}(d^7)$: −9; $Ni^{2+}(d^8)$: −95; $Cu^{2+}(d^9)$: −65; $Zn^{2+}(d^{10})$: 0.

men in Richtung Sc^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+} zu, dann im high-spin-Fall in Richtung Cr^{2+}, Mn^{2+}/Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}/Cu^{2+}, Zn^{2+} zu/ab/zu (Besetzung der e_g-Orbitale mit 1, 2/der t_{2g}-Orbitale mit 4, 5, 6/der e_g-Orbitale mit 3, 4 Elektronen) und *im low-spin-Fall* in Richtung Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}/Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} zu/ab (Besetzung der t_{2g}-Orbitale mit 4, 5, 6/der e_g-Orbitale mit 1, 2, 3, 4 Elektronen; vgl. Fig. 286, S. 1359). Entsprechendes gilt für die Radien der dreiwertigen Übergangsmetalle (Abnahme der Radienabweichungen beim Übergang von high-spin-$d^3 \rightarrow d^4$, high-spin-$d^8 \rightarrow d^9$, low spin-$d^6 \rightarrow d^7$).

Tetraedrische/quadratische Komplexe. Weniger leicht als im Falle oktaedrischer und tetraedrischer Koordination lässt sich der LFSE-Unterschied im Falle der tetraedrischen und der – vom elektrostatischen Standpunkt energetisch benachteiligten – quadratischen Koordination abschätzen. Die – verglichen mit der Energieaufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld (Fig. 287) – hohe d-Orbitalenergieaufspaltung im quadratischen Ligandenfeld (Fig. 288) deutet allerdings auf die Möglichkeit einer ligandenfeldbedingten Stabilisierung beim Übergang vom tetraedrischen Ligandenfeld (high-spin) zum quadratischen (high-spin oder low-spin). Tatsächlich ist, wie aus Tab. 124 hervorgeht, ΔLFSE (Tetraeder → Quadrat; **„Quadratplatzstabilisierungsenergie“**) teils null ($d^{0,10}$, high-spin-d^5) bis klein ($d^{1,2}$, high-spin-$d^{6,7}$), teils mittel ($d^{3,4,9}$, high-spin-d^8) bis groß (low-spin-$d^{5,6,7,8}$). Als Folge hiervon sind z. B. *high-spin-Komplexe* des Typs $[MCl_4]^{n-}$ mit M = $Ti^{4+}(d^0)$, $Mn^{2+}(d^5)$, $Fe^{3+}(d^5)$, $Fe^{2+}(d^6)$ und $Zn^{2+}(d^{10})$ regulär tetraedrisch, solche mit M = $Ni^{2+}(d^8)$ und $Cu^{2+}(d^9)$ in Richtung quadratischer Koordination verzerrt-tetraedrisch strukturiert ($CuCl_4^{2-}$ kann bei geeigneten Gegenionen sogar regulär-quadratisch gebaut sein). Die *low-spin-Komplexe* $[MCl_4]^{n-}$ mit M = Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+} (jeweils d^8) sowie z. B. die low-spin-Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ mit M = $Co^{2+}(d^7)$ und $Ni^{2+}/Pd^{2+}/Pt^{2+}(d^8)$ haben quadratisch-planaren Bau (vgl. hierzu nachfolgenden Abschnitt).

Oktaedrische/quadratische Komplexe. Die oktaedrische Koordination ist aus elektrostatischen Gründen stabiler als die quadratische. Auch hinsichtlich der LFSE ist letztere nicht stark bevorzugt. Vergleichsweise günstig liegen die Verhältnisse nur im Falle der Bildung quadratischer low-spin-Komplexe aus vergleichbaren oktaedrischen low-spin-Komplexen, falls die Komplexzentren acht d-Elektronen aufweisen (vgl. Tab. 124). Dementsprechend sind von Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II) und Cu/Ag/Au(III) eine Reihe diamagnetischer, quadratisch-planar gebauter Komplexe ML_4 bekannt (S. 1337), wobei die Tendenz zur Bildung der quadratischen Koordination innerhalb der Elementgruppen von oben nach unten (also mit wachsender d-Orbitalenenergieaufspaltung) steigt. Demgemäß bildet $[Ni(en)_2]Cl_2$ in Donorlösungsmitteln wie Pyridin oktaedrisch gebaute Komplex-Kationen $[Ni(en)_2D_2]^{2+}$, während die homologen Komplexe $[Pd(en)_2]Cl_2$ und $[Pt(en)_2]Cl_2$ quadratisch strukturierte Kationen $[M(en)_2]^{2+}$ enthalten. Bereits durch gelindes Erhitzen lassen sich aber paramagnetische Salze des Typs $[Ni(en)_2D_2]^{2+}2X^-$ in diamagnetische Verbindungen $[Ni(en)_2]^{2+}2X^-$ (Lifschitz'sche Salze, S. 1718) umwandeln. Andererseits wächst die Tendenz der Elemente zur Bildung quadratisch-planarer d^8-Komplexe innerhalb einer Periode von links nach rechts. Low-spin-d^8-Komplexe mit Fe/Ru/Os(0), Mn/Te/Re(−I), Cr/Mo/W(−II) sind deshalb nicht mehr quadratisch-planar, sondern weisen Fünffachkoordination auf.

Statt eines vollständigen Übergangs in einen quadratischen Komplex beobachtet man, wie weiter unten gezeigt wird, unter bestimmten Voraussetzungen (Jahn-Teller-Effekt) auch einen Übergang der oktaedrischen Koordination in eine quadratisch-bipyramidale (tetragonale) Koordination.

Oktaedrische/pyramidale Komplexe. Aufgrund der sich berechnenden Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie ist die quadratische Ligandenpyramide vergleichbar stabil (d^0, high-spin-d^5, d^{10}), oder etwas stabiler als die trigonale Ligandenbipyramide (vgl. Fig. 289, S. 1363). Rein elektrostatische Energiebetrachtungen führen zum entgegengesetzten Ergebnis. Bezüglich ΔLFSE (Oktaeder → quadratische Pyramide bzw. pentagonale Bipyramide) vgl. Tab. 127 auf S. 1386.

Jahn-Teller-Effekt und Komplexverzerrungen

Der von H. A. Jahn und E. Teller im Jahre 1937 entdeckte und interpretierte, als „*Jahn-Teller-Effekt*“ bezeichnete Effekt lässt sich dann beobachten, wenn die weiter oben besprochene Ligandenfeldaufspaltung der fünf d-Orbitale wie im Falle oktaedrischer oder tetraedrischer Ligandenfelder zu Gruppen von d-Zuständen führt, die entartet sind (vgl. Fig. 285, 287, S. 1357, 1360), und wenn darüber hinaus eine dieser Gruppen mit Elektronen weder halb noch ganz besetzt ist. Das **Jahn-Teller-Theorem** lautet exakt: „*Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf.*

Als Beispiel sei ein high-spin-Metallzentrum mit vier d-Elektronen betrachtet ($t_{2g}^3e_g^1$-Elektronenkonfiguration, vgl. Fig. 286, S. 1359). Das vierte d-Elektron kann hier wahlweise das $d_{x^2-y^2}$ oder das energiegleiche d_{z^2}-Orbital besetzen. In ersterem Falle werden durch das be-

treffende Elektron die in der *xy*-Ebene angeordneten vier Liganden, in letzterem Falle die beiden auf der *z*-Achse lokalisierten Liganden abgestoßen. Es kommt zu einer quadratisch-bipyramidalen Verzerrung des Ligandenoktaeders in Richtung eines *gestauchten* oder *gestreckten Ligandenoktaeders*. Bei Oktaederstauchung werden die mit der *x*- und *y*-Achse verknüpften Orbitale d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ energieärmer, die mit der *z*-Achse verbundenen Orbitale d_{xz}, d_{yz} und d_{z^2} energiereicher, bei Oktaederstreckung liegen die Verhältnisse entgegengesetzt (letzteren Fall veranschaulicht die Fig. 288, S. 1368 im mittleren Teil). Die Besetzung des energetisch abgesenkten $d_{x^2-y^2}$-Orbitals (gestauchtes Oktaeder) bzw. d_{z^2}-Orbitals (gestrecktes Oktaeder) t_{2g}^3-elektronenkonfigurierter Metallzentren mit einem vierten Elektron führt insgesamt zu einem Energiegewinn. Man bezeichnet diesen mit der Verzerrung oktaedrischer oder anderer Ligandenfelder verbundenen (nicht sehr großen) Gewinn an d-Elektronenenergie als **Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie**.

Das Ergebnis des Jahn-Teller-Effekts lässt sich etwa im Falle gestreckt-oktaedrischer Ligandenfelder auch wie folgt veranschaulichen: Bewegt man die beiden auf der z-Achse lokalisierten Liganden eines oktaedrischen Komplexes in Achsenrichtung vom Komplexzentrum weg, so spalten die entarteten t_{2g}- und e_g-Zustände im Sinne der Fig. 288 (Mitte) um δ'- bzw. δ''-Energieeinheiten auf. Und zwar wird hinsichtlich des Energieschwerpunktes der d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Zustände sowohl das d_{xz}- wie das d_{yz}-Orbital energetisch um den Betrag $\frac{1}{3}\delta'$ abgesenkt, das d_{xy}-Orbital um $\frac{2}{3}\delta'$ angehoben, während sich die Energie des $d_{x^2-y^2}$-Orbitals hinsichtlich des Schwerpunktes der $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}-Orbitale um $\frac{1}{2}\delta''$ erhöht, die Energie des d_{z^2}-Orbitals um $\frac{1}{2}\delta''$ erniedrigt (die Energieschwerpunkte der t_{2g}- und e_g-Zustände sinken gemäß Fig. 288 ihrerseits im Zuge der Oktaederstreckung ab). Damit führt der Übergang vom regulären zum gestreckten Oktaederfeld für d^1- und d^2-Metallzentren (d_{xz}^1- bzw. $d_{xz}^1 d_{yz}^1$-Elektronenkonfiguration) zu einer Jahn-Teller-Stabilisierung um $-\frac{1}{3}\delta'$ bzw. $-\frac{2}{3}\delta'$, für d^3-Metallzentren ($d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1$-Elektronenkonfiguration) aber zu keiner derartigen Stabilisierung. In analoger Weise ergibt sich für d^4-high-spin- bzw. d^4- oder d^5-low-spin-Komplexe ($d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1 d_{z^2}^2$- bzw. $d_{xz}^2 d_{yz}^1 d_{xy}^1$- bzw. $d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^1$-Elektronenkonfiguration) eine Stabilisierung von $-\frac{1}{2}\delta''$ bzw. $-\frac{1}{3}\delta'$ bzw. $-\frac{2}{3}\delta'$, während d^5- high-spin- oder d^6-low-spin-Komplexe keine derartige Stabilisierungsenergie erbringen usw.

Tatsächlich bleiben die Jahn-Teller-Aufspaltungen δ' und δ'' sehr klein, da der Jahn-Teller-Energiegewinn im Zuge der quadratisch-bipyramidalen Oktaederverzerrung durch den Energieverlust der elektrostatischen Anziehung zwischen Metallzentren und Liganden in gleicher Richtung schon nach geringfügiger Auslenkung kompensiert wird. Strukturelle Auswirkungen des Jahn-Teller-Effekts sind nur bei oktaedrischen – nicht jedoch tetraedrischen – Ligandenfeldern zu erwarten, und dann höchstens bei Besetzung der e_g-Zustände, nicht der t_{2g}-Zustände mit Elektronen ($\delta'' > \delta'$).

Eine Zusammenstellung der Elektronenkonfigurationen, für die bei oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern Jahn-Teller-Stabilisierungen denkbar oder ausgeschlossen sind, gibt die Tab. 123 wieder. Allerdings lässt sich weder eine Aussage über die Richtung der Verzerrungen (Bildung gestauchter oder gestreckter Oktaeder), noch über deren absolute Größe machen. Beobachtet werden Jahn-Teller-Verzerrungen bei Komplexen im Grundzustand bei high-spin-d^4, low-spin-d^7- und insbesondere d^9-Metallzentren. So weisen etwa Komplexe mit der Koordinationszahl 6 des *zweiwertigen Kupfers* Cu^{2+} (neun d-Elektronen) teils einen gestreckt-oktaedrischen (z. B. $Cu(NH_3)_6^{2+}$, $Cu(NO_2)_6^{4-}$ mit bestimmten Gegenionen), teils einen gestaucht-oktaedrischen (z. B. $Cu(NO_2)_6^{4-}$ mit bestimmten Gegenionen) oder einen zwischen gestreckt- und gestaucht-oktaedrisch fluktuierenden Bau auf (z. B. $Cu(py')_6^{2+}$ mit py′ = Pyridinoxid). In entsprechender Weise kennt man einige sechszählige high-spin-Komplexe des *zweiwertigen Chroms* Cr^{2+} und *dreiwertigen Mangans* Mn^{3+} (jeweils vier d-Elektronen) mit quadratisch-bipyramidaler Ligandensphäre, wogegen *zweiwertiges Cobalt* Co^{2+} (sieben d-Elektronen) in der Regel keine low-spin-Komplexe bildet (vgl. S. 1360), welche für einen Jahn-Teller-Effekt Voraussetzung wären (der Cyanid-Komplex enthält zwar low-spin-Co^{2+}, hat aber die Zusammensetzung $Co(CN)_5^{3-}$).

2.2.3 Energieaufspaltung von Termen im Ligandenfeld. Optisches Verhalten der Komplexe

Farbe von Komplexen

Neben Struktur, Stabilität und Magnetismus stellt die Farbe eine besonders auffallende Eigenschaft der Komplexe dar (vgl. Tab. 117, S. 1316). Sie beruht darauf, dass die Verbindungen der Nebengruppenelemente anders als die überwiegend farblosen (im nicht-sichtbaren ultravioletten Bereich absorbierenden) Verbindungen der Hauptgruppenelemente vielfach sicht-

bares Licht zu absorbieren vermögen. Die absorbierte Lichtenergie dient, wie auf S. 1357 bereits angedeutet wurde, (i) zur Überführung eines d-Elektrons des Koordinationszentrums vom energieärmeren in einen energiereicheren d-Zustand (**„d→d-Übergang“**; die f→f-Übergänge der Lanthanoid- bzw. Actinoid-Komplexe liegen wegen der geringeren energetischen Aufspaltung der f-Zustände im Ligandenfeld – anders als die „sichtbaren“ d→d-Übergänge im „nicht-sichtbaren“ infraroten Bereich), (ii) zur Überführung eines Elektrons vom Komplexzentrums zum Liganden bzw. vom Liganden zum Zentralmetall (**„Charge-Transfer- (CT-) Übergang“**), (iii) zur Überführung eines Ligandenelektrons in einen energiereichen Ligandenzustand (**„Innerligand-Übergang“**).

Beispielsweise beruht die *violette* Farbe des Ions $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, in welchem die d-Orbitale von „dreiwertigem Titan“ $Ti^{3+}(d^1)$ durch das oktaedrische Ligandenfeld in energieärmere t_{2g}- und energiereichere e_g-Zustände aufgespalten sind (S. 1357), auf dem Übergang des d-Elektrons vom t_{2g}- in den e_g-Zustand. Dass im UV-Spektrum (Fig. 291) tatsächlich zwei Banden, ν' und ν'', im sichtbaren Bereich erscheinen (eine Bande ist nur als Schulter angedeutet), ist eine Folge des Jahn-Teller-Effekts (S. 1367), der eine geringfügige energetische Aufspaltung des e_g-Zustands bedingt (Fig. 288, S. 1361), sodass das d-Elektron aus dem Grundzustand nach Lichtabsorption entweder in das d_{z^2}- oder das hiervon energieverschiedene $d_{x^2-y^2}$-Orbital übergehen kann. Zu mehreren Absorptionsbanden führt auch die Lichtabsorption bei oktaedrischen Komplexen der *violetten* Ionen $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (Fig. 291); sie gehen auf d→d-Elektronenübergänge „dreiwertigen Chroms“ $Cr^{3+}(d^3)$ zwischen dem t_{2g}- und e_g-Zustand sowie – gegebenenfalls – auf CT-Absorptionen zurück.

Die **Zuordnung der Absorptionsbanden** zu d→d-Übergängen („*Zentralionenbanden*“), zu CT-Übergängen („*Charge-Transfer-Banden*“) oder zu – hier nicht diskutierten – Innerligand-Übergängen („*Ligandenbanden*“) lässt sich über den *Wellenzahlenbereich* und über die *Intensitäten* der Banden treffen: d→d-Übergänge beobachtet man in der Regel als sehr schwache bis mittel schwache Absorptionen ($\log\varepsilon = 0-3$) im längerwelligen Spektralbereich ($\tilde{\nu}_{max} = 10000-40000\,cm^{-1}$; $\lambda_{max} = 1000-250\,nm$), CT-Übergänge als mittel bis sehr intensive Banden ($\log\varepsilon = 3-5$) im kürzerwelligen Teil des Spektrums ($\tilde{\nu}_{max} = > 30000\,cm^{-1}$; $\lambda_{max} < 350\,nm$). Z. B. erscheinen in den Absorptionsspektren von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (Fig. 291) jeweils vier sehr schwache bis schwache, auf d→d-Übergänge zurückgehende Banden ν_I, ν_1, ν_2, ν_3 unter denen ν_I nur als Schulter erscheint und ν_3 im Falle von $[Cr(ox)_3]^{3-}$

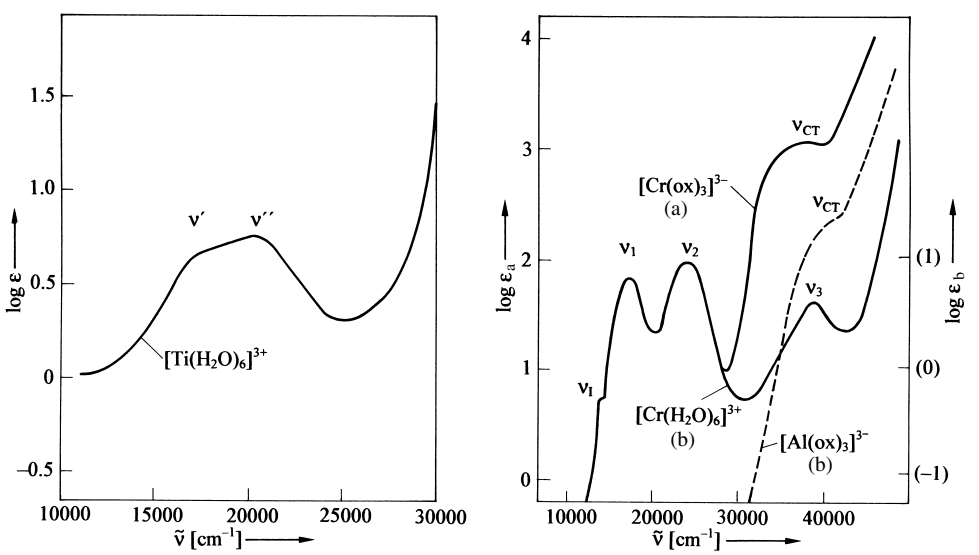


Fig. 291 UV-Spektren von $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (ν', ν''), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}/[Cr(ox)_3]^{3-}$ (ν_I, ν_1, ν_2, ν_{CT}; Index I von Interkombination, S. 1371) und $[Al(ox)_3]^{3-}$ (ν_{CT}, gestrichelte Linie) in wässriger Lösung ($\log\varepsilon$ ohne Klammern).

nicht beobachtbar ist, weil die Absorption von einer intensiven CT-Bande verdeckt wird (in $[Al(ox)_3]^{3-}$ fehlen d-Elektronen und demgemäß auch die Absorptionsbanden ν_I, ν_1, ν_2, ν_3, während die auf einem Elektronenübergang vom Liganden zum Komplexzentrum beruhende CT-Bande erwartungsgemäß erscheint).

Die unterschiedlichen molaren Extinktionen der Absorptionsbanden beruhen darauf, dass der Elektronenübergang zwischen zwei Zuständen unter bestimmten, in **Auswahlregeln** wie den folgenden zum Ausdruck gebrachten Zusammenhängen mehr oder weniger stark eingeschränkt ist:

(i) In Komplexen mit einem *Symmetriezentrum* sind *nur Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität erlaubt* und mithin alle d→d-Übergänge verboten („*Regel von Laporte*“, „*Paritätsverbot*“)[20]. Tatsächlich wird das Laporte-Verbot bei Komplexen mit Inversionszentren (z. B. oktaedrische Koordinationsverbindungen) wegen interelektronischer Wechselbeziehungen und Ligandenbewegungen (Komplexschwingungen) durchbrochen, doch bleiben die Intensitäten der d→d-Übergänge klein und unterscheiden sich damit von den hohen Intensitäten der ohne Einschränkung erlaubten CT-Übergänge bzw. auch von den mittleren Intensitäten der d→d-Übergänge bei Komplexen ohne Inversionszentrum (z. B. tetraedrische Koordinationsverbindungen).

(ii) *Jeder Übergang, bei dem sich der Gesamtspin der Komplexe ändert, ist verboten* („*Interkombinationsverbot*“). Dementsprechend sind bei den high-spin-Komplexen von d^5-Ionen alle denkbaren d→d-Übergänge verboten, da solche Übergänge zu einer Spinpaarung führen müssten (vgl. Fig. 286, S. 1359). Die d→d-Übergänge von oktaedrisch koordiniertem „zweiwertigem Mangan“ Mn^{2+} (d^5) oder „dreiwertigem Eisen“ Fe^{3+} (d^5) im high-spin-Zustand, für welche sowohl das Paritäts- als auch das strengere Interkombinationsverbot gilt, führen demgemäß zu äußerst schwachen Zentralionenbanden; die betreffenden Komplexe erscheinen – falls CT- oder Innerligandenbanden fehlen – fast farblos.

d→d-Übergänge

Allgemeines. Den bisherigen, mehr „qualitativen“ Betrachtungen von Struktur, Stabilität, Magnetismus und Farbe der Komplexe im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie lag das *Einelektronen-Modell* (S. 92) zugrunde. Es gilt streng genommen nur im Falle sehr starker, real nie erreichbarer Ligandenfelder, für welche eine quantenmechanische Wechselbeziehung zwischen den einzelnen d-Elektronen verschwindet. Eine „quantitative“ Deutung der Zentralionenbanden von Komplexen kann jedoch nur über ein *Mehrelektronen-Modell* (S. 96) erfolgen und erfordert eine Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselbeziehungen. Man kann hierzu entweder von den – durch das Ligandenfeld hervorgerufenen – „Einzelelektronen-d-Zuständen“ ausgehen (vgl. Fig. 285–289) und nachträglich Spin- und Bahnwechselwirkungen der d-Elektronen berücksichtigen („*Methode des starken Feldes*“), oder man kann – was letztendlich zum gleichen Ergebnis führt – zunächst Spin- und Bahnwechselwirkungen der d-Elektronen einschalten und mithin von Mehrelektronenzuständen („Termen“, vgl. S. 96) der Übergangsmetallkomplexzentren ausgehen und anschließend die Energieaufspaltung der Terme im Ligandenfeld studieren („*Methode des schwachen Feldes*“). Letzteres Vorgehen sei nachfolgend anhand oktaedrisch- und tetraedrisch-strukturierter Komplexe erläutert.

Art der Termenaufspaltung im Ligandenfeld und Zahl der d→d-Übergänge. Ein oktaedrisches Ligandenfeld, welches eine d-Orbital-Energieaufspaltung in t_{2g}- und e_g-Zustände bedingt (Fig. 285), ermöglicht im Falle von d^1-Komplexzentren zwei Einelektronenzustände mit den Konfigurationen $t_{2g}^1 e_g^0$ (energieärmer) und $t_{2g}^0 e_g^1$ (energiereicher). Da bei Vorliegen nur eines d-Elektrons in der fünffach energieentarteten d-Nebenschale (*fünf d-Orbitale*) die d-Elektronenwechselwirkung naturgemäß entfällt, muss die Energieaufspaltung des fünffachbahnentarteten ^2D-Terms, der als „*Russell-Saunders-* (*RS-*) *Grundterm*“ den energieärmsten Zustand einer d^1-Konfiguration charakterisiert (vgl. Tab. 10 auf S. 98), ebenfalls zu zwei Komponenten („*RS-Spaltterme*“) führen, nämlich zu einem $^2T_{2g}$-Spaltterm ($\triangleq t_{2g}^1 e_g^0$-Konfiguration) und einem ^2E_g-Spaltterm ($\triangleq t_{2g}^0 e_g^1$-Konfiguration). Anders als im Falle der fünf d-Orbitale bewirkt ein oktaedrisches Feld keine Energieaufspaltung der *drei p-Orbitale* (T_{1u}-Zustände im oktaedrischen Feld), während die *sieben f-Orbitale* im oktaedrischen Feld in einen nicht-entarteten A_{2u}-, einen dreifach-entarteten T_{2u}- und einen dreifach entarteten T_{1u}-Zustand aufspalten. Somit erwartet man bei oktaedrischen p^1-Komplexzentren nur einen, bei oktaedrischen f^1-Zentren aber drei Einelektronen-Zustände und demgemäß einen bzw. drei Mehrelektronen-Zustände ($^2T_{2u}$-Term bzw. $^2A_{2u}$-, $^2T_{2u}$-, $^2T_{1u}$-Spaltterme). In Tab. 125 sind alle möglichen Aufspaltungen der Terme freier Atome und Ionen in Spaltterme zusammengestellt; sie gelten nicht nur für die Grundterme, sondern auch für entsprechende Terme angeregter

[20] Ein durch eine Wellenfunktion ψ charakterisierter Zustand hat die **Parität** g (von gerade) bzw. u (von ungerade), wenn Funktionswerte an den Stellen x, y, z und $-x, -y, -z$ gleich bzw. entgegengesetzt sind: $\psi(x, y, z) = +\psi(-x, -y, -z)$ bzw. $-\psi(-x, -y, -z)$. Die s- und d-Orbitale zählen zu ersterem, die p- und f-Orbitale zu letzterem Typ (vgl. Fig. 105, S. 336).

Elektronenzustände von Atomen und Ionen; sie gelten zudem nicht nur für das Oktaederfeld, sondern auch für das Tetraederfeld.

Tab. 125 Aufspaltung von Termen freier Atome oder Ionen (vgl. Tab. 10 auf S. 98) im Oktaeder- oder Tetraederfeld.

Terme	S	P	D	F	G	H	I
Spaltterme[a)]	A_1	T_1	$E+T_2$	$A_2+T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$	$E+T_1+T_1+T_2$	$A_1+A_2+E+T_1+T_2+T_2$

a) Nicht nach energetischen Gesichtspunkten geordnet. Spaltterme, die aus s^n- bzw. d^n- (aus p^n- bzw. f^n-) Konfigurationen hervorgehen, enthalten im Oktaederfeld zusätzlich den Index u (g).

Wegen des strengen Übergangsverbots zwischen Termen unterschiedlicher Multiplizität (vgl. Auswahlregeln) rühren die *beobachtbaren Zentralionenbanden* kleiner bis mittlerer Intensität meist von *Übergängen zwischen multiplizitätsgleichen Spalttermen* („spinerlaubte Übergänge"). In Fig. 292a–d sind alle möglichen, durch ein oktaedrisches oder tetraedrisches Ligandenfeld bedingten Spaltterme gleicher Multiplizität für die Elektronenkonfigurationen d^1, d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8 und d^9 wiedergegeben (ausgezogene Linien; vgl. Tab. 10 auf S. 98). Ersichtlicherweise vertauscht sich die energetische Reihenfolge der aus dem Grundterm hervorgehenden Spaltterme (i) bei gegebenem Oktaeder- bzw. Tetraederfeld als Folge des Übergangs von einer Konfiguration mit *n* äußeren d-Elektronen zu einer solchen mit *n* fehlenden d-Elektronen („*Lochmechanismus*") und (ii) bei gegebener d-Elektronenzahl als Folge des Übergangs vom oktaedrischen zum tetraedrischen Feld. Gemäß Fig. 292a–d erwartet man etwa im Falle oktaedrisch gebauter Komplexe *einen* „spinerlaubten" $d \rightarrow d$-Übergang für Übergangsmetallionen M^{n+} bei high-spin-$d^1/d^4/d^6/d^9$-Konfiguration und *drei* derartige Banden für Zentren bei high-spin-$d^2/d^3/d^7/d^8$- Konfiguration. Das Experiment bestätigt diese Vorhersage, wie etwa aus den UV-Spektren oktaedrischer Aqua-Komplexe $[M(H_2O)_6]^{n+}$ im sichtbaren Bereich hervorgeht (die in nachfolgender Zusammenstellung wiedergegebenen Absorptionsmaxima [cm^{-1}] der $d \rightarrow d$-Banden können aufgrund des Jahn-Teller-Effekts verbreitert oder aufgespalten sein):

Ti^{3+}	(d^1; *violett*)	Cr^{3+}	(d^3; *violett*)	Fe^{2+}	(d^6; *blaugrün*)	Ni^{2+}	(d^8; *grün*)
	$^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$: 20300		$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$: 17400		$^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$: 10400		$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$: 8500
V^{3+}	(d^2; *grün*)		$\rightarrow {}^4T_{1g}$: 24500	Co^{2+}	(d^7; *rosa*)		$\rightarrow {}^3T_{1g}$: 13800
	$^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$: 17200		$\rightarrow {}^4T_{1g}$: 38600		$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$: 8700		$\rightarrow {}^3T_{1g}$: 25300
	$\rightarrow {}^3T_{1g}$: 25600	Cr^{2+}	(d^4; *himmelblau*)		$\rightarrow {}^4A_{2g}$: 16000	Cu^{2+}	(d^9; *hellblau*)
	$\rightarrow {}^3A_{2g}$: 36000		$^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$: 14000		$\rightarrow {}^4T_{1g}$: 19400		$^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$: 12500

Die auf *Übergängen zwischen multiplizitätsverschiedenen Spalttermen* beruhenden, sehr schwachen Absorptionen („spinverbotene Übergänge"; **„Interkombinationsbanden"**) sind von den intensiveren spinerlaubten Absorptionen in der Regel mehr oder weniger verdeckt. Als Beispiele seien oktaedrische Komplexe des „dreiwertigen Chroms" betrachtet: Über dem ^{4}F-Grundterm von $Cr^{3+}(d^3)$ liegt außer dem in Fig. 292c wiedergegebenen, nicht aufspaltbaren ^{4}P- noch ein ^{2}G-Term in energetischer Nähe. Aus ihm gehen im Oktaederfeld vier Spaltterme hervor, und zwar – geordnet nach steigender Energie – ^2E_g, $^2T_{1g}$, $^2T_{2g}$, $^2A_{1g}$ (weitere, aus Tab. 10, S. 98 zu entnehmende Terme spielen aus energetischen Gründen für das sichtbare Spektrum der Cr^{3+}-Komplexe keine Rolle). Die *Interkombinationen* $\nu_I(^4A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ bzw. $^4A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g})$ lassen sich nunmehr gelegentlich als Schulter der spinerlaubten Bande $\nu_1(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$ sowie als intensitätsschwache Bande zwischen den spinerlaubten Absorptionen $\nu_1(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$ und $\nu_2(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g})$ erkennen (vgl. Fig. 291). Sie sind vergleichsweise scharf und bilden im Falle des Rubins[21] die Grundlage des „*Rubin-Lasers*" (vgl. S. 177). Bei Komplexen mit high-spin-d^5-konfigurierten Zentren wie Mn^{2+} oder Fe^{3+}, für die keine spinerlaubten Übergänge existieren, sind naturgemäß die Interkombinationen als schwache Banden gut beobachtbar. Weder spinerlaubte noch -verbotene $d \rightarrow d$-Absorptionen beobachtet man trivialerweise bei Komplexen mit d^0- bzw. d^{10}-konfigurierten Zentren; derartige Koordinationsverbindungen erscheinen infolgedessen *farblos*, sofern sie nicht zu CT- oder Innerligand-Absorptionen Veranlassung geben.

[21] **Rubin** besteht aus α-Al_2O_3 (S. 1160), in welchem 1–8% der in oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten O^{2-}-Packung eingelagerten Al^{3+}-Ionen durch Cr^{3+}-Ionen ersetzt sind. Er *absorbiert* gelbgrünes sowie violettes Licht ($\tilde{\nu}_1$ um 18000 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2$ um 24000 cm^{-1}) und ist *transparent* für einen Teil des blauen Lichts und für das gesamte rote Licht ($\tilde{\nu}$ um 21000 sowie < 14000 cm^{-1}), was die *tiefrote* Farbe des Rubins mit ihrem leichten Stich ins *Purpurne* bedingt. Darüber hinaus *phosphoresziert* Rubin im *rotem* Bereich (verbotener Übergang $^2E_g \rightarrow {}^4A_{1g}$ bei $\tilde{\nu} = 14200$ cm^{-1}; der ^2E_g-Zustand wird ausgehend vom angeregten $^4T_{1g}$-Zustand erreicht, der u. a. unter Abgabe von IR-Quanten in den ^2E_g-Zustand wechselt).

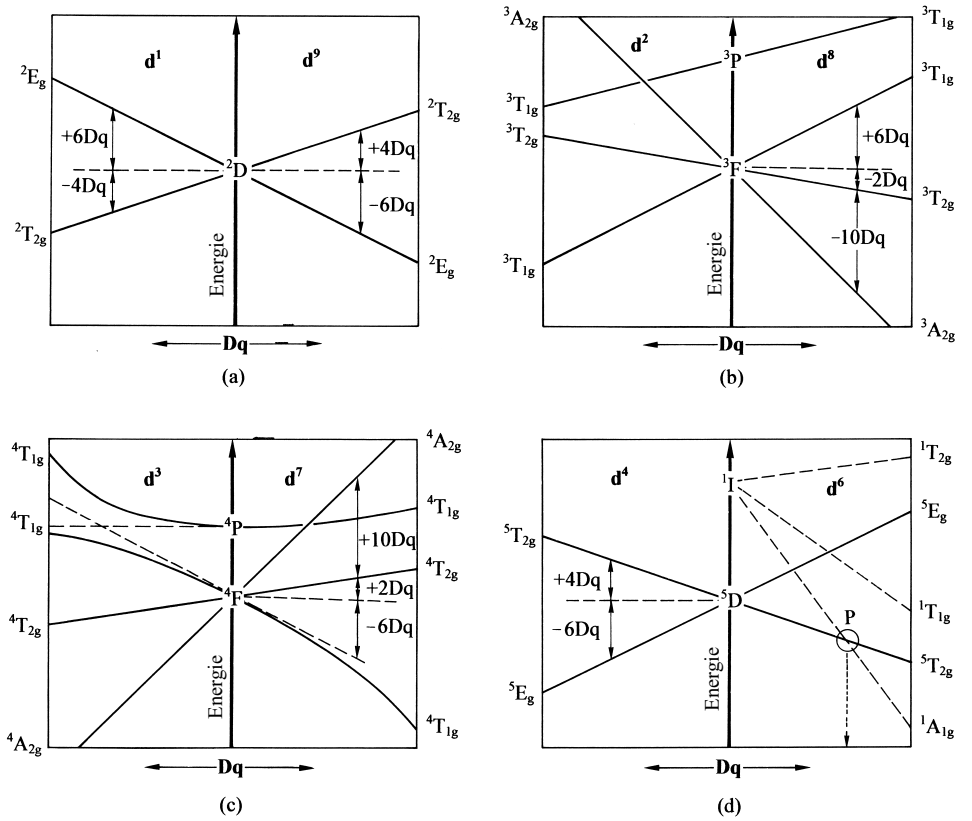


Fig. 292 Energieaufspaltung der Grundterme und multiplizitätsgleichen höheren Terme (**Orgeldiagramme**) für d^n-Elektronenkonfigurationen im *Oktaederfeld* (im Falle der d^5-Konfiguration existiert neben dem – nicht aufspaltbaren – ^{6}S-Grundterm kein Term der Multiplizität sechs). Für das *Tetraederfeld* ist antelle von d^n jeweils d^{10-n} zu setzen.

Größe der Termaufspaltungen und Lagen der d → d-Übergänge. Mit wachsender Stärke des Ligandenfeldes nimmt die Energieaufspaltung der Mehrelektronenzustände (Terme) ähnlich wie die der Einelektronenzustände zu, wobei die Aufspaltungen dem Energieschwerpunkt-Satz (S. 1356) gehorchen. Demgemäß sind die im oktaedrischen oder tetraedrischen Feld aus einem D-Term (5fach bahnentartet) gemäß Tab. 125 hervorgehenden Spaltterme E (2fach entartet) bzw. T_2 (3fach entartet) um 6 Dq bzw. 4 Dq hinsichtlich der Lage des D-Terms in entgegengesetzte Richtungen energetisch verschoben ($6 \times 2 = 3 \times 4$). Andererseits wandern die aus einem F-Term (7fach entartet) im Oktaeder- oder Tetraederfeld hervorgehenden Spaltterme A_2 (nicht entartet) um 12 Dq sowie T_2 (3fach entartet) um 2 Dq energetisch in eine Richtung, der Spaltterm T_1 (3fach entartet) um 6 Dq in die andere Richtung ($1 \times 12 + 3 \times 2 = 3 \times 6$). Die Fig. 292 a–d geben diesen Sachverhalt für die Grundterme von d^n-Elektronenkonfigurationen wieder (D im Falle von d^1, d^4, d^6, d^9; F im Falle von d^2, d^3, d^7, d^8; S im Falle von d^0, d^5, d^{10}). Somit lassen sich aus den Wellenzahlen der gefundenen und zugeordneten Absorptionsmaxima Dq-Werte berechnen.

Beispielsweise beobachtet man in Elektronenspektren von *oktaedrischen Komplexen des „dreiwertigen Chroms"* $Cr^{3+}(d^3)$ drei spinerlaubte Zentralionenbanden ν_1, ν_2 und ν_3 (s. oben), von denen die Bande ν_3 allerdings häufig durch eine intensivere CT-Absorption verdeckt ist (vgl. Fig. 291):

	$[CrF_6]^{3-}$ (*grün*)	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (*violett*)	$[Cr(ox)_3]^{3-}$ (*rotviolett*)	**Rubin**[21] (*rot*)	$[Cr(en)_3]^{3+}$ (*gelb*)	$[Cr(CN)_6]^{3-}$ (*gelb*)
$\tilde{\nu}_1(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$	14900	17400	17500	18000	21900	26700 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_2(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g})$	22700	24500	23900	24600	28500	32200 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_3(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g})$	34400	38600	–	–	–	–

Die Energie des Übergangs ν_1 entspricht nun nach Fig. 292c exakt 10 Dq. Sie nimmt erwartungsgemäß mit wachsender Ligandenfeldstärke – also für $CrL_6^{3+/3-}$ etwa in der Reihe $L = F^-, H_2O \approx ox, en, CN^-$ – zu (vgl. spektrochemische Reihe, S. 1357). Demgemäß erscheinen Cr^{3+}-Komplexe (und Entsprechendes gilt für Komplexe anderer Metallionen) mit Liganden wie CO, CN^-, PR_3, die ein sehr starkes Ligandenfeld erzeugen, mehr oder weniger *farblos*, falls sie keine CT-Absorptionen aufweisen. Beachtenswert ist ferner die Farbverschiebung von *grün* nach *rot* beim Übergang von „Chrom(III)-oxid" Cr_2O_3 zum gleichstrukturierten „Rubin" $Al_2O_3 \cdot 4\%Cr_2O_3$[21]. Sie beruht darauf, dass die kleineren Al^{3+}-Ionen in „Korund" Al_2O_3 sowie im Rubin eine O^{2-}-Packung mit kleineren Oktaederlücken bedingen als die größeren Cr^{3+}-Ionen in Cr_2O_3, sodass also der Übergang $Cr_2O_3 \rightarrow$ Rubin, d.h. der Wechsel von Cr^{3+} in kleinere, oktaedrisch durch O^{2-} begrenzte Lücken mit einer Verstärkung des Ligandenfeldes und – als Folge hiervon – mit einer Farbänderung verbunden ist[22].

Kreuzung von Spalttermen und Konsequenzen für d → d-Übergänge. Vielfach überschneiden sich die aus Termaufspaltungen im Ligandenfeld hervorgehenden Spaltterme, was je nachdem, ob die sich kreuzenden Spaltterme gleiche oder ungleiche Bezeichnungen (Symmetrie) aufweisen, unterschiedliche Folgen haben kann:

(i) *Spaltterme ungleicher Symmetrie können sich überschneiden*. Als Beispiele sind in Fig. 292b–d „*Kreuzungen*" der Spaltterme eines höheren Terms (^3P, ^4P, ^1I) mit dem energieärmsten Spaltterm des Grundterms (^3F, ^4F, ^5D) wiedergegeben. Ersichtlicherweise bildet hierbei der $^1A_{1g}$-Spaltterm des ^1I-Terms von d^6-konfigurierten oktaedrischen Metallzentren, der mit wachsender Ligandenfeldstärke energetisch besonders stark abgesenkt wird, nach seiner Kreuzung mit dem Spaltterm $^5T_{2g}$ des Grundterms ^5D (Punkt P im Diagramm der Fig. 292d) den energieärmsten Zustand des Systems. Ganz im Sinne des auf S. 1358 im Rahmen des Einelektronenmodells Besprochenen führen somit d^6-Konfigurationen zu einem Quintett-Grundzustand im schwächeren oktaedrischen Feld (high-spin-Zustand mit 4 ungepaarten Elektronen) und zu einem Singulett-Grundzustand im stärkeren oktaedrischen Feld (low-spin-Zustand mit keinem ungepaarten Elektron). In analoger Weise verwandeln starke Oktaederfelder den ^5E_g-, $^6A_{1g}$- und $^4T_{1g}$-Grundspaltterm der d^4-, d^5- und d^7-Konfiguration in einen $^3T_{1g}$-, $^2T_{2g}$ und ^2E_g-Grundspaltterm kleinerer Multiplizität. Entspricht die Ligandenfeldstärke Dq der Liganden in d^6-Komplexen etwa dem Wert, der sich für den Kreuzungspunkt P ergibt (Fig. 292d), so existieren diese Komplexe nebeneinander in der high- und low-spin Form („Cross over" Komplexe; z.B. $[Fe^{II}(o\text{-Phenanthrolin})_2(NCS)_2]$.

Mit dem Wechsel der Multiplizität des Grundspaltterms ändert sich zugleich die Zahl zu erwartender spinerlaubter d → d-Übergänge, sodass umgekehrt aus der Zahl beobachtbarer Absorptionen auf den high- oder low-spin-Zustand von Komplexen geschlossen werden kann. Beispielsweise erwartet man laut Fig. 292d für oktaedrische Komplexe des „zweiwertigen Eisens" Fe^{2+} bzw. „dreiwertigen Cobalts" Co^{3+} (jeweils sechs d-Elektronen) im high-spin-Fall eine spinerlaubte Absorption im sichtbaren Bereich ($^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$), im low-spin-Fall aber zwei derartige Absorptionen ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$). In der Tat erscheint in den Elektronenspektren von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, $[CoF_6]^{3-}$ eine Bande, in jenen von $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ zwei Banden, was die aus magnetischen Messungen geschlossene high- und low-spin-Zuordnung der Komplexe bestätigt (im Falle von $[CoF_6]^{3-}$ ist die Absorption aufgrund des Jahn-Teller-Effekts aufgespalten).

(ii) *Spaltterme gleicher Symmetrie können sich nicht überschneiden* („*Kreuzungsverbot*"). Denn die im Falle gleicher Symmetrie mögliche quantenmechanische Termwechselwirkung, die den oberen Term energetisch anhebt, den unteren Term absenkt, wird umso größer, je weiter sich die betreffenden Terme energetisch annähern. Beispielsweise müssten sich bei d^3-konfigurierten Metallzentren der aus dem ^4F-Term im Oktaederfeld hervorgehende $^4T_{1g}$-Spaltterm mit dem $^4T_{1g}$-Spaltterm des ^4P-Terms kreuzen (Fig. 292c, gestrichelte Linien). Tatsächlich gehen sich aber die Termaufspaltungen „aus dem Wege" (Fig. 292c, ausgezogene Linien), sodass die energetische Anhebung des aus dem ^4F-Term im Oktaederfeld erzeugten $^4T_{1g}$-Spaltterms weniger als 6 Dq beträgt. Legt man infolgedessen der Energie $\tilde{\nu}_2$ des Übergangs $\nu_2(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g})$ bei oktaedrischen Cr^{3+}-Komplexen den Wert 18 Dq zugrunde und berechnet die Energie $\tilde{\nu}_2 = 1.8\,\tilde{\nu}_1$ aus der Energie $\tilde{\nu}_1$ des Übergangs $\nu_1(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$, welche 10 Dq beträgt, so ergeben sich zu große Werte (z.B. $\tilde{\nu}_2[CrF_6]^{3-} = 1.8 \times 14900 = 26820\ cm^{-1}$; gefunden $22700\ cm^{-1}$).

Berücksichtigung kovalenter Bindungsanteile. Neben einer Berücksichtigung der durch das Kreuzungsverbot bedingten Abweichung der Energie von Spalttermen erfordert eine quantitative Auswertung der Spektren häufig noch *Korrekturen*, welche die Abnahme der d-Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beim Übergang von freien zu komplexierten Metallionen erfassen oder – gleichbedeutend – welche berücksichtigen, dass Metall-Ligand-Bindungen neben elektrovalenten auch kovalente Anteile aufweisen, entsprechend einer gewissen Delokalisation der d-Elektronen in Richtung Liganden. Die interelektronischen

[22] Im **Smaragd** ersetzt Cr^{3+} einen Teil der oktaedrisch von O^{2-}-Ionen umgebenen Al^{3+}-Ionen des Berylls $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Seine *grüne* Farbe beruht auf der *Transparenz* im blauen und grünen Bereich (*Absorption* im violetten sowie gelben und roten Bereich; *Phosphoreszenz* wie im Falle von Rubin[21] bei $\tilde{\nu}$ ($^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$) = $14200\ cm^{-1}$). Die mit dem Übergang Rubin → Smaragd verbundene Farbänderung *rot* → *grün* beruht nicht auf einer Änderung des Cr^{3+}/O^{2-}-Abstandes, sondern auf einer Erhöhung des Kovalenzanteils der Bindung (s. unten).

Wechselwirkungen der d-Elektronen werden in den „freien Metallionen" durch die **Racah-Parameter** B und C („*interelektronische Abstoßungsparameter*") erfasst, welche ihrerseits aus den Spektren der freien Ionen erhältlich sind (B ca. 1000 cm^{-1}; C ≈ 4 B). Ihr Wert nimmt als Folge der d-Elektronendelokalisation beim Übergang zu den „ligandenkoordinierten Ionen" ab („*nephelauxetischer Effekt*")[23]. Nach der Stärke des nephelauxetischen Effekts lassen sich Metallionen bzw. Liganden zu „*nephelauxetischen Reihen*" ordnen, z. B. $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+}$ bzw. $F^- < H_2O < NH_3 < Cl^- < CN^- < Br^- < N_3^- < I^-$.

CT-Übergänge

Die CT-Übergänge, die zu intensiven, mit ihren Maxima meist im nichtsichtbaren UV-Bereich liegenden Absorptionsbanden führen (man „sieht" nur den langwelligen Bandenabfall), lassen sich – in grober Näherung (vgl. S. 176) – als Elektronenübergänge zwischen Zentren und Liganden der Komplexe veranschaulichen. Je nachdem ob hierbei das Elektron vom Liganden zum Metallzentrum oder vom Metallzentrum zum Liganden überwechselt, spricht man bei den im Elektronenspektrum beobachtbaren Absorptionen von „*Metallreduktions-*" oder „*Metalloxidationsbanden*".

Metallreduktionsbanden. Die Lage der Metallreduktionsbanden hängt von der für den Elektronenwechselprozess $e_{Ligand} \rightarrow e_{Metallzentrum}$ aufzuwendenden Energie ab, wobei sich letztere in Richtung sinkender Ionisierungsenergie der Liganden und wachsender Elektronenaffinität der Metallzentren erniedrigt. So geben etwa „*Halogenid*"-Liganden in der Reihenfolge $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ zunehmend leichter ein Elektron ab, d. h. sie lassen sich in gleicher Richtung zunehmend leichter oxidieren. Dies hat zur Folge, dass die beiden CT-Absorptionen der Komplexe $[CrX(NH_3)_5]^{2+}$ (X = Halogen) in Richtung X = F, Cl, Br, I zunehmend langwelliger erscheinen (32000/42000 für X = Cl; 31000/41000 für X = Br; 26000/33000 cm^{-1} für X = I). Leichter als die einfach-geladenen Halogenide vermögen die entsprechenden zweifach-geladenen Chalkogenide O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-} ein Elektron abzugeben. Demgemäß erscheinen Übergangsmetall-„*Oxide*" im Unterschied zu entsprechenden Fluoriden vielfach bereits farbig. Als Beispiele seien das intensiv *gelbe* Chromat CrO_4^{2-} und *violette* Permanganat MnO_4^- genannt, welche d^0-konfigurierte Metallzentren enthalten, sodass die Farbe keinesfalls auf d→d-Übergänge zurückgehen kann. In beiden Komplexen bietet zudem das hoch oxidierte und deshalb besonders leicht Elektronenaufnehmende, also reduzierbare Metallzentrum eine ideale Voraussetzung für einen CT-Übergang. Das verglichen mit Oxid noch reduktionsfreudigere „*Sulfid*" bildet schließlich mit den meisten Übergangsmetallkationen *farbenprächtige* Verbindungen. Entsprechend der wachsenden Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Wechsel von (späteren) *Übergangsmetallen* zu schwereren Gruppenhomologen beobachtet man bei vergleichbaren homologen Komplexen eine Verschiebung der CT-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen (kleineren Wellenlängen) bei Ersatz eines Metallzentrums aus der 1. bzw. 2. Periode durch ein solches aus der 2. bzw. 3. Periode („Farbabnahme"). Beispiele sind etwa die Komplexe MnO_4^- (*violett*), TcO_4^- (*blassgelb*), ReO_4^- (*farblos*).

Wegen der Intensität der CT-Absorptionen wurden Übergangsmetallverbindungen mit CT-Übergängen schon frühzeitig als rote bis gelbe **Farbpigmente** geschätzt. Beispiele bilden hierfür etwa die *gelben* bis *roten* Fe(III)-oxide ($Fe^{3+}O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}O^-$; Ockerfarben der Böden, Venezianischrot Fe_2O_3), die *gelben* bis *roten* „Metallsulfide" ($M^{n+}S^{2-} \rightarrow M^{(n-1)+}S^-$; Cadmiumgelb CdS, Zinnoberrot HgS, Auripigment As_2S_3), das „Neapel*gelb*" $Pb_3(SbO_4)_2$ ($Sb^{5+}O^{2-} \rightarrow Sb^{4+}O^-$), das „Chrom*gelb*" $PbCrO_4$ ($Cr^{6+}O^{2-} \rightarrow Cr^{5+}O^-$) (vgl. hierzu S. 1424). Darüber hinaus wird die Bildung farbiger Komplexe mit CT-Banden in der analytischen Chemie genutzt. Als Beispiele für derartige **Farbreaktionen** seien die Bildung von *blutrotem* „Eisenrhodanid" aus Fe^{3+} und SCN^- (S. 1651) sowie von *orangefarbenen* „Peroxotitanylsulfat" aus $TiOSO_4$ und H_2O_2 (S. 1527) genannt.

Metalloxidationsbanden. Elektronenwechselprozesse des Typs $e_{Metallzentrum} \rightarrow e_{Ligand}$ sind dann möglich, wenn Liganden wie CO, CN^-, NO, PR_3, AsR_3, Heteroaromaten (z. B. py, bipy, phen) energetisch tiefliegende, elektronenunbesetzte π*- oder d-Orbitale aufweisen, und die Metallzentren leicht oxidierbar sind. Bei polynuklearen Komplexen mit *Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen* kann der durch Lichtenergieaufnahme hervorgerufene Elektronenübergang auch von Zentren kleinerer zu – anders koordinierten – Zentren höherer Oxidationsstufe erfolgen. Demgemäß zeigen viele Verbindungen bei Anwesenheit zweier Oxidationsstufen des gleichen Elements im Komplex intensive Farben. Als Beispiele seien genannt: *blaues* $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]^-$ („Berliner Blau", S. 1650), *rote* „Mennige" $[Pb_2^{II}Pb^{IV}O_2]$ (S. 1026), „Molybdän"- und „Wolfram*blau*" (S. 1591), *blaues* „Cer(III,IV)-hydroxid", *blauschwarzes* „Cäsium-antimon(III,V)-chlorid", *schwarzgrünes* „Fe(II,III)-hydroxid". Der Elektronenübergang erfolgt hier über die Liganden zwischen den Metallatomen (vgl. 1397).

[23] nephele (griech.) = Nebel; auxesis (griech.) = Ausbreitung.

2.3 Molekülorbital-Theorie der Komplexe[1]

Valenzstruktur- und Ligandenfeld-Theorie sind lediglich spezielle Fälle der allgemeineren, von F. Hund und R. S. Mulliken um 1930 als Bindungsmodell für Moleküle entwickelten und etwas später (1935) von J. H. van Vleck zur Erklärung des Bindungszustands von Komplexen genutzten **Molekülorbital-(MO-)Theorie** („*Theorie der Molekülzustände*"). Im Rahmen dieser Theorie wird – im Sinne des auf S. 343 f. Besprochenen – angenommen, dass sich die *Valenzelektronen* der Koordinationsverbindungen *im Felde der Atomrümpfe sowohl der Metallzentren als auch der Liganden* bewegen.

VB- und LF-Theorie stellen – genau genommen – anschaulich vereinfachte, „leicht handhabbare" Abarten der MO-Theorie dar, aus der sie unter Überbewertung gewisser Gesichtspunkte und Vernachlässigung anderer Fakten hervorgehen. So behandelt die VB-Theorie im Wesentlichen nur die kovalenten Bindungsanteile der Komplexe im Grundzustand und untersucht die Folgen, die sich im Rahmen des gewählten (kovalenten) Bindungsmodells hinsichtlich Struktur, Stabilität und Magnetismus der Verbindungen ergeben (S. 1349). Dieses Vorgehen hat sich bei einer Reihe von Komplexen mit Liganden wie CO, CN^-, CNR, NO, PR_3, AsR_3, π-C_nH_m bewährt, kann aber bei Komplexen mit Liganden, die wie F^-, H_2O, NH_3 Koordinationsbindungen mit hohen elektrovalenten Anteilen ausbilden, zu falschen Eigenschaftsvorhersagen führen. Auch lässt sich naturgemäß das optische Verhalten der Komplexe nicht deuten (angeregte Zustände bleiben im Rahmen der einfachen VB-Theorie üblicherweise unberücksichtigt).

Die LF-Theorie stellt andererseits den elektrovalenten Anteil der Koordinationsbindungen in den Vordergrund und untersucht die elektrostatischen Wirkungen der als punktförmige Ladungen behandelten Liganden auf die Energie der d-Valenzelektronen von Komplexzentren (S. 1354). Dieses Vorgehen ermöglicht es, Fragen hinsichtlich Stabilität, Struktur, Magnetismus oder Farbe sehr vieler Komplexe – zumindest qualitativ – ohne großen Aufwand richtig zu beantworten. Tatsächlich spielen aber für Koordinationsverbindungen keineswegs nur Elektrovalenzanteile, sondern auch Kovalenzanteile vielfach eine erhebliche Rolle. Dies ergibt sich schon daraus, dass gerade der Ligand CO, der keine Ionenladung trägt und fast kein Dipolmoment aufweist, eine besonders starke, im Rahmen der LF-Theorie unerwartete Feldwirkung ausübt. Auch deuten die optischen Spektren (vgl. spektrochemische Reihe sowie Racah-Parameter, S. 1357, 1374) sowie ESR- und NMR-spektroskopische Studien in vielen Fällen auf eine Delokalisation der d-Elektronen des Koordinationszentrums über den gesamten Komplex. Demgemäß hat sich die LF-Theorie insbesondere im Falle von Komplexen mit stark gebundenen Liganden wie CO, CN^-, CNR, NO, PR_3, AsR_3, π-C_nH_m als weniger geeignet erwiesen.

Die Molekülorbital-Theorie ermöglicht derzeit die umfassendste Deutung der Eigenschaften von Komplexen, und zwar ungeachtet dessen, ob die koordinativen Bindungen mehr kovalenter oder mehr elektrovalenter Natur sind. Dem Gewinn einer besseren Annäherung an die wahren Bindungsverhältnisse steht aber der Verlust an Anschaulichkeit und ein beträchtliches Anwachsen der – mit modernen Computern allerdings leicht lösbaren – Rechenprobleme entgegen. Mithilfe vereinfachender Annahmen kommt man, wie nachfolgend anhand oktaedrisch gebauter Komplexe und auf S. 1581 sowie 1757 anhand von Clustern mit Metall-Metall-Bindungen gezeigt sei, auch im Rahmen der MO-Theorie ohne allzu großen Aufwand zu ersten, qualitativen Aussagen über Eigenschaften von Komplexen.

2.3.1 Molekülorbitalschemata der Komplexe

Molekülorbitale der Komplexe

Ähnlich wie im Falle des mehratomigen Moleküls Wasser (S. 355) lassen sich die Molekülorbitale der aus vielen Atomen bestehenden Komplexe im Rahmen der LCAO-MO- Methode (S. 347) näherungsweise über eine *lineare Kombination von Atomorbitalen* herleiten. Zur Vereinfachung des Problems geht man allerdings nicht von den Orbitalen aller Atome der Komplexe aus, sondern man berücksichtigt nur die d- und nächst höhere s- sowie p-Valenzschale des Komplexzentrums ($d_{x^2-y^2}$-, d_{z^2}-, d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-, s-, p_x-, p_y-, p_z-Orbitale; vgl. S. 331, 333, 334) und für jeden Liganden ein – das „freie" Elektronenpaar beherbergende – Orbital von σ-Symmetrie sowie – gegebenenfalls – weitere besetzte oder unbesetzte Ligandenorbitale von π-Symmetrie. Im Falle oktaedrischer Komplexe führt dann die positive oder negative Überlappung der aus den Metallorbitalen des Typs s (A_{1g}-Zustand), p_x, p_y, p_z (T_{1u}-Zustände) sowie $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (e_g-Zustände) hervorgehenden sechs d^2sp^3-Hybridorbitale (S. 361 f) mit den Ligandenorbitalen von σ-Symmetrie (z. B. sp^3-, sp^2-, sp-Hybridorbitale im Falle von $:NH_3$, $:NO_2^-$, :CO; π-Mole-

külorbital im Falle von $CH_2{=}CH_2$) zu bindenden oder antibindenden σ-Molekülorbitalen, wie die Fig. 293 a und b für eine einzige Metall-Ligand-Wechselbeziehung zum Ausdruck bringen (tatsächlich müssen bei oktaedrischen Komplexen alle sechs d^2sp^3-Hybridorbitale oder – gleichbedeutend – die a_{1g}-, t_{2u}- und e_g-Metallzustände mit den σ-Orbitalen der sechs Liganden in der weiter unten diskutierten Weise kombiniert werden). Die Fig. 293 c und d veranschaulichen Beispiele bindender σ-Molekülorbitale einer koordinativen Metall-Carbonyl- bzw. Metall-Ethylen-Bindung.

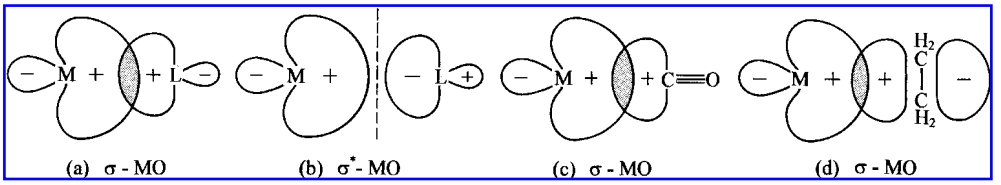


Fig. 293 *Bindende* σ-Molekülorbitale aus einem Metall-Hybridorbital und (a) einem Liganden-sp″-Hybridorbital, (c) einem Carbonyl-sp-Hybridorbital, (d) einem Ethylen π-Molekülorbital sowie (b) *antibindendes* σ-Molekülorbital aus einem Metall- und Liganden-Hybridorbital.

In entsprechender Weise führt die positive und negative Interferenz der Metallorbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_{2g}-Zustände) mit Ligandenorbitalen von π-Symmetrie zu bindenden und antibindenden π-Molekülorbitalen. Als Beispiele sind in den Fig. 294 a–d bindende π-Molekülorbitale wiedergegeben, die aus einer positiven Überlappung eines d_{xy}-Metallorbitals mit einem p_y-Ligandenorbital (Fig. 294 a; L z. B. F^-, O^{2-}, NH_2^-), einem d_{xy}-Ligandenorbital (Fig. 294 b) einem Carbonyl-π*-Molekülorbital (Fig. 294 c) bzw. einem Ethylen-π*-Molekülorbital (Fig. 294 d) resultieren.

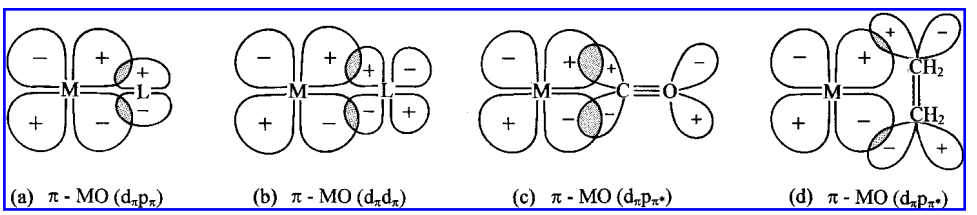


Fig. 294 Bindende π-Molekülorbitale aus einem Metall-d-Orbital und (a) einem Liganden-p-Atomorbital, (b) einem Liganden-d-Atomorbital, (c) einem Carbonyl-π*-Molekülorbital, (d) einem Ethylen-π*-Molekülorbital.

Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe

Zur Aufstellung eines Energieniveau-Diagramms oktaedrischer Komplexe verfährt man am besten in der Weise, dass man zunächst die sechs Ligandenorbitale vom σ-Typ miteinander zu sechs „Liganden-Symmetrieorbitalen" kombiniert, welche die für σ-Beziehungen mit geeigneten Metallorbitalen (a_{1g}-, t_{1u}-, e_g-Zustände bei oktaedrischen Komplexen, siehe oben) geforderte Symmetrie (a_{1g}, t_{2u}, e_g) aufweisen. Berücksichtigt man nunmehr, dass (i) die Energie der Metallorbitale in Richtung d < s < p anwächst, (ii) die σ-Orbitale der Liganden energieärmer als die d-Orbitale des Metalls sind und (iii) die Metall- mit den Ligandenorbitalen in der Reihenfolge $e_g < t_{1u} < a_{1g}$ zunehmend besser überlappen, so erhält man das in Fig. 295 a wiedergegebene, für oktaedrische Komplexe ohne π-Wechselwirkungen charakteristische Energieniveau-Schema. Es umfasst die sieben unterschiedlichen Niveaus der insgesamt 15 Molekülorbitale, von denen 6 bindend (geordnet nach steigender Energie: a_{1g}-, t_{1u}-, e_g-Zustände), 3 nichtbindend (t_{2g}-Zustand) und 6 antibindend sind (e_g^*-, t_{1u}^*-, a_{1g}^*-Zustände).

Die 6 *freien Elektronenpaare der Liganden oktaedrischer Komplexe* besetzen gemäß Fig. 295 a die 6 bindenden Molekülorbitale des Typs a_{1g}, t_{1u} und e_g. An ihrer Bildung sind neben den 6 σ-Orbitalen der Liganden zwei d-, ein s- und drei p-Metall-Atomorbitale beteiligt oder – gleichbedeutend – sechs d^2sp^3-Metall-Hybridorbitale. Damit bringt in Fig. 295 a der *untere Teil des Energieniveau-Schemas die Aussagen der VB-Theorie* zum Ausdruck (vgl. S. 1349). Die 6 bindenden Molekülorbitale weisen sowohl Metall- als auch Ligandencharakter auf, doch wächst der Liganden- auf Kosten des Metallcharakters mit zunehmendem Elektrovalenzanteil der Koordinationsbindungen, womit sich die experimentell beobachtete, mehr oder weniger große **Polarität** der ML-Bindungen erklärt (der Elektrovalenzanteil erhöht sich mit zunehmendem

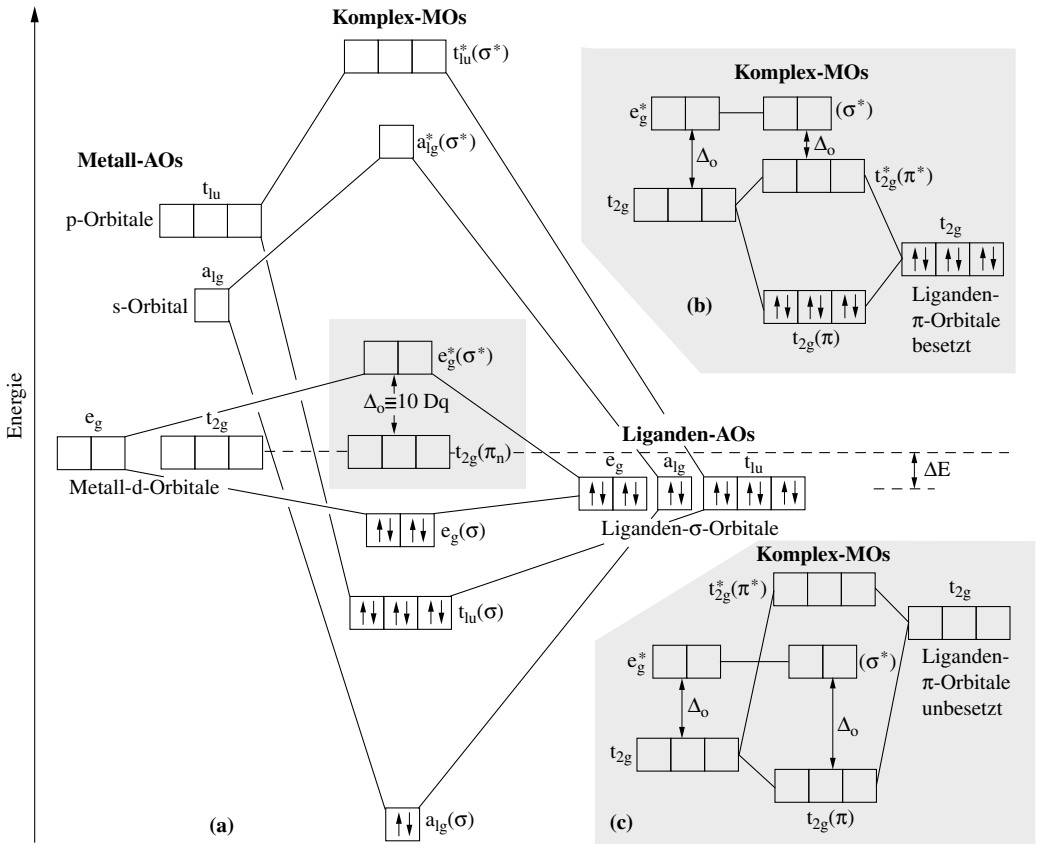


Fig. 295 Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe ohne π-Wechselwirkungen (a) bzw. mit π-Wechselwirkungen im Falle besetzter (b) oder unbesetzter (c) Ligandenorbitale vom π-Typ (AO, MO, LO = Atom-, Molekül-, Ligandenorbital). Nicht berücksichtigt in (b) und (c) sind π-Ligandenorbitale der Symmetrie t_{1g}, t_{1u}, t_{2u}, die nicht oder nur unerheblich mit Metall-Atomorbitalen interferieren[29].

Unterschied der Elektronegativität des Metallzentrums und der Liganden; in gleicher Richtung vergrößert sich der Unterschied ΔE (vgl. Fig. 295a) der Energie von Metall-d- und Liganden-σ-Orbitalen).

Die *Valenz-d-Elektronen des Zentrums oktaedrischer Komplexe* besetzen gemäß Fig. 295a die Molekülorbitale des Typs t_{2g} (nicht-bindend) und e_g^* (mehr oder minder antibindend), die sich energetisch an die 6 bindenden Molekülorbitale anschließen. Die Energieaufspaltung $\Delta_o \triangleq 10$ Dq entspricht der analogen Ligandenfeld-Aufspaltung der d-Orbitale in energieärmere dreifach-entartete und energiereichere zweifach entartete d-Zustände. Damit bringt in Fig. 295a der *mittlere Teil des Energieniveau-Schemas die Aussagen der LF-Theorie* zum Ausdruck (vgl. S. 1354) mit allen Folgerungen hinsichtlich der magnetischen und optischen Komplexeigenschaften. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass das energetisch höher liegende e_g^*-Molekülorbital nunmehr antibindend ist und einen gewissen Ligandencharakter aufweist, womit sich die experimentell beobachtete **Delokalisation** der d-Elektronen erklärt. Mit wachsendem Kovalenzanteil der Koordinationsbindungen, d.h. mit abnehmendem Unterschied ΔE (Fig. 295a) der Energie von Metall-d- und Liganden-σ-Orbitalen wächst der Ligandencharakter des e_g^*-Molekülorbitals (vgl. hierzu Fig. 120, S. 355). Somit wird die Größe $\Delta_o \triangleq 10$ Dq im Rahmen der MO-Theorie nicht wie im Falle der LF-Theorie ausschließlich durch elektrovalente, sondern zusätzlich durch kovalente Einflüsse bestimmt.

Die nicht-bindenden t_{2g}-Zustände sind reine Metall-Zustände, sofern die Liganden keine Orbitale vom π-Typ aufweisen. Ist letzteres jedoch der Fall, so ergeben sich zwei mögliche Situationen für oktaedrische Komplexe mit π-Wechselwirkungen: die aus Ligandenorbitalen mit π-Symmetrie durch Kombination hervorgehenden drei entarteten „Symmetrieorbitale" des Typs t_{2g}[24] sind gemäß Fig. 295b (rechte Seite) mit Elektronen besetzt und energieärmer als die t_{2g}-Orbitale des Metalls (Beispiel: $[CoF_6]^{3-}$), gemäß

Fig. 295c (rechte Seite) nicht mit Elektronen besetzt und dann energiereicher als die t_{2g}-Orbitale des Metalls (Beispiel: $[Co(CN)_6]^{3-}$). Die Wechselwirkung der t_{2g}-Metall- und -Ligandenorbitale führt in ersterem Fall (Fig. 295b; **π-Hinbindungen:** M⇇L) zu einer Verringerung, in letzterem Fall (Fig. 295c; **π-Rückbindungen:** M⇆L) zu einer Vergrößerung der Energieaufspaltung $\Delta_o \triangleq 10$ Dq. Dieser Sachverhalt erklärt die Ligandenfolge in der **spektrochemischen Reihe**, d. h. die Stellung von Liganden wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} (π-Hinbindungen) am Anfang, von Liganden wie NO_2^-, CN^-, CO (π-Rückbindungen) am Ende der Reihe. Des Weiteren wird der Befund verständlich, dass Komplexe wie $Cr(CO)_6$ mit Liganden des letzteren Typs häufig *farblos* sind, falls diese Liganden keine CT-Absorptionen verursachen, da eine größere Energieaufspaltung Δ_o kürzerwellige **d→d-Übergänge** zur Folge hat. Schließlich ermöglichen Energieniveau-Schemata wie das der Fig. 295 auch ein besseres Verständnis der **CT-Absorptionen**. Diese rühren im Falle der Metallreduktionsbanden (Metalloxidationsbanden) von *Übergängen* der Elektronen aus energieärmeren, besetzten Molekülorbitalen mit vorwiegend *Ligandencharakter* (*Metallcharakter*) zu energiereicheren elektronenfreien Molekülorbitalen mit vorwiegend *Metallcharakter* (*Ligandencharakter*). Bei oktaedrischen Komplexen mit π-Wechselwirkungen können CT-Absorptionen etwa auf Elektronenübergängen aus besetzten nicht-bindenden π-Ligandenorbitalen[24] in σ-Komplexorbitale des Typs t_{2g} oder e_g^* bzw. auf Elektronenübergängen aus σ-Komplexorbitalen des Typs t_{2g} oder e_g^* in unbesetzte nicht-bindende π-Ligandenorbitale[24] beruhen.

2.3.2 Edelgasregel, 18-Elektronenregel

Bei Besetzung *aller bindenden* und *nichtbindenden* Molekülorbitale mit jeweils 2 Elektronen entgegengesetzten Spins erlangt das oktaedrische Komplexzentrum wie etwa dreiwertiges Cobalt Co^{3+} (d^6) im Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 18 Außenelektronen ($a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$-Elektronenkonfiguration) und mithin Edelgaskonfiguration. Dieser, die **Edelgasregel** bestätigende Sachverhalt gilt allgemein für Komplexe ML_n (L = Zweielektronen-Ligand; n = Koordinationszahl von M): von den 9 Valenzorbitalen des Komplexzentrums (fünf d-, ein s-, drei p-Zustände) kombinieren n Orbitale mit den σ-Orbitalen der n Liganden zu n bindenden und n antibindenden Molekülorbitalen. Es verbleiben dann $9-n$ nichtbindende Molekülorbitale, welche zusammen mit den n bindenden Molekülorbitalen bei doppelter Elektronenbesetzung genau $[(9-n)+n]$ x2 = 18 Elektronen aufzunehmen vermögen.

Die MO-Schemata der Komplexe ML_n mit ihren *n bindenden*, $(9-n)$ *nichtbindenden* und *n antibindenden Molekülorbitalen* liefern schließlich auch Erklärungen für die Beobachtung, dass die **18-Elektronenregel** in Abhängigkeit von der Art der Komplexliganden und -zentren *mehr oder minder streng befolgt* wird. Gemäß oben Besprochenem fordert die 18-*Valenzelektronenregel* eine Auffüllung sowohl aller bindenden als auch aller nichtbindenden MOs der Komplexe mit Elektronen. Sie ist immer dann *gut erfüllt*, wenn die nichtbindenden MOs als Folge der gewählten Komplexliganden und -zentren den antibindenden MOs energetisch fern und den bindenden MOs energetisch benachbart sind. Die Zahl von 18 Elektronen kann aber *unterschritten* bzw. *überschritten* werden, falls nichtbindende MOs energetisch vergleichsweise hoch bzw. antibindende MOs energetisch vergleichsweise tief liegen. Der Sachverhalt sei anhand *oktaedrisch koordinierter Komplexe* verdeutlicht, bei denen man wie auch bei anderen Komplexen drei Verbindungsklassen unterscheiden kann.

(i) Wie erwähnt, führen Liganden mit π-*Akzeptorcharakter* (z. B. CN^-, CO, CNR, PF_3, ungesättigte Kohlenwasserstoffe), d. h. *Liganden mit starkem Ligandenfeld* (vgl. S. 1357) bei Komplexzentren mit oktaedrischer Koordination zu einer großen Energiedifferenz $\Delta_o \triangleq 10$ Dq zwischen nichtbindenden und antibindenden MOs und zu einer starken Energieannäherung der nichtbindenden und bindenden MOs (vgl. Fig. 295a, c). Demgemäß strebt das Komplexzentrum die Ausbildung einer Edelgasschale an. In entsprechender Weise führen die betreffenden Liganden auch bei nicht-oktaedrischer Koordination in der Regel zu Komplexen, denen Zentren mit 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele: $[V^{-I}(CO)_6]^-$, $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Fe^0(PF_3)_5]$, $[Ni^0(CNR)_4]$, $[CpMn^I(CO)_3]$, $[W(CN)_8]^{4-}$).

(ii) Andererseits führen *Liganden mit schwachem bis mittlerem Ligandenfeld* (z. B. Liganden mit π-*Donorcharakter* wie Halogenid, Chalkogenid, aber auch Liganden wie Amine; vgl. S. 1357) bei oktaedrisch koordinierten Metallen der 1. *Übergangsreihe* zu vergleichsweise kleinen Energiedifferenzen $\Delta_o \triangleq 10$ Dq (vgl. Fig. 295a, b). Als Folge hiervon können die nichtbindenden t_{2g}-Zustände (t_{2g}^*-Zustände bei Vorliegen von π-Hinbindungen) wahlweise bis zu 6, die energetisch nicht all zu hoch liegenden e_g^*-Zustände wahlweise bis zu 4 Elektronen aufnehmen, sodass auch Komplexe resultieren, denen Zentren mit weniger

[24] Liganden weisen maximal 2 Orbitale vom π-Typ auf (z. B. p_y, p_z, falls p_x für σ-Bindungen genutzt wird), sodass also maximal $6 \times 2 = 12$ π-Ligandenorbitale zur Verfügung stehen. Sie kombinieren im Falle oktaedrischer Komplexe zu Symmetrieorbitalen des Typs t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} und t_{2u} (jeweils dreifach entartet). Unter ihnen interferieren nur die t_{2g}-, nicht aber die t_{1u}-Zustände mit symmetriegleichen Metallzuständen, da die t_{1u}-Metallzustände bereits für σ-Bindungen (s. oben) genutzt werden. Für die t_{1g}- und t_{2u}-Ligandenorbitale stehen keine symmetriegleichen Metallorbitale zur Verfügung. t_{1g}-, und t_{2u}-Zustände stellen somit nicht-bindende Ligandenorbitale dar.

oder mehr als 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele: $[Ti^{IV}F_6^{2-}]$ mit 12 VE, $[V^{IV}Cl_6]^{2-}$ mit 13 VE, $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ mit 14 VE, $[Cr^{III}Cl_6]^{3-}$ mit 15 VE, $[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ mit 16 VE, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$ mit 17 VE, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ mit 19 VE, $[Ni(en)_3]^{2+}$ mit 20 VE, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ mit 21 VE, $[Zn(en)_3]^{2+}$ mit 22 VE). Zu letzterer Klasse von Verbindungen, bei denen die Zusammensetzung im wesentlichen durch eine symmetrische Anordung der Liganden um das Metallzentrum bestimmt wird, zählen auch viele Komplexe mit tetraedrischer Koordination, die in der Regel zu vergleichsweise kleiner Energiedifferenz Δ_t führt (vgl. S. 1360; Beispiele: Metallate MO_4^{n-}).

(iii) Bei oktaedrisch mit Liganden schwachen bis mittleren Feldes koordinierten Metallen der 2. *und* 3. *Übergangsreihe* ist $\Delta_o \triangleq 10$ Dq insgesamt größer als bei entsprechend koordinierten Metallen der 1. Übergangsreihe. Als Folge hiervon können zwar die nichtbindenden t_{2g}-Zustände (t_{2g}^*-Zustände) wahlweise mit bis zu 6 Elektronen besetzt werden, während die nunmehr energetisch deutlich höher liegenden e_g^*-Zustände keine Tendenz zur Elektronenaufnahme aufweisen, sodass Komplexe gebildet werden, denen Zentren mit bis zu 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele $[W^{VI}Cl_6/W^{V}Cl_6^-/W^{IV}Cl_6^{2-}]$ mit 12/13/14 VE bzw. $[Pt^{VI}F_6/Pt^{V}F_6^-/Pt^{IV}F_6^{2-}]$ mit 16/17/18 VE). Selbst im Falle der Koordination mit starken π-Akzeptor-Liganden (s. o.) lässt sich letzterer Verbindungstyp vielfach verifizieren, wobei die betreffenden Komplexe der *frühen bis mittleren Übergangsmetalle* dann eine mehr oder weniger hohe *Oxidationswirkung* aufweisen (Beispiele: $[V^0(CO)_6]$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ bzw. $[W^{V}(CN)_8]^{3-}$ mit 17 VE sowie $[Mn^{III}(CN)_6]^{3-}$ mit 16 VE). Bei den *späten Übergangsmetallen* (ab Cobaltgruppe) bilden sich sogar vergleichsweise stabile Komplexe, deren Zentren nur 16 oder gar nur 14 Außenelektronen aufweisen (Beispiele: $[Rh^{I}(CO)_2Cl_2]^-$ bzw. $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ mit 16 VE sowie $[Ag^{I}(CN)_2]^-$ bzw. $[Hg^{II}(CN)_2]$ mit 14 VE). Der Grund hierfür rührt daher, dass die Energien der d-Atomorbitale mit wachsender Ladung der Atomkerne stärker absinken als die der s- und p-Orbitale der nächst höheren Hauptschale, sodass die d-Elektronen von Übergangsmetallen hinsichtlich der betreffenden s- und p-Elektronen innerhalb einer Periode in zunehmendem Maße den Charakter von Rumpfelektronen annehmen und damit immer weniger für π-Rückbindungen zur Verfügung stehen. Beispielsweise bedingt der geringere π-Akzeptorcharakter von PR_3, verglichen mit dem von CO, dass $[Ni^0(PR_3)_4]$ (18 VE) anders als $[Ni^0(CO)_4]$ (18 VE) bei Raumtemperatur in Lösung den Liganden PR_3 reversibel unter Bildung von $[Ni^0(PR_3)_3]$ (16 VE) abgibt; der Cyanokomplex $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$ (18 VE) zerfällt in wässeriger Lösung sogar weitgehend in $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ (16 VE) und den Liganden CN^-, wobei CN^- zwar einen ähnlichen π-Akzeptorcharakter wie CO aufweist, der Übergang von $[Ni^0(CO)_4]$ zu $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$ jedoch mit einer Erhöhung der Ladung des Zentralmetalls verbunden ist (die Zunahme der positiven Atomladung bei gleicher Kernladung erniedrigt die d-Orbitalenergien stärker als die Zunahme der Kernladung bei gleicher Atomladung):

$$Ni(CO)_4 \underset{\rightarrow}{\overset{\mp CO}{\longleftarrow}} Ni(CO)_3; \quad Ni(PR_3)_4 \overset{\mp PR_3}{\rightleftharpoons} Ni(PR_3)_3; \quad Ni(CN)_5^{3-} \underset{\leftarrow}{\overset{\mp CN^-}{\longrightarrow}} Ni(CN)_4^{2-}.$$

Der Ligand Cl^-, dem ein schwächeres Feld als dem Liganden CN^- zukommt, addiert sich an Ni^{2+} ausschließlich zum Komplex $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$ (16 VE). Weisen d^{10}-Übergangsmetallionen wie Ag^+, Au^+, Hg^{2+} sowohl *hohe Kernladung* innerhalb einer Übergangsperiode als auch *positive Atomladungen* auf, so bilden sie gerne Komplexe mit nur 14 Valenzelektronen (s. o.).

2.3.3 Isolobal-Prinzip[25,26]

Aus der Regel vom Bestreben der Atome zur Erzielung einer Edelgaselektronenschale durch Verbindungsbildung („8- bzw. 18-Elektronenregel") lässt sich folgender Sachverhalt ableiten: *Nichtmetall-Molekülfragmente EX_n und Übergangsmetall-Komplexfragmente ML_n, in welchen den Verbindungszentren gleich viele Elektronen zur Erreichung der nächst-höheren Edelgasschale fehlen, weisen ähnliche chemische Eigenschaften auf*. Demgemäß stabilisieren sich die isoelektronischen Fragmente $[Mn(CO)_5]$ oder $[Co(CN)_5]^{3-}$ mit jeweils 17 Außenelektronen des Metalls ähnlich wie die – im weiteren Sinne isoelektronischen – Radikale Cl, OH, NH_2, CH_3 mit jeweils 7 Außenelektronen des Nichtmetalls durch Dimerisierung (Bildung von $[(CO)_5Mn—Mn(CO)_5]$, $[(CN)_5Co—Co(CN)_5]^{6-}$, Cl—Cl, HO—OH, $H_2N—NH_2$, $H_3C—CH_3$) oder durch Elektronenaufnahme (Bildung von $[Mn(CO)_5]^-$, $[Co(CN)_5]^{4-}$, Cl^-, OH^-, NH_2^-, CH_3^- mit mehr oder weniger großem Basencharakter), wodurch sie 18 bzw. 8 Außen-

[25] **Literatur.** R. Hoffmann: „*Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie*", Angew. Chem. **94** (1982) 725–808; Int. Ed. **21** (1982) 711; F. G. A. Stone: „*Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobalbeziehung*", Angew. Chem. **96** (1984) 85–96; Int. Ed. **23** (1984) 89.

[26] **Geschichtliches.** Das im Jahre 1968 von J. Halpern erkannte Isolobal-Konzept (formal eine Erweiterung der Edelgasregel) wurde in der Folgezeit von L. F. Dahl, J. Ellis und anderen ausgearbeitet und schließlich von R. Hoffmann (Nobelpreis 1981) erweitert und verallgemeinert.

elektronen („Elektronen-Oktadezett" bzw. „-Oktett") für ihre Verbindungszentren erlangen. Fragmentpaare wie $[Mn(CO)_5]/Cl$ oder $[Mn(CO)_5]/CH_3$ mit 17/7 Elektronen bzw. $[Fe(CO)_4]/O$ oder $[Fe(CO)_4]/CH_2$ mit 16/6 Elektronen bzw. $[Co(CO)_3]/N$ oder $[Co(CO)_3]/CH$ mit 15/5 Elektronen stellen demnach **elektronisch äquivalente Gruppen** dar. Aufgrund der elektronischen Äquivalenz von Fragmenten wie $[Mn(CO)_5]$ mit Halogenen bzw. von Fragmenten wie $[Fe(CO)_4]$ mit Chalkogenen spricht man im Falle der Fragmente auch von Pseudohalogenen bzw. von Pseudochalkogenen und bezeichnet etwa $[Mn(CO)_5]^-$ als Pseudohalogenid (S. 668), $[Fe(CO)_4]^{2-}$ als Pseudochalkogenid (S. 669).

Die chemische Ähnlichkeit elektronisch äquivalenter Fragmente beruht im Wesentlichen darauf, dass die Zentren der betreffenden Gruppen eine übereinstimmende Anzahl bindungsbereiter Orbitale (**„Grenzorbitale"**, S. 403) ähnlicher Gestalt aufweisen (z. B.: $Mn(CO)_5$, $Fe(CO)_4$, $Co(CO)_3$ ein, zwei, drei d^2sp^3-Hybridorbitale und CH_3, CH_2, CH ein, zwei, drei sp^3-Hybridorbitale). Die Regel von den elektronisch äquivalenten Gruppen lässt sich dementsprechend auch als Regel von den **isolobalen Gruppen**[27] wie folgt zum Ausdruck bringen: *Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, Energie, Gestalt und Elektronenbesetzung ihrer Grenzorbitale vergleichbar sind* (vgl. hierzu die im Zusammenhang mit den Metallcarbonylen wiedergegebenen Formeln mit Grenzorbitalen, S. 1784). Im einzelnen bestehen u. a. die in Tab. 126 wiedergegebenen isolobalen Analogien. Isolobal mit CH_3 sind hiernach die Fragmente $Mn(CO)_5$, $Mn(PR_3)_5$, $MnCl_5^{5-}$, $CpCr(CO)_3$, $CpFe(CO)_2$ (jeweils 17 Metallaußenelektronen), isolobal mit CH_2 (oder CH_3^+) die Fragmente $Cr(CO)_5$, $Fe(CO)_4$, $Re(CO)_4^-$, CpRh(CO) (jeweils 16 Valenzelektronen) und isolobal mit CH (oder CH_2^+, $CH_3^{+\,+}$) die Fragmente $Co(CO)_3$, $CpCr(CO)_2$ (jeweils 15 Außenelektronen). Es ist allerdings immer zu berücksichtigen, dass isolobale Gruppen in ihren Eigenschaften bestenfalls graduell ähnlich sind; sowohl die Fragmente selbst als auch ihre Folgeprodukte weisen demzufolge häufig unterschiedliche thermodynamische und kinetische Stabilitäten auf. Beispielsweise dimerisiert sich etwa CH_2 zwecks Erreichung einer Kohlenstoff-Edelgasschale zu stabilem Ethylen $H_2C{=}CH_2$, während das Dimerisierungsprodukt des isolobalen Fragments $[Fe(CO)_4]$, der Dieisenkomplex $[(CO)_4Fe{=}Fe(CO)_4]$, sehr instabil ist (stabil ist der Trieisenkomplex $[Fe(CO)_4]_3$, S. 1780).

Tab. 126 Isolobale Analogien.

Valenzelektronen	**Nichtmetallfragmente** (dazu Gruppenhomologe)	**Isolobale Übergangsmetallfragmente** $d^x\text{-}ML_{n-m}$ [a)]			
		$n = 5$	6	7	8
7 bzw. **17**	CH_3, NH_2, OH, F	$d^9\text{-}ML_4$	$d^7\text{-}ML_5$	$d^5\text{-}ML_6$	$d^3\text{-}ML_7$
6 bzw. **16**	CH_2, NH, O	$d^{10}\text{-}ML_3$	$d^8\text{-}ML_4$	$d^6\text{-}ML_5$	$d^4\text{-}ML_6$
5 bzw. **15**	CH, N		$d^9\text{-}ML_3$	$d^7\text{-}ML_4$	$d^5\text{-}ML_5$

a) x = Anzahl der d-Elektronen von M nach heterolytischer Abspaltung der n-m Zweielektronen-Ligatoren: $ML_{n-m} \rightarrow M + (n-m)L$ mit L z. B. Cl^-, R_2S, PR_3, CO, CN^-; $C_5H_5^-$ oder C_6H_6 entspricht drei Ligatoren; n = Koordinationszahl der Übergangsmetalle, auf die sich die isolobale Analogie aufbaut (in ML_n hat M Edelgaskonfiguration).

3 Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe[1, 28]

Die chemische Reaktion, Teil IV[29]

Reaktionen der Koordinationsverbindungen ML_n können – wie im Falle von *Ligandenaustauschreaktionen* und *-umlagerungen* – den gesamten Metallkomplex betreffen oder – wie im Falle von *Redoxvorgängen* und *Ligandenumwandlungen* – mehr die Komplexzentren bzw. die Ligandensphäre involvieren. Entsprechend dem Bau von ML_n aus elektrophilen Metallzentren und nucleophilen Liganden bestimmen hierbei nucleophile Substitutionsprozesse die Reak-

[27] lobos (griech.) bzw. lobe (engl.) = Lappen.

[28] **Literatur.** Bücher. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): „*Reaction Mechanisms*", Comprehensive Coordination Chemistry **1** (1987) 281–384; M. L. Tobe: „*Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie*", Verlag Chemie, Weinheim 1976; J. P. Candlin, K. A. Taylor, D. T. Thompson: „*Reactions of Transition-Metal Complexes*", Elsevier, London 1968; R. G. Wilkins: „*The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*", Allyn and Bacon, Boston 1974; F. Basolo, R. G. Pearson: „*Mechanismen in der anorganischen Chemie*",

tivität der Komplexe in besonderem Maße. Nachfolgend sollen nunmehr in den Unterkapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 Substitutions-, Umlagerungs- und Redoxprozesse der *Metallkomplexe* eingehender besprochen werden. Bezüglich Reaktionsmechanismen von *Nicht- und Halbmetallverbindungen* vgl. S. 371.

3.1 Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe[1,28]

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit der Substitution eines Liganden (Nucleofugs) X in Metallkomplexen (Substraten) $L_{n-1}MX$ durch andere Liganden (Nucleophile) Nu gemäß

$$L_{n-1}MX + Nu \rightleftarrows L_{n-1}MNu + X \qquad (1)^{30}$$

wird durch die reagierenden und nicht reagierenden Gruppen (Nu, M, X und L), das Reaktionsmedium sowie die Zahl und geometrische Anordnung aller Komplexliganden bestimmt. In *mechanistischer Sicht* kann der Prozess (1) sowohl auf dissoziativ- wie auf assoziativ-aktiviertem Wege ablaufen (vgl. S. 393), in *stereochemischer Sicht* sowohl stereospezifisch (ausschließlich Retention oder Inversion) als auch stereounspezifisch (teils Retention, teils Inversion) erfolgen (S. 416). Die *Geschwindigkeit* der Substitution (1) wird wesentlich durch die Energie mitbestimmt, die für die Abspaltung des Nucleofugs von M bzw. die Anlagerung des Nucleophils an M aufgebracht werden muss. Dieser Energiebetrag ist nach den Vorstellungen der Valence-Bond-Theorie (S. 1349) vergleichsweise klein, wenn es sich um outer-sphere-Komplexe handelt (dissoziative Prozesse) oder wenn das Zentrum der Komplexe ML_n noch „koordinativ ungesättigt" ist (assoziative Prozesse). Andererseits ist nach den Vorstellungen der Ligandenfeld-Theorie der betreffende Energiebetrag vergleichsweise groß, wenn der Wechsel der Koordinationszahl von M im Zuge einer dissoziativen oder assoziativen Substitution mit einer Abnahme der Ligandenfeldstabilisierungsenergie verbunden ist (Näheres vgl. S. 1363).

Substitutionen vom Typ (1) können – in *thermodynamischer Sicht* – mit kleinem bis großem Ausmaß erfolgen (vgl. S. 193). In ersterem Falle handelt es sich um einen hinsichtlich Nu *stabilen*, in letzterem Falle um einen *instabilen* Komplex. Andererseits bezeichnet man Koordinationsverbindungen als *inert* oder *labil*, wenn – in *kinetischer Sicht* – die Substitutionen (1) mit kleiner oder großer Geschwindigkeit ablaufen (S. 202). Hierbei können Komplexe bezüglich eines thermodynamisch möglichen X/Nu-Austausch – unabhängig von ihrer Hydrolyse-Stabilität oder -Instabilität inert bis labil sein. Beispielsweise erfolgt der $^{13}CN^-/^{14}CN^-$-Austausch in den sehr hydrolysestabilen Komplexen $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$ bzw. $[Cr(CN)_6]^{3-}$ mit Halbwertszeiten von ca. 0.5, 60 bzw. 35000 min; auch verläuft der bei niedrigen pH-Werten thermodynamisch mögliche NH_3/H_2O-Austausch in $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (K ca. 10^{25}) extrem langsam.

Thieme, Stuttgart 1973; J.O. Edwards (Hrsg.): „*Inorganic Reaction Mechanisms*", Progr. Inorg. Chem. **13** (1970) 1–347; **17** (1972) 1–580; S.J. Lippard (Hrsg.): „*An Appreciation of Henry Taube*". Progr. Inorg. Chem. **30** (1983) 1–519; M.V. Twigg (Hrsg.): „*Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*". Plenum, New York, 6 Bände, 1983–1989; A.G. Sykes: „*Advances in the Mechanisms of Inorganic and Bioinorganic Reactions*", Academic, London 1982 (Bd. 1), 1983 (Bd. 2), 1985 (Bd. 3), 1986 (Bd. 4); E.C. Constable: „*Metals and Ligand Reactivity*", VCH, Weinheim 1996. – Spezielle Aspekte. G.A. Lawrance: „*Leaving Groups on Inert Metal Complexes with Inherent or Induced Lability*", Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 145–194; R. van Eldik, C.D. Hubbart: „*Aufklärung anorganischer Reaktionsmechanismen. Anwendung von Hochdruck. Teil I: Grundlagen/Thermisch induzierte Reaktionen; Teil II: Elektronentransfer/Photo- und strahlungsinduzierte Reaktionen*", Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 240–253; 306–317; R.A. Marcus: „*Elektronentransferreaktionen in der Chemie – Theorie und Experiment*" Angew. Chem. **105** (1993) 1161–1172; Int. Ed. **32** (1993) 1111; F.S. Lincoln, A.E. Merbach: „*Substitution Reactions of Solvated Metal Ions*", Adv. Inorg. Chem. **42** (1995) 2–88; P.C. Ford (Hrsg.): „*Inorganic Reaction Mechanisms, an appreciation of Henry Taube in his 90th year*", Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 273–516; R. van Eldik, C.D. Hubbard (Hrsg.): „*Inorganic Reaction Mechanisms*", Adv. Inorg. Chem. **54** (2003) 1–461; R. van Eldik (Hrsg.): „*Redox-active Complexes*", Adv. Inorg. Chem. **56** (2004) 1–260.

[29] **Teil I**: S. 44; **Teil II**: S. 186; **Teil III**: S. 371.

[30] Ladungen der Substrate sowie der ein- und austretenden Gruppen blieben unberücksichtigt.

Nachfolgend werden nucleophile Substitutionen an *tetraedrischen, quadratisch-planaren* und *oktaedrischen* Metallzentren eingehender besprochen. Bezüglich entsprechender Substitutionsreaktionen an Nicht- und Halbmetallzentren vgl. S. 393.

3.1.1 Nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit des Ligandenaustausch in tetraedrisch gebauten Metallkomplexen L_3MX (S. 1336) ist bisher aufgrund der vergleichsweise geringen Zahl bekannter Verbindungsbeispiele nur wenig eingehend untersucht worden. Offensichtlich gelten aber für die Substitutionsreaktionen ähnliche Prinzipien wie für den X/Nu-Austausch in entsprechenden tetraedrisch strukturierten Nicht- und Halbmetallverbindungen (vgl. S. 393). Insbesondere wickelt sich der X/Nu-Austausch in der Regel ebenfalls auf *assoziativ-aktiviertem* Wege ab (S_N2-Reaktion; die Geschwindigkeit der Ligandensubstitution in Komplexen wie $[MX_2(PR_3)_2]$ wächst in Richtung M = Co(II) < Ni(II) < Fe(II); bzgl. des O-Austauschs zwischen MO_4^{n-} und H_2O vgl. S. 400). *Dissoziativ-aktivierte* Substitutionen beobachtet man andererseits nur bei einigen, „koordinativ gesättigten" 18 Elektronen-Komplexen, in welchen die Metallzentren zehn d-Elektronen aufweisen (S. 1352).

Beispielsweise erfolgt der *CO/Nu-Austausch* (Nu z. B. CO, PR_3) in Metallcarbonylen $[M(CO)_n]$, die wie $[Ni(CO)_4]$ in der Regel edelgas- und low-spin-konfiguriert sind, auf *dissoziativem Wege*. Dass hierbei die CO/CO-Austauschgeschwindigkeit für Metallcarbonyle in der Reihe $[Cr(CO)_6] < [Fe(CO)_5] < [Ni(CO)_4]$ drastisch wächst ($\tau_{1/2}$ ca. 250000 Jahre, 4 Jahre, 1 Minute), rührt daher, dass die Metallzentren den koordinativ ungesättigten Substitutionszwischenzustand mit wachsender d-Elektronenzahl zunehmend leichter tolerieren.

Rascher als im Falle von $[Ni(CO)_4]$ und zudem auf *assoziativem Wege* verläuft andererseits der CO/CO-Austausch im Falle der NO-haltigen, mit $[Ni(CO)_4]$ isoelektronischen Komplexe $[Co(CO)_3(NO)]$ und $[Fe(CO)_2(NO)_2]$. Der Grund rührt daher, dass der NO-Ligand zwei Elektronen des Komplexzentrums übernehmen kann ($:O{\equiv}N{-}\overset{-I}{\underset{\cdot\cdot}{C}}o(CO)_3 \rightarrow \ddot{O}{=}\ddot{N}{-}\overset{+I}{C}o(CO)_3$), sodass dieses nunmehr „elektronisch ungesättigt" ist (16 Außenelektronen) und ein Nucleophil addieren kann:

$$[:O{\equiv}N{-}\overset{-I}{C}o(CO)_3] \xrightarrow{+\,{}^*CO} [\ddot{O}{=}\ddot{N}{-}\overset{+I}{C}o(CO)_3({}^*CO)] \xrightarrow{-\,CO} [:O{\equiv}N{-}\overset{-I}{C}o(CO)_2({}^*CO)].$$

Der CO-Austausch erfolgt also im Zuge einer zwischenzeitlichen Erhöhung der Oxidationsstufe des Substitutionszentrums. Dieser Sachverhalt gilt allgemein: *Substitutionen an edelgaskonfigurierten Komplexzentren erfolgen auf assoziativem Wege, wenn ein Komplexligand ein Elektronenpaar des Metallzentrums übernehmen kann* (**Regel von Basolo**). Außer NO wirken etwa auch koordinativ-gebundene organische π-Systeme substitutionsfördernd, indem sie ihre Haptizität in der Assoziations-Zwischenstufe durch „Zurseitegleiten" (engl. slip) erniedrigen („*Gleit-*" bzw. „*Slip-Mechanismus*", z. B. $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2] + Nu \rightarrow [(\eta^3\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2(Nu)] \rightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)(Nu)] + CO$).

3.1.2 Nucleophile Substitution an quadratisch-planaren Zentren

Unter den quadratisch-planar gebauten Komplexen, die in der Regel ein d^8-konfiguriertes Metall der Cobalt-, Nickel- oder Kupfergruppe enthalten (S. 1337), sind Pt(II)-Komplexe am eingehendsten hinsichtlich ihres Substitutionsverhaltens studiert worden. Untersucht wurden darüber hinaus Substitutionen an quadratischen Rh/Ir(I)-, Ni/Pd(II)- und Au(III)-Zentren. Erschwert ist das Studium des Ligandenaustauschs in quadratischen Co(II)- sowie Cu/Ag(III)-Komplexen, da dieser immer von äußerst rasch ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen begleitet ist.

Substitutionsmechanismen. Der nucleophile X/Nu-Austausch erfolgt an quadratisch-planaren d^8-Metallzentren M der in Solvenzien gelösten Substrate L_3MX (16 Außenelektronen) in der Regel auf *assoziativ-aktiviertem Wege* unter Zwischenbildung fünffach-koordinierter trigonal-bipyramidal-strukturierter, edelgaskonfigurierter Zwischenprodukte (I_a- *bzw. A-Mechanismus*, S. 397) und nur äußerst selten auf *dissoziativ-aktiviertem* Wege. Im Falle der S_N2-

Reaktionen bilden sich die Substitutionsprodukte L_3MNu aus L_3MX sowohl *direkt* unter Verdrängung von X durch Nu als auch *indirekt* („*kryptosolvolytisch*“, S. 399) unter Austausch von X gegen Solvensmoleküle S und anschließend von S gegen Nu:

$$\boxed{L_3MX + Nu} \xrightarrow{k_2} \boxed{L_3MNu + X} \qquad (2)^{30}$$

$$L_3MX + Nu \xrightleftarrows[\pm S]{k_1} L_3MS + Nu + X \xrightarrow[-S]{\text{rasch}}$$

Verwendet man einen größeren Überschuss an Nucleophil ($c_{Nu} > c_x$), so ergeben sich *Geschwindigkeitsgesetze* des Typs $v_{\rightarrow} = k_1[L_3MX] + k_2[L_3MX][Nu] = (k_1 + k_2[Nu])[L_3MX]$ (vgl. S. 372). Bei sehr kleiner Nucleophilität des Solvens hinsichtlich M (z. B. Alkane, Benzol) verschwindet k_1 ($v_{\rightarrow} = k_2[L_3MX][Nu]$), bei sehr kleiner Nucleophilität von Nu hinsichtlich M (z. B. OH^-, F^-) oder hoher Sperrigkeit von X und Nu verschwindet k_2 ($v_{\rightarrow} = k_1[L_3MX]$). Die Konstante k_2 entfällt zudem beim Übergang zum S_N1-Mechanismus, der allerdings im Falle quadratisch-planarer Zentren praktisch nicht beobachtet wird.

Die relative *Stabilität der fünffach-koordinierten Substitutionszwischenstufe* erniedrigt sich bei Komplexen mit vergleichbarer Ligandensphäre in folgender Richtung der Komplexzentren: Ni(II) > Pd(II) > Pt(II) sowie Ir(I) > Pt(II) > Au(III). Demgemäß hat das Energieprofil von Substitutionen an Au(III)-Zentren nur eine sehr kleine Energiedelle (Bildung einer Übergangsstufe), während das von Substitutionen an Pt(II)-Zentren bereits eine deutliche Energiedelle aufweist (Bildung einer Zwischenstufe), und fünffach-koordinierte Ni(II)-Komplexe zum Teil wie etwa $Ni(CN)_5^{3-}$ als solche isolierbar sind (letzteres gilt in verstärktem Maße für die d^8-konfigurierten Zentren Co/Rh(I), Fe/Ru/Os(0), Mn/Tc/Re(−I), Cr/Mo/W(−II)).

Substitutionsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit des assoziativ-aktivierten X/Nu-Austausches in quadratischen Komplexen L_3MX nimmt beim Ersatz des Zentrums M = Pt(II) durch Pd(II) bzw. Ni(II) bzw. Au(III) um den Faktor 10^5–10^6 bzw. 10^7–10^8 bzw. 10^3 bis 10^4 zu. Die betreffenden Zentren wirken als weiche Lewis-Säuren, weshalb zunehmende Weichheit der eintretenden Gruppen ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$; $R_2O < R_2S$; $R_3N < R_3P$; $Cl^- < R_2S < R_3P$) den X/Nu-Austausch erleichtert[31]. Die Reihenfolge der Nucleophile hängt hierbei etwas vom Metallzentrum und von der Ladung des Komplexes ab, jedoch fast nicht von der austretenden Gruppe, falls sterische Effekte ausgeschlossen werden. Die austretenden Gruppen verändern allerdings insgesamt die Substitutionsgeschwindigkeit; und zwar nimmt im Falle von $[Pt(dien)X]^{2+/1+}$ (dien = $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$) die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs für X in der Reihenfolge $H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > N_3^- > SCN^- > NO_2^- > CN^-$ ab.

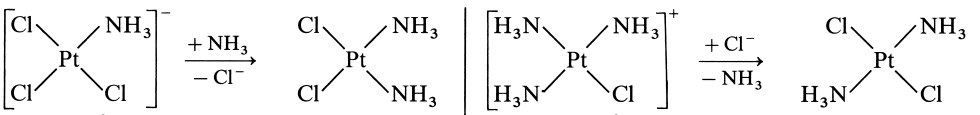
Unter den Einflüssen der nicht reagierenden Gruppen auf die Geschwindigkeit der Substitution an quadratisch-planaren Zentren ist insbesondere der von I. Tschernjaew aufgefundene ***trans*-Effekt** eingehend untersucht worden, worunter man den *elektronischen Effekt eines nicht reagierenden Liganden versteht, den dieser auf die Geschwindigkeit eines Austauschs des trans zu ihm stehenden Liganden ausübt*. Nach zunehmendem (Substitutionsgeschwindigkeitserhöhendem) *trans*-Effekt geordnet, ergibt sich folgende Reihe *trans*-dirigierender Liganden (unterschiedliche Nucleophile bewirken gegebenenfalls ein Vertauschen benachbarter Liganden):

$$F^-,\ H_2O,\ OH^- < NH_3 < py < Cl^- < Br^- < I^-,\ SCN^-,\ NO_2^-,\ SC(NH_2)_2,\ Ph^- < SO_3^{2-} < PR_3,\ AsR_3,\ SR_2,\ CH_3^- < H^-,\ NO,\ CO,\ CN^-,\ C_2H_4.$$

Die Wirkung des *trans*-Effekts, der bei Substraten L_3MX für M in der Reihe Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) abnimmt (Analoges gilt für andere Elementgruppen), zeigt sich z. B. im Falle von *trans*-$[Pt(PEt_3)_2LCl]$ darin eindrucksvoll, dass die Geschwindigkeit des Cl/Nu-Austauschs beim Übergang von Substraten

[31] Der Wert $n^0_{Pt} = \log k_2 c_{MeOH}/k_1 = \log k_2/k_1 + 1.41$ ist als **Nucleophilität** der eintretenden Gruppe hinsichtlich eines betrachteten Platin(II)-Komplexes bei Umsetzungen in Methanol (30 °C) definiert ($c_{MeOH} = 24.9$ mol/l). In entsprechender Weise sind n^0_{Au}- oder n^0_{Pd}-Werte festgelegt. Die n^0_{Pt}-Werte betragen etwa für die Standard-Reaktion *trans*-$[Ptpy_2Cl_2] + Nu \rightarrow$ *trans*-$[Ptpy_2ClNu] + Cl^-$ für MeOH 0.00, F^- < 2.2, Cl^- 3.04, Br^- 4.18, I^- 5.46, SO_3^{2-} 5.79, $AsPh_3$ 6.89, $S_2O_3^{2-}$ 7.34, PPh_3 8.93.

mit L = Cl zu solchen mit L = H um einen Faktor von 100000 zunimmt. Eine Nutzanwendung des *trans*-Effekts besteht u. a. in der stereospezifischen Synthese geometrisch-isomerer Komplexe. Lässt man etwa Ammoniak auf $[PtCl_4]^{2-}$ bzw. Chlorwasserstoff auf $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ einwirken, so erhält man in ersterem Falle ausschließlich *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, in letzterem Falle nur *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, da in den zunächst gebildeten Monosubstitutionsprodukten $[PtCl_3(NH_3)]^-$ bzw. $[PtCl(NH_3)_3]^+$ der Chlor-Ligand stärker *trans*-dirigierende Wirkung zeigt als der Ammoniak-Ligand:



(aus $[PtCl_4]^{2-}/NH_3$) ***cis*-Form** (aus $[Pt(NH_3)_4]^{2+}/HCl$) ***trans*-Form**

In analoger Weise kann man die drei möglichen [PtBrClpy(NH_3)]-Stereoisomeren (S. 1344) dadurch gezielt gewinnen, dass $[PtCl_4]^{2-}$ der Reihe nach mit NH_3, Br^-, py bzw. mit py, Br^-, NH_3 bzw. mit $2\,NH_3$, py, Br^- umgesetzt wird. Zu berücksichtigen ist bei derartigen Synthesen allerdings in jedem Falle der neben dem *trans*-Effekt wirksame Einfluss des Nucleofugs auf die Substitutionsgeschwindigkeit.

Als Ursachen des trans-Effekts vermutet man σ- und π-Bindungseffekte mit unterschiedlicher Auswirkung auf die Stabilität der Ausgangsstufe („Grundzustand") und Zwischen- bzw. Übergangsstufe („Zwischenzustand") der assoziativ-aktivierten Substitution. Man geht davon aus, dass das Nucleofug X und ein *trans*-ständiger Ligand L im *Substitutionsgrundzustand* des Substrats L_3MX über M dadurch verknüpft sind, dass X- und L-Orbitale mit σ-Symmetrie (jeweils elektronenbesetzt) und gegebenenfalls π-Symmetrie (jeweils elektronenleer) in der in Fig. 296 a und b veranschaulichten Weise mit einem elektronenleeren p-Metallorbital in ersterem bzw. einem elektronenbesetzten d-Metallorbital in letzterem Fall in konkurrierende Wechselbeziehung treten. Knüpft nunmehr der *trans*-Ligand stärkere σ-Bindungsbeziehungen (stärkere π-Bindungsbeziehungen) als das Nucleofug, dann führen Ladungsübertragungen im Sinne von L→M zu einer Erniedrigung (im Sinne von L←M zu einer Erhöhung) positiver Ladung am Metall. Dies hat eine Verringerung (eine Erhöhung) der elektrostatischen Anziehung des Nucleofugs X^-, verbunden mit einer MX-Bindungsverlängerung (-verkürzung) zur Folge. Man bezeichnet diese Wirkung des *trans*-Liganden als ***trans*-Einfluss** (auch: „*statischer trans-Effekt*"). Beispielsweise bedingen H^-, Me^- (starke σ-Bindung, keine π-Rückbindung) bzw. H_2O (schwache σ-Bindung, keine π-Rückbindung) bzw. $CH_2{=}CH_2$, CO, CN^- (starke σ- und π-Bindungen) als *trans*-Liganden vergleichsweise große bzw. vergleichsweise kleine bzw. mittlere MX-Abstände, d. h. der *trans*-Einfluss wächst in der Reihe $L = H_2O < C_2H_4$, CO, $CN^- < H^-$, Me^-.

Auch im *Substitutionszwischenzustand* L_3MXNu beeinflussen σ- und π-Bindungsbeziehungen des vordem *trans*-ständigen Liganden L die effektive Ladung des Metallzentrums. Man geht davon aus, dass *starke LM-σ-Bindungsbeziehungen* die MX-Bindung im Zwischenzustand *weniger stark destabilisieren* als im Grundzustand, während andererseits *starke LM-π-Bindungsbeziehungen* die MX-Bindung im Zwischenzustand *stärker stabilisieren* als im Grundzustand. Dies entspricht in beiden Fällen einer als ***trans*-Effekt** bezeichneten Verringerung der Substitutionsaktivierungsenergie (Erhöhung der Substitutionsgeschwindigkeit). Die beachtliche Wirkung der LM-π-Bindungsbeziehungen auf die Aktivierungsenergie hat zur Folge, dass Liganden wie C_2H_4, CO, CN^- mit nur mittlerem *trans*-Einfluss einen starken *trans*-Effekt ausüben.

Neben dem zu X *trans*-ständigen Liganden beeinflussen auch die beiden *cis*-ständigen Liganden durch *elektronische Effekte* die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs in L_3MX, aber in weit geringerem Maße (***cis*-Effekt**). Darüber hinaus spielen *sterische Effekte* der nicht reagierenden Gruppen (insbesondere der *cis*-Liganden) eine geschwindigkeitsregulierende Rolle. Sie führen im Sinne des auf S. 399 Besprochenen zu einer sterischen Verzögerung der assoziativ-aktivierten und zu einer sterischen Beschleunigung der dissoziativ-aktivierten Substitution am quadratisch-planar-koordinierten Metallzentrum. Sehr sperrige Liganden

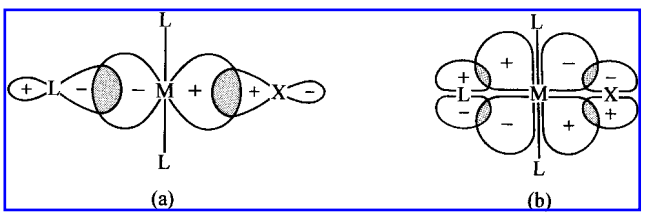
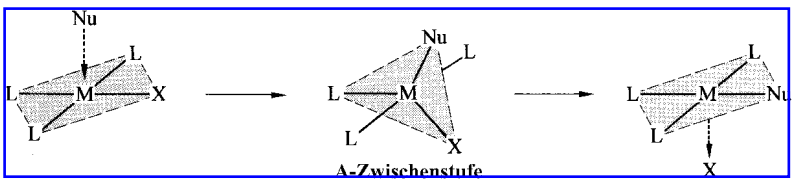


Fig. 296 σ-Bindungsverknüpfung (a) und π-Bindungsverknüpfung (b) von X, M und *trans*-ständigem L in quadratisch-planaren Komplexen L_3MX.

könnten dementsprechend einen Wechsel vom S_N2- zum (bisher in keinem Fall sicher bewiesenen) S_N1-Mechanismus bewirken, falls die eintretenden Gruppen zudem vergleichsweise wenig nucleophil wären.

Stereochemie. Der *assoziativ-aktivierte* X/Nu-Austausch in quadratisch-planaren Komplexen L_3MX (Entsprechendes gilt für den X/S- oder S/Nu-Austausch, vgl. Gl. 2) erfolgt auf dem Wege über eine *trigonal-bipyramidale* Substitutionszwischen- oder -übergangsstufe in der Weise, dass ein- und austretende Gruppen zusammen mit dem „*trans*-Liganden" L äquatorial, die beiden *cis*-Liganden axial angeordnet sind. Mit der Annäherung des Nucleophils Nu auf einer der beiden Seiten des planaren Substrats und der Abspaltung des Nucleofugs X aus der zwischenzeitlich gebildeten trigonal-bipyramidalen Stufe ist hiernach eine Vergrößerung des Winkels $L_{trans}MNu$ von 90° (Edukt) über 120° (Zwischenstufe) auf 180° (Produkt) bzw. eine Verkleinerung des Winkels $L_{trans}MX$ von 180° (Edukt) über 120° (Zwischenstufe) auf 90° (Produkt) verbunden.



In „stereochemischer" Sicht (S. 416) verläuft die S_N2-Reaktion an quadratisch-planaren Zentren hiernach unter **Retention** der Konfiguration (*cis* → *cis*; *trans* → *trans*; vgl. hierzu *cis-trans*-Umlagerungen quadratisch-planarer Komplexe, S. 1393).

Der *dissoziativ-aktivierte* X/Nu-Austausch in quadratisch-planaren Komplexen L_3MX, dessen Existenz bisher noch nicht eindeutig bewiesen werden konnte, würde unter Abspaltung des Nucleofugs zu einem trigonal-planaren Substitutionszwischenprodukt L_3M führen, das sich mit dem Nucleophil Nu zu Produkten sowohl unter Erhalt als auch Umkehr der Substratkonfiguration vereinigen kann.

3.1.3 Nucleophile Substitution an oktaedrischen Zentren

Das Oktaeder ist die bei Metallen am häufigsten anzutreffende Geometrie der Ligandenkoordination (S. 1339). Dementsprechend sind nucleophile Substitutionen an Zentren oktaedrischer Metallkomplexe ML_6 eingehend untersucht worden. Wichtige Studienobjekte stellten bisher insbesondere Co(III) und Cr(III)-Komplexe, aber auch Ru(II,III), Rh/Ir(III)- und Pt(IV)-Komplexe dar, bei denen – wie bei Komplexen mit $d^{3,8}$- sowie low-spin-d^6-konfigurierten Metallzentren ganz allgemein – nucleophile Substitutionen vergleichsweise langsam erfolgen.

Substitutionsmechanismen. Der nucleophile X/Nu-Austausch kann an oktaedrischen Metallzentren M der in Solvenzien gelösten Substrate L_5MX sowohl auf *dissoziativ-* als auch *assoziativ-aktiviertem Wege* unter Zwischenbildung von fünffach-koordinierten, quadratisch-pyramidal- bzw. trigonal-bipyramidal strukturierten oder siebenfach-koordinierten, pentagonal-bipyramidal gebauten Zwischenprodukten erfolgen (vgl. S. 1362), wobei in der Regel dem eigentlichen X/Nu-Austausch die rasche reversible Bildung von outer-sphere-Komplexen bzw. Ionenpaaren vorgeschaltet ist (*I_d- bzw. I_a-Mechanismus*, vgl. S. 397):

$$L_5MX + Nu \rightleftharpoons [L_5MX, Nu] \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} \begin{bmatrix} L_5M, X, Nu \\ (a) \\ L_5MXNu \\ (b) \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{rasch}} L_5MNu + X\,. \quad (3)^{30}$$

Ähnlich wie im Falle der Substitutionen an quadratisch-planaren Zentren bilden sich die Substitutionsprodukte hierbei teils *direkt* unter Verdrängung von X durch Nu, teils *indirekt*

(„*kryptosolvolytisch*“, S. 399) unter Austausch von X gegen Solvensmoleküle S und anschließend von S gegen Nu.

Substitutionsgeschwindigkeit und Komplexzentren. Komplexe mit kleineren und/oder geringer positiv geladenen Zentren neigen zum dissoziativen X/Nu-Austausch (3a), Komplexe mit größeren und/oder höher positiv geladenen Zentren zum – kinetisch von (3a) nicht unterscheidbaren (S. 397) – assoziativen X/Nu-Austausch (3b). Darüber hinaus wird die Richtung *des Substitutionsmechanismus* auch durch elektronische und sterische Effekte der aus- und eintretenden sowie der nicht reagierenden Gruppen beeinflusst. Die *Substitutionsgeschwindigkeiten* überstreichen hierbei einen sehr weiten Bereich (nahezu zwanzig Zehnerpotenzen). Eine qualitative Abschätzung ihrer relativen Größe in Abhängigkeit vom *Komplexzentrum* ist nach F. Basolo und R. G. Pearson (1958) über *Ligandenfeld-* (LF-) Betrachtungen, nach H. Taube (1953) über *Valence-Bond-* (VB-) Betrachtungen möglich.

LF-Deutung der Substitutionsgeschwindigkeiten. In Tab. 127 sind die Unterschiede von Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien ΔLFSE oktaedrischer und quadratisch-pyramidaler Komplexe (dissoziativer Substitutionsweg) bzw. oktaedrischer und pentagonal-bipyramidaler Komplexe (assoziativer Substitutionsweg) wiedergegeben. In jenen Fällen, in welchen sich positive Werte für ΔLFSE berechnen (insbesondere d^3, d^8, sowie low-spin d^6, darüber hinaus low-spin d^4), addiert sich zur Aktivierungsenergie des dissoziativen oder assoziativen X/Nu-Austauschs, zusätzlich eine – geschwindigkeitshemmende – **Ligandenfeld-Aktivierungsenergie**. Sie nimmt – laut Tab. 127 – in Richtung low-spin d^5-, low-spin d^4-, d^3-, d^8-, low-spin d^6-konfigurierter Metallzentren zu. Auch erhöht sie sich bei zunehmender Periodennummer gleichgeladener Metallzentren einer Elementgruppe wegen der in gleicher Richtung wachsenden d-Orbitalenergieaufspaltung (S. 1357)[32]. Insgesamt sind die LF-Vorhersagen relativer Geschwindigkeiten des X/Nu-Austauschs vergleichsweise gut, was bei der Komplexität des Ablaufs derartiger Substitutionen (vgl. S. 1391) verwundert.

Tab. 127 Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergie Δ LFSE zwischen oktaedrischen und quadratisch-pyramidalen bzw. pentagonal-bipyramidalen Komplexen im schwachen oder starken Ligandenfeld. Zur Berechnung der Werte vgl. Dq-Angaben in Fig. 289, S. 1363.

Strukturänderung	Spinübergang	Δ LFSE [Dq-Einheiten] d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Oktaeder → quadr. Pyram.	high → high	0	−0.6	−1.1	+2.0	−3.1	0	−0.6	−1.1	+2.0	−3.1	0
	low → low					+1.4	−0.9	+4.0	−1.1			
Oktaeder → pent. Bipyr.	high → high	0	−1.3	−2.6	+4.3	+1.1	0	−1.3	−2.6	+4.3	+1.1	0
	low → low					+3.0	+1.7	+8.5	+5.3			

Beispiele. In Fig. 297 sind Halbwertszeiten sowie Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch $[M(H_2O)_n]^{m+} + H_2O^* \rightleftharpoons [M(H_2O)_{n-1}(H_2O^*)]^{m+} + H_2O$ (n meist = 6) von Aqua-Komplexen einiger Haupt- und Nebengruppenmetall-Kationen wiedergegeben (bezüglich des Sauerstoffaustauschs bei Verbindungen der Nichtmetalle mit Sauerstoff des Wassers vgl. S. 400). Ersichtlicherweise findet man in der Regel kleine bis sehr kleine Austausch-Halbwertszeiten (große bis sehr große Austauschgeschwindigkeiten). Bei vielen Hydraten wie den Alkalimetall- und schwereren Erdalkalimetall-Kationen ist die Wassersubstitution nahezu diffusionskontrolliert. Nur in Ausnahmefällen wie den Komplexen $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ werden Halbwertszeiten > 1 s (Geschwindigkeitskonstanten $< 1\ s^{-1}$) aufgefunden.

Für die Aqua-Komplexe d^0- und d^{10}-konfigurierter Metallionen erniedrigt sich die Geschwindigkeit des *dissoziativen Wasseraustausches* erwartungsgemäß mit zunehmender Stärke der (elektrovalenten)

[32] Die abgeleiteten Schlussfolgerungen gelten ebenso für Übergänge von oktaedrischen zu trigonal-bipyramidalen (dissoziative Prozesse) bzw. überkappt-oktaedrischen Komplexen (assoziative Prozesse). Tatsächlich ist die trigonal-bipyramidale Koordination insgesamt stabiler als die quadratisch-pyramidale (das Umgekehrte folgt bei ausschließlicher Betrachtung von ΔLFSE).

Komplexbindungen, also in Richtung abnehmenden *Ionenradius gleichgeladener Metallzentren* ($Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$; $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; $In^{3+} > Ga^{3+} > Al^{3+}$; $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$) sowie zunehmender *Ionenladung gleichgroßer Metallionen* ($Li^+ > Mg^{2+} > Ga^{3+}$; $Na^+ > Ca^{2+}$). Das Umgekehrte müsste für einen *assoziativen Wasseraustausch* zutreffen (vgl. H_2O-Austausch an Sc^{3+} und Y^{3+}; beim Übergang zu La^{3+} wechselt die Koordinationszahl, vgl. Fig. 297).

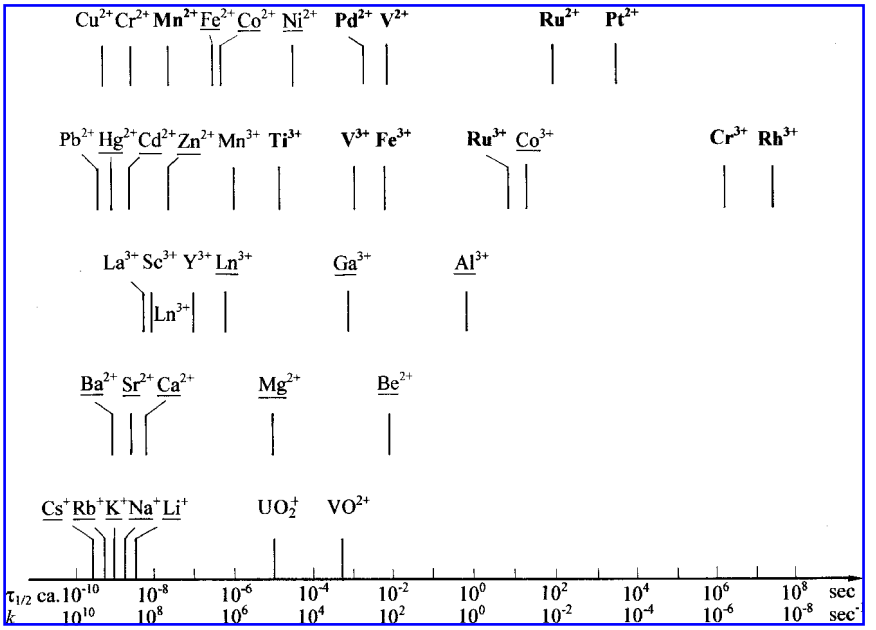


Fig. 297 Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten des Wasseraustauschs von Aqua-Komplexen $[M(H_2O)_n]^{m+}$ (*n* in der Regel gleich 6, bei Be^{2+} 4, bei La^{3+} 9) einiger Haupt- und Nebengruppenmetalle bei 25 °C in Wasser (bezüglich der Halbwertszeiten anderer chemischer Vorgänge vgl. Fig. 132, S. 377). Nicht unterstrichene Elemente unterliegen einem noch unbekannten, einfach unterstrichene einem dissoziativen, fett ausgeführte einem assoziativen H_2O/H_2O^*-Austauschmechanismus.

Die besprochenen Zusammenhänge gelten auch für den Wasseraustausch im Falle von Aqua-Komplexen mit d^1-bis d^9-konfigurierten Metallzentren; nur ist hierbei zusätzlich die Wirkung der *Ligandenfeld-Aktivierungsenergie*, des *Jahn-Teller-Effekts* sowie des *Austausch-Mechanismus* auf die Substitutionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. So reagieren innerhalb der Reihe von Hydraten zweiwertiger bzw. dreiwertiger Übergangsmetalle alle Komplexe mit d^3-, low-spin-d^6- oder d^8-konfigurierten Zentren (Fig. 297: $[V(H_2O)_6]^{2+}(d^3)$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}(d^8)$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}(d^3)$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}(d)^6$, $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ (d^6), $[Ru(H_2O)_6]^{2+}(d^6)$) vergleichsweise langsam unter H_2O-Austausch wegen der in diesen Fällen bedingten Ligandenfeld-Aktivierungsenergie (Tab. 127; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(d^6)$ verhält sich wegen seines high-spin-Zustandes weit weniger inert als gruppenhomologes $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ (low-spin-d^6); andererseits ist $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ (low-spin-d^6) wegen der größeren Ligandenfeld-Energieaufspaltung inerter als $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (low-spin-d^6)). Hydrate von $Cr^{2+}(d^4)$, $Cu^{2+}(d^9)$, $Mn^{3+}(d^4)$, welche Jahn-Teller-Verzerrungen aufweisen (S. 1367), sind vergleichsweise labil. Wie der Tab. 127 darüber hinaus entnommen werden kann, verläuft der Wasseraustausch teils auf assoziativem Wege (3b) (größere Elemente am Anfang einer Übergangsreihe), teils auf dissoziativem Wege (3a) (kleinere Elemente am Ende einer Übergangsreihe). Der Wechsel des Mechanismus erfolgt bei den zweiwertigen Ionen der 1. Übergangsperiode zwischen Mn^{2+} und Fe^{2+}, bei den kleineren, aber aufgrund höherer Ladung leichter assoziativ reagierenden dreiwertigen Ionen der gleichen Übergangsreihe sowie bei den größeren, aber gleichgeladenen gruppenhomologen Ionen der höheren Übergangsreihen später (z. B. zwischen Fe^{3+} und Co^{3+} bzw. zwischen Rh^{3+} und Ir^{3+}).

VB-Deutung der Substitutionsgeschwindigkeiten. Nach den Vorstellungen der VB-Theorie sind alle oktaedrischen sp^3d^2-Komplexe labil (gemäß Tab. 128 high-spin-d^{4-10}, low-spin-d^{7-10}; Möglichkeit zur dis-

soziativen Substitution)[33]. Entsprechendes gilt für d^2sp^3-Komplexe mit elektronenleeren inneren d-Valenzorbitalen (d^{0-2}; Möglichkeit zur assoziativen Substitution durch Betätigung leerer d-Valenzorbitale seitens des Nucleophils). Die verbleibenden oktaedrischen Komplexe (d^3, low-spin-d^{4-6}; schraffiert in Tab. 128) verhalten sich inert. VB- und LF-Theorie kommen also im Großen und Ganzen zu übereinstimmenden Vorhersagen der Substitutionsgeschwindigkeiten. VB-Betrachtungen sind – neben LF-Betrachtungen – immer dann von Nutzen, wenn Geschwindigkeiten der Substitution an Metallzentren mit stark kovalent koordinierten Liganden wie CO, NO, CN^-, PR_3, π-C_nH_m beurteilt werden sollen.

Tab. 128 Elektronenkonfiguration von M labiler oder inerter oktaedrischer Komplexe ML_6 (Komplexe letzteren Typs sind durch Schraffierung hervorgehoben)[a].

d^2sp^3 (high spin)												**d^2sp^3/sp^3d^2** (low-spin)												**sp^3d^2** (high-spin)											
	(n−1)d					ns		np			nd		(n−1)d				ns		np			nd			(n−1)d					ns		np			nd	
d^0				○	○	○	○	○	○			**d^4**	↑↓	↑	↑	○	○	○	○	○	○			**d^4**	↑	↑	↑	↑		○	○	○	○	○	○
d^1	↑			○	○	○	○	○	○			**d^5**	↑↓	↑↓	↑	○	○	○	○	○	○			**d^5**	↑	↑	↑	↑	↑	○	○	○	○	○	○
d^2	↑	↑		○	○	○	○	○	○			**d^6**	↑↓	↑↓	↑↓	○	○	○	○	○	○			**d^6**	↑↓	↑	↑	↑	↑	○	○	○	○	○	○
d^3	↑	↑	↑	○	○	○	○	○	○			**$d^{>6}$**	7–10 Elektronen			○	○	○	○	○	○			**$d^{>6}$**	7–10 Elektronen				○	○	○	○	○	○

a) Die Pfeile symbolisieren die d-Valenzelektronen der Metalle, die Kreise die für die d^2sp^3- bzw. sp^3d^2-Hybridorbitale genutzten Elektronenpaare der Liganden.

Geschwindigkeit der Komplexbildung und -solvolyse. Substitutionen von Solvensmolekülen S solvatisierter Metallionen $[MS_n]^{m+}$ durch andere Komplexliganden (**Komplexbildung**, **Anation**; S ist vielfach Wasser, vgl. S. 1327)[34] sowie – umgekehrt – Verdrängungen von Komplexliganden durch Solvensmoleküle (**Komplexsolvolyse**, **Solvatation**; für S = H_2O: **Hydrolyse**, **Aquation**; wichtig ist insbesondere die **saure Hydrolyse**)[34] stellen wichtige und mechanistisch eingehend untersuchte Reaktionen der Koordinationsverbindungen dar. Da es sich bei der Mehrzahl der Metallionen-Solvate um oktaedrisch gebaute Komplexe handelt, wobei häufig der Austausch nur eines Moleküls S gegen einen anderen Donor (Nucleophil) Nu = Y untersucht wird, lassen sich Anationen und Solvatationen als Spezialfälle von Reaktionen des Typs (3) wie folgt formulieren:

$$[L_5MS] + Y \underset{\text{Solvatation}}{\overset{\text{Anation}}{\rightleftharpoons}} [L_5MY] + S. \qquad (4)^{30}$$

Gleichgewichte des Typs (4) liegen teils auf der rechten, teils auf der linken Seite. Da das Solvens Wasser mit Übergangsmetallkationen häufig nur schwach verknüpft ist, erfolgt die Anation von Aquakomplexen vielfach mit hohem Ausmaß (vgl. Tab. 119, S. 1328). Das Anations-Gleichgewicht lässt sich zudem durch Entzug des Lösungsmittels, d. h. durch Austausch von S gegen ein Solvens ohne Koordinationstendenz günstig beeinflussen. Andererseits liegt das Gleichgewicht (4) insbesondere im Falle Lewisbasischer Lösungsmittel auf der Seite des Solvats. Es kann aber auch dann, wenn es im Falle wenig basischer Solvenzien (wie z. B. H_2O) nicht beim Solvat liegt, eine Rolle bei nucleophilen X/Nu-Austauschprozessen des allgemeinen Typs (3) spielen, wenn letztere „kryptosolvolytisch" (S. 400) auf dem Wege über Solvatations-Zwischenprodukte rascher als auf direktem Wege ablaufen (vgl. Substitution an quadratisch-planaren Zentren, S. 1382).

[33] Gemäß der MO-Theorie (vgl. Fig. 295, S. 1377) werden – in Übereinstimmung hiermit – bei oktaedrischen d^{4-10}-high-spin- und d^{7-10}-low-spin-Komplexen *antibindende* e_g^*-Orbitale mit Elektronen besetzt, was zu einer Schwächung der ML-Bindungen führt und mithin die dissoziativ-aktivierte Substitution erleichtert. Z. B. wird aus diesem Grunde der H_2O-Ligand im d^6-high-spin Fe^{II}(Hämoglobin)-Komplex rasch durch O_2 oder CO substituiert.

[34] *An*ation, *Solvat*ation, *Aqua*tion deuten auf die Einführung von *An*ionen, *Solvens*molekülen, Wasser-(*Aqua*-)molekülen. Der Begriff Anation wird – unlogischerweise – auch für die Einführung von Neutral- und Kationliganden genutzt. Häufig wird Aquation mit *saurer Hydrolyse* gleichgesetzt. Dies rührt daher, dass Aquationen zur Vermeidung von Kondensationen der gebildeten Aqua-Komplexe im sauren Milieu durchgeführt werden. Bezüglich der *basischen Hydrolyse* vgl. S. 1390.

Bei gegebenem Komplexzentrum und Solvens hängt die Geschwindigkeit der Anation im wesentlichen nur von der Art des Nucleophils und der nicht-reagierenden Gruppen, die der Solvatation vom Nucleofug und den nicht-reagierenden Gruppen ab. Die Reaktionen ermöglichen somit ein Studium des Einflusses von ein- und austretenden sowie nicht-reagierenden Gruppen auf die Geschwindigkeit der Substitution an oktaedrischen Zentren.

Eintretende Gruppen. Im Falle von Anationen wird die Geschwindigkeit des eigentlichen Substitutionsschritts von der Natur des Nucleophils *mäßig* (I_a-, I_d-Mechanismus) bis *verschwindend* (D-Mechanismus) *beeinflusst*[35]. Die Selektionsfähigkeit der I_d- und D-Zwischenstufen für Nucleophile nimmt hierbei mit wachsender Stabilität der Substitutionszwischenstufe zu (also in Richtung I_d-, D-Zwischenstufe), während der Einfluss des Nucleofugs auf die Selektionsfähigkeit der Substitutionszwischenstufe in gleicher Richtung abnimmt. Wachsende Nucleophilität und abnehmende Sperrigkeit der eintretenden Gruppen bewirken andererseits eine Verschiebung eines (durch die Natur des Substrats bestimmten) dissoziativ-aktivierten Mechanismus in Richtung eines assoziativ-aktivierten Mechanismus. Das Umgekehrte gilt für eintretende Gruppen abnehmender Nucleophilität und zunehmender Sperrigkeit.

Beispiele: (i) Im Solvens Wasser erfolgt der H_2O/Y-Austausch in $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ nach einem I_d-Mechanismus, der in $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ nach einem D-Mechanismus und – hinsichtlich des eigentlichen Substitutionsschritts – in beiden Fällen unabhängig vom Nucleophil mit vergleichbarer Geschwindigkeit[35,36]. Der Wechsel des Mechanismus beruht darauf, dass einerseits Cyanidliganden die Zwischenstufe des dissoziativen Prozesses besser stabilisieren als Ammin-Liganden, und andererseits negativ geladene oder polarisierte Nucleophile mit dem positiv geladenen Komplex leichter outer-sphere-Komplexe bilden als mit dem negativ geladenen. Die Selektionsfähigkeit des Ammin-Komplexes für Nucleophile ist dementsprechend kleiner als die des Cyano-Komplexes. Sie erhöht sich in letzterem Falle zudem mit steigender Weichheit der Nucleophile (relative Reaktivitäten von Nu: $H_2O < Cl, Br < NH_3 < I^- < NCS^- < N_3^- < I_3^-$; die weichen Cyanid-Liganden verwandeln das Co^{3+}-Zentrum, welches – wie z. B. im Ammin-Komplex – hart ist, durch ihren synergetischen Effekt in ein weiches Zentrum, vgl. S. 254). Viel ausgeprägter als die Selektionsfähigkeit von $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ für Nucleophile ist jene von $[Co(CN)_4(SO_3)]^{3-}$, was auf eine vergleichsweise höhere Stabilität der Substitutionszwischenstufe deutet. – (ii) Beim Übergang von $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ zum gruppenhomologen Komplex $[Rh(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ wechselt der H_2O/Y-Austauschmechanismus wegen der Vergrößerung des Metallzentrums vom Typ I_d zum Typ I_a (S. 397). Als Folge hiervon erlangen die Nucleophile einen gewissen Einfluss auf die Substitutionsgeschwindigkeit. Entsprechendes gilt im Falle anderer Komplexe wie $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ oder $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, welche H_2O ebenfalls nach einem I_a-Mechanismus austauschen. – (iii) Der Me_2O/Me_2O-Austausch erfolgt in Komplexen $[MX_5(OMe_2)]$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) auf dissoziativem Wege; andererseits verläuft der entsprechende Me_2S/Me_2S-, Me_2Se/Me_2Se- bzw. Me_2Te/Me_2Te-Austausch aufgrund der höheren Nucleophilität der eintretenden Gruppe auf assoziativem Wege.

Austretende Gruppen. Die Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen an oktaedrischen Zentren (z. B. die Geschwindigkeit von Solvatationen des Typs (4)) wird – unabhängig vom Substitutionsmechanismus – durch die Natur des Nucleofugs *wesentlich beeinflusst*. Die Austrittstendenz des Nucleofugs wächst für Komplexe mit hartem (weichem) Substitutionszentrum in Richtung zunehmender Weichheit (Härte) des Nucleofugs, also etwa in der Reihe $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ (in der Reihe $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$). Wachsende Austrittstendenz und Sperrigkeit des Nucleofugs bewirken zudem eine Verschiebung assoziativer Mechanismen in Richtung dissoziativer Mechanismen und umgekehrt.

Beispiele: Die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse von $[Co(NH_3)_5Y]^{2+/3+}$ (hartes Zentrum; I_d-Substitutionsmechanismus) bzw. von $[Cr(NH_3)_5Y]^{2+/3+}$ (hartes Zentrum; I_a-Substitutionsmechanismus) erfolgt in der Reihe der Komplexe mit $Y = N_3^- < F^- < H_2O < Cl^- < Br^- < I^-$ rascher. Im Falle von $[Co(CN)_5Y]^{2-/3-}$ (weiches Zentrum; D-Substitutionsmechanismus) bzw. $[Rh(NH_3)_5Y]^{2+/3+}$ (weiches Zentrum; I_a-Substitutionsmechanismus) nimmt die Geschwindigkeit der Aquation umgekehrt in der Reihe der Komplexe mit $Y = F^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^-$ ab ($[Co(CN)_5F]^{3-}$ ist wegen seiner hohen Hydrolyselabilität bisher nicht dargestellt worden). – (ii) Der TMP/TMP-Austausch (TMP = Trimethylphosphat $(MeO)_3PO$) erfolgt in Nitromethan im Falle von $[Al(TMP)_6]^{3+}$ und $[Ga(TMP)_6]^{3+}$ mit den kleineren Zentren Al^{3+} ($r = 0.51$ Å) und Ga^{3+} ($r = 0.62$ Å) auf dissoziativem Wege, im Falle von $[Sc(TMP)_6]^{3+}$ und $[In(TMP)_6]^{3+}$ mit den größeren Zentren Sc^{3+} ($r = 0.73$ Å) und In^{3+} ($r = 0.81$ Å)

[35] Ein der Substitution vorgeschaltetes Gleichgewicht der Bildung von outer-sphere-Komplexen hängt demgegenüber von der Natur des Nucleophils (insbesondere von seiner Ladung und Sperrigkeit) ab, sodass auch die Gesamtgeschwindigkeit der I_d-Prozesse von der Art der Nucleophile durchaus stärker beeinflusst werden kann.

[36] Der H_2O/H_2O-Austausch erfolgt in $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ ca. 6-mal rascher als der H_2O/Y-Austausch, was damit erklärt werden kann, dass die outer-sphere-Komplexe im Durchschnitt auf sechs austauschbereite H_2O-Moleküle ein Molekül Y enthalten. Allgemein gilt, dass die S/S-Austauschgeschwindigkeit im Falle von D-Mechanismen gleich groß, im Falle von I_d- bzw. I_a-Mechanismen aber größer bzw. weniger groß ist als die S/Y-Austauschgeschwindigkeit.

auf assoziativem Wege. Andererseits beobachtet man im Falle von $[Sc(TMH)_6]^{3+}$ (TMH = Tetramethylharnstoff $(Me_2N)_2CO$) dissoziativen TMH/TMH-Austausch, da TMH sperriger ist als TMP.

Nicht reagierende Gruppen. Der als ***trans***- und ***cis***-Effekt bezeichnete Einfluss einer nicht reagierenden Gruppe auf die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution eines in oktaedrischen Komplexen zu ihm *trans*- oder *cis*-ständigen Nucleofugs wird ähnlich wie dessen Einfluss auf die Substitutionsgeschwindigkeit im Falle quadratisch-planarer Komplexe (S. 1382) durch σ- und π-*Bindungseffekte* bestimmt. Allerdings ergibt sich bisher noch kein einheitliches Bild von Ursache und Wirkung der Effekte, da die σ- und π-Bindungseffekte nicht nur im Ausgangs- und Substitutionszwischenzustand unterschiedlich sind, sondern auch in verwickelter Weise vom Typ des Substitutionsmechanismus, von der Art des Komplexzentrums und dessen d-Elektronenkonfiguration, von der (*trans*- oder *cis*-) Stellung der nicht reagierenden Gruppe hinsichtlich des Nucleofugs sowie – gegebenenfalls – von den Einflüssen weiterer nicht reagierender Gruppen unterschiedlichen Typs abhängt.

Der für dissoziative und assoziative Substitutionen verschieden starke *trans*- und *cis*-Effekt kann zudem zu einer Verschiebung eines S_N1- (S_N2-)Mechanismus in Richtung eines S_N2- (S_N1-)Mechanismus führen. So nimmt man an, dass Amido-Liganden NR_2^- dissoziative Substitutionen an oktaedrischen Zentren in besonderem Maße erleichtern, weil sie die in Substraten $[L_4M(NR_2)Y]$ nach Abdissoziation von Y verbleibende „Elektronenlücke" über eine π-Hinbindung „auffüllen" können (Bildung von $L_4M{\leftleftarrows}NR_2$) und D-Substitutionszwischenstufen dadurch stabilisieren. Die Aquation von Pentaammin-Komplexen $[M(NH_3)_5Y]^{m+}$ im basischen Milieu (**basische Hydrolyse**) erfolgt infolgedessen um viele Zehnerpotenzen rascher als die entsprechende saure Hydrolyse (L nachfolgend NH_3; Y-Ladungen unberücksichtigt):

$$[L_5MY]^{m+} \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons}} [L_4M(NH_2)Y]^{n+} \xrightarrow[\mp Y]{\pm H_2O} [L_4M(NH_2)(H_2O)]^{n+} \underset{\mp OH^-}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} L_5M(H_2O)]^{m+}. \quad (5)$$

Die Einflüsse nicht reagierender Gruppen auf die Substitutionsgeschwindigkeit sind bisher für Co(III)-Komplexe intensiv, für Cr(III)-Komplexe weniger eingehend und für Rh(III)-, Ir(III)-, Ru(II)- bzw. Ru(III)-Komplexe nur lückenhaft untersucht worden.

Beispiele: (i) Tab. 129 gibt relative Geschwindigkeiten sowie Ausbeuten an *cis*- bzw. *trans*-konfigurierten Produkten folgender Aquation wieder:

$$\textit{cis}\text{- bzw. }\textit{trans}\text{-}[Co(en)_2LCl]^{m+} + H_2O \rightarrow \textit{cis}, \textit{trans}\text{-}[Co(en)_2L(H_2O)]^{(m+1)+} + Cl^-. \quad (6)$$

Ersichtlicherweise haben die Liganden $L = OH^-, Cl^-, Br^-, CN^-$ und NO_2^- hinsichtlich $L = NH_3$ einen positiven, geschwindigkeitserhöhenden *cis*- bzw. *trans*-Effekt (NH_3 und en üben näherungsweise den gleichen Effekt auf die Geschwindigkeit des Cl^-/H_2O-Ersatzes aus, wie den vergleichbaren Werten der Substitutionsgeschwindigkeitskonstanten von 5.0×10^{-7} und $3.5 \times 10^{-7}\ s^{-1}$ für das *cis*- und *trans*-Edukt entnommen werden kann; $\tau_{1/2}$ ca. 25 Tage). Der *cis*-Effekt ist hierbei für Liganden, die wie OH^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, $RCOO^-$ oder NR_2^- einen dissoziativ-aktivierten Substitutionszwischenzustand durch π-Hinbindungen stabilisieren können, größer als der *trans*-Effekt, während umgekehrt der *trans*-Effekt (wachsend in Richtung $NO_2^- < I^- < CH_3SO_3^- < SO_3^{2-} < Me^-$) für solche Liganden, die starke σ-Hinbindungen und/oder starke π-Rückbindungen eingehen, größer ist als der *cis*-Effekt (letztere Liganden zeigen zudem einen „*trans*-Einfluss", vgl. S. 1384). – (ii) Führt man die Aquation von $[Co(en)_2LCl]^{m+}$ oder von anderen Co(III)-Komplexen $[L_5MY]^{m+}$ ($L = NH_3, NH_2R, NHR_2$) mit deprotonierbaren Ammin-Liganden nicht im sauren, sondern basischen Milieu durch (basische Hydrolyse), so erhöht sich die Geschwindigkeit der Aquation um 5 bis 13 Zehnerpotenzen. Die Substitution verläuft hierbei entsprechend Gl. (5). Führt man hierbei die basische Hydrolyse in einem nicht komplexierenden Lösungsmittel in Anwesenheit eines weiteren Nucleophils Nu neben Wasser durch, so bilden sich erwartungsgemäß

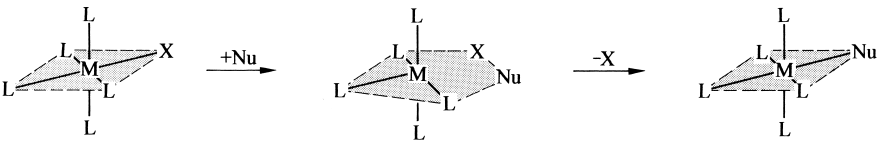
Tab. 129 Relative Geschwindigkeiten sowie Produktausbeuten der Umsetzung (6) in saurem Milieu bei 25 °C (Substitutionsmechanismen an der I_a/I_d-Grenze).

cis-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ → $[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$			
L	k_{rel}	% *cis*	% *trans*
OH^-	24000	84	16
Cl^-	480	76	24
Br^-	280	> 95	< 5
NH_3	≡1	100	0
CN^-	ca. 1	100	0
NO_2^-	220	100	0

trans-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ → $[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$			
L	k_{rel}	% *cis*	% *trans*
OH^-	4700	75	25
Cl^-	120	26	74
Br^-	130	50	50
NH_3	≡1	0	100
CN^-	240	0	100
NO_2^-	2900	0	100

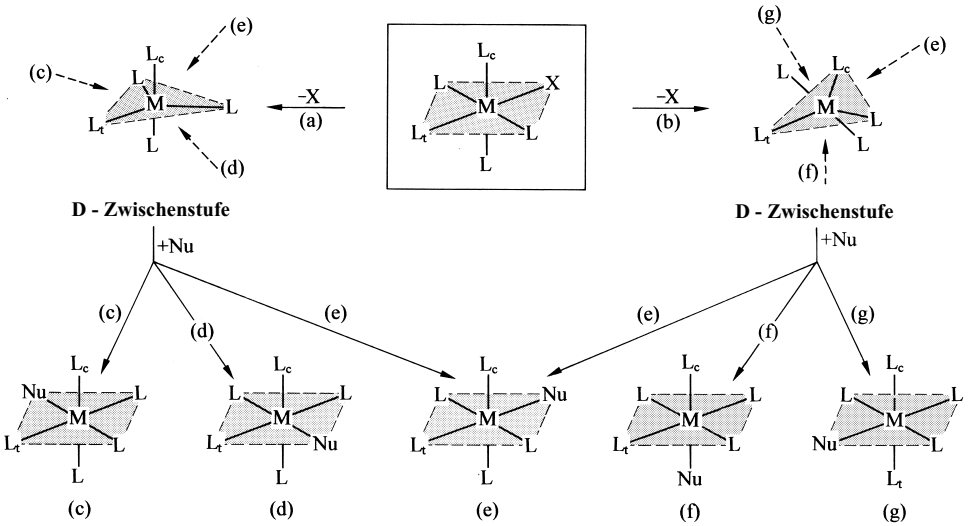
Konkurrenzabfangprodukte ($[L_5M(H_2O)]^{n+}$ und $[L_5MNu]^{n+}$); auch ist im Falle der OH^--katalysierten Umsetzung von $[L_5CoY]^{m+}$ mit Nucleophilen, die wie NCS^-, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- zwei verschiedene Ligatoren enthalten, das prozentuale Verhältnis gebildeter Produkte ($[L_5CoNCS]^{n+}/[L_5CoSCN]^{n+}$, $[L_5CoSO_3]^{n+}/[L_5CoOSO_2S]^{n+}$, $[L_5CoNO_2]^{n+}/[L_5CoONO]^{n+}$) unabhängig vom Nucleofug.

Stereochemie. Nach bisherigen Studien verlaufen Substitutionen an oktaedrischen Zentren bei Vorliegen eines assoziativen oder dissoziativen Interchange-Mechanismus (*I_a-, I_d-Mechanismus*) meist **stereospezifisch** unter Erhalt der Konfiguration. Hierzu muss das Nucleophil Nu im outer-sphere Komplex, der sich zunächst aus dem Substrat L_5MX und Nu in rascher reversibler Reaktion bildet (S. 397), auf der gleichen Seite und in äquivalenter Position wie das Nucleofug X lokalisiert sein. Denkbar ist etwa der Nu-Eintritt in eine der vier LX-Kanten des Ligandenoktaeders unter Bildung einer verzerrt *pentagonal-bipyramidalen* Koordinationsverbindung, in welcher die reagierenden Gruppen zusammen mit drei nicht reagierenden Gruppen L äquatorial, zwei nicht reagierende Liganden axial angeordnet sind[32]. Der Substratrest L_5M behält hierbei in der Zwischenstufe seine *quadratisch-pyramidale* Struktur näherungsweise bei und ist mit X und Nu stärker (I_a) oder schwächer (I_d) verknüpft (S. 397).



I_d-, I_a-Zwischenstufe

Einen **stereounspezifischen** Verlauf der Substitution an oktaedrischen Zentren (Konfigurationsumwandlung in mehr oder weniger großem Ausmaß) beobachtet man bei dissoziativen Prozessen, wenn der nach Abspaltung von X aus den Substraten L_5MX hervorgehende Rest L_5M vergleichsweise stabil, d. h. langlebig ist (*D-Mechanismus, I_d*-Mechanismus an der Grenze zum D-Mechanismus). Der Austritt von X wird in derartigen Fällen von der Aufeinanderzubewegung zweier *trans*-ständiger Liganden, von denen jeder in *cis*-Stellung zur austretenden Gruppe angeordnet ist, begleitet. Nachfolgendes Schema verdeutlicht diesen Vorgang. Jeder oktaedrische Komplex kann hiernach in zwei unterschiedliche *trigonal-bipyramidal* gebaute Substitutionszwischenstufen (a) und (b) übergehen, welche sich unter Nu-Eintritt in eine der drei Kanten (c), (d), (e) bzw. (e), (f), (g) der Ligandenbasis beider Bipyramiden in die Substitutionsprodukte (c) – (g) umwandeln.



Enthält das Substrat fünf unterschiedliche Komplexliganden, so führen die sechs – in der Praxis mit unterschiedlichem Ausmaß beschritten – Produktbildungswege, wie leicht abzuleiten ist, zu fünf stereoisomeren Produkten, unter denen nur eines, nämlich das auf zwei Wegen gebildete Produkt (e), die Konfiguration des eingesetzten Edukts aufweist. Bei Verringerung der Zahl unterschiedlicher nicht reagierender Gruppen sinkt naturgemäß die Zahl an Produkten unterschiedlicher Konfiguration. Enthält demgemäß ein oktaedrischer Komplex neben dem Nucleofug und einem hierzu *trans*-ständigen Liganden L_t noch vier gleiche Liganden ($\mathbf{L_c} = \mathbf{L}$ im Schema), so erfolgt der X/Nu-Austausch auf dem Reaktionswege (e) unter Erhalt der *trans*-Konfiguration (Bildung des Produkts (e)), auf den Wegen (c), (d), (f), (g) unter Wechsel zur *cis*-Konfiguration (Bildung des isomeren Produkts (c) = (d) = (f) = (g)), enthält er andererseits das Nucleofug, einen *cis*-ständigen Liganden L_c und vier gleiche Liganden ($\mathbf{L_t} = \mathbf{L}$ im Schema), so verlaufen die Reaktionen (c), (d), (e), (g) unter Erhalt der *cis*-Konfiguration (Bildung des Produkts (c) = (d) = (e) = (f)), während nur ein Reaktionsweg (f) zum isomeren *trans*-konfigurierten Produkt (f) führt.

Beispiele: Die Stabilisierung trigonal-bipyramidaler Übergangsstufen bei Substitutionen an oktaedrischen Zentren erfolgt u. a. durch solche nicht reagierende Gruppen, die wie F^-, OH^-, NH_2^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, $RCOO^-$ *π-Hinbindungen* im Sinne von $M \leftleftarrows L$ ausbilden (Liganden mit *cis*-Effekt; eine günstige Voraussetzung für starke π-Hinbindungen ist eine äquatoriale Stellung der betreffenden Liganden). Demgemäß führt die *saure Hydrolyse* von *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ mit $L = OH^-$, Cl^-, Br^- nicht ausschließlich zu *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$, sondern in mehr oder weniger großer Ausbeute zusätzlich zu *trans*- bzw. *cis*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$, während die analogen Umsetzungen mit Liganden, die wie CN^-, NO_2^- keine π-Hin- sondern π-Rückbindungen ausbilden ($M \leftrightarrows L$) stereospezifisch verlaufen (vgl. Tab. 129 auf S. 1390). Dass in ersteren Fällen die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-$[Co(en)_2L[H_2O)]^{n+}$ (jeweils gleiches L) eduktabhängig sind, deutet darauf, dass die Reaktionswege (a) und (b) unterschiedlich stark beschritten werden, je nachdem man von *cis*- oder *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ ausgeht. Auffallenderweise hat hierbei der *cis*-Produktanteil unabhängig von L immer die gleiche enantiomere Konfiguration wie der eingesetzte Komplex *cis*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$. Letzteres trifft allerdings nur für die saure, nicht jedoch für die *basische Hydrolyse* zu. Z. B. bilden sich aus Λ-*cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ im alkalischen Milieu 21 % Λ-*cis*-, 16 % Δ-*cis*- und 63 % *trans*-$[Co(en)_2Cl(OH)]^+$ neben Cl^- (bezüglich Λ und Δ vgl. Anh. VIII).

3.2 Umlagerungsreaktionen der Komplexe

Übergangsmetallkomplexe sind vielfach *konstitutions-* oder *konfigurationslabil* und isomerisieren bei thermischer oder anderer (z. B. photochemischer) Aktivierung. Auch ändern sie ihre Struktur gegebenenfalls im Zuge von Substitutions- und Redoxreaktionen (vgl. Unterkapitel 3.1 und 3.3). Ursachen derartiger Komplexumlagerungen sind sowohl Prozesse, die unter Erhöhung oder Erniedrigung der Koordinationszahl des Metallzentrums erfolgen (*Assoziationen* und *Dissoziationen*) als auch solche, bei denen sich die Koordinationszahl nicht ändert (*Pseudorotationen*).

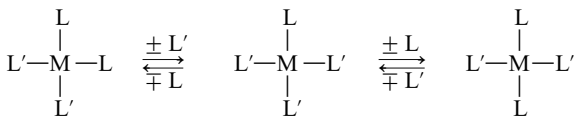
Assoziationen und Dissoziationen. Wichtige Fälle von Konstitutionsumwandlungen stellen insbesondere *Bindungsisomerisierungen* dar. Beispielsweise geht der *rote*, in der Kälte metastabile Nitrito-Komplex $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$ beim Erhitzen in den thermodynamisch stabileren *gelben* Nitro-Komplex $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ über. Diesem Wechsel eines Bindungsisomeren in das andere liegt eine intramolekulare Wanderung des $Co(NH_3)_5$-Restes vom Sauerstoff der NO_2-Gruppe zum Stickstoff zugrunde. Die Umlagerungsübergangsstufe entspricht damit der weiter oben (S. 1391) wiedergegebenen siebenzähligen (pentagonal-bipyramidalen) Zwischenstufe nucleophiler I_a- bzw. I_d-Substitutionen an oktaedrischen Zentren:

$$[(NH_3)_5Co{-}ONO]^{2+} \rightarrow \left[(NH_3)_5Co\begin{array}{c}O\\|\\NO\end{array}\right]^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5Co{-}NO_2]^{2+}.$$

Stereochemische Umwandlungen gehen ähnlich wie konstitutionelle vielfach auf *Knüpfungen und Spaltungen von Metall-Ligand-Bindungen* zurück. So treten derartige Isomerisierungen mit Änderung der geometrischen und/oder enantiomeren Konfiguration unter gewissen Voraussetzungen als Folge der *dissoziativ-aktivierten* nucleophilen Substitution an oktaedrischen Zentren auf. Ein Beispiel bietet etwa die auf S. 1392 und oben besprochene saure Hydrolyse von *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ (für Einzelheiten vgl. S. 1388). Eine *Konfigurationsisomerisierung* oktaedrischer Komplexe erfolgt allgemein immer dann, wenn die betreffenden Komplexe unter Erniedrigung der Koordinationszahl des Metallzentrums in trigonal-bipyramidale Komplexfragmente sowie Liganden dissoziieren, und die Fragmente den abgespaltenen Liganden an anderer Stelle des Koordinationspolyeders wieder addieren (Entsprechendes gilt z. B. auch für tetraedrische, in trigonal-planare Fragmente und Liganden dissoziierende Komplexe; vgl. S. 401).

Beispiele für isomerisierende oktaedrische Koordinationsverbindungen stellen etwa die in Wasser konfigurationslabilen Aqua-Komplexe des Typs *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{m+}$ dar (L z. B. H_2O). Auch beobachtet man häufig *cis-trans*- sowie Spiegelbild-Isomerisierungen im Falle oktaedrischer Komplexe, die wie *cis*-$[Co(diars)_2Cl_2]^+$, *trans*-$[Co(en)_2(OH)(NH_3)]^{2+}$ oder Λ-$[Co(acac)_3]$ zweizähnige Liganden enthalten und unter Spaltung einer koordinativen Bindung des zweizähnigen Liganden in das geforderte trigonal-bipyramidal-strukturierte Zwischenprodukt übergehen können (für die betreffenden Verbindungsbeispiele konnte die zwischenzeitliche Abdissoziation eines einzähnigen Liganden ausgeschlossen werden).

Gestattet andererseits der vorliegende X/Nu-Austauschmechanismus wie der der *assoziativ aktivierten* nucleophilen Substitutionen an quadratisch-planaren Zentren (vgl. S. 1382) keine Konfigurationsänderung, so lässt sich eine stereochemische Komplexumwandlung wie folgt durch Hintereinanderschalten zweier Substitutionsreaktionen erzielen:



Im vorliegenden Falle katalysiert mithin der Ligand L′ die *cis-trans*-Isomerisierung des Komplexes *cis*-$[ML_2L'_2]$, indem er zunächst einen Liganden L unter Bildung des Zwischenprodukts $[MLL'_3]$ substituiert. Anschließend wird L′ durch L ersetzt und dadurch zurückgebildet. Bei diesem handelt es sich allerdings nicht um den in *cis*-Position zu L eingetretenen, sondern um einen in *trans*-Position zu L lokalisierten Liganden L′. In der besprochenen Weise wird etwa die *cis-trans*-Umlagerung von *cis*-$[Pd(NR_3)_2Cl_2]$, *cis*-$[Pt(Me_2S)_2Cl_2]$ bzw. *cis*-$[Pt(PMe_3)_2Cl_2]$ durch Amine NR_3, Dimethylsulfan Me_2S bzw. Trimethylphosphan PMe_3 katalysiert (die Zwischenprodukte $[Pt(Me_2S)_3Cl]Cl$ und $[Pt(PMe_3)_3Cl]Cl$ ließen sich unter geeigneten Bedingungen isolieren).

Pseudorotationen. Eine *cis-trans*-Isomerisierung quadratisch-planarer Komplexe kann auch *ohne Spaltung und Knüpfung von Metall-Ligand-Bindungen* durch *intramolekulare Ligandenumordnung* (Pseudorotation, vgl S. 672, 782) auf dem Wege über eine Zwischenstufe mit tetraedrischer Ligandenanordnung erfolgen (vgl. hierzu Fig. 276 auf S. 1336). Allerdings sind die Aktivierungsbarrieren für derartige Prozesse meist sehr hoch, sodass die Pseudorotationen nicht mit messbarer Geschwindigkeit ablaufen. Nur im Falle einiger quadratisch-planarer Co(II)- und Ni(II)-Komplexe konnten bisher intermolekulare Ligandenumordnungen nachgewiesen werden (S. 412). Andererseits erfolgen stereochemische Umwandlungen von Komplexen mit fünf-, sieben- und achtzähligem Zentrum in der Regel rasch (S. 1337, 1340, 1341).

Hohe Pseudorotations-Aktivierungsbarrieren weisen nicht nur Komplexe mit vierzähligem, sondern in der Regel auch solche mit sechszähligem Zentrum auf. Ein möglicher Weg für eine intramolekulare stereochemische Umwandlung auch im Falle tetraedrischer, quadratisch-planarer oder oktaedrischer Komplexe besteht hier in deren Überführung in leicht pseudorotierende trigonal-bipyramidale Komplexe durch Ligandenassoziation oder -dissoziation. Allerdings sind derartige Zwischenstufen meist so kurzlebig, dass sich kein Pseudorotationsgleichgewicht einstellen kann. Beispielsweise führt die saure Hydrolyse von *cis*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ zu einem anderen Produktverhältnis an *cis*- und *trans*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$ als die von *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ (jeweils gleiches L), was sich mit der Bildung unterschiedlich konfigurierter, trigonal-bipyramidaler Reaktionszwischenstufen $[Co(en)_2L]^{(m-1)+}$ erklären lässt (S. 1391), die sich offensichtlich wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht ineinander umwandeln.

3.3 Redoxreaktionen der Komplexe[28]

Komplexreaktionen, die unter Änderung der Oxidationsstufe des Komplexzentrums ablaufen, sind äußerst zahlreich. Derartige Redoxprozesse können wie im Falle der nachfolgend aufgeführten Umsetzungen (7), (8) und (9) unter Übertragung (Transfer) von nicht bindenden (oder nahezu nicht bindenden) Elektronen eines Komplexzentrums zum Zentrum einer anderen Koordinationsverbindung erfolgen. Hierbei verbleiben die Redoxpartner teils ohne

sichtbare chemische Änderung wie im Falle des „*Elektronenaustausches*“ (7), teils unter Erhalt bzw. unter Umwandlung der Ligandensphäre wie im Falle der „*Elektronenübertragung*“ (8) bzw. (9) als unabhängige Individuen, wobei sich die Koordinationszahlen der reagierenden Zentren in der Regel nicht ändern (s. u.). Vielfach beinhalten Redoxprozesse aber auch eine chemische Verknüpfung der Redoxpartner unter Bildung neuer chemischer Individuen und Änderung der Koordinationszahlen der reagierenden Zentren. Beispiele derartiger, als „*oxidative Additionen*“ und „*reduktive Eliminierungen*“ zu klassifizierende Umsetzungen (vgl. S. 387) bieten die nachfolgend wiedergegebenen Hin- und Rückreaktionen (10) und (11) (letztere, auf der rechten Seite liegende Gleichgewichte lassen sich durch „Herausfangen“ von Cl_2 mit I^- oder „Austreiben“ von H_2 mit N_2 auf die linke Seite verschieben):

$$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+} + [\overset{*}{Fe}^{III}(H_2O)_6]^{3+} \underset{\text{austausch}}{\overset{\text{Elektronen-}}{\rightleftharpoons}} [Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+} + [\overset{*}{Fe}^{II}(H_2O)_6]^{2+}; \quad (7)$$

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + [Ir^{IV}Cl_6]^{2-} \underset{\text{übertragung}}{\overset{\text{Elektronen-}}{\rightleftharpoons}} [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + [Ir^{III}Cl_6]^{3-}; \quad (8)$$

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow[\text{Elektronen-übertragung}]{+5H_3O^+;\ -5NH_4^+} [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + [Cr^{III}Cl(H_2O)_5]^{2+}; \quad (9)$$

$$[Pt^{II}Cl_4]^{2-} + Cl_2 \underset{\text{red. Elim.}}{\overset{\text{oxid. Add.}}{\rightleftharpoons}} [Pt^{IV}Cl_6]^{2-}; \quad (10)$$

$$[Ir^{I}Cl(CO)(PR_3)_2] + H_2 \underset{\text{red. Elim.}}{\overset{\text{oxid. Add.}}{\rightleftharpoons}} [Ir^{III}H_2Cl(CO)(PR_3)_2]. \quad (11)$$

Im Zusammenhang mit den Mechanismen von Komplex-Redoxreaktionen, deren eingehende Forschung wir u. a. dem Chemiker Henry Taube (Nobelpreis 1983) verdanken, sollen zunächst Elektronentransfer-Prozesse (Kapitel 3.3.1), dann Redoxadditionen und – eliminierungen (3.3.2) behandelt werden.

3.3.1 Elektronentransfer-Prozesse

Man unterscheidet Elektronentransfer-Prozesse, bei denen ein oder mehrere Elektronen zwischen zwei sich begegnenden Komplexen ohne Änderung der Koordinationssphären ausgetauscht werden („*outer sphere Mechanismen*“), und solche, bei denen der Elektronenaustausch erst nach Bildung eines zweikernigen Komplexes mit mindestens einem gemeinsamen Liganden in der ersten Koordinationssphäre erfolgt („*inner sphere Mechanismen*“).

Outer sphere Redoxprozesse

Outer sphere Redoxprozesse verlaufen stereoselektiv unter *Konfigurationserhalt* auf dem Wege über „*Kontaktpaare*“, wie dies die folgende, die wahren Verhältnisse etwas vereinfachende Redoxgleichung (12) zum Ausdruck bringt (m, q, r, s = positive, negative, keine Ladungen: $m + q = r + s$)

$$[ML_n]^m + [M'L_p]^q \leftrightarrows \underset{\textit{Kontaktpaar}}{[ML_n, M'L_p]^{(m+q)\text{ bzw. }(r+s)}} \leftrightarrows [ML_n]^r + [M'L_p]^s. \quad (12)$$

Sind hierbei die Metalle gleich/ungleich, so liegen thermoneutrale/nicht-thermoneutrale Redoxprozesse vor, die man auch als *Selbstaustauschprozesse*/*Kreuzaustauschprozesse* bezeichnet, z. B.:

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + [Fe^*(H_2O)_6]^{3+} \xrightleftharpoons{\text{Selbstaustausch}} [Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Fe^*(H_2O)_6]^{2+}; \quad (12a)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \xrightleftharpoons{\text{Kreuzaustausch}} [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-}. \quad (12b)$$

Die Tab. 130 gibt *Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten einiger Einelektronen-Selbstaustauschprozesse in Wasser* bei 25 °C wieder. Ersichtlicherweise überstreichen diese einen sehr weiten Bereich (nahezu 15 Zehnerpotenzen). Die kleinsten, im Nanosekundenbereich liegenden Selbstaustausch-Halbwertszeiten entsprechen hierbei diffusionskontrollierten, die größten, im Monatsbereich angesiedelte Halbwertszeiten sehr langsamen chemischen Reaktionen (vgl. hierzu Fig. 132, S. 377).

Tab. 130 Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten τ einiger *outer sphere Elektronentransfer-Prozesse* in *Wasser* bei 25 °C.[a), b), c)]

Redox-partner	k [$mol^{-1}s^{-1}$]	$\tau_{c=1}$ [ca.]	Redox-partner	k [$mol^{-1}s^{-1}$]	$\tau_{c=1}$ [ca.]	Redox-partner	k [$mol^{-1}s^{-1}$]	$\tau_{c=1}$ [ca.]
$[W(CN)_8]^{4-/3-}$	4×10^{8}	3 ns	$[MnO_4]^{2-/1-}$	7×10^{2}	1 ms	$[Co(H_2O)_6]^{2+/3+}$	$2\times10^{\circ}$	0.5 s
$[IrCl_6]^{3-/2-}$	2×10^{5}	5 µs	$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$	2×10^{2}	5 ms	$[Ag(H_2O)_6]^{1+/2+}$	$\approx 10^{-1}$	$\approx$ 10 s
$[RuO_4]^{2-/1-}$	3×10^{4}	30 µs	$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	2×10^{1}	50 ms	$[V(H_2O)_6]^{2+/3+}$	1×10^{-2}	100 s
$[Mo(CN)_8]^{4-/3-}$	3×10^{4}	30 µs	$[Ce(H_2O)_9]^{3+/4+}$	4×10^{0}	0.2 s	$[Cr(H_2O)_6]^{2+/3+}$	2×10^{-5}	56 h
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	8×10^{2}	1 ms	$[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$	3×10^{0}	0.3 s	$[Co(NH_3)_6]^{2+/3+}$	8×10^{-6}	92 d

a) Hydrate in saurem, Oxometallate im basischen Milieu; $Ag^{1+/2+}$ bei 0 °C. – **b**) *Outer sphere Prozesse* in *MeCN*: $[Cr(bipy)_3]^{0/1+}$: $k = 2\times10^{9}$ [$mol^{-1}s^{-1}$] ($\tau_{c=1}$ = 0.5 ns); $[Fe(bipy)_3]^{2+/3+}$: 4×10^{6} (0.3 µs); $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$: 8×10^{6} (0.1 µs); $[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$: 2×10^{7} (0.05 µs). In *DMSO, DMF*: $[Cr(C_6H_6)_2]^{0/1+}$: 6×10^{7} (17 ns); $[Fe(C_5H_5)_2]^{0/1+}$: 6×10^{6} (0.2 µs). **c**) *Inner sphere Prozesse in H_2O*: VOH^{2+}/V^{2+}: k = 0.003 [$mol^{-1}s^{-1}$] ($\tau_{c=1}$ = 333 s); $CrOH^{2+}/Cr^{2+}$: 0.66 (1.5 s); $CrCl^{2+}/Cr^{2+}$: 11 (0.09 s); $FeOH^{2+}/Fe^{2+}$: 1000 (0.001 s); $FeCl^{2+}/Fe^{2+}$: 9.7 (0.10 s).

In analoger Weise wie in Wasser ist ein outer sphere Elektronenaustausch zwischen Redoxpartnern in *anderen Medien* möglich (Tab. 130, Anm. b). Auch beobachtet man gelegentlich einen *Zweielektronenaustausch* (z. B. $Tl^{+}_{aq} + Tl^{3+}_{aq} \leftrightarrows Tl^{3+}_{aq} + Tl^{+}_{aq}$; $k = 7\times10^{-5}$ $mol^{-1}s^{-1}$, τ ca. 5.6 h). Des Weiteren existieren neben Elektronentransfer-Prozessen, bei denen die Zentren der zu oxidierenden und reduzierenden Komplexe ihre Oxidationsstufen um die gleiche Zahl von Einheiten ändern („*komplementäre Reaktionen*"), auch solche, bei denen dies nicht der Fall ist („*nicht komplementäre Reaktionen*"). Beispiele sind etwa: $Tl^{3+}_{aq} + 2Fe^{2+}_{aq} \leftrightarrows Tl^{+}_{aq} + 2Fe^{3+}_{aq}$ bzw. $Sn^{2+}_{aq} + 2Fe^{3+}_{aq} \rightarrow Sn^{4+}_{aq} + 2Fe^{2+}_{aq}$. Wegen der Unwahrscheinlichkeit von „Dreierstößen" muss sich in letzten Fällen der Elektronentransfer in zwei Schritten unter Zwischenbildung eines Komplexes mit einem Zentrum in „ungewöhnlicher Oxidationsstufe" abwickeln (z. B. $Tl^{3+} + Fe^{2+} \leftrightarrows Tl^{2+} + Fe^{3+}$; $Tl^{2+} + Fe^{2+} \leftrightarrows Tl^{+} + Fe^{3+}$). Die durch nicht komplementäre Reaktion erzeugten seltenen Oxidationsstufen lassen sich gegebenenfalls durch anwesende Reaktanden abfangen und dadurch eigenschaftsmäßig charakterisieren (z. B. reduziert Sn^{3+}, aber nicht Sn^{2+} den Komplex $[Co(ox)_3]^{3-}$ rasch zu $[Co(ox)_3]^{4-}$, wodurch sich die intermediären Existenz von Sn^{3+} sichtbar machen lässt).

Um die *theoretische Deutung* der outer sphere Elektronenübertragungen und der damit verbundenen *Energiezustandsänderungen* und *Reaktionsgeschwinigkeiten* hat sich insbesondere der in den USA lebende Physikochemiker Rudolph Arthur Marcus (Nobelpreis 1992) verdient gemacht. Auf die von ihm entwickelte „*Marcus-Theorie*" sei nachfolgend kurz eingegangen.

Marcus-Theorie. Maßgebend für die Geschwindigkeit der Selbstaustausch-Prozesse des Typs (12a) ($\Delta G = 0$) ist die Größe der mit der Geschwindigkeitskonstanten bei gegebener Temperatur gemäß $k \approx \exp(-\Delta G^{\neq}/RT)$ verknüpften *freien Aktivierungsenthalpien* $\Delta G^{\neq}$ (vgl. S. 191). Sie setzen sich im Wesentlichen aus folgenden Anteilen zusammen: (i) Verlust an Bewegungsenergie $\Delta G^{\neq}_{Solvens}$ der Redoxpartner und ihren äußeren Solvathüllen bei der Bildung des Kontaktpaars, (ii) Zunahme der elektrostatischen Abstoßungsenergie $\Delta G^{\neq}_{Abst.}$ bei der Bildung des Kontaktpaars aus gleichgeladenen Ionen, (Umgekehrtes gilt für die ungleichgeladenen Ionen, (iii) Erhöhung der inneren Energie $\Delta G^{\neq}_{Aust.}$ der Redoxpartner im Zuge des Elektronenaustausches. Da erstere Energieanteile in der Regel weniger von der Art der Komplexpartner abhängen, gehen die beachtlichen Geschwindigkeitsunterschiede der Prozesse des Typs (12a)

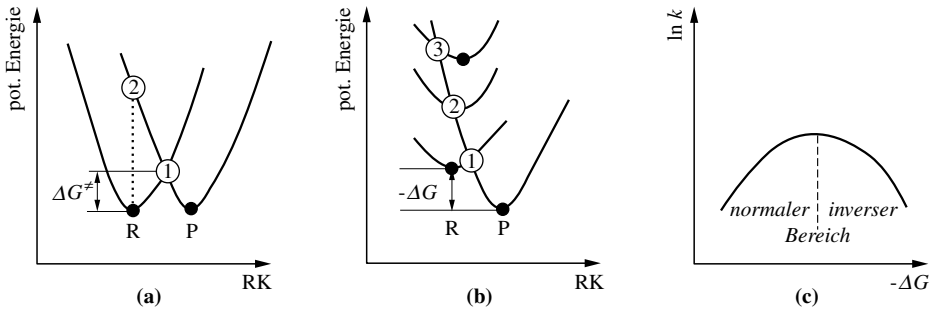


Fig. 298 Thermoneutrale (**a**) und nicht-thermoneutrale (**b**) outer sphere Redoxreaktionen; Verlauf (**c**) von ln$k$ der Reaktionen (b) als Funktion von $-\Delta G$ (ΔG = freie Reaktionsenthalpie, $\Delta G^{\neq}$ freie Aktivierungsenthalpie, k = Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustauschs; R und P symbolisieren den Gleichgewichtsabstand im Reaktanden und im Produkt; RK = Reaktionskoordinate).

auf letztere Energieanteile zurück: $\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}_{\text{Solv.}} + \Delta G^{\neq}_{\text{Abst.}} + \Delta G^{\neq}_{\text{Aust.}} \approx \Delta G^{\neq}_{\text{Aust.}}$. Der Anteil $\Delta G^{\neq}_{\text{Aust.}}$ erwächst daraus, dass die M—L-Abstände während des rasch (in 10^{-5} s) erfolgenden Elektronenaustausches praktisch gleich bleiben („*Frank-Condon-Prinzip*“, vgl. S. 376). Unterscheiden sich demgemäß die *ML-Bindungsabstände* beider Redoxpartner des Selbstaustausches, so müssen sich diese im günstigsten Falle (kleinst mögliches $\Delta G^{\neq}$) im Sinne der Fig. 298a durch Schwingungsanregeung vor dem Elektronenaustausch auf *gleiche mittlere Werte* verändern[37] (Punkt ① der Fig. 298a). Ausgehend vom Gleichgewichtsabstand eines Redoxpartners ist der Elektronentransfer wegen des Frank-Condon-Prinzips nur als vertikaler Übergang unter Absorption eines Photons der Energie λ möglich (Punkt ② der Fig. 298a), wobei gilt: $4\Delta G^{\neq} = \lambda$. Mit wachsendem Unterschied Δd_{ML} der ML-Abstände in Reaktanden und Produkten verlangsamt sich gemäß Besprochenem der Elektronenaustausch, sofern die ML-Schwingungen durch vergleibare Parabeln[37] darstellbar sind[38].

Für die Geschwindigkeiten der Kreuzaustauschprozesse des Typs (12b) ($\Delta G \neq 0$) gilt die „*Kreuzrelation*“ („*Marcus-Gleichung*“):

$$k_{12} = \sqrt{k_{11} \cdot k_{22} \cdot \mathrm{K}_{12} \cdot \mathrm{f}},$$

worin k_{11} und k_{22} die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Selbstaustauschprozesse, k_{12} bzw. K_{12} die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante der Kreuzaustauschprozesse und f ein von k_{11}, k_{22} und k_{12} abhängiger Faktor (meist um 1) bedeuten. Hiernach wächst die Geschwindigkeit eines Kreuzaustauschprozesses mit dessem exergonischen Charakter (wachsendes K_{12}). Allerdings durchläuft die Kreuzaustauschgeschwindigkeit mit zunehmend negativem $-\Delta G$ nach einer – erst kürzlich experimentell bestätigten – Vorhersage von R.A. Marcus an der Stelle $\Delta G = \lambda$ ein Maximum (vgl. Fig. 298c). Die Fig. 298b veranschaulicht diesen Sachverhalt: $\Delta G^{\neq}$ ist beim Schnittpunkt ② beider Kurvenverläufe gleich 0 und darunter beim Punkt ①/darüber beim Punkt ③, bei welchem der rechte/linke Arm der Parabel von R den linken Arm der Parabel von P schneidet, > 0. Folgt die Geschwindigkeit bei nicht allzu exergonen Kreuzaustauschprozessen nicht der Marcus-Gleichung, so ist der Elektronentransfer mit einer Elektronenspinumkehr bzw. einer Änderung der Metallkoordination verbunden oder es liegt kein outer sphere, sondern ein inner sphere Mechanismus vor.

Inner sphere Redoxprozesse

Inner sphere Redoxprozesse erfolgen stereospezifisch oder -unspezifisch gemäß folgender, die wahren Verhältnisse vereinfachenden Gleichung (13) über einen „*Zweikernkomplex*“, der

[37] In Fig. 298 wurde harmonisches Verhalten der ML-Schwingungen und damit ein parabolischer Verlauf der ML-Auslenkung als Funktion des ML-Abstandes vorausgesetzt. Nicht berücksichtigt ist in Fig. 298 das auf S. 1373 besprochene Kreuzungsverbot.

[38] Δd_{ML} hängt wesentlich mit der Änderung der **d-Elektronenfiguration** im Zuge der outer sphere Redoxprozesse zusammen. Große Δd_{ML}-Werte (kleine Elektronentransfergeschwindigkeiten, vgl. Tab. 130) sind die Folge der Besetzung antibindender e_g^*-MOs (vgl. S. 1377) beim Reduktionsschritt (z. B. $Cr(H_2O)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{CrO}} = 0.20$ Å: $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^{*1}$; $Co(NH_3)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{CoN}} = 0.22$ Å: $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^{*2}$ (die Elektronenspinänderung macht sich nach Berechnungen in vorliegendem Falle nicht in einer wesentlichen Erhöhung von $\Delta G^{\neq}$ bemerkbar). Bei Besetzung von nichtbindenden t_{2g}-MOs bleibt demgegenüber Δd_{ML} klein (große Elektronentransfergeschwindigkeit; z. B. $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{RuN}} = 0.04$ Å: $t_{2g}^5 \rightarrow t_{2g}^6$; $Fe(H_2O)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{FeO}} = 0.13$ Å: $t_{2g}^4 e_g^{*2} \rightarrow t_{2g}^5 e_g^{*2}$).

zunächst aus den Redoxpartnern im Zuge eines Substitutionsprozesses entsteht (entsprechende Gleichungen gelten für unterschiedliche Redoxpartner):

$$[ML_n]^{m+} + [\overset{*}{M}L_n]^{p+} \underset{+L}{\overset{-L}{\rightleftharpoons}} \underset{\textit{Zweikernkomplex}}{[L_{n-1}M{-}L{-}\overset{*}{M}L_{n-1}]^{(m+p)+}} \underset{-L}{\overset{+L}{\rightleftharpoons}} [\overset{*}{M}L_n]^{p+} + [ML_n]^{m+}. \qquad (13)$$

Inner sphere Redoxprozesse wickeln sich neben outer sphere Prozessen ab, falls die Geschwindigkeit beider Prozesse vergleichbar ist. Ist sie wesentlich größer, so bestimmen inner sphere Prozesse den Redoxvorgang ausschließlich. Die Geschwindigkeitskonstanten der inner sphere Reaktionen umfassen dabei einen ähnlich großen Bereich wie jene der outer sphere Umsetzungen (vgl. hierzu Tab. 130, Anm. c).

Ein typisches Beispiel für einen inner sphere Redoxvorgang bietet etwa die Oxidation von $[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ mit $[Co^{III}(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X^- = Hal^-, NCS^-, N_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-$ usw.). Hier ermöglicht der substitutionslabile Aqua-Komplex des zweiwertigen Chroms (vgl. S. 1387) die rasche Bildung eines dinuklearen Komplexes, der – nach Elektronentransfer – einer sauren Hydrolyse am nunmehr zweiwertigen, substitutionslabilen Cobalt unterliegt:

$$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} + [Co^{III}(NH_3)_5X]^{2+} \underset{}{\overset{\text{Anation}}{\rightleftharpoons}} [(H_2O)_5Cr^{II}{-}X{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+} + H_2O,$$

$$[(H_2O)_5Cr^{II}{-}X{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+} \underset{\text{Transfer}}{\overset{\text{Elektronen-}}{\rightleftharpoons}} [(H_2O)_5Cr^{III}{-}X{-}Co^{II}(NH_3)_5]^{4+},$$

$$[(H_2O)_5Cr^{III}{-}X{-}Co^{II}(NH_3)_5]^{4+} + 6H_2O \underset{(5H^+)}{\overset{\text{Solvatation}}{\rightleftharpoons}} [Cr^{III}(H_2O)_5X]^{2+} + [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5NH_4^+.$$

Der Elektronenübergang von Cr(II) nach Co(III) ist im vorliegenden Falle mit einem Ligandenwechsel von Co(III) und Cr(II) verbunden. Ein derartiger Austausch stellt jedoch keine Voraussetzung für einen inner sphere Mechanismus dar. Auch sind Redoxprozesse bekannt, bei denen der Elektronentransfer mit der Bildung eines mehrfach verbrückten Komplexes verbunden ist (z. B. zwei Azidobrücken im Falle des Redoxpaares $[Cr(H_2O)_6]^{2+}/[Cr(N_3)_2(H_2O)_4]^+$).

Bei inner sphere Prozessen kann sowohl die Bildung oder Spaltung des Zweikernkomplexes *geschwindigkeitsbestimmend* sein als auch die Elektronenübertragung, welche ihrerseits zum Teil in einer Stufe (Elektronentransfer von Metall- zu Metallzentrum), zum Teil in zwei Stufen verläuft (Elektronentransfer vom Komplexzentrum zum Brückenliganden und dann weiter zum anderen Zentrum).

Ist die *Elektronenübertragung* geschwindigkeitsbestimmend wie im Falle der Oxidation von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (s. oben), so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei outer sphere Prozessen von der Größe des Unterschieds Δr der ML-Abstände in den oxidierten und reduzierten Formen der Redoxpartner ab. Darüber hinaus spielt die Lewis-Basizität der Brückenliganden und die Lewis-Acidität der Metallzentren eine Rolle. Z. B. erfolgt die Oxidation von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (weiches Cr^{2+}) oder $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ (sehr weiches Co^{3+}) mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ zunehmend langsamer wenn X = Halogen im Oxidationsmittel durch ein leichteres, d. h. härteres Halogen ersetzt wird. Hierbei ist die Geschwindigkeitsabstufung im zweiten Reaktionsfalle so drastisch, dass der Komplex $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ von $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ bereits rascher nach einem outer sphere Mechanismus oxidiert wird. Andererseits sinkt die Geschwindigkeit der Oxidation von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (hartes Fe^{2+}) mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ umgekehrt bei Substitution von X = Halogen durch ein schwereres, d. h. weicheres Halogen.

Ist andererseits die *Bildung des dinuklearen Komplexes* wie im Falle der Oxidation von $[V(H_2O)_6]^{2+}$ mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ geschwindigkeitsbestimmend, dann sind die Redoxgeschwindigkeiten den Substitutionsgeschwindigkeiten des substitutionslabileren Komplexpartners ähnlich (für $[V(H_2O)_6]^{2+}$ gilt: $k_{redox} \approx k_{subst.} \approx 10^2\ s^{-1}$). Ist schließlich die *Spaltung des dinuklearen Komplexes* geschwindigkeitsbestimmend, so lässt sich der betreffende Zweikernkomplex gegebenenfalls sogar in Substanz isolieren (z. B. $[Co^{II}(CN)_5(H_2O)]^{3-} + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow [(NC)_5Co^{III}NCFe^{II}(CN)_5]^{6-} + H_2O$).

Inner sphere Redoxprozesse können für den raschen Ablauf von *Komplexsubstitutionen* von Bedeutung sein, wenn ein Komplex substitutionsinert, ein daraus erhältlicher Komplex anderer Oxidationsstufe aber substitutionslabil ist. Spuren letzterer Koordinationsverbindung wirken dann katalytisch. Ein Beispiel bietet etwa die durch $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ katalysierte saure Hydrolyse von $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ (X = Halogen):

$$[Cr(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{\text{Redoxprozess}} [Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+}$$
$$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + 5H_3O^+ \xrightarrow{\text{Substitution}} [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5NH_4^+$$

$$[Cr(NH_3)_5X]^{2+} + 5H_3O^+ \longrightarrow [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5NH_4^+ .$$

3.3.2 Redoxadditionen und -eliminierungen

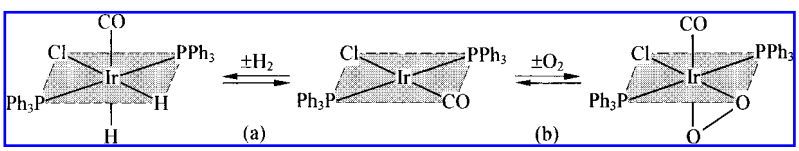
Unter Redoxadditionen bzw. -eliminierungen der Übergangsmetall-Komplexe versteht man im Allgemeinen Reaktionen des Typs (14), nämlich α- (1,1-) Additionen („*oxidative Additionen*“) von Verbindungen XY an das Zentrum eines Komplexes $[ML_n]$ unter Erhöhung der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zentralmetalls bzw. α- (1,1-) Eliminierungen („*reduktive Eliminierungen*“) von Verbindungen XY aus einem Komplex $[ML_nXY]$ unter Erniedrigung der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zentralmetalls (p meist $= m + 2$):

$$[\overset{+m}{L_n}M] + XY \underset{\text{reduktive Eliminierung}}{\overset{\text{oxidative Addition}}{\rightleftharpoons}} [\overset{+p}{L_n}MXY]. \qquad (14)$$

Nachfolgend sei auf Redoxreaktionen des Typus (14), welche bei vielen, durch Übergangsmetallkomplexe katalysierten Prozessen (z. B. Hydrierung oder Hydroformylierung von Olefinen) eine wichtige Rolle spielen, näher eingegangen.

Oxidative Additionen

Beispiele für Verbindungen X—Y, die sich gemäß (14) unter Spaltung der XY-Einfachbindung und Knüpfung neuer MX- und MY-Bindungen an $[ML_n]$ addieren (*Einschieben von ML_n in die σ-Bindung* von X—Y, vgl. S. 387) sind u. a. H—H, Hal—Hal, RS—SR, H—Y (Y z. B. Hal, OR, OAc, SR, NR_2, PR_2, CN, C_5H_5, SiR_3, B_5H_8), R—I, Ac—Cl, NC—CN, R_3Si—Cl, Ph_2B—Cl, Cl—HgCl. In analoger Weise lassen sich Verbindungen X═Y wie O═O, O═SO, S═CS, RN═CNR, $O{=}C(CF_3)_2$, $F_2C{=}CF_2$, RC≡CR′ an Komplexe ML_n unter Ausbildung eines Komplexes mit dreigliedrigem MXY-Ring addieren (*Einschieben von ML_n in die π-Bindung* von X═Y). Eingehender untersucht wurden Redoxprozesse des Typs (14) im Falle von Komplexen mit d^6-, d^8- und d^{10}-konfigurierten Zentren (insbesondere $Fe^0/Ru^0/Os^0(d^8)$, $Rh^I/Ir^I(d^8)$, $Pd^{II}/Pt^{II}(d^8)$, $Ni^0/Pd^0/Pt^0(d^{10})$). Als besonders wichtiges Studienobjekt sei hier der quadratisch gebaute, d^8-konfigurierte Ir(I)-Komplex *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ („*Vaska Komplex*“) genannt, dessen Reaktionen mit molekularem Wasserstoff und Sauerstoff als Beispiele für oxidative Additionen nachfolgend formuliert sind:



(15)

Die Redoxadditionen verlaufen in der Regel so, dass das Metallzentrum des Reaktionsprodukts edelgaskonfiguriert ist (vgl. 18-Elektronenregel, S. 1378). Infolgedessen addieren quadratisch-planar koordinierte Komplexe ML_4 mit d^8-konfigurierten Zentren M (8 d-Elektronen + 8 Ligandenelektronen = 16 Außenelektronen) den Partner XY glatt unter Bildung von d^6-$[ML_4XY]$ (6 + 12 = 18 Außenelektronen), während sich vor (bzw. während bzw. nach) der Addition von XY an tetraedrisch koordinierte Komplexe $[ML_4]$ mit d^{10}-konfigurierten Zentren M (10 + 8 = 18 Außenelektronen) ein Ligand vom Komplex abspalten muss (Bildung von $[ML_3XY]$ mit 8 + 10 = 18 Außenelektronen des Komplexzentrums; die Ligandeneliminierung kann z. B. thermisch oder photochemisch induziert werden).

Ohne Ligandeneliminierung setzen sich etwa $[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2]$ oder $[Rh^{I}Cl(PPh_3)_3]$ mit Oxidationsmitteln wie H_2, Br_2, I_2, O_2, HCl, HBr, MeI, MeCOCl, R_3SiH zu $[Ir^{III}ClXY(CO)(PPh_3)_2]$ oder $[Rh^{III}ClXY(PPh_3)_3]$ um (vgl. Gl. 15). Ligandeneliminierung beobachtet man andererseits bei der oxidativen Addition von I_2 an $[Ru^{0}(CO)_3(PPh_3)_2]$ (Bildung von $[Ru^{II}I_2(CO)_2(PPh_3)_2]$), von $HgCl_2$ an $[Mo^{0}(CO)_4(bipy)]$ (Bildung von $[Mo^{II}Cl(HgCl)(CO)_3(bipy)]$) oder von $(CF_3)_2C{=}O$ an $[Pt^{0}(PPh_3)_4]$ (Bildung von $[Pt^{II}((CF_3)_2CO)(PPh_3)_2]$).

Wie bereits an anderer Stelle (S. 387f) angedeutet wurde, können α-Additionen auf unterschiedlichen Reaktionswegen ablaufen. Im Falle oxidativer Additionen von XY an Übergangsmetallkomplexe sind insbesondere drei *Mechanismen* zu berücksichtigen.

(i) Konzertierte XY-Addition. Die Bildung von L_nMH_2 aus L_nM und H_2 erfolgt in der Regel auf dem Wege über ein Wasserstoffmolekül-Addukt (vgl. S. 1319). Seiner Bildung liegen Wechselwirkungen des elektronenbesetzten σ-Orbitals des Wasserstoffs mit einem elektronenleeren Orbital des Komplexzentrums sowie eines elektronenbesetzten Metall-d-Orbitals geeigneter Symmetrie mit dem elektronenleeren σ*-Orbital des Wasserstoffs zugrunde (vgl. S. 1748). Mit zunehmendem Transfer von Metallelektronen in letzteres Orbital wird die HH-Bindung in wachsendem Maße geschwächt und schließlich gespalten (vgl. hierzu Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 402). Ein Beispiel für eine derartige „Hydrierung" bietet die Reaktion (15a). In analoger Weise wie H_2 vermögen sich andere Elementwasserstoff-Gruppen (z. B. H—Cl, H—NR_2, H—SiR_3) oder auch Element-Element-Gruppen, die nicht allzu elektronegativ sind, synchron an „ungesättigte" Komplexzentren zu addieren. Charakteristisch für konzertierte XY-Additionen ist die Bildung von Produkten, in welchen die Liganden X und Y stereoselektiv in *cis*-Stellung zueinander stehen. Auch erfolgt die oxidative Addition unter Retention der Konfiguration, falls XY ein asymmetrisches X- oder Y-Zentrum aufweist.

(ii) Nichtkonzertierte XY-Addition über Ionen. Setzt man $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ mit HBr nicht in unpolaren, sondern polaren Medien um, in welchen Bromwasserstoff dissoziiert vorliegt, so verläuft die Produktbildung nicht unter konzertierter, sondern unter stufenweiser, stereounselektiver (*cis*- sowie *trans*-) HBr-Addition auf folgendem Wege:

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] \xrightarrow{+\,HBr} [IrBrCl(CO)(PPh_3)_2]^- + H^+ \rightarrow [IrHBrCl(CO)(PPh_3)_2].$$

Vielfach wirken auch Komplexe hinsichtlich der Reaktanden XY nicht – wie im besprochenen Beispiel – als Elektrophile, sondern als Nucleophile. So reagiert beispielsweise $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ mit MeI gemäß

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] \xrightarrow{+\,MeI} [IrMeCl(CO)(PPh_3)_2]^+I^- \rightarrow [IrMeClI(CO)(PPh_3)_2].$$

Optisch aktive Alkylreste erfahren hierbei erwartungsgemäß (S. 400) eine Konfigurationsumkehr.

(iii) Nichtkonzertierte XY-Addition über Radikale. Man beobachtet ferner radikalische Additionen von Organylhalogeniden an Komplexe ML_n, wobei Radikalketten- sowie andere Mechanismen aufgefunden werden ($L_nM + R^{\bullet} \rightarrow L_nMR^{\bullet}$; $L_nMR^{\bullet} + RX \rightarrow L_nMRX + R^{\bullet}$ bzw. $L_nM + RX \rightarrow L_nMX^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow L_nMXR$).

Reduktive Eliminierungen

Reduktive Eliminierungen sind als Umkehrungen der oxidativen Additionen (S. 387) häufig mit einem Übergang koordinativ-gesättigter Komplexe in einen koordinativ ungesättigten Zustand verbunden und aus diesem Grunde thermodynamisch weniger begünstigt. Die Lage des Gleichgewichts (14) hängt im einzelnen von der Natur der abzuspaltenden Gruppe XY sowie von der Art des Zentralmetalls und der Liganden im verbleibenden Komplexfragment ML_n ab (auch das Reaktionsmedium spielt eine gewisse Rolle). Was die *abzuspaltenden Gruppen* XY betrifft, so erhöhen starke Bindungen zwischen X und Y die Tendenz für reduktive Eliminierungen. Infolgedessen sind viele oxidative Additionen u. a. von H_2 (σ-Bindungsenergie = 436 kJ/mol) oder von Sauerstoff (π-Bindungsenergie ca. 300 kJ/mol) reversibel (vgl. Gl. 15b). Andererseits nimmt die Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Übergang von den leichteren zu den schwereren *Übergangsmetallen* einer Elementgruppe zu, weshalb etwa Rh(III)-Komplexe leichter unter reduktiver Eliminierung zerfallen als Ir(III)-Komplexe. Schließlich erhöhen *Liganden*, welche Elektronen vom Metall abziehen oder die sehr sperrig sind, die Tendenz eines Komplexes L_nMXY zur reduktiven Eliminierung von XY; denn höher oxidierte bzw. höher koordinierte Zentren M in L_nMXY werden mit abnehmender Elektronendichte des Metalls und wachsendem Raumbedarf der Liganden destabilisiert.

Beispielsweise addiert sich Sauerstoff an $[IrI(CO)(PPh_3)_2]$ irreversibel, an $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ jedoch reversibel (vgl. Gl. 15b), da der Halogenligand in letzterem Komplex elektronegativer, das Zentralmetall somit positivierter ist. Des weiteren erhöht sich die Tendenz zur reduktiven Eliminierung von HOAc aus $[IrHCl(OAc)(CO)(PR_3)_2]$ unter Bildung von $[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ beim Ersatz von $PR_3 = PMe_3$ durch den elektronegativeren Liganden PPh_3 oder sperrigeren Liganden PEt^tBu_2.

Mechanistisch erfolgen die reduktiven Eliminierungen auf den gleichen Wegen wie die oxidativen Additionen (Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, vgl. S. 190).

Kapitel XXI

Einige Grundlagen der Festkörperchemie[1]

Unter **„Festkörperchemie“** versteht man die Lehre von der *Synthese*, der (räumlichen und elektronischen) *Struktur*, den (mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen) *Eigenschaften* sowie der *Reaktivität* fester (kristalliner, quasikristalliner und amorpher bzw. glasartiger) Stoffe, deren Bausteine (Ionen, Atome, Moleküle) sich – im Prinzip *unbegrenzt* – in den drei Raumrichtungen aneinanderreihen. Im **engeren Sinne** befasst sich hierbei die Festkörperchemie mit *Stoffen*, die nach der vorherrschenden Bindungsart in *Salze* (S. 120), hochmolekulare *Atomverbindungen* (S. 131) sowie *Metalle* und intermetallische Phasen (*Legierungen*; S. 113) eingeteilt werden.

Als Folge der verschiedenartigen Verknüpfung der Stoffbestandteile in „*hochmolekularen Festkörpern letzteren Typus*“ (ausschließlich chemische Bindungen) und in „*kristallisierten niedermolekularen Verbindungen*“ (sowohl chemische wie van-der-Waals-Wechselwirkungen) bestehen deutliche **Unterschiede zwischen Molekül- und Festkörperchemie** (die „*Komplexchemie*“ weist je nach Verbindungstyp Wesenszüge der Molekül- und Festkörperchemie auf; vgl. S. 1315). So erfolgt die *Synthese* der Festkörper nach speziellen, bei Molekülen und Komplexen nicht angewandten Methoden. Des Weiteren lassen sich die Ionen oder Atome in den Festkörpern meist mehr oder minder weitgehend durch andere Ionen, Atome oder sogar Lücken ersetzen (Bildung „*defekter Festkörper*“), ohne dass sich hierbei ihre *Struktur* ändert (es können sogar Ionen oder Atome zwischen den Gitterplätzen des Kristalls eingebaut werden). Infolgedessen stellen Festkörper – anders als die streng stöchiometrisch zusammengesetzten Moleküle und Komplexe – vielfach „*nichtstöchiometrische Verbindungen*“ dar (S. 131), wobei die mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen *Eigenschaften* der Festkörper sowie deren *Reaktivität* ganz entscheidend durch die erwähnten „*Kristalldefekte*“ geprägt werden (vgl S. 1762; Leerstellen und Zwischengitterionen oder -atome treten bei endlicher Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht in allen Kristallen auf, da sie die Entropie des Systems erhöhen).

---

[1] **Literatur.** Bücher. A. R. West: „*Solid State Chemistry and its Applications*“, Wiley, Chichester 1989; „*Basic Solid State Chemistry*“, Wiley, Chichester 1988; A. F. Wells: „*Structural Inorganic Chemistry*“, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984; U. Müller: „*Anorganische Strukturchemie*“, Teubner, Stuttgart 1991; H. Krebs: „*Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*“, Enke Verlag, Stuttgart 1968; F. S. Galasso: „*Structure and Properties of Inorganic Solids*“, Pergamon Press, Oxford 1970; N. N. Greenwood (Übersetzer H. G. von Schnering, B. Kolloch): „*Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen*“, Verlag Chemie 1968; D. M. Adams: „*Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry*“, Wiley, London 1974; C. N. R. Rao: „*Modern Concepts of Solid State Chemistry*“, Plenum Press, New York 1970; D. J. Shaw: „*Introduction to Colloid and Surface Chemistry*“, Butterworth, 3. Aufl., London 1989; K. Schmalzried: „*Festkörperreaktionen*“, Verlag Chemie, Weinheim 1971; C. Janot: „*Quasicrystals: A primer*“, Clarendon, Oxford 1998; M. V. Jarić, D. Gratias (Hrsg.): „*Aperiodicity and Order*“, Acad. Press, San Diego 1989; G. W. Gray: „*Thermotropic Liquid Crystals*“, Wiley, New York 1987; F. Vögtle: „*Supramolekulare Chemie*“, Teubner, Stuttgart 1992, J. N. Sherwood: „*The Plastically Crystalline State*“, Wiley, New York 1979; H. J. Meyer: „*Festkörperchemie*“ in E. Riedel (Hrsg.): „Moderne Anorganische Chemie “, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin 2002, S. 351. – Spezielle Aspekte. J. Maier: „*Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil I: Thermodynamik; Teil II: Kinetik*“, Angew. Chem. **105** (1993) 333–354 und 558–571; Int. Ed. **32** (1993) 313 und 528; S. Möhr, H. Müller-Buschbaum: „*Präparative Festkörperchemie mit CO_2-Hochleistungslasern*“, Angew. Chem. **107** (1995) 691–697; Int. Ed. **34** (1995) 634; H. N. Waltenburg, J. T. Yates, jr.: „*Surface Chemistry*“, Chem. Rev. **95** (1995) 1589–1673; A. Simon: „*From a molecular view on solids to molecules in solids*“, J. Alloys and Compounds **229** (1995) 158–174; J. C. Schön, M. Jansen: „*Auf dem Wege zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie existenzfähiger Strukturkandidaten mit Verfahren zur globalen Strukturoptimierung*“, Angew. Chem. **108** (1996) 1358–1377; Int. Ed. **35** (1996) 1286; W. S. Sheldrick, M. Wachhold: „*Solvatothermale Synthese von Chalkogenidometallaten*“, Angew. Chem. **109** (1997) 214–233; Int. Ed. **36** (1997) 206; G. Patzke, M. Binnewies: „*Feste Lösungen*“, Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 33–44; S. Andersson, S. Lidin, M. Jacob, O. Terasaki: „*Über den quasikristallinen Zustand*“, Angew. Chem. **103** (1991) 771–775; Int. Ed. **30** (1991) 754. Vgl. auch Anm. 5, 6, 20, 27, 31, 34, 40.

Während die Größe und Gestalt der Moleküle und Komplexe aus ihrer Zusammensetzung folgt, unterliegt die Art und Weise der dreidimensionalen Ausdehnung von Festkörpern, welche ebenfalls die Stoffeigenschaften wesentlich mitbestimmt, *keiner Begrenzung*. So unterscheidet sich die Reaktivität der grobkörnigen Festkörper deutlich von der der fein- bis feinstkörnigen Materialien („*Nanophasen-Materialien*", S. 1431) oder von der der noch stärker zerteilten Stoffe („*Kolloide*", vgl. S. 929). Für die Eigenschaften eines Festkörpers spielt allerdings nicht nur der *Zerteilungsgrad*, sondern auch die Art und Größe der Oberflächenentwicklung eine entscheidende Rolle. Die Lehren von der Bildung, Struktur und Reaktivität „nanostrukturierter" Festkörper (**„Nanophasenchemie"**), „kolloidal" zerteilter Stoffe (**„Kolloidchemie"**) bzw. grenzflächenreicher Festkörper (**„Oberflächenchemie"**) stellen infolgedessen eigene Zweige der Chemie dar.

Kristalline, quasikristalline und amorphe bzw. glasartige Festkörper unterscheiden sich in der räumlichen Ordnung der Stoffbestandteile. Die vielzählig anzutreffenden **Kristalle** weisen unabhängig davon, ob sie aus *einem großen Molekül* oder aus *sehr vielen kleinen Molekülen* bestehen, eine *Orientierungs-* und *Translationsfernordnung* auf; ihr Aufbau lässt sich im Sinne des auf S. 127 Besprochenen über *Elementarzellen* verstehen, deren dreidimensionales Aneinanderschichten das vollständige Kristallgitter ergibt. Demgegenüber findet man in den – ebenfalls vielzählig aufzufindenden – **amorphen Stoffen** („*Amorphen*") bzw. **Gläsern** („*eingefrorenen Flüssigkeiten*") ausschließlich eine Nahordnung der Stoffbestandteile (vgl. S. 974). Infolgedessen kann ihr Gitter *nicht über Elementarzellen* beschrieben werden. Die vergleichsweise selten anzutreffenden **Quasikristalle** (Levine, Steinhardt, 1984) stellen einen Übergang zwischen beiden Festkörperformen dar. In ihnen ist die *Translationsinvarianz* zugunsten der *Quasiperiodizität* aufgehoben, weshalb ihnen auch nichtkristallographische Symmetrieelemente (vgl. S. 184) wie 5-, 8-, 10- und 12zählige Symmetrieachsen zugrundeliegen können. Ihr Gitter kann über *Elementarzellen* beschrieben werden, deren Abfolge zwar *nicht periodisch*, aber streng vorausbestimmbar („*quasiperiodisch*") ist (vgl. hierzu Fig. 299a, b; z. B. Al_6CuLi_3). Einen Übergang zwischen kristallinen und amorphen Stoffen stellen auch die weitverbreiteten **plastischen Kristalle** (Timmermanns, 1935) und **flüssigen Kristalle** (Reinitzer, Lehmann, 1886) dar, die sich beim Erwärmen mancher kristallinen, aus kleinen Molekülen aufgebauten Kristalle vor ihrem eigentlichen Schmelzen bilden. Der durch dieses „Teilschmelzen" erreichbare plastische bzw. flüssige Kristallzustand beruht auf einem Verlust der starren Fixierung der Moleküle, welche nunmehr in ersterem Falle um ihren Schwerpunkt rotieren (meist annähernd kugelförmige Moleküle wie CCl_4, P_4, SiH_4, WF_6, HBr, NH_4^+, NO_3^-) bzw. in letzterem Falle Translatationsbewegungen durchführen (meist stäbchenförmige organische Moleküle wie Cholesterinbenzoat).

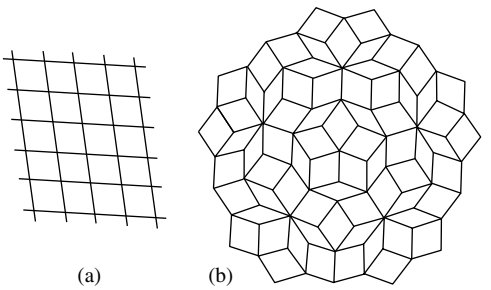


Fig. 299 Zweidimensionales Kristallgitter (a)/ Quasikristallgitter (b) mit zwei-/fünfzähligen Symmetrieachsen (das Gitter (a) enthält eine Sorte Rhomben, das „Penrose"-Gitter (b) zwei Sorten Rhomben gleicher Kantenlänge, aber unterschiedlicher Rhombenwinkel von 36 und 72°).

Im Zusammenhang mit den Grundlagen der Festkörperchemie wurden an früherer Stelle bereits einfache Modelle der **elektronischen Struktur** von Salzen, Atomverbindungen und Metallen sowie von Festkörpern zwischen diesen „Grenzfällen" vorgestellt (vgl. S. 143f), ferner einige wichtige **räumliche Strukturen** hochmolekularer Verbindungen abgeleitet (vgl. hierzu Anm.[2]). Nachfolgend sei über *Synthesen* sowie *Eigenschaften von Festkörpern* einerseits und *oberflächenreiche* sowie *nanostrukturierte Materialien* andererseits berichtet.

[2] Mit den **Grundlagen der Festkörperchemie** befassen sich im vorliegenden Lehrbuch Abschnitte u. a. über folgende Themen: *Strukturen* der Salze (S. 124, 126), Atomverbindungen (S. 656, 747, 825, 865, 869, 1045), Metalle (S. 115); *Phasendiagramme* (S. 546, 1404, 1643); *Nichtstöchiometrie* (S. 1762); *Bindungsmodelle* der Salze (S. 122), Atomverbindungen (S. 327), Metalle und Halbmetalle (S. 141, 176, 1423); elektrische und Supra-*Leitfähigkeit* (S. 1421, 1425); *Farbe* (S. 327); Ferro-, Ferri- und Antiferro-*Magnetismus* (S. 1417); Ferro- und Antiferro-*Elektrizität* (S. 1420); *Kolloide* (S. 166); *aktiver Materiezustand* (S. 1430); Nanophasen-Materialien (S. 1431).

1 Synthese von Festkörpern

1.1 Überblick

Die oben angesprochenen Festkörper lassen sich als *thermodynamisch* oder nur *kinetisch* stabile Stoffe auf mannigfache Weise gewinnen:

Aufbau von Festkörpern aus ihren Bestandteilen. Eine sehr häufig genutzte Syntheseroute, die Festkörperbildung aus Einzelkomponenten durch „*Fest-Fest-Reaktion*", erfordert meist hohe Temperaturen (1000 °C und darüber), da eine – mit hohen Aktivierungsbarrieren verbundene – zur Produktbildung notwendige Diffusion etwa von Ionen zwischen den Einzelkomponenten erfolgen muss (z. B. $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$: Wanderung von Mg^{2+} in die Al_2O_3-Komponente und von Al^{3+} in die MgO-Komponente). Leichter erfolgt naturgemäß eine Produktkristallisation aus Schmelzen von Gemischen der Einzelkomponenten durch „*Flüssig-Flüssig-Reaktion*" (s. unten). Auch reaktive in der Gasphase bei erhöhter Temperatur erzeugte Reaktionspartner können sich nach ihrer raschen Abkühlung – gewissermaßen als Folge einer „*Gas-Gas-Reaktion*" – zum Festkörper vereinigen (vgl. z. B. die Bildung von Na_3N aus Na- und N-Atomen, S. 1289, oder die Keramikbildung aus einem geeigneten „*Precursor*", z. B. SiC aus CH_3SiCl_3 bei hohen Temperaturen). Neue Festkörper entstehen auch durch *Einwirkung von Gasen oder Flüssigkeiten* auf *Stoffe von festem oder flüssigem Zustand* (vgl. z. B. die Bildung von Oxidschichten auf Metallen oder das Rosten von Eisen an der Luft, die Verwitterung von Silicaten in Anwesenheit von Wasser (z. B. Kaolinisierung von Feldspat, S. 967), die Erzeugung von Li_3N durch Einwirkung von N_2 auf flüssiges Li (S. 1264), die Synthese von Li_7TaN_4 durch Einwirkung von festem Ta und gasförmigem N_2 auf flüssiges Li_3N).

Bildung von Festkörpern aus der Lösungsphase. Ein wichtiges Verfahren für Festkörpersynthesen („*Solvothermalsynthesen*") besteht in einem *Umkristallisieren* von Festkörpern bzw. miteinander reagierenden Festkörpern aus geeigneten *Flüssigkeiten* (meist H_2O, NH_3) im überkritischen Zustand (z. B. „*Hydrothermal*"-, „*Amonothermalsynthese*"). Vgl. hierzu die hydrothermale Bildung von Quarz SiO_2 (S. 950) sowie Quarzvarianten wie Amethyst, Citrin, Rauchquarz oder die von Saphir, Rubin, Smaragd. Als weiteres Beispiel sei die hydrothermale Bildung von CrO_2 (für Magnetbänder) gemäß $Cr_2O_3 + CrO_3 \rightarrow 3\,CrO_2$ bei 300–400 °C und 50–800 bar genannt. Bezüglich der „*Transportreaktionen*", die in gewissem Sinne als *Umkristallisieren* von Festkörpern bzw. miteinander reagierender Festkörper aus der *Gasphase* interpretierbar sind, vgl. S. 1409.

Umwandlung (Modifizierung) von Festkörpern. Vielfach bewirkt Temperatur und/oder Druck den „*Modifikationswechsel*" eines Festkörpers (vgl. z. B. Graphit → Diamant; Quarz → Coesit, Stishovit; $[Nd^{2+}][I^-]_2 \rightarrow [Nd^{3+}][I^-]_2[e^-]$). Des weiteren vermögen eine Reihe von Festkörpern andere Stoffe aufzunehmen. Derartige „*Intercalationen*" erfolgen bevorzugt in *Schichtstrukturen* (z. B. Graphit → Graphitverbindungen, S. 879), aber auch in *Raumstrukturen* (z. B. $x\,Li + WO_3 \leftrightarrows Li_xWO_3$ (Wolframbronzen); $LaNi_5 + 3\,H_2 \leftrightarrows LaNi_5H_6$ (Wasserstoffspeicher)), in *Kettenstrukturen* (z. B. in NbS_3) oder in *Molekülstrukturen* (z. B. in C_{60}). Auch lassen sich die Kationen und Anionen geeigneter Salze durch „*Ionenaustausch*" in andere Salze unter Erhalt des (anionisch oder kationisch geladenen) Wirtsgitters umwandeln (z. B. $Na_2Si_2O_5 + 2\,AgNO_3 \rightarrow Ag_2Si_2O_5 + 2\,NaNO_3$; vgl. hierzu auch den Ionenleiter „β-Al_2O_3", S. 1163). Eine Modifizierung eines Festkörpers kann schließlich nicht nur durch *Hinzufügen* von Stoffen oder *Austausch* einiger Bestandteile, sondern auch durch „*Herausnahme*" von Stoffen erfolgen („*chemische Stoffzersetzung*" bei erhöhter Temperatur; z. B. $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2 \rightarrow MgCr_2O_4 + 2\,NH_3 + H_2O + 1.5\,O_2$; $Mg(OH)_2/2\,Al(OH)_3$ als inniges Gemisch („*Gel*") → $MgAl_2O_4 + 4\,H_2O$).

Nachfolgend sei auf *Schmelz-* und *Erstarrungsdiagramme* binärer Systeme (1.2), aus welchen die Bildung neuer Verbindungen (1.3) in einfacher Weise hervorgeht, eingegangen, des weiteren kurz über *Transportreaktionen* berichtet (1.4).

1.2 Schmelz- und Erstarrungsdiagramme binärer Systeme („Phasendiagramme")

Wie auf S. 1454 im Einzelnen besprochen wird, kann man nach dem Pattinson-Prozess durch Abkühlen silberhaltigen Bleis das Silber bis zu einem Gehalt von 2.5% anreichern. Die Frage nun, ob und in welcher Weise und bis zu welchem Grade man ganz allgemein aus einem gegebenen Gemisch mehrerer Metalle einzelne Komponenten in reinem Zustand abscheiden kann, hängt von dem jeweiligen Typus des *Schmelz-* und *Erstarrungsdiagramms* des fraglichen Systems ab. Wir wollen uns daher im Folgenden etwas mit einigen Grundtypen solcher Diagramme für den *einfachsten Fall der binären Systeme* befassen, wobei es für unsere Betrachtungen belanglos ist, ob das binäre flüssige System aus *zwei geschmolzenen Metallen oder Salzen* oder aus der *wässrigen Lösung eines Salzes* oder aus einer *homogenen Mischung zweier Flüssigkeiten* besteht.

Bei der Abkühlung eines solchen flüssigen binären Systems bestehen *zwei Möglichkeiten*: es können sich entweder *reine Stoffe* oder *Mischkristalle* abscheiden.

Abscheidung reiner Stoffe

Keine Verbindungsbildung. Löst man in einer Flüssigkeit A einen Stoff B auf, so wird der Gefrierpunkt von A erniedrigt (vgl. S. 37). Trägt man die Gefrierpunkte in Abhängigkeit von dem Gehalt an B in ein Koordinatensystem (Ordinate: Erstarrungspunkt; Abszisse: Molprozente A bzw. B) ein[3], so erhält man dementsprechend eine abfallende Kurve (Kurve AC in Fig. 300). Dasselbe ist der Fall, wenn man in flüssigem B steigende Mengen von A auflöst (Kurve BC in Fig. 300). Die beiden Kurven schneiden sich in einem tiefsten Punkt C („*eutektischer Punkt*"). Hier scheidet sich beim Abkühlen einer flüssigen Lösung der angegebenen Zusammensetzung C sowohl festes A als auch festes B in Form eines mikroskopischen Gemenges der reinen Kristalle beider Bestandteile (**„Eutektikum"**; von griech. eutekos = leicht schmelzbar) ab.

Durch die genannten Kurven wird das Diagramm in verschiedene *Zustandsfelder* eingeteilt. *Oberhalb der Kurven* befindet sich das Gebiet der **Schmelze**. Hier können Temperatur und Zusammensetzung der Lösung weitgehend variiert werden, ohne dass es zur Bildung einer festen Phase kommt. Denn da wir hier ein Gleichgewicht zwischen nur 2 Phasen (Lösung unter dem eigenen Dampfdruck) bei 2 Bestandteilen haben, bestehen nach dem *Phasengesetz von Gibbs* (S. 547) *2 Freiheitsgrade* (Zahl der Phasen + Zahl der Freiheitsgrade = Zahl der Bestandteile + 2 = 4). Erst dann, wenn beim Abkühlen solcher ungesättigter Lösungen die Temperaturen der Gefrierpunktskurven erreicht werden, kommt es zur Abscheidung von festem A oder B. Kühlen wir z. B. eine Lösung von der Zusammensetzung des Punktes 1 (Fig. 300) ab, bewegen wir uns also in der Richtung des gestrichelten Pfeils abwärts, so scheidet sich bei der Temperatur des Schnittpunktes mit der Kurve AC festes A ab, da hier ja der Erstarrungspunkt von A erreicht ist. Dadurch wird die Lösung ärmer an A, was gemäß Kurve AC eine Erniedrigung des Gefrierpunktes bedingt. Wir bewegen uns damit auf der Kurve AC abwärts, bis schließlich beim Punkte C auch der Erstarrungspunkt von B erreicht ist und somit festes A neben festem B erstarrt. In analoger Weise scheidet sich beim Abkühlen einer Lösung von der Zusammensetzung 2 reines B aus.

Die Kurven AC und BC stellen die **„Liquiduskurven"** dar. Hier haben wir *1 Freiheitsgrad weniger* als in der Schmelze, da sich hier eine weitere – die feste – Phase mit im Gleichgewicht befindet. Wir können daher entweder die Gefriertemperatur wählen, womit die Zusammensetzung der flüssigen Mischung gegeben ist, oder die Zusammensetzung vorgeben, was eine zwangsläufige Festlegung des Gefrierpunktes bedingt. *Unterhalb der Kurven* liegt das **Zweiphasengebiet** von festem A (bzw. B) und Schmelze. Z. B. scheidet sich bei der Zusammensetzung des Punktes 3 (Fig. 300) so lange festes B ab, bis die Zusammensetzung dem Schnittpunkt der gestrichelten Linie mit der Linie CB entspricht.

Besonders ausgezeichnet ist der Punkt C. Eine Lösung dieser Zusammensetzung und Temperatur erstarrt bei konstant bleibender Temperatur zu einem feinkristallinen Gemisch von festem A und festem B (*Eutektikum*). Entsprechend dem Phasengesetz von Gibbs besteht hier *keine Wahlfreiheit* mehr, da sich vier Phasen (Dampf, Lösung, festes A und festes B) miteinander im Gleichgewicht befinden („*Quad-*

[3] Die einzelnen **Gefrierpunkte** der Kurve AC werden durch Abkühlen von Schmelzen gegebener A/B-Zusammensetzung und Verfolgung der *Temperatur* (Ordinate) in Abhängigkeit von der *Zeit* (Abszisse) ermittelt, indem die Abkühlungskurve beim Erstarrungspunkt der Mischung infolge der dabei auftretenden Erstarrungswärme einen *Knick* aufweist und von da ab viel *flacher* (bei reinem A waagerecht, bei mehr oder minder großem Gehalt an B weniger flach) verläuft.

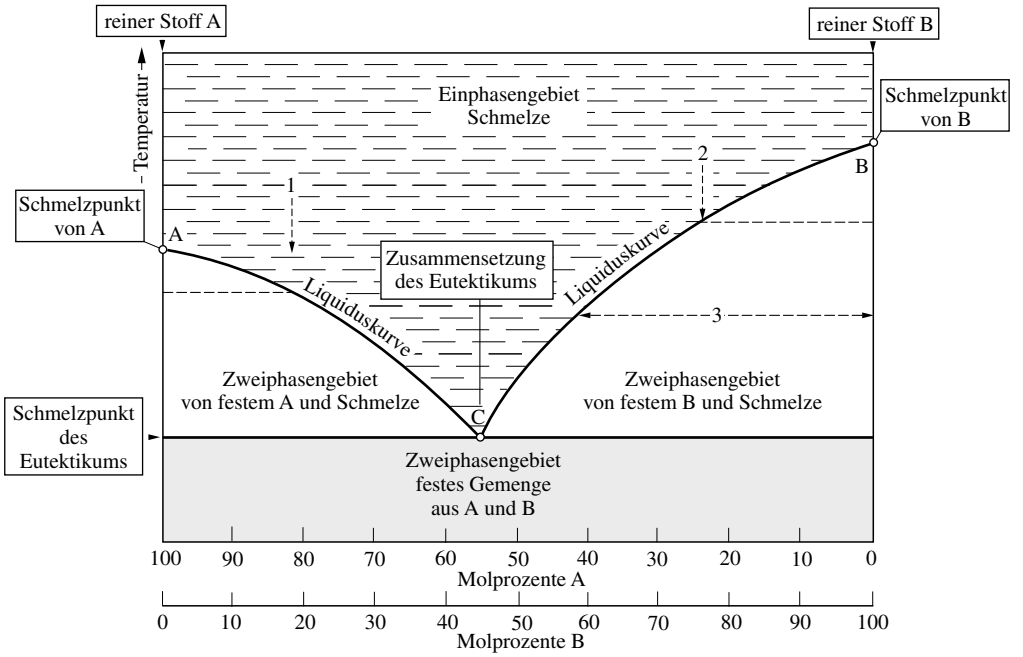


Fig. 300 Schmelzdiagramm: Abscheidung reiner Stoffe ohne Verbindungsbildung.

rupelpunkt“). Unterhalb des konstanten Erstarrungspunktes liegt ein Gemenge von festem A und festem B vor.

Beispiele für den durch Fig. 300 wiedergegebenen Typus von Schmelz- und Erstarrungsdiagrammen sind die Systeme Silber-Blei (vgl. S. 1454), Aluminiumoxid-Kryolith (vgl. S. 1140) und Wasser-Silbernitrat (S. 1460):

Komponente A		Komponente B		Eutektikum C	
Formel	Smp.	Formel	Smp.	Gew.-%	Smp.
Ag	961 °C	Pb	327 °C	2.5% Ag	304 °C
Al_2O_3	2045 °C	Na_3AlF_6	1009 °C	18.5% Al_2O_3	935 °C
$AgNO_3$	212 °C	H_2O	0 °C	47.1% $AgNO_3$	−7.3 °C

Sie lassen sich alle gemäß dem vorstehend Gesagten durch einfaches Erstarrenlassen der flüssigen Mischung in festes A (bzw. B) und Eutektikum trennen.

Bildung einer Verbindung. Bilden die beiden Komponenten A und B des binären Systems miteinander eine Verbindung, z. B. der Formel AB, so kann sowohl der Stoff A wie der Stoff B mit der Verbindung AB ein Diagramm vom Typus der Fig. 300 bilden. Fügen wir diese beiden Diagramme an der für beide gemeinsamen Ordinate zusammen, so entsteht ein Diagramm vom Typus der Fig. 301, in welcher die Ordinate in der Mitte die gemeinsame Ordinate darstellt. Wie wir daraus ersehen, macht sich die **Bildung einer Verbindung** im Erstarrungsdiagramm durch das *Auftreten eines Maximums in der Gefrierpunktskurve* bemerkbar: Schmelzpunkt der Verbindung AB. Von dieser Tatsache macht man häufig zur *Ermittlung der Zusammensetzung von Verbindungen* Gebrauch. Beispielsweise hat man auf diesem Wege die Hydrate der Schwefelsäure (S. 588) nachgewiesen.

Man spricht im Falle von Fig. 301, bei dem Festkörper und Schmelze von AB die gleiche Zusammensetzung haben und ein scharfer Schmelzpunkt beobachtet wird, von einem „*kongruenten*“[4]

[4] congruens (lat.) = übereinstimmend; peri (griech.) = ringsum; tektos (griech.) = schmelzbar; liquidus (lat.) = flüssig; solidus (lat.) = fest.

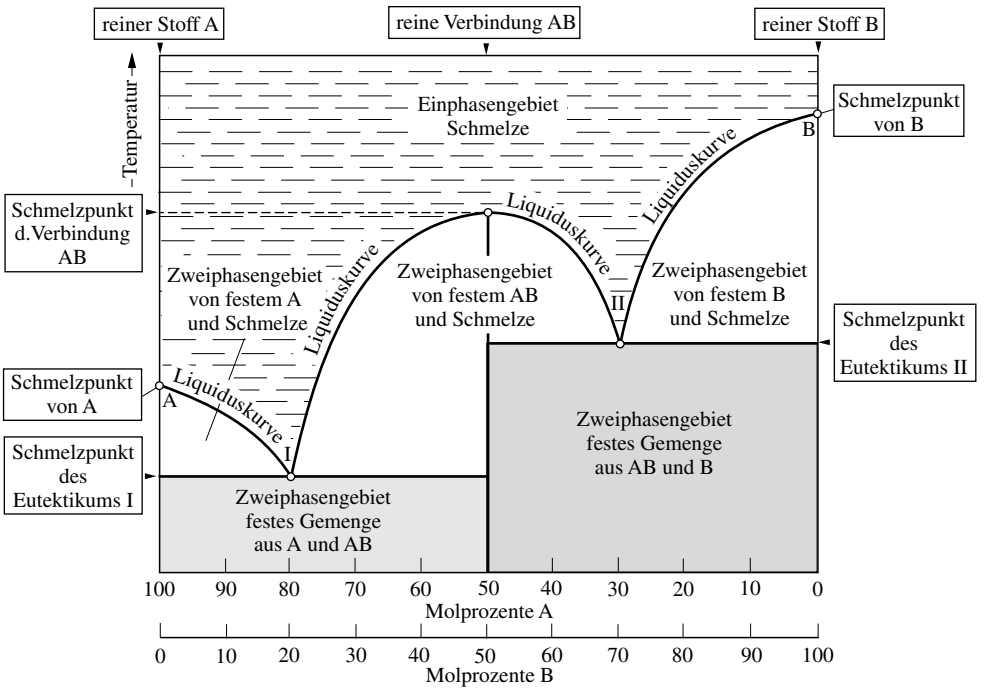


Fig. 301 Schmelzdiagramm: Abscheidung reiner Stoffe mit Verbindungsbildung.

Schmelzen der Verbindung AB. Existiert die Verbindung AB nur im festen Zustand und disproportioniert sie sich beim Schmelzen in einen Festkörper und eine davon verschieden zusammengesetzte Schmelze, so spricht man von einem „*inkongruenten*" Schmelzen der Verbindung AB (Schmelzpunktsintervall im „*Peritektikum*")[4]. Im Übrigen liegen die Verhältnisse im hier behandelten Fall der Fig. 301 ganz analog wie bei Fig. 300. Auch hier lassen sich abgegrenzte Zustandsgebiete erkennen, deren Bedeutung aus der Beschriftung von Fig. 301 hervorgeht und deren Lage und Form die Trennung flüssiger Gemische in festes A (bzw. B) und AB ermöglicht.

Abscheidung von Mischkristallen

Lückenlose Mischungsreihe. Scheiden sich beim Abkühlen eines binären Systems keine reinen Stoffe, sondern Mischkristalle (S. 130) aus, so kommen zu den in Fig. 300 wiedergegebenen beiden Kurven AC und BC (**„Liquiduskurven"**)[4] gemäß Fig. 302 noch zwei weitere Kurven AC und BC (**„Soliduskurven"**)[4] hinzu, welche die Zusammensetzung der Mischkristalle angeben, die sich bei den verschiedenen Temperaturen mit den durch die Liquiduskurven gekennzeichneten Schmelzen im Gleichgewicht befinden. Denn im Allgemeinen haben die aus einer Schmelze ausfallenden Mischkristalle eine andere Zusammensetzung als die Lösung.

Wie ein Vergleich von Fig. 302 mit Fig. 300 zeigt, entsprechen bei ersterer die Soliduskurven den Ordinaten von Fig. 300. Dementsprechend scheiden sich im Falle eines Diagramms nach dem Typus von Fig. 302 die Schmelzen – wie an einer Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes 1 gezeigt ist – nicht in Schmelzen und festes A (bzw. B), sondern in Schmelzen und Mischkristalle. Auch im Falle von Fig. 302 ist wie bei Fig. 300 eine Trennung des binären Systems in reines A (bzw. B) und Mischkristalle C möglich, jedoch bedarf es hierzu zum Unterschied von dort eines fraktionierenden Schmelzens und Erstarrens. Die Verhältnisse liegen dabei ganz analog wie bei dem früher schon behandelten Fall der Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen durch fraktionierende Destillation und Kondensation (S. 500). Wir brauchen nur an die Stelle der dort gebrauchten Begriffe Siedekurve, Taukurve, fraktionierende Destillation, fraktionierende Kondensation, flüssig, gasförmig, Verdampfen, Kondensieren usw. die Begriffe Soliduskurve, Liquiduskurve, fraktionierendes Schmelzen, fraktionierendes Erstarren, fest, flüssig, Schmelzen, Gefrieren usw. zu setzen. Genau wie dort werden auch hier die Schmelzpunktsver-

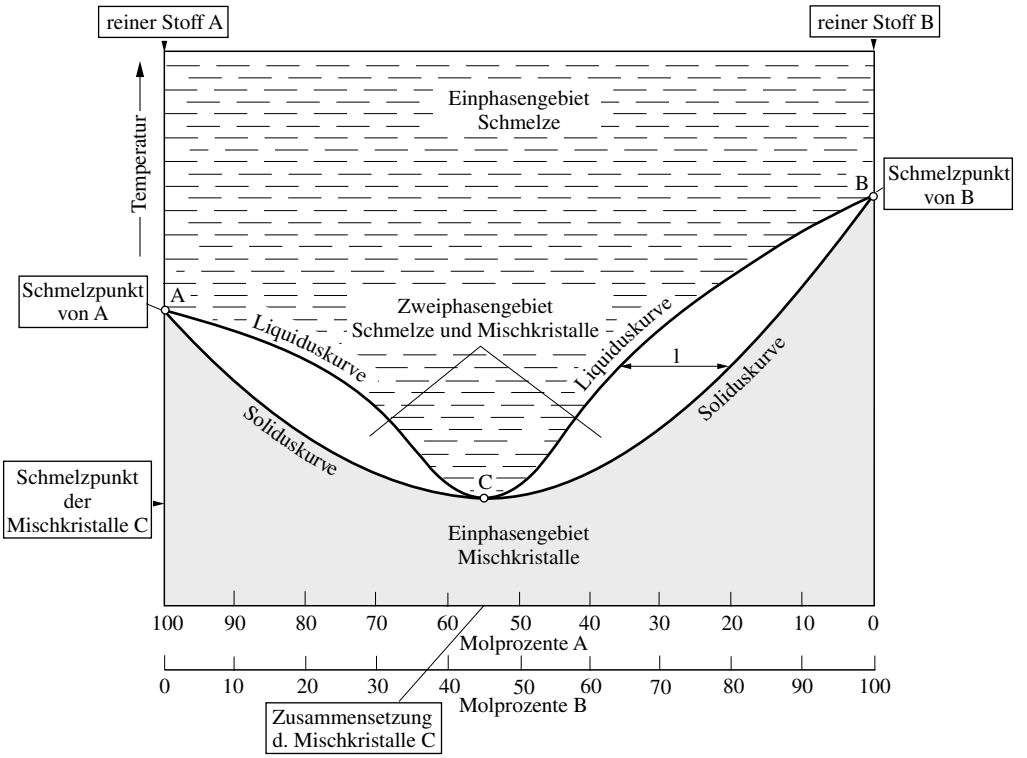


Fig. 302 Schmelzdiagramm: Abscheidung von Mischkristallen ohne Mischungslücke.

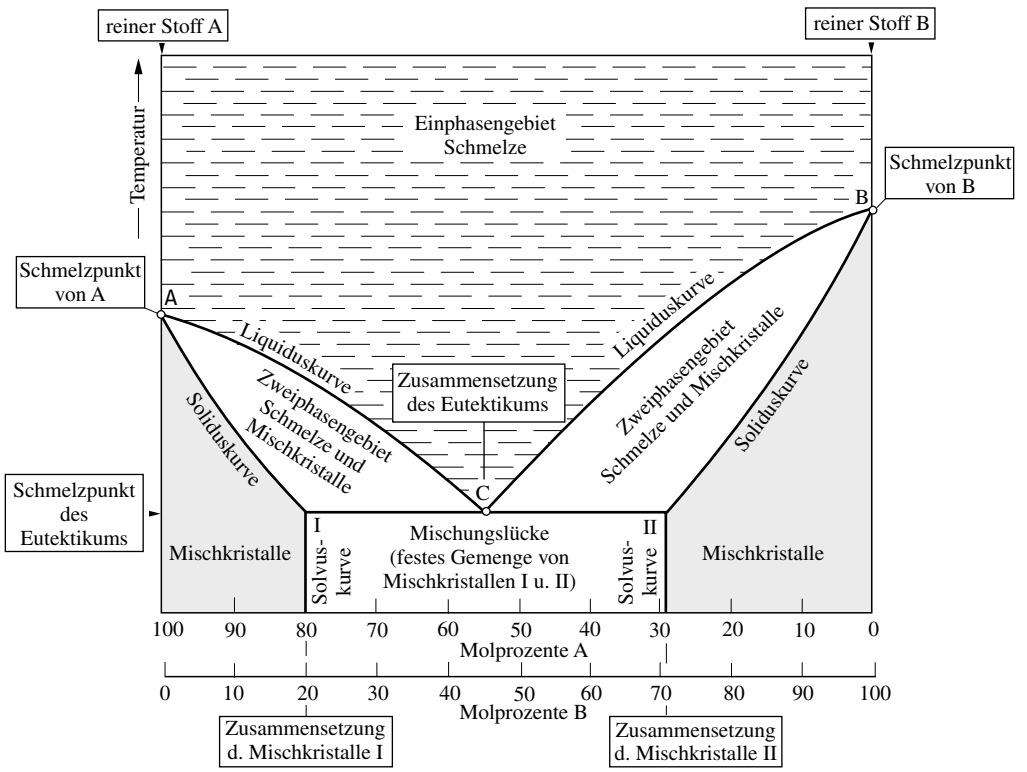


Fig. 303 Schmelzdiagramm: Abscheidung von Mischkristallen mit Mischungslücke.

hältnisse nicht immer durch das etwas komplizierte Bild von Fig. 302, sondern häufig auch durch ein dem Zustandsdiagramm der Sauerstoff-Stickstoff-Gemische (Fig. 141, S. 500) analoges einfacheres Diagramm (entsprechend dem linken bzw. rechten Teil von Fig. 302) wiedergegeben. Als Beispiele für diesen Typus seien die Systeme Cu-Au und KCl-NaCl angeführt.

Vorhandensein einer Mischungslücke. Nicht immer bilden die Komponenten A und B wie im Falle der in Fig. 302 wiedergegebenen Systeme eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Vielmehr kann in der Mischungsreihe auch eine mehr oder minder große Mischungslücke (S. 130) vorkommen. Dann geht Fig. 302 in Fig. 303 über. Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht darin, dass die Schmelze im eutektischen Punkt C bei Fig. 302 in einheitliche Mischkristalle der gleichen Zusammensetzung, bei Fig. 303 in ein feinkristallines Gemenge von Mischkristallen der Zusammensetzung I und II übergehen. Im Übrigen gilt für solche Systeme mit Mischungslücke das für Systeme ohne Mischungslücke Gesagte. Vgl. hierzu auch das System Eisen-Kohlenstoff, S. 1643.

1.3 Einige wichtige Legierungsphasen

Die Zusammensetzung *intermetallischer Verbindungen* hat – wie auf S. 119 bereits angedeutet wurde – nur zum Teil mit den Wertigkeiten der Metallkomponenten zu tun und ist vielfach mehr ein formaler Ausdruck der durch räumliche Anordnungsgesetze bedingten Formel. Dementsprechend weisen die betreffenden Verbindungen meist auch eine gewisse Phasenbreite auf.

Hume-Rothery-Phasen

Der Bau von Legierungen scheint zum Teil durch das *Verhältnis der Gesamtzahl der Leitungselektronen zur Gesamtzahl der Metall-Kationen* bedingt zu werden, da in vielen Fällen (**„Hume-Rothery-Phasen"** = Legierungen der d-Block-Elemente mit den Elementen der 12., 13. und 14. Gruppe) *bestimmten derartigen Zahlenverhältnissen ganz bestimmte Kristallstrukturen* entsprechen („*Regel von Hume-Rothery*"). So weisen z. B. die drei Komponenten des Messings – CuZn, Cu_5Zn_8 und $CuZn_3$ – entsprechend ihren verschiedenen Verhältniszahlen $(1+2):(1+1) = \mathbf{3:2}$ bzw. $(5\cdot 1+8\cdot 2):(5+8) = \mathbf{21:13}$ bzw. $(1+3\cdot 2):(1+3) = \mathbf{7:4}$ und in Übereinstimmung mit vielen Legierungen gleicher Verhältniszahl eine kubisch-raumzentrierte bzw. eine kompliziert kubisch- bzw. eine hexagonal-dichteste Metallatompackung auf (vgl. Tab. 131). Wie aus den in Spalte 3 der Tab. 131 durch römische Ziffern zum Ausdruck gebrachten Metallwertigkeiten hervorgeht, steuern die Metalle durchwegs eine ihrer Gruppennummern im kombinierten Periodensystem (vgl. hinteren Buchdeckel) entsprechende Zahl von Valenzelektronen (Leitungselektronen) zum Elektronengas bei. Die Elemente der nullten (= achten) Nebengruppe (z. B. Fe, Ni, Pt) werden hierbei als nullwertig angesehen.

Tab. 131 Hume-Rothery-Phasen.

Leitungselektronen	Struktur (Kugelpackung)	Beispiele
21 : 14 (3 : 2)	kubisch-raumzentrierte Packung	$Cu^{I}Zn^{II}$, $Ag^{I}_{3}Al^{III}$, $Cu^{I}_{5}Si^{IV}$, $Cu^{I}_{5}Sn^{IV}$, $Ni^{0}Al^{III}$
21 : 13	kompliziert kubische Packung	$Cu^{I}_{5}Zn^{II}_{8}$, $Cu^{I}_{9}Al^{III}_{4}$, $Fe^{0}_{5}Zn^{II}_{21}$, $Co^{0}_{5}Zn^{II}_{21}$, $Pt^{0}_{5}Zn^{II}_{21}$, $Cu^{I}_{31}Sn^{IV}_{8}$
21 : 12 (7 : 4)	hexagonal-dichte Packung	$Cu^{I}Zn^{II}_{3}$, $Cu^{I}_{3}Sn^{IV}$, $Au^{I}Zn^{II}_{3}$, $Ag^{I}_{5}Al^{III}_{3}$, $Fe^{0}Zn^{II}_{7}$, $Cu^{I}_{3}Si^{IV}$

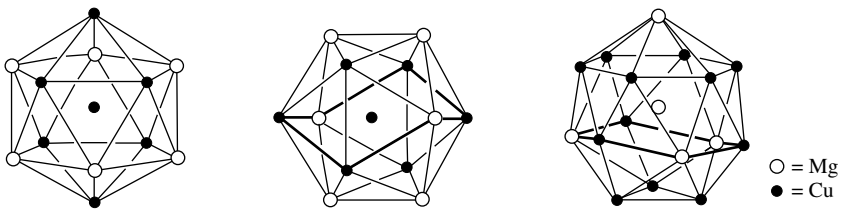
Zintl-Phasen

Im Falle intermetallischer Verbindungen mit *stark heteropolaren Bindungsanteilen* (**„Zintl-Phasen"** = Legierungen aus s-Block-Elementen mit den Metallen bzw. Halbmetallen der 13.–16. Gruppe) spielen die normalen Wertigkeiten der Legierungsbestandteile eine wesentliche Rolle: die „Legierungsstrukturen" stehen – wie auf S. 925 bereits näher erläutert wurde (s. dort) – vielfach im Einklang mit einer *ionischen Bindungsformulierung*, wobei die *strukturbestimmende Bindigkeit der Atome der anionischen Verbindungskomponente aus der (8–N)-Regel folgt* („*Regel von Zintl*").

Laves-Phasen

Unter den **„Laves-Phasen“**, der größten Gruppe intermetallischer Verbindungen, versteht man Legierungen der Zusammensetzung MM'_2, deren (meist hochzählige) Metallatome durch Metallbindungen verknüpft sind und die ein Radienverhältnis $r_M : r_{M'}$ von ca. 1.225 aufweisen (die M- und M′-Komponenten stellen in der Regel d-Block-Elemente dar, die M-Komponenten auch vereinzelt s- und p-Block-Elemente, die M′-Komponenten auch Be, Mg, Al, Pb, Bi). Sie kristallisieren in den – miteinander verwandten – Strukturprototypen $MgCu_2$, $MgZn_2$ und $MgNi_2$, von denen nachfolgend kurz der $MgCu_2$-Typ besprochen sei, von dem ca. 170 Verbindungsbeispiele bekannt sind (u. a. $NaAg_2$, $TiBe_2$, $ZrZn_2$, $CaAl_2$, KBi_2, HfV_2, $NbCr_2$, UMn_2, YFe_2, $TaCo_2$, $LiPt_2$). Die Cu-Atome bilden in $MgCu_2$ ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter Cu_4-Tetraeder, das vom Netzwerk der Mg-Atome, die für sich gesehen die Position eines Diamantgitters einnehmen, durchdrungen wird (Raumerfüllung: 71 %; dichtest mögliche Packung: 74 %).

Die Struktur lässt sich über **„Frank-Kaspar-Polyeder“** verstehen, zu welchen – nur von Dreiecksflächen begrenzte – Polyeder („*Deltapolyeder*“) mit 12, 14, 15 sowie 16 Ecken zählen. Die $MgCu_2$-Struktur lässt sich hierbei auf miteinander kondensierte 12eckige, Cu- zentrierte Mg_6Cu_6- sowie 16eckige, Mg-zentrierte Mg_4Cu_{12}- Deltapolyeder zurückführen. Vom 12eckigen Polyeder mit Ikosaederstruktur (die Fig. 304 (a) und (b) geben verschiedene Ansichten der Polyeder wieder) leitet sich das 16-eckige Polyeder (c) durch Erweiterung des oberen fünfgliedrigen Rings in (a) durch ein Atom und zugleich Ersatz der unteren Spitze durch einen dreigliedrigen Ring ab. Die unteren Hälften von (b) und (c) gleichen sich.



(a) **$Cu@Mg_6Cu_6$** (b) **$Cu@Mg_6Cu_6$** (c) **$Mg@Mg_4Cu_{12}$**

Fig. 304 Polyeder in $MgCu_2$: (a) Cu-zentriertes Mg_6Cu_6-Ikosaeder ($Cu@Mg_6Cu_6$). – (b) Polyeder (a) um 90° gedreht. – (c) Mg-zentriertes Mg_4Cu_{12}-Frank-Kaspar-Polyeder ($Mg@Mg_4Cu_{12}$).

Nickelarsenid-Phasen

Für den **„NiAs-Strukturtyp“** MM′, der auf S. 126 bereits behandelt wurde (hexagonal-dichte As-Atompackung mit Ni in allen oktaedrischen Lücken), gibt es zahlreiche Verbindungsbeispiele, wobei M ein Element der IV.–VIII. Nebengruppe, M′ ein Metall oder Halbmetall der III.–VI. Hauptgruppe darstellt (vgl. S. 1716). Die trigonal-prismatisch angeordneten M-Atome gehen, da sie sich recht nahe kommen, metallische Wechselwirkungen ein: Verbindungen des NiAs-Typs sind Halbleiter oder metallische Leiter.

1.4 Transportreaktionen[5]

Zu den **chemischen Transportreaktionen** (engl. **C**hemical **V**apor **T**ransport **CVT**) zählt man Umsetzungen, bei denen sich ein ein-, zwei- oder dreidimensional unendlicher Feststoff („*Quellenbodenkörper*“) in Gegenwart eines gasförmigen Reaktionspartners („*Transportmittel*“) unter bestimmten Bedingungen verflüchtigt und sich an anderer Stelle unter anderen Bedingungen – hier sei nur die Temperatur betrachtet – wieder aus der Gasphase abscheidet („*Senkbodenkörper*“). Die Methode, welche die *Herstellung reiner* und meist auch *kristalliner Feststoffe* erlaubt, bedient sich mit anderen Worten einer von der Temperatur abhängigen „Lös-

[5] **Literatur.** M. Binnewies: „*Chemische Transportreaktionen – Die Gasphase als Lösungsmittel*“, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 15–21; R. Gruehn, R. Glaum: „*Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermodynamischen Untersuchung von Festkörpern*“, Angew. Chem. **112** (2000) 706–731; Int. Ed. **39** (2000) 692.

lichkeit" eines Feststoffs in einer *vorgegebenen Gasphase*. Es findet gewissermaßen ein „Umkristallisieren" eines Feststoffs aus der Gasphase statt, vergleichbar mit dem vielfach genutzten Umkristallisieren eines Feststoffs aus der flüssigen Phase (S. 10), wobei in ersteren Fällen immer, in letzteren häufig eine Reaktion der betreffenden Gas- (Flüssig-)Phase mit dem Feststoff erfolgt. Liegt der betreffenden Reaktion eine endotherme „Auflösung" des Feststoffs wie im Falle der Verflüchtigung von Al und AlX_3 zugrunde (S. 1153), so erfolgt der *Stofftransport von heißen zu kalten Orten*, liegt ihr eine exotherme „Auflösung" wie im Falle der Verflüchtigung von Ti mit I_2 zugrunde (S. 1522), so erfolgt der *Stofftransport von kalten zu heißen Orten*. Transportreaktionen haben *beträchtliche praktische Bedeutung*. Sie bilden etwa die Grundlage der Funktionsweise von Halogenlampen (S. 1583) sowie der Reinigung von Titan (S. 1583) oder Nickel (S. 1710) sowie der Synthese des Spinells $NiCr_2O_4$ gemäß $NiO + Cr_2O_3 \rightarrow NiCr_2O_4$ in Anwesenheit von O_2 (das aus $Cr_2O_3 + O_2$ gebildete flüchtige CrO_3 zerfällt an NiO in $NiCr_2O_4 + O_2$).

Chemische Transportreaktionen wurden von Robert Bunsen 1852 **entdeckt**, von van Arkel sowie de Boer in der Zeit um 1925 zur Reindarstellung von Metallen wie Titan genutzt und – bedingt durch das technische Interesse an der Herstellung reiner Feststoffe – von Harald Schäfer und anderen ab 1950 eingehend untersucht. Durch Transport lassen sich etwa Feststoffe wie folgende in kristalliner Form erhalten: *Metalle* (Al, Si, Ge, Metalle der I.–VIII. Nebengruppe), *binäre Verbindungen* aus Neben- und Hauptgruppenelementen (z. B. Silicide, Germanide, Stannide, Phosphide, Oxide, Sulfide, Halogenide), *ternäre Oxide* (z. B. Sulfate, Phosphate, Niobate, Tantalate), *polynäre Lanthanoidoxidchloride*.

2 Einige Eigenschaften der Festkörper

Die folgenden zwei Unterkapitel gehen auf **magnetische** und **elektrische Phänomene** der Festkörper ein („*Ferro*-", „*Ferri*-" und „*Antiferromagnetismus*"; „*Ferro*-" und „*Antiferroelektrizität*"; „*Leiter*", „*Nichtleiter*" und „*Halbleiter*"; „*Supraleiter*") und ergänzen und vertiefen die Vorstellungen über den Bindungszustand der Festkörper. Bezüglich des **optischen Verhaltens** der Festkörper vgl. die Kapitel über die „*Farbe*" chemischer Stoffe (S. 176), über den „*Rubinlaser*" (S. 177), über die Anwendungen der „*Halbleiterdioden*" (S. 1425) und über den „*photographischen Prozess*" (S. 1464), bezüglich des **mechanischen Verhaltens** den Abschnitt über „*Hartstoffe*" (S. 1602). Verwiesen sei im Zusammenhang mit Festkörpereigenschaften auch auf „*anorganische Füllstoffe*" (S. 969), „*anorganische Fasern*" („*Whiskers*"; S. 967), „*Keramiken*" (S. 979), „*Pigmente*" (S. 978).

2.1 Magnetische Eigenschaften der Festkörper („Magnetochemie")[6]

Wir hatten in den vorstehenden Abschnitten (S. 1313, 1353; vgl. auch S. 1936, 1956) Gelegenheit, auf die Bedeutung *magnetischer Messungen* für die Lösung *chemischer Probleme* hinzuweisen. Im folgenden wollen wir uns etwas näher mit diesem Spezialgebiet der Chemie befassen, das als „*Magnetochemie*" bezeichnet wird und dessen ersten Ausbau wir u. a. dem deutschen Chemiker Wilhelm Klemm verdanken. Hierbei sollen zunächst einige *magnetische*

[6] **Literatur.** Bücher. W. Klemm: „*Magnetochemie*", Akad. Verlagsges., Leipzig 1936; J. B. Goodenough: „*Magnetism and the Chemical Bond*", Wiley, New York 1966; A. Earnshaw: „*Introduction to Magnetochemistry*", Academic Press, New York 1968; L. W. Kirenski: „*Magnetismus*", Verlag Chemie, Weinheim 1969; A. Weiss, H. Witte: „*Magnetochemie, Grundlagen und Anwendungen*", Verlag Chemie, Weinheim 1973. Spezielle Aspekte. M. Gerloch: „*A Local View in Magnetochemistry*", Progr. Inorg. Chem. **26** (1979) 1–43; C. J. O'Connor: „*Magnetochemistry–Advances in Theory and Experimentation*", Progr. Inorg. Chem. **29** (1982) 203–283; R. L. Carlin: „*Magnetism and Magnetic Transitions of Transition Metal Compounds at Low Temperatures*", Acc. Chem. Res. **9** (1976) 67–74; R. D. Shannon, H. Vincent: „*Relationship between Covalency, Interatomic Distances and Magnetic Properties in Halides and Chalkogenides*", Struct. Bond. **19** (1974) 1–44.

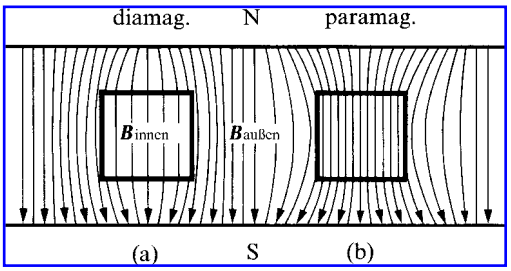


Fig. 305 Verhalten diamagnetischer und paramagnetischer Stoffe im homogenen Magnetfeld: (a) diamagnetischer Stoff, (b) paramagnetischer Stoff.

Grundbegriffe (Unterkapitel 2.1.1), dann der *Ferro-* und *Antiferromagnetismus* der Festkörper (2.1.2) besprochen werden.

2.1.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Materie im Magnetfeld. Die magnetische Suszeptibilität

Bringt man einen Körper in ein *homogenes* Magnetfeld der *magnetischen Flussdichte* (*magnetischen Induktion, magnetischen Kraftflussdichte*) $\boldsymbol{B}$[7], welche durch die Dichte von Feldlinien, die durch ein Einheitsflächenelement hindurchtreten, veranschaulicht werden kann (vgl. Lehrbücher der Physik), so sind zwei Fälle möglich (Fig. 305): der Körper *verdichtet* die Feldlinien in seinem Innern (b) oder er *drängt sie auseinander* (a). Im ersten Fall nennen wir ihn „*paramagnetisch*“[8], im zweiten „*diamagnetisch*“. Ihrem Bestreben nach Verdichtung bzw. Verdünnung der Feldlinien folgend werden *paramagnetische* Stoffe in einem *inhomogenen* Magnetfeld zur Stelle höchster Flussdichte und magnetischer Feldstärke[7] *hineingezogen*, während *diamagnetische* Stoffe eine *Abstoßung* zur Stelle niedrigster Induktion erfahren.

Gemäß Fig. 305 haben wir im Inneren eines magnetischen Körpers nicht mehr die *ursprüngliche Flussdichte* $\boldsymbol{B}_{außen}$, sondern die davon verschiedene neue Flussdichte:

$$\boldsymbol{B}_{innen} = \boldsymbol{B}_{außen} + \boldsymbol{B}'. \tag{1}$$

D. h., die ursprüngliche Zahl von $\boldsymbol{B}$ Feldlinien je Flächenelement nimmt um $\boldsymbol{B}'$ Feldlinien zu ($\boldsymbol{B}'$ positiv) bzw. ab ($\boldsymbol{B}'$ negativ)[9].

Die dimensionslose Proportionalitätskonstante μ_r aus der Beziehung (2) wird die relative magnetische „*Permeabilität*“ (= Durchlässigkeit)[7], die ebenfalls dimensionslose Proportionalitätskonstante χ_V magnetische „*Suszeptibilität*“ (= Aufnahmefähigkeit) eines Stoffs genannt:

$$\boldsymbol{B}_{innen} = \mu_r \cdot \boldsymbol{B}_{außen}; \qquad \boldsymbol{B}' = \chi_V \cdot \boldsymbol{B}_{außen}. \tag{2}$$

Die Konstanten stellen gemäß (2) den Faktor dar, mit dem man die ursprüngliche Flussdichte multiplizieren muss, um die neue Flussdichte $\boldsymbol{B}_{innen}$ bzw. die hinzukommende oder wegfallende Flussdichte $\boldsymbol{B}'$ zu erhalten. Bei *diamagnetischen Stoffen* ($\boldsymbol{B}'$ negativ; $\boldsymbol{B}_{innen} < \boldsymbol{B}_{außen}$) ist die Permeabilität gemäß (2) stets < 1, die Suszeptibilität < 0, bei *paramagnetischen Stoffen* ($\boldsymbol{B}'$ positiv; $\boldsymbol{B}_{innen} > \boldsymbol{B}_{außen}$) ist $\mu_r > 1$, $\chi_V > 0$. Einsetzen von (2) in (1) ergibt den Zusammenhang[9] $\chi_V = \mu_r - 1$.

Die Suszeptibilität kann auf 1 cm^3 (Volumensuszeptibilität χ_V) oder auf 1 g Stoff (*Gramm-* oder *Massensuszeptibilität* χ_g) bezogen werden, wobei $\chi_V = \chi_g \cdot \varrho$ (ϱ = Dichte) ist. Durch Multiplikation von χ_V

---

[7] Die magnetische Flussdichte wird in „*Tesla*“ (Einheitszeichen T) gemessen (1 T = 1 Vs m^{-2}). Ein Magnetfeld wird darüber hinaus durch die *magnetische Feldstärke* (*magnetische Erregung*) $\boldsymbol{H}$ beschrieben (Dimension A/m). Im Vakuum gilt die Beziehung: $\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}$ (magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ VA^{-1} s m^{-1}), im materieerfüllten Raum $\boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H} = \mu_r \mu_0 \boldsymbol{H}$ (μ = *Permeabilität* [VA^{-1} s m^{-1}], μ_r = *relative Permeabilität* [dimensionslose Zahl]).

[8] Mit dem Paramagnetismus entfernt verwandt sind die wesentlich stärkeren Erscheinungen des *Ferro-* und *Ferrimagnetismus* sowie des *Antiferromagnetismus* (vgl. S. 1417). Alle Stoffe, bei denen derartige Erscheinungen beobachtet werden, sind *oberhalb* einer bestimmten Umwandlungstemperatur paramagnetisch.

[9] Statt mit der hinzukommenden Flussdichte $\boldsymbol{B}'$ („*magnetische Polarisation*“, in Vs m^{-2}) arbeitet man im Allgemeinen mit der *Magnetisierung* $\boldsymbol{M}$ (in A/m): $\boldsymbol{B}' = \mu_0 \cdot \boldsymbol{M}$ (μ_0 = magnetische Feldkonstante[7]). Mit $\boldsymbol{B}_{außen} = \mu_0 \cdot \boldsymbol{H}_{außen}$ (vgl. Anm.[7]) folgt somit nach Einsetzen in (2): $\boldsymbol{M} = \chi_V \cdot \boldsymbol{H}_{außen}$ oder: $\chi_V = \boldsymbol{M}/\boldsymbol{H}_{außen}$.

mit dem molaren Volumen V_m oder von χ_g mit der molaren Masse M erhält man die auf 1 Mol des Stoffes bezogene „*Molsuszeptibilität*“ χ_m:

$$\chi_V \cdot V_m = \chi_g \cdot M = \chi_m. \tag{3}$$

In dieser Form wird die Suszeptibilität vom Chemiker üblicherweise angegeben[10].

Die Volumen- und molaren Suszeptibilitäten dia- und paramagnetischer Stoffe liegen bei 300 K normalerweise in folgenden Bereichen:

diamag. Stoffe ($\mu_r < 1$)	*paramag. Stoffe* ($\mu_r > 1$)	*ferromag. Stoffe* ($\mu_r \gg 1$)
$\chi_V - 10^{-5}$ bis -10^{-4}	$+10^{-5}$ bis $+10^{-3}$	$+10^4$ bis $+10^5$
$\chi_m - 10^{-4}$ bis -10^{-2} cm^3/mol	$+10^{-4}$ bis $+10^{-1}$ cm^3/mol	$+10^5$ bis $+10^7$ cm^3/mol.

Die Mehrzahl der anorganischen und praktisch alle organischen Verbindungen sind diamagnetisch. Zu den paramagnetischen Stoffen gehören u. a. Sauerstoff O_2, einige Nichtmetallverbindungen (z. B. NO, NO_2, ClO_2), eine Reihe von Metallen (z. B. Na, Al) sowie viele Verbindungen der Übergangsmetalle (vgl. Tab. 122 auf S. 1353)[11]. Bezüglich der ferro- und ferrimagnetischen Stoffe (χ_V ca. $+10^4$ bis $+10^5$) sowie auch der antiferromagnetischen Stoffe vgl. S. 1417.

Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität

Schickt man durch eine *Drahtspule* einen *elektrischen Strom*, so ist der *Raum* innerhalb und außerhalb der Spule gegenüber dem Normalzustand in charakteristischer Weise *verändert*, der Strom hat ein *Magnetfeld* erzeugt. Das Magnetfeld ist dabei ein besonderer *Zustand des Raumes*, der sich ausschließlich durch seine Wirkung erkennen lässt[12]. Hängt man eine stromdurchflossene Spule frei drehbar an einem dünnen Faden auf, so dreht sie sich im Magnetfeld der Erde mit einem Ende nach Norden. Demgemäß stellt sie einen „*magnetischen Dipol*“ dar und weist ein **„magnetisches Moment“** (*magnetisches Dipolmoment*) $\boldsymbol{\mu}_{mag.}$ auf[13].

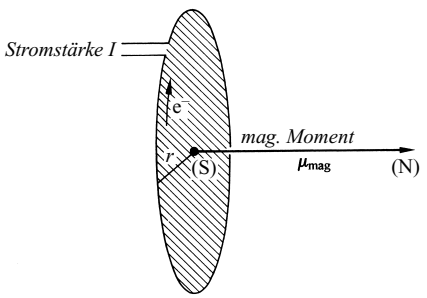


Fig. 306 Magnetische Wirkung eines elektrischen Kreisstroms (die Richtung des fettgedruckten Pfeils symbolisiert die Richtung des magnetischen Moments, seine Länge dessen numerische Größe).

[10] **a)** χ_V ist eine dimensionslose Zahl, χ_g wird üblicherweise in cm^3/g und χ_m in cm^3/mol bestimmt. Alle hier und folgend wiedergegebenen Suszeptibilitäten sind im verwendeten SI-System um den Faktor 4π größer als die früher benutzten, in der Literatur noch überwiegend zu findenden Suszeptibilitätswerte im CGS-System: $\chi(\text{SI}) = 4\pi\chi(\text{CGS})$.

b) Die **Messung der Suszeptibilität** erfolgt am einfachsten mithilfe der „*Faraday'schen Magnetwaage*“, indem man mittels der scheinbaren Massenzunahme (paramagnetischer Stoff) bzw. -abnahme (diamagnetischer Stoff) einer gegebenen, angenähert punktförmigen Substanzprobe P auf einer analytischen Waage die anziehende bzw. abstoßende Kraft $\boldsymbol{K}$ ermittelt, die von einem inhomogenen Magnetfeld auf den Stoff P ausgeübt wird. Denn $\boldsymbol{K}$ wächst in gesetzmäßiger Weise mit der Suszeptibilität und dem Volumen des Stoffs sowie mit der Stärke und dem Gradienten des magnetischen Feldes. Es gilt $\boldsymbol{K} = \mu_0 \cdot \chi_V \cdot V \cdot \boldsymbol{H} \cdot (\mathrm{d}\boldsymbol{H}/\mathrm{d}x)$ (für μ_0 und $\boldsymbol{H}$, vgl. Anm.[7]); V = Volumen der Probe). Von der Substanzprobe hängen dabei nur die Größen χ_V und V ab, für die bei sonst unveränderter Meßapparatur gilt: $\boldsymbol{K} \sim \chi_V \cdot V$. Die Größe $\boldsymbol{H} \cdot (\mathrm{d}\boldsymbol{H}/\mathrm{d}x)$ (= Feldstärke × Feldgradient) hängt vom Spulenstrom sowie der Geometrie des Elektromagneten ab und wird normalerweise durch Eichung der Magnetwaage mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität bestimmt.

[11] Alle paramagnetischen Stoffe besitzen neben einem para- auch einen diamagnetischen Anteil, alle Metalle aus diamagnetischen Atomen weisen auch einen geringen Paramagnetismus („*Pauli-Paramagnetismus*“) auf.

[12] Lässt man z. B. die stromdurchflossene Spule ein mit *Eisenfeilspänen* bestreutes, waagerecht liegendes Kartenblatt durchqueren und klopft leicht gegen die Unterlage, so *ordnen* sich die Späne und machen dadurch den Verlauf der *Feldlinien* des Magnetfeldes sichtbar.

[13] Die Energie E (in Joule), die aufgewendet werden muss, um einen magnetischen Dipol mit dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_{mag.}$ (in A · m^2) aus der Gleichgewichtslage parallel zum äußeren Feld eines Magneten der Flussdichte $\boldsymbol{B}$[7] in eine Stellung senkrecht zu den Feldlinien dieses Magneten zu drehen, beträgt: $E = \boldsymbol{\mu}_{mag.} \cdot \boldsymbol{B}$.

Lässt man einen Strom der Stärke I eine Kreisbahn mit dem Radius r durchfließen, welche die Fläche $F = r^2 \cdot \pi$ umschließt (Fig. 306), so ist das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag.}}$ des dieser Strombahn äquivalenten Magneten gleich dem *Produkt aus Stromstärke und umflossener Fläche*:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{mag.}} = I \cdot F = I \cdot r^2 \cdot \pi.$$

Hiernach ist die Einheit des magnetischen Moments gleich Stromstärke × Länge im Quadrat ($A \cdot m^2$).

Auch ein um einen *Atomkern* „umlaufendes" *Elektron* (vgl. hierzu S. 328) bedingt dementsprechend ein *magnetisches Feld* und besitzt ein *magnetisches Bahnmoment*, sofern ihm ein Bahndrehimpuls zukommt, was für p-, d-, f-, aber nicht für s-Elektronen zutrifft (vgl. S. 92). Darüber hinaus besitzt es aufgrund seines *Eigendrehimpulses* („Spins", S. 95) ein *magnetisches Spinmoment*. In Atomen, Ionen und Molekülen mit mehreren Elektronen koppeln die Bahn- und Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen miteinander zu einem Gesamtdrehimpuls (vgl. S. 96f), welcher seinerseits ein *magnetisches Gesamtmoment* des Atoms, Ions oder Moleküls bedingt. Man misst die magnetischen Momente von Atomen, Ionen und Molekülen in **„Bohr'schen Magnetonen" $\boldsymbol{\mu}_B$**; wobei gilt $\boldsymbol{\mu}_B = 9.27 \times 10^{-24}\ A \cdot m^2$ ($\boldsymbol{\mu}_B$ ist eine Maßeinheit und nicht das mag. Moment eines Elektrons)[14].

Das *Bohr'sche Magneton* ist wie folgt definiert: $\boldsymbol{\mu}_B = e \cdot \hbar/2\, m_e$ (e = Elementarladung, m_e = Elektronenmasse, $\hbar = h/2\pi$ mit h = Planck'sches Wirkungsquantum). Es stellt gewissermaßen das *elektronische Elementarquantum des Magnetismus* dar und ist mit dem magnetischen Moment des Stromes identisch, den ein auf einer Kreisbahn mit dem *Bohr'schen Radius* r_B (S. 329) umlaufendes Elektron mit dem *Bahndrehimpuls* $m_e \cdot \upsilon_e \cdot r_B$ (dem kleinsten für ein Atomelektron zulässigen Bahndrehimpuls, vgl. S. 90) verursacht[15].

Diamagnetismus. *Diamagnetisch* sind alle Stoffe, deren Atome, Ionen oder Moleküle *abgeschlossene Elektronenschalen* besitzen. Denn in diesem Falle *heben sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig auf*, sodass nach außen hin kein magnetisches Gesamtmoment in Erscheinung tritt[11]. So zeigen z. B. alle *Edelgase* und alle Stoffe mit *edelgasähnlichen Ionen* (K^+, Ca^{2+}, Cl^-, S^{2-} usw.) oder *edelgasähnlichen Atomen* (wie dies bei den meisten organischen Verbindungen der Fall ist) *Diamagnetismus*. Ähnliches gilt für das *Nebensystem* des Periodensystems, wobei die *Edelmetalle* die Rolle der Edelgase einnehmen. So sind z. B. die Kupfer(I)- und Cadmium(II)- Ionen, die den Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen des Hauptsystems entsprechen, diamagnetisch.

Das Zustandekommen des Diamagnetismus kann man sich anschaulich so vorstellen, dass beim Einbringen einer (diamagnetischen) Probe in ein äußeres Magnetfeld in den einzelnen Elektronenbahnen der Proben-Atome, -Ionen oder -Moleküle *Zusatzströme* induziert werden, deren Magnetfeld nach der „*Lenz'schen Regel*" (vgl. Lehrbücher der Physik) dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Das auf diese Weise *induzierte magnetische Gesamtmoment* ist also dem erzeugenden Magnetfeld stets entgegen gerichtet. Da bei Vorliegen *abgeschlossener Elektronenschalen* andere magnetische Momente nicht in Erscheinung treten, heben sich infolgedessen die Feldlinien im Inneren des Körpers teilweise auf, und es ergibt sich in summa eine *Abnahme der Zahl der Feldlinien*: der Körper ist *diamagnetisch* (vgl. Fig. 305a).

Der Betrag des induzierten magnetischen Moments wächst mit der *Induktion* des Magnetfeldes, mit der *Anzahl der Elektronen* pro Volumenelement und mit dem Quadrat des *durchschnittlichen Abstandes* der einzelnen Elektronen von ihrem zugehörigen Kern (vgl. S. 330). Da die mittleren Elektronenabstände praktisch unabhängig von der Temperatur sind, ist die *diamagnetische Suszeptibilität temperaturunabhängig*.

Anwendungen. Wie der französische Chemiker P. Pascal gezeigt hat, lässt sich die *diamagnetische Suszeptibilität* eines Moleküls in erster Näherung *additiv* aus empirischen *Einzelwerten* für die *Atome* (χ_{Atom}) und *Bindungen* (χ_{Bindung}) des Moleküls zusammensetzen:

---

[14] Das magnetische Spin- bzw. Bahnmoment eines p-Elektrons beträgt z. B. $+\sqrt{3}\,\boldsymbol{\mu}_B$ bzw. $-\sqrt{2}\,\boldsymbol{\mu}_B$. Ein negatives (positives) Vorzeichen des magnetischen Moments besagt, dass es entgegen der Richtung (in Richtung) des ihm zugeordneten Drehimpulses weist.

[15] Viel kleiner als das *magnetische Spinmoment des Elektrons* ist das *magnetische Spinmoment des Protons* oder *Neutrons*. Misst man es in **„Kernmagnetonen" $\boldsymbol{\mu}_K = e \cdot \hbar/2m_p = \boldsymbol{\mu}_B/1836$** ($m_p$ = Protonenmasse = $1836 \times m_e$), so beträgt es $+2.79\ \boldsymbol{\mu}_K$ (Proton)[14] bzw. $-1.91\ \boldsymbol{\mu}_K$ (Neutron)[14]. Wegen der sehr kleinen magnetischen Momente der Kernbausteine tragen die Atomkerne praktisch nichts zu den in der Magnetochemie beobachteten Formen des Magnetismus bei, zumal sich die magnetischen Momente in den aus vielen Nukleonen bestehenden Atomkernen gegenseitig zum Teil oder vollständig kompensieren (vgl. S. 1993, 1999). Für die durch die Suszeptibilitäten ausgedrückten *magnetischen Eigenschaften der Materie* sind also praktisch *nur die Elektronen verantwortlich*.

$$\chi_{dia} = \Sigma\chi_{Atom} + \Sigma\chi_{Bindung}. \quad (4)$$

Diese Regel ermöglicht es einerseits, bei mehreren möglichen Konstitutionen eines diamagnetischen Moleküls durch Vergleich der für die einzelnen Formeln berechneten Suszeptibilitäten mit dem experimentell ermittelten Wert die richtige Strukturformel zu finden, und gestattet es andererseits, bei *paramagnetischen Stoffen*, bei denen ja nur die *Gesamt*suszeptibilität χ_m (5) bestimmbar ist, den *diamagnetischen Anteil* χ_{dia} zu errechnen und damit auch den *paramagnetischen Anteil* χ_{para} zu erfassen. Ein dem Verfahren (4) verwandtes Verfahren erlaubt die Berechnung des Diamagnetismus bzw. diamagnetischen Anteils von diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ionenverbindungen aus *Kationen-* und *Anionensuszeptibilitäten*:

$$\chi_{dia} = \chi_{Kation} + \chi_{Anion}.$$

Paramagnetismus. Der *diamagnetische Effekt* muss naturgemäß *bei allen Stoffen* auftreten. Über diesen Effekt kann sich aber in gewissen Fällen noch ein *zweiter Effekt* lagern, nämlich dann, wenn sich – wie etwa bei den meisten Ionen der Übergangselemente (vgl. S. 1352) oder allgemein bei Molekülen mit ungerader Elektronenzahl – die *magnetischen Einzelmomente* der Elektronen *nicht ausgleichen*, sodass die Atome, Ionen oder Moleküle nach außen hin ein *permanentes magnetisches Gesamtmoment* besitzen. Die so bedingten „*Molekularmagnete*" sind entsprechend der Temperaturbewegung *regellos verteilt*. Legt man aber ein äußeres magnetisches Feld an, so richten sich die Molekularmagnete aus, indem sich der Nordpol des Molekularmagneten dem Südpol des äußeren Magneten zukehrt und umgekehrt. Auf diese Weise entsteht ein *Magnetfeld*, das dem *äußeren Feld gleichgerichtet* ist. Die *Konzentration der Feldlinien* im Inneren des Körpers *nimmt* damit *zu*: der Körper ist *paramagnetisch* (Fig. 305 b).

Die *molare Suszeptibilität* χ_m eines paramagnetischen Stoffs setzt sich dementsprechend aus zwei Einzelgliedern zusammen, einem *diamagnetischen Anteil* χ_{dia}, der bei *allen Stoffen* vorhanden ist, und einem *paramagnetischen Anteil* χ_{para}, der nur dann auftritt, wenn die Atome, Ionen oder Moleküle eines Stoffs ein *permanentes paramagnetisches Moment* besitzen:

$$\chi_m = \chi_{dia} + \chi_{para}. \quad (5)$$

Da der absolute Betrag des paramagnetischen Anteils meist wesentlich (10 bis 10^3-mal) größer als der des diamagnetischen Anteils ist, sind Stoffe mit magnetischen Momenten im Allgemeinen paramagnetisch (χ_m positiv).

Das *diamagnetische Glied* χ_{dia} ist aus den oben erwähnten Gründen *temperaturunabhängig*. Dagegen ist die Temperatur von Einfluss auf das *paramagnetische* Glied χ_{para}, weil die Temperaturbewegung der Moleküle der Einstellung der Molekularmagnete in die Nord-Süd-Richtung des äußeren magnetischen Feldes entgegenwirkt. Und zwar muss der *Richtungseffekt um so geringer* sein, je *höher die Temperatur* ist. Im einfachsten Fall *ist die paramagnetische Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional* (**„Curie'sches Gesetz"**):

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}. \quad (6)$$

Vielfach tritt in (6) an die Stelle der absoluten Temperatur T eine um eine Temperatur Θ (*Weiss-Konstante*) verminderte absolute Temperatur („*Curie-Weiß'sches Gesetz*"): $\chi_{para} = C/(T - \Theta)$[16].

Die *Konstante C* (Curie-Konstante) hängt mit dem *magnetischen Moment* $\boldsymbol{\mu}_{mag}$ des Stoffs durch die Beziehung

$$C = \frac{\mu_o N_A}{3k_B}\boldsymbol{\mu}_{mag}^2 \quad (7)$$

(μ_o = magnetische Feldkonstante[7], N_A = Avogadro'sche Konstante, k_B = Boltzmann'sche Konstante) zusammen. Durch Bestimmung der *Temperaturabhängigkeit* der paramagnetischen Suszeptibilität eines Stoffs kann man infolgedessen mittels (6) und (7) sein *magnetisches Moment* bestimmen[17].

Anwendungen. Weit wichtiger als der Diamagnetismus ist der *Paramagnetismus* für die Lösung chemischer Konstitutionsfragen (z. B. Bestimmung der Wertigkeit bzw. Geometrie von Metallzentren in Komplexen).

[16] Trägt man $1/\chi_{para}$ gegen T auf, so erhält man gemäß (6) eine Gerade, die jedoch nicht in jedem Falle bei $T = 0$ K die Abszisse schneidet. Die Weiss-Konstante Θ, die zum Ausdruck bringt, dass die magnetischen Dipole ihre Orientierung im magnetischen Feld auch gegenseitig beeinflussen, verschiebt die Gerade in den Koordinatenursprung.

[17] Zur **Ermittlung des magnetischen Moments** misst man zunächst die Volumensuszeptibilität χ_V eines Stoffs[10b], woraus die molare Suszeptibilität χ_m gemäß (3) und aus letzterer die paramagnetische Molsuszeptibilität χ_{para} gemäß (5) berechnet wird. Aus (6) und (7) folgt dann: $\boldsymbol{\mu}_{mag} = \sqrt{3k_B/\mu_0 N_A} \cdot \sqrt{\chi_{para} \cdot T}$. Nach Einsetzen der Werte für k_B, μ_0 und N_A ergibt sich bei Berücksichtigung eines Umrechnungsfaktors die Beziehung $\boldsymbol{\mu}_{mag}$ (in Bohr'schen Magnetonen) $= 0.7980 \sqrt{\chi_{para} \cdot T}$ (χ_{para} in cm^3/mol und T in Kelvin).

Sie erfolgt zweckmäßig so, dass man das *experimentell bestimmte magnetische Moment*[17] mit den für die verschiedenen Strukturmöglichkeiten *berechneten Momenten* vergleicht. Allerdings ist die Vorausberechnung der magnetischen Momente recht kompliziert und gelingt meist nur in einfach gelagerten Fällen, da sich das *Gesamtmoment* eines kovalent oder ionisch gebauten Moleküls in verwickelter Weise aus *Einzelspin-* und *Einzelbahnmomenten* zusammensetzt.

Verhältnismäßig leicht lassen sich die magnetischen Momente errechnen, wenn die Spin-Bahn-Kopplung (ausgedrückt durch die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ in Energieeinheiten cm^{-1}) für den Grundterm eines ungebundenen Ions im betrachteten Temperaturbereich *groß* bzw. *klein* gegen die Wärmeenergie $k_B T$ (k_B = Boltzmann'sche Konstante) ist. Ersterer Fall liegt bei den *Lanthanoid-Ionen* vor (Näheres hierzu S. 1936 sowie bezüglich der *Actinoid-Ionen* S. 1956), während letzterer Fall näherungsweise für die *Ionen der ersten Übergangsperiode* gilt, deren magnetisches Moment sich gemäß folgender Gleichung berechnet (L = Gesamtbahnimpuls-Quantenzahl; S = Gesamtspin-Quantenzahl)[18]:

$$\mu_{mag} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}. \tag{8}$$

Tatsächlich findet man für komplexgebundene Ionen in der Regel kleinere als nach (8) errechnete magnetische Momente, da äußere elektrische Felder mit geringerer als der Kugelsymmetrie, wie sie von Liganden in Komplexen der betreffenden Ionen erzeugt werden, den Bahnbeitrag zum magnetischen Moment mehr oder minder unterdrücken. Bei den komplexgebundenen Ionen der 1. Übergangsreihe kann also das *Gesamtbahnmoment* zunächst einmal *vernachlässigt* werden, sodass das magnetische Moment näherungsweise dem Gesamtspinmoment (9)

$$\mu_{mag} = \sqrt{4S(S+1)} \quad \textbf{(„spin-only-Werte“)} \tag{9}$$

entspricht (diamagnetisch sind d^0- und d^{10}-Ionen, ferner *low-spin* d^6-Ionen wie Fe^{2+}, Co^{3+} oder das *low-spin*-d^8-Ion Ni^{2+}). Tatsächlich führen aber **Bahnbeiträge** zu den spin-only-Werten im Falle der Ionen von Elementen der *ersten Übergangsreihe* vielfach zu *etwas kleineren* bzw. *größeren* **effektiven magnetischen Momenten**, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht, während die μ_{mag}^{eff}-Werte der Ionen der *zweiten und dritten Übergangsreihe* deutlich unter den spin-only-Werten liegen. Aus einer Betrachtung der Größe und Richtung der Abweichungen des gemessenen Werts vom spin-only-Wert lassen sich dann strukturelle Fragen in Zusammenhang mit den betreffenden Komplexen beantworten.

	μ_{mag}^{ber}	μ_{mag}^{gef} (high-spin: steil; *low-spin: kursiv*) [BM]			
↑	1.73	Ti^{3+} 1.6–1.8	V^{4+} 1.7–1.8	Cu^{2+} 1.7–2.2	–
		Mn^{2+} 1.8–2.1	*Fe^{3+} 2.0–2.5*	*Co^{2+} 1.8–2.9*	*Ni^{3+} 1.7–2.1*
↑↑	2.83	V^{3+} 2.7–2.9	Ni^{2+} 2.8–4.0	*Cr^{2+} 3.2–3.3*	*Mn^{3+} um 3.2*
↑↑↑	3.87	V^{2+} 3.8–3.9	Cr^{3+} 3.7–3.9	Mn^{4+} 3.8–4.0	Co^{2+} 4.3–5.2
↑↑↑↑	4.90	Cr^{2+} 4.7–4.9	Mn^{3+} 4.9–5.0	Fe^{2+} 5.1–5.7	Co^{3+} um 4.3
↑↑↑↑↑	5.92	–	Mn^{2+} 5.6–6.1	Fe^{3+} 5.7–6.0	–

Wie sich zeigen lässt, hängt μ_{mag}^{eff} eines Komplexes aus Zentralion und Liganden u. a. von folgenden Einflüssen ab: (i) von der Größe der *Spin-Bahn-Kopplungskonstanten* λ (λ stellt ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen Gesamtspin- und Gesamtbahnmoment des freien Ions dar), (ii) von der *absoluten Temperatur* T (das magnetische Moment freier Ionen ist temperaturunabhängig), (iii) von der *Geometrie des Ligandenfeldes* (mit abnehmender Ligandenfeldsymmetrie werden Bahnmomentbeiträge zunehmend unterdrückt, (iv) von der Elektronenkonfiguration des Zentralions (s. u.). Im Falle oktaedrischer und tetraedrischer Komplexe werden etwa Bahnmomentbeiträge nur im Falle der Besetzung des *dreifach-bahnentarteten Elektronenzustands* mit 1, 2, 4 oder 5 Elektronen wirksam, d. h. nur im Falle der nachfolgend **fett** ausgeführen Elektronenkonfigurationen:

	high-spin									low-spin			
d-Elektronen:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	4	5	6	7
Oktaeder:	$^2\mathbf{T_{2g}}$	$^3\mathbf{T_{2g}}$	$^4A_{2g}$	^5E_g	$^6A_{2g}$	$^5\mathbf{T_{2g}}$	$^4\mathbf{T_{2g}}$	$^3A_{2g}$	^2E_g	$^3\mathbf{T_{2g}}$	$^2\mathbf{T_{2g}}$	$^1A_{1g}$	^2E_g
Tetraeder:	^2E	$^3A_2$	$^4\mathbf{T_1}$	$^5\mathbf{T_2}$	$^6A_2$	^5E	$^4A_2$	$^3\mathbf{T_1}$	$^2\mathbf{T_2}$	Komplexe unbekannt			

[18] Aus den bekannten Grundtermen der freien Ionen mit 1–9 d-Elektronen (^2D für d^1, d^9; ^3F für d^2, d^8; ^4F für d^3, d^7; ^5D für d^4, d^6; ^6S für d^5) berechnet sich μ_{mag} nach (8) in einfacher Weise mit $L \triangleq$ S, D, F = 0, 2, 3 und $S \triangleq$ im Falle von Dublett, Triplett, Quartett, Quintett, Sextett = 1/2, 2/2, 3/2, 4/2, 5/2 zu 2.00 (d^1, d^8), 5.20 (d^3, d^7), 5.48 (d^4, d^6), 4.18 (d^5).

Der Sachverhalt lässt sich – übertragen auf *Mehrelektronenzustände* – auch wie folgt formulieren: *Für oktaedrische und tetraedrische Komplexe sind nur bei Vorliegen eines dreifach entarteten Mehrelektronenzustandes* (T-Term, vgl. obige Zusammenstellung sowie S. 96f) *Bahnmomentbeiträge zum spin-only-Wert zu erwarten*. Eine quantenmechanische „Zumischung" von angeregten T-Zuständen zu E- oder A-Grundzuständen ermöglicht aber auch bei Vorliegen von E- bzw. A-Mehrelektronen-Grundsätzen *geringe* Bahnmomentbeiträge zum spin-only-Wert. Das effektive magnetische Moment ergibt sich dann zu:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}^{\text{eff}} = \boldsymbol{\mu}_{\text{spin-only}} \left(1 - \frac{4\lambda}{10\,\text{Dq}}\right). \tag{10}$$

Da die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ für die Elektronenkonfigurationen $d^{<5}/d^5/d^{>5}$ positiv/null/negativ sind, ist $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}^{\text{eff}} < \boldsymbol{\mu}_{\text{spin-only}}/ = \boldsymbol{\mu}_{\text{spin-only}}/ > \boldsymbol{\mu}_{\text{spin-only}}$, da andererseits die Dq-Werte für tetraedrische Komplexe kleiner als die für oktaedrische sind (gleicher Ligand, gleiches Zentrum), sind die Abweichungen von $\boldsymbol{\mu}_{\text{spin-only}}$ im Tetraederfalle (E- oder A-Grundzustand) größer.

In Fig. 307 ist das berechnete effektive magnetische Moment für *oktaedrische Komplexe* mit 1 bis 5 Elektronen in t_{2g}-Zuständen des Zentralions als Funktion von $k_B T/\lambda^*$ aufgetragen ($\lambda^* = n|\lambda|$ mit $n =$ Zahl ungepaarter Elektronen[19]). Es lassen sich hierbei zwei Betrachtungsfälle unterscheiden: (i) $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}^{\text{eff}}$ von Komplexen bei Raumtemperatur ($T =$ konstant; $k_B T \approx 200\ \text{cm}^{-1}$; λ variabel): Für Ionen der *1. Übergangsperiode* werden λ^*-Werte im Bereich $< 500\ \text{cm}^{-1}$, für solche der *2. und 3. Übergangsperiode* λ^*-Werte im Bereich $> 500\ \text{cm}^{-1}$ aufgefunden (λ^* wächst für Ionen von Metallen einer Nebengruppe mit zunehmender Ordnungszahl stark an). Die kT/λ^*-Werte oktaedrischer Komplexe dieser Ionen liegen im Bereich > 0.4 (Raster in Fig. 307) bzw. < 0.4. Man versteht hiernach, dass bei d^3-Komplexen (drei ungepaarte Elektronen) die experimentell bestimmten magnetischen Momente vergleichsweise gut mit den spin-only-Werten von 3.87 BM übereinstimmen (z. B. Cr^{3+}), während für low-spin-d^4- und -d^5-Komplexe (zwei bzw. ein ungepaartes Elektron) der 1. Übergangsreihe (z. B. Cr^{2+}, Fe^{3+}) höhere und bei entsprechenden Komplexen der 2. und 3. Übergangsreihe (z. B. Ru^{4+}, Os^{4+}) auffallend niedrigere Werte für das magnetische Moment als 2.83 bzw. 1.73 BM (spin-only-Werte) aufgefunden werden. (ii) Temperaturabhängigkeit von $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}^{\text{eff}}$ eines Ions ($\lambda =$ konstant; $T =$ variabel): Gemäß Fig. 307 erniedrigt sich das effektive magnetische Moment eines Ions mit sinkender Temperatur (abnehmender Wärmeenergie $k_B T$), sieht man vom t_{2g}^3-Falle im gesamten Temperaturbereich sowie vom t_{2g}^4-Falle bei höheren Temperaturen ab. Die Momentabnahme entspricht einer wachsenden entgegengesetzten *Kopplung* des Spin- und Bahnmoments in Richtung abnehmender Temperaturen. In Fällen, in welchen Bahnmomentbeiträge zum spin-only-Wert wirksam werden, ist gemäß Fig. 307 die Temperaturabhängigkeit von $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}^{\text{eff}}$ für oktaedrische Ionen im Bereich um Raumtemperatur teils klein (1. Übergangsreihe), teils beachtlich (2., 3. Übergangsreihe). In Fällen, in welchen Bahnbeiträge zum spin-only-Wert nur wegen einer Wechselwirkung von Grund- mit angeregten T-Termen (s. u.) möglich werden, beobachtet man nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit von $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}^{\text{eff}}$.

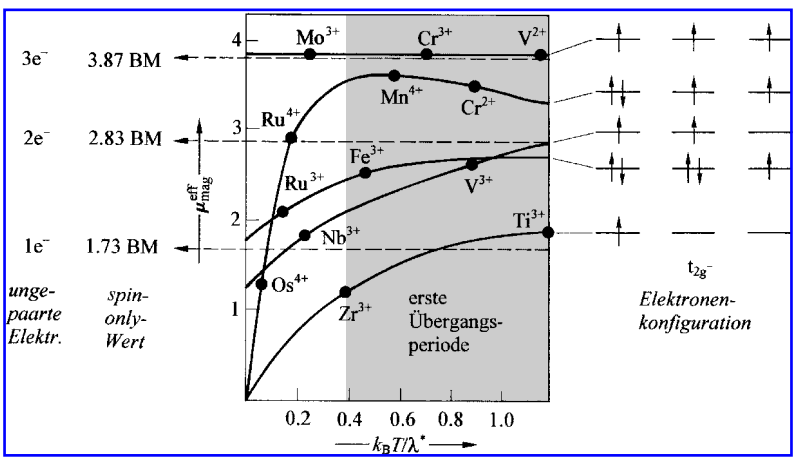


Fig. 307 Effektives magnetisches Moment für oktaedrische Komplexe als Funktion von $k_B T/\lambda^*$ (die für einige oktaedrische Ionen eingetragenen Werte gelten für Raumtemperatur).

[19] λ gilt – streng genommen – nur für Komplexe mit rein elektrostatischen Metall-Ligand-Bindungen. Tatsächlich weisen diese Bindungen immer Kovalenzanteile auf, was zu etwas anderen λ-Werten und folglich auch zu veränderten Kurvenverläufen in Fig. 307 führen kann.

Bezüglich einiger Anwendungen des Besprochenen vgl. die Unterabschnitte über Komplexe bei den einzelnen Nebengruppenelementen.

2.1.2 Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus[6,20]

Bei der obigen Erörterung des Paramagnetismus wurden nur Stoffe mit *magnetisch isolierten Atomen*, *Ionen* oder *Molekülen* betrachtet, also Stoffe mit Teilchen ohne (bzw. praktisch ohne[16]) gegenseitige Beeinflussung (Fig. 308a). Die Wechselwirkungen beruhten ausschließlich auf *Bahn-* und *Spindrehimpulskopplungen ein- und desselben* Atoms, Ions oder Moleküls (S. 97) sowie auf dem Einfluss des *Ligandenfeldes* in Komplexverbindungen auf die Elektronenspinbahnkopplungen des Zentralions (vgl. high- und low-spin Komplexe, S. 1352). Unterhalb bestimmter Temperaturen treten jedoch auch Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins *individueller* paramagnetischer Stoffteilchen auf (**„kooperative“** bzw. **„kollektive“ magnetische Phänomene**), die entweder direkt benachbart („*direkte magnetische Wechselwirkung*“) oder über diamagnetische Teilchen miteinander verbunden sind („*indirekte Austauschwechselwirkung*“, „*Superaustausch*“; vgl. S. 1420, 1677) und zu einer Ausrichtung der Elektronenspins führen. Letztere bedingt eine entsprechende Ausrichtung der mit den Spins verknüpften magnetischen Momente und hat drei verschiedene Formen des kollektiven Magnetismus zur Folge (Fig. 308): Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus. „*Ferromagnetismus*“ tritt auf, wenn alle Elektronenspins innerhalb einer sogenannten „*Domäne*“ („*Weiss'scher Bereich*“) *parallel* zueinander ausgerichtet sind (Fig. 308b). Kommt es zu einer *antiparallelen* Einstellung der Elektronenspins in zwei *magnetischen Teilgittern*, so tritt bei *gleicher Größe* dieser magnetischen Momente „*Antiferromagnetismus*“ (Fig. 308c) und bei *verschiedener Größe* „*Ferrimagnetismus*“ (Fig. 308d) auf.

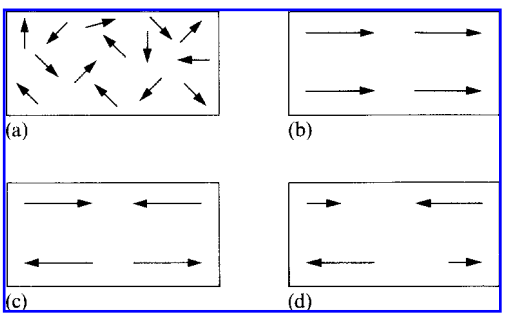


Fig. 308 Modelle für die verschiedenen Erscheinungsformen des kooperativen Magnetismus infolge permanenter magnetischer Momente:
a) Paramagnetismus, b) Ferromagnetismus,
c) Antiferromagnetismus, d) Ferrimagnetismus.

Ferromagnetismus. Ein *ferromagnetischer Stoff* wie Eisen oder Gadolinium, bei welchem sich die *magnetischen Spinmomente* der paramagnetischen Zentren unterhalb einer bestimmten Temperatur, der **„ferromagnetischen Curie-Temperatur“** T_C, (z. B. 770 °C im Falle von Fe, 16 °C im Falle von Gd), *spontan parallel* ausrichten, *erscheint* ohne magnetische Vorbehandlung auch bei Temperaturen $< T_C$ *unmagnetisiert*. Dies rührt daher, dass sich die Ordnung der Elektronenspins beim Unterschreiten von T_C zunächst nur auf kleine Stoffbezirke („*Weiss'sche Bereiche*“) erstreckt, innerhalb derer zwar alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind und denen infolgedessen ein beachtliches magnetisches Moment zukommt; jedoch sind die *Richtungen der Magnetisierung* der einzelnen Weiss'schen Bereiche *statistisch*

[20] **Literatur.** P. Day: „*New Transparent Ferromagnets*“, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 236–243; Ullmann (5. Aufl.): „*Magnetic Materials*“ **A 16** (1990) 1–51; H. Hibst: „*Hexagonale Ferrite aus Schmelzen und wäßrigen Lösungen, Materialien für magnetische Aufzeichnung*“, Angew. Chem. **94** (1982) 263–274; Int. Ed. **21** (1982) 270; A. Tressaud, J. M. Dance: „*Ferrimagnetic Fluorides*“, Adv. Inorg. Radiochem. **20** (1977) 133–188; J. Portier: „*Feststoffchemie ionischer Fluoride*“, Angew. Chem. **88** (1976) 524–535; Int. Ed. **15** (1976) 475.

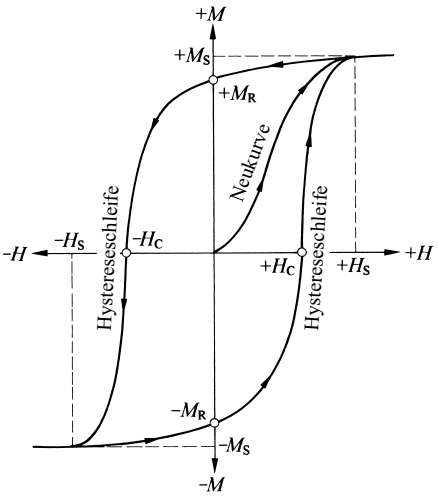


Fig. 309 Hysterese-Schleife eines ferromagnetischen (bzw. ferrimagnetischen) Stoffs.

im Raum verteilt, sodass sich die magnetischen Momente zu einem *Gesamtmoment von Null* ergänzen. Eine *Magnetisierung* der Ferromagnetika (parallele Ausrichtung der Momente der Weiss'schen Bereiche) erfolgt erst im *Magnetfeld*.

Bringt man den ferromagnetischen Stoff in ein Magnetfeld, so richten sich die magnetischen Momente der Weiss'schen Bereiche parallel zum äußeren Feld aus; es erfolgt eine *Magnetisierung* des betreffenden Stoffs. Der Betrag $\boldsymbol{M}$ dieser Magnetisierung (vgl. Anm.[9]) wächst mit der magnetischen Feldstärke $\boldsymbol{H}$ des Magneten[7] solange, bis bei der Feldstärke $\boldsymbol{H}_S$ eine vollständige Elektronenspinausrichtung erreicht ist („Sättigungsmagnetisierung" $\boldsymbol{M}_S$, vgl. die „Neukurve" in Fig. 309). Lässt man anschließend die Erregerfeldstärke wieder bis auf Null sinken, so läuft die Magnetisierung nicht auf der ursprünglichen Neukurve zurück, sondern entlang der in Fig. 309 wiedergegebenen „*Hysterese-Schleife*" in Pfeilrichtung. Bei $\boldsymbol{H} = 0$ verbleibt eine mehr oder weniger starke „Remanenzmagnetisierung" $\boldsymbol{M}_R$; der ferromagnetische Stoff hat sich in einen „*Permanentmagneten*" umgewandelt. Erst wenn die Feldstärke des äußeren Magneten in entgegengesetzter Richtung zur Magnetisierung der Substanz ($-\boldsymbol{H}$) die so genannte „Koerzitivfeldstärke" $-\boldsymbol{H}_C$ erreicht (Fig. 309), geht die Magnetisierung der Probe auf Null zurück, und die Substanz erscheint wieder unmagnetisiert. Bei weiter ansteigender Feldstärke $-\boldsymbol{H}$ wird schließlich beim Feld $-\boldsymbol{H}_S$ die negative Sättigungsmagnetisierung $-\boldsymbol{M}_S$ erreicht. Verringert man nun wieder die Feldstärke, dreht ihre Richtung um und vergrößert sie dann sukzessive, so verläuft die Magnetisierung des ferromagnetischen Stoffs gemäß Fig. 309 in Pfeilrichtung von $-\boldsymbol{M}_S$ wieder nach $+\boldsymbol{M}_S$[21].

Werden die ferromagnetischen Stoffe zu Beginn nicht bis zur Sättigung magnetisiert, so werden naturgemäß Hysterese-Schleifen mit kleineren Werten für die Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke durchlaufen (wichtig bei magnetischen Ton- und Videoaufnahmen). Die *Hysterese-Schleifen sind für das jeweilige Ferromagnetikum charakteristisch.* „Magnetisch harte" Werkstoffe wie Fe-Al-Ni-Co-Legierungen (u. a. „*Alnico*") und Ln-Co-Fe-Legierungen (u. a. $SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$) zeigen hohe Remanenzmagnetisierung und große Koerzitivfeldstärke (z. B. für Permanentmagnete), „magnetisch weiche" Werkstoffe wie Fe-Si-, Fe-Al- und Fe-Ni-Legierungen oder das Oxid $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ geringe Remanenzmagnetisierung und kleine Koerzitivfeldstärke (z. B. für Transformatorenbleche).

Ferromagnetismus tritt bei Stoffen auf, die Atome bzw. Ionen mit nicht abgeschlossener d- oder f-Schale besitzen und bei denen das Verhältnis des kürzesten Abstandes der paramagnetischen Atome oder Ionen zum durchschnittlichen Radius der nicht abgeschlossenen Schalen ≥ 3 ist. Diese Bedingungen erfüllen Fe, Co, Ni, Gd, Dy sowie eine Reihe von Legierungen aus Kupfer, Aluminium und Mangan („*Heusler'sche Legierungen*").

Die *Suszeptibilität* χ_{para} (S. 1414) der Ferromagnetika, die unterhalb T_C ca. 10^7 bis 10^{10}-mal größer als die der normalen Paramagnetika ist, hat ihren *größten Wert* beim *absoluten Nullpunkt* $T = 0$ K. Mit *steigender Temperatur verringert sich* χ_{para} bei gegebener magnetischer

[21] Ersichtlicherweise ist somit der für Dia- und Paramagnetika geltende lineare Zusammenhang zwischen $\boldsymbol{M}$ und $\boldsymbol{H}$ ($M \sim H$; Proportionalitätskonstante: $1/\chi_V$, vgl. Anm.[7] und Anm.[9]) für Ferromagnetika nicht mehr gegeben.

Induktion, da sich die magnetischen Spinmomente innerhalb der Weiss'schen Bereiche unter Energieaufnahme zunehmend auch antiparallel zueinander orientieren[22]. *Oberhalb der Curie-Temperatur* brechen dann die Spinkopplungen zwischen den paramagnetischen Zentren zusammen (Erlöschen des kooperativen magnetischen Phänomens) und die betreffenden Stoffe verhalten sich *normal paramagnetisch*, d.h. die paramagnetische Suszeptibilität nimmt mit der Temperatur weiter ab, wobei die Suszeptibilitätsabnahme nunmehr aber dem Curie'schen Gesetz (S. 1414) folgt.

Ferrimagnetismus. *Ferrimagnetische Stoffe* (z.B. $Fe_3O_4 \triangleq FeO \cdot Fe_2O_3$) enthalten *zwei Sorten paramagnetischer Zentren* (im Falle Fe_3O_4: Fe^{2+} und Fe^{3+}). Unterhalb der **„ferrimagnetischen Curie-Temperatur"** T_C (z.B. 585 °C im Falle von Fe_3O_4) richten sich innerhalb Weiss'scher Bereiche die *magnetischen Spinmomente gleichartiger Zentren spontan parallel* und *ungleichartiger Zentren antiparallel* zueinander aus. Sofern sich die antiparallel orientierten magnetischen Momente wie etwa im Falle von Fe_3O_4 *nicht kompensieren*[23], resultieren beachtliche magnetische Momente für die einzelnen Weiss'schen Bereiche, die aber wegen ihrer statistischen Verteilung im Raum nach außen nicht in Erscheinung treten. Eine Magnetisierung der ferrimagnetischen Stoffe (parallele Ausrichtung der einzelnen Momente der Weiss'schen Bereiche) erfolgt ähnlich wie bei den ferromagnetischen Stoffen erst nach Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes ausreichender Stärke.

Auch das sonstige magnetische Verhalten ferrimagnetischer Stoffe (z.B. Hysterese-Schleife, Suszeptibilitätsabnahme mit steigender Temperatur, Gültigkeit des Curie'schen Gesetzes oberhalb T_C) ist jenem ferromagnetischer Stoffe ähnlich. Da Ferrimagnetika zum Unterschied von den Ferromagnetika meistens Nichtleiter sind (Ausnahme Fe_3O_4 oberhalb 120 K) und keine Metalle, sondern ionisch gebaute Stoffe darstellen, ist ihr Einsatz in der Hochfrequenztechnik möglich. Die bekanntesten Ferrimagnetika sind Ferrite des Typus $M^{II}O \cdot Fe_2O_3$ (M^{II} u.a. = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd). Unter ihnen ist der „*Magneteisenstein*" („*Magnetit*") Fe_3O_4 der älteste bekannte magnetische Werkstoff. Er gab als „*lithos magnetis*" (= Stein aus Magnesia) der Erscheinung des Magnetismus ihren Namen.

Die technische Bedeutung ferro- und ferrimagnetischer Werkstoffe in der Stark- und Schwachstromtechnik, in der Nachrichtentechnik und Elektronik und in der Tonaufzeichnungs- und Videotechnik ist so groß, dass sich in diesem Bereich der Magnetochemie eigene Arbeitsgebiete entwickelt haben.

Antiferromagnetismus. Bei *antiferromagnetischen* Stoffen richten sich die *magnetischen Spinmomente* der paramagnetischen Zentren unterhalb einer bestimmten Temperatur, der **„Neél-Temperatur"** T_N (z.B. 475 K (Cr), 95 K (Mn), 122 K (MnO), 198 K (FeO), 955 K (α-Fe_2O_3), ca. 80 K (FeF_2)), *spontan antiparallel* aus. Beim absoluten Nullpunkt ist die Ausrichtung vollkommen, sodass Antiferromagnetika bei dieser Temperatur nur den normalen Diamagnetismus aufweisen. Mit *steigender Temperatur* wird diese ideale Ausrichtung der magnetischen Momente infolge der zunehmenden Wärmebewegung mehr und mehr gestört, sodass der Stoff unter Beibehaltung seiner magnetischen Ordnung *zunehmend ferrimagnetischer* wird.

Dieser Sachverhalt lässt sich mit der Vorstellung erklären, dass das Kristallgitter aus *zwei magnetischen Untergittern* aufgebaut ist. Innerhalb jedes Untergitters stehen die Spins parallel zueinander, wobei die Kopplungen zwischen den Spins innerhalb eines Untergitters deutlich stärker sind als zwischen den Untergittern. Als Folge hiervon wird mit steigender Temperatur die antiparallele Ausrichtung der beiden Untergitter zueinander in wachsendem Maße gestört (Bildung eines „*verkanteten Antiferromagneten*" mit der Wirkung eines Ferrimagneten). *Oberhalb der Neél-Temperatur* brechen die Spinkopplungen zwischen den paramagnetischen Zentren zusammen (Erlöschen des kooperativen magnetischen Phänomens) und die betreffenden Stoffe verhalten sich dann *normal paramagnetisch* (Gültigkeit des Curie'schen

[22] Die parallele Spinorientierung ist nur geringfügig energieärmer als die antiparallele, sodass bereits kleine Energiemengen zur „Spinanregung" genügen.

[23] Fe_3O_4 enthält pro Formeleinheit *ein* Fe^{2+}-Ion (4 ungepaarte Elektronen; magnetisches Moment pro Ion 5.2 BM) und *zwei* Fe^{3+}-Ionen (5 ungepaarte Elektronen; magnetisches Moment pro Ion 5.9 BM). Es sind die Fe^{3+}-Ionen auf Tetraederplätzen mit den Fe^{2+}- und Fe^{3+}- Ionen auf Oktaederplätzen des inversen Spinells Fe_3O_4 antiferromagetisch gekoppelt, sodass das magnetische Moment der Fe^{2+}-Ionen unkompensiert bleibt.

Gesetzes). Die *magnetische Suszeptibilität* der antiferromagnetischen Stoffe *durchläuft* somit bei T_N ein *Maximum*.

Der Antiferromagnetismus ist bei Übergangsmetall-Salzen, in welchen M-Atome gemäß MXM über elektronegative X-Atome wie F, O, N verknüpft sind, weit verbreitet und wird hier in vereinfachender Weise meist damit erklärt, dass eine *Kopplung ungepaarter* M-*Elektronen über* X *hinweg* (**„Superaustausch"**) zu einer *Spinpaarung* führt (vgl. S. 1677).

2.1.3 Ferro- und Antiferroelektrizität

Eine dem Ferromagnetismus phänomenologisch ähnliche Erscheinung ist die so genannte „*Ferroelektrizität*", bei der permanente elektrische Dipole in „*Domänen*" eines ferroelektrischen Kristalls, die den Weiss'schen Bereichen beim Ferromagnetismus entsprechen, im gleichen Sinn ausgerichtet sind, sodass eine so genannte „*spontane Polarisation*" des Kristalls im elektrischen Feld beobachtet werden kann. Dabei erreicht die Dielektrizitätskonstante ε sehr große Werte bis zu $\varepsilon = 10^4$. Die Abhängigkeit der Polarisation von der elektrischen Feldstärke folgt bei derartigen Substanzen einer *Hysterese-Schleife* mit *Sättigung*, *Remanenz-* und *Koerzitivfeldstärke* (vgl. Fig. 309). Diese Effekte zeigen sich unterhalb einer charakteristischen **„ferroelektrischen Curie-Temperatur"**, oberhalb der die Dielektrizitätskonstante einem Curie-Weiss'schen Gesetz gehorcht. Es gibt auch die dem Antiferromagnetismus entsprechende Erscheinung der „Antiferroelektrizität"[24].

Das Bariumtitanat $BaTiO_3$ (Perowskit-Struktur, S. 1527) ist die bekannteste und am besten untersuchte ferroelektrische Substanz. Sie wird unterhalb von 393 K ferroelektrisch und geht dabei von der kubischen in die tetragonale Struktur über. Hierbei verschieben sich die von $12\,O^{2-}$-Ionen koordinierten Ba^{2+}-Ionen und das oktaedrisch von $6\,O^{2-}$-Ionen koordinierte Ti^{4+}-Ion gegen ihre Oxidionen-Umgebung, sodass die erwähnte Symmetrieerniedrigung eintritt. $BaTiO_3$ findet wie das analog gebaute Oxid $Pb(Zr,Ti)O_3$ in der Hochfrequenztechnik Anwendung.

Ganz allgemein ist das Auftreten der Ferroelektrizität entscheidend von der Kristallstruktur abhängig: Alle bisher bekannten *Ferroelektrika* sind *Ionenkristalle* ohne Symmetriezentrum; sie erniedrigen unterhalb des Curie-Punkts ihre Kristallsymmetrie und ihre spontane Polarisation im elektrischen Feld weist in kristallographische Vorzugsrichtungen. Daraus folgt, dass die Ursache der Ferroelektrizität im Wesentlichen auf einer „*Ionenpolarisation*" beruht, die in hohem Maße anisotrop ist[25].

2.2 Elektrische Eigenschaften der Festkörper[26]

Wie bei der Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Tetrele bereits angedeutet wurde, unterscheiden sich die Elemente der IV. Hauptgruppe auffallend in ihrer *spezifischen elektrischen Leitfähigkeit*. Diese beträgt für *Diamant* $\ll 10^{-10}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, für reinstes *Silicium* $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, für *Germanium* $2\times10^{-2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, für *β-Zinn* $9\times10^{4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und für *Blei* $5\times10^{4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Entsprechend der auf S. 148 getroffenen Unterteilung fester Stoffe in *elektrisch nicht leitende* Nichtmetalle (Leitfähigkeit $< 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$), *elektrisch schlecht leitende* Halbleiter (Leitfähigkeit 10^{-6} bis $10^{1}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) und *elektrisch leitende* Halbmetalle sowie Metalle (Leitfähigkeit $> 10^{2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) zählt somit Diamant zu den Nichtleitern, Silicium sowie Germanium zu den Halbleitern und *β*-Zinn sowie Blei zu den Leitern[27].

Nachfolgend sei nun kurz auf die Ursachen der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit chemischer Stoffe eingegangen. Und zwar sollen zunächst *Leiter*, *Nichtleiter* und *Halbleiter* (Unterkapitel 3.1), dann *Supraleiter* (Unterkapitel 3.2) behandelt werden. Bezüglich der Ferro-, Antiferro- und Piezoelektrizität vgl. oben und Anm.[20].

---

[24] Die Namen Ferro- und Antiferroelektrizität wurden wegen der erwähnten Analogien zum Ferro- und Antiferromagnetismus gewählt. Tatsächlich haben die ferroelektrischen Kristalle nichts mit Eisen oder den Metallen der Eisengruppe zu tun. Auch bleiben die Analogien auf die makroskopischen Erscheinungen und ihre Beschreibung beschränkt; die Ursachen der Ferroelektrizität sind auch völlig anderer Natur (s. oben).

[25] Alle Ferroelektrika sind auch „*piezoelektrisch*", d. h. sie werden durch mechanische Druck- oder Zugspannungen polarisiert bzw. ändern ihren Polarisationszustand unter mechanischer Belastung. Umgekehrt sind jedoch nicht alle Piezoelektrika ferroelektrisch.

[26] **Literatur.** W. Tremel, R. Seshadri, E. W. Finakl: „*Metall oder Nichtmetall? Das ist hier die Frage*", Chemie in unserer Zeit **35** (2001) 42–58; P. Bateil: „*Molecular Conductors*", Chem. Rev **104** (2004) 4887–5782; G. Schmid: „*Metallnanopartikel als Elektronenschalter*", Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 8–15.

[27] *Graphit* ist ein zweidimensionaler Leiter (Halbmetall) und eindimensionaler Halbleiter (vgl. S. 865). Die Leitfähigkeit von grauem *α-Zinn* (Halbmetall) liegt zwischen der von Germanium und metallischem *β*-Zinn.

2.2.1 Leiter, Nichtleiter, Halbleiter[26]

Metalle. Elektronische Leiter

Energiebänder. Kombiniert man zwei Li-Atome zum Li_2-Molekül, so resultieren als Folge der Interferenz der s-Atomorbitale – ähnlich wie im Falle der Vereinigung von zwei H-Atomen zum H_2-Molekül (S. 347) – *zwei* Molekülorbitale, nämlich ein *energieärmeres*, mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetztes σ_s-Orbital und ein *energiereicheres*, elektronenleeres σ_s^*-Orbital (LiLi-Abstand des in der Gasphase existierenden Li_2-Moleküls = 2.67 Å; Dissoziationsenergie = 109 kJ/mol). Ganz entsprechend führt die Wechselwirkung der s-Atomorbitale von *drei*, *vier*, *fünf* ... *n* miteinander verknüpften Lithiumatomen zu *drei*, *vier*, *fünf* ... *n delokalisierten* Molekülorbitalen (Fig. 310a; LiLi-Abstand in Li_n-Metall = 3.03 Å; Atomisierungsenergie = 163 kJ/mol). Mit der Zahl kombinierter Lithiumatome nimmt der Abstand zwischen den Energien der einzelnen Molekülorbitale ab, um bei Vereinigung sehr vieler Lithiumatome außerordentlich klein zu werden (bei 1 mol $\approx 10^{23}$ Atome ca. 10^{-23} eV). Der elektronische Zustand *metallischen Lithiums* ist infolgedessen durch ein **„Energieband"** aus *n* praktisch lückenlos aneinandergereihten Energieniveaus charakterisiert. Da jedes Molekülorbital mit maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann (Pauli-Prinzip) und *n* Valenzelektronen zur Verfügung stehen (jedes Li-Atom steuert 1 Valenzelektron bei), ist das Energieband zur Hälfte elektronenbesetzt, zur Hälfte elektronenleer (Fig. 310a; vgl. S. 170)[28].

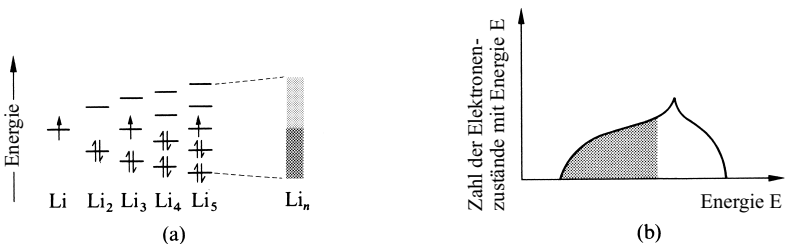


Fig. 310 Valenzband des Lithiummetalls: a) Bildung durch Interferenz von s-Orbitalen der Lithiumatome. b) Dichteverteilung der Elektronenzustände (elektronenbesetzte Teile des Valenzbandes sind schraffiert).

Eine charakteristische Eigenschaft des Lithiums wie auch anderer *Metalle* ist die – über das Elektronengasmodell verständliche – Fähigkeit, *Elektronen zu leiten*, d. h. Elektronen an einer beliebigen Stelle aufzunehmen und an einer anderen beliebigen Stelle wieder abzugeben. Offensichtlich lassen sich somit unbesetzte Elektronenzustände des Energiebandes eines Lithiumkristalls reversibel mit weiteren Elektronen „füllen" und – wegen der Ausdehnung der Molekülorbitale über den ganzen Kristall – an einer räumlich entfernten Stelle wieder „entleeren".

Wie sich theoretisch begründen lässt, ist die **elektrische Leitfähigkeit** chemischer Stoffe an die Existenz von *teilweise mit Elektronen besetzten Energiebändern* geknüpft[29]. Innerhalb *vollständig besetzter* oder *leerer* Energiebänder eines chemischen Stoffs ist auch bei Anlegen einer elektrischen Spannung *keine Elektronenleitung* möglich. Infolgedessen sollte der rechte Periodennachbar von Lithium, das Beryllium, entgegen der Erfahrung ein Nichtleiter sein, da dessen – ebenfalls aus *n* Elektronenzuständen zusammengesetztes – Energieband mit den $2n$ zur Verfügung stehenden Elektronen (jedes Be-Atom steuert 2 Valenzelektronen bei) vollständig besetzt ist. Tatsächlich weist jedoch Beryllium (Analoges gilt für Lithium) nicht nur

[28] Alle Metalle weisen einen schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf („*Pauli-Paramagnetismus*"; vgl. Anm.[11], S. 1412 sowie Lehrbücher der Physik).

[29] Ein vollständig mit Elektronen gefülltes Band kann wegen des Pauli-Prinzips (S. 95), ein vollständig elektronenleeres Band trivialerweise nicht zum Stromtransport beitragen.

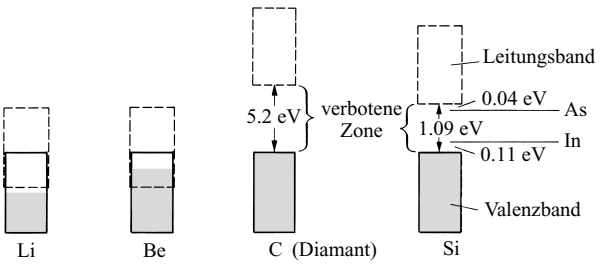


Fig. 311 Valenz- und Leitungsbänder im Falle von Li, Be, C, Si (elektronenbesetzte Teile der Bänder sind gerastert, nicht maßstabsgerecht).

ein, sondern zwei, sich energetisch teilweise überschneidende Energiebänder auf (Fig. 311), von denen das *energieärmere* Band (**„Valenzband“**; n Elektronenzustände) aus der Wechselwirkung der s-Atomorbitale, das *energiereichere* Band („*Leitungsband*“; $3n$ Elektronenzustände) aus der Interferenz der p-Atomorbitale resultiert. Die *Bänderüberlappung* führt zum Übertritt eines Teils energiereicher Valenzbandelektronen in energieärmere Zustände des Leitungsbandes; als Folge hiervon sind beide Energiebänder nur teilweise mit Elektronen besetzt und vermögen – im Sinne der obigen Regel – nunmehr Elektronen zu leiten.

Breite und Besetzungsdichte von Energiebändern. Die *Breite der Energiebänder* hängt nicht von der Größe der Metallkristalle, sondern vom Ausmaß der Interferenz der einzelnen Orbitale der Metallatome ab. Sie wächst u. a. mit der Energie der Atomorbitale sowie mit zunehmender Annäherung und Koordinationszahl der Atome. Breite Bänder sind naturgemäß eine gute Voraussetzung dafür, dass sich Bänder überlappen[30]. Die *Besetzungsdichte der Energiebänder* mit Elektronenzuständen ergibt sich als Funktion der energetischen Lage der betreffenden Zustände. Sie ist an den beiden Enden des Bandes im Allgemeinen nahezu Null und weist im oberen Bandteil ein einziges Maximum auf (vgl. Fig. 310b). Eine *hohe Dichte leerer Elektronenzustände* in unmittelbarem Anschluss an elektronenbesetzte Molekülorbitale eines Energiebandes (z. B. als Folge guter Bänderüberlappung) hat eine *hohe elektrische Leitfähigkeit* zur Folge. Sie ist im Falle der Metalle der I. Nebengruppe (Cu, Ag, Au) besonders hoch (ca. $6 \times 10^5\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Etwas kleinere Leitfähigkeit (um $2 \times 10^5\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$) weisen die leichteren Metalle der I. und II. Haupt- und II. Nebengruppe (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Zn, Cd) sowie die Metalle Al, In, Mo, W, Ru, Os, Co, Rh und Ni auf. Die verbleibenden Metalle haben Leitfähigkeiten im Bereich 10^5 bis $10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Wegen der unmittelbaren Nachbarschaft von besetzten und leeren Elektronenzuständen in unvollständig besetzten Energiebändern lassen sich die Metallelektronen energetisch (durch Wärme, Licht usw.) leicht „anregen“. Hieraus erklärt sich das hohe Absorptions- und Reflexionsvermögen der Metalle für sichtbares Licht, womit der typische *Metallglanz* zusammenhängt (vgl. S. 176). Auch die hohe *Wärmeleitfähigkeit* beruht auf der leichten Anregbarkeit der Metallelektronen, welche die Wärmeenergie an einer beliebigen Stelle in Form von Elektronenenergie aufzunehmen und an einer anderen Stelle in Form von Wärmeenergie wieder abzugeben vermögen.

Nichtmetalle. Elektronische Nichtleiter

Energiebandlücken. Auch im Falle der polyatomaren *Nichtmetalle* lässt sich der elektronische Zustand durch Energiebänder beschreiben. Zum Unterschied von den Metallen weisen die Nichtmetalle jedoch ein *vollständig mit Elektronen besetztes Valenzband* auf, das durch eine *breite Energiezone* („*Verbotene Zone*“, **„Bandlücke“**) vom energiereicheren, *elektronenleeren Leitungsband* getrennt ist. So enthalten etwa die Valenzbänder des Diamanten C_n jeweils $2n$ σ-Elektronenzustände. Da insgesamt $4n$ Valenzelektronen zur Verfügung stehen (jedes C-Atom steuert 4 Valenzelektronen bei), ist das Valenzband des Diamanten vollständig mit Elektronen gefüllt und steht somit – ebenso wie das durch eine 5,2 eV breite, verbotene Zone von ihm getrennte Leitungsband der σ-Elektronenzustände (vgl. Fig. 311) – nicht für eine Elektronenleitung zur Verfügung: Diamant ist – anders als Beryllium (s. oben) – ein typischer *Nicht-*

[30] Bei der Konzentrierung der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak (S. 1295) sowie bei der Kompression von überkritischem Quecksilberdampf steigt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bzw. des Dampfes als Folge der sich verbreiternden und damit überlappenden Bänder ab einer gewissen Konzentration oder Kompression sprunghaft an.

leiter („*Isolator*"). Entsprechend der Zunahme des metallischen Elementcharakters innerhalb der Reihe der Elemente der IV. Hauptgruppe nimmt die Breite der jeweils verbotenen Energiezone in Richtung C bis Pb ab (Si_n: 1.09 eV; Ge_n: 0.60 eV; α-Sn_n: 0.08 eV; Pb_n: 0 eV).

Bindungszustand von Nichtleitern. Meist lässt sich der *Bindungszustand* hochmolekularer Atomverbindungen durch eine *einzige Valenzstrichformel* beschreiben (vgl. z. B. Diamant C_n, S. 868). Infolgedessen können die *delokalisierten* Zustände derartiger Moleküle in *lokalisierte* Molekülzustände umgewandelt werden (vgl. Regel auf S. 359). Letztere ergeben sich etwa im Falle des Diamanten direkt aus der Wechselwirkung von sp^3-Hybridorbitalen benachbarter Kohlenstoffatome (jedes C-Atom betätigt hierbei pro Bindung mit einem benachbarten C-Atom jeweils eines seiner vier, in die Richtung eines Tetraeders weisenden sp^3-Hybridorbitale).

Halbmetalle. Elektronische Halbleiter[31]

Sind Valenz- und Leitungsband eines chemischen Stoffs durch eine *sehr breite* verbotene Energiezone $E_g > 4$ eV (Index g von engl. „gap" für Lücke) voneinander getrennt, so liegt – wie besprochen – ein elektrischer **Nichtleiter** („*Isolator*") vor. Sind andererseits die beiden Energiebänder durch eine *nicht allzu breite* Bandlücke $E_g < 4$ eV unterbrochen, so handelt es sich um einen elektrischen **Halbleiter** („*Photohalbleiter*": $E_g = 4$ bis 1.5 eV; thermisch anregbarer Halbleiter oder „*Halbleiter*" im engeren Sinne: $E_g = 1.5$–0.1 eV). Sind schließlich die Energiebänder durch eine *sehr schmale* Zone $E_g < 0.1$ eV getrennt oder überlappen sich Valenz- und Leitungsband des Festkörpers, so bezeichnet man letzteren als elektrischen **Leiter** (s. u.). Man unterteilt hierbei die Leiter ihrerseits in **Halbmetalle** (sehr schmale Bandlücke bzw. nur geringfügige Bänderüberlappung) und **Metalle** (deutliche Bänderüberlappung).

Eigenhalbleiter. Bei Vorliegen eines Halbleiters lassen sich die Elektronen durch nicht allzu große *Energiezufuhr* (z. B. Wärmezufuhr) vom Valenz- in das Leitungsband überführen, womit dann unvollständig besetzte Energiebänder vorliegen, die – im Sinne obiger Regel[29] – eine *Elektronenleitung* über „positive Elektronenlöcher" im Valenzband („*p-Leitung*") und zugleich „*negative Elektronen*" im Leitungsband („*n-Leitung*") ermöglichen. In den gängigen „reinen" (fremdstofffreien) Halbleitern (**„Eigenhalbleiter"**) wie Si, Ge, GaAs, CdS, in welchen naturgemäß ebenso viele Elektronenlöcher im Valenz- wie Elektronen im Leitungsband vorliegen ($n = p$) ist die *Konzentration* derartiger „*Ladungsträger*" aber noch äußerst klein (10^9 bis 10^{13} pro Kubikzentimeter); sie wächst jedoch mit zunehmender *Temperatur* (entsprechendes gilt für abnehmende Bandlückenbreite) exponentiell an. Dementsprechend sind „*elektrische Halbleiter*" wie *Silicium* ($E_g = 1.09$ eV), *Germanium* ($E_g = 0.60$ eV), *Galliumarsenid* ($E_g = 1.43$ eV) oder *Cadmiumsulfid* ($E_g = 2.6$ eV) u. a. dadurch charakterisiert, dass ihre **elektrische Leitfähigkeit** mit *steigender Temperatur wächst* („*positiver Temperaturkoeffizient*"), während sie bei „*elektrischen Leitern*" als Folge der wachsenden Zahl von Zusammenstößen der Elektronen mit den – bei höheren Temperaturen stärker schwingenden – Atomrümpfen *sinkt* („*negativer Temperaturkoeffizient*"). Je breiter die verbotene Energiezone E_g ist, desto größere Energiemengen benötigt man naturgemäß, um bei einem Halbleiter eine bestimmte Leitfähigkeit zu erreichen. Dementsprechend muss man Silicium sehr stark erwärmen, damit es vergleichbar leitend wird wie Germanium bei Raumtemperatur.

---

[31] **Literatur.** R. K. Willardson, H. L. Goering (Hrsg.): „*Compound Semiconductors*", Band 1: „*Preparation of III.–V. Compounds*", Reinhold, New York 1962; N. A. Goryunova: „*The Chemistry of Diamond-like Semiconductors*" Chapman and Hall, London 1965; N. Kh. Abrikosov: „*Semiconducting II–IV-, IV–VI-, and V–VI-Compounds*", Plenum Press, New York 1969; M. A. Hermann, H. Sitter: „*Molecular Beam Epitaxy*", Springer, Berlin 1989; H. Ibach, H. Lüth: „*Festkörperphysik*", Springer, Berlin 1988; C. Kittel: „*Festkörperphysik*", Oldenbourg, München 1988; K. Kopitzki: „*Einführung in die Festkörperphysik*" Teubner, Stuttgart 1988; K. Seeger: „*Semiconductor Physics*", Series in Solid State Sciences 40, Springer, Berlin 1985; K. J. Ebeling: „*Integrierte Optoelektronik*", Springer, Berlin 1989; D. A. Fraser: „*Halbleiterphysik*", Oldenbourg München 1981; M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis: „*Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry*", Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 21–144; Ullmann (5. Aufl.): „*Thermoelectricity*", **A 26** (1994); F. Kuchar: „*Halbleiterdotieren mit Neutronen*", Spektrum der Wiss. (1999) 80–84.

Ist die *verbotene Energiezone* E_g eines chemischen Stoffs wie etwa die des *Diamanten* (5.2 eV) *sehr breit*, so kann die zur Elektronenanregung erforderliche Energie thermisch bei den zugänglichen Temperaturen nicht mehr aufgebracht werden; es liegt ein sehr guter Isolator vor. Bestrahlt man aber einen Diamanten mit Röntgenlicht, also sehr energiereicher Strahlung, so wird auch er elektrisch leitend. Ganz allgemein benötigt man bei Festkörpern mit einer Bandlücke $E_g > 3.1$ eV (z. B. *farbloses* TiO_2: 3.1 eV) nicht sichtbares ultraviolettes Licht und bei Festkörpern mit einer Bandlücke E_g im Bereich 1.6–3.1 eV (z. B. *gelbes* CdS: 2.6 eV; *rotes* HgS: 2.1 eV) sichtbares Licht, um sie elektrisch leitend zu machen, während die Elektronenanregung von Festkörpern mit Bandlücken $E_g < 1.6$ eV (z. B. *schwarzes* CdTe: 1.6 eV; *dunkelgrau-glänzendes* Si: 1.09 eV; *grauweiß-glänzendes* Ge: 0.60 eV) bereits thermisch erfolgen kann (bezüglich der optischen Eigenschaften von Festkörpern vgl. S. 176, weiter unten sowie Anm.[32]).

Ist die *verbotene Energiezone* E_g eines chemischen Stoffs wie die von α-*Zinn* (0.08 eV) *sehr schmal* oder wie die von *Bismut verschwindend klein*, so weist er – wie oben angedeutet wurde – zunehmend metallische Eigenschaften auf. Dies zeigt sich u. a. darin, dass die elektrische Leitfähigkeit solcher „*entarteter Halbleiter*" („*Halbmetalle*") fast *temperaturunabhängig* ist oder mit der Temperatur sogar abnimmt. Da in letzteren Fällen die *Zustandsdichte* (Besetzungsdichte) an der Stelle der Bänderberührung (Fermi-Niveau) sehr klein ist (s. o.), ist die Leitfähigkeit der Halbmetalle zwar um Größenordnungen besser als die von Halbleitern wie Si, Sb, aber auch um Größenordnungen geringer als die von Metallen wie Cu, Zn, Al, Ni.

Fremdhalbleiter. Ersetzt man im Silicium einige Siliciumatome (4 Außenelektronen) durch Atome von Elementen der III. Hauptgruppe (3 Außenelektronen) bzw. von Elementen der V. Hauptgruppe (5 Außenelektronen), so werden *Elektronenleerstellen* bzw. Stellen mit *überschüssigen Elektronen* geschaffen. Es bedarf bei derart mit Fremdatomen „*dotierten*" Siliciumkristallen nur einer geringen Energiezufuhr, um Elektronen aus dem Valenzband in die Elektronenleerstellen bzw. die überschüssigen Elektronen in das Leitungsband überzuführen (vgl. Fig. 311) und damit unvollständig besetzte Valenz- bzw. Leitungsbänder zu schaffen, die für die – gegenüber reinem Silicium – verbesserte Leitfähigkeit verantwortlich sind (z. B. bedingt eine Dotierung des Siliciums mit 1 Boratom pro 1 000 000 Siliciumatome einen Anstieg der Leitfähigkeit um etwa 10^6 auf den Wert $0.8\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$). In analoger Weise lassen sich auch andere Stoffe durch Dotierung (Einbau von Störstellen) in so genannte **Fremdhalbleiter** verwandeln (selbst Diamant zeigt merkliche Leitfähigkeit, sofern er mit Bor dotiert vorliegt). Man unterteilt sie, je nachdem eine zu Elektronenleerstellen bzw. zu überschüssigen Elektronen führende Dotierung erfolgte, als „*Elektronendefekt-Halbleiter*" („*p-Leiter*", Leiter positiver Ladung) bzw. als „*Elektronenüberschuss-Halbleiter*" („*n-Leiter*", Leiter negativer Ladung).

Da für einen bestimmten Halbleiter das *Produkt der Konzentration positiver und negativer Ladungsträger* p bzw. n im thermodynamischen Gleichgewicht bei festgelegter Temperatur unabhängig von der Dotierungsart und -menge *konstant* bleibt ($p \times n = k$), führt die Erhöhung der Konzentration einer Ladungsträgersorte („*Majoritätsträger*") durch Dotierung des Halbleiters automatisch zur Erniedrigung der anderen Ladungsträgersorte („*Minoritätsträger*")[33]. Da zudem die Zahl der Defektstellen bzw. der überschüssigen Elektronen etwa der Konzentration der eingebauten Fremdatome entspricht, zeigt die elektrische Leitfähigkeit von Fremdhalbleitern nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit (wegen des geringen Energieunterschieds zwischen Donor-Niveau und Leitungsband bzw. Akzeptor-Niveau und Valenzband geben die für Dotierungen geeigneten Fremdatome ihre überzähligen Elektronen mehr oder minder vollständig in delokalisierte Zustände ab oder nehmen Elektronen vom Halbleiter auf; mit der Dotierung steigt insgesamt die Ladungsträgerkonzentration und damit die elektrische Leitfähigkeit an)[33].

Anwendungen. Gängige Halbleiter. Man kennt derzeit hunderte von Halbleitern. Beispiele sind etwa Silicium, Germanium, Selen, Kupfer(I)-oxid, Titandioxid oder Verbindungen E′E″ von Elementpaaren, deren eines Glied E′ im Periodensystem um ebensoviele Gruppen *vor* C, Si, Ge, Sn (IV. Hauptgruppe

[32] Halbleiter mit Bandlücken $E_g = > 3.1/3.1-1.6/< 1.6$ eV ($\triangleq > 300/300-155/< 155$ kJ/mol) sind *farblos* (z. B. CuCl, ZnO, TiO_2)/*gelb* bis *tiefrot* (z. B. ZnSe, CdS, GaP, ZnTe, CdSe)/undurchsichtig *grau- bis schwarzglänzend* (z. B. CdTe, GaAs, Si, Ge, SnSb). Da steigende Temperatur zur Energiebandverbreiterung und damit zur Bandlückenverkleinerung führt, werden *farblose* Halbleiter mit E_g Werten kurz oberhalb 3.1 eV (z. B. ZnO, TiO_2) beim Erwärmen *gelb* bis *rot*.

[33] Der Sachverhalt erinnert an die „Ladungsträger" H^+ und OH^- des Wassers. Eine Zugabe von Säuren zu Wasser erhöht (erniedrigt) hier gemäß der Beziehung $c_{H^+} \times c_{OH^-} = K$ die H^+-Ionen (die OH^--Ionen), wobei die Protonenkonzentration etwa der Konzentration der Säure entspricht, falls diese stark ist. Analoges gilt für das Versetzen von Wasser mit Basen. Insgesamt wächst bei Säure- oder Basenzugabe zu Wasser die Ladungsträgerkonzentration an.

bzw. 14. Gruppe des Periodensystems) steht wie das zweite Glied E″ *dahinter*, sodass die Summe der Außenelektronen beider Bindungspartner gleich 8 wie bei zwei C-, Si-, Ge-, Sn-Atomen des Diamants, Siliciums, Germaniums bzw. grauen Zinns ist. Bei Kombinationen von Elementen der III. und V. Hauptgruppe (13. und 15. Gruppe des Periodensystems; z. B. BN, AlN, AlP, GaN, GaP, GaAs, InSb) spricht man von **III/V-Verbindungen**, bei solchen von Elementen der II. Neben- und VI. Hauptgruppe (12. und 16. Gruppe des Periodensystems; z. B. ZnO, ZnS, CdS, CdSe, HgS, HgSe, HgTe) von **II/VI-Verbindungen** und im Falle solcher von Elementen der I. Nebengruppe und VII. Hauptgruppe (11. und 17. Gruppe des Periodensystems; z. B. CuCl, CuI, AgI, AuBr) von **I/VII-Verbindungen**. Sie sind ähnlich wie C, Si, Ge und Sn gebaut. Auch kommt ihnen ein ähnliches elektrisches und optisches Verhalten wie letzteren Elementen zu. Ihre technische Bedeutung liegt – wie die des **Siliciums** und **Germaniums** – vor allem in der *Nutzung als Halbleiter*[31], deren *Eigenschaften* (z. B. Größe der Bandlücken) durch Zusammenmischen von Elementen der 13., 12. bzw. 11. Gruppe mit solchen der 15., 16. bzw. 17. Gruppe zu binären, ternären oder quaternären undotierten bzw. dotierten Phasen durch Gastransport-Verfahren (z. B. Molekularstrahl- oder Dampfphasen-Epitaxie) naturgemäß *gezielt abgestimmt* werden können. Einige Anwendungsgebiete derartiger Halbleiter seien kurz skizziert:

Elektronik-Bauelemente (vgl. hierzu S. 923, 1199). Kontakte zwischen n- und p-dotierten Halbleitern führen an den Kontaktstellen zur Bildung von „*Verarmungszonen*" an Elektronen und Elektronenlöchern aufgrund einer Abwanderung der negativen bzw. positiven Ladungsträger in den p- bzw. n-Leiter. Sie sind in np-Richtung *hochohmig* und werden beim Anlegen einer negativen (einer positiven) Spannung an die n- und positiven (negativen) Spannung an die p-Seite elektrisch leitend (elektrisch noch weniger leitend), da zusätzliche Ladungsträger in die verarmten Zonen getrieben (aus den verarmten Zonen gezogen) werden. Derartige **„Halbleiter-Dioden"** besitzen also eine „*Stromdurchlassrichtung*" und eine „*Stromsperrrichtung*" und können als Diodengleichrichter genutzt werden. *Belichten* von Halbleiter-Dioden, gepolt in *Sperrrichtung*, führt zur Ladungsträgervermehrung durch Lichtabsorption in der Verarmungszone, d. h. zur Ausbildung zusätzlicher lokalisierter Elektronen/Loch-Paare (*Bildung von* „*Excitonen*"). Die hervorgerufene „Photospannung" kann zur Lichtmessung und IR-Detektierung (Photodioden) sowie zur Stromgewinnung (Photoelemente bzw. Solarzellen) herangezogen werden (als IR-Detektor verwendet man z. B. InSb, für Solarzellen Si, GaAs, Cu_2S/CdS). Die in Photodioden und -elementen erfolgende „*photoelektrische Energieumwandlung*" lässt sich mit Halbleiter-Dioden, gepolt in *Durchlassrichtung*, umkehren (*Vernichtung von* „*Excitonen*") und so zu spontaner oder stimulierter Lichtemission in Lumineszenzdioden bzw. lichtemittierenden Dioden (LED) in der Optoelektronik für digitale Anzeigen bei Taschenrechnern, Uhren, elektronischen Geräten, aber auch als IR-Emitter, Photokathoden usw. nutzen. Unter den LEDs, deren ausgestrahlte Lichtwellenlängen durch die Größe der Bandlücke E_g bestimmt wird, dient etwa GaAs für *infrarotes* Licht ($E_g = 1.43$ eV $\triangleq$ 138 kJ/mol; $\lambda = 870$ nm), $GaAs_{1-x}P_x$ für *orangefarbenes bis rotes* Licht (z. B. $GaAs_{0.6}P_{0.4}$: $E_g = 1.91$ eV $\triangleq$ 184 kJ/mol; $\lambda = 650$ nm), GaP für *grünes* Licht ($E_g = 2.26$ eV $\triangleq$ 218 kJ/mol; $\lambda = 550$ nm), GaN oder SiC für *blaues* Licht (Halbleiter jeweils teils n- und teils p-dotiert). Auch zur Erzeugung von Laserlicht (Laserdioden; z. B. $Al_xGa_{1-x}As$; S. 1199) nutzt man die Umwandlung von Elektrizität in Licht in Halbleiter-Dioden.

Ein weiteres breites Anwendungsgebiet besitzen beidseitige Kontakte eines p-Leiters („*Basis*") mit zwei n-Leitern (Emitter und Kollektor) bzw. eines n-Leiters mit zwei p-Leitern. Derartige **„Halbleiter-Transistoren"** (npn- bzw. pnp-Leiter) lassen sich u. a. als Verstärker für elektronische Signale nutzen.

2.2.2 Supraleiter[6, 31, 34]

Misst man den elektrischen Widerstand von Festkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur, so macht man die überraschende Beobachtung, dass dieser in vielen Fällen bei niedrigen Temperaturen (z. B. 4.15 K im Falle von Quecksilber) innerhalb eines sehr kleinen Temperaturinter-

[34] **Literatur.** W. Buckel: „*Supraleitung. Grundlagen und Anwendungen*", 4. Aufl., Physik Verlag, Weinheim 1990; C. N. Rao: „*Chemistry of Oxide Superconductors*", Blackwell Scientific Publications, Oxford 1988; H. Müller-Buschbaum: „*Zur Kristallchemie der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter und deren kristallchemischen Verwandten*", Angew. Chem. **101** (1989) 1503–1524; Int. Ed. **28** (1989) 1472; H. Stuhl, B. M. Maple: „*Superconductivity in d- and f-Band Metals*", Acad. Press, New York 1980; S. V. Vonsovsky (Hrsg.): „*Superconductivity of Transition Metals. Their Alloys and Compounds*", Springer, Berlin 1982; Ullmann (5. Aufl.): „*Superconductors*", **A 25** (1994); A. Simon: „*Supraleitung – ein chemisches Phänomen*?", Angew. Chem. **99** (1987) 602–606; Int. Ed. **26** (1987) 579; J. H. Perlstein: „*Organische Metalle – Die intermolekulare Wanderung der Aromatizität*", Angew. Chem. **89** (1977) 534–549; Int. Ed. **16** (1977) 519; J. M. Williams, K. Carneivo: „*Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Conductivity, and Magnetic Properties*", Adv. Inorg. Chem. **29** (1985) 249–296; A. Simon: „*Supraleitung und Chemie*", Angew. Chem. **109** (1997) 1872–1891; Int. Ed. **36** (1997) 1788; J. R. Kirtley, C. C. Tsuei: „*Ein Quantenmodell der Hochtemperatur-Supraleitung*", Spektrum der Wiss. (1996) 86–92; F. Schwaigerer, B. Sailer, J. Glaser, H.-J. Meyer: „*Supraleitung – Strom eiskalt serviert*", Chemie in unserer Zeit **36** (2002) 108–124.

valls von wenigen hundertstel Kelvin verschwindet und unterhalb der betreffenden, stoffcharakteristischen „*kritischen Temperatur*“ T_c (**„Sprungtemperatur“**) gleich null bleibt. Man nennt die Fähigkeit vieler Stoffe (fast aller Metalle und Legierungen, einiger Halbleiter und einiger Oxid-, Sulfid-, Tellurid-, Nitrid-, Carbidkeramiken), unterhalb von T_c den elektrischen Strom verlustfrei zu leiten „*Supraleitfähigkeit*“, die Erscheinung des verschwindenden Widerstands **„Supraleitung“**.

Die Sprungtemperaturen der meisten bisher untersuchten supraleitenden Festkörper („*Niedrigtemperatur-Supraleiter*“) liegen im Temperaturbereich zwischen 0 bis 40 K, also unterhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff (77 K). Es konnten allerdings in jüngerer Zeit (ab 1987) auch Stoffe („*Hochtemperatur-Supraleiter*“) mit kritischen Temperaturen oberhalb 40 K und sogar oberhalb des N_2-Siedepunkts aufgefunden werden.

Konventionelle Supraleiter

Experimentelles. Die Sprungtemperaturen der *Metalle* liegen im Bereich 0.015 K (Wolfram) und 9.25 K (Niobium). Allerdings vermögen offensichtlich nur Metalle mit 2 bis 8 Valenzelektronen in den supraleitenden Zustand überzugehen. Besonders hohe kritische Temperaturen kommen nach B. T. Matthias *Legierungen* mit einer mittleren Valenzelektronenzahl der Legierungsbestandteile um 4.7 und 6.5 zu (z. B. Valenzelektronenzahl von $Nb_3Sn = (3 \times 5 + 4) : 4 = 4.75$). Unter den bis zum Jahre 1986 aufgefundenen Supraleitern zeichneten sich folgende durch besonders hohe Sprungtemperaturen aus: NbN ($T_c = 16$ K), $V_3Si/Nb_3Al/Nb_3Sn/Nb_3Ge$ ($T_c = 17.1/18.0/18.1/23.2$ K). Erstere Verbindung kristallisiert mit „*NaCl-Struktur*“, während letztere Verbindungen die „*W_3O-Struktur*“ („*β-Wolframstruktur*“ bzw. „*V_3Si-Struktur*“) einnehmen, in welcher die Si-, Al-, Sn-, Ge- bzw. O-Atome gemäß Fig. 312 ein kubisch innenzentriertes Gitter bilden und jeweils verzerrt-ikosaedrisch von 12 V-, Nb- bzw. W-Atomen umgeben sind (letztere Atome bilden ihrerseits Ketten in Richtung der drei Raumachsen). Eine Sensation stellt die Entdeckung von Jun Akimitsu im Jahre 2001 dar: Leicht zugängliches MgB_2 wird bereits unterhalb 39 K supraleitend. In MgB_2 wechseln sich graphitartige $[B^-]_x$-Schichten mit Schichten aus Mg^{2+}-Ionen ab (Fig. 312c).

Theoretisches. Die **BCS-Theorie**[35], mit welcher die Supraleitung als ein makroskopisch erkennbares Quantenphänomen gedeutet wird, geht davon aus, dass die *Leitungselektronen* supraleitender Festkörper un-

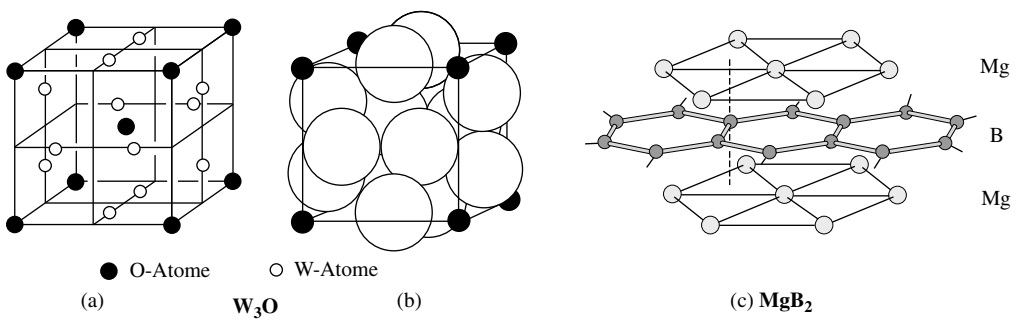


Fig. 312 Kristallstruktur von W_3O (analog gebaut sind V_3Si, Nb_3Al, Nb_3Sn, Nb_3Ge). (a) Ladungsschwerpunkte der Atome; (b) Raumerfüllung der W-Atome; (c) Schichtgitter von MgB_2.

[35] **Geschichtliches.** Der Physiker Heike Kamerlingh-Onnes (1853–1926; Nobelpreis 1913; erstmalige Helium-Verflüssigung 1908) entdeckte im Jahre 1911 bei Untersuchungen zum Verhalten des elektrischen Widerstands von Metallen bei sehr tiefen Temperaturen, dass der elektrische Widerstand von **Hg** unterhalb 4.15 K abrupt auf einen unmessbar kleinen Wert abfällt. In der Folgezeit wurden *Supraleiter* mit zunehmend höheren Sprungtemperaturen aufgefunden: 1930: **Nb** ($T_c = 9.25$ K); 1940: **NbN** (16 K); 1950: **Nb_3Sn** (18.1 K); 1973: **Nb_3Ge** (23.2 K); 1986: gesintertes **La/Ba/Cu-oxid** (30 K; J. G. Bednorz, K. A. Müller: Nobelpreise 1987); 1987: **$YBa_2Cu_3O_7$** (95 K; M. K. Wu aus Huntsville/Alabama und C. W. Chu aus Houston/Texas sowie unabhängig davon Z. X. Zhao aus Peking). Eine *theoretische Deutung der Supraleitung* gelang erstmals den Physikern J. **B**ardeen, L. N. **C**ooper und J. R. **S**chrieffer (Nobelpreise 1972) im Jahre 1957 („*BCS-Theorie*“).

terhalb der Sprungtemperatur paarweise über gequantelte Gitterschwingungen („*Phononen*“) zu so genannten „*Cooper-Paaren*“ gekoppelt werden (vgl. hierzu die durch Elektronenaustausch hervorgerufene Kopplung zweier H-Atome zu einem H_2-Molekül). Die Cooper-Paare, deren beide antiparallel spinorientierte Elektronen relativ weit voneinander entfernt sein können (Kohärenzlänge = einige tausend Ångström), haben einen *Gesamtelektronenspin = null* und gehorchen daher nach den Gesetzen der Quantenphysik als „*Bosonen*“ – anders als Teilchen mit halbzahligem Spin („*Fermionen*“) – nicht der „*Fermi-*“ sondern der „*Bose-Einstein-Statistik*“. Hiernach gilt für sie kein Pauli-Verbot (S. 95), sodass die Paare alle einen einzigen Quantenzustand bestimmter Energie besetzen können. Dies hat zur Folge, dass kein Energieaustausch mit ihrer Umgebung stattfindet: bei Anlegen einer Spannung fließt elektrischer Strom demgemäß widerstandslos.

Erreicht die kinetische Energie bewegter Cooper-Paare ihre *Bindungsenergie*, so „brechen“ sie auf, und es erfolgt ein Übergang von der verlustfreien zur normalen elektrischen Leitung. Infolgedessen findet die Supraleitung oberhalb einer „*kritischen Temperatur*“ T_c und ab einer „*kritischen Stromdichte*“ I_c ihr Ende. Da die *Konzentration* der ladungstransportierenden Cooper-Paare mit sinkender Temperatur wächst, steigt in gleicher Richtung auch die kritische Stromdichte[36].

Supraleiter im Magnetfeld. Materie im supraleitenden Zustand *verdrängt* wie ein diamagnetischer Stoff (Fig. 305, S. 1411) von außen angelegte *Magnetfelder*. Tatsächlich ist der Supraleiter *perfekt diamagnetisch*: $\boldsymbol{M}$ (= Magnetisierung) $= -\boldsymbol{H}_{\text{außen}}$ (= magnetische Feldstärke)[7, 9]; der Supraleiter verdrängt im Inneren alle magnetischen Feldlinien, d. h. in einem Supraleiter existiert *kein Magnetfeld*. Man bezeichnet dieses für die Supraleitung charakteristische Verhalten nach den Entdeckern W. Meißner und R. Ochsenfeld (1933) als „*Meißner-Ochsenfeld-Effekt*“. Erreicht die Energie der Ladungsträger im induzierten Kreisstrom bei der „*kritischen magnetischen Feldstärke*“ $\boldsymbol{H}_c$ die Bindungsenergie der Cooper-Paare, so wird die Supraleitung aufgehoben. Somit sinkt die Sprungtemperatur eines supraleitenden Festkörpers mit wachsender Feldstärke eines äußeren Magnetfelds oder – gleichbedeutend – es erniedrigt sich die kritische magnetische Feldstärke mit steigender Temperatur (Fig. 313). Ab einer gewissen Feldstärke $\boldsymbol{H}_0$ kann der betreffende Stoff selbst bei 0 K, ab einer gewissen Temperatur T selbst in äußerst schwachen (verschwindenden) Magnetfeldern nicht mehr in den supraleitenden Zustand überführt werden.

Man unterscheidet *Supraleiter erster* und *zweiter Art*. Typ-I-Supraleiter, zu denen die meisten supraleitenden Metalle gehören, zeigen bis zur kritischen magnetischen Feldstärke $\boldsymbol{H}_c$ *perfektes Meißner-Ochsenfeld-Verhalten* ($\boldsymbol{M} = -\boldsymbol{H}$). Die große Mehrzahl der Supraleiter (Legierungen, Keramiken) stellen je-

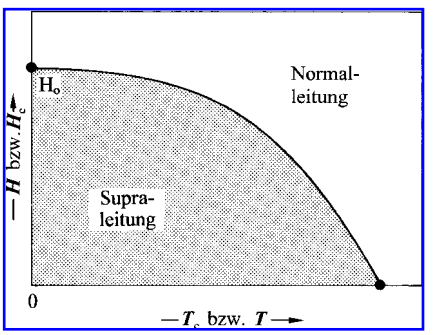


Fig. 313 Kritische Temperatur T_c als Funktion des äußeren Magnetfeldes $\boldsymbol{H}$ bzw. kritische Feldstärke $\boldsymbol{H}_c$ als Funktion der Temperatur T.

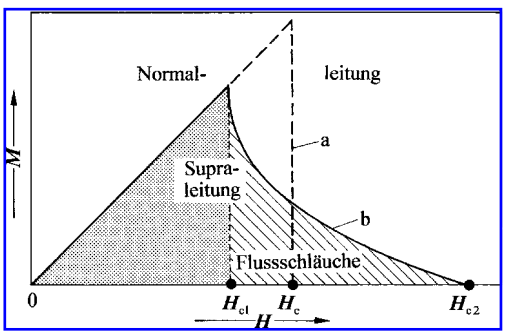


Fig. 314 Magnetisierung M als Funktion des äußeren Magentfeldes H. Gestrichelte Linie (a): Typ-I-Supraleiter; ausgezogene Linie (b): Typ-II-Supraleiter (die Flächen unter beiden Linien sind gleich groß).

[36] Bestätigt wird die BCS-Theorie u. a. durch die Beobachtung, dass der magnetische Fluss (die magnetische Induktion S. 1411) einer stromdurchflossenen, supraleitenden Schleife (vgl. Fig. 306 auf S. 1412) nur in ganzzahligen Vielfachen eines *elementaren Flussquants* $\phi_0 = h/2e = 2 \times 10^{15}$ [Vs] verändert werden kann. Damit ist auch bewiesen, dass Träger der Ladung $2e$ den Strom bewirken. Darüber hinaus wird im Falle von Zinn unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung Proportionalität von der Sprungtemperatur T_c mit der Wurzel $\sqrt{M}$ aus der *Isotopenmasse* M gefunden ($T_c = 3.65$ bis 3.85 K für $^{112}_{50}$Sn bis $^{124}_{50}$Sn) und damit bewiesen, dass die Elektronenkopplung zu Cooper-Paaren über Gitterschwingungen erfolgt.

doch Typ-II-Supraleiter dar, bei denen oberhalb einer magnetischen Feldstärke $\boldsymbol{H}_{c1}$ des äußeren Magnetfeldes die Magnetisierung (die magnetische Induktion, der magnetische Fluss) des Supraleiters mit wachsendem Feld $\boldsymbol{H}$ monoton abnimmt, bis bei der magnetischen Feldstärke $\boldsymbol{H}_{c2}$ die Magnetisierung (abgesehen vom diamagnetischen Stoffanteil) und damit die Supraleitung verschwindet (Fig. 314). Im „*Mischzustand*" der Typ-II-Supraleiter zwischen $\boldsymbol{H}_{c1}$ und $\boldsymbol{H}_{c2}$ ist der magnetische Fluss nicht homogen über den Querschnitt des Supraleiters verteilt, sondern er tritt in einzelnen „*Flussschläuchen*" auf, die das Material nebeneinander durchziehen und deren Konzentration mit steigenden magnetischen Feldstärken anwächst. Der Suprastrom, der sich im Falle der Typ-I-Supraleiter nur innerhalb einer dünnen Oberflächenschicht bewegt, fließt bei den Typ-II-Supraleitern zudem um die Flussschläuche herum. Deshalb und wegen der höheren kritischen Feldstärke ($\boldsymbol{H}_{c2} > \boldsymbol{H}_c$; vgl. Fig. 314) eignen sich Supraleiter vom Typ II für praktische Anwendungen besser als solche vom Typ I (vgl. Anm.[37]).

Anwendungen. Supraleitende Spulen werden insbesondere zur Herstellung starker magnetischer Felder verwendet, doch ist die erreichbare Feldstärke aus oben genannten Gründen begrenzt. Die Kosten des relativ teuren Spulenmaterials (praktische Bedeutung haben NbTi sowie Nb_3Sn mit $T_c = 9.6$ bzw. 18.1 K) und der Kühlung mit flüssigem Helium werden dadurch wettgemacht, dass die Spulen sehr kompakt sind sowie wenig Energie verbrauchen und dass keine Stromwärme abgeführt werden muss[38]. Der Verlust an flüssigem Helium ist in der Regel klein. *Supraleitende Magnetspulen* finden Anwendung in Hochleistungsgeräten zur Messung der *kernmagnetischen Resonanz*, in Kernspin-Tomographen zur *medizinischen Diagnostik*, in Teilchenbeschleunigern, Blasenkammern sowie Kernfusionsreaktoren der *Hochenergie-Physik* und in Josephson-Kontakten (Tunnel-Dioden) für hochempfindliche *Magnetfeldmessungen*. Noch nicht realisiert sind denkbare Anwendungen von Supraleitern im Bereich der Stromerzeugung und -übertragung, der Elektromotoren, der Energiespeicherung. Eine gewisse Bedeutung hat die Supraleitung aber bereits in der Mikroelektronik z. B. bei schnellen Computern sowie bei den Transportsystemen (z. B. Magnetschwebebahn) erlangt.

Hochtemperatur-Supraleiter

Experimentelles. Während die höchste bisher aufgefundene Sprungtemperatur eines *Metalls* bzw. einer *Legierung* bei 9.25 K (Nb) bzw. 23.2 K (Nb_3Ge) liegt, lassen sich mit supraleitenden *Oxidkeramiken* wie $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$ bzw. $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ bzw. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x = 0$) kritische Temperaturen von 30 K bzw. 40 K bzw. 95 K realisieren[39]. Der Sauerstoffgehalt lässt sich im letztgenannten Oxid durch Tempern bei 385–400 °C in Sauerstoffatmosphäre unter verschiedenen O_2-Partialdrücken variieren (im Bereich $x = 0$ bis 0.5 sinkt die Sprungtemperatur von 95 auf 0 K)[39].

Die Strukturen der erwähnten Keramiken enthalten Elemente der Perowskitstruktur (vgl. S. 1527). $La_{2-x}M^{II}_xCuO_4$ kristallisiert mit „K_2NiF_4-*Struktur*" (vgl. Fig. 315a; durch Kalium-Ionen zusammengehaltene Schichten eckenverknüpfter NiF_6-Oktaeder). Das Mischoxid $YBa_2Cu_3O_7$ (auch nach der Y-, Ba-, Cu-Menge als „Einszweidreioxid" bezeichnet) baut sich aus Schichtpaketen auf. Jedes Schichtpaket wird gemäß Fig. 315b auf beiden Seiten von einem ebenen Netz aus CuO_4-Quadraten mit vier gemeinsamen Ecken (Zusammensetzung der Schicht: CuO_2) begrenzt. Zwischen diesen parallel übereinander angeordneten CuO_2-Netzen eines Pakets liegen Bänder aus CuO_4-Quadraten mit zwei gemeinsamen Ecken (Zusammensetzung: CuO_3) in parallel hintereinander angeordneten Ebenen, welche senkrecht zu den CuO_2-Netzebenen verlaufen. Die CuO_2-Netze sind hierbei so über und unter den CuO_3-Bändern angeordnet, dass nahezu quadratische CuO_5-Pyramiden entstehen. Die durch die Netze begrenzten Schichtpakete enthalten zudem die Barium-Ionen und werden durch die Yttrium-Ionen sowie über schwache Cu^{2+}/Cu^{2+}-Wechselbeziehungen (Überlappung der mit je einem Elektron besetzten d_{z^2}-Orbitale) miteinander verknüpft.

Theoretisches. Den besprochenen und anderen[39] kupferhaltigen supraleitenden Oxidkeramiken gemeinsam sind die CuO_2-Netze, deren Sauerstoffatome meist ein wenig nach der einen oder abwechselnd nach

---

[37] Wird ein elektrischer Strom senkrecht zu den Flussschläuchen durch den Supraleiter geschickt, so wirkt auf die Schläuche eine Kraft („Lorenz-Kraft"), die sie zum Wandern veranlaßt. Insgesamt geht hierdurch Energie verloren; es wird ein elektrischer Widerstand erzeugt. Durch Kristallfehler lassen sich jedoch die Flussschläuche in vielen Fällen fixieren, sodass man kaltverformte Supraleiter anders als getempertes („ausgeheiltes"), fast kristallfehlerfreies Material mit erheblichen Strömen belasten kann.

[38] Die Erzeugung einer magnetischen Induktion von 10 Tesla in einem Volumen von 50 Kubikzentimetern erfordert bei konventionellen Elektromagneten eine elektrische Leistung von 2000 kW. Zur Abfuhr der erzeugten Wärme werden 4 Kubikmeter Kühlwasser pro Minute benötigt. Die Betriebskosten eines derartigen Magneten sind damit etwa zehnmal höher als die einer leistungsgleichen, viel kleineren Spule aus Nb_3Sn-Draht.

[39] Weitere Supraleiter mit hohen Sprungtemperaturen sind etwa: $Tl_2Ba_2CuO_6$ ($T_c = 80$ K), $Bi_{2+x}Ca_{1-x}Sr_2Cu_2O_{8+x/2}$ (83 K), $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ($T_c = 110$ K), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ($T_c = 125$ K).

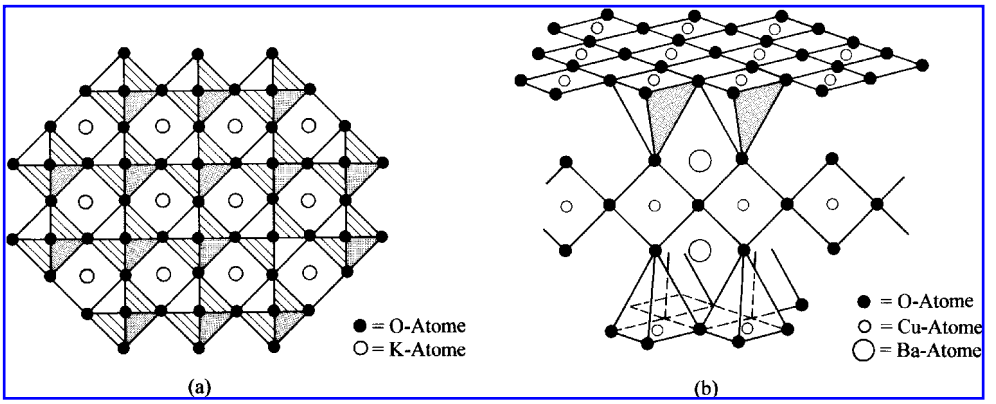


Fig. 315 Ausschnitte aus Kristallstrukturen: (a) K_2NiF_4 (die wiedergegebenen Oktaeder sind jeweils mit Ni^{2+}-Ionen zentriert); (b) $YBa_2Cu_3O_7$ (die wiedergegebenen Schichtpakete werden durch – nicht gezeigte – Y^{3+}-Ionen zusammengehalten).

der einen und der anderen Seite aus der Ebene der Kupferatome herausragen. Der Mechanismus der Kopplung zu Cooper-Paaren (Kohärenzabstände um 10 Å) in diesen Systemen ist noch nicht völlig geklärt. Beim Übergang in den supraleitenden Zustand wird das Kristallgefüge merklich verfestigt wie etwa aus dem Anstieg der Schallgeschwindigkeit in den Oxiden hervorgeht. Aus der Anisotropie der Strukturen folgt eine Anisotropie der kritischen Stromdichte (s. o.); sie ist parallel zu den CuO_2-Netzen größer als senkrecht dazu.

Anwendungen. Einer praktischen Anwendung der Hochtemperatur-Supraleiter stehen Schwierigkeiten ihrer Verarbeitung zu Drähten und Spulen entgegen. Es handelt sich um Typ-II-Supraleiter, deren magnetische Flussschläuche bisher nicht genügend fixiert werden konnten, was zu elektrischem Widerstand und damit zu Wärmeentwicklung bei hohen Strömen führt.

3 Oberflächenreiche sowie nanostrukturierte Materialien[40,41]

Herkömmliche Materialien (Metalle, Keramiken, andere Festkörper) bestehen in der Regel aus einem *dichten Gefüge* homogener, über van-der-Waals- oder chemische Beziehungen miteinander verknüpfter, kristalliner Bereiche („*Körner*") mit Durchmessern von einigen Milli-

[40] **Literatur.** H.N. Waltenburg, J.T. Yates, jr.: „*Surface Chemistry*", Chem. Rev. **95** (1995) 1589–1673; R.W. Siegel: „*Nanophasen-Materialien und ihre paradoxen Eigenschaften*", Spektrum der Wiss. (1997) 62–67; J.P. Spatz: „*Funktionalisierte Nanopartikel als Basis für neue Technologien*", Nachr. Chem. Tech. Lab. **46** (1998) 1056–1062; Ch. Göltner, H. Cölfen, M. Antonietti: „*Nanostrukturierung von Festkörpern mit amphiphilen Polymeren*", Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 200–205; R. Nesper, G.R. Patzke: „*Nanoröhren – Funktionsteilchen des 21. Jahrhunderts?*", Nachr. Chem. **49** (2001) 886–890; A. Rössler, G. Skillas, S.E. Pratsinis: „*Nanopartikel, Materialien der Zukunft*", Chemie in unserer Zeit **35** (2001) 32–41; G.R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper: „*Nanoröhren und Nanostäbe auf Oxidbasis – anisotrope Bausteine für künftige Nanotechnologien*", Angew. Chem. **114** (2002) 2554–2571; Int. Ed. **41** (2002) 2446; G. Schmid: „*Nanoparticles – From Theory to Application*", Wiley-VCH, Weinheim 2004; S.J. Stupp (Hrsg.): „*Functional Nanostructures*", Chem. Rev. **105** (2005) 1023–1562; C.N.R. Rao, J. Jortner (Hrsg.): „*Nanostructured Advanced Materials*", Pure Appl. Chem. **74** (2002) 1491–1784); F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun: „*Nanopartikel in der Energietechnik – Beispiele aus der Elektrochemie und Katalyse*", Angew. Chem. **117** (2005) 2228–2248; Int. Ed. **44** (2005) 2190.

[41] **Geschichtliches.** Die Erschließung des interessanten Teilgebiets der Chemie: „*Der aktive Zustand fester Materie*" verdanken wir insbesondere dem deutschen Chemiker Robert Fricke (1895–1950). Der amerikanische Physiker Richard Feynmann (1918–1988; Nobelpreis 1965) spekulierte als erster bereits 1959 darüber, „dass sich die Palette möglicher Eigenschaften von Substanzen bei Beeinflussung der Anordnung von Materie auf kleinstem Raum wesentlich erweitern würde". Die Gedankengänge hinsichtlich *nanostrukturierter Materialien* wurden ab ca. 1960 von dem Forscher Ryogo Kuto theoretisch und ab ca. 1980 experimentell untermauert (z. B. Arbeiten über nanokristalline Metalle durch Herbert Gleiter über Nanophasen-TiO_2-Keramik durch Horst Haber, Richard W. Siegel).

metern (mm = 10^{-3} m) bis Mikrometern (µm = 10^{-3} mm). Verkleinert man die Korndurchmesser der Materialien *gegebener chemischer Zusammensetzung* in den Bereich von Nanometern (nm = 10^{-3} µm)[42], so macht man die interessante Beobachtung, dass sich die (mechanischen, thermischen, optischen, elektrischen, magnetischen usw.) *Eigenschaften* der nunmehr *nanostrukturierten* (aus **„Nanopartikeln"**, **„Clustern"** aufgebauten) *Materialien* mehr oder weniger drastisch verändert haben. So beträgt der Schmelzpunkt von „normalem" Zinn 232 °C und nach Verkleinerung seiner Gefügebestandteile auf 20 bzw. 10 nm nur noch 210 bzw. 150 °C.

Wegen ihrer zum Teil „paradoxen" Eigenschaften, die von der Natur seit langem genutzt werden (z. B. in Muschelschalen, Knochengerüsten), stellen die nanostrukturierten Stoffe in vieler Hinsicht *Materialien der Zukunft* dar (**„Nanotechnologie"**). Schon jetzt werden Nanopartikel, deren Formen (Kugeln, Platten, Stäbchen, Röhren) bereits wichtige Eigenschaften wie isotropes bzw. anisotropes Verhalten oder ortsabhängige Oberflächenreaktivitäten mitbestimmen, als solche oder im Verband mit anderen Stoffen („*Nanopartikel-Verbundwerkstoffe*") eingesetzt und haben Verwendung in der Katalyse, der Oberflächenbeschichtung, der Fotografie, der Herstellung formbarer Keramiken, der Gewinnung superharter Metalle usw. gefunden (in Form von Ruß bzw. Rauch erzeugten die – des Feuers kundigen – Menschen schon in uralten Zeiten Nanopartikel).

Nachfolgend wird über Struktur und Eigenschaften von „*Nanophasen-Materialien*" berichtet. Zuvor sei aber noch eine unter dem Begriff „*Aktiver Zustand fester Materie*" bekannte Stoffform besprochen, deren Aktivität andere Ursachen als eine Gefügeverkleinerung hat.

3.1 Der aktive Zustand fester Materie[40, 41]

Energieinhalt und Oberflächenentwicklung. Während sich *Teilchen* („*Partikel*") im *Flüssigkeitsinneren* wie *Gasteilchen* frei bewegen können, da sich die auf das Teilchen von den allseitig vorhandenen Nachbarteilchen ausgeübten Anziehungskräfte kompensieren (Fig. 316), wird ein Teilchen an der (*ebenen* oder nur *schwach gekrümmten*) *Flüssigkeitsoberfläche* durch die – nunmehr einseitig lokalisierten – Nachbarteilchen in das Flüssigkeitsinnere mit der Folge gezogen, dass die *Flüssigkeit ihre Oberfläche unter Energiegewinn so weit wie möglich zu verkleinern sucht* (Fig. 316; Kugelgestalt von Tröpfchen!). Die zur Schaffung von 1 cm² neuer Flüssigkeitsoberfläche umgekehrt erforderliche Energie wird durch den Zahlenwert der **„Oberflächenspannung"** γ (ca. 1 bis 50×10^{-6} J/cm²) zum Ausdruck gebracht. Ganz entsprechend wächst der Energieinhalt der **Festkörper** (γ ca. (10 bis 100) $\times 10^{-6}$ J/cm²) mit zunehmender Zerteilung des festen Stoffes unter *Beibehaltung des „normalen" Gefüges* stark an (zerlegt man etwa einen Würfel mit 1 Kubikdezimeter Inhalt und demgemäß 6 Quadratdezimeter Oberfläche in 10^{21} Würfel mit je 100 Kubikångström Inhalt, was eine Energie von ca. 180 kJ erfordert, so erhöht sich die Oberfläche auf fast 1 Million Quadratmeter)[43]. *Teilchen an einer sehr stark gekrümmten Oberfläche* haben im Vergleich zu solchen an einer ebenen Oberfläche einen *höheren Dampfdruck*, weil die auf ein Teilchen an der Oberfläche

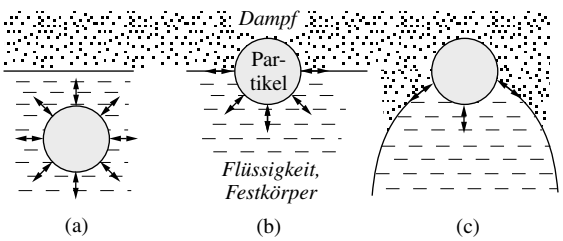


Fig. 316 Kohäsionskräfte im Stoffinneren (a), an ebenen (b) und gekrümmten (c) Oberflächen.

[42] Eine Laus/eine Bakterie/ein Virus hat einen Durchmesser von ca. 1 mm/1 µm/100 nm. Eine Vorstellung von dem **Ausmaß der Gefügeverkleinerung** liefert folgender Zusammenhang: von den aus ca. 250 000 Zinnatomen bestehenden Gefügekörnern vom Durchmesser 20 nm passen ca. 250 Milliarden auf einen Punkt (·) der Dicke/Fläche = 5 µm/0.2 mm². Ein 3 Nanometerkorn verhält sich zu einem normalen Millimeterkorn hinsichtlich seiner Größe wie ein Haus zum gesamten Erdball. Der Anteil an Oberflächenatomen eines Partikels („Clusters") von 10/5/2/1 nm (enthält ca. 30 000/4000/250/30 Atome) beträgt 20/40/80/99 %.

[43] Experimentell lässt sich die Energiedifferenz zwischen feinverteiltem und gröber dispersem Zustand eines festen Stoffes in einfacher Weise durch Messung der Lösungswärme beider Formen in einem geeigneten Medium ermitteln.

eines zunehmend gekrümmten festen Stoffes ausgeübten Anziehungskräfte aufgrund der Abnahme der Teilchennachbarn sinken (Fig. 316c)[44]. Als Folge des höheren Dampfdrucks kleiner Teilchen *wachsen* große Teilchen auf Kosten der kleineren und *lösen* sich kleine Teilchen *besser und schneller* als große (wegen der hohen Löslichkeit zunächst gebildeter, nur aus wenigen molekularen Einheiten bestehender **Keime** bilden auszufällende Niederschläge „*übersättigte Lösungen*"; Gegenmaßnahmen: *Impfen mit Kristallen*).

Statt durch *Zerteilung* kann die Oberfläche eines festen Stoffes auch durch „Aufrauhen", d. h. durch Schaffung von „Spitzen" und „Spalten" vergrößert werden, wobei die an den *Spitzen* bzw. in *Spalten* gelegenen Teilchen einen *erhöhten* bzw. *erniedrigten Dampfdruck* aufweisen. Beide Fälle entsprechen einem *energetischen Spannungszustand* der festen Materie, der in den *oberflächenärmeren ebenen Flächenzustand* überzugehen bestrebt ist. Bei der *Katalysatorwirkung* von festen Stoffen (heterogene Katalyse, S. 204) spielen gerade solche ausgezeichneten, energiereichen Oberflächenstellen (Gleiches gilt von Ecken und Kanten) eine ausschlaggebende Rolle (**„aktive Stellen"**). Bei *erhöhten Temperaturen* können sich die *Oberflächenunebenheiten* infolge der vorhandenen Dampfdruckunterschiede unter Energieabgabe *ausgleichen*. Damit verliert der Katalysator an Wirkung. Durch Einlagerung von Fremdstoffen („*Promotoren*", „*Aktivatoren*") in den Katalysatorkristall tritt man dieser Erscheinung in der Technik entgegen (S. 204).

Energieinhalt und Gitterstörungen. Außer durch *Oberflächenvergrößerung* kann der Energieinhalt eines festen Stoffes auch durch *Kristallgitterstörungen* (hervorgerufen durch Abschrecken erhitzter Stoffe, durch rasche Ausfällung schwerlöslicher Niederschläge bei niedrigen Temperaturen, durch Einbau systemfremder Störsubstanzen) erhöht werden. So kommt es, dass ein fester Stoff im *amorphen* Zustande stets *energiereicher* als ein *kristallisierter* ist. Als Arten von Kristallgitterstörung seien etwa Gitterdehnungen oder -schrumpfungen sowie Verschiebungen oder Verbiegungen von Netzebenen gegeneinander erwähnt. Ein Beispiel für einen solchen Fall ist das „*pyrophore Eisen*" (S. 1644), das man durch Reduktion von amorphem Fe(III)-hydroxid mit H_2 bei niedrigen Temperaturen erhalten kann, während das bei höheren Temperaturen gewonnene Eisen – mit größenordnungsmäßig gleicher Oberflächentwicklung – nicht pyrophor ist (im pyrophoren Eisen weichen die Gitterschwerpunkte der Eisenatome im Mittel um 0.076 Å von der Normallage im ungestörten Gitter ab). Wie die oberflächenreichen Stoffe lassen sich auch die gittergestörten Stoffe durch *längeres Erhitzen* (**„Tempern"**) in einen energieärmeren Zustand überführen.

Energieinhalt und Gleichgewichtskonstante. Nach dem Massenwirkungssatz (S. 193) gilt für die Entwässerung (1a) bei konstanter Temperatur die Beziehung (1b):

$$\text{(a)}\ \ M(OH)_2 \leftrightarrows MO + H_2O, \qquad \text{(b)}\ \ p_{H_2O} = \frac{K_{M(OH)_2} \times p_{M(OH)_2}}{p_{MO}} = K'_{M(OH)_2}, \tag{1}$$

wonach der Wasserdampfdruck p_{H_2O} während der isothermen Entwässerung einen konstanten Wert besitzt. Diese Konstanz gilt aber nur so lange, als die Dampfdrücke $p_{M(OH)_2}$ und p_{MO} als konstant angesehen werden können, was für oberflächenreiche Stoffe nicht streng zutrifft. Je *feinteiliger* das abzubauende Hydroxid ist, desto *größer* ist auch der *Gleichgewichts-Wasserdampfdruck* p_{H_2O}. Und je *feinteiliger* umgekehrt das entstehende *Oxid* ist, desto *kleiner* ist der *Wasserdampfdruck* über dem festen Gemisch, da das feinteilige Oxid den Wasserdampf leichter aufnimmt als das grobteilige. So lässt sich etwa α-FeO(OH) bei 100 °C im Vakuum über P_2O_5 nicht entwässern, da hierbei zunächst ein energiereiches α-Fe_2O_3 entsteht. Auch sind viele Verbindungen nur *deshalb metastabil*, weil ihre ersten *Abbauprodukte außerordentlich aktiv* sind. Z. B. kann kristallines $Cu(OH)_2$, das hinsichtlich CuO instabil ist, nur deshalb erhalten werden, weil das daraus entstehende „aktive CuO" sehr energiereich ist, sodass der Wasserdampf-Zersetzungsdruck bei 20 °C statt 280 mbar (Gleichgewicht mit „inaktivem CuO") nur 20 mbar oder weniger beträgt.

In analoger Weise hängen auch *andere chemische Eigenschaften* von der Art der Oberfläche und Gitterausbildung der festen Stoffe ab. So ist „*Bayerit*" $Al(OH)_3$ (hexagonal) *stark basisch* und *schwächer sauer* als energieärmerer „*Hydrargillit*" $Al(OH)_3$ (monoklin). Noch stärker basisch wirkt das besonders aktive, frisch gefällte, *röntgenamorphe* $Al(OH)_3$. Umgekehrt verstärken sich beim α-Fe_2O_3 mit zunehmendem Energiegehalt die *sauren* Eigenschaften.

3.2 Nanophasen-Materialien[40, 41, 42]

Synthesen. Die Bildung von Nanophasen-Material kann nicht durch „*Mahlprozesse*" (Zerkleinern der Materie), mit welchen keine Partikel unter ca. 3 µm zugänglich sind, sondern nur durch „*Koagulationsprozesse*" (Zusammenlagerung von Atomen bzw. Molekülen) erfolgen. Die Gewinnung eines Großteils der kommerziell erhältlichen Nanophasen-Materialien erfolgt heute *via* **Aerosolverfahren**. Hierbei werden

[44] Würde etwa das Kuboktaeder, S. 1326, an einer Stoffoberfläche liegen, so verfügte das mittlere Metallatom über 12 Nachbarn und nach Entfernen der oberen 3 Metallatome bzw. der oberen 3 und zusätzlich 6 Atomen des mittleren Rings noch 9 bzw. 3 Nachbarn.

etwa gasförmige molekulare Metalloxide in „*Flammenreaktoren*“ (oder auch „*Plasma*“- bzw. „*Laserreaktoren*“) *erzeugt* (z. B. TiO_2-, SiO_2-, Fe_3O_4-Moleküle durch Oxidation von $TiCl_4$, $SiCl_4$, $Fe(CO)_5$ in CH_4/O_2-Flammen) und dann durch rasche Abkühlung der Metalloxidgase mittels zugeführter Inertgase zu Nanopartikeln koaguliert, welche sich in Pulverform auf geeigneten Filtern ansammeln. In entsprechender Weise erhält man durch Verdampfen von Metallen in „*Heißwandreaktoren*“ Metallatomdämpfe, die im Zuge ihrer raschen Abkühlung durch Inertgase einerseits bzw. Sauerstoff andererseits Nanophasen-Metalle bzw. -Keramiken liefern. Die Clustergröße lässt sich hierbei u. a. über die Verdampfungsgeschwindigkeit sowie Art und Druck der Kühlgase zwischen einem und hundert Nanometern einstellen. Anstelle der Metalle lassen sich auch andere Materialien verdampfen, anstelle der Heißwandreaktoren kann die Verdampfung auch durch Beschuss von Materieoberflächen mit Laserstrahlen, Ionen oder Elektronen erfolgen. Als weitere derzeit durchgeführte, hier nicht näher erläuterte Verfahren seien „*Sprüh*“- und „*Gefriertrocknungsprozesse*“ (= *Partikelbindung an Tropfen*) sowie *Sol-Gel-Prozesse* (= *Partikelbildung durch Substanzfällung*) genannt. Man vergleiche auch die Synthese von Fulleren sowie ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (außer Röhren aus C lassen sich solche aus MoS_2, WS_2, TiO_2, BN, $NiCl_2$ usw. gewinnen).

Eigenschaften. Die nanostrukturierten Materialien verkörpern aufgrund ihrer enormen Oberflächenentwicklung einen „*besonders aktiven Zustand fester Materie*“ und eignen sich deshalb hervorragend als Adsorptionsmittel, Wärmeaustauschmaterial u. v. m. Auch weisen sie eine gesteigerte chemische und katalytische Aktivität auf. So katalysiert Nano-TiO_2 die – z. B. für Autoabgasreinigung wichtige – H_2S-Zersetzung in Wasserstoff und Schwefel bei 500 °C unter Beibehaltung seiner Aktivität deutlich rascher als kompaktes TiO_2. Auch wurden ultrafeine Partikel von Pt oder Rh auf geeigneter Keramik schon lange als Katalysatoren eingesetzt.

Mechanisches und thermisches Verhalten. Ein abnehmender Partikeldurchmesser des Materiegefüges führt nicht nur zu einer **Schmelzpunktserniedrigung**, sondern auch zu einer deutlichen **Sintererleichterung** nanostrukturierten Pulvermaterials. Z. B. sintert Nano-TiO_2-Pulver sowohl rascher als zudem bei ca. 800 °C, also 600 °C unter der herkömmlichen Temperatur für TiO_2-Pulver. Hierbei erfahren gesinterte nanokristalline Werkstücke aus Metall (z. B. Cu, Fe) als Folge fehlender Gitterstörungen eine **Steigerung ihrer Härte** hinsichtlich normalkristallinem Metall um den Faktor 3–7, falls die Clustergrößen auf 15–4 nm reduziert werden (die Metallhärte sinkt mit wachsender Zahl von Gitterstörungen). Des weiteren beobachtet man als Folge des nanostrukturierten Materialgefüges eine **Duktilitätserhöhung** (Verformbarkeitssteigerung) nicht nur der Metalle, sondern auch der – an sich spröden – Keramiken. So lässt sich etwa Nano-TiO_2 sogar bei Raumtemperatur verformen, was die Möglichkeit eröffnet, komplizierte Keramikteile (z. B. für Automotoren) direkt zu formen („*endkonturgenaue Formung*“, „*net-shape-forming*“), statt Rohlinge nachträglich abtragend zu bearbeiten. Dabei sind die nanostrukturierten Keramikteile zudem härter und widerstandsfähiger als die normalstrukturierten (Nano-TiO_2 kann bei 800 °C unter Druck bis 60 % verformt werden). Die erstaunliche Keramikduktilität beruht darauf, dass nanometerkleine Körner unter Druck leichter übereinandergleiten als millimetergroße. Auch füllen kleinere Körner aus der Nachbarschaft kleine Risse zwischen miteinander verknüpften Körnern leichter heilend auf als größere, da sie geringere Entfernungen zurücklegen müssen (Gesteine der Erdkruste können sich immerhin über geologische Zeiträume hinaus auf diese Weise verformen aber – als Folge des Verformungsprozesses – auch plötzlich unter hoher Energieabgabe Spannungen abbauen).

Magnetisches Verhalten. Da die Durchmesser der superfeinen Partikel im Bereich der Ausdehnung der Weiß'schen Bezirke liegt (10–100 nm; vgl. S. 1417), stellt das gesamte Nanoteilchen jeweils einen in einer Richtung magnetisierten Permanentmagneten dar. Bei der Umpolung muss daher das gesamte Teilchen und nicht nur ein Partikelunterteil ummagnetisiert werden, was weniger Energie erfordert. Infolgedessen beobachtet man eine **erhöhte magnetische Aufnahmekapazität** von Nanophasen-Materialien; auch sind die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln wesentlich unempfindlicher gegenüber Temperaturschwankungen.

Elektrisches Verhalten. Im *Magnetfeld* weisen eine Reihe nanostrukturierter Materialien einen **erniedrigten elektrischen Widerstand** auf. Dieser Sachverhalt kann für die *Informationsspeicherung* wichtig werden.

Optisches Verhalten. Partikel mit Durchmessern zwischen 1–50 nm vermögen sichtbares Licht (350–800 nm) nicht zu streuen und erscheinen deshalb **durchsichtig** (z. B. lässt sich trübes Y_2O_3 durch Nanostrukturierung in eine transparente Keramik verwandeln). Strahlung kürzerer Wellenlänge durchdringen demgegenüber auch feinkörnige Materialen z. B. aus Zink-, Titan- oder Eisenoxid nicht, sodass letztere Stoffe als **Ultraviolettabsorber** wirken und heute in *Sonnenschutzmitteln* sowie auch *Polymerwerkstoffen* zur Steigerung der *Lichtechtheit* eingesetzt werden (z. B. absorbieren bereits geringe Mengen an 10 nm-TiO_2-Teilchen in Polymermaterial die UV-Strahlung nachhaltig ohne die Werkstofftransparenz zu erniedrigen). Des weiteren variiert bei bunten Nanophasenmaterialien (z. B. CdS) die **Farbe** mit der Größe der Gefügekörner, was zum Einsatz von Nanophasenpulvern in Kosmetikartikeln sowie in Flüssigkristallanzeigen der Displays geführt hat. Die Eigenschaft der Nanophasen-Materialien einer **Verringerung des Brechungsindex** mit abnehmendem Durchmesser der Gefügebausteine kann dazu genutzt werden, den Brechungsindex eines Kunststoffs (ca. 1.3–1.7) durch Verbund mit Partikeln bestimmten Durchmessers eines stark lichtbrechenden Materials wunschgemäß einzustellen (z. B. wichtig für Solarzellen, Faseroptik).

Kapitel XXII

Die Kupfergruppe

Zur *Kupfergruppe* (I. Nebengruppe bzw. 11. Gruppe des Periodensystems) gehören die (diamagnetischen) Metalle *Kupfer* (Cu), *Silber* (Ag), *Gold* (Au) und *Röntgenium* (Rg; *Eka-Gold*, Element 111). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Cu), auf S. 1452 (Ag) und 1466 (Au) sowie im Kap. XXXVII besprochen. Man bezeichnet erstere drei Elemente auch als **„Münzmetalle“**[1], weil sie wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit schon von alters her zur Herstellung von Geldmünzen dienten.

Zum Unterschied von den *unedlen* Alkalimetallen (I. Hauptgruppe bzw. 1. Gruppe des Periodensystems) sind die Münzmetalle *edle* Metalle. Dies findet seinen Ausdruck in den im Vergleich mit den Alkalimetallen viel *höheren ersten Ionisierungsenergien* der Münzmetalle gleicher Periode und den viel *positiveren Normalpotentialen* für den Übergang M/M^+ (vgl. Tafeln III und IV)[2]. Mit *wachsender Kernladung* des Münzmetalls *steigt* zudem dessen *edler Charakter*, während bei den Alkalimetallen in gleicher Richtung umgekehrt der unedle Charakter zunimmt. Insgesamt *unterscheiden* sich die einzelnen Münzmetalle *stärker* untereinander als die entsprechenden Alkalimetalle und auch stärker untereinander als die Elemente jeder der übrigen Nebengruppen. Vgl. hierzu auch S. 1470.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Münzmetalle mit 5×10^{-3} (Cu), 7×10^{-6} (Ag) und 4×10^{-7} (Au) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von ca. 12000 : 18 : 1. Daß sie trotz dieses geringen Vorkommens schon seit den ältesten Zeiten bekannt sind, ist darauf zurückzuführen, dass sie wegen ihres edlen Charakters in der Natur *gediegen vorkommen* bzw. aus ihren Erzen schon bei verhältnismäßig *niedrigen Temperaturen gewonnen* werden können. Silber ist unter den 8 Edelmetallen (6 Platinmetalle + Ag + Au) das häufigste.

1 Das Kupfer[3,4,5]

1.1 Das Element Kupfer[3,4,5]

Vorkommen

Kupfer findet sich als edles Metall ($\varepsilon_0 = +0.337$ V) in kleineren Mengen **gediegen** in Nordamerika, Chile und Australien. **Gebunden** kommt es in der „*Lithosphäre*“ entsprechend seinem metallischen Charakter nur *kationisch*, und zwar hauptsächlich in Form von **Oxiden**, **Sulfiden** und **Carbonaten** vor. Die wichtigsten sulfidischen Erze sind: „*Kupferkies*“ („*Chalkopyrit*“) $CuFeS_2$, „*Buntkupfererz*“ („*Bornit*“) Cu_5FeS_4, „*Cubanit*“ $CuFe_2S_3$ und „*Kupferglanz*“ („*Chalkosin*“) Cu_2S. Unter den oxidischen Erzen sind

---

[1] **Literatur.** D. Krug: „*Metallische Münzwerkstoffe*“, Chemie in unserer Zeit **7** (1973) 65–74.

[2] Da die **Außenelektronen** der Münzmetalle Cu, Ag, Au verglichen mit denen der Alkalimetalle K, Rb, Cs gleicher Periode (keine *d*-Elektronen in der zweitäußersten, keine f-Elektronen in der drittäußersten Hauptschale), aufgrund der *größeren Kernladungszahl* der Metalle und *geringeren Elektronenabschirmung* seitens der vorhandenen d- bzw. f-Elektronen *fester gebunden* sind, weisen Cu, Ag, Au neben höheren ersten Ionisierungsenergien und positiveren Normalpotentialen auch *kleinere Metallatom-* sowie *Ionenradien, stärkere*, auf s^1s^1-Wechselwirkungen zurückgehende *Metallbindungen* (d. h. höhere Schmelzpunkte, größere Härten), größere *Pauling-Elektronegativitäten* und *höhere Kovalenzanteile* der Bindungen (Folge: Unlöslichkeit der Chloride, Bromide, Iodide, Sulfide) als K, Rb, Cs auf. Da andererseits die *d-Elektronen* der zweitäußersten Schale der Münzmetalle *leichter abionisierbar* sind als die p-Elektronen der zweitäußersten Schale der Alkalimetalle gleicher Periode (vgl. Tafeln III, IV), treten erstere Elemente zum Unterschied von letzteren auch mit *Oxidationsstufen* > 1 auf. Vgl. hierzu auch relativistische Effekte, S. 340.

namentlich das *rote* „*Rotkupfererz*“ („*Cuprit*“) Cu_2O, der *schwarze* „*Tenorit*“ CuO, unter den CO_3^{2-} und Cl^--haltigen Erzen der *grüne* „*Malachit*“ $Cu_2(OH)_2(CO_3)$ (= „$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$“), die *blaue* „*Kupferlasur*“ („*Azurit*“) $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (= „$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$“) und der *grasgrüne* „*Atacamit*“ $Cu_2(OH)_3Cl$ (= $Cu(OH)_2 \cdot Cu(OH)Cl$) zu nennen. Besonders reiche Lager von Kupfererzen finden sich in den USA, in Kanada, im asiatischen Russland, in Chile, im Kongogebiet und in Simbabwe. Das meiste in Deutschland gewonnene Kupfer stammt aus spanischen Kiesen, ein kleinerer Teil wird aus dem Mansfelder Kupferschiefer (südöstlich vom Harz) gewonnen.

In der „*Biosphäre*“ kommt Kupfer in einem dem Blutfarbstoff ähnlich gebauten Komplex mit Cu statt Fe als Zentralmetall vor (z. B. im Blut einiger Schneckenarten und Krebse, wo es wie im Falle des Eisens im Hämoglobin von Säugetieren die Rolle der Sauerstoffübertragung im Organismus übernimmt)[5]. Von Interesse ist auch das Vorkommen des in Chile aufgefundenen *Atacamits* $Cu_2(OH)_3Cl$, dispergiert in einer Proteinmatrix im „Kiefer“ des Meeresblutwurms Glycera dibranchiata, mit welchem er Opfer beißt und ihm Gift injiziert.

Isotope (vgl. Anh. III). Das in der *Natur vorkommende* Kupfer besteht aus den Isotopen $^{63}_{29}Cu$ (69.17 %) und $^{65}_{29}Cu$ (30.83 %), die sich beide für *NMR-spektroskopische* Untersuchungen eignen. Die *künstlichen* Nuklide $^{64}_{29}Cu$ (β^-- und β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 12.9$ Stunden) und $^{67}_{29}Cu$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 30.83$ Stunden) werden als *Tracer* genutzt, ersteres Nuklid dient zudem in der *Medizin*.

Darstellung

Wichtige **Rohstoffe** zur Darstellung von Kupfer sind der weit verbreitete *Kupferkies* $Cu^{I}Fe^{III}S_2$ (34.6 Gew.-% Kupfer), der *Buntkupferkies* $Cu^{I}_5Fe^{III}S_4$ (63.3 Gew.-% Kupfer) und der *Kupferglanz* Cu^{I}_2S (79.8 Gew.-% Kupfer). In Industrieländern wird Kupfer zudem aus Kupfer-, Messing-, Bronze- und Rotguss-Schrott zurückgewonnen sowie aus kupferhaltigen Aschen, Zwischenprodukten und sonstigem Abfallmaterial in Freiheit gesetzt.

Der *Kupfergehalt* der bergmännisch gewonnenen und zur Verhüttung kommenden kupferhaltigen Erze ist infolge des Begleitgesteins („*Gangart*“) *häufig sehr gering* (0,4–2 Gew.-%). Durch **„Flotation“** („*Schwimmaufbereitung*“) lassen sich die kupferarmen Gesteine aber meist in „angereicherte“ Erze („*Kupferkonzentrate*“) mit 20–30 Gew.-% Kupfer überführen. Hierzu wird das feinzerteilte Ausgangsmaterial mit viel *Wasser* und etwas *Öl* (speziell Holzteeröl) angerührt, wobei sich das vom Öl benetzte *Kupfererz* in der stark *schäumenden Oberflächenschicht* ansammelt, während die – im Vergleich zum Erz zwar spezifisch leichtere, aber von Wasser benetzbare – *Gangart* zu Boden sinkt. Nach dem Abpressen des Öls erhält man so ein konzentriertes Erz.

---

[3] **Literatur.** A. G. Massey: „*Copper*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1–78; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Copper*“ (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Copper*“, „*Copper Alloys*“, „*Copper Compounds*“, **A 7** (1986) 471–593; Gmelin: „*Copper*“, Syst.-Nr. **60**. Vgl. auch Anm. 9, 12, 13.

[4] **Geschichtliches.** Kupfer, das schon den ältesten Kulturvölkern (seit ca. 5000 v. Chr.) bekannt war, hat seinen **Namen** von „*aes cyprium*“ (lat.) = Erz aus Cypern, weil die auf Cypern vorkommenden Kupfererze schon im Altertum ausgebeutet wurden (Reduktion mit Holzkohle). Aus Cyprium wurde cuprum (lat.) = Kupfer, wovon sich das *Symbol* Cu für Kupfer ableitet. Um 3000 v. Chr. (Beginn der Bronzezeit) erkannte man in Indien, Mesopotamien und Griechenland die Verbesserung der Eigenschaften von Kupfer durch Zulegieren von Zinn (Bildung von *Bronze*).

[5] **Physiologisches.** Kupfer ist in Form von *Kupfer-Ionen* für den Menschen, der ca. 3 mg pro kg enthält, *essentiell* (tägliche Cu-Aufnahme und -Abgabe insgesamt 3–5 mg; unter den Übergangsmetallen wird nur Eisen und Zink in noch größeren Mengen benötigt. Die Unfähigkeit zur Cu-Abgabe bezeichnet man als *Wilsonsche Krankheit*). Auch für höhere Tiere, für eine Reihe niederer Lebewesen und für viele Pflanzen wirkt kationisches (ein-, zwei- und in Ausnahmefällen sogar dreiwertiges) Kupfer *essentiell* (*Kupfer-Metall* wirkt dadurch physiologisch, dass es in saurer Lösung in Spuren Kupferverbindungen abgibt). Menschen und höhere Tiere benötigen Kupfer für den Aufbau von *Kupferproteinen* mit Enzymfunktion (Kupfermangel führt zur *Anämie*), Weichtiere und Krebse für den Aufbau von kupferhaltigem *Hämocyanin* als Atmungskatalysator (anstelle von Hämoglobin), Pflanzen für den Aufbau von kupferhaltigem *Plastocyanin* als Förderer der Chlorophyllbildung (Düngung mit Kupferverbindungen führt zu sattem Pflanzengrün). Vgl. hierzu auch S. 1450. Die löslichen Kupferverbindungen sind für den *Menschen* und andere *höhere Organismen* nur *mäßig giftig* (eine tägliche Aufnahme von 0.5 mg Kupfer pro kg ist für den Menschen unbedenklich) und wirken erst in größeren Dosen als Brechmittel („Emetika“); auch kommt ihnen wohl ein gewisses mutagenes und carcinogenes Potential zu (MAK-Wert = 0.1 mg Rauch bzw. 1 mg Staub pro Kubikmeter). Dagegen stellen Kupferverbindungen für *niedere Organismen* (Algen, Kleinpilze, Bakterien) bereits in geringen Mengen ein *starkes Gift* dar. So sterben z. B. Bakterien und Fäulniserreger in Wasser, das sich in einem kupfernen Gefäß befindet, rasch ab. Daher halten sich auch Blumen in kupfernen Vasen besser als in gläsernen. In gleicher Weise wirkt eine in das Wasser gelegte blankgeriebene Kupfermünze günstig. An Kupfermünzen und Messinggriffen halten sich dementsprechend keine Bakterien. Andererseits tolerieren Thiobacillus-Arten, die u. a. zum Auslaugen kupferarmer Erze benutzt werden („*Bioleaching*“), bis zu 50 g pro Liter Wasser.

Die **technische Gewinnung** des Kupfers aus den eisenhaltigen Kupfersulfiderzen erfolgt hauptsächlich (zu 75–80%) auf *trockenem Wege* durch das **schmelzmetallurgische Verfahren** („*pyrometallurgische Verf.*"). Hierbei macht man sich den Sachverhalt zu Nutze, dass die Einwirkung von *Sauerstoff* auf die Kupfereisensulfide bei erhöhter Temperatur („*Röstung*") zunächst nur zu Eisenoxiden führt, welche mit Quarz SiO_2 Eisensilicat-Schlacken bilden, die sich in flüssigem Zustande nicht mit flüssigem Kupfersulfid mischen und infolgedessen abgetrennt werden können. Durch „*Röstreaktion*" setzt man dann aus dem verbleibenden Kupfer(I)-sulfid bei erhöhter Temperatur metallisches **„Rohkupfer"** in Freiheit:

$$3\,Cu_2S + 3\,O_2 \;\rightarrow\; 6\,Cu + 3\,SO_2 + 652.3\,kJ\,.$$

Aus *kupferarmen* Erzen und Abfallmaterialien (z. B. den bei der Schwefelsäurefabrikation anfallenden kupferhaltigen Pyritabbränden), deren Kupfergehalt durch Flotation nicht erhöht werden kann, wird das Kupfer zweckmäßig auf *nassem Wege* nach dem **hydrometallurgischen Verfahren** gewonnen, indem man aus diesen Ausgangsmaterialien – nötigenfalls nach vorherigem Rösten – das Kupfer durch „*Auslaugen*" herauslöst. So führt die Behandlung von Cu_2S-haltigen Materialien mit schwefelsaurem Eisen(III)-sulfat gemäß $Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + \frac{1}{8}\,S_8$ zu Lösungen von Kupfer(II)-sulfat (Lösedauer je nach Zerteilungsgrad der Ausgangsmaterialien Stunden bis Jahre), aus denen man metallisches Kupfer *elektrolytisch* an der Kupferkathode abscheidet („*Gewinnungselektrolyse*": $Cu^{2+} + 2\ominus \rightarrow Cu$); an der Pb-, (Pb,Ag,Sb)- oder (Cu,Si)-Anode wird gegebenenfalls das $Fe_2(SO_4)_3$ oder H_2SO_4 regeneriert: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \ominus$; $SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 + 2\ominus$. Man kann das Kupfer auch durch Zugabe von *Eisenschrott* ausfällen („*Zementieren*": $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$). Das entstehende Kupfer heißt in letzterem Falle **„Zementkupfer"**.

Nachfolgend sei auf Einzelheiten der **schmelzmetallurgischen Gewinnung** von „*Rohkupfer*" sowie auf dessen Überführung in **„Reinkupfer"** näher eingegangen.

Gewinnung von Kupferstein. Die Aufarbeitung der Kupferkonzentrate (20–30 Gew-% Cu) erfolgt in der Weise, dass man diese in einer *ersten Stufe* zur Beseitigung eines Teils des eisengebundenen Schwefels in „Röstöfen" (z. B. *Wirbelschichtöfen*, S. 584) bei 700–800 °C mit Sauerstoff umsetzt („*Röstprozess*"). Anschließend verschmilzt man in einer *zweiten Stufe* das so erhaltene, zur Hauptsache aus Cu_2S, FeS und Fe_3O_4 bestehende „*Röstgut*" (**„Rohstein"**) zwecks Beseitigung des *Eisenoxids* in 1.5 m tiefen, 3–10 m breiten und 9 m hohen „*Wassermantel-Schachtöfen*" mit *Koks* und *kieselsäurehaltigen Zuschlägen* bei 1200–1500 °C unter *Sauerstoffzutritt* („*Schmelzprozess*"). Die Verbrennung des Kokses durch den von unten in den Ofen strömenden Sauerstoff liefert hierbei die zum Schmelzen des Röstguts benötigte Wärme und das zur Überführung des Eisen(II,III)-oxids Fe_3O_4 in – verschlackbares – Eisen(II)-oxid FeO benötigte *Kohlenmonoxid* (bezüglich Einzelheiten vgl. Eisendarstellung, S. 1637):

$$6\,CuFeS_2 + 13\,O_2 \;\rightarrow\; 3\,Cu_2S + 2\,Fe_3O_4 + 9\,SO_2\,, \qquad \textbf{(Rösten)}$$
$$2\,Fe_3O_4 + 2\,CO + 3\,SiO_2 \;\rightarrow\; 3\,Fe_2SiO_4 + 2\,CO_2\,. \qquad \textbf{(Schmelzen)}$$

Das unter Entwicklung von Kohlenoxiden („Gichtgas") gebildete flüssige Reaktionsgemisch fließt durch Öffnungen in Vorherde, wo es sich in spezifisch leichtere *Eisensilicatschlacke* (Dichte = 3.0–3.5 g/cm³) und spezifisch schwereren **Kupferstein** (Cu_2S + variable Mengen FeS; mit insgesamt 30–70 Gew.-% Cu; Dichte = 4–6 g/cm³) auftrennt. Die Schlacke fließt über und kann bei geeigneter Zusammensetzung als Schotter für Bahn- und Wegebauten oder zur Herstellung von Pflastersteinen großer Härte und Festigkeit verwendet werden. Der Kupferstein wird von Zeit zu Zeit am Boden abgestochen.

Man verwendet für den Schmelzprozess auch „*Flammöfen*", in welchen der Brennstoff (Koks, Öl, Gas) getrennt von der Beschickung verbrannt wird, und „*Elektroöfen*", in welchen die Wärme durch Stromdurchgang durch die Beschickung erzeugt wird; der Koks wirkt hierbei als Reduktionsmittel für Fe_3O_4. Auch lässt sich der Röst- und Schmelzprozess in geeigneten Reaktoren kombinieren.

Gewinnung von Rohkupfer. Der flüssige Kupferstein wird in einen mit Magnesiasteinen ausgefütterten „*Konverter*" von 9 m Länge und 4 m Durchmesser (vgl. Eisenerzeugung) eingegossen, worauf man zwecks *Beseitigung des Eisensulfids* und *Entschwefelung des Kupfersulfids* Luft von der Seite her durch 40–50 Winddüsen in die 1150–1250 °C heiße Steinschmelze einbläst („*Verblaserösten*"). In der *ersten Stufe* des Verblasens („*Schlackenblasen*") wird das Eisensulfid FeS des Kupfersteins zum Oxid FeO *abgeröstet* (1), welches mit zugeschlagenem Quarz *verschlackt* (2):

$$FeS + 1.5\,O_2 \;\rightarrow\; FeO + SO_2 + 468.5\,kJ\,, \qquad \textbf{(Schlackenblasen)} \qquad (1)$$
$$2\,FeO + SiO_2 \;\rightarrow\; Fe_2SiO_4\,. \qquad (2)$$

Nach 40–60 Minuten ist die Verschlackung beendet, worauf man die Schlacke abgießt. Sie enthält einige Prozente Kupfer und wird beim Rohsteinschmelzen wieder zugeschlagen. In der *zweiten Stufe* des Verblasens („*Garblasen*“) wird das verbliebene geschmolzene Kupfersulfid Cu_2S („*Sparstein*“) teilweise (zwei Drittel) in Kupferoxid Cu_2O umgewandelt (3), welches sich mit unverändertem Kupfersulfid (restliches Drittel) unter Bildung von metallischem Kupfer umsetzt (4):

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2 + 768.3\,kJ\,, \qquad \textbf{(Garblasen)} \tag{3}$$

$$116.0\,kJ + Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightarrow 6\,Cu + SO_2\,. \tag{4}$$

Die Reaktionen (1) und (3) liefern die Wärme für die beiden Stufen des Blaseprozesses; zu Beginn des Verblasens muss der Konverter stark angewärmt werden. Das durch das „*Röstreaktionsverfahren*“ (3, 4) erhaltene Konvertkupfer heißt **Rohkupfer** („*Schwarzkupfer*“, „*Blasenkupfer*“, „*Blisterkupfer*“; 94–97 Gew.-% Cu).

Reinigung („Raffination“) von Rohkupfer. Zur Befreiung von Beimengungen aus Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Bismut, Eisen, Cobalt, Nickel, Schwefel, Tellur sowie gegebenenfalls aus den Edelmetallen Silber, Gold und Platin wird das Rohkupfer (Entsprechendes gilt für Zementkupfer) zunächst einer *schmelzmetallurgischen* dann einer *elektrolytischen Raffination* unterworfen.

Die schmelzmetallurgische Raffination besteht aus einem zuerst *oxidierenden* und dann *reduzierenden Schmelzen*. Zunächst wird in das in kleinen Flammöfen zusammen mit schlackenbildenden Zuschlägen bei 1200 °C geschmolzene Rohkupfer *Luft* eingeblasen, wobei sich Zink, Blei, Arsen sowie Antimon teilweise als Oxide *verflüchtigen* und teilweise – zusammen mit Zinn-, Eisen-, Cobalt- sowie Nickeloxid – *verschlacken*. Nach einigen Stunden wirkt entstandenes Kupferoxid auf noch vorhandenes Kupfersulfid gemäß (4) unter SO_2-Entwicklung ein. Zur Beseitigung von noch vorhandenem Kupferoxid sowie von überschüssigem Sauerstoff wird – nach Abtrennung von flüssiger Schlacke und gasförmigem Schwefeldioxid – anschließend mit *Erdgas* reduziert. Das so erhaltene **„Garkupfer“** („*Anodenkupfer*“; s. u.) besteht zu 99 % und mehr aus Kupfer und enthält noch die gesamten Edelmetalle.

Zur elektrolytischen Raffination gießt man das Garkupfer in die Form großer, 3 cm dicker *Anodenplatten*, welche man in einer als Elektrolyt dienenden schwefelsauren *Kupfersulfatlösung* in der aus Fig. 317 ersichtlichen Weise mit *Kathodenplatten* aus Feinkupferblech zusammenschaltet. Beim Einschalten des Stromes (wenige Zehntel Volt Spannung, Stromdichte 150–240 A/m^2, Energieverbrauch 0.20–0.25 kWh je kg Kupfer) geht Kupfer an der *Anode* hauptsächlich in Form von Cu^{2+}, untergeordnet in Form von Cu^{+}, in Lösung, während sich an der *Kathode* aus der Kupfersulfatlösung *reines Kupfer* (**„Reinkupfer“**, **„Elektrolytkupfer“**, **„Kathodenkupfer“**; Reinheit 99.95 %) als hochroter, dichter Niederschlag, der zu Platten verschmolzen wird, abscheidet:

$$\begin{aligned} Cu_{gar} &\rightarrow Cu^{2+} + 2\ominus && \text{(Anode)} \\ 2\ominus + Cu^{2+} &\rightarrow Cu_{rein} && \text{(Kathode)} \\ \hline Cu_{gar} &\rightarrow Cu_{rein}\,. \end{aligned}$$

Von den Beimengungen gehen die *unedleren* Metalle (wie Eisen, Nickel, Cobalt, Zink), die ein *negativeres* Potential als Kupfer besitzen, mit dem Kupfer anodisch in Lösung, ohne

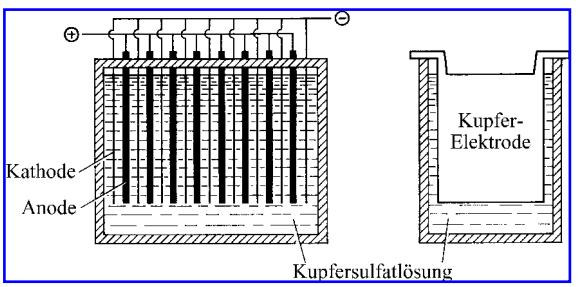


Fig. 317 Elektrolytische Kupfer-Raffination.

sich mit ihm kathodisch abzuscheiden, während die *edleren* Metalle (Silber, Gold, Platin), die ein *positiveres* Potential als Kupfer aufweisen, als Staub von der sich auflösenden Anode abfallen und mit anderen festen Abfallstoffen (z. B. dem durch Disproportionierung gemäß $2\,Cu^{+} \rightarrow Cu + Cu^{2+}$ gebildeten elementaren Kupfer) den **„Anodenschlamm“** bilden, der als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der enthaltenen *Edelmetalle* dient (vgl. S. 1554, 1467) und sich nicht mehr am elektrolytischen Vorgang beteiligt. Der Erlös für die Edelmetalle ist ein wesentlicher Aktivposten für die Kosten der Kupferraffination.

Physikalische Eigenschaften

Festes Kupfer stellt ein *hellrotes*[6], verhältnismäßig *weiches*, aber sehr *zähes*, *schmiedbares* und *dehnbares Metall* dar, welches sich zu sehr feinem Draht ausziehen und zu äußerst dünnen, grün durchscheinenden Blättchen ausschlagen lässt. Es kristallisiert wie viele andere Metalle in *kubisch-dichtester Packung* („*Cu-Typ*“) und besitzt nach dem Silber die beste *elektrische Leitfähigkeit* unter allen Metallen (bei 18 °C $5.959 \times 10^5\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$, also rund 60-mal größer als bei Quecksilber). Die Dichte beträgt 8.92 g/cm^3, der Schmelzpunkt 1083.4 °C, der Siedepunkt 2595 °C. Kupferdampf enthält oberhalb des Siedepunktes Dimere Cu_2 (Dissoziationsenergie: 194 kJ/mol). Bezüglich weiterer Eigenschaften des Kupfers vgl. Tafel IV.

Feste Kupfer-Silber-, *Kupfer-Gold-* bzw. auch *Silber-Gold-Lösungen* existieren für jedes Mischungsverhältnis von Cu/Ag, Cu/Au, Ag/Au. In ihnen sind mehr oder weniger Atome von Kupfer, Silber oder Gold (jeweils kubisch-dichteste Atompackung) durch Atome eines homologen Elements in *ungeordneter* Weise (bei hohen Temperaturen) bzw. *geordneter* Weise (bei niedrigen Temperaturen) substituiert (**„substitutielle feste Lösungen“**; vgl. hierzu „*interstitielle feste Lösungen*“, S. 282). Fig. 313 veranschaulicht die unterhalb 400 °C aufgefundene geordnete **„CuCu“**- bzw. **„Cu_3Au-Struktur“**.

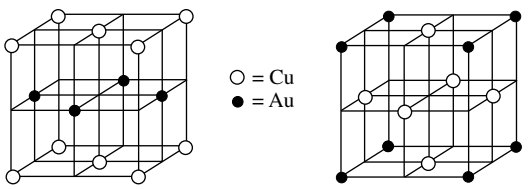


Fig. 318 Geordnete substitutielle feste Lösungen CuAu (a) und Cu_3Au (b).

Substitutielle feste Lösungen bilden sich in der Regel aus Metallen der I. und II. Haupt- und Nebengruppe, Metallen der Nebengruppen sowie Metallen der gleichen Gruppe des Periodensystems (z. B. K/Rb, Ag/Au, Cu/Au, Mo/W, Ni/Pd). Ist der Atomradienunterschied der Legierungsmetallatome größer als 15 %, besteht keine volle Mischbarkeit der beiden Metallsorten. In letzteren Fällen lässt sich darüber hinaus das mehr Elektronen liefernde Metall weitgehender in dem weniger Elektronen liefernden Metall lösen als umgekehrt (z. B. maximal 37.8 % bzw. 38.4 % Zn in Ag bzw. Cu und maximal 6.3 % Ag bzw. 2.3 % Cu in Zn).

Chemische Eigenschaften

An der *Luft* oxidiert sich Kupfer oberflächlich langsam zu rotem Kupfer(I)-oxid Cu_2O, das an der Oberfläche fest haftet und dem Kupfer die bekannte rote Kupferfarbe verleiht (die also gar nicht die eigentliche Farbe des – hellroten – Metalls selbst ist). Bei Gegenwart von *Kohlendioxid* (in Städten), von *Schwefeldioxid* (in Industrienähe) oder von *chloridhaltigen* Sprühnebeln (an der Küste) bildet sich auf dem Kupfer allmählich ein Überzug von grünem basischem Carbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, basischem Sulfat $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ oder basischem Chlorid $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$, den man als „*Patina*“ bezeichnet und der das darunterliegende Metall vor weiterer Zerstörung schützt.

[6] Kupfer gehört neben Gold und (extrem reinem) Cäsium, Calcium, Strontium und Barium zu den **„farbigen“ Metallen**. Diese reflektieren das sichtbare Spektrum nicht vollständig, sondern absorbieren im *grünen* und teilweise im *blauen* Bereich.

Seiner Stellung in der Spannungsreihe entsprechend (ε_0 für $Cu/Cu^{2+} + 0.340$, für $Cu/Cu^{+} + 0.521$ und für $Cu^{+}/Cu^{2+} + 0.159$ V; vgl. Anh. VI) wird das Halbedelmetall Kupfer (ohne Wasserstoffentwicklung!) nur von *oxidierenden Säuren* (zum Beispiel Salpetersäure; $\varepsilon_0 = +0.959$ V), nicht dagegen – bei Abwesenheit von Sauerstoff – von *nichtoxidierenden Säuren* (z. B. Schwefelsäure; $\varepsilon_0 = \pm 0$ V) gelöst und aus seinen Salzlösungen durch *unedlere Metalle* wie Eisen, Magnesium abgeschieden („*Zementation*"). In Lösungen, die Kupferkomplexe (z. B. $Cu(NH_3)_2^+$ oder $Cu(CN)_2^-$) oder schwerlösliche Kupferverbindungen (z. B. Cu_2O oder Cu_2S) zu bilden vermögen (Herabsetzung der Kupferionen-Konzentration) ist Kupfer wesentlich unedler und daher bei Anwesenheit von Sauerstoff löslich (ε_0 für $Cu/Cu(NH_3)_2^+$ -0.100, für $Cu/Cu(CN)_2^-$ -0.44, für Cu/Cu_2O -0.358, für Cu/Cu_2S -0.89 V).

Verwendung, Legierungen

Das **Kupfermetall** (Weltjahresproduktion: einige zig Megatonnen; ca. $\frac{1}{3}$ aus Altmetall) dient wegen seiner ausgezeichneten „*elektrischen Leitfähigkeit*" zur Herstellung *elektrischer Leitungen*, wegen seiner „*Oxidationsbeständigkeit*" zu *Dachbedeckungen* und wegen seiner „*Wärmeleitfähigkeit*" zur Herstellung von *Koch-* oder *Kühlgeräten* (z. B. Kochgeschirr, Heizrohre, Kühlschlangen, Braupfannen, Wärmeaustauscher). Die leichte „*Polierfähigkeit*" wurde schon frühzeitig in der Drucktechnik für so genannte „*Kupferstiche*" genutzt, Kupfer- (bzw. Messing- oder Bronze-)Flitter von wenigen Milli- oder Mikrometern Durchmesser werden in Lacken, Druckfarben oder Kunststoffen als *Metalleffektpigmente* eingesetzt.

Kupfer findet darüber hinaus in ausgedehntem Maße zur Herstellung von **Legierungen** Verwendung. Unter ihnen bezeichnet man solche mit *Zink* (und gegebenenfalls zusätzlichen anderen Metallen) als **Messing**, solche mit weniger als 40% *Zinn* bzw. anderen Metallen außer Zink (z. B. Pb, Al, Ni) als **Bronzen**.

Die Kupfer-Zink-Legierungen („*Messing*") unterteilt man je nach dem Zinkgehalt in Rot-, Gelb- und Weißmessing (vgl. Hume-Rothery-Phasen, S. 1408). Das rötlich-goldähnliche „*Rotmessing*" („*Tombak*") enthält bis zu 20% Zink und ist sehr dehnbar, sodass man es zu feinsten Blättchen („*Blattkupfer*", „*unechtes Blattgold*", „*Bronzefarbe*") aushämmern kann. Vergoldet ist es unter dem Namen „*Talmi*" bekannt. Das „*Gelbmessing*" enthält 20–40% Zink und dient besonders zur Fertigung von Maschinenteilen. Das blassgelbe „*Weißmessing*" enthält bis zu 80% Zink, ist spröde und kann wegen dieser Sprödigkeit nur gegossen werden. Eine Legierung von 45–67% Cu, 12–38% Zn und 10–26% Ni wird als „*Nickelmessing*" bzw. „*Neusilber*" (versilbert: „*Alpaka*", „*Argentan*") bezeichnet.

Die Kupfer-Zinn-Legierungen („*Zinnbronzen*", „*Bronzen*" im engeren Sinne) sind seit ältesten Zeiten bekannt („*Bronzezeit*"). So besteht z. B. die für besonders zähfeste Maschinenteile (z. B. Achsenlager) verwendete „*Phosphorbronze*" aus 92.5% Cu, 7% Sn und 0.5% Phosphor, welcher die Oxidbildung beim Guß verhindert und so die Dichtigkeit und Festigkeit erhöht. Ähnliche Zusammensetzung besaß die bis zur Einführung der Gußstahlrohre für Kanonenläufe verwendete „*Kanonenbronze*" („*Geschützbronze*"). Eine mechanisch besonders widerstandsfähige Bronze („*Siliciumbronze*") erhält man durch Zusatz von 1–2% Silicium, welches die elektrische Leitfähigkeit wenig verändert, das Material aber besonders fest, hart und widerstandsfähig macht, sodass es z. B. für die Herstellung der Oberleitungsdrähte und Schleifkontakte der Straßenbahnen geeignet ist. Die zum Glockenguss dienende „*Glockenbronze*" besteht aus 75–80% Kupfer und 25–20% Zinn. Die modernen Kunstbronzen („*Statuenbronze*") enthalten außer bis zu 10% Zinn zwecks Erhöhung der Gießbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit noch etwas Zink und Blei. Die früheren deutschen Kupfermünzen enthielten 95% Cu, 4% Sn und 1% Zn.

Die Kupfer-Blei-Legierungen („*Bleibronzen*"; bis zu 28% Pb) dienen als Verbund- und Formenguss sowie als Gleitwerkstoffe (z. B. Lagermetall für Eisenbahnachsen mit 78% Cu, 7% Sn, 15% Pb).

Die Kupfer-Aluminium-Legierungen („*Aluminiumbronzen*" mit 5–12% Al) besitzen goldähnliche Farbe und Glanz, sind im Vergleich zum Kupfer zäher, härter und schmelzbarer und dienen wegen ihrer großen Festigkeit und Elastizität z. B. zur Herstellung von Waagebalken und Uhrfedern. Weiterhin bestanden früher die deutschen 5- und 10-Pfennigstücke aus Kupfer (91.5%) und Aluminium (8.5%).

Unter den Kupfer-Nickel-Legierungen („*Nickelbronzen*") ist auf das „*Konstantan*" (54% Cu, 45% Ni, 1% Mn) hinzuweisen, dessen elektrischer Widerstand fast unabhängig von der Temperatur ist, was ihm seinen Namen gegeben hat. Die früheren deutschen Nickelmünzen enthielten 75% Cu und 25% Ni. Eine weitere wichtige Nickelbronze ist das fluorbeständige „*Monelmetall*" (bis zu 67% Ni einschließlich Co) sowie das oben erwähnte Neusilber.

Kupfer in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt das Kupfer mit den **Oxidationsstufen + 1** (z. B. CuH, CuCl, Cu_2O) und vor allem **+ 2** auf (z. B. CuF_2, CuO). Doch sind auch Verbindungen mit der Oxidationsstufe **0** (z. B. $Cu_2(CO)_6$, nur bei tiefen Temperaturen metastabil), **+ 3** (z. B. CuF_6^{3-} und **+ 4** (z. B. CuF_6^{2-}) bekannt.

Das *farblose,* diamagnetische, mit Ni isoelektronische Ion $\mathbf{Cu^+}$ disproportioniert in **wässriger Lösung** infolge der im Vergleich zum Cu^+-Ion weit höheren *Hydratationsenergie* des in Wasser *hellblauen*[7], paramagnetischen, mit Co isoelektronischen Ions $\mathbf{Cu^{2+}}$ ($\Delta H_{Hydr.} = 582$ bzw. 2100 kJ/mol) gemäß $2Cu^+_{aq} \leftrightarrows Cu + Cu^{2+}_{aq}$ in Cu und Cu^{2+}, der *stabilsten* Wertigkeitsstufe des Kupfers in Wasser ($K = [Cu^{2+}]/[Cu^+]^2 \approx 10^6$)[8]. Dieser Sachverhalt folgt in einfacher Weise aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** der Oxidationsstufen + 3, + 2, + 1 und 0 des Kupfers für die pH-Werte 0 und 14, wonach sich Cu^+ in saurer (und neutraler) wässriger Lösung in Cu und Cu^{2+} *disproportionieren* muss, während Cu^{2+} in diesem Medium nicht in Cu (bzw. Cu^+) und Cu^{3+} übergehen kann:

pH = 0 (+0.340)

$\mathbf{Cu^{3+}} \xrightarrow{+1.8}$ *blau* $\xrightarrow{+0.159}$ $\mathbf{Cu^{2+}}$ *hellblau* $\xrightarrow{+0.520}$ $\mathbf{Cu^+}$ *farblos* $\xrightarrow{}$ **Cu**

pH = 14 (−0.219)

Cu(III) $\xrightarrow{?}$ *blau* **Cu(OH)₂** *hellblau* $\xrightarrow{-0.080}$ $\mathbf{Cu_2O}$ *gelb* $\xrightarrow{-0.358}$ **Cu**

Nur in solchen Fällen, in welchen Cu^+ mit anwesenden geladenen oder ungeladenen Liganden Kupfer(I)-*Salze* oder -*Komplexe* wie CuCl, CuBr, CuI, CuCN oder $Cu(NH_3)_2^+$, $Cu(CN)_2^-$ bildet, die unlöslicher als entsprechende Kupfer(II)-Salze oder stabiler als analog zusammengesetzte Kupfer(II)-Komplexe sind, stellt einwertiges Kupfer in Wasser die stabilste Oxidationsstufe dar, z. B.:

$Cu^{2+} \xrightarrow{+0.537} CuCl \xrightarrow{+0.137} Cu$ | $Cu(NH_3)_4^{2+} \xrightarrow{+0.10} Cu(NH_3)_2^+ \xrightarrow{-0.100} Cu$

$Cu^{2+} \xrightarrow{+0.641} CuBr \xrightarrow{+0.033} Cu$ | $Cu(CN)_4^{2-} \xrightarrow{+0.12} Cu(CN)_2^- \xrightarrow{-0.44} Cu$

$Cu^{2+} \xrightarrow{+0.859} CuI \xrightarrow{-0.185} Cu$

Demgemäß entsteht etwa CuI bei Zugabe von Iodid zu einer Cu^{2+}-Salzlösung ($Cu^{2+} + 2I^- \rightarrow CuI + \frac{1}{2}I_2$) bzw. $Cu(NH_3)_2^+$ aus $Cu(NH_3)_4^{2+}$ in Anwesenheit von Kupfer ($Cu + Cu(NH_3)_4^{2+} \rightarrow 2Cu(NH_3)_2^+$). Auch sind natürlich Cu(I)-Salze wie Cu_2SO_4 bei Ausschluss von Wasser existenzfähig.

Ersichtlicherweise stabilisieren *mittelweiche* bis *weiche Lewis-Basen* das Kupfer(I)-Ion, das unter den Kupferionen die weichste Lewis-Säure darstellt (S. 253). Das als Lewis-Säure härtere Kupfer(II)-Ion bzw. noch härtere Kupfer(III)-Ion (S. 254) vereinigt sich lieber mit weniger weich wirkenden Liganden, wobei die Komplexstabilität durch Nutzung des Chelat-Effekts (S. 1330) weiter erhöht werden kann. So ist zwar in wässriger NH_3-Lösung Cu^+ stabiler als Cu^{2+}, in wässriger $H_2NCH_2CH_2NH_2$-Lösung aber Cu^+ instabiler als Cu^{2+}.

Als **Koordinationszahl** betätigt Kupfer(I) hauptsächlich *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Cu}(CN)_4^{3-}$, $\mathbf{Cu}(py)_4^+$), daneben *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{Cu}(CN)_3^{2-}$) sowie *zwei* (linear in $\mathbf{CuCl_2^-}$, $\mathbf{Cu_2}O$). Die kovalenten Cu(I)-Verbindungen Cu—X, in denen das Kupferatom nur eine *Zweierschale* besäße, suchen durch Anlagerung von Donoren im Zuge einer Polymerisation oder Adduktbildung maximal 8 Außenelektronen, d. h. die Edelgasschale des Kryptons zu erreichen, wie etwa die *farblosen* Zinkblende-analogen Halogenide $(CuX)_x$ oder die *farblosen* Komplexe $Cu(CN)_4^{3-}$, $Cu(NH_3)_4^+$ oder $CuCl(CO)(H_2O)_2$ zeigen, in denen Cu(I) die Koordinationszahl 4 hat. Doch kommen – wie erwähnt – auch die niedrigeren Koordinationszahlen 2

---

[7] Das in Abhängigkeit von Liganden *farblose*, *blaue* bis *grüne* Cu^{2+}-Ion (d^9) liefert im sichtbaren Bereich meist eine (asymmetrische) Absorptionsbande mit einem Wellenzahlenmaximum zwischen 11000–16000 cm^{-1} (vgl. Ligandenfeld-Theorie; S. 1354). In entsprechender Weise ist die Farbe des Ag^{2+}- bzw. Au^{2+}-Ions ligandenabhängig. Das Cu^+-Ion ist entsprechend seiner d^{10}-Elektronen-Konfiguration demgegenüber *farblos*, falls es keine leicht polarisierbaren Liganden wie S^{2-} koordiniert. Analog verhält sich Ag^+ und Au^+.

[8] Der *exotherme* Charakter der Disproportionierung gilt nur für die *wässerige Lösung*. Im *Gaszustand* ist beispielsweise die Disproportionierung $2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+}$ wegen der hohen 2. Ionisierungsenergie des Kupfers mit 1214 kJ *endotherm*. Auch bilden sich in *Acetonitril* CH_3CN als Solvens, in welchem die wasserunlöslichen Kupferhalogenide CuX (X = Cl, Br, I) gut löslich sind, *stabile Kupfer (I)-Lösungen*, da die beim Übergang von Cu^+ (solv.) nach Cu^{2+} (solv.) freiwerdende Solvatationsenthalpie nicht zur Verschiebung des Gleichgewichtes $2Cu^+ \rightleftarrows Cu + Cu^{2+}$ nach rechts ausreicht. Da andererseits $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) beständigere Komplexe mit Cu^{2+} als mit Cu^+ bildet, diproportionieren die Halogenide CuX in Anwesenheit von en, z. B. $2CuCl + 2en \rightarrow Cu(en)_2^{2+} + Cu + 2Cl^-$ ($K \approx 10^5$).

und 3 vor. Kupfer(II) betätigt insbesondere die Koordinationszahlen *vier* (tetraedrisch in Cs_2**Cu**Cl_4, quadratisch-planar in $(NH_4)_2$**Cu**Cl_4, **Cu**O) bzw. *sechs* (s. u.), daneben *fünf* (z. B. trigonal-bipyramidal in **Cu**I(bipy)$_2^+$) und größer *sechs*. In dem in Wasser vorliegenden $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$-Ion besetzen 4 der 6 H_2O-Moleküle um das Cu^{2+}-Ion die Ecken eines Quadrats, die verbleibenden zwei weiteren H_2O-Moleküle sind ober- und unterhalb der quadratischen Ebene – in größerem Abstand und schwächer – unter Ergänzung des Quadrats zum tetragonal verzerrten Oktaeder gebunden. Auch in anderen koordinativ 4-zähligen Komplexen wie $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ oder dem Chelatkomplex mit Acetylaceton $MeC(O)CH_2C(O)Me$ weist das zentrale Cu^{2+}-Ion eine quadratisch planare Anordnung auf, die durch zwei zusätzliche schwache Ligandenbeziehungen zur verzerrt oktaedrischen Anordnung ergänzt wird. Diese Verzerrung symmetrischer Strukturen ist eine Folge des **Jahn-Teller-Effekts** (S. 1367), wonach Cu(II)-Verbindungen (paramagnetisch; μ_{mag} 1.7–2.2 BM) meist ein *gestrecktes*, gelegentlich aber auch ein *gestauchtes* Liganden-Oktaeder anstreben (**4** + 2 bzw. **2** + 4 Koordination; letzterer Fall liegt etwa in $K^+Al^{3+}CuF_6^{4-}$ oder in $2K^+CuF_4^{2-}$ vor). Kupfer(III) existiert mit den Koordinationszahlen *vier* (quadratisch-planar in $Cu(IO_6H)_2^{5-}$) und *sechs* (oktaedrisch in CuF_6^{3-}).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration,* der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen Eigenschaften* von **Kupferionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der *Kupfergruppe* S. 1309f, 1470 sowie Anm.[2].

1.2 Verbindungen des Kupfers[3,9]

1.2.1 Kupfer(I)-Verbindungen (d^{10})[3,9,10]

Wasserstoffverbindungen

Ein **polymeres Kupfer(I)-hydrid CuH** („Wurtzit Struktur") bildet sich durch Reduktion von *Kupfer(II)-sulfat* in Wasser mit *Phosphinsäure* (S. 793): $2Cu^{2+} + 3H_3PO_2 + 3H_2O \rightarrow 2CuH + 3H_3PO_3 + 4H^+$ als *braunroter*, mit Cu und Cu_2O verunreinigter, beim Erhitzen in Kupfer und Wasserstoff zerfallender Niederschlag. Darüber hinaus entsteht es in Form einer *blutroten* Lösung aus CuI und $LiAlH_4$ in Ether/Pyridin. Durch Zusatz von viel Ether lässt es sich hieraus als *rotbraunes*, mit Pyridin, LiI und CuI verunreinigtes Pulver fällen. Es dient als Reduktionsmittel, z. B. $CuH + PhCOCl \rightarrow CuCl + PhCHO$.

Unter den *Addukten* von CuH bildet sich das *Phosphan-Addukt* **Ph_3CuH** durch Reduktion der Komplexverbindung Ph_3PCuCl mit $Na[HB(OMe)_3]$ in Dimethylformamid. Es ist zum Unterschied vom *tetrameren* Ausgangsprodukt $[Ph_3PCuCl]_4$ (tetraedrische Anordnung von Cu(I), keine CuCu-Bindungen) *hexamer*: $[Ph_3PCuH]_6$ (verzerrt-oktaedrische Anordnung von Cu(I) zu einem Kupfer-*Atomcluster* mit schwachen CuCu-Bindungen; vgl. Formeln (a) und (c) auf S. 1442). Das *Hydrid-Addukt* CuH_4^{3-} bildet sich beim Aufdrücken von Wasserstoff H_2 auf eine Ba/Cu-Legierung. Bezüglich der *Boran-Addukte* **$CuBH_4$** sowie $(Ph_3P)CuBH_4$ und $(Ph_3P)_2CuBH_4$ vgl. S. 1071, 1744.

Eine Bildung von Kupferhydrid *aus den Elementen*, d. h. aus *metallischem Kupfer* und *Wasserstoffmolekülen* oder *-atomen* erfolgt nicht. Allerdings vermag molekularer Wasserstoff oberhalb 450 °C durch sauerstofffreies Kupfer zu diffundieren. *Gasförmiges* Kupfer setzt sich demgegenüber mit Wasserstoff zu gasförmigem **monomerem „Kupfer(I)-hydrid"** CuH um (CuH-Abstand 1.463 Å; CuH-Dissoziationsener-

---

[9] **Literatur.** R. Colton, J. H. Canterford: „*Copper*", in „Halides of the First Row Transition Metals", Wiley 1969, S. 485–574; R. J. Doedens: „*Structure and Metal-Metal Interactions in Copper(II) Carboxylate Complexes*", Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 209–231; H. S. Maslen, T. N. Waters: „*The Conformation of Schiff-base Complexes of Copper(II): A Stereoelectronic View*", Coord. Chem. Rev. **17** (1975) 137–176; D. W. Smith: „*Chlorocuprates(II)*", Coord. Chem. Rev. **21** (1976) 93–158; B. J. Hathaway: „*Stereochemistry and Electronic Properties of the Copper(II) Ion*"; Essays in Chemistry **2** (1971) 61–92; J. M. Lehn: „*Perspektiven der Supramolekularen Chemie – Von der molekularen Erkennung zur molekularen Informationsverarbeitung und Selbstorganisation*", Angew. Chem. **102** (1990) 1347–1362; Int. Ed. **29** (1990) 1304; H. Müller-Buschbaum: „*Zur Kristallchemie von Kupferoxometallaten*", Angew. Chem. **103** (1991) 741–761; Int. Ed. **30** (1991) 723; I. D. Salter: „*Heteronuclear Cluster Chemistry of Copper, Silver and Gold*" Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 249–343; S. Jagner, G. Helgesson: „*On the Coordination Number of the Metal in Crystalline Halogenocuprates(I) and Halogenoargentates(I)*", Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 1–47; S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske: „*Chalcogen-Bridged Copper Clusters*", Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 279–317; L. Que, jr., W. B. Tolman: „*Biochemisch relevante rautenförmige Bis(μ-oxo)dimetall-Kerne in Kupfer- und Eisenkomplexen*", Angew. Chem. **114** (2002) 1160–1185; Int. Ed. **41** (2002) 1114; N. Kitajiama, Y. Moro-oka: „*Copper-Dioxygen Complexes. Inorganic and Bioinorganic Perspectives*", Chem. Rev. **94** (1994) 737–757.

[10] Man kennt auch **niedrigwertige Kupferverbindungen** wie diamagnetisches „*Tetrakis(triphenylphosphan)-dikupfer(0)*" $(Ph_3P)_2CuCu(PPh_3)_2$ (Smp. 160 °C; gewinnbar durch Reduktion von $(Ph_3P)_3CuCl$ mit Hydrazin). Es geht beim Erhitzen in „*Tetrakis(triphenylphosphan)-kupfer(0)*" $(Ph_3PCu)_4$ (Smp. 225 °C) über. Durch Tieftemperaturkondensation lässt sich aus gasförmigem Kupfer und Kohlenmonoxid unterhalb 10 K paramagnetisches „*Kupfer(0)-tricarbonyl*" $Cu(CO)_3$ erzeugen, das sich bei 30 K zu diamagnetischem „*Dikupfer(0)-hexacarbonyl*" $Cu_2(CO)_6$ dimerisiert und bei noch höheren Temperaturen in Kupfer und Kohlenmonoxid zerfällt (Näheres vgl. Kap. XXXII).

gie 281 kJ/mol). In analoger Weise lässt sich von *Silber* und *Gold*, die keine festen Hydride bilden, ein monomeres „*Silber(I)-hydrid*" AgH ($r_{AgH} = 1.618$ Å; DE = 226 kJ/mol) und ein monomeres „*Gold(I)-hydrid*" AuH ($r_{AuH} = 1.524$ Å; DE = 301 kJ/mol) in der Gasphase erzeugen.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 132 und S. 1750). Unter den Kupfer(I)-halogeniden entsteht das **Kupfer(I)-chlorid CuCl** (Tab. 132) beim Erwärmen von *Kupfer(II)-chlorid* und metallischem *Kupfer* ($CuCl_2 + Cu \rightarrow 2\,CuCl$) in konzentrierter Salzsäure als komplexe Säure $H[CuCl_2]$. Beim Verdünnen der Lösung zerfällt diese Säure unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines *weißen*, *schwerlöslichen* ($L_{CuCl} = 1.0 \times 10^{-6}$) Niederschlags von CuCl, der bei 178 °C *tiefblau* wird und bei 422 °C unter Bildung einer *tiefgrünen* Flüssigkeit schmilzt. Im *trockenen* Zustand ist die Verbindung an der Luft *beständig*. Im *feuchten* Zustand oxidiert sie sich an der *Luft* leicht zu grünem basischem Kupfer(II)-chlorid:

$$2\,CuCl + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Cu(OH)Cl.$$

Tab. 132 Halogenide, Oxide und Sulfide des Kupfers (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[a)]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
Cu(I)	**CuF** Nur in der Gasphase nachgewiesen	**CuCl**, *farbl.* 430/1490 °C ΔH_f − 137 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	**CuBr**, *farbl.* 504/1345 °C ΔH_f − 105 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	**CuI**, *farbl.* 606/1290 °C ΔH_f − 67.8 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	**Cu_2O**, *gelb* 1235/1800 °C/Z ΔH_f − 169 kJ Cu_2O-Strukt., KZ = 2	**Cu_2S**, *schwarz* Smp. 1127 °C ΔH_f − 79.5 kJ
Cu(II)	**CuF_2**, *farbl.* Smp. 785 °C ΔH_f − 543 kJ Rutil[b)], KZ = 6	**$CuCl_2$**, *braun* Zers. 300 °C ΔH_f − 220 kJ CdI_2-Strukt.[b)], KZ = 6	**$CuBr_2$**, *schwarz* 498/900 °C ΔH_f − 142 kJ CdI_2-Strukt.,[b)] KZ = 6	**CuI_2** Zerfall in $CuI + I_2$	**CuO**, *schwarz* Smp. 1326 °C ΔH_f − 157 kJ CuO-Strukt., KZ = 4	**CuS**, *schwarz*[c)] Smp. 200 °C ΔH_f − 53.2 kJ $Cu^{I}_2Cu^{II}S(S_2)$ $KZ_{Cu^I/Cu^{II}} = 4/6$

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1444). – **b)** Jahn-Teller-verzerrt. – **c)** Man kennt auch **CuS_2** = $Cu^{II}(S_2)$ mit NaCl-Struktur (KZ = 6).

Strukturen. **CuCl** besitzt im kristallisierten Zustande eine Diamant-analoge *Zinkblende*-Struktur ZnS (S. 1494), indem jedes Cu-Atom tetraedrisch von 4 Cl- und jedes Cl-Atom tetraedrisch von 4 Cu-Atomen in einem Abstand von 2.27 Å (berechnet für eine kovalente Cu—Cl-Einfachbindung: 2.27 Å) umgeben ist. Die gleiche Diamantstruktur findet sich häufig auch bei anderen kovalenten Verbindungen, wenn die beiden strukturbildenden Atome zusammen ebensoviele Valenzelektronen aufweisen wie zwei Kohlenstoffatome (vgl. III/V-, II/VI- und I/VII-Verbindungen, S. 1199).

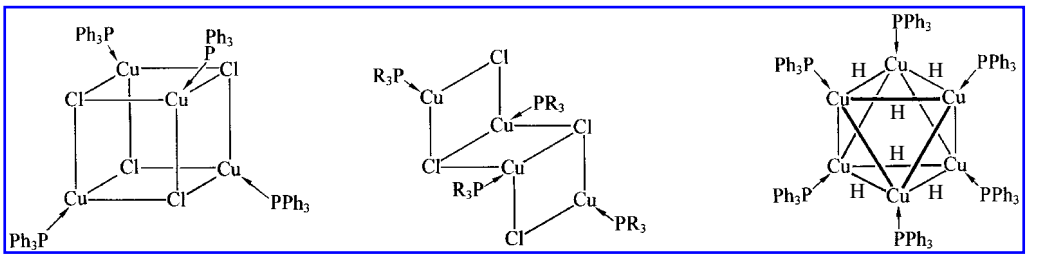
Auf den *hochpolymeren* Charakter des mehr kovalent gebauten Kupfer(I)-chlorids ist seine *Schwerlöslichkeit* in Wasser (1.0×10^{-3} mol CuCl in 1 Liter Wasser) zum Unterschied von der Leichtlöslichkeit der ionisch gebauten Alkalichloride MCl zurückzuführen. Analoge kovalente Zinkblende-Struktur wie CuCl besitzen auch **CuBr** (Cu—Br-Abstand: gef. 2.46, ber. 2.42 Å) und **CuI** (Cu—I-Abstand: gef. 2.62, ber. 2.61 Å). **CuF** ist in reiner Form unbekannt; es liegt in einer CuF_2-Schmelze in Anwesenheit von Cu im Gleichgewicht vor und disproportioniert bei Abkühlen der Schmelze wieder zu $Cu + CuF_2$. Im *Gaszustande* bildet Kupfer(I)-chlorid *trimere* Moleküle $(CuCl)_3$.

Komplexe. In konzentrierter *Salzsäure* und in *Ammoniak* löst sich Kupfer(I)-chlorid farblos unter *Komplexbildung*: $CuCl + HCl \rightarrow H[CuCl_2]$ bzw. $CuCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$ (lineares, hydratisiertes $[Cu(NH_3)_2]^+$-Ion) und $CuCl + 4\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl$ (tetraedrisches $[Cu(NH_3)_4]^+$-Ion). Von $H[CuCl_2]$ leiten sich Salze des Typs $M[CuCl_2]$, $M_2[CuCl_3]$ bzw. $M_3[CuCl_4]$ mit $[CuCl_2^-]$-Inseln (linear), $[CuCl_3^{2-}]_x$-Ketten ($CuCl_4$-Tetraeder mit gemeinsamen Ecken) bzw. $[CuCl_4^{3-}]$-Inseln (tetraedrisch) ab. Die salzsauren Lösungen besitzen die Fähigkeit, unter Bildung einer Komplexverbindung der Formel $[Cu(CO)Cl(H_2O)_2]$ Kohlenoxid zu absorbieren, wovon man zur CO-Entfernung aus Konvertgasen (S. 264) oder zur quantitativen CO-Bestimmung in Gasgemischen Gebrauch machen kann (in 98%iger H_2SO_4 bilden sich aus Cu^+ und CO unter Druck $Cu(CO)^+$, $Cu(CO)_3^+$ oder sogar $Cu(CO)_4^+$ (isoelektronisch mit $Ni(CO)_4$, vgl. S. 1780). An der Luft oxidieren sich die *farblosen* $[Cu(NH_3)_4]^+$-Lösungen

leicht zu *blauen* $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-Lösungen. Wie AgCl ist CuCl nicht nur in HCl- und NH_3-haltigen, sondern auch in CN^-- und $S_2O_3^{2-}$-haltigen Lösungen unter Komplexbildung löslich (vgl. S. 1458).

Mit Donatoren (Liganden) L wie Aminen, Phosphanen, Arsanen bildet CuCl (Analoges gilt für CuBr, CuI) des weiteren Komplexe des Typus $[L_4Cu]^+X^-$ (L z. B. C_5H_5N, PR_3, R_3PO), $[L_3CuX]$ (L z. B. PR_3, AsR_3), $[L_2CuX]_2$ (L z. B. Ph_2NH; dimer über zwei Cl-Brücken) und $[LCuX]_4$ (L z. B. PR_3, AsR_3; würfelartiger (a) bzw. stufenartiger Bau (b). Die Reduktion von $(Ph_3P)_3CuCl$ mit N_2H_4 führt zu $(Ph_3P)_4Cu_2$ (vgl. Anm.[9]), die Reduktion von $[Ph_3PCuCl]_4$ mit $BH(OMe)_3^-$ zu $[Ph_3PCuH]_6$ (c).

Durch Einwirkung von R_2PSiMe_3, $RP(SiMe_3)_2$, $E(SiMe_3)_2$ mit E = S, Se, Te auf $[LCuCl]_4$ (L u. a. PMe_3, PEt_3, $PiPr_3$, $PtBu_3$, PPh_3) entstehen unter Me_3SiCl-Abspaltung eine Vielzahl farbiger Heterokupfercluster, z. B. $[Cu_5(PPh_2)_5(PMe_3)_3]$, $[Cu_{12}(PPh)_6(PPh_3)_6]$, $[Cu_{20}Se_{13}(PEt_3)_{12}]$, $[Cu_{29}Te_{16}(PiPr_3)_{12}]$, die in der Regel einen mehrschaligen sphärischen Bau aufweisen[8]. Auch Komplexe mit Ag anstelle von Cu sind zugänglich. Bezüglich einiger Cu^I-Komplexe mit O- bzw. N-haltigen Liganden vgl. S. 1443 bzw. 1448.



(a) **$[Ph_3PCuCl]_4$** (b) **$[R_3PCuCl]_4$** (c) **$[Ph_3PCuH]_6$**

Das **Kupfer(I)-bromid CuBr** (Tab. 132) entsteht u. a. beim Auflösen von *Kupfer* in etherischem *Bromwasserstoff*, wobei sich zunächst das Dietherat einer Bromosäure $HCuBr_2$ bildet (gelbes Öl), das bei der Zersetzung mit Wasser die Verbindung CuBr ($L_{CuBr} = 4.2 \times 10^{-8}$) als *farbloses*, kristallines Pulver ergibt. **Kupfer(I)-iodid CuI** (Tab. 132) bildet sich im Gemisch mit Iod als *bräunlich-weißer* Niederschlag ($L_{CuI} = 5.1 \times 10^{-12}$) beim Versetzen einer *Kupfer(II)-sulfatlösung* mit *Kaliumiodid*, da das zweiwertige Kupfer durch das Iodid unter Iodausscheidung zu einwertigem Kupfer reduziert wird, welches mit weiterem Iodid schwerlösliches, *weißes* Kupfer(I)-iodid bildet:

$$\begin{aligned} Cu^{2+} + I^- &\rightarrow Cu^+ + \tfrac{1}{2}I_2 \\ Cu^+ + I^- &\rightarrow CuI \\ \hline Cu^{2+} + 2I^- &\rightarrow CuI + \tfrac{1}{2}I_2. \end{aligned}$$

Aus diesem Grunde ist Kupfer(II)-iodid CuI_2 zum Unterschied von $CuBr_2$ und $CuCl_2$ (geringere Reduktionskraft von Br^- bzw. Cl^-) instabil (S. 1444) und zerfällt gemäß $CuI_2 \rightarrow CuI + \frac{1}{2}I_2 + 60.3$ kJ. Man benutzt die Reaktion zur „*quantitativen Bestimmung von Kupfer*“, indem man das freigewordene Iod mit Natriumthiosulfatlösung titriert (vgl. S. 597).

Cyanide (vgl. S. 1759). Das *farblose* **Kupfer(I)-cyanid CuCN** (Smp. 473 °C) kann auf analoge Weise wie Kupfer(I)-iodid durch Zusammengeben von *Kupfer(II)-sulfat-* und *Kaliumcyanidlösung* unter Dicyan-Entwicklung als Niederschlag erhalten werden:

$$Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2 \rightarrow CuCN + \tfrac{1}{2}(CN)_2,$$

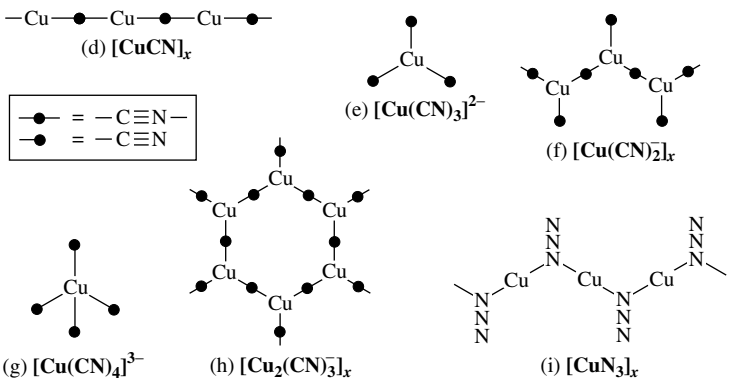
indem sich der – bei Vermeidung eines KCN-Überschusses – primär entstehende braungelbe Niederschlag von $Cu(CN)_2$ unter Abspaltung von Dicyan (Dicyandarstellung!) in weißes CuCN umwandelt. In Alkalicyanid-haltigem Wasser löst sich CuCN zu *farblosen*, sehr beständigen **Cyanokomplexen** auf:

$$CuCN \xrightarrow{+CN^-} [Cu(CN)_2]^- \xrightarrow{+CN^-} [Cu(CN)_3]^{2-} \xrightarrow{+CN^-} [Cu(CN)_4]^{3-}.$$

Dass wirklich *Komplexsalze* und nicht nur *Doppelsalze* $CuCN \cdot MCN$, $CuCN \cdot 2MCN$ bzw. $CuCN \cdot 3MCN$ (vgl. S. 1165) entstanden sind, erkennt man hier wie in anderen Fällen daran, dass die Komplex-Ionen *keine der gewöhnlichen Reaktionen* ihrer Bestandteile (Cu^+ und CN^-) zeigen. So fällt z. B. beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Komplexsalzlösung kein Kupfer(I)-sulfid Cu_2S aus, weil die Komplexe so beständig, d. h. so wenig in $Cu^+ + CN^-$ dissoziiert sind, dass das Löslichkeitsprodukt von Cu_2S nicht erreicht wird. Die Stabilität der Komplexe erkennt man auch daraus, dass sich Kupfer in KCN-Lösungen unter H_2-Entwicklung auflöst ($Cu + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2^- + \ominus$; $\varepsilon_0 = -0.44$ V, entsprechend einer Erniedrigung des Kupferpotentials Cu/Cu^+ (+0.520 V) um 0.96 V infolge Verringe-

rung der Cu^+-Konzentration durch Komplexbildung). – Strukturen. Das Kupfer(I)-cyanid CuCN bildet wie AgCN und AuCN ein *polymeres lineares* Molekül (d) mit der Koordinationszahl **2** des Kupfers. Eine *trigonal-planare* Koordination des Kupfers mit Cyanogruppen (KZ = **3**) liegt dem *isolierten* Anion $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (e) im kristallisierten Cyanokomplex $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O$ (CN/CuC-Abstände 1.13/1.93 Å), dem *polymeren spiraligen* Anion $[Cu(CN)_2^-]_x$ (f) im Cyanokomplex $Na[Cu(CN)_2] \cdot 2H_2O$ (CN/CuC/CuN-Abstände in der Kette 1.14/1.92/2.05 Å) bzw. dem *polymeren netzartigen* Anion $[Cu_2(CN)_3^-]_x$ (h) im Cyanokomplex $K[Cu_2(CN)_3] \cdot H_2O$ zugrunde (die Komplexe $M(CN)_2^-$ mit M = Ag, Au enthalten anders als solche mit M = Cu lineare NC—M—CN^--Inseln). Die Koordinationszahl **4** weist Kupfer im Cyanokomplex $K_3[Cu(CN)_4]$ auf, der *isolierte tetraedrische* Anionen $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (g) enthält.

Azide (S. 1761). Das mit Pseudohalogenid CuCN verwandte, gemäß (i) gebaute **Kupfer(I)-azid CuN_3** lässt sich u. a. durch Einwirkung von HN_3 in Wasser auf Kupfer als *weißes*, explosives Pulver gewinnen ($\sphericalangle$ NCuN = 180°). Von CuN_3 leiten sich Azido- und andere Komplexe ab, z. B. $[Cu(N_3)_4]^{3-}$ und $CuN_3 \cdot 2PPh_3$ (dimer; über zwei Azidobrücken analog (i); tetraedrische Cu-Koordination).



Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 132 sowie S. 1762). Versetzt man *Kupfer(I)-Salzlösungen* mit *Alkalilauge*, so entsteht ein *gelber* Niederschlag von **Kupfer(I)-oxid Cu_2O**, der beim Erwärmen in gröberkristallines *rotes*, auch durch Erhitzen von CuO erhältliches Kupfer(I)-oxid übergeht:

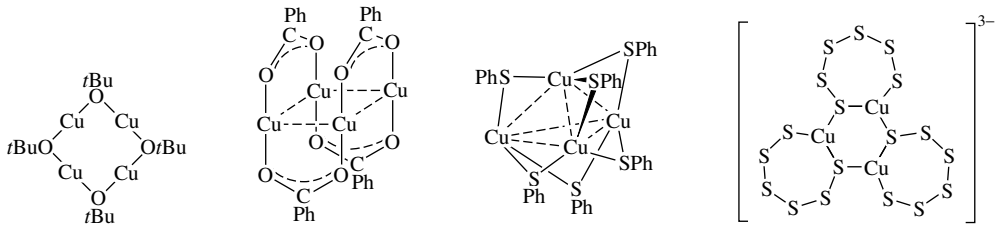
$$2Cu^+ + 2OH^- \rightarrow (2CuOH) \rightarrow Cu_2O + H_2O. \quad (1)$$

Man benutzt diese charakteristische Fällung von rotem Kupfer(I)-oxid bei der „*Fehling'schen Probe*" zum Nachweis von Zucker, indem man die auf Zucker zu prüfende Lösung (z. B. Harn) mit einer alkalischen Komplexlösung von Kupfer(II)-sulfat und Seignettesalz („*Fehling'sche Lösung*", S. 1447) kocht, wobei der Zucker das zweiwertige Kupfer zum einwertigen reduziert, welches gemäß (1) reagiert und mit Seignettesalz zum Unterschied vom zweiwertigen Kupfer keinen Komplex bildet.

Struktur. Die Struktur von kristallisiertem Kupfer(I)-oxid baut sich aus zwei, sich durchdringenden, miteinander nicht verknüpften Systemen auf. Jedem System liegt die kubische, sehr offene Anticristobalit-Struktur SiO_2 zugrunde (SiOSi durch OCuO ersetzt), in welcher jedes O-Atom tetraedrisch von 4 Cu- und jedes Cu-Atom linear von 2 O-Atomen umgeben ist.

Eigenschaften. Im *feuchten* Zustand oxidiert sich Kupfer(I)-oxid an der Luft leicht zu *blauem* Kupfer(II)-hydroxid $Cu(OH)_2$: $Cu_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2$. Aus dem gleichen Grunde färbt sich eine farblose Lösung von Kupfer(I)-oxid in Ammoniak durch Sauerstoffabsorption rasch blau (vgl. unten). Im *trockenen* Zustand oxidieren sich Kupfer(I)-Verbindungen an der Luft nicht. Beim Erhitzen von Cu_2O mit K_2O bildet sich *farbloses* **Cuprat(I) KCuO** (isostrukturell mit KAgO; enthält $Cu_4O_4^{4-}$ Ringe mit linearen OCuO-Gruppierungen).

Zum Unterschied vom instabilen Kupfer(I)-hydroxid CuOH, lassen sich „*Kupfer(I)-alkoholate*" **CuOR** durch Umsetzung von CuCl mit LiOR sowie „*Kupfer(I)-carboxylate*" **CuOAc** durch Reduktion von $Cu(OAc)_2$ gewinnen. Unter ihnen sind CuOMe und $Cu(O_2CMe)$ *polymer*, CuO*t*Bu (a) und $Cu(O_2CPh)$ (b) *tetramer* (in letzteren beiden Fällen ist Cu jeweils diagonal von 2 O-Atomen umgeben). Ähnlich wie (b) sind Ci(I)-triazenide $[CuX]_4$ ($X^- = RN{\cdots}N{\cdots}NR^-$) gebaut.



(a) **[CuO*t*Bu]$_4$** (b) **[CuO$_2$CPh]$_4$** (c) **[Cu$_4$(SPh)$_6$]** (d) **[Cu$_3$S$_{18}$]$^{3-}$**

Kupfer(I)-Salze von Oxosäuren. Das *ionisch* aufgebaute **Kupfer(I)-sulfat Cu$_2$SO$_4$** kann wegen der Empfindlichkeit des Cu^+-Ions gegenüber Wasser (S. 1439) nur unter Ausschluss von Wasser z. B. durch Erwärmen von Kupfer(I)-oxid Cu_2O mit Dimethylsulfat Me_2SO_4 auf 100 °C gemäß $Cu_2O + Me_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + Me_2O$ dargestellt werden und disproportioniert in wässeriger Lösung sofort gemäß $Cu_2SO_4 \rightarrow Cu + CuSO_4$. Durch Komplexbildung mit *Ammoniak* lässt sich die Verbindung stabilisieren: $[Cu(NH_3)_4]_2SO_4$.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Unter den weiteren Kupfer(I)-chalkogeniden seien genannt: metallisch *schwarzes* **Kupfer(I)-sulfid Cu$_2$S** (exakter: $Cu_{2-x}S$ mit $x = 0$ bis 0.2; gewinnbar beim Erhitzen von Kupfer in einer Schwefel- oder Schwefelwasserstoffatmosphäre; mehrere Modifikationen mit kubisch- oder hexagonal-dichtester Sulfidpackung und Cu^+ bzw. Cu^{2+} in tetraedrischen, trigonalen oder anderen Lücken) und *metallisch schwarzes* **Kupfer(I,II)-sulfid CuS** = $Cu^I_2Cu^{II}(S_2)S$ (vgl. S. 1450). Auch die Chalkogenide **CuSe**, **Cu$_3$Se$_2$**, **CuSe$_2$**, **CuTe**, **Cu$_3$Te$_2$**, **CuTe$_2$** von metallischem Charakter enthalten einwertiges Kupfer. In dem vom Cu(I)-thiophenolat CuSPh abgeleiteten Komplex $[Cu_4(SPh)_6]$ (c) besetzen die Kupferatome die Ecken eines Tetraeders, dessen Seiten von SPh-Gruppen überspannt werden. Erwähnt sei des Weiteren der Cu(I)-polysulfido-Komplex $[Cu_3S_{18}]^{3-}$ (d).

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Kupfer bildet eine Reihe von **Penteliden**, so das **Kupfernitrid Cu$_3$N** (aus CuF_2/NH_3 bei 280 °C, Zerfall in $Cu + N_2$ um 300 °C, ΔH_f ca. 75 kJ/mol), die **Kupferphosphide Cu$_3$P** und **CuP$_2$** sowie das **Kupferarsenid Cu$_3$As**. Das „*Trikupfernitrid*" hat wie Na_3N *anti*-ReO_3-Struktur. Durch Nitridierung von Kupfer in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallnitriden bzw. Alkalimetallaziden unter Druck in der Hitze entstehen **Nitridocuprate(I)** (S. 1771): **[CuN^{2-}]$_x$** (lineare/zickzackförmige/helicale ····N—Cu—N—Cu—···· Ketten in $SrBa(CuN)_2$,/in CaCuN, SrCuN, BaCuN/in $Ba_{16}(CuN)_8(Cu_2N_3)(Cu_3N_4)$; die Zickzackketten weisen lineare NCuN- und teils lineare, teils gewinkelte CuNCu-Unterabschnitte auf); **[CuN$_2$]$^{5-}$** (isolierte lineare NCuN-Einheiten in $Ca_4Ba(CuN_2)_2$, $Sr_6(CuN)_2(Cu_2N_3)$); **[Cu$_2$N$_3$]$^{7-}$** (isolierte lineare/V-förmige NCuN-CuN-Einheiten in $Ba_{16}(CuN)_8(Cu_2N_3)(Cu_3N_4)$/in $Sr_6(CuN)(Cu_2N_3)$), **[Cu$_3$N$_4$]$^{9-}$** (isolierte Z-förmige NCuNCuNCuN-Einheiten in $Ba_{16}(CuN)_8(Cu_2N_3)(Cu_3N_4)$). Bezüglich $Li_2[Li_{1-x}Cu_xN]$ vgl. S. 1771. Man kennt ferner viele Cu-Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (z. B. $Cu^I(N_3)$, $Cu^{II}(N_3)_2$, $Cu^I(N_3)_4^{3-}$, $Cu^{II}(N_3)_4^{2-}$, Ammin-Komplexe; s. dort). Als Beispiele für **Tetrelide** und **Trielide** sei das **Kupfercarbid Cu$_2$C$_2$** (explosives Acetylenderivat), das **Kupfersilicid Cu$_3$Si** (katalysiert den Rochow-Mueller-Prozess, S. 988; man kennt auch Cu_6Si, Cu_5Si, $Cu_{\sim 4}Si$), das **Kupferborid CuB$_{22}$** (Zusammensetzung nicht gesichert) sowie **Kupfer-Aluminium-Legierungen** (z. B. Cu_3Al, Cu_2Al, CuAl, $CuAl_2$) genannt. Bezüglich Cu-Verbindungen mit *kohlenstoffhaltigen Resten* vgl. Organische Verbindungen des Kupfers (S. 1451).

1.2.2 Kupfer(II)-Verbindungen (d^9)[3, 10]

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 132 sowie S. 1750). Unter den Kupfer(II)-halogeniden entsteht das **Kupfer(II)-chlorid CuCl$_2$** beim Auflösen von *Kupfer(II)-oxid* in *Salzsäure* und Eindampfen der Lösung als *grünes* Di- oder Tetrahydrat $CuCl_2(H_2O)_2$ und $CuCl_2(H_2O)_4$. Sehr *verdünnte* wässerige Lösungen des Chlorids sind *hellblau* gefärbt und enthalten wie alle verdünnten Kupfer(II)-Salzlösungen das Komplexion $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$; die *grünbraune* Farbe *konzentrierter*, namentlich salzsaurer Lösungen ist wohl auf die Bildung hydratisierter komplexer Ionen

des Typus $[CuCl_4]^{2-}$ zurückzuführen; *halbkonzentrierte* Lösungen zeigen die *grüne* Farbe des Tetrahydrats $[CuCl_2(H_2O)_4]$. In $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ist jedes Cu-Atom von 2O-Atomen des Wassers, 2Cl-Atomen sowie 2Cl-Atomen benachbarter Moleküle unter Ausbildung eines gestreckten Oktaeders (s. oben) umgeben ($d_{CuO/CuCl(Cu\cdots Cl} = 2.01/2.31/2.98$ Å).

Beim Erhitzen auf 150 °C im Chlorwasserstoffstrom entsteht das *braungelbe*, *wasserfreie*, in Wasser leicht lösliche, auch aus den Elementen zugängliche Chlorid $CuCl_2$. Dieses wird in der Wärme durch *Sauerstoff* in *Chlor* und Kupferoxid übergeführt (1), welches sich durch *Chlorwasserstoff* wieder in das Chlorid zurückverwandeln lässt (2):

$$CuCl_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO + Cl_2 \quad (1)$$

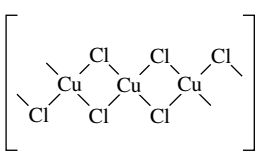
$$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O \quad (2)$$

$$2HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2\,. \quad (3)$$

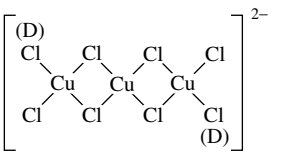
Auf dem Wechselspiel beider Reaktionen beruht z. B. die katalytische Wirkung des Kupferchlorids bei der Chlordarstellung aus Chlorwasserstoff und Luft (3) nach dem *Deacon-Verfahren* (S. 436).

Strukturen. **$CuCl_2$** hat im wasserfreien kristallisierten Zustande eine *polymere Kettenstruktur* (a) mit quadratisch-ebenen $CuCl_4$-Einheiten (CuCl-Abstand 2.30 Å, berechnet für kovalente Einfachbindung 2.3 Å), wobei die $(CuCl_2)_x$-Ketten zum Unterschied von ähnlichen polymeren Chloriden $(MCl_2)_x$ zweiwertiger Metalle (wie $PdCl_2$) so angeordnet sind, dass die Cl-Brückenatome jeweils die Cu-Atome zweier benachbarter Ketten in längerem CuCl-Abstand (2.95 Å) koordinativ zu (tetragonal verzerrten) Oktaedern ergänzen (s. o.). Auch **$CuBr_2$** besitzt diese zu Schichten verbrückte Kettenstruktur mit 4 kurzen (2.40 Å) und 2 langen (3.18 Å) CuBr-Abständen (**CuI_2** ist unbekannt; vgl. S. 1442), während **CuF_2** mehr *ionisch* nach einer verzerrten Rutil-Struktur mit tetragonal verzerrten CuF_6-Oktaedern (4 kurze CuF-Abstände von 1.93 Å, 2 lange CuF-Abstände von 2.27 Å) aufgebaut ist.

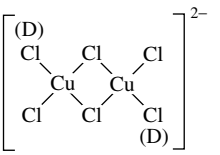
Komplexe. Durch geeignete Donoren D kann die $(CuCl_2)_x$-Kette unter Bildung von Verbindungen $[Cu_nCl_2D_2]$ mit kleinerer Gliederzahl *depolymerisiert* werden, z. B.: (b), (c), (d). Auch durch Einwirkung von Chlorid Cl^- lässt sich die $[CuCl_2]_x$-Kette *depolymerisieren* und gegebenenfalls *modifizieren*. Die Strukturen der aus Lösungen auskristallisierenden *Chlorokomplexe* werden hierbei wesentlich durch Art und Größe des Gegenions diktiert. So liegen dem Komplex $[AsPh_4]\,[CuCl_3]$ *isolierte planare* Ionen $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ (c), dem Komplex $Cs[CuCl_3]$ *polymere spiralförmige* Kettenionen $[CuCl_3^-]_x$ (g), dem Komplex [Methadonium] $[CuCl_4]$ *isolierte quadratisch-planare* Ionen $[CuCl_4]^{2-}$ (d), dem Komplex $Cs_2[CuCl_4]$ *isolierte tetraedrische* Ionen $[CuCl_4]^{2-}$ (e) und dem Komplex $[Cr(NH_3)_6]\,[CuCl_5]$ *isolierte trigonal-bipyramidale* Ionen $[CuCl_5]^{3-}$ (f) zugrunde (man kennt auch Salze mit quadratisch-pyramidal gebautem Ion $CuCl_5^{3-}$). Die quadratischen Tetrachloro-Komplexe $[CuCl_4]^{2-}$ vermögen durch Aufnahme von $2H_2O$-Molekülen in gestreckt-oktaedrische Anordnungen überzugehen.



(a) **$[CuCl_2]_x$**

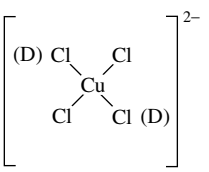


(b) **$[Cu_3Cl_8]^{2-}$, $[Cu_3Cl_6D_2]$**

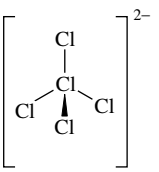


(c) **$[Cu_2Cl_6]^{2-}$, $[Cu_2Cl_4D_2]$**

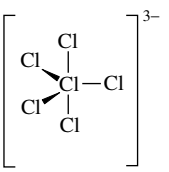
(D z.B. CH_3CN)



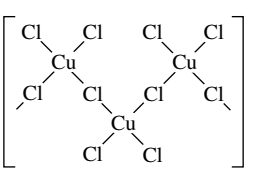
(d) **$[CuCl_4]^{2-}$, $[CuCl_2D_2]$**



(e) **$[CuCl_4]^{2-}$**



(f) **$[CuCl_5]^{3-}$**



(g) **$[CuCl_3^-]_x$**

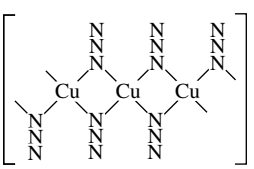
Das **Kupfer(II)-fluorid CuF_2** (Tab. 132) entsteht aus Kupfer und Fluor bzw. Kupferoxid und Fluorwasserstoff bei 400 °C als kristalline, *farblose* Substanz. Die Verbindung verliert in der Schmelze (Smp. 950 °C) langsam elementares Fluor ($CuF_2 \rightleftarrows CuF + \frac{1}{2}F_2$; $2\,CuF \rightleftarrows CuF_2 + Cu$) und wirkt bei höheren Temperaturen als *Fluorierungsmittel* (z. B. $2\,Ta + 5\,CuF_2 \rightarrow 2\,TaF_5 + 5\,Cu$). Mit Fluorid bildet CuF_2 *Fluorokomplexe* CuF_3^-, CuF_4^{2-} und CuF_6^{4-} (in jedem Falle ist Cu^{2+} tetragonal-verzerrt oktaedrisch von F^- umgeben), mit Wasser ein *Dihydrat* $CuF_2(H_2O)_2$. **Kupfer(II)-bromid $CuBr_2$** (Tab. 132); gewinnbar aus den Elementen (Struktur s. o.), ist *braunschwarz*, in Wasser leicht löslich und bildet mit Ammoniak ein Di-ammoniakat $CuBr_2(NH_3)_2$, mit NH_4Br einen oktaedrischen Bromokomplex $(NH_4)_2[CuBr_4(H_2O)_2]$. **Kupfer(II)-iodid CuI_2** ist unbeständig und zerfällt sofort in Kupfer(I)-iodid CuI und Iod (S. 1442).

Alle Kupferhalogenide (die bei höherer Temperatur flüchtig sind) färben die Bunsenflamme intensiv *grün*. Diese Erscheinung verwendet man zum „*qualitativen Nachweis von Halogen*" in organischen Verbindungen, indem man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz an einen Kupferdraht bringt und diesen Draht in die Flamme hält. Schon sehr geringe Mengen Halogen geben sich dabei durch Grünfärbung der Flamme zu erkennen („*Beilstein-Probe*").

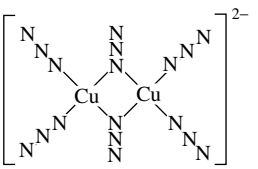
Cyanide (S. 1759). Ähnlich wie CuI_2 ist das *braungelbe* **Kupfer(II)-cyanid $Cu(CN)_2$** unbeständig und zerfällt in CuCN und $(CN)_2$. Mit KCN bildet es den *farblosen* Komplex $K_2[Cu(CN)_4]$, der in Cyanid-Lösung gemäß $[Cu(CN)_4]^{2-} + CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-} + \frac{1}{2}(CN)_2$ zerfällt.

Azide (S. 1761). Das mit dem Pseudohalogenid $Cu(CN)_2$ verwandte **Kupfer(II)-azid $Cu(N_3)_2$** entsteht bei Zugabe von NaN_3 zu einer wässerigen Cu^{2+}-Salzlösung als *dunkelvioletter*, explosiver Niederschlag. Das Diazid kristallisiert mit *polymerer Kettenstruktur* (h), wobei die $[Cu(N_3)_2]_x$-Ketten ihrerseits über α-N-Atome der Azidgruppen zu Doppelketten und diese über γ-N-Atome der Azidgruppe zu Schichten verknüpft sind. Jedes Cu^{2+}-Ion weist somit eine verzerrt-oktaedrische Koordination mit sechs Azidgruppen auf (CuNCu-Bindungen innerhalb einer Kette stark und zwischen den Ketten einer Doppelkette schwächer, CuNNNCu-Bindungen zwischen den Doppelketten der Schichten sehr schwach); jedes NNN^--Ion ist in α,α,α- oder α,α,γ-Stellung dreimal mit Cu^{2+} verbunden. $Cu(N_3)_2$ bildet mit Donoren Komplexe wie $[Cu(N_3)_2(NH_3)_2]$, $[PPh_4^+]_2[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$ und $[Ph_3PNPPh_3^+]_2[Cu(N_3)_4]^{2-}$, in welchen Cu^{2+} jeweils quadratisch-planar von vier N-Atomen koordiniert vorliegt.

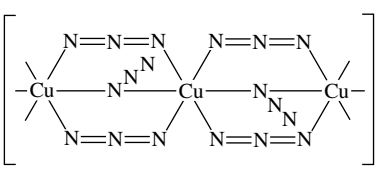
Anders als $[PPh_4][Cu(N_3)_4]$, enthält $[NMe_4][Cu(N_3)_3]$ kein gemäß (i) dimer gebautes Anion $[Cu(N_3)_3^-]_2$, sondern ein gemäß (k) polymer strukturiertes Anion $[Cu(N_3)_3^-]_x$ (gestreckt-oktaedrische Koordination von Cu^{2+} mit sechs N-Atomen; die N_3-Gruppen sind sowohl in α,α-Stellung (1 ×) als auch in α,γ-Stellung (2 ×) gebunden; vgl. S. 1761).



(h) **$[Cu(N_3)_2]_x$**



(i) **$[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$**



(k) **$[Cu(N_3)_3^-]_x$**

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 132 sowie S. 1762). Beim Erhitzen von metallischem *Kupfer* an der *Luft* auf Rotglut entsteht **Kupfer(II)-oxid CuO** als *schwarzes* Pulver:

$$Cu + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CuO + 157\,kJ.$$

Umgekehrt gibt es an reduzierende Substanzen wie Wasserstoff oder Kohlenoxid bei erhöhter Temperatur (250 °C) seinen Sauerstoff leicht wieder ab: $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O + 129\,kJ$, wovon man bei der „*organischen Elementaranalyse*" zur *Bestimmung von Wasserstoff* (Verbrennung zu Wasser) und *Kohlenstoff* (Verbrennung zu Kohlendioxid) Gebrauch macht. Beim Erhitzen für sich geht CuO, das auch beim Erhitzen von Kupfer(II)-nitrat oder -carbonat gewonnen wird, bei 900 °C gemäß $146\,kJ + 2\,CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$ in Kupfer(I)-oxid über.

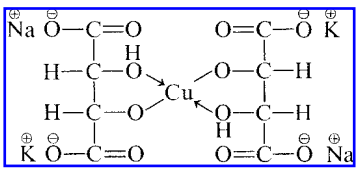
Die Struktur des Kupfer(II)-oxids CuO (4 : 4-Koordination) ist eigenartig und dadurch charakterisiert, dass je 4 O-Atome quadratisch-eben um 1 Cu-Atom und je 4 Cu-Atome tetraedrisch um 1 O-Atom angeordnet sind (CuO-Abstand 1.95 Å, ber. für kovalente Einfachbindung 1.94 Å).

Versetzt man eine *Kupfer(II)-Salzlösung* mit *Alkalilauge*, so scheidet sich **Kupfer(II)-hydroxid $Cu(OH)_2$** als flockiges, voluminöses, *hellblaues* Oxid-Hydrat ab:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2.$$

Beim Kochen der Flüssigkeit – langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur – färbt sich der Niederschlag unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Kupfer(II)-oxid schwarz: $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$. Beständiges, makrokristallines, himmelblaues, in starken Säuren leicht lösliches Hydroxid („*Bremerblau*“) erhält man, wenn man zuerst mit Ammoniak *basisches Kupfersalz* fällt und das gut ausgewaschene basische Salz dann mit Natronlauge behandelt. Da $Cu(OH)_2$ eine *schwache* Base ist, reagieren die *Kupfer(II)-Salze* in wässriger Lösung *sauer*: $[Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Cu(OH)(H_2O)_5]^+ + H^+$ (vgl. S. 1158).

Bei Gegenwart von „*Seignettesalz*“[11], einem Kalium-Natrium-Salz der Weinsäure $C_4H_6O_6$, werden Kupfer(II)-Salze durch *Alkalilaugen nicht gefällt*; vielmehr entsteht in diesem Falle gemäß $2[C_4H_4O_6]^{2-} + Cu(OH)_2 \rightarrow [Cu(C_4H_3O_6)_2]^{4-} + 2H_2O$ eine *tiefblaue* Lösung, in welcher ein „*Kupfer-Tartrat-Komplex*“ nachstehender Konstitution (a) mit quadratisch koordiniertem Kupfer vorliegt:



(a) **$CuNa_2K_2C_8H_6O_{12}$**

Unter dem Namen **„Fehling'sche Lösung“**[11] dienen derartige alkalische Kupfersalzlösungen zum „*Nachweis reduzierender Stoffe*“ wie Zucker (S. 909).

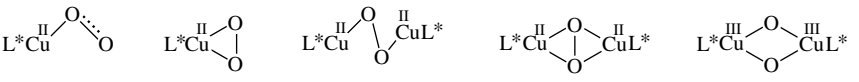
In *konzentrierten Alkalilaugen* löst sich Kupfer(II)-hydroxid mit *tiefblauer* Farbe merklich unter Bildung von **Hydroxocupraten(II)**: $Cu(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrows$ **$[Cu(OH)_4]^{2-}$**. Ebenso ist $Cu(OH)_2$ in *wässerigem Ammoniak* mit intensiv *kornblumenblauer* Farbe als hydratisiertes *Komplexsalz* $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ löslich; die Lösung heißt „*Schweizer's Reagens*“ und besitzt die Eigenschaft, *Zellulose* (z. B. Watte) *aufzulösen*, wovon man bei der Herstellung von „*Kupferseide*“ Gebrauch macht. In *starken Säuren* löst sich $Cu(OH)_2$ unter Bildung des **Hexaaquakupfer(II)-Ions $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$** auf (bei nicht zu niedrigem pH-Wert bildet sich auch das hydratisierte „*Isopolyoxo-Kation*“ $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, vgl. S. 1158). Schließlich entstehen beim Erhitzen von CuO mit CaO oder SrO **Cuprate(II)** („*Cuprite*“) **$M^{II}_2CuO_3$** (enthält *Ketten* aus *trans*-eckenverknüpften CuO_4-Quadraten), **$M^{II}CuO_2$** (enthält *Bänder* aus *trans*-kantenverknüpften CuO_4-Quadraten) und **$M^{II}Cu_2O_3$** (enthält *Schichten* aus ecken- und kantenverknüpften CuO_4-Quadraten).

Unter den Sauerstoffverbindungen des *zweiwertigen Kupfers* sind ferner dessen **Superoxo-** („*Hyperoxo*“-) und **Peroxokomplexe** von Interesse (vgl. hierzu auch S. 1766). Sie entstehen unter Normalbedingungen durch Einwirkung *molekularen Sauerstoffs* O_2 auf gelöste *Kupfer(I)-Komplexe* L*Cu, in welchen Cu^+ mit geeigneten *drei-* oder *vierzähnigen* Liganden L* koordiniert vorliegt (der Stern soll die Mehrzähnigkeit andeuten), unter Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) (die Ligatoren stellen bisher ausschließlich N-Atome dar; im Falle dreizähniger Liganden ist Cu^+ außer mit L* noch mit einem Donor D wie CH_3CN, CO verknüpft: L*CuD):

$$L^*Cu + O_2 \rightarrow L^*Cu \cdot O_2; \qquad 2L^*Cu + O_2 \rightarrow (L^*Cu)_2 \cdot O_2.$$

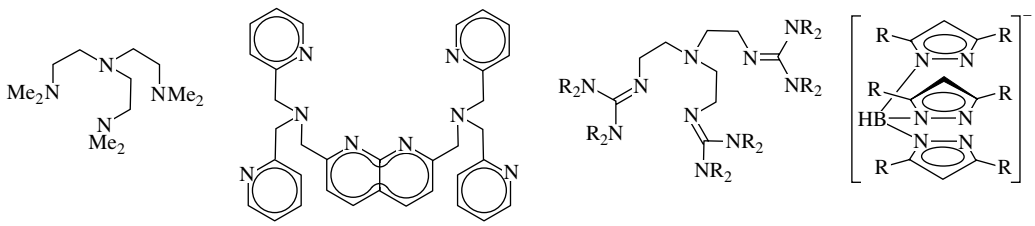
In bisher isolierten oder nachgewiesenen Komplexen $L^*Cu \cdot O_2$ bzw. $(L^*Cu)_2 \cdot O_2$ ist das O_2-Molekül *end-on* gemäß (b) oder (c) bzw. *side-on* gemäß (d) oder (e) gebunden (Ladungen in Gleichungen und Formeln nicht berücksichtigt; in (b)–(f) sind empfohlene, im Text bisher übliche Namen für den O_2-Liganden wiedergegeben).

[11] **Salze der Weinsäure.** Das Kaliumnatriumtatrat $KNaC_4H_4O_6$ ist nach seinem Entdecker Pierre Seignette (1660–1719); franz. Apotheken) benannt, das Monokaliumsalz $KHC_4H_4O_6$ wird als „*Weinstein*“ bezeichnet (kristallisiert bei besseren Weinen beim Lagern aus). Die „*Fehling'sche Lösung*“ geht auf Hermann v. Fehling (1812–1885, deutscher Chemieprofessor) zurück. Da sich letztere nicht lange halten, werden sie jedes mal vor Gebrauch aus einer NaOH-haltigen Lösung von Seignettesalz („*Fehling I*“) und einer verdünnten Cu(II)-sulfat-Lösung („*Fehling (II)*“) bereitet.

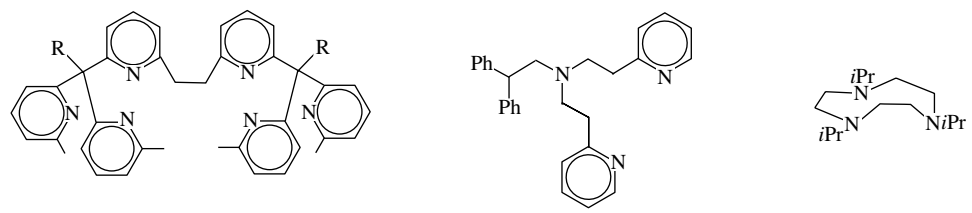


η^1-Superoxido (b) **η^2-Peroxido** (c) **μ–η^1: η^1-Peroxido** (d) **μ–η^2: η^2-Peroxido** (e) **μ, μ-Dioxido** (f)

Viele Cu(I)-Komplexe mit vierzähnigen Tripodliganden (L* z. B. (g)) reagieren mit O_2 zu *blauen* Peroxokomplexen $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]^{2+}$ (d) ($d_{CuCu/OO}$ ca. 3.5/1.5 Å). Der Ligand (h), der aus zwei miteinander verknüpften Tripodliganden besteht, führt dabei nach Koordination von $2Cu^+$-Ionen und anschließend O_2 zu einem *violetten*, stark gewinkelten μ-η^1:η^1-Peroxokomplex (d) (d_{CuCu} nur 2.84 Å). Intermediate der Bildung von Komplexen (d) sollten Superoxokomplexe (b) sein. Tatsächlich entsteht bei tiefen Temperaturen aus dem trigonal-bipyramidalen Komplex $[L^*Cu]^+$ mit sterisch überladenem L* = (h) in O_2-Anwesenheit ein *tiefgrüner*, relativ stabiler η^1-Superoxokomplex $[L^*Cu \cdot O_2]^+$. Ein *dunkelroter* μ-η^2:η^2-Peroxokomplex (e) bildet sich andererseits bei der Einwirkung von O_2 auf L*Cu mit L* = Tris(pyrazolyl)hydroborat $[HB(3,5\text{-}R_2C_3N_2H)_3]^-$ (k) (R = Me, Ph, *i*Pr; vgl. S. 1766); die zentrale Cu_2O_2-Raute des neutralen Komplexes $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]$ weist hier OO-/CuO-Abstände von 1.41/ca. 1.91 Å und CuOCu-/OCuO-Winkel von 136.7/43.3° auf. In analoger Weise stabilisieren Liganden (L) *purpurrote*, kationische O_2-Komplexe $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]^{2+}$ (e), die zur reversiblen Abgabe von O_2 bei 80 °C (R = H) bzw. 40 °C (R = Me) fähig sind. Intermediate der Bildung von Komplexen (e) sollten η^2-Peroxokomplexe (c) sein. Eine derartige Verbindung $[L^*Cu \cdot O_2]$ bildet sich etwa durch Einwirkung von H_2O_2 in Methanol auf den Cu^{2+}-Komplex $[L^*Cu]^{2+}$ (L* = (m)) bei tiefen Temperaturen. Ein $[L^*Cu]^{2+}$-Überschuss führt hierbei leicht zu $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]^{2+}$ (e). Eine reversible Spaltung der O—O-Bindung in einem μ-η^2:η^2-Peroxokomplex (e) unter Bildung eines μ,μ-Oxokomplexes (f) bei gleichzeitiger Oxidation von Cu(II) zu Cu(III) wurde im Falle eines zweikernigen Triazacyclononan-Komplexes in Aceton bei Temperaturen < -50 °C aufgefunden: $[L^*Cu(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}O_2)CuL^*]^{2+} \leftrightarrows [L^*Cu(\mu\text{-}O)_2CuL^*]$ (L* = (n); stabile Komplexe des Typs (f) sind bereits länger bekannt).



(g) (h) (i) (k) (vgl.S.1205)



(l) (m) (n)

Kupfer(II)-Salze von Oxosäuren. Das bekannteste unter den Kupfersalzen ist das **Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4$**. Es entsteht beim Auflösen von *Kupfer* in heißer verdünnter *Schwefelsäure* bei *Luftzutritt* gemäß

$$Cu + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

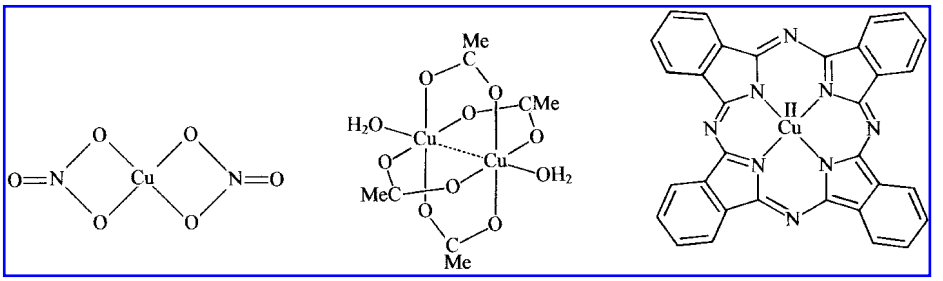
und kristallisiert aus der Lösung als *Pentahydrat* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ („*Kupfervitriol*“) in Form großer, *blauer* durchsichtiger trikliner Kristalle aus. Von den fünf Molekülen Kristallwasser des Hydrats sitzen vier in komplexer, quadratisch-planarer Cu—O-Bindung am Kupfer, das fünfte über H-Brücken am Sulfat-Ion (S. 1232): $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. In wässriger Lösung sind an das $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$- bzw. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-Ion noch 2 Moleküle H_2O mit größerem Abstand unter Bildung eines (tetragonal verzerrten) Oktaeders $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ bzw.

$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ angelagert (vgl. S. 1140). In analoger Weise koordiniert das Kupfer im festen Kupfersulfat $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ neben den planar angeordneten vier O-Atomen der vier H_2O-Moleküle noch zwei O-Atome von zwei SO_4-Ionen in axialer Stellung. Bei 100 °C getrocknet, verliert Kupfervitriol – unter Zwischenbildung eines Trihydrats (S. 214) – vier Mol Wasser; das so gebildete Monohydrat $CuSO_4 \cdot H_2O$ gibt das letzte Mol Wasser erst oberhalb von 200 °C ab. Die wasserfreie Verbindung $CuSO_4$, die sich bei höherem Erhitzen in $CuO + SO_3$ spaltet, ist *weiß* und nimmt unter *Blaufärbung* leicht wieder Wasser auf[7]. Man benutzt diese Farbänderung zum „*Nachweis kleiner Mengen Wasser*", z. B. im Alkohol.

Versetzt man Kupfersulfatlösungen (himmelblau) mit *Ammoniakwasser*, so bildet sich zunächst ein bläulicher Niederschlag von *basischem Sulfat*; dieser löst sich im *Ammoniaküberschuß* unter Bildung einer intensiv *kornblumenblauen* Lösung (empfindlicher Kupfernachweis!)[7], aus der sich das kristalline *Komplexsalz* $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ isolieren lässt. Die tiefblaue Farbe kommt dem – in wässrigem Milieu mit zwei zusätzlichen H_2O-Molekülen komplexierten – „*Tetraamminkupfer(II)-Ion*" $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (ungerade Elektronenzahl) zu, welches zum Unterschied vom entsprechenden tetraedrischen, farblosen Kupfer(I)-Komplex $[Cu(NH_3)_4]^+$ (gerade Elektronenzahl) quadratisch-eben aufgebaut ist. In sehr konzentrierter NH_3-Lösung entsteht auch das „*Hexaamminkupfer(II)-Ion*" $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, das dem hellblauen „*Hexaaquakupfer(II)-Ion*" $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (s. oben) entspricht. Der Tetraammin-Komplex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ist nicht so stabil wie der erwähnte Tetracyano-Komplex $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (vgl. S. 1446). Daher reicht die im Gleichgewicht befindliche Kupferionen-Konzentration ($Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4\,NH_3$) in diesem Falle dazu aus, um mit Schwefelwasserstoff schwerlösliches *Kupfersulfid* zu ergeben, und um die tiefblauen Lösungen durch Zugabe von CN^- zu *entfärben* (Bildung von $Cu(CN)_4^{3-}$).

Kupfersulfatlösungen finden unter anderem in der **„Galvanoplastik"** zur Vervielfältigung von Kunst- und kunstgewerblichen Gegenständen, Münzen usw. *Verwendung*. Zu diesem Zwecke schaltet man die durch Überbürsten mit Graphit leitend gemachte, vertiefte Gips-, Wachs- oder Siliconkautschuk-*Matrize* als *Kathode* in einer *Kupfersulfatlösung* mit einer *Anodenplatte* aus reinem *Kupfer* zusammen. Bei gut geregelter Elektrodenspannung scheidet sich dann auf der Kathode eine leicht ablösbare, dünne Kupferschicht ab, die alle Einzelheiten der Matrize mit größter Genauigkeit wiedergibt. Zur haltbaren elektrolytischen „*Verkupferung*" dienen zweckmäßig Lösungen von Alkali-cyanocupraten(I). Kupfer(II)-sulfat dient ferner als *Fungizid* (z. B. Kartoffelpflanzungen) sowie als *Algizid* bei der Wasseraufbereitung.

Hydratisiertes **Kupfer(II)-nitrat** $[Cu(H_2O)_6](NO_3)_2$ kristallisiert aus Lösungen von *Kupfer* in *Salpetersäure* nach weitgehendem Eindampfen in Form *blauer*, säulenförmiger, bei 26 °C in ihrem Kristallwasser schmelzender und an der Luft leicht zerfließender Prismen, die nicht ohne Zersetzung entwässert werden können (das Nitrat gehört wie das Perchlorat zu den wenigen Kupfer(II)-Salzen, die das Ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$ enthalten). Das durch Auflösen von Cu in einer Essigesterlösung von N_2O_4 und durch Erhitzen der dabei entstehenden Verbindung $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4 = [NO]^+[Cu(NO_3)_3]^-$ auf 90 °C gebildete *blaue*, *wasserfreie* $Cu(NO_3)_2$ (Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei 150–200 °C) besitzt in der Gasphase eine planare Struktur (b) mit dem Kupfer(II)-Atom zwischen den beiden kovalent gebundenen NO_3-Gruppen und ist sowohl im Dampf wie in organischen Lösungsmitteln (Dioxan, Essigester, Nitrobenzol) monomer. Von **Kupfer(II)-carbonat** kennt man *basische Carbonate* wechselnder Zusammensetzung, welche beim Versetzen von *Kupfer(II)-Salzlösungen* mit *Alkalicarbonaten* entstehen. Von den in der Natur vorkommenden basischen Carbonaten wurden bereits der als Halbedelstein geschätzte *grüne* Malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ und der *blaue* Azurit $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ erwähnt (S. 1434). Reines $CuCO_3$ entsteht aus Malachit bzw. Azurit durch Reaktion mit CO_2 bei 20 kbar und 500 °C; es verbleibt beim Abkühlen der Produkte als *graues* Pulver, welches bei 260 °C gemäß $CuCO_3 \rightarrow CuO + CO_2$ zerfällt. Das bei der Einwirkung von *Essigsäuredämpfen* auf *Kupferplatten* entstehende *basische* **Kupferacetat** ist unter dem Namen „*Grünspan*" bekannt und wird wie Malachit und Kupferlasur als Malerfarbe verwendet (andere grüne Kupfer-Malerfarben sind das „*Scheele'sche Grün*", ein Gemisch von basischem und normalem Kupferarsenit, und das „*Schweinfurter Grün*", ein gemischtes Kupfer-arsenit-acetat $3\,Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3CO_2)_2$). *Reines* Kupfer(II)-acetat $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäure auf CuO bzw. $CuCO_3$. Die Verbindung ist dimer (c), wobei die beiden, über 4 Acetatgruppen, aber nicht chemisch miteinander verknüpften Kupfer(II)-Ionen (ein ungepaartes Elektron) antiferromagnetisch gekoppelt sind (S. 1419). Die Verbindung (Entsprechendes gilt allgemein für Carboxylate $Cu(RCO_2)_2$ sowie für Triazenide $Cu(RNNNR)_2$) ist infolgedessen bei 0 K diamagnetisch und wird mit steigender Temperatur zunehmend paramagnetisch (magnetisches Moment bei 25 °C 1.4 Bohrsche Magnetonen; Erwartungswert bei fehlender Kopplung, 1.78 BM): Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der *blaue* Komplex **[Cu^{II}(Phthalocyanin)]** (d), der in kristallisierter Form über schwache CuCu-Kontakte zu Stapeln verknüpft ist und sich unzersetzt bei 500 °C sublimieren lässt. Auch viele andere Metalle (die meisten zwei- und dreiwertigen Hauptgruppen- und Nebengruppenmetalle) bilden sehr beständige Komplexe mit Phthalocyanin, die meist überraschend einfach aus Harnstoff, Metallsalz und Phthalsäure durch Zusammenschmelzen bei 180 °C zugänglich sind.

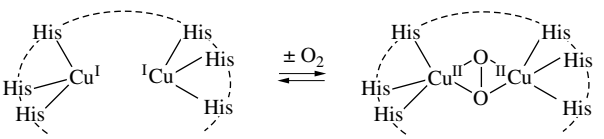


(b) **[$Cu(NO_3)_2$]** (c) **[$Cu_2(OAc)_4(H_2O)_2$]** (d) **[Cu(pc)]**

Sonstige Chalkogenverbindungen. Leitet man H_2S in eine Cu^{2+}-haltige Lösung, so fällt *metallisch schwarzes* **Kupfer(II)-sulfid CuS** („*Covellin*“) aus, das gemäß der Formulierung $[(Cu^+)_2(Cu^{2+})(S^{2-})(S_2^{2-})]$ in Wirklichkeit ein „*Kupfer(I,II)-sulfid*“ darstellt (die Verbindung enthält tetraedrisch von S^{2-}-Ionen umgebenes Cu^+ sowie trigonal von S_2^{2-}-Hanteln umgebenes Cu^{2+}). Beim Erhitzen von CuS mit Schwefel unter Druck bei 350 °C entsteht ein „*Kupfer(II)-disulfid*“ $Cu(S_2)$ (verzerrte „NaCl-Struktur“; vgl. Pyrit FeS_2), das ausschließlich zweiwertiges Kupfer enthält. Ab 200 °C geht $Cu(S_2)$ unter Schwefelabgabe in Kupfer(I,II)-sulfid CuS über, das seinerseits ab 400 °C in Schwefel und Cu_2S zerfällt. „*Kupfer(II)-selenide*“ und -„*telluride*“ sind unbekannt.

Kupfer in der Biosphäre[3,12]

Kupfer(I)-, Kupfer(II)- und – gelegentlich – Kupfer(III)-haltige enzymatisch wirkende Proteine erfüllen viele lebenswichtige Funktionen (Redox-Reaktionen, Sauerstoff- bzw. Elektronentransport) der tierischen und pflanzlichen Organismen[5]. Man teilt die *Cu-Enzyme* ein in den „*Typ 1 oder blauen Typ*“ (enthält koordinierte Cu(II)- bzw. Cu(I)-Ionen, wobei die vier Donoratome an den Ecken eines in Richtung eines Quadrats verzerrten Tetraeders lokalisiert sind), in den „*Typ 2 oder nicht blauen Typ*“ (enthält Cu(II)-Ionen mit quadratisch-planarer Koordination) und den „*Typ 3/4 oder zwei-/dreikernigen Typ*“ (enthält Paare von Cu(I)-Ionen, die 3.60/3.40 Å voneinander entfernt und an Histidinreste der Proteine gebunden sind; bei Typ 4 befindet sich ein drittes Cu-Ion ca. 4.0 Å von ersteren beiden Ionen entfernt). Der *Sauerstofftransport* vieler Weichtiere erfolgt nicht mit eisenhaltigem Hämoglobin, sondern mit kupferhaltigem „*Hämocyanin*“ des Typs 3 (Molmasse um 10^6) gemäß:



Desoxy-Hämocyanin **Oxy-Hämocyanin**

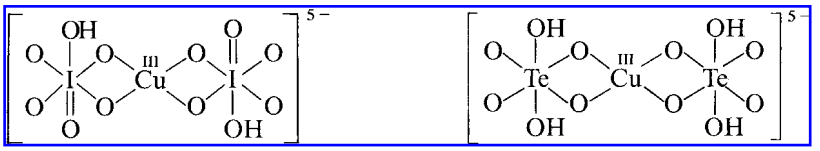
Als gutes Modell des Oxy-Hämocyanins werden die weiter oben besprochenen μ-η^2:η^2-Peroxokomplexe (e) auf S. 1448 mit Liganden (k) oder (l) angesehen. In vielen Pflanzen bewirken Cu-haltige Proteine vom blauen Typ die Oxidation von Phenolen, Zuckern, Aminen, Ascorbinsäure durch Sauerstoff, der hierbei zum Teil in H_2O_2 übergeht (z. B. „*Plastocyanin*“, „*Galactose-Oxidase*“, „*Ascorbinsäure-Oxidase*“, „*Monoamin-Oxidase*“, „*Cytochrom-c-Oxidase*“, „*Laccase*“). Das in allen Säugetieren aufgefundene „*Ceruloplasmin*“ dient für den Kupfertransport, für die Kupferlagerung sowie für Oxidationsprozesse; sein *Mangel* verursacht die *Wilson'sche Krankheit*[5].

1.2.3 Kupfer(III)- und Kupfer(IV)-Verbindungen (d^8, d^7)

Die Oxidation von Cu(II) zu Cu(III) (*blaues* Cu^{3+} isoelektronisch mit Ni^{2+}, Co^+ und Fe) gelingt nur mit *starken Oxidationsmitteln* (ε_0 für $Cu^{2+}/CuO^+ = +1.8$ V, vgl. Potentialdiagramm, S. 1439). Allerdings

[12] **Literatur.** H. Beinert: „*Structure and Function of Copper Proteins*“, Cord. Chem. Rev. **23** (1977) 119–129; H. Sigel (Hrsg.): „*Metal Ions in Biological Systems. Copper Proteins*“, Bd. **13**, Marcel Dekker, New York 1981; N. Kitajama: „*Synthetic Approach of the Structure and Function of Copper Proteins*“, Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 1–77; M.N. Hughes: „*The Biochemistry of Copper*“, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 646–656; A. Messerschmidt: „*Blue Copper Oxidase*“, Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 121–185.

ist Cu(III) in wässeriger Lösung wegen seiner *hohen Oxidationskraft* instabil und oxidiert das Reaktionsmedium (ε_0 für $H_2O/O_2 = +1.23$ V). In Anwesenheit von *Komplexliganden* kann sich das Redoxpotential des dreiwertigen Kupfers allerdings beachtlich (bis auf Werte von +0.45 V) *erniedrigen*. Dementsprechend hat man es – koordiniert an Peptide – sogar in *biologischen Systemen* aufgefunden. Auch eine Reihe *anorganischer* **Kupfer(III)-Komplexe** ist bekannt. So erhält man durch Oxidation eines Gemischs von KCl und $CuCl_2$ mit Fluor eine *blassgrüne*, kristalline, *paramagnetische* (high-spin) *Fluoroverbindung* K_3CuF_6 mit oktaedrisch gebautem CuF_6^{3-}-Ion. Ein CuF_3 ist jedoch unbekannt. *Diamagnetische* (low-spin) Kupfer(III)-Salze der *Periodsäure* $IO(OH)_5$ und *Tellursäure* $Te(OH)_6$ wie $K_5[Cu(IO_6H)_2]$, $K_5[Cu(TeO_6H_2)_2]$ und $Na_5[Cu(TeO_6H_2)_2]$ (planare Anordnung der 4 O-Atome) entstehen durch Oxidation von Cu^{2+} mit Peroxodisulfat $S_2O_8^{2-}$ in stark alkalischen Lösungen von Salzen dieser Säuren:



$[Cu(IO_6H)_2]^{5-}$ $[Cu(TeO_6H_2)_2]^{5-}$

Die Oxidation von *blauen* Cuprat(II)-Lösungen ($\triangleq Cu(OH)_2$ in starken Laugen) mit Hypobromit oder von Metalloxid/CuO-Mischungen mit Sauerstoff führt zu *diamagnetischen* (low-spin) „*Cupraten(III)*" wie $Na[Cu(OH)_4]$ (*rotbraun*), $KCuO_2$ (*stahlblau*) und $Ba(CuO_2)_2$ (*rotbraun*). Ein Cu_2O_3 ist unbekannt.

Durch *Druckfluorierung* (350 bar) eines vorfluorierten Gemischs von CsCl und $Cs^{II}Cu^{II}Cl_3$ bei 410 °C erhält man mit $Cs_2[Cu^{IV}F_6]$ einen **Kupfer(IV)-Komplex** (oktaedrisch):

$$Cs_2[Cu^{II}F_4] + F_2 \rightarrow Cs_2[Cu^{IV}F_6]$$

in Form einer prächtig *orangeroten*, *paramagnetischen* (low-spin), mit Wasser stürmisch unter Zersetzung reagierenden Verbindung.

1.2.4 Organische Verbindungen des Kupfers[13]

Darstellung. Während bisher keine „*Kupfer(II)-organyle*" CuR_2 bekannt geworden sind (Zerfall unter Spaltung der CuR-Bindungen) lassen sich **Kupfer(I)-organyle CuR** durch „*Metathese*" aus *Kupfer(I)-halogeniden* CuX (man verwendet vielfach $[(Bu_3P)CuI]_4$) und *Lithiumorganylen* LiR oder *Grignardverbindungen* RMgBr bzw. *Zinkorganylen* ZnR_2 in Ethern gewinnen und gegebenenfalls mit überschüssigem Lithiumorganyl weiter zu „*Organocupraten*" $LiCuR_2$ (kein ionischer Aufbau $Li^+CuR_2^-$!) umsetzen:

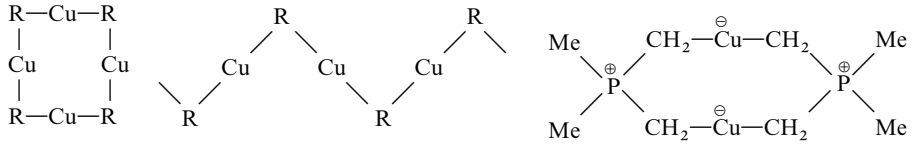
$$CuX \xrightarrow[Metathese]{+LiR,\ -LiX} CuR \xrightarrow[Addition]{+LiR} LiCuR_2.$$

„*Kupfer(I)-alkinyle*" (*Kupferacetylenide*) $CuC{\equiv}CR$ und $CuC{\equiv}CCu$ entstehen auch durch „*Metallierung*" von *Acetylenen* $HC{\equiv}CR$ und $HC{\equiv}CH$ mit *Kupfer(I)-Verbindungen* wie $Cu(NH_3)_2^+$ oder CuO*t*Bu (Cu_2C_2 wurde als erstes Kupferorganyl 1859 von Wilhelm Böttger gewonnen). Mit *Kohlenmonoxid* oder *Alkenen* $>C{=}C<$ reagieren Kupfer(I)-Verbindungen wie CuCl oder $CuOSO_2CF_3$ darüber hinaus bereitwillig unter „*Addition*" und Bildung von Kupfercarbonylen Cu(CO)X (s. o.) oder π-Komplexen (vgl. S. 1838).

Eigenschaften. Unter den (luft- und feuchtigkeitsempfindlichen) Kupferorganylen CuR zersetzen sich die Verbindungen mit weniger sperrigen Alkylgruppen R mit Ausnahme des *leuchtend gelben*, polymer gebauten, in organischen Medien unlöslichen „*Kupfer(I)-methyls*" $[CuMe]_x$ (explosiv, Zers. ab −15 °C) sehr rasch. Stabiler sind Kupfer(I)-alkyle mit sperrigen Alkylresten wie *farbloses* tetrameres „*Kupfer(I)-trimethylsilylmethyl*" $[CuCH_2SiMe_3]_4$ (Smp. 78 °C) oder Kupfer(I)-aryle wie *farbloses* polymeres „*Kupfer(I)-phenyl*" CuPh (Zers. 200 °C), tetrameres „*Kupfer(I)-pentafluorphenyl*" CuC_6F_5 (Zers. 220 °C) oder das monomere Phosphanaddukt von „*Kupfer(I)-cyclopentadienyl*" $Cu(C_5H_5)$ mit σ-gebundenem C_5H_5-Rest. Stabiler sind in der Regel auch **Organocuprate(I)** wie „*Lithium-dimethylcuprat*" $LiCuMe_2$ (unter Normalbedingungen kinetisch stabil) oder $[Li(THF)_4][Cu\{C(SiMe_3)_3\}_2]$ bzw. das sehr beständige Cuprat (c).

[13] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Copper*" (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Organische Kupfer-, Silber-, Goldverbindungen*", **13/1** (1970); G.H. Posner: „*An Introduction of the Synthesis Using Organocopper Reagents*", Wiley, New York (1980); J.F. Normant et. al.: „*Organocopper Reagents for the Synthesis of Saturated and α,β-Ethylenic Aldehydes and Ketones*", Pure Appl. Chem. **56** (1984) 91–98; „*Stoichiometric versus Catalytic Use of Copper(I)-Salts in the Synthetic Use of Main Group Organometallics*", Pure Appl. Chem. **50** (1978) 709–715; P.P. Power: „*The Structures of Organocuprates and Heteroorganocuprates and Related Species in Solution and in the Solid State*", Progr. Inorg. Chem. **39** (1991) 75–112; N. Krause, A. Gerold: „*Regio- und stereoselektive Synthese mit Organokupferreagentien*", Angew. Chem. **109** (1997) 194–213; Int. Ed. **36** (1997) 186.

Strukturen. In den tetrameren „*Kupfer(I)-organylen* (z. B. $CuCH_2SiMe_3$, CuC_6F_5, CuC_6H_4Me) liegen – anders als in den tetraedrisch gebauten tetrameren Lithiumorganylen (vgl. S. 1266) – achtgliederige Ringe (a) vor, in welchen Kupfer linear von zwei Organylgruppen koordiniert ist, welche ihrerseits jeweils zwei Cu-Atome durch Zweielektronendreizentrenbindungen verbrücken (vgl. Al_2R_6). CuPh hat einen mit (a) verwandten *tetrameren* Bau, $CuSi(SiMe_3)_3$ ist *trimer*. Die *polymeren* Verbindungen sind wohl gemäß (b) strukturiert. In Lösung dominieren Dimere. Das *dimere* Cuprat $[LiCuMe_2]_2$ besitzt keine entsprechende Struktur wie $[LiMe]_4$ (Ersatz von 2 Li- durch Cu-Atome) mit trigonal-pyramidalem Kupfer, sondern eine Struktur analog $[CuR]_4$ mit linearem Kupfer (Ersatz von 2 Cu- durch Li-Atome). Hiermit in Übereinstimmung enthalten die aus CuCl und $LiC(SiMe_3)_3$ oder $Me_3P{=}CH_2$ gewinnbaren Cuprate $[Cu\{C(SiMe_3)_3\}_2]^-$ (monomer) und (c) lineare CCuC-Gruppen. Monomere Cuprate lassen sich durch Komplexierung von Li^+ in $[LiCuR_2]_x$ mit Kronenether erhalten: $[Li(15\text{-}K\text{-}4)_2]^+CuR_2^-$ (R = Me, Ph). Ananloges gilt für CuR ($\rightarrow CuD_4^+CuR_2^-$). Im *blassgelben* Cuprat $[Li(THF)_4]^+[Cu_5Ph_6]^-$ (gewinnbar aus CuBr und LiPh in Et_2O bei $-20\,^\circ C$) bilden die Cu-Atome des Anions eine trigonale Bipyramide, deren geneigte Kanten durch Ph-Gruppen überbrückt sind. Die Acetylenide CuC≡CR sind wie CuC≡N *polymer* gebaut, nur dass hier die Verknüpfung über π-Bindungen erfolgt (vgl. AuC≡CR, S. 1481).



(a) **$[CuR]_4$** (b) **$[CuR]_x$** (c) **$[Cu_2(Me_2P(CH_2)_2]$**

Reaktivität. *Organocuprate* $LiCuR_2$, die man in der Regel wegen ihrer höheren Beständigkeit statt der Kupfer(I)-organyle CuR einsetzt und vor ihrer Verwendung in situ erzeugt, haben vor den Lithiumorganylen LiR und Grignardverbindungen RMgX den Vorteil, dass die kupfergebundenen Organylgruppen *schwächer nucleophil* als die lithium- oder magnesiumgebundenen organischen Reste wirken, sodass „*nucleophile Kupplungen*“ des Typs

$$LiCuR_2 + R'X \rightarrow R{-}R' + LiX + CuR$$

selektiver und *stereospezifischer erfolgen* (Geschwindigkeitsabstufungen für R′X = AcCl > R′I > R′Br > R′Cl > AcOR; R reagiert unter Retention, R′ unter Inversion). Eine weitere wichtige Reaktion in der *organischen Synthese*, dem Hauptverwendungsbereich der Kupferorganyle, stellt die formal gemäß $2CuR \rightarrow 2Cu + R{-}R$ ablaufende „*oxidative Kupplung*“ dar.

2 Das Silber[14]

2.1 Das Element Silber[14,15,16]

Vorkommen

Silber Ag kommt als edles Metall ($\varepsilon_0 = +0.7991$ V) wie Kupfer in der Natur **gediegen** vor. In **gebundenem** Zustande findet es sich insbesondere in Form von **Sulfiden** in *sulfidischen Silbererzen* und *silberhaltigen Erzen*. Die hauptsächlichsten Silbererzlagerstätten liegen in Mexiko, Nevada (USA), Südamerika und Kanada. Unter den sulfidischen Silbererzen (die allerdings meist nur wenige Prozent Silber enthalten)

[14] **Literatur.** N. R. Thompson: „*Silver*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 79–128; COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Silver*“ (vgl. Vorwort); ULLMANN: „*Silver and silver alloys*“, „*Silver Compounds*“ **A 24** (1993); GMELIN: „*Silver*“, Syst.-Nr. **61**.

[15] **Geschichtliches.** *Gediegenes Silber* war bereits den alten Kulturvölkern bekannt und wurde wohl ab ca. 3000 v. Chr. aus Silbererzen durch Reduktion mit Blei („Kupellieren“, „Treibverfahren“) gewonnen. Das *Symbol* Ag für Silber leitet sich von *argentum* (lat.) = Silber ab. Auch der *Argentit* hat daher seinen Namen. Die südamerikanischen Vorkommen von Silbererzen haben ihrerseits dem Lande *Argentinien* seinen Namen gegeben; es ist das einzige nach einem Element benannte Land, während der umgekehrte Fall der Bezeichnung eines Elementes nach einem Land viel häufiger ist (z. B. Californium, Francium, Gallium, Germanium, Polonium, Rhenium, Ruthenium, Scandium).

[16] **Physiologisches.** Silber wirkt als solches oder in Verbindungsform für den *Menschen*, der normalerweise *silberfrei* ist, weder *essentiell* noch *toxisch* (MAK-Wert: 0.01 mg/m³), stellt aber für *Mikroorganismen* ein *starkes Gift* dar (Ag-Ionen blockieren die Wirkung der Thio-Enzyme). Bereits kleinste Mengen von kolloidem Silber machen Wasser keimfrei („*Silberung*“). Nimmt man lösliche Silberverbindungen über längere Zeiträume ein, so schwärzt sich die *Körperhaut* (aber auch die Leber, die Niere usw.) infolge der Abscheidung von unlöslichem Silbersulfid Ag_2S *dauerhaft schwarz* („*Argyrie*“, „*Argyrose*“). Auch eine Berührung mit Silbernitrat führt zur Hautschwärzung.

seien als wichtigste genannt: der dem Kupferglanz Cu_2S entsprechende „*Silberglanz*“ („*Argentit*“) Ag_2S, der „*Kupfersilberglanz*“ („*Stromeyerit*“) CuAgS (= „$Cu_2S \cdot Ag_2S$“), das „*Fahlerz*“ $(Cu,Ag)_3(Sb,As)S_3$, der „*Proustit*“ („*lichtes Rotgültigerz*“) Ag_3AsS_3 (= „$3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$“), der „*Pyrargyrit*“ (*dunkles Rotgültigerz*“) Ag_3SbS_3 (= „$3\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$“) und der „*Silberantimonglanz*“ („*Margyrit*“) $AgSbS_2$ (= „$Ag_2S \cdot Sb_2S_3$“). In kleiner Menge tritt das Silber auch als Halogenid in Form von „*Hornsilber*“ AgCl („*Chlorargyrit*“) bzw. AgBr („*Bromargyrit*“) auf. Unter den silberhaltigen Erzen ist vor allem der *Bleiglanz* PbS zu nennen, welcher 0.01–1% Silber in Form von Silbersulfid Ag_2S enthält. Ebenso ist häufig der *Kupferkies* $CuFeS_2$ silberhaltig. Bei der Gewinnung von Blei und Kupfer aus diesen Erzen sammelt sich das Silber im *Rohblei* (S. 1004) und *Rohkupfer* (S. 1435) an, aus denen es dann isoliert wird.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Silber enthält die Isotope $^{107}_{47}Ag$ (51.83%) und $^{109}_{47}Ag$ (48.17%), die beide der *NMR-Spektroskopie* zugänglich sind. Die *künstlichen* Nuklide $^{111}_{47}Ag$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 7.5 Tage) und metastabiles $^{110m}_{47}Ag$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 253 Tage) werden als *Tracer* genutzt.

Darstellung

Ausgangsmaterialien für die **technische Gewinnung** von Silber stellen sowohl *Silbererze* als auch *silberhaltige Erze* insbesondere des Bleis und Kupfers dar.

Rohsilber aus Silbererzen. Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen erfolgt meist auf *nassem Wege* durch die **„Cyanidlaugerei“**. Bei diesem Verfahren wird das zu feinem Schlamm zerkleinerte Material unter guter *Durchlüftung* mit 0.1–0.2%iger *Natriumcyanidlösung* ausgelaugt, wobei sowohl metallisches Silber wie Silbersulfid und Silberchlorid als Dicyanoargentat(I) in Lösung gehen:

$$2\,Ag + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 4\,NaCN \rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + 2\,NaOH, \quad (1)$$

$$Ag_2S + 4\,NaCN \rightleftarrows 2\,Na[Ag(CN)_2] + Na_2S, \quad (2)$$

$$2\,AgCl + 4\,NaCN \rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + 2\,NaCl. \quad (3)$$

Da die Reaktion (2) zu einem Gleichgewicht führt, muss bei der Auslaugung *sulfidischer Silbererze* das gebildete Natriumsulfid Na_2S durch Einblasen von Luft oxidiert ($2\,S^{2-} + 2\,O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2\,OH^-$) oder durch Zusatz von Bleisalz gefällt ($Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$) und so aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Aus den erhaltenen klaren Laugen fällt man das (edlere) Silber durch Eintragen von (unedlerem) *Zink*- oder *Aluminiumstaub* (vgl. S. 221) aus ($2\,Ag^+ + Zn \rightarrow 2\,Ag + Zn^{2+}$):

$$2\,Na[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2\,Ag,$$

filtriert dann die Aufschlämmung durch Filterpressen und schmilzt die so erhaltenen, zu 95% aus Silber bestehenden Presskuchen ein. Die Reinigung dieses *Rohsilbers* erfolgt wie später (S. 1454) beschrieben.

Rohsilber aus Bleierzen. Bei der Bleigewinnung aus Bleiglanz findet sich der Silbergehalt des Bleiglanzes (gewöhnlich 0.01–0.03, selten über 1%) im **Werkblei** (S. 1004) wieder. Um das Silber aus diesem zu isolieren, muss es vorher durch „*Parkesieren*“ bzw. – weniger gebräuchlich – „*Pattinsonieren*“ angereichert werden.

Das Verfahren des **Parkesierens** (seit 1842; Erfinder A. Parkes) bedient sich der Tatsache, dass bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 °C *Zink* und *Blei* praktisch *nicht miteinander mischbar* sind, sodass sich geschmolzene Zink-Blei-Mischungen beim Abkühlen unter 400 °C in zwei Schichten – eine flüssige Schicht von Blei (Smp. 327 °C) und eine darauf schwimmende, spezifisch leichtere Schicht von festem Zink (Smp. 419 °C) – trennen, wobei *Silber* in geschmolzenem *Zink leicht löslich* ist und sich beim Erstarren der Zinkschmelze in Form von *Zink-Silber-Mischkristallen* ausscheidet (vgl. S. 1404). Man kann dementsprechend das in geschmolzenem Blei enthaltene Silber gewissermaßen mit geschmolzenem Zink (1–1½% des Bleigewichts) in Form eines auf dem Blei schwimmenden „*Zinkschaums*“ „ausschütteln“.

Dieser silberhaltige, durch anhängendes entsilbertes Blei („*Armblei*“) verunreinigte Zinkschaum wird nun in einem Seigerkessel vorsichtig bis über den Schmelzpunkt des Bleis er-

wärmt, wobei das anhängende Armblei ausseigert, das dann zum Armblei des Entsilberungskessels zurückgegeben wird. Der nach der Ausseigerung zurückbleibende Zinkschaum („*Reichschaum*") enthält rund 75% Blei und bis zu 10% Silber. Aus ihm wird durch Erhitzen das Zink (Sdp. 908 °C) abdestilliert. Das so gewonnene „*Reichblei*", das 8–12% Silber enthält, geht zum „*Treibprozess*" (s. unten).

Die theoretischen Grundlagen des **Pattinsonierens** (seit 1833; Erfinder H. L. Pattinson) ergeben sich aus dem Schmelzdiagramm der Silber-Blei-Legierungen (vgl. S. 1405). Nach diesem Diagramm scheidet sich beim Abkühlen von geschmolzenem silberhaltigem Blei so lange *reines Blei* ab, bis der Gehalt an Silber auf 2.5% (entsprechend dem bei 304 °C schmelzenden Eutektikum) gestiegen ist. Lässt man daher geschmolzenes silberhaltiges Werkblei erkalten und schöpft die dabei sich ausscheidenden Bleikristalle laufend mit siebartigen Schöpflöffeln ab, so bleibt zum Schluss ein „*Reichblei*" zurück, welches bis zu 2.5% Silber enthält.

Während beim Parkesieren etwa vorhandenes Bismut im Armblei zurückbleibt, wird beim Pattinsonieren auch das Bismut zusammen mit dem Silber entfernt. Daher wird das – gegenüber dem Zinkentsilberungsverfahren sonst ganz zurücktretende – Verfahren des Pattinsonierens bei der *Entsilberung bismuthaltigen Werkbleis* angewandt (vgl. S. 824).

Zur *Isolierung des angereicherten Silbers* wird das Reichblei der „*Treibarbeit*" („*Kuppellation*") unterworfen. Sie besteht darin, dass man auf das in einem Flammofen („*Treibherd*") geschmolzene Metall einen *Windstrom* leitet, wodurch das *Blei*, nicht aber das edlere Silber oxidiert wird. Die so gebildete *Bleiglätte* PbO wird laufend durch seitliche Rinnen flüssig (Smp. 884 °C) abgezogen; ein Teil der Glätte wird auch vom Ofenfutter aufgenommen oder dampft weg. Etwa vorhandenes Bismut reichert sich in der zuletzt gebildeten Glätte an. Gegen Ende des Prozesses bleibt auf dem flüssigen Silber nur noch ein feines Häutchen Bleiglätte zurück, das bald hier bald dort zerreißt und dabei die glänzende Oberfläche des geschmolzenen *Silbers* durchblicken lässt („*Silberblick*"). Das gewonnene Rohsilber enthält 95% und mehr Silber und heißt „*Blicksilber*".

Rohsilber aus Kupfererzen. Bei der Kupferdarstellung aus Kupfererzen findet sich der Silbergehalt im **Anodenschlamm** der Kupferraffination (S. 1437). Zur Gewinnung des Silbers hieraus löst man zunächst die Hauptmenge des noch vorhandenen Kupfers durch Behandlung des Schlamms mit Schwefelsäure und Luft. Anschließend wird der so vorbehandelte Schlamm im Doré-Ofen mit Schlackenbildnern mehrere Tage oxidierend geschmolzen, wobei außer der Rohsilber-Fraktion („*Doré-Silber*") Silicat-, Selenit-, Tellurit- und Nitratschlacken entstehen, welche die unedlen Metalle sowie Arsen und Antimon enthalten.

Reinigung von Rohsilber. Die Reinigung des nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnenen Rohsilbers erfolgt zweckmäßig auf *elektrolytischem Wege* (**„Möbius-Verfahren"**). Zu diesem Zwecke vergießt man das Rohsilber zu etwa 1 cm starken *Anodenplatten*, die in analoger Weise wie bei der elektrolytischen Kupferraffination (vgl. Fig. 317, S. 1436) in einer als Elektrolyt dienenden salpetersauren *Silbernitratlösung* mit *Kathoden* aus dünn gewalztem *Feinsilberblech* zusammengeschaltet werden. Bei der Elektrolyse gehen an der Anode *Silber* und die unedleren Beimengungen an *Kupfer* und *Blei* in Lösung, während etwa vorhandenes edleres *Gold* und *Platin* als solches abfällt und sich zusammen mit anderen Resten als „*Anodenschlamm*" in einem „*Anodensack*" sammelt. An der *Kathode* scheidet sich reines **Elektrolytsilber** („*Feinsilber*") aus.

Da die Abscheidung nicht in Form eines glatten, zusammenhängenden Überzugs, sondern in Form loser, verästelter Kristalle („*Dendriten*"; von griech. dentron = Baum) erfolgt, sind zur Vermeidung eines zwischen Anode und Kathode auftretenden Kurzschlusses scherenförmige Abstreifer vorhanden, die sich während der Elektrolyse hin und her bewegen und die Silberkristalle in einen Einsatzkasten abstreifen. Der goldreiche *Anodenschlamm* wird mit Schwefelsäure oder Salpetersäure ausgekocht, eingeschmolzen und für die Goldelektrolyse zu 95–97%igen *Goldanoden* vergossen (S. 1468).

Physikalische Eigenschaften

Silber ist ein *weißglänzendes*[7], in regulären Oktaedern (*kubisch-dichteste* Kugelpackung) kristallisierendes *Metall* der Dichte 10.491 g/cm^3, welches bei 961.9 °C schmilzt und bei 2215 °C unter Bildung eines mehratomigen, blauen Dampfes siedet (Dissoziationsenergie von Ag_2 = 159 kJ/mol). Es *leitet* die *Wärme* und

Elektrizität am besten unter allen Metallen (spez. elektr. Leitf. bei 18 °C = $6.305 \times 10^5\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$) und lässt sich wegen seiner *Weichheit* und *Dehnbarkeit* leicht zu feinsten, blaugrün durchscheinenden Folien von nur 2 µm Dicke aushämmern und zu dünnsten, bei 2 km Länge nur 1 g wiegenden Drähten („*Filigrandraht*“) ausziehen. Silber ist demnach ein besonders *duktiles* Metall. In geschmolzenem Zustande löst es leicht Sauerstoff, der dann beim Erstarren des Silbers unter Aufplatzen der Oberfläche („*Spratzen*“) wieder entweicht. Bezüglich der Lösungen von Cu und Au in Silber vgl. S. 1437. Bezüglich weiterer Eigenschaften von Silber vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe (S. 224) ist das Silber ein *edles Metall* (ε_0 für $Ag/Ag^+ = +0.7991$ V; vgl. Anh. VI). Als solches ist es weniger reaktiv als das homologe Kupfer und oxidiert sich auch bei höherer Temperatur nicht an der *Luft*. Erst bei Anwendung höherer Sauerstoffdrücke (15 bar) verbindet es sich in der *Wärme* (300 °C) mit *Sauerstoff* gemäß dem Gleichgewicht $2\,Ag + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows Ag_2O + 29.8$ kJ. Wegen dieser *Luftbeständigkeit* werden Gebrauchs- und Ziergegenstände aus Kupfer oder Kupferlegierungen häufig mit einem *Silberüberzug* versehen.

Die **Versilberung** geschieht zweckmäßig auf „*elektrolytischem Wege*“ („*galvanische Versilberung*“), indem man auf den Gegenständen das Silber *kathodisch* aus einer Lösung von Kaliumcyanoargentat(I) $K[Ag(CN)_2]$ niederschlägt, aus der sich das Silber nicht wie aus Silbernitratlösungen in gröberen Kristallen (s. oben), sondern in *zusammenhängender* und daher *leicht polierbarer Schicht* abscheidet. Dagegen erfolgt die Versilberung von *Glas* zur Herstellung von *Spiegeln* zweckmäßig auf „*chemischem Wege*“ durch Aufgießen und Erwärmen einer mit einem geeigneten Reduktionsmittel (z. B. Seignettesalz, Hydrazin, Phosphonsäure) versetzten ammoniakalischen Silbernitratlösung.

Bei Metallen, die in der Spannungsreihe oberhalb des Silbers stehen (z. B. Kupfer oder Messing) ist eine Versilberung auch *ohne* elektrischen Strom durch einfaches Verreiben einer aus Silbernitrat, Thiosulfat und Schlämmkreide gewonnenen wässrigen Aufschlämmung auf der Oberfläche des zu versilbernden Gegenstandes möglich („*Anreibeversilberung*“): $2\,Ag^+ + Cu \rightarrow 2\,Ag + Cu^{2+}$.

Das schwärzliche „*Anlaufen*“ des reinen Silbers an der Luft beruht auf einer Reaktion mit dem in bewohnten Räumen stets spurenweise enthaltenen *Schwefelwasserstoff*, wobei sich schwarzes *Silbersulfid* Ag_2S bildet: $2\,Ag + H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O$, das z. B. durch Berühren mit Al-Folie in verd. Na_2CO_3-Lösung leicht wieder zu blankem Ag reduziert werden kann: $3\,Ag_2S + 2\,Al + 3\,CO_3^{2-} + 3\,H_2O \rightarrow 6\,Ag + 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2 + 3\,S^{2-}$.

Nichtoxidierende Säuren wie Salzsäure greifen Silber nicht an. In *Salpetersäure* löst sich Silber leicht, in *konzentrierter Salpeter-* und *Schwefelsäure* erst bei erhöhter Temperatur (Bildung einer schwerlöslichen Schutzschicht von $AgNO_3$ bzw. Ag_2SO_4). Die Auflösung von Silber in *Cyanidlösungen* bei Gegenwart von Sauerstoff (S. 1453) ist auf die starke Verschiebung des Silberpotentials (+0.80 V) um 1.11 V infolge der großen Komplexbildungstendenz zurückzuführen: $Ag + 2\,CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + \ominus$; $\varepsilon_0 = -0.31$ V. Gegen *Ätzalkalien* ist Silber besonders widerstandsfähig, weshalb man im Laboratorium Ätzalkalischmelzen in Silbertiegeln durchführt, da Porzellan- und auch Platintiegel dabei angegriffen werden.

Verwendung, Legierungen

Silber (Weltjahresproduktion: einige zig Megatonnen) wird nicht in reinem Zustand verarbeitet, da es für die gewöhnlichen Zwecke zu *weich* ist. Durch *Legierung* mit *Kupfer* wird es härter, ohne seinen Glanz zu verlieren. Daher bestehen die meisten silbernen Gegenstände aus **Silber-Kupfer-Legierungen**. So enthalten z. B. die Silbermünzen[17] der meisten Staaten 90 % Ag und 10 % Cu, während die silbernen Gebrauchsgegenstände meist aus 80 % Ag und 20 % Cu bestehen. Man bezieht den Silbergehalt silberner Gegenstände gebräuchlicherweise auf 1000 Gewichtsteile und nennt den so sich ergebenden ‰-Gehalt „*Feingehalt*“. Ein 80 %iges Silber weist also beispielsweise einen Feingehalt von 800 auf. „Echte“ Sil-

[17] Besonders erwähnenswert sind hier die zuerst in St. Joachimsthal (Böhmen) seit etwa 1515 geprägten Silbermünzen („*Thaler*“, „*Taler*“), die von 1566–1750 die amtliche Währungsmünze des Deutschen Reiches darstellten und 1908 durch das *Dreimarkstück* ersetzt wurden. Den Namen Taler übernahmen früh auch andere Länder (z. B. USA seit 1792: „*Dollar*“).

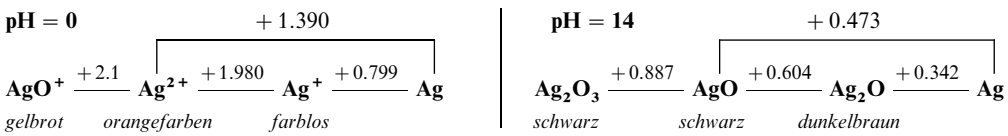
berbestecke müssen nach den deutschen Vorschriften einen Feingehalt von mindestens 800 aufweisen; in den englisch sprechenden Ländern beträgt der Mindestfeingehalt 925 („*Sterling-Silber*"). Beträchtliche Mengen an **reinem Silber** werden weiterhin zum *Versilbern* von Gebrauchsgegenständen (s. oben) (Feingehalt des Silberüberzugs in diesem Falle angegeben in Gew.-% statt in Gew.-‰), zur Herstellung von *Spiegeln* und in der *Elektronik* verbraucht. Im chemischen Apparatebau wird zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit dünnes Silberblech porenfrei auf Stahlunterlagen aufgewalzt. Wie Kupfer wirkt auch Silber in *kolloidaler* oder *ionicher* Form *keimtötend*[16]. Kolloide, proteinhaltige (Schutzkolloid-Wirkung) Lösungen von metallischem Silber („*Kollargol*", „*Protargol*"), Silberfolien, -salben und -tabletten dienen in der Medizin seit langem als bakterien- und pilztötende Mittel („*Antiseptika, Antimykotika*"). Die keimtötende Wirkung der Silber-Ionen ist noch in außerordentlich großer Verdünnung (bis etwa 2×10^{-11} mol/l) feststellbar („*oligo-dynamische Wirkung*"). Solche Spuren von Silber-Ionen gehen infolge der normalen Verunreinigungen des Silbers (Lokalströme) immer in Lösung, weshalb silberne Essgeräte nicht nur ästhetisch, sondern auch hygienisch sind (kupferne Essgeräte sind weniger empfehlenswert, weil sich an der Luft Spuren löslicher Kupferverbindungen bilden, die den Geschmack der Speisen stark beeinträchtigen. Bezüglich der Verwendung von **Verbindungen** des Silbers (AgHal) in der *photographischen* Industrie vgl. S. 1464.

Silber in Verbindungen

Wie das Kupfer tritt auch das Silber in seinen chemischen Verbindungen mit der **Oxidationsstufe < 1** (Anm.[19], S. 1457), **+1** (z. B. AgF, Ag_2O), **+2** (z. B. AgF_2), **+3** (z. B. AgF_4^-, Ag_2O_3) und **+4** (z. B. Cs_2AgF_6) auf. In diesem Falle ist aber die *einwertige* Stufe die *beständigere*, wogegen sich die *zwei-*, *drei-* und *vierwertige* Stufe – abgesehen von Silber(II)-fluorid AgF_2, Silber(II,III)-oxid Ag_3O_4 sowie Silber(III)-oxid Ag_2O_3 – nur bei Stabilisierung durch *Komplexbildung* erhalten lässt.

Das *farblose*, diamagnetische, mit Pd isoelektronische Ion $\mathbf{Ag^+}$ ist zum Unterschied zum homologen Cu^+-Ion auch in **wässriger Lösung** wegen der vergleichsweisen kleinen Hydratisierungsenergie des *orangefarbenen*, diamagnetischen mit Rh isoelektronischen Ions $\mathbf{Ag^{2+}}$ (die Farbe ist ligandenabhängig[8]) *beständig* und stellt – ganz allgemein – die *stabilste und beherrschende Oxidationsstufe* des Silbers dar. In wässeriger Lösung liegt Ag^+ als Tetrahydrat $[Ag(H_2O)_4]^+$ vor (fast alle Ag(I)-Salze kristallisieren aber – von wenigen Ausnahmen wie AgF und $AgClO_4$ abgesehen – *wasserfrei*). Das Ion Ag^{2+}, welches in wässeriger Lösung analog Cu^{2+} als Hexahydrat $[Ag(H_2O)_6]^+$ mit verzerrt-oktaedrischer Koordination der H_2O-Moleküle vorliegt (s. u.), ist nicht nur hinsichtlich der Reaktion $Ag + Ag^{2+}_{aq} \leftrightarrows 2Ag^+_{aq}$ *komproportionierungslabil* ($K = [Ag^+]^2/[Ag^{2+}] \approx 10^{20}$), sondern es vermag zudem das Lösungsmittel Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren: $2Ag^{2+} + H_2O \rightarrow 2Ag^+ + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$. Demgemäß *existiert es in Wasser*, wenn man es etwa durch Oxidation von Ag(I)-Salzen mit Ozon in stark saurer Lösung erzeugt, nur *vorübergehend*. Das *gelbe* (?), mit Ni^{2+} bzw. Ru isoelektronische, diamagnetische Ion $\mathbf{Ag^{3+}}$ ist in Wasser *unbeständig* (Oxidation von H_2O zu O_2).

Der besprochene Sachverhalt folgt in einfacher Weise aus **Potentialdiagrammen** der Oxidationsstufen +3, +2, +1 und 0 des Silbers für die pH-Werte 0 und 14, wonach Ag^+ – anders als Cu^+ (vgl. Potentialdiagramme des Kupfers auf S. 1439) – nicht zur null- und zweiwertigen Stufe *disproportionieren* kann. Darüber hinaus zeigt Ag^{2+} – analog Cu^{2+} – keine Tendenz zum Übergang in die ein- und dreiwertige Stufe, vermag aber – anders als Cu^{2+} – Wasser zu oxidieren (ε_0 für $H_2O/O_2 = +1.229$ V; vgl. hierzu auch Potentialdiagramme des Goldes S. 1469).



Insgesamt wirken ein-, zwei- und dreiwertiges Silber in Wasser weit stärker oxidierend als entsprechende Oxidationsstufen des Kupfers. So beträgt das Normalpotential für den Übergang Cu^+/Cu nur +0.520 V anstelle +0.799 V für den Prozess Ag^+/Ag. In letzteren Fällen lässt sich das Potential allerdings durch Koordination der M^+-Ionen mit weichen Liganden erniedrigen, z. B. AgCl/Ag: +0.222; AgBr/Ag: +0.071; AgI/Ag: −0.152; $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$/Ag: +0.017 V. In Anwesenheit geeigneter Komplexliganden für zweiwertiges oder dreiwertiges Silber können naturgemäß auch deren Redoxpotentiale deutlich erniedrigt werden (vgl. hierzu die Ausführungen bei Kupfer, S. 1439).

Die vorherrschende **Koordinationszahl** von Silber(I) ist wie bei Au(I) und Hg(II) gleich *zwei* (linear in $\mathbf{Ag}(NH_3)_2^+$, $\mathbf{Ag}(CN)_2^-$), doch kommen auch die Koordinationszahlen *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{Ag}I(PR_3)_2$), *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Ag}(PPh_3)_4^+$, $\mathbf{Ag}(SCN)_4^{3-}$), und *sechs* vor (oktaedrisch in **Ag**F, **Ag**Cl,

AgBr). In den Silber(II)-Verbindungen liegt wie im Falle der Cu(II)-Verbindungen eine quadratisch-planare Koordination von *vier* Liganden (z. B. $\mathbf{Ag}(py)_4^{2+}$) oder – selten – eine gestreckt- oder gestaucht-oktaedrische Koordination mit *sechs* Liganden vor (z. B. **Ag**(2,6-Pyridindicarboxylato)$_2$) bzw. eine lineare/quadratisch-pyramidale/trigonal-bipyramidale Koordination mit *zwei*/*fünf*/*fünf* Liganden vor. Auch Silber(III) existiert mit Koordinationszahlen *vier* (quadratisch-planar in $\mathbf{AgF_4^-}$) und *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{AgF_6^{3-}}$).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen Eigenschaften* von **Silberionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Kupfergruppe S. 1309f und 1470 sowie Anm.[2].

2.2 Verbindungen des Silbers[18]

2.2.1 Silber(I)-Verbindungen (d^{10})[18, 19]

Wasserstoffverbindungen

Anders als Cu bildet Ag *kein festes*, *polymeres* **Silber(I)-hydrid AgH**. Doch setzt sich *gasförmiges* Silber mit Wasserstoff zu gasförmigem, *monomerem* Hydrid AgH um, das sich durch Abschrecken in Anwesenheit eines Edelgases in einer Tieftemperaturmatrix isolieren lässt ($d_{AgH} = 1.618$ Å; DE = 226 kJ/mol). Das Boran-Addukt $\mathbf{AgBH_4}$ (*farblos*) zersetzt sich oberhalb $-30\,^\circ$C in Ag, B_2H_6 und H_2, das Alan-Addukt $\mathbf{AgAlH_4}$ (*gelb*) oberhalb $-50\,^\circ$C in Ag, $(AlH_3)_x$ und H_2.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 133 sowie S. 1750). Unter den Silberhalogeniden kommt das **Silberchlorid AgCl** in der Natur als *Hornsilber* vor und fällt als charakteristischer „käsiger", *weißer*, am Licht sich dunkel färbender (S. 1464) Niederschlag beim Versetzen einer *Silbernitratlösung* mit *Chlorid*-Ionen aus:

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

Diese Fällung von schwerlöslichem Silberchlorid dient sowohl zum „*qualitativen Nachweis*" wie zur „*quantitativen Bestimmung von Silber bzw. Chlorid*".

Die *quantitative Bestimmung* kann „*gravimetrisch*" („*gewichtsanalytisch*") durch Wägen des ausgefällten Silberchlorids oder „*titrimetrisch*" („*maßanalytisch*") durch Titration der Silbersalzlösung mit ein-

---

[18] **Literatur.** J. H. Canterford, R. Colton: „*Silver and Gold*", in „Halides of the second and third row transition metals", Wiley 1969, S. 390–402; J. A. McMillan: „*Higher Oxidation States of Silver*", Chem. Rev. **62** (1962) 65–80; I. D. Salter: „*Chemistry of Copper, Silver and Gold*", Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 249–343; S. Jagner, G. Helgesson: „*On the Coordination Number of the Metal in Crystalline Halogenocuprates(I) and Halogenoargentates(I)*", Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 1–47. W. Grochala, R. Hoffmann: „*Existierende und hypothetische intermediärvalente Ag^{II}/Ag^{III}- und Ag^{II}/Ag^{I}-Fluoride als potentielle Supraleiter*", Angew. Chem. **113** (2001) 2816–2859; Int. Ed. **40** (2001) 2742; M. Jansen: „*Homoatomare d^{10}–d^{10}-Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften*", Angew. Chem. **99** (1987) 1136–1149; Int. Ed. **26** (1987) 1098.

[19] Man kennt auch **niedrigwertige Silberverbindungen**. „*Disilbermonofluorid*" $\mathbf{Ag_2F}$ (Silbersubfluorid) entsteht durch Reaktion von fein verteiltem Silber mit AgF in Fluorwasserstoff oder elektrolytisch aus AgF bei niedrigen Stromdichten an der Silberkathode als plättchenförmig kristallisierende, *bronzefarbene*, den *elektrischen Strom leitende*, oberhalb 100 °C in Ag und AgF zerfallende Verbindung (Tab. 133). In Ag_2F (anti-CdI_2-Struktur) wechseln sich Ag-Doppelschichten (metallische AgAg-Bindungen; Abstände 2.996 Å; zum Vergleich: in Ag-Metall 2.89 Å, AgAg-Van-der-Waals-Kontakt 3.40 Å) mit F-Schichten ab (ionische AgF-Bindungen im Sinne einer Verbindungsformulierung $[Ag_2]^+F^-$; Abstände 2.814 Å). Eine Ag_2F-ähnliche Schichtstruktur weist auch $\mathbf{Ag_2NiO_2} = [Ag_2]^+[NiO_2]^-$ auf (demgegenüber: $Ag_2PdO_2 = [Ag^+]_2[PdO_2]^{2-}$). Ähnlich wie in Ag_2F leitet auch „*Trisilberoxid*" $\mathbf{Ag_3O}$ (Silbersuboxid) den elektrischen Strom. Der durch Erhitzen von AgO in einem Ag-Gefäß in Anwesenheit von H_2O bei 80 °C und 4000 bar gewinnbaren Verbindung kommt näherungsweise die anti-BiI_3-Struktur zu (Sauerstoff in $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken jeder übernächsten Schicht einer hexagonal-dichtesten Ag-Packung). Die Struktur von Ag_3O lässt sich allerdings auch im Sinne von $[Ag_6^{4+}][O^{2-}]_2$ als Folge von Schichten aus Ag_6^{4+}-Oktaedern und O^{2-}-Ionen formulieren (AgAg-Abstände innerhalb Ag_6^{4+} zwischen $Ag_6^{4+} = 2.757$ und $2.863 \geq 2.986$ Å; AgO-Abstand = 2.29 Å). Auch andere Verbindungen mit **Silberclustern** wurden aufgefunden (vgl. hierzu Goldcluster, S. 1480): So enthalten die aus Ag und EO_2 (E = Si, Ge) bei hohen Sauerstoffdrücken gebildeten Verbindungen $\mathbf{Ag_5EO_4} = [Ag_6^{4+}][Ag_4(EO_4)_2]^{4-}$ ebenfalls Ag_6^{4+}-Oktaeder mit AgAg-Abständen von 2.7–2.9 Å neben Ag^+-Ionen und die aus Ag, Os sowie O_2 zugängliche Substanz $\mathbf{Ag_{13}OsO_6} = [Ag_{13}^{4+}][OsO_6]^{4-}$ silberzentrierte Ag_{12}-Ikosaeder mit AgAg-Abständen von 2.5–3.0 Å. Analog Cu bildet Silber auch „*Silbercarbonyle*" $\mathbf{Ag(CO)_3}$ und $\mathbf{Ag_2(CO)_6}$, die allerdings nur bei tiefen Temperaturen (10 K bzw. 30 K) existieren (vgl. Anm.[9]).

gestellter Chloridlösung bzw. der Chloridlösung mit eingestellter Silbersalzlösung („*Argentometrie*") erfolgen („*Fällungsanalyse*"). Der Endpunkt bei der Titration macht sich durch ein plötzliches *Klarwerden* der über dem Niederschlag stehenden Lösung bemerkbar („*Klarpunkt*"). Solange die Lösung nämlich noch überschüssige Chlorid- oder Silber-Ionen enthält, wirken diese stabilisierend auf das bei der Fällung neben dem käsigen Niederschlag gebildete kolloide Silberchlorid ein (vgl. S. 166), sodass die Lösung über dem Niederschlag trübe erscheint. In dem Augenblick, in dem die letzte Menge des stabilisierenden Ions ausgefällt ist, flockt das Kolloid aus. Zur scharfen Erkennung und Bestimmung der Opaleszenz und des Klarpunktes bedient man sich bei Präzisionsanalysen eines Trübungsmessers („*Nephelometer*"; von griech. nephele = Nebel).

1 Liter Wasser löst bei 25 °C nur 1.3×10^{-5} mol Silberchlorid auf ($L_{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$). Auch in Salpetersäure ist Silberchlorid praktisch unlöslich. Sehr leicht löst es sich unter Komplexsalzbildung in Ammoniak-, Natriumthiosulfat- und Kaliumcyanidlösungen:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-, \quad (1a)$$

$$AgCl + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-, \quad (2a)$$

$$AgCl + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + Cl^-. \quad (3a)$$

wobei die Komplexstabilität in der angegebenen Reihenfolge zunimmt.

Tab. 133 Halogenide, Oxide und Sulfide des Silbers (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[a)]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
Ag(< I)	**Ag_2F**, *bronzef.* Zers. 100 °C ΔH_f − 212 kJ anti-$CdCl_2$-Str.	–	–	–	**Ag_3O**, *dunkel* näherungsweise anti-BiI_3-Str. 18	–
Ag(I)	**AgF**, *gelb* 435/1150 °C ΔH_f − 204 kJ NaCl-Strukt., KZ = 6	**AgCl**, *farbl.* 455/1550 °C ΔH_f − 127 kJ NaCl-Strukt., KZ = 6	**AgBr**, *hellgelb* 430/1533 °C ΔH_f − 100 kJ NaCl-Strukt., KZ = 6	**AgI**, *gelb* 558/1504 °C ΔH_f − 61.9 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	**Ag_2O**, *dunkel* Zers. > 200 °C ΔH_f − 30.7 kJ Cu_2O-Strukt. KZ = 2	**Ag_2S**, *dunkel* Zers. > 200 °C ΔH_f − 31.8 kJ Raumstrukt. KZ = 2, 3
Ag(II, III)	**AgF_2**, *blau*[b),c)] **Ag_2F_5**, *braun*[c)] **Ag_3F_8**, *rotbraun*[c)] **AgF_3**, *rot*[c)]	–	–	–	**AgO**, *dunkel*[d)] **Ag_3O_4**, *dunkel*[d)] **Ag_2O_3**, *dunkel*[d)] Raumstrukt.	–

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1461). – **b)** Jahn-Teller-verzerrt. – **c)** **α-AgF_2** = $Ag^{II}F_2$ (Normaltemperaturform; Smp. 690 °C; $\Delta H_f = -365$ kJ/mol; KZ = **4** + 2); **β-AgF_2** = $Ag^{I}Ag^{III}F_4$ (Hochtemperaturform); **Ag_2F_5** = $[Ag^{II}F][Ag^{III}F_4]$ (KZ = **2** + 4 (Ag^{II}), **4** + 2 (Ag^{III})), **Ag_3F_8** = $Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2$ (KZ = **4** + 2 (Ag^{II}, Ag^{III})), **$Ag^{III}F_3$** (KZ = **4** + 2; AuF_3-Struktur). – **d)** **AgO** = $Ag^{I}Ag^{III}O_2$ (Zers. > 100 °C in Ag + O_2; KZ = 2 (Ag^{I}), 4 (Ag^{III})); **Ag_3O_4** = $Ag^{II}Ag^{III}_2O_4$ (Zers. in AgO + O_2; KZ = 4 (Ag^{II}, Ag^{III})), **$Ag^{III}_2O_3$** (Zers. > 20 °C; KZ = 4; Au_2O_3-Struktur).

In entsprechender Weise wie AgCl fällt **Silberbromid AgBr** (Tab. 133) beim Zusammengeben einer *Silbersalzlösung* und *Bromidlösung* als käsiger, *gelblichweißer*, lichtempfindlicher Niederschlag aus. Es ist in Wasser noch schwerer löslich als Silberchlorid ($L_{AgBr} = 5.0 \times 10^{-13}$) und löst sich in Ammoniak schwer, in Thiosulfat- und Cyanidlösung leicht auf. Das in Wasser noch schwerer lösliche *gelbe*, lichtempfindliche **Silberiodid AgI** ($L_{AgI} = 8.5 \times 10^{-17}$) löst sich weder in Ammoniak noch in Thiosulfatlösung, sondern nur noch in Cyanidlösung auf. Zum Unterschied von den übrigen Ag(I)-halogeniden ist *gelbes* **Silber(I)-fluorid AgF** (Tab. 133) nicht lichtempfindlich, in Wasser sehr leicht löslich (1800 g pro Liter bei 25 °C) und bildet Hydrate wie $AgF \cdot 4H_2O$ (stabil von −14 bis +18.7 °C) und $AgF \cdot 2H_2O$ (stabil bis 39.5 °C). AgF, das aus AgO und Fluorwasserstoff gewinnbar ist, wirkt als mildes Fluoridierungsmittel für Elementhalogenide. – Bezüglich der *Lichtempfindlichkeit* der Silberhalogenide vgl. S. 1464.

Strukturen. Unter den Silber(I)-halogeniden kristallisieren das Fluorid **AgF**, Chlorid **AgCl** und Bromid **AgBr** nicht mit ZnS-Struktur, wie bei Vorliegen einer „I/VII-Verbindung" (S. 1199) erwartet würde, sondern mit der *NaCl-Struktur*. Das Iodid **AgI** bildet demgegenüber sowohl eine kubische *Zinkblende-Struk-*

tur (γ-AgI; bis 136 °C stabil) als auch eine hexagonale *Wurtzit-Struktur* aus (β-AgI; beständig zwischen 136–146 °C). Bei der bei 146 °C einsetzenden Phasenumwandlung von β-AgI in kubisches α-AgI bleibt das *Iodid-Teilgitter* – abgesehen von kleinen Lageänderungen der Anionen – starr, während das *Silber-Teilgitter* „schmilzt", was eine starke Erhöhung der *Ionenleitfähigkeit* von 3.4×10^{-4} auf $1.31\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ zur Folge hat. In α-AgI mit kubisch-raumzentriertem Iodid-Teilgitter sind die Ag^+-Ionen auf insgesamt 42 Plätze statistisch verteilt (6/12/24 Plätze mit zwei/drei/vier Iodnachbarn in Abständen von 2.52/2.67/2.86 Å). Einen anderen derartigen „*Schnellionenleiter*" stellt etwa Ag_2HgI_4 dar, einen noch besseren $RbAg_4I_5$ (Ionenleitfähigkeit $30\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$).

Komplexe. Das unterschiedliche Verhalten der drei Silberhalogenide gegenüber Ammoniak, Thiosulfat und Cyanid ist darauf zurückzuführen, dass die Komplexionen (1a), (2a) und (3a), wenn auch nur *spurenweise*, so doch in der Richtung vom Ammoniak- zum Cyanidkomplex hin *merklich abnehmend* dissoziiert sind:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3, \tag{1b}$$

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftarrows Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-}, \tag{2b}$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2\,CN^-. \tag{3b}$$

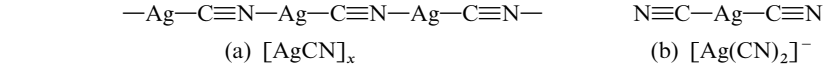
Daher überschreitet zwar die Silberionen-Konzentration einer gesättigten Lösung des leichter löslichen und in Lösung praktisch vollkommen dissoziierten *Silberchlorids* die Silberionen-Konzentration *aller drei* Komplexionen, sodass sich bei Zugabe von Ammoniak, Thiosulfat oder Cyanid zu einer Silberchlorid-Aufschlämmung die Gleichgewichte (1b), (2b) und (3b) nach links verschieben, entsprechend einer Auflösung des Chlorids. Dagegen reicht die wesentlich geringere Silberionen-Konzentration im Falle einer gesättigten *Silberbromidlösung* nur zur Verschiebung der Gleichgewichte (2b) und (3b), im Falle einer gesättigten *Silberiodidlösung* nur noch zur Verschiebung des Gleichgewichts (3b) nach links aus. Die Tatsache, dass aus allen drei Silberkomplexsalz-Lösungen mit *Schwefelwasserstoff* schwarzes *Silbersulfid* Ag_2S ausgefällt wird, zeigt, dass die dem Löslichkeitsprodukt des Silbersulfids ($L_{Ag_2S} = 5.5 \times 10^{-51}$) entspr. Silberionen-Konzentration noch kleiner als selbst die des Silbercyanidkomplexes ist. Damit ergibt sich für die genannten Silberverbindungen folgende Reihe abnehmender Ag^+-Ionenkonzentration:

$$AgCl > [Ag(NH_3)_2]^+ > AgBr > [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} > AgI > [Ag(CN)_2]^- > Ag_2S.$$

Dieser Reihe entsprechend können aus den verschiedenen Komplexsalzlösungen durch Zusatz löslicher Halogenide bzw. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nur die *rechts*, nicht aber die *links* neben den Komplexen stehenden binären Silberverbindungen ausgefällt werden. Umgekehrt wird jedes Silberhalogenid nur von dem *rechts*, nicht von dem *links* stehenden Komplexbildner aufgelöst.

Analog den Kupfer(I)-halogeniden CuX (S. 1441) bilden auch die Silber(I)-halogenide AgX (X = Cl, Br, I) mit Phosphanen oder Arsanen $L = PR_3$, AsR_3 Komplexe des Typus $[L_3AgX]$, $[L_2AgX]_2$ und $[LAgX]_4$, in welchen dem Silber-Ion aber nicht wie in den weiter oben besprochenen Komplexen die Koordinationszahl 2, sondern 4 zukommt. Neben cubanartig gebautem $[LAgX]_4$ existieren auch stufenartig strukturierte $[LAgX]_4$-Komplexe mit der Koordinationszahl 3 der Ag-Atome (vgl. $[LCuX]_4$, S. 1442). Ferner kennt man Halogenoargentate wie $Ag_2Cl_4^{2-}$, $Ag_2Br_4^{2-}$, $Ag_3I_4^-$, $Ag_4I_8^{4-}$. Bzgl. der Bildung von Komplexen wie $[Ag_6(PPh_2)_6(PtBu_3)_2]$, $[Ag_{18}(PPh)_8(PhPSiMe_3)_2(PPr_3)_8]$ oder $[Ag_{114}Se_{34}(SeBu)_{46}(PtBu_3)_{14}]$ vgl. bei Kupfer, S. 1442.

Cyanide (vgl. S. 1759). Das beim Versetzen einer *Silbernitrat-Lösung* mit *Cyanid-Ionen* anfallende *farblose* **Silber(I)-cyanid AgCN** bildet wie CuCN und AuCN (s. dort) ein lineares Kettenmolekül (a) und ist damit zugleich ein Cyanid (AgCN) und ein Isocyanid (AgNC).



(a) $[AgCN]_x$ (b) $[Ag(CN)_2]^-$

Da die AgC-Bindungen fester sind als die AgN-Bindungen, entstehen bei der Umsetzung von AgCN mit Alkylhalogeniden RX hauptsächlich Isonitrile RNC, während die entsprechende Umsetzung der salzartigen Alkalicyanide M^+CN^- hauptsächlich Nitrile RCN ergibt. Ähnlich wie AgCN ist auch der beim Auflösen von AgCN in Cyanid-Lösungen entstehende **Cyanokomplex $[Ag(CN)_2]^-$** (b) (Verwendung zur galvanischen Versilberung) linear aufgebaut. Das mit dem Pseudohalogenid AgCN verwandte **Silber(I)-thiocyanat AgSCN** („*Silber(I)-rhodanid*") bildet eine am S-Atom gewinkelte Kette —Ag—S—C≡N—Ag—S—C≡N— und ist damit zugleich ein Thiocyanat (AgSCN) und Isothiocyanat (AgNCS).

Azide (S. 1761). Das explosive, aus Silber(I)-Salzen und Natriumazid in Wasser als *farbloser* Niederschlag erhältliche **Silber(I)-azid AgN_3** enthält demgegenüber Silberionen, die tetraedrisch von vier Azidgruppen umgeben sind (jede N_3-Gruppe koordiniert ihrerseits $4\,Ag^+$-Ionen tetraedrisch). Es geht, innig mit einer

äquimolaren Menge CsN_3 vermischt, bei Drücken > 10 kbar in den Azidokomplex $[Ag(N_3)_2]^-$ über, in welchem Ag^+ digonal von zwei N-Atomen koordiniert vorliegt: N═N═N—Ag—N═N═N (das komplexe Anion ist nicht linear, sondern am α-N-Atom gewinkelt)

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 133 sowie S. 1762). Unter den Silberoxiden fällt das **Silber(I)-oxid Ag_2O** beim Versetzen einer *Silbersalzlösung* mit *Laugen* als *dunkelbrauner* Niederschlag aus:

$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- \;\rightarrow\; 2\,AgOH \;\rightleftarrows\; Ag_2O + H_2O.$$

Die Zwischenstufe, **Silber(I)-hydroxid AgOH**, kann aus alkoholischer Lösung gefällt werden. Ag_2O (Struktur wie Cu_2O, S. 1443) löst sich nur wenig in Wasser (0.2 mmol/l bei 25 °C); die Lösung reagiert infolge Anwesenheit von AgOH *basisch* und absorbiert aus der *Luft* CO_2 unter Bildung von Ag_2CO_3. Wegen des stark basischen Charakters von AgOH reagieren die *Silbersalze* zum Unterschied von den meisten anderen Schwermetallsalzen in wässriger Lösung *neutral*, unterliegen also nicht wie diese der Hydrolyse. Beim Erhitzen auf über 160 °C unter Normaldruck zerfällt Ag_2O, das thermisch wesentlich instabiler als Cu_2O ist, vollständig in seine Elemente: $31.1\ kJ + Ag_2O \rightleftarrows 2\,Ag + \frac{1}{2}O_2$. Will man es daher bei erhöhter Temperatur aus den Elementen gewinnen, so muss man einen Sauerstoffdruck wählen, der höher als der Dissoziationsdruck ist (vgl. S. 1455). Reduktionsmittel wie Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid reduzieren das Oxid leicht (wesentlich leichter als Cu_2O) zum Metall. In stark alkalischer Lösung bildet Ag_2O das **Hydroxoargentat(I) $Ag(OH)_2^-$**. Die Behandlung wasserlöslicher Halogenide mit einer Ag_2O-Suspension ($MX_n + n\,AgOH \rightarrow M(OH)_n + n\,AgX$) stellt wegen der Unlöslichkeit der Silberhalogenide (S. 1458) eine bequeme Methode zur Darstellung von Hydroxiden dar. Beim Erhitzen von Ag_2O mit K_2O oder Cs_2O bildet sich **„Argentat(I)" M^IAgO** (enthält $Ag_4O_4^{4-}$-Ringe mit linearen OAgO-Gruppierungen).

Silber(I)-Salze von Oxo- und anderen Säuren. Das wichtigste Silbersalz ist **Silber(I)-nitrat $AgNO_3$**. Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Silberverbindungen. Man gewinnt es durch Auflösen von *Silber* in *Salpetersäure*:

$$3\,Ag + 4\,HNO_3 \;\rightarrow\; 3\,AgNO_3 + NO + 2\,H_2O$$

in Form *farbloser* rhombischer, bei 212 °C schmelzender Kristalle. Es löst sich, ohne hygroskopisch zu sein, in Wasser sehr leicht (215 g bei 20 °C, 910 g bei 100 °C in 100 g Wasser) und mit beträchtlicher Abkühlung zu einer neutral reagierenden Lösung. Mit der Haut reagiert festes $AgNO_3$ unter *Abscheidung von Ag schwärzend* sowie zugleich unter *Bildung von HNO_3 ätzend* ein (schematisch: $AgNO_3 + H$ (aus der Haut) $\rightarrow Ag + HNO_3$). Daher dienen Stäbchen von Silbernitrat als „*Höllenstein*" („*Lapis infernalis*") in der Medizin zur Beseitigung von Wucherungen.

Das durch Lösung von Silber in heißer konzentrierter Schwefelsäure erhältliche **Silbersulfat Ag_2SO_4** löst sich in Wasser nur wenig. **Silberperchlorat $AgClO_4$** löst sich dagegen nicht nur leicht in Wasser, sondern auch in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und Nitromethan. *Hellgelbes* **Silbercarbonat Ag_2CO_3** wird aus $AgNO_3$-Lösungen durch K_2CO_3 gefällt. Außer Oxosäuren liefern auch viele andere starke Säuren Ag(I)-Salze, z. B. **$AgAsF_6$**, **$AgSbF_6$**, **$AgBF_4$**, **$AgBR_4^F$**, **$AgAl(CR_3^F)_4$** ($R^F = CF_3$). Die Ag^+-Ionen solcher Salze wirken als Lewis-Säuren hinsichtlich weicher Lewis-Basen wie I_2, S_8, Se_6, P_4, CO, $H_2C{=}CH_2$, $HC{\equiv}CH$: Bildung von Komplexen wie $[AgI_2^+]_x$, $[AgS_8]^+$, $[Ag(S_8)_2]^+$, $[AgSe_6^+]_x$, $[Ag(P_4)_2]^+$, $[Ag(CO)_n]^+$ ($n = 1$–4), $[Ag(C_2H_4)_3]^+$, $[Ag(C_2H_2)_3]^+$ (vgl. bei den betreffenden Liganden).

Sonstige Chalkogenverbindugen. Das beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in *Silbersalz-Lösungen* als *schwarzer* Niederschlag ausfallende **Silber(I)-sulfid Ag_2S** (Tab. 133) ist das schwerstlösliche Silbersalz ($L_{Ag_2S} = 5.5 \times 10^{-51}$). Das Sulfid (Ag mit 2 sowie 3 Schwefelnachbarn) bildet sich auch glatt *aus den Elementen* oder bei der Einwirkung von H_2S auf Silbermetall. Die Ag_2S-Bildung nutzt man bei der „*Heparprobe*" (von griech. heper = Leber) zum qualitativen Nachweis von S in Schwefelverbindungen, indem man letztere bei Gegenwart eines Na_2CO_3-Überschusses mit Kohle zu Na_2S reduziert, welches

mit Wasser befeuchtet auf einem Silberblech einen braunen (leberfarbigen) Fleck von Ag_2S erzeugt. Unter den weiteren „*Silber(I)-chalkogeniden*" seien genannt: **AgSe**, **Ag_2Se_3**, **$AgSe_2$**; **Ag_5Te_3**, **AgTe**, **$AgTe_3$** (jeweils metallischer Charakter).

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den **Penteliden** sind sowohl das **Silbernitrid Ag_3N** (bildet sich bei Zugabe von Ag_2O zu einer ammoniakalischen Acetonlösung als explosives, oberhalb 140 °C in Ag und N_2 zerfallendes Pulver) als auch das **Silberazid AgN_3** thermolabil, die **Silberphosphide Ag_3P**, **AgP**, **Ag_2P_3 AgP_2, AgP_3** deutlich thermostabiler. *Nitridokomplexe des Silbers* kennt man bisher nicht. Als Beispiel für **Tetrelide** sei das **Silbercarbid Ag_2C_2** (explosives Acetylenderivat), als Beispiele für **Trielide** das **Silberborid AgB_2** und **Silber-Aluminium-Legierungen** (z. B. Ag_3Al, Ag_2Al) genannt. Man kennt ferner viele Ag(I)-Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen Resten* (z. B. Ammin-Komplexe, Organische Verbindungen des Silbers; s. dort).

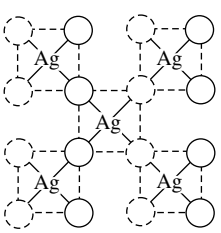
2.2.2 Silber(II)-Verbindungen (d^9)[18]

Silber(II)-Fluoride (Tab. 133). Das **Silber(II)-fluorid AgF_2** entsteht bei Einwirkung von Fluor auf sehr fein verteiltes Silber („*molekulares Silber*") unter starker Wärmeentwicklung in seiner „*α-Form*" (*Niedertemperaturform*) als eine im reinen Zustande *blaue*, antiferromagnetische Verbindung ($T_c = 163$ K), welche bei Luftkontakt *braun* wird und bei höheren Temperaturen in seine „*β-Form*" (*Hochtemperaturform*) übergeht:

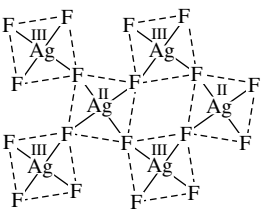
$$Ag + F_2 \leftrightarrows AgF_2 + 365\,kJ.$$

In **α-AgF_2** liegen gemäß (a) gefaltete Schichten eckenverknüpfter AgF_4-Quadrate vor (Ag in Papierebene, Kolumnen von F-Atomen abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene), die in der Weise übereinander liegen, dass Ag^{2+} zusätzlich von 2 F-Atomen und damit insgesamt von 6 F-Atomen *gestreckt-oktaedrisch* koordiniert wird (AgF-Abstände in/zwischen den Schichten 2.07/2.58 Å). **β-AgF_2** enthält demgegenüber im Sinne der Formulierung $Ag^IAg^{III}F_4$ kein zweiwertiges, sondern ein- und dreiwertiges Silber (bzgl. der Koordination von Ag^I und Ag^{III} vgl. das vor- und nachstehende Unterkapitel).

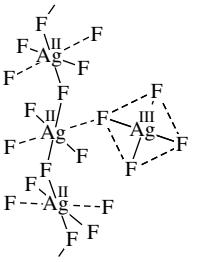
AgF_2 ist vergleichsweise *thermostabil* (Dissoziationsdruck beim Smp. von 690 °C 0.1 bar), aber *wasserempfindlich*. Es wirkt als gutes *Fluorierungsmittel* ($161\,kJ + AgF_2 \rightarrow AgF + \frac{1}{2}F_2$) und kann an Stelle von freiem Fluor benutzt werden, da bei seiner Verwendung die Schwierigkeiten wegfallen, welche die Verunreinigungen des elementaren Fluors – namentlich O_2 – mit sich zu bringen pflegen. Die hervorragende katalytische Wirkung des Silbers bei der Umsetzung von Gasen mit Fluor dürfte ebenfalls auf die intermediäre Bildung von AgF_2 zurückzuführen sein. Mit *Fluoriddonatoren* (M^IF, $M^{II}F_2$) bildet AgF_2 häufig *blaue* „*Fluoroargentate(II)*" des Typs AgF_3^-, AgF_4^{2-} und AgF_6^{4-} (z. B. M^IAgF_3 und $M^I_2AgF_4$ mit M^I = K, Rb, Cs; $M^{II}AgF_4$ mit M^{II} = Ca, Sr, Ba; Ba_2AgF_6) und *Fluoridakzeptoren* (EF_3, EF_4, EF_5) *blaue*, *grüne*, *braune* „*Silber(II)-Salze*" mit Kationen Ag^{2+} sowie AgF^+ (z. B. $Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2$ = **Ag_3F_8**, $Ag^{II}[SnF_6]$, $Ag^{II}[SbF_6]_2$, $[Ag^{II}F][Ag^{III}F_4]$ = **Ag_2F_5**, $Ag^{II}F[SbF_6]$).



(a) **-AgF_2**
◌ / ◯ = F über/unter Ag-Ebene



(b) **Ag_3F_8**
= $Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2$



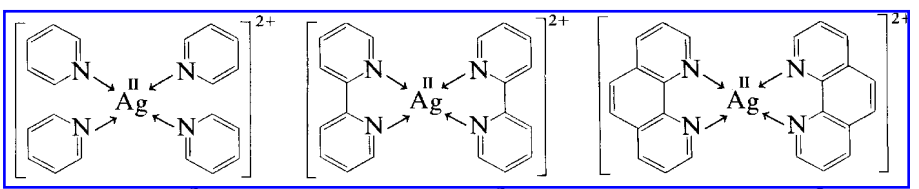
(c) **Ag_2F_5**
= $[Ag^{II}F][Ag^{III}F_4]$

Unter den **Fluoroargentaten(II)** enthält $CsAgF_3$ dreidimensional eckenverknüpfte, *gestreckte* AgF_6-Oktaeder (vgl. ReO_3- sowie Perowskit-Struktur), Cs_2AgF_4 zweidimensional eckenverknüpfte, *gestauchte*

AgF_6-Oktaeder, $BaAgF_4$ isolierte AgF_4-Quadrate und Ba_2AgF_6 isolierte AgF_6-Oktaeder. In **Silber(II)-Salzen** wie etwa $Ag[SbF_6]_2$ werden die Silberionen häufig gestreckt oktaedrisch von sechs F-Atomen koordiniert, welche im vorliegenden Falle von sechs SbF_6-Ionen stammen (neben paramagnetischem α-$Ag^{II}[SbF_6]_2$ existiert auch diamagnetisches β-$Ag[SbF_6]_2 = Ag^{I}Ag^{III}[SbF_6]_4$). Die AgF^+-Salze enthalten demgegenüber $[AgF^+]_\infty$-*Ketten* (···F—Ag—F—Ag—F—Ag···), die wie in $[AgF][BF_4]$ *linear*, wie in $[AgF]_2[AsF_6][AgF_4]$ an den F-Atomen *gewinkelt* oder wie in $[AgF][AsF_6]$ an den F- und Ag-Atomen *gewinkelt* sein können. Die Ag-Ionen sind in jedem Falle zusätzlich mit vier F-Atomen der Anionen schwach verbunden und liegen demnach in Form *gestauchter* AgF_6-Oktaeder mit gemeinsamen *trans*-ständigen F-Atomen vor. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Strukturen der oben wiedergegebenen **gemischt-valenten Silberhalogenide** Ag_3F_8 und Ag_2F_5. In $\mathbf{Ag_3F_8} = Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2$ liegen – in Längsrichtung gefaltete – Bänder eckenverknüpfter $Ag^{II}F_4$- und $Ag^{III}F_4$-Quadrate vor (Abstände $Ag^{II}F/Ag^{III}F = 2.1–2.2/1.8–1.9$ Å; vgl. Fig (b)). Die Ag-Ionen werden zusätzlich von zwei F-Atomen parallel verlaufender Bänder schwach koordiniert (Abstände AgF 2.6–3.3 Å) und liegen somit in Form gesteckter AgF_6-Oktaeder vor. Das Fluorid $\mathbf{Ag_2F_5} = [Ag^{II}F][Ag^{III}F_4]$ enthält gemäß (c) und im Sinne des oben Besprochenen $[AgF]_\infty$-Ketten (Abstände AgF ca. 2.02 Å; ∢ AgFAg/FAgF ca. 145/178°), wobei die Ag-Ionen zusätzlich von vier F-Atomen aus vier quadratisch-planaren AgF_4^--Ionen schwach verknüpft sind (Abstände $Ag^{III}F/Ag^{II}F$ 1.89–1.92/2.14–2.58 Å; nur eine AgF_4-Gruppe ist in (c) wiedergegeben). Die Koordination von Ag^{II} ist somit gestaucht-oktaedrisch.

Silber(II)-Oxide (Tab. 133). Die Zweiwertigkeit des Silbers in AgF_2 sowie auch in $Ag(OSO_2F)_2$ und anderen Salzen wird durch magnetische Messungen (S. 1414) bestätigt. Das u. a. durch Oxidation von Ag_2O mit $S_2O_8^{2-}$ in alkalischer Lösung bei 90 °C gewinnbare *schwarze*, halbleitende, bis etwa 100 °C beständige **Silbermonoxid AgO** (Tab. 133) ist gemäß seinem Diamagnetismus kein Silber(II)-oxid (das paramagnetisch sein müsste) und auch kein Silber(I)-peroxid Ag_2O_2 (das beim Ansäuern H_2O_2 ergeben müsste), sondern ein Silber(I,III)-oxid $Ag^{I}Ag^{III}O_2$ (jedes Ag^+ ist linear von 2, jedes Ag^{3+} quadratisch-eben von 4 O-Atomen umgeben). Folglich disproportioniert Ag^{2+} zwar nicht in einer Fluoridionen-, aber in einer Oxidionen-Umgebung in Ag^+ und Ag^{3+}. Beim Auflösen von AgO in starken Säuren wird intermediär $Ag(H_2O)_6^{2+}$ gebildet, während in alkalischer Lösung in Gegenwart komplexbildender Agentien Ag(III)-Komplexe erhalten werden. Anders als in Silbermonoxid liegt in **Trisilbertetraoxid $\mathbf{Ag_3O_4}$** (Tab. 133) entsprechend der Formulierung $Ag^{II}Ag_2^{III}O_4$ auch zweiwertiges Silber vor. Es wird durch anodische Oxidation einer wässerigen Lösung von AgF bzw. $AgClO_4$ als kristalliner, bei 63 °C in AgO und O_2 zerfallender Feststoff erhalten (in Ag_3O_4 ist jedes Ag^{2+}- und Ag^{3+}-Ion quadratisch-planar von vier O-Atomen umgeben; die AgO_4-Quadrate bilden über gemeinsame Ecken und Kanten einen Raumnetzverband).

Silber(II)-Komplexe mit neutralen Donoren. Als geeignete Oxidationsmittel für die Bildung von **Silber(II)-Komplexen** aus Silber(I)-Salzen haben sich *Peroxodisulfate* ($S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$) und der *elektrische Strom* (anodische Oxidation), als *Komplexbildner* u. a. *Pyridin* C_5H_5N (d) 2,2′-Bipyridyl $C_{10}H_8N_2$ (e) und o-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ (f) bewährt (quadratisch-planare Anordnung der 4 N-Atome um das Ag^{2+}-Ion in allen drei Fällen).

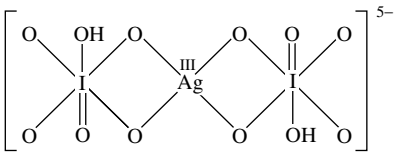


(d) $\mathbf{[Ag(py)_4]^{2+}}$ (e) $\mathbf{[Ag(bipy)_2]^{2+}}$ (f) $\mathbf{[Ag(phen)_2]^{2+}}$

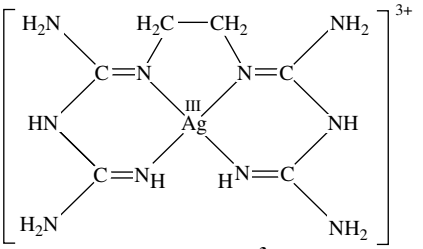
So erhält man z. B. durch Zufügen einer halb gesättigten Lösung von Kaliumperoxodisulfat zu einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin C_5H_5N („py“) prächtig *orangefarbene* Prismen des Peroxodisulfats $[Ag(py)_4]S_2O_8$ (d). Durch elektrolytische Oxidation einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin ist das – gleichfalls in orangeroten Kristallen kristallisierende – Nitrat $[Ag(py)_4](NO_3)_2$ erhältlich. Bei der Oxidation einer Lösung von Silbernitrat und o-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ („phen“) mit Ammoniumperoxodisulfat fällt das *schokoladebraune* Peroxodisulfat $[Ag(phen)_2]S_2O_8$ (f) aus, das sich in konzentrierter Salpetersäure durch Umsatz mit den entsprechenden Salzen in das Perchlorat, Chlorat, Nitrat und Sulfat überführen lässt. Die Salze bilden mit den analogen Verbindungen des zweiwertigen Kupfers und Cadmiums Mischkristalle und machen aus Iodidlösungen die berechnete Menge Iod frei: $Ag^{2+} + I^- \rightarrow Ag^+ + \frac{1}{2}I_2$. Durch Umsatz von Silbernitrat, 2,2′-Bipyridyl $C_{10}H_8N_2$ („bipy“) und Kaliumperoxodisulfat kommt man zum *rötlich-braunen* Peroxodisulfat $[Ag(bipy)_2]S_2O_8$ (e), das sich durch doppelte Umsetzung mit anderen Salzen in das Nitrat, Chlorat, Perchlorat und Hydrogensulfat überführen lässt.

2.2.3 Silber(III)- und Silber(IV)-Verbindungen (d^8, d^7)[18]

Die Oxidation von Ag(I) zu Ag(III) (Ag^{3+} isoelektronisch mit Pd^{2+} und Ru) gelingt ebenfalls nur mit *starken Oxidationsmitteln*, insbesondere in Anwesenheit von Komplexbildnern (ε_0 für $Ag^+/AgO^+ = \sim +2$ V; vgl. Potentialdiagramm, S. 1456). So erhält man etwa durch Oxidation von Ag^+ mit $S_2O_8^{2-}$ in stark alkalischen Lösungen von Salzen der *Periodsäure* $IO(OH)_5$ und *Tellursäure* $Te(OH)_6$ diamagnetische, *gelbe* **Silber(III)-Komplexe** dieser Säuren wie $K_5[Ag(IO_6H)_2]$ (a) und $Na_5[Ag(TeO_6H_2)_2]$ (planare Anordnung der 4 O-Atome (vgl. entsprechende Cu(III)-Verbindungen, S. 1450); auch bildet sich in Gegenwart von *Ethylendibiguanidiniumsulfat* ein *roter*, diamagnetischer, sehr beständiger Ag(III)-Komplex (b) (planare Anordnung der 4 N-Atome), der pro Ag erwartungsgemäß $2I^-$ zu I_2 oxidiert: $Ag^{3+} + 3I^- \rightarrow AgI + I_2$.



(a) **$[Ag(IO_6H)_2]^{5-}$**



(b) **$[Ag\{„N“\}_4]^{3+}$**

Die durch Oxidation einer Mischung von Alkalimetall- und Silber(I)-halogenid mit Fluor in alkalischer Lösung entstehenden, diamagnetischen (low-spin), sehr feuchtigkeitsempfindlichen, *gelben* „*Tetrafluoroargentate(III)*“ $M[AgF_4]$ (M = Na, K, Rb, Cs, AgF, XeF_5) sowie $M[AgF_4]_2$ (M z. B. Ag) enthalten ein planares **$[AgF_4]^-$**-Ion. Ebenso kennt man gemischte Salze wie Cs_2KAgF_6 mit dem oktaedrischen **$[AgF_6]^{3-}$**-Ion. Ein *rotes* **Silber(III)-fluorid AgF_3** (analog AuF_3 gebaut, S. 1476) fällt aus Lösungen von AgF_4^- in fl. HF bei Zugabe von BF_3 aus: $AgF_4^- + BF_3 \rightarrow AgF_3 + BF_4^-$.

Anodische Oxidation von Ag^+ in *neutraler* Lösung (Gegenionen ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-) führt zu *schwarzem*, metallisch glänzendem, bei 20 °C metastabilem und bei Raumtemperatur langsam unter O_2-Abgabe zerfallendem, säurezersetzlichem **Disilbertrioxid Ag_2O_3** (Tab. 133; isotyp mit Au_2O_3; im Falle des Kupfers nicht verwirklichbar; enthält quadratisch-planare AgO_4-Einheiten).

Durch Druckfluorierung entsteht aus einem Gemisch von CsCl und AgCl ein **Silber(IV)-Komplex**, nämlich das „*Cäsium-fluoroargentat(IV)*“ $Cs_2[Ag^{IV}F_6]$ (vgl. die entsprechende Cu(IV)-Verbindung, S. 1338).

2.2.4 Organische Verbindungen des Silbers[20]

Siber(I)-organyle AgR sind thermisch und photochemisch noch unbeständiger als Kupfer(I)-organyle (S. 1451). So thermolysiert „*Silber(I)-methyl*“ AgMe bereits bei −50 °C (CuMe bei −15 °C), „*Silber(I)-phenyl*“ AgPh bei 74 °C (CuPh bei 100 °C). Stabiler sind „*Perfluoralkyle*“ wie AgC_3F_7 oder polymere „*Silber(I)-acetylenide*“ AgC≡CR (Zers. bei 100–200 °C). AgMes liegt anders als CuMes nicht penta-, sondern hexamer vor (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$). Die Darstellung von AgR kann u. a. durch „*Metathese*“ (z. B. $AgNO_3 + PbR_4 \rightarrow AgR + R_3PbNO_3$; $AgNO_3 + ZnPh_2 \rightarrow AgPh + PhZnNO_3$), durch „*Argentofluorierung*“ (z. B. $AgF + CF_2{=}CF{-}CF_3 \rightarrow AgC_3F_7$) sowie durch „*Metallierung*“ erfolgen (z. B. $Ag(NH_3)_2^+ + HC{\equiv}CR \rightarrow AgC{\equiv}CR + NH_4^+ + NH_3$). Beim Einleiten von Acetylen in eine wässrige Ag^+-Lösung fällt explosives, oberhalb von 120 °C zersetzliches *gelbes „Silber(I)-acetylenid*“ ($\Delta H_f = 243$ kJ/mol) aus: $2Ag^+ + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2 + 2H^+$. Mit $Ag^+[Al(OR)_4]^-$ (R = $C(CF_3)_3$) reagiert C≡O unter Silbercarbonylbildung ($\rightarrow Ag(CO)_n^+$), mit HC≡CH bzw. $H_2C{=}CH_2$ in CH_2Cl_2 demgegenüber bei tiefen Temperaturen unter π-Komplexbildung: $Ag^+ + 3\,HC{\equiv}CH$ bzw. $3\,H_2C{=}CH_2 \rightarrow [Ag(C_2H_2)_3]^+$ bzw. $[Ag(C_2H_4)_3]^+$. Eigenschaften. Mit überschüssigen Lithiumorganylen bilden Silber(I)-Verbindungen gemäß $AgX + 2LiR \rightarrow LiAgR_2 + LiX$ **Organoargentate(I) $LiAgR_2$**, welche thermostabiler als die zugrundeliegenden Ag(I)-organyle sind (vgl. hierzu Organocuprate(I), S. 1451). **Silber(III)-organyle** konnten mit $[Ag(CF_3)_4]^-$ in Form eines **Organoargentats(III)** isoliert werden.

[20] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Silver*“ (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Organische Kupfer-, Silber-, Goldverbindungen*“, **13/1** (1970).

2.3 Der photographische Prozess[21, 21a]

Silberchlorid-, bromid und -iodid färben sich am *Licht* infolge photochemischer Zersetzung in *Silber* und *Halogen* langsam erst hell-, dann dunkelviolett und schließlich *schwarz*:

$$h\nu + AgX \rightarrow Ag + \tfrac{1}{2}X_2\,. \qquad (1)$$

Von dieser *Lichtempfindlichkeit*, namentlich des Silberbromids ($100.4\ kJ + AgBr \rightarrow Ag + \tfrac{1}{2}Br_2$), macht man bei der **„Photographie“**[22] Gebrauch. Nachfolgend sei kurz auf die *Schwarz-Weiß-Photographie* eingegangen. Bezüglich der *Farbphotographie* vgl. die Anm.[23].

Die lichtempfindliche Schicht. Zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht auf Platten, Filmen und Papieren wird eine wässerige Lösung von *Silbernitrat* in eine 40–90 °C warme wässerige Lösung von *Kaliumbromid*, die Gelatine und meist noch 3–5 Mol-% Kaliumiodid enthält, unter intensivem Rühren eingetragen (in die um 40 °C erwärmten Lösungen gibt man zusätzlich Ammoniak im Überschuss). Hierbei scheidet sich das „*Silberbromid*“ AgBr zusammen mit geringen Mengen „*Silberiodid*“ AgI ($AgNO_3 + KX \rightarrow AgX + KNO_3$) nicht wie bei der Vermischung entsprechender wässeriger Lösungen in flockiger Form, sondern in so *feiner Verteilung* („*Körnung*“) aus, dass es nur an einem schwachen Opaleszieren der beim Abkühlen erstarrenden Masse zu erkennen ist. Diese *kolloide* Verteilung des Silberbromids (meist als „Emulsion“, richtiger als „Dispersion“ bezeichnet) ist auf die *Schutzkolloidwirkung* der – zugleich auch als *Bindemittel* für die Schicht auf der Platten-, Film- oder Papierunterlage dienenden – *Gelatine* zurückzuführen. Die *frisch* bereitete „*Bromsilbergelatine*“ ist zunächst noch *wenig lichtempfindlich* und muss noch „*reifen*“, zu welchem Zwecke sie längere Zeit mit Thiosulfaten oder Polythionaten erwärmt und der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Hierbei wird sie undurchsichtig und *weißgelb*, weil sich die kolloiden Silberbromidteilchen zu *größeren Körnchen* von ca. 0.001 mm Durchmesser vereinigen (ca. 10^{12} Ag-Atome pro Korn); auch bilden sich Keime von „*Silbersulfid*“ Ag_2S („*Reifkeime*“) auf den Kornoberflächen, welche die Lichtempfindlichkeit beträchtlich erhöhen. Neben der „*Bromsilbergelatine*“ (Normalfall) benutzt man für weniger empfindliche Platten, Filme und Papiere auch „*Chlorsilbergelatine*“ und für empfindlichere „*Iodsilbergelatine*“.

Das latente Bild. Bei der *Belichtung* der lichtempfindlichen Gelatineschicht auf einem geeigneten Papier („Film“), welche – oberflächlich mit Ag_2S-Keimen besetzte – AgBr-Körner enthält, entstehen im photographischen Apparat an der belichteten Stelle infolge der oben erwähnten photochemischen Zersetzung (1) des Silberbromids in Silber und Brom auf der Oberfläche der einzelnen AgBr-Körner Ansammlungen von einigen Silberatomen („*Silberflecke*“ bzw. „*Silberkeime*“ mit bis zu 10 Ag-Atomen bei hochempfindlichen, kurzbelichteten und mit bis zu 100 Ag-Atomen bei normalen lichtempfindlichen Schichten). Das gleichzeitig ge-

---

[21] **Literatur.** C. E. K. Mees, T. H. James: „*The Theory of the Photographic Process*“, Macmillan, New York 1966; M. Schellenberg, H. P. Schlunke: „*Die Silberfarbbleich-Farbphotographie*“, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 131–138; C. C. Van de Sande: „*Farbstoffdiffusionssysteme in der Farbphotographie*“, Angew. Chem. **95** (1983) 165–184; Int. Ed. **22** (1983) 191; J. F. Hamilton: „*The Photographic Process*“, Solid State Chem. **8** (1973) 167–188; H. Gernsheim, W. H. Fox: „*Talbot and the History of Photography*“, Endeavour **1** (1977) 18–22; Ullmann (5. Aufl.): „*Photographie*“ **19** (1992) 1–159; D. D. Chapman, E. R. Schmitton: „*Photographic Applications*“, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 95–132; U. Nickel: „*Wie entstehen farbige Sofortphotographien*?“, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 1–10; J. Sýkora, J. Šima: „*Photochemistry of Coordination Compounds*“, Coord. Chem. Rev. **107** (1990).

[21a] **Geschichtliches.** Die erstmalige Entwicklung eines latenten Silberbildes gelang im Jahre 1838 (*Geburtsjahr* der Photographie) durch Zufall dem französischen Maler Louis Jacques Mandé Daguerre (1787–1851), als er eine in einer „*camera obscura*“ belichtete, mit Ioddämpfen behandelte versilberte Kupferplatte (= mit AgI überzogene Platte) in einem dunklen Schrank aufhob, in welchem Quecksilber verspritzt war. Hierbei entwickelte sich das latente Bild von selbst, indem sich der Hg-Dampf bevorzugt an Stellen der durch die Belichtung entstandenen Silberkeime kondensierte. Die Bildfixierung erfolgte durch Herauslösen von unbelichtetem AgI mit einer Kochsalz- (später Thiosulfat)-Lösung. Nach dem Verfahren von Daguerre („*Daguerrotypie*“) ließen sich allerdings nur Unikate, keine Abzüge gewinnen. Die *Lichtempfindlichkeit* von Silbersalzen war vor Daguerre bereits durch J. R. Glauber (1658), die Möglichkeit der *Herstellung von Abbildungen* mittels Silberhalogeniden von J. H. Schulze (1727), H. Davy und T. Wedgewood (1802) sowie J. N. Niépce (1829: erste permanente Abbilder) erkannt worden. Nach Daguerre erfand W. H. F. Talbot (1841) ein Verfahren zur Erzeugung von *kopierbaren Negativen* („*Talbotypie*“; Einführung der Begriffe „Photographie“, „Negativ“, „Positiv“ durch Sir J. Herschel). Den Grundstein der später von H. W. Vogel (1873) entwickelten Farbphotographie legte der Physiker C. Maxwell (1861).

[22] phos (griech.) = Licht und graphein (griech.) = schreiben (Photographie = Herstellung dauerhafter Abbildungen durch Einwirkung von Strahlung auf sich dadurch veränderndes Material); latens (lat.) = verborgen; orthos (griech.) = richtig; chroma (griech.) = Farbe; pan (griech.) = alles; sensibilis (lat.) = empfindlich.

bildete freie Brom wird durch die Gelatine gebunden. *Je intensiver* die Belichtung an einer Stelle ist, *umso größer* ist auch der Silberfleck und die Anzahl der an dieser Stelle gebildeten Körnchen mit Silberkeim. Die ausgeschiedene Silbermenge ist im ganzen genommen so gering, dass das auf diese Weise gewonnene Bild dem Auge *unsichtbar* ist („*latentes*[21] *Bild*"). Es muss daher erst noch zum sichtbaren Bild „entwickelt" werden (s. u.).

Trifft nach den Theorien von Gurney und Mott (1938), von Hamilton (1968) sowie von Mitchell (1978) ein Photon ausreichender Energie auf ein Halogenid-Ion eines Silberchlorid-, -bromid- oder -iodid-Korns, so gibt es ein Elektron an das Leitungsband der I/VII-Verbindung AgX ab (2a) (Bildung eines Elektron/Loch-Paars oder Excitons; vgl. S. 1424). Es wandert rasch an die Kornoberfläche, wo es an der Stelle eines Reifkeims ein Silberion entladen kann (2b).

$$h\nu + X^- \xrightarrow{(a)} X + e^-; \qquad Ag^+ + e^- \xrightarrow{(b)} Ag. \tag{2}$$

Die Reifkeime wirken gewissermaßen als „Elektronenfallen" (fehlerfreie AgX-Kristalle zeigen auch bei starker Bestrahlung keine Photolyse). Die wegen der Elektronenaufnahme (2b) negativ aufgeladenen Reifkeime ziehen ihrerseits Ag^+-Ionen zu sich, welche wiederum entladen werden können, sodass sich Ag-Atomaggregate („*Latentbildkeime*") bilden. Wesentlich für das reibungslose Entstehen des Latentbildes ist hierbei das Vorhandensein besonders beweglicher Ag^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen der AgX-Kristalle („*Frenkel-Defekte*"; vgl. S. 1762).

Das Entwickeln. Zur Intensivierung („*Entwicklung*") des latenten Bildes behandelt man die lichtempfindliche Schicht in einer „*Dunkelkammer*" bei rotem, auf die Schicht praktisch nicht einwirkendem Licht mit *reduzierenden* Lösungen (z. B. von Hydrochinon). Diese „*Entwickler*" vermögen das *Silberbromid* zu *Silber* zu reduzieren:

$$AgX \xrightarrow{+H} Ag + HX. \tag{3}$$

Die Reduktion setzt aber nur von den Stellen aus ein, an denen sich bereits *Silberkeime* befinden; und zwar geht sie an *stark belichteten* und daher Silberkeim-reicheren Stellen *rascher* vor sich als an schwach belichteten, Silberkeim-armen Stellen. So kommt es, dass durch die Entwicklung das photographische Bild zum *sichtbaren* Bild verstärkt wird (bei vollständiger Reduktion eines Korns (10^{12} Ag^+-Ionen) mit 10 bis 100 entladenen Ag-Atomen beträgt der Faktor der Intensivierung 10^{10} bis 10^{11}!). Die *unbelichteten* (silberkeimfreien) Stellen der photographischen Schicht werden vom Entwickler erst bei sehr *langen Entwicklungszeiten* angegriffen: das Bild „*verschleiert*".

Das Fixieren. Das durch die Entwicklung gewonnene sichtbare Bild kann noch nicht ans Tageslicht gebracht werden, da es noch *unverändertes Silberbromid* enthält, welches eine *Schwärzung* des ganzen Bildes im Licht hervorrufen würde. Daher muss erst das überschüssige AgBr *entfernt* werden. Die Operation („*Fixieren*") erfolgt mithilfe von Ammonium- oder Natriumthiosulfat („*Fixiersalz*"), welches das unlösliche Silberbromid gemäß (4) in *lösliches Komplexsalz* umwandelt:

$$AgX + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaX. \tag{4}$$

Das nach dem Fixieren und Auswaschen mit Wasser („*Wässern*") vorliegende, lichtbeständige Bild heißt „*Negativ*" und ist *lichtverkehrt*, d. h. dunkel an den hellbelichteten Stellen und umgekehrt.

Das Kopieren. Zur Herstellung eines *wirklichkeitsgetreuen* Bildes („*Positiv*") wird das durchsichtige Negativ in der Dunkelkammer mit lichtempfindlichem Papier bedeckt und dieses Papier durch das Negativ hindurch *belichtet* (2) und dann in gleicher Weise wie vorher *entwickelt* (3) und *fixiert* (4). Da jetzt bei der Belichtung die *dunklen* Stellen des Negativs das Licht nur *wenig* durchlassen und umgekehrt, entsteht bei diesem Prozess ein Papierbild („*Abzug*") mit *wirklichkeitsgetreuen* Schwarz-Weiß-Werten, ein Vorgang („*Kopieren*"; von lat. copia = große Zahl), der beliebig oft wiederholt werden kann. Das gewonnene Positiv lässt sich durch **„Tonen"** noch im Farbton verschönern. Zu diesem Zwecke bringt man den Papierabzug in sehr verdünnte *Gold-* oder *Platinlösungen*, wobei entsprechend der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe *Silber* in Lösung geht und *Gold* bzw. *Platin* an dessen Stelle tritt: $3\,Ag + Au^{3+} \rightarrow 3\,Ag^+ + Au$.

Das Sensibilisieren. Wie schon an früherer Stelle (S. 103) betont wurde, können nur solche Lichtstrahlen gemäß (1) photochemisch wirksam sein, welche von dem photochemisch umzusetzenden Stoff *absorbiert* werden. Die gelbe Farbe des Silberbromids zeigt, dass AgBr im Bereich der Komplementärfarbe zu Gelb, nämlich im *Blauen* absorbiert. Deshalb ist Silberbromid gerade gegenüber den Strahlen, die dem Auge am hellsten erscheinen, den *gelben* sowie *grünen* und erst recht natürlich den *roten, unempfindlich* (der Sehpurpur des Auges „sieht" im Bereich 400 (*violett*) bis 800 nm (*dunkelrot*) und absorbiert am stärksten im *Gelbgrünen* (560 nm; Komplementärfarbe: Purpur)). Um daher beim Photographieren eine dem Helligkeitsempfinden des menschlichen Auges entsprechende Verteilung der photochemischen Einwirkung der verschiedenen Lichtwellenlängen zu erzielen („*orthochromatische*"[22], „*orthopanchromatische*"[22] Platten, Filme), muss das Silberbromid mit geeigneten Farbstoffen („*Sensibilisatoren*"[22]) angefärbt werden, welche rotes, gelbes und grünes Licht *absorbieren* und dessen Energie auf das Silberbromid *übertragen*[23]. Durch geeignete Sensibilisatoren kann man photographische Schichten selbst für Infrarotstrahlung bis zur Wellenlänge von ca. 1.3 μm empfindlich machen.

3 Das Gold[24]

3.1 Das Element Gold[24, 25, 26]

Vorkommen

Gold Au findet sich als sehr edles Metall (ε_0 von $Au/Au^{3+} = +1.498$ V) in der Natur hauptsächlich in **gediegenem** Zustand (z. B. als goldhaltiger Quarz SiO_2 und goldhaltiger Pyrit FeS_2), daneben auch **gebunden** in Form von **Telluriden** als „*Schrifterz*" („*Sylvanit*") $AuAgTe_4$, als „*Blättererz*" („*Nagyagit*") $(Pb,Au)\,(S,Te,Sb)_{1-2}$ und als „*Calaverit*" („*Krennerit*") $AuTe_2$. Die bedeutendsten Goldvorkommen

---

[23] Durch geeignete Sensibilisatoren werden in Filmen für die **Farbphotographie** drei übereinander angeordnete AgBr-Schichten derart sensibilisiert, dass sie der Reihe nach die Komplementärfarbe von gelb, purpur und blaugrün, nämlich blau, grün und rot absorbieren. Die Verarbeitung des belichteten Materials (Entwicklung, Fixieren) erfolgt ähnlich wie im Falle der Schwarz-Weiß-Photographie. Bei der chromogenen Entwicklung werden die erwünschten *Farbstoffe* (blau, grün, rot) im Zuge des Entwickelns *aufgebaut*, und zwar durch Reaktion des oxidierten Entwicklers, der zuvor Ag^+ zu Ag reduziert hat, mit einer zugesetzten *Kupplungskomponente* („*Agfacolor*", „*Kodacolor*", „*Ektachrome*" „*Kodachrome*"). Bei der chromolytischen Entwicklung werden demgegenüber eingelagerte Farbstoffe durch Reduktion *abgebaut* („*gebleicht*"), und zwar durch das bei der Entwicklung freigesetzte Silber („*Cibachrome*").

[24] **Literatur.** B. F. G. Johnson: „*Gold*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1974) 128–186; R. J. Puddephatt: „*The Chemistry of Gold*", Elsevier, Amsterdam 1978; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Gold*" (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Gold, Gold Alloys, and Gold Compounds*", **A 12** (1985) 499–533; Gmelin: „*Gold*", Syst.-Nr. **62;** Enzyclopedia of Inorg. Chem.: „*Gold*", Vol. **3**, Wiley, Chichester 1994, S. 1320–1340; P. Pyykkö: „*Theoretische Chemie des Goldes*", Angew. Chem. **116** (2004) 4512–4557; Int. Ed. **43** (2004) 4412; H. Schmidbaur: „*Gold*", Progr. Chem., Biochem, Techn., Wiley, Chichester 1999, S. 894; P. Pyykkö: „*Relativistic Theory of Atoms and Molecules*", Bd. III, Springer, Berlin, S. 108–111; „*Relativität, Gold, Wechselwirkungen zwischen gefüllten Schalen von* $CsAu \cdot NH_3$", Angew. Chem. **114** (2002) 3723–3728; Int. Ed. **41** (2002) 3573; P. Schwerdtfeger: „*Relativistic Effects in Properties of Gold*", Heteroatomic Chem. **13** (2002) 578–584; M. Jansen: „*Homoatomare* d^{10}–d^{10}*-Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften*", Angew. Chem. **99** (1987) 1136–1149; Int. Ed. **26** (1987) 1098. M.-Ch. Daniel, D. Astruc: „*Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*", Chem. Rev. **104** (2004) 293–346; G. Schmid, U. Simon: „*Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1–3 dimensions*", Chem. Commun. (2005) 697–710.

[25] **Geschichtliches.** Gold wurde schon in vorgeschichtlichter Zeit gesammelt, verarbeitet und als Zahlungsmittel genutzt. Die ältesten, in Mesopotamien gefundenen Goldgegenstände stammen aus dem 6. Jahrtausend v. Chr. Viele alte Völker (z. B. Ägypter, Azteken, Inkas) häuften beträchtliche Goldmengen an. Die Weltjahresproduktion an Gold lag vor 1849 um 12 Tonnen und erhöhte sich dann mit dem Auffinden neuer Lagerstätten stark (Zeitalter der „Goldräusche" in Kalifornien ab 1849, New-Süd-Wales/Australien ab 1851, Transvaal ab 1884, Klondike/Kanada ab 1896, Nome/Alaska ab 1900). Heute liegt der größte *Goldschatz* in den Tresoren der US Federal Reserve Bank in New York. Das **Symbol** für Gold leitet sich vom lat. *aurum* für Gold ab.

[26] **Physiologisches.** Gold und Goldverbindungen sind für Lebewesen *nicht essentiell, zum Teil aber toxisch* (der Mensch enthält normalerweise kein Gold). Der wasserlösliche *Au_{55}-Cluster* $Au_{55}(Ph_2C_6H_4SO_3H)_{12}Cl_6$ (vgl. S. 1325, 1480) hat sich im Gegensatz zu größeren Nanopartikeln aus Goldatomen als *extrem toxisch* gegenüber einer Reihe menschlicher *Tumorzellen* erwiesen. Der Grund für die Toxizität, die hinsichtlich *gesunder Zellen* deutlich *niedriger* ist, wird zum einen darin gesehen, dass die erwähnten Au_{55}-Cluster durch die negativ geladenen Phosphatgruppen der „*Watson-Crick-Doppelhelix*" der Gene (DNA; vgl. S. 915) stark angezogen und unter Abgabe eigener Liganden komplexiert werden. Zum anderen passen die 1,4 nm messenden Au_{55}-Partikel exakt in die große Furche der Doppelhelix. Hierdurch bilden sich extrem stabile Au_{55}-DNA-Komplexe. Verglichen mit dem bekannten Antitumorreagens *cis-Platin* (vgl. S. 1771) ist die Toxizität bis um das Zweihundertfache (z. B. bei Hautkrebszellen) größer.

finden sich in Südafrika, Australien und Kalifornien. In Europa ist Siebenbürgen das Hauptgoldland. Das natürlich vorkommende gediegene Gold ist nie chemisch rein, sondern meist ziemlich stark mit Silber sowie mit kleinen Mengen Kupfer, Platin und anderen Metallen verunreinigt. Das auf seiner *ursprünglichen Lagerstätte* (meist in Quarzschichten) gefundene silberhaltige Gold heißt „*Berggold*". Bei der *Verwitterung* der goldführenden Schichten wurde es vom Wasser *weggewaschen* und findet sich dann als silberarmes „*Seifengold*" oder „*Waschgold*" in den Flusssanden und Ablagerungen in Form von *Goldstaub* oder *Goldkörnern*.

Das „*Meerwasser*" enthält 0.001 bis 0.01 mg Gold je m^3, sodass der Goldgehalt aller Weltmeere (1370 Millionen km^3) zusammengenommen mehrere Millionen Tonnen beträgt; die Isolierung aus dem Meerwasser ist aber mit den bisher zur Verfügung stehenden Methoden wegen der großen Verdünnung praktisch unrentabel.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Gold besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{197}_{79}Au$ (für *NMR-Untersuchungen*). Die *künstlichen* Nuklide $^{195}_{79}Au$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 183$ Tage), $^{198}_{79}$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.693$ Tage) und $^{199}_{79}Au$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 3.15$ Tage) werden als *Tracer* genutzt, $^{197}_{79}Au$ dient zudem in der *Medizin*.

Darstellung

Gewinnung von Rohgold. Die *älteste Methode* der Goldgewinnung ist die **Goldwäsche**, bei der die zerkleinerten goldhaltigen Gesteine und Sande in *Wasser* aufgeschlämmt werden, wobei sich die Goldflitter und Goldkörnchen wegen ihrer großen Dichte (19.32 g/cm^3) rascher *absetzen* als die leichteren Begleitmaterialien. Das Verfahren ist primitiv und bringt nur einen Teil des Goldes aus. Bei den *modernen Methoden* der **technischen Gewinnung** von Gold wird das *Golderz* in Steinbrechern zerkleinert oder in Pochwerken bzw. Nassgrießmühlen zu einem feinen Pulver vermahlen. Die hierdurch freigelegten Goldteilchen trennt man dann durch *Amalgambildung* oder durch *Cyanidlaugerei* von anderen Begleitstoffen.

Zur **Amalgambildung** *arbeitet* man das zerkleinerte Golderz gründlich mit *Wasser* und *Quecksilber durch*, wobei sich ein großer Teil des Goldes mit dem Quecksilber amalgamiert. Der gleichzeitig entstehende, immer noch goldhaltige grobteilige *Schlamm* („*Pochtrübe*") läuft dann über geneigt liegende *amalgamierte Kupferplatten*, welche einen weiteren Teil des Goldes zurückhalten. Das entstandene *Goldamalgam* kratzt man von den Platten mehrmals am Tage mit einem Schaber ab. Insgesamt lassen sich so über 60 % des vorhandenen Goldes ausbringen. Aus dem Goldamalgam wird das Quecksilber durch Erhitzen *abdestilliert* und durch *Kondensation* in einem Kühlsystem wieder *zurückgewonnen*. Das zurückbleibende „*Rohgold*" schmilzt man in Graphittiegeln ein.

Zur Gewinnung des Goldes durch **Cyanidlaugerei** wird das aus Golderz oder aus der Pochtrübe (s. o.) durch Nassmahlen erhaltene goldhaltige Pulver in „*Agitatoren*" unter lebhafter Durchmischung und Durchlüftung mit *Pressluft* durch 0.1–0.25 %ige *Kalium-* oder *Natriumcyanidlösung* ausgelaugt. Hierbei geht das Gold als farbloses *komplexes Cyanid* in Lösung:

$$2\,Au + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 4\,KCN \rightarrow 2\,K[Au(CN)_2] + 2\,KOH.$$

Zur Trennung der goldhaltigen Cyanidlösung von den Laugerückständen nutzt man das Verfahren der *Gegenstrom-Dekantation* (Anm.[24], S. 1284). Die Fällung des Goldes aus den Cyanidlaugen erfolgt wie beim Silber (S. 1453) mit *Zinkstaub*: $2\,K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2\,Au$, wobei sich das Gold als Schlamm abscheidet, der abfiltriert und zu „*Rohgold*" verschmolzen wird.

Außer Golderzen werden für die Goldgewinnung auch technische Nebenprodukte wie **Elektrolyseschlämme** (S. 1437 und 1454) aufgearbeitet.

Reinigung von Rohgold. Die Reinigung des Rohgoldes von Silber und anderen Verunreinigungen kann auf *chemischem Wege* (durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, in welcher sich die Verunreinigungen lösen) oder durch *Elektrolyse* erfolgen. Bei der elekt-

rolytischen Goldraffination werden *Anoden aus Rohgold* (S. 1454) in einer salzsauren *Goldchloridlösung* mit *Kathoden aus Feingoldblech* zusammengeschaltet (vgl. S. 1436 und S. 1454). Das entstehende **Elektrolytgold** ist 99.98 %ig. Der gleichzeitig gebildete *Anodenschlamm* dient als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der enthaltenen *Platinmetalle* (S. 1723).

Nanokristallines Gold. „*Nanogoldpartikel*" lassen sich durch Injektion einer Glykol-Lösung von $HAuCl_4 \cdot H_2O$ und Polyvinylpyrrolidon in siedendes Glykol $HOCH_2CH_2OH$ (Sdp. 197°) gewinnen. Hierbei wirkt $HOCH_2CH_2OH$ als Reduktionsmittel und das Polymer als Stabilisator und Formbildner der Partikel (je nach Prozedur erhält man tetraedrische, ikosaedrische oder kubische Partikel von kräftig *roter* Farbe; die kolloiden Lösungen sind *blauschillernd*). Durch Reduktion von $HAuCl_4$ in Wasser mit *ortho*-Phenylendiamin erhält man „*hexagonale Plättchen*" (ca 50 nm dick). Auch lassen sich „*Nanogoldröhren*" oder „*Goldnanodrähte* gewinnen oder nanokristalline Goldpartikel auf Flächen von Metalloxiden (z. B. Al_2O_3, SiO_2, TiO_2) sowie Metallen aus wässriger Lösung (Reduktion von Goldverbindungen) bzw. aus der Dampfphase abscheiden. In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit einer Verticillium-Pilzart, $AuCl_4^-$ in Wasser biochemisch zu Au-Nanopartikeln vom Durchmesser ca. 20 nm zu reduzieren, von Interesse, welche an den Oberflächen der Pilzzellen gebunden werden.

Physikalische Eigenschaften

Reines Gold (*kubisch-dichteste* Packung) ist ein *rötlichgelbes* („*goldgelbes*"; s. unten) *weiches Metall* hoher Dichte (19.32 g/cm^3), welches bei 1064.4 °C zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit schmilzt und bei 2660 °C siedet (dass die Dichte von Gold doppelt so groß wie die von Kupfer und Silber ist, beruht auf der „*Lanthanoid-Kontraktion*" und „*relativistischen Effekten*", vgl. S. 1934, 340). Der Golddampf besteht oberhalb des Siedepunktes hauptsächlich aus Dimeren Au_2 (Dissoziationsenergie $E_D = 221.3$ kJ/mol; zum Vergleich: E_D (Cl_2) = 243 kJ/mol). Besonders charakteristisch für Gold ist seine *Dehn-* und *Walzbarkeit*, die die aller anderen Metalle übertrifft. So kann man Gold z. B. zu *blaugrün* durchscheinenden, in der Aufsicht *goldgelben* Blättchen von nur 0.0001 mm Dicke ($\sim \frac{1}{10}$ der Wellenlänge von rotem Licht) ausschlagen („*Blattgold*"; die dünnen Plättchen sehen in der Durchsicht blaugrün aus, weil Gold aus dem durchfallenden Licht den gelben und roten Anteil absorbiert). *Elektrische* und *thermische Leitfähigkeit* betragen rund 70 % der des Silbers. Bezüglich der Lösungen von Cu und Ag in Gold vgl. S. 1437, bezüglich weiterer Eigenschaften des Goldes vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Gemäß seiner Stellung in der Spannungsreihe (ε_0 für $Au/Au^+ = +1.69$ V; für $Au/Au^{3+} = +1.50$ V; für $Au^+/Au^{3+} = +1.40$ V) stellt Gold einen typischen Vertreter der *edlen Metalle* dar. Da es positivere Potentiale als alle anderen Metalle aufweist, ist Gold gewissermaßen der „*König der Metalle*". Als solcher wirkt Gold naturgemäß weniger reaktiv als das homologe Silber: es wird von *Luft* nicht angegriffen und adsorbiert auf seiner kompakten Oberfläche praktisch keine Moleküle aus der Gasphase. Letzteres gilt allerdings nicht mehr für nanokristallines Gold, das Gasmoleküle wie H_2, O_2, CO zu adsorbieren vermag und als Katalysator für Hydrierungen, Oxidationen (z. B. $CO \rightarrow CO_2$) usw. wirkt. Auch stellt es das einzige Metall dar, das sich nicht direkt mit *Schwefel* umsetzt. *Lösungsmittel* für Gold sind nur starke Oxidationsmittel wie Sauerstoff in Anwesenheit von Komplexbildnern für Au^+ (Cl^- aus HCl, CN^- aus KCN) oder wie *Chlorwasser* (Cl_2/HCl) und *Königswasser* (HNO_3/HCl) (Verschiebung des Au/Au(I)-Normalpotentials des Golds (+ 1.69 V) in einer Cl^- oder CN^--Lösung infolge der Bildung der stabilen Komplexe $AuCl_2^-$ oder $Au(CN)_2^-$ um 0.54 oder 1.49 V). Auch setzt sich Gold trotz seines hohen Schmelzpunktes (1064 °C) bereits unter sehr milden Bedingungen mit geschmolzenen *Alkalimetallen* um. In *nicht oxidierenden Säuren* wie Salzsäure oder wässriger Schwefelsäure löst sich Gold nicht auf.

Verwendung, Legierungen

Gold (Jahresweltproduktion: einige Kilotonnen) wird zur Herstellung von „*Schmuckstücken*" und Luxusgegenständen aller Art sowie zu „*Münzzwecken*" verwendet. Da es in reinem Zustande hierfür zu weich ist, **legiert** man es mit anderen Metallen, meist *Kupfer* oder *Silber* (unter den Legierungen finden sich viele intermetallische Verbindungen, die – wie AlAu oder NiAu – sogar im gasförmigen Zustand

stabil sind). So bestehen z. B. die Goldmünzen der meisten Staaten aus 90% Gold und 10% Kupfer. Wie beim Silber (S. 1455) gibt man auch hier gebräuchlicherweise den Feingehalt an Gold in Tausendsteln an. Früher rechnete man nach *Karat* und bezeichnete reines Gold als „24-*karätig*". Ein 18-karätiger goldener Gegenstand besitzt also einen Gold-Feingehalt von 750, d. h. er besteht zu 75% aus Gold. Eine Legierung aus Gold ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Gewichts), Kupfer, Nickel und Silber wird als „*Weißgold*" für Schmuckzwecke verwendet. Mit Goldlegierungen schweißplattierte Bleche (gewöhnlich auf Messingunterlage) bezeichnet man als „*Doublé*"; es dient hauptsächlich zur Herstellung billiger Schmuckwaren und von Uhrgehäusen. „*Dukatengold*" hat einen Feingoldgehalt von 986. Eine wichtige Rolle spielen Goldlegierungen mit 70% Au und mehr neben Pt-Metallen, Ag, Cu, Zn in der „*Dentaltechnik*" als Zahnersatz).

Genutzt wird **reines Gold** u. a. in der „*Glas*-" und „*Keramikindustrie*" (Herstellung dekorativer Überzüge), der „*Elektrotechnik*" (leitende Beschichtungen), der „*Elektronik*" (Trägermetall für Dotierungsstoffe, elektrische Kontaktierung von Halbleitern) und der „*Optik*" (hochwertige Spiegel, Zonenplatten in UV-Spektrometern usw.).

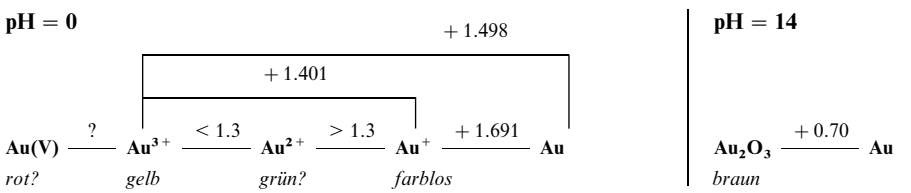
In Form von „*Cassius'schem Goldpurpur*" (benannt nach dem Arzt Andreas Cassius, der den Purpur 1663 entdeckte), einer beim Zusammengeben von *Goldsalzlösung* und *Zinn(II)-chloridlösung* entstehenden Adsorptionsverbindung von **kolloidem Gold** und *kolloidem Zinndioxid* ($2\,Au^{3+} + 3\,Sn^{2+} + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Au + 3\,SnO_2 + 12\,H^+$) dient Gold zum Färben von Glasflüssen (vgl. S. 978) und Porzellan (vgl. S. 982). So stellt z. B. das prächtig rot gefärbte „*Goldrubinglas*" eine kolloide Lösung von Gold in Glas dar. Die Bildung von Cassius'schem Purpur ist ein sehr empfindlicher analytischer Nachweis auf Gold. Mit **Goldnanopartikeln** belegte Oberflächen (z. B. von TiO_2) wirken als Katalysatoren der Luftoxidation von CO zu CO_2 unter sehr milden Bedingungen ($< -200\,^\circ C$) und werden zur *Luftreinigung* eingesetzt. Vielversprechende Entwicklungen lassen die optischen Eigenschaften der Goldnanomaterialien erwarten. **Goldverbindungen** können in der homogenen Katalyse etwa für die Alkoholaddition an Alkine oder zur selektiven Oxidation von Methan mit H_2SeO_4 zu Methanol genutzt werden.

Gold in Verbindungen

In seinen Verbindungen tritt Gold hauptsächlich mit den **Oxidationsstufen +1** (z. B. AuCl, AuI, Au_2S) sowie **+3** (z. B. $AuCl_3$, Au_2O_3) auf und unterscheidet sich hierin von Kupfer und Silber, die hauptsächlich die Oxidationsstufen $+1/+2$ bzw. $+1$ betätigen. Es sind allerdings auch einzelne Verbindungen mit Gold in der Oxidationsstufe **−1** (z. B. CsAu), **0 bis +1** (vgl. Goldcluster, S. 1325, 1480), **+2** (z. B. $Au[S_2C_2(CN)_2]_2^{2-}$) und **+5** (z. B. AuF_5) bekannt.

Das *farblose*, diamagnetische, mit Pt isoelektronische Ion $\mathbf{Au^+}$ tritt **in wässriger Lösung** nicht auf, da es wie das Cu^+-Ion (S. 1439) und im Gegensatz zum stabilen Ag^+-Ion (S. 1456) eine große Neigung besitzt, gemäß $3\,Au_{aq}^{+} \leftrightarrows 2\,Au + Au_{aq}^{3+}$ zu *disproportionieren*. Auch könnte Gold(I) – falls es nicht rascher disproportionieren würde – aus H_2O Sauerstoff freisetzen. Nur in Form *schwer löslicher Verbindungen* AuX oder *stabiler Komplexe* AuX_2^-, die in Wasser eine sehr kleine Au^+-Konzentration ergeben (Verschiebung des vorstehenden Gleichgewichts nach links), ist die einwertige Oxidationsstufe des Golds *wasserbeständig*. Auch das *grüne* (?), paramagnetische, mit Ir isoelektronische Ion $\mathbf{Au^{2+}}$ (die Farbe ist ligandenabhängig[8]) ist gemäß $2\,Au_{aq}^{2+} \leftrightarrows Au_{aq}^{+} + Au_{aq}^{3+}$ *disproportionierungslabil* (das *hellblaue* Cu^{2+}-Ion ist die stabilste Oxidationsstufe des Kupfers in Wasser, das *orangefarbene* Ag^{2+}-Ion ist in Wasser hinsichtlich der Disproportionierung $2\,Ag_{aq}^{2+} \leftrightarrows Ag_{aq}^{+} + Ag_{aq}^{3+}$ noch stabil, wenn es auch wegen seiner – verglichen mit Cu^{2+} – viel stärkeren Oxidationskraft H_2O zu O_2 zu oxidieren vermag, sodass es nur vorübergehend existiert). Das *gelbe*, mit Pt^{2+} bzw. Os isoelektronische, diamagnetische Ion $\mathbf{Au^{3+}}$ ist in wässriger Lösung als Hydrat unbeständig (Oxidation von H_2O zu O_2), aber in Form von Komplexen wie $AuCl_3(H_2O)$, $Au(N_3)_4^-$, $Au(NH_3)_4^{3+}$ haltbar (Au^{3+} weist eine starke Neigung zur Bildung von *Komplexen* – meist mit der Koordinationszahl 4 – auf).

Nachfolgend sind **Potentialdiagramme** der Oxidationsstufen $+3$, $+2$, $+1$ und 0 des Golds im sauren und (für einen Übergang) im basischen Milieu wiedergegeben:



Aus ihnen folgt der besprochene Sachverhalt, dass *ein-* und *zweiwertiges* Gold in Wasser in höhere und niedere Oxidationsstufen *disproportioniert* und dass die hohe Oxidationskraft von Au^+, Au^{2+} und Au^{3+} eine Oxidation von H_2O zu O_2 ermöglicht (ε_0 für $H_2O/O_2 = 1.229$ V; die Oxidationskraft von Au^{2+} ist kleiner als die von Ag^{2+}; vgl. hierzu relativistische Effekte, unten).

Die **Koordinationszahl** von Gold(I) ist vorwiegend – viel häufiger als bei Silber(I) – *zwei* (linear in **Au**$(CN)_2^-$, (**Au**I)$_x$) und nur selten *drei* (trigonal-planar in **Au**Cl$(PR_3)_2$) und *vier* (tetraedrisch in **Au**$(diars)_2^+$, $Au(PR_3)_4^+$). Die Affinität von Au^+-Ionen für Liganden L wächst in der Reihe $L = Xe < C_6F_6 < H_2O < CO < H_2S < CH_3CN$, C_2H_4, NH_3, $CH_3NC < Me_2S < PH_3$ (es konnte mit $[LAuXe]^+[Sb_2F_{11}]^-$ ($L = AsF_3$) aber selbst ein *Gold(I)-Xenonkomplex* isoliert werden). In den zweifach koordinierten Komplexen $AuL_2^+ = L{-}Au{-}L^+$ tragen nicht nur das s-AO, sondern auch die 5d- und 6p-AOs des Metalls entscheidend zur Gold-Ligand-Bindung bei (elektronegative „elektronenziehende" Liganden begünstigen die Beteiligung von 5d-AOs, elektropositive „elektronenschiebende" Liganden die Beteiligung von 6p-AOs). Gold(II) und Gold(III) betätigen hauptsächlich die Koordinationszahl *vier* (quadratisch-planar in **Au**$^{II}\{S_2C_2(CN)_2\}_2^{2-}$, **Au**$^{III}Br_4^-$), Gold(III) ferner *fünf* (trigonal-bipyramidal in **Au**I$(diars)_2^{2+}$, quadratisch-pyramidal in **Au**Cl_3(Bichinolin)) sowie *sechs* (oktaedrisch in **Au**$I_2(diars)_2^+$).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Goldionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Kupfergruppe untereinander und mit den Alkalimetallen S. 1309f, Anm.[2] und unten.

Vergleichende Betrachtungen

Gold und dessen *Verbindungen* weisen unter den benachbarten Elementen der 11. Gruppe Cu, Ag, **Au** sowie 6. Periode …, Ir, Pt, **Au**, Hg, Tl, … und deren Verbindungen eine Reihe **außergewöhnlicher Eigenschaften** auf. So besitzt das elektrisch gut leitende Gold unter allen Metallen das positivste *Redoxpotential* ($\varepsilon_0 = +1.50$ V für Au/Au^{3+}), die größte *Pauling-Elektronegativität* (EN = 2.4), die negativste *Elektronenaffinität* (EA = −2.31 eV) sowie – abgesehen von Zn und Hg – die positivste *Ionisierungsenergie* (IE = +9.22 eV; vgl. Tafel IV). Auch bildet es anders als die benachbarten Metalle im Periodensystem, die typischerweise nur als Kationen, aber nicht als Anionen existieren, ein Monoanion und verhält sich hierin „*halogenanalog*". Somit weist das Gold als „König der Metalle" (s. o.) nicht nur *metallisches* Verhalten (elektrische Leitfähigkeit, Bildung von Kationen), sondern auch *nichtmetallisches* Verhalten auf (Werte für EN, EA, IE sind gemäß Tafel III mit denen der schweren Halogene vergleichbar; Cs^+Au^- kristallisiert mit Cs^+I^--Struktur). Andere Eigenschaften sind wiederum mit einem „*waserstoffanalogen*" Verhalten von Au bzw. AuL^+ ($\triangleq$ H bzw. H^+) vereinbar (vgl. z. B. H_2 und Au_2, NH_4^+ und $N(AuL)_4^+$; s. u.). Hervorgehoben sei ferner die als „*Aurophilie*" bezeichnete Tendenz des Goldes zur Ausbildung von $Au^+ \cdots Au^+$- (d^{10}–d^{10}-)Wechselbeziehungen. Sie dokumentiert sich etwa darin, dass elementares Gold Au_x unter den Münzmetallen eine vergleichsweise große *Atomisierungsenergie* (AE = 336 kJ/mol) und dimeres, in der Gasphase existierendes Gold Au_2 eine hohe *Dissoziationsenergie* aufweist (DE = 221 kJ/mol; Tafel IV); auch neigt Gold deutlich zur *Clusterbildung* (s. u.).

Die erwähnten und viele nicht erwähnten außergewöhnlichen Goldeigenschaften gehen u. a. darauf zurück, dass die Goldaußenelektronen *besonders hohen* **relativistischen Effekten** (S. 340) mit der Folge einer deutlichen 6s- und schwächeren 6p-*Orbitalkontraktion* (-*Energieabsenkung*) sowie einer 5d-*Orbitalexpansion* (-*Energieanhebung*) unterliegen[27].

Infolgedessen *nimmt* der **Metallatomradius** gemäß nachfolgender Zusammenstellung zwar beim Übergang von Cu nach Ag aufgrund des größeren Kernabstands der 5s- gegenüber den 4s-Elektronen *zu*, beim Übergang von Ag nach Au wegen der relativistischen s-Orbitalkontraktion aber wieder *ab* (einen analogen Gang findet man in der Nickelgruppe, während in der Zinkgruppe die Atomradien einsinnig mit steigender Ordnungszahl der Elemente anwachsen; letzteres gilt verständlicherweise auch für die Radien der Monokationen Cu^+, Ag^+, Au^+ wegen des Fehlens von s-Außenelektronen). Aus gleichen Gründen *wächst* die **Elektronenaffinität** beim Übergang von Ag nach Au (Analoges gilt für den Übergang von Pd nach Pt) besonders *stark an* (Gold bildet deshalb in Verbindung mit Rb oder Cs sogar ein Monoanion Au^- mit abgeschlossener s-Schale; die Zinkgruppenelemente mit bereits abgeschlossenen s-Außenschalen zeigen keine Affinität für Elektronen).

---

[27] Gemäß Fig. 109 auf S. 341 sind die **relativistischen Effekte** für die Außenelektronen des Goldes etwa vergleichbar denen für die Platinelektronen, aber erheblich größer als jene für die Iridium-, Quecksilber- und Thalliumelektronen und kleiner als jene für die Elektronen des Röntgeniums = Eka-Gold (der Effekt zeigt sich u. a. in der Außenelektronen-Konfiguration von Pt ($5d^{10}6s^1$) und Rg ($6d^97s^2$)). Die Silber- und insbesondere Kupferelektronen unterliegen nur geringen relativistischen Effekten. – Außer relativistischen Effekten bedingen auch die schlecht abschirmenden f-Elektronen der drittäußersten Schale von Elementen der 6. Periode eine 6s-Orbitalkontraktion (vgl. Lanthanoid-Kontraktion; Elemente der 5. Periode weisen noch keine f-Elektronen auf). Würden allerdings ausschließlich Abschirmungseffekte wirksam sein, so käme Gold bestenfalls der gleiche Metallatomradius wie Silber zu, aber kein kleinerer.

Des Weiteren *nimmt* gemäß folgender Zusammenstellung die *erste* **Ionisierungsenergie** ($M \rightarrow M^+ + e^-$) beim Übergang von Cu nach Ag aufgrund des größeren Kernabstands des 5s- gegenüber dem 4s-Elektron *ab* und beim Übergang von Ag nach Au wegen der relativistischen Energieabsenkung des 6s-Elektrons wieder *zu* (Gold ist daher deutlich edler als Silber; einen analogen Gang findet man in der Zinkgruppe; Palladium, dessen Außenschale anders als die von Nickel und Platin keine s-Elektronen aufweist, lässt sich nicht in die Betrachtung mit einbeziehen):

			Atomradien [Å]			*Elektronenaffinitäten* [eV]			1. *Ionisierungsenergien* [eV]		
Ni	**Cu**	Zn	1.246	**1.278**	1.335	− 1.15	− **1.24**	≈ 0	7.635	**7.726**	9.393
Pd	**Ag**	Cd	1.376	**1.445**	1.489	− 0.62	− **1.30**	≈ 0	8.34	**7.576**	8.992
Pt	**Au**	Hg	1.373	**1.442**	1.62	− 2.13	− **2.31**	≈ 0	9.02	**9.226**	10.44

Die *zweite Ionisierungsenergie* ($M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$) erhöht sich umgekehrt beim Übergang von Cu (20.29 eV) nach Ag (21.48 eV) wegen der Zunahme der Kernladung und erniedrigt sich dann beim Übergang von Ag (21.48 eV) nach Au (20.52 eV) wegen der relativistischen Energieanhebung der 5d-Elektronen. Demgemäß ist die Tendenz zur Ausbildung höherer **Wertigkeiten** bei Kupfer und Gold größer als bei Silber, was sich etwa darin zeigt, dass die stabilsten *Oxidationsstufen* von Cu, Ag, Au in Wasser **+2**, **+1**, **+3** betragen[28]. Allerdings spielen für die Stabilität einer Metallwertigkeit M^{n+} außer der Ionisierungsenergie des Vorgangs $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ auch die Hydratisierungsenergie von M^{n+} (wächst mit zunehmender Ladung und abnehmendem Ionenradius) eine Rolle[28].

Der Sachverhalt, dass die äußeren d-Elektronen von Kupfer und Gold weniger fest, die äußeren s-Elektronen beider Elemente aber fester als die entsprechenden Elektronen des Silbers gebunden sind, zeigt sich auch in der **Farbe** der Münzmetalle. Die erwähnten Energielagen der d- und s-Elektronen bedingen eine energetische Annäherung des äußeren, mit Elektronen vollbesetzten d-Valenzbandes und des äußeren, mit Elektronen halbbesetzten s-Valenzbandes. Als Folge hiervon vergrößert sich der Energieabstand zwischen der Obergrenze des d- zur Obergrenze („Fermigrenze") des s-Valenzbandes beim Übergang von Cu (2.3 eV) bzw. Au (2.4 eV) zu Ag (3.5 eV) deutlich. Entsprechend des Energieunterschieds vermag Kupfer *grüne* und *blaue*, Gold *blaue* und *violette Lichtanteile* durch d → s-Anregung zu *absorbieren*, sodass *orangefarbene* bis *rote* bzw. *rote* bis *gelbe Lichtanteile reflektiert* werden, während Silber alles sichtbare Licht durch s ⇄ s-Übergänge reflektiert und infolgedessen anders als *hellrotes* Kupfer oder *rotgelbes* Gold *weiß* erscheint.

Die Einbeziehung relativistischer Effekte ermöglicht schließlich auch ein tieferes Verständnis der *chemischen Bindungen* in Goldverbindungen. So lässt sich die bei *einwertigem Gold* zu beobachtende Dominanz der **Koordinationszahl** *zwei* mit der vergleichsweise großen 6s/6p-*Energieseparation* (starke 6s-, weniger starke 6p-Energieabsenkung) erklären, welche die Bildung von sp-Hybridorbitalen mit hohem s-Anteil (und gegebenenfalls d-Anteil) vor der von sp^2- bzw. sp^3-Hybridorbitalen begünstigt (analoge Verhältnisse beobachtet man beim isoelektronischen *zweiwertigen Quecksilber* oder *dreiwertigen Thallium*; die bevorzugte Koordinationszahl *einwertigen* Kupfers ist demgegenüber *vier*; das Koordinationsverhalten von *einwertigem Silber* liegt zwischen dem von Cu^+ und Au^+).

Ferner gelangen die 6s- bzw. 5d-Elektronen des Goldes durch die relativistische Orbitalkontraktion bzw. -expansion in Energiebereiche, welche die Bildung *starker kovalenter* Gold-Gold- und anderer Bindungen mit 6s-Elektronenbeteiligung in *ersteren* und *schwacher* (*metallischer*) Gold-Gold-Bindungen mit 5d-Elektronenbeteiligung in *letzterem* Falle ermöglichen. Ausgesprochen **starke Gold-Gold-Kontakte**, an denen 6s-Elektronen des Goldes beteiligt sind, liegen in elementarem Gold Au_x, in gasförmigem Gold Au_2 oder in Goldclustern (S. 1325f, 1480) vor (2.5–2.6 Å; vgl. nachfolgende Zusammenstellung). So *nimmt* die *Dissoziationsenergie* DE zwar beim Übergang von Cu_2 (202 kJ/mol) nach Ag_2 (163 kJ/mol) erwartungsgemäß *ab*, beim Übergang von Ag_2 (163 kJ/mol) nach Au_2 (221 kJ/mol) wegen der relativistischen s-Orbitalkontraktion aber wieder *beachtlich zu* (einen entsprechenden DE-

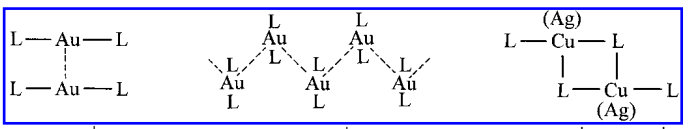
[28] Im Falle von Ag ist die 1. *Ionisierungsenergie* kleiner als die von Cu bzw. Au, im Falle von Kupfer die Summe der 1., 2. Ionisierungsenergie kleiner als die von Ag bzw. Au, im Falle von Gold die Summe der 1., 2. und 3. Ionisierungsenergie kleiner als die von Cu bzw. Ag (vgl. Tafel IV). Die **Ionenradien** wachsen in Richtung Cu^{n+}, Ag^{n+}, Au^{n+} und M^{3+}, M^{2+}, M^+. Da die **Hydratationsenthalpien** von $Cu^+/Cu^{2+}/Ag^+/Ag^{2+}$ − 582/ − 2100/ − 486/ − 1720 kJ/mol betragen, ist der Gewinn an Hydratationsenergie im Falle des Übergangs $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ (− 1518 kJ/mol) größer als der im Falle des Übergangs $Ag^+ \rightarrow Ag^{2+}$ (− 1234 kJ/mol). Dreiwertigem Gold Au^{3+} kommt bei quadratischer Koordination eine hohe *Ligandenfeldstabilisierungsenergie* zu (S. 1363).

Gang findet man für gasförmiges CuH/AgH/AuH: DE = 281/226/301 kJ/mol; fast 50 % der DE gehen im Falle von AuH auf relativistische Effekte zurück).

	Au_2	$Au^{II} - Au^{II}$	Au_x	$Au^{I} \ldots Au^{I}$	van-der-Waals
Au-Au-Abstände [Å]	2.50	≈ 2.60	2.884	2.75–3.40	3.4

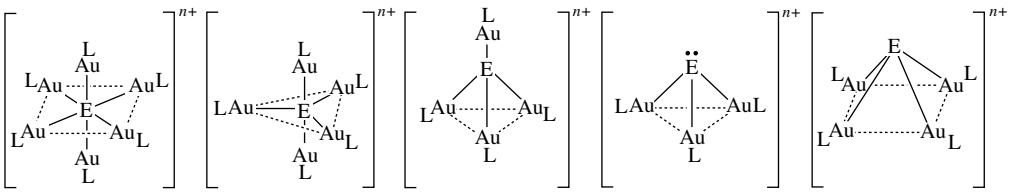
Dass sich an den Gold-Gold-Bindungen außer 6s- auch 5d-Elektronen beteiligen, folgt daraus, dass Komplexe AuL_2^+, LAuX oder AuX_2^- (L = neutraler, X = anionischer Donor) des *einwertigen* und deshalb *6s-elektronenfreien Goldes* Au^+ in kristallinem Zustande untereinander „nicht gerichtete" schwache **Gold-Gold-Kontakte** (2.75–3.40 Å) ausbilden. Diese d^{10}-d^{10}-Wechselwirkungen wurden mit dem phänomenologisch begründeten Begriff **„Aurophilie"** belegt, den man später durch den allgemeineren Begriff **„Metallophilie"** zur Bezeichnung schwach bindender Wechselwirkungen zwischen $d^{8,9,10}$- und s^2-Metallzentren (also auch zwischen Au^I und Au^{III} oder Au^I und Hg bzw. Tl^I usw.) erweiterte. Bei letzteren handelt es sich um einen klassischen Dispersions- (van-der-Waals-)Effekt, der durch relativistische Einflüsse (im besonderen Maße also bei Gold) verstärkt wird (auch elektrostatische Beiträge und charge-Transfer-artige Dispersionswechselwirkungen können zudem eine Rolle spielen). Weiche Liganden führen hierbei zu einer höheren Aurophilie und damit zu kürzeren und stärkeren Gold-Gold-Kontakten (bei einem Au···Au-Abstand von 2.73 Å beträgt die Wechselwirkungsenergie ca. 100 kJ/mol, fällt aber dann mit der Bindungsverlängerung rasch ab und beträgt beim Abstand 3.48 Å 10 kJ/mol).

Als Folge der d^{10}-d^{10}-Wechselwirkungen liegen AuL_2^+-, LAuX- bzw. AuX_2-Spezies bei großen Liganden als *Dimere* (a) und bei kleinen Liganden als *Kettenpolymere* (b), *Ringe* oder gar *Schichtpolymere* vor, wobei die AuAu-Abstände mit ca. 3.0 Å deutlich kleiner als der van-der-Waals-Abstand mit ca. 3.4 Å sind (AuAu-Dissoziationsenergien mit 30 kJ/mol in der Größenordnung der Energien von H-Brücken). Beispiele bieten etwa dimeres Mes*AuCl (Mes* = 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$), kettenpolymeres TolAuCl bzw. schichtpolymeres (CO)AuCl (vgl. verwandtes d^{10}-Pd, das als Metall ein Raumpolymeres bildet).



(a) $[AuL_2^+]_2$ (b) $[AuL_2^+]_x$ (c) $[CuL_2^+]_2$, $[AgL_2^+]_2$

Die entsprechenden Komplexe der Ionen Cu^+ und Ag^+ der leichteren Münzmetalle polymerisieren demgegenüber nicht über Metall-Metall-, sondern über Metall-Ligand-Bindungen (vgl. (c) sowie S. 1442, 1459). Schwache Gold-Gold-Kontakte stabilisieren offensichtlich auch Komplexe des Typus $E(AuL)_m^{n+}$, in welchen Nichtmetallanionen E^{N-8} (N = Hauptgruppe) oktaedrisch (d), trigonal-bipyramidal (e), tetraedrisch (f), einseitig trigonal (g) oder einseitig quadratisch (h) von Resten AuL^+ „vergoldet" vorliegen (m = 6, 5, 4, 3; L insbesondere PPh_3; zur Darstellung s. u.; in nachfolgenden Formeln blieben der Übersichtlichkeit halber einige AuAu-Kontakte unberücksichtigt):



(d) $C(AuL)_6^{2+}$, $P(AuL)_6^{3+}$ (e) $C(AuL)_5^+$, $N(AuL)_5^{2+}$, $P(AuL)_5^{2+}$ (f) $C(AuL)_4^+$, $N(AuL)_4^+$, $O(AuL)_4^{2+}$ (g) $P(AuL)_3$, $Y(AuL)_3^+$ (Y = O, S, Se) (h) $P(AuL)_4^+$, $As(AuL)_4^+$, $S(AuL)_4^{2+}$, $Se(AuL)_4^{2+}$

Im Falle der Komplexe (h) mit vergleichsweise großen Zentralatomen E führt die AuAu-Wechselwirkung zu einer ungewöhnlichen quadratisch-pyramidalen Komplexstruktur, in welcher sich die Goldatome näher kommen als bei tetraedrischer Anordnung der AuL-Reste um die E-Atome. Als weitere Beispiele seien genannt: $HC(AuL)_4^+$ (quadratisch-pyramidal; formal Protonenaddukt der tetraedrisch gebauten,

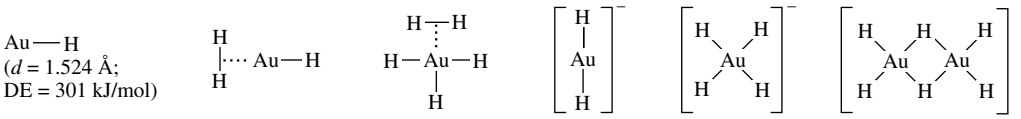
nur bei Verwendung sehr raumerfüllender Phosphorliganden isolierbaren Verbindung $C(AuL)_4$ (f); Protonenaffinität von $C(AuPPh_3)_4$ 1213 kJ/mol!); $\mathbf{N_2(AuL)_6}$ (= $(LAu)_3N{-}N(AuL)_3$ mit D_{3d}-Symmetrie; NN-Einfachbindung); $\mathbf{S(AuL)_2}$ (gewinkelt; ≯AuSAu nur 88.7°); $\mathbf{(CO)_xM(AuL)_y}$ (das Übergangsmetall M befindet sich in der Mitte eines aus den CO- und AuL-Gruppen gebildeten Polyeders).

3.2 Verbindungen des Golds[29]

3.2.1 Gold(I)-Verbindungen (d^{10})[29,30]

Wasserstoffverbindungen

Anders als Cu und analog Ag bildet Au kein *festes polymeres* **Gold(I)-hydrid AuH**. Doch setzt sich *gasförmiges* Gold mit Wasserstoff zum *gasförmigen monomeren* Hydrid AuH um, das sich durch rasches Abschrecken in Anwesenheit eines Edelgases in einer Tieftemperaturmatrix isolieren lässt (a). In Gegenwart von H_2 entsteht hieraus in exothermer Reaktion der Komplex H_2AuH (b) (Y-förmig), aber kein „*Gold(III)-hydrid*" AuH_3 (nach Berechnung T-förmig), und gegebenenfalls der Komplex H_2AuH_3 (c). Die Deprotonierung von (b) und (c) seitens der Matrix (→ EgH^+) führt darüber hinaus zu den bei tiefen Temperaturen stabilen Anionen AuH_2^- (d) (linear) und AuH_4^- (e) (quadratisch). Auch planares Au_2H_6 (f) soll nach Berechnungen bei tiefen Temperaturen existieren.



(a) **AuH** (b) **AuH_3** (c) **AuH_5** (d) **$[AuH_2]^-$** (e) **$[AuH_4]^-$** (f) **$[Au_2H_6]$**

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

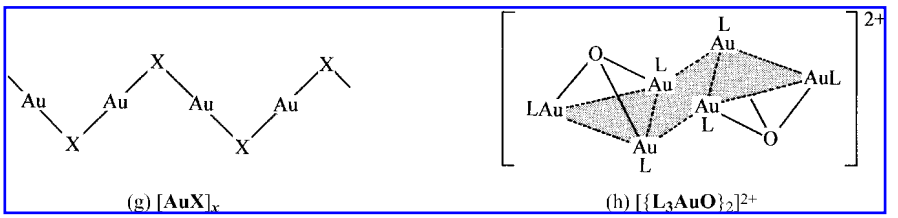
Halogenide (vgl. Tab. 134). Unter den Halogenverbindungen des Goldes entsteht **Gold(I)-chlorid AuCl** beim Erhitzen von Gold(III)-chlorid auf 250 °C ($AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2$) als *blassgelbes*, in Wasser unlösliches Pulver. Analog bildet sich *gelbes* **Gold(I)-bromid AuBr** durch Erhitzen von $AuBr_3$ und *kräftig gelbes* **Gold(I)-iodid AuI** beim Versetzen einer Gold(III)-Salzlösung mit Kaliumiodid ($Au^{3+} + 3I^- \rightarrow AuI + I_2$), ferner aus den Elementen. **Gold(I)-fluorid AuF** ließ sich bisher nicht in fester Phase gewinnen. Es entsteht beim Leiten von Au-Dampf, CF_4 und O_2 durch ein heißes Plasma (8000–10000 °C) im Zuge des Abkühlens neben CO in der Gasphase.

---

[29] **Literatur.** H. Schmidbaur: „*Ist Gold-Chemie aktuell?*", Angew. Chem. **88** (1987) 830–843; Int. Ed. **15** (1976) 728; H. Schmidbaur, K.C. Dash: „*Compounds of Gold in unusual Oxidation State*", Adv. Inorg. Chem. **25** (1982) 239–266; H. Schmidbaur: „*Gold Chemistry is Different*", Interdisciplinary Science Rev. **17** (1992) 213–220; „*The Fascinating Implications of New Results in Gold Chemistry*", Gold Bull. **23** (1990) 11–21; „*High-carat Gold Compounds*", Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 391–400; I.D. Salter: „*Heteronuclear Cluster Chemistry of Copper, Silver, and Gold*", Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 249–342; K.P. Hall, D.M.P. Mingos: „*Homo- and Heteronuclear Compounds of Gold*" Progr. Inorg. Chem. **31** (1984) 237–325; D. Michael, D.M.P. Mingos, M.J. Watson: „*Heteronuclear Gold Cluster Compounds*", Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 327–399; J. Strähle: „*Synthesis of cluster compounds by photolysis of Azido complexes*", J. Organomet. Chem. **488** (1995) 15–24; M.C. Gimeno, A. Laguna: „*Three- and Four-Coordinate Gold(I) Complexes*", Chem. Rev. **97** (1997) 511–522; A. Laguna, M. Laguna: „*Coordination Chemistry of Gold(II) complexes*", Coord. Chem. Rev. **195** (1999) 837–856; M.-J. Crawford, T.M. Klapötke: „*Hydride und Iodide des Goldes*", Angew. Chem. **114** (2002) 2373–2375; Int. Ed. **41** (2002) 2269; M. Jansen: „*Homoatomare d^{10}–d^{10}-Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften*", Angew. Chem. **99** (1987) 1136–1149; Int. Ed. **26** (1987) 1098; L.H. Gade: „*In Käfigen, in Sandwichstrukturen oder an der Peripherie: bindende Wechselwirkungen zwischen d^{10}-Metallzentren von Thallium(I)*", Angew. Chem. **113** (2001) 3685–3688; Int. Ed. **40** (2001) 3573; A. Grohmann: „*Gold in Ketten, Selbstorganisation eines Gold(I)-Catenans*", Angew. Chem. **107** (1995) 2279–2281; Int. Ed. **34** (1995) 2107; D.E. DeVos, B.F. Sels: „*Gold-Redoxkatalyse für selektive Oxidation von Methan zu Methanol*", Angew. Chem. **117** (2005) 30–32; Int. Ed. **44** (2005) 30; V.W.-W. Yam, E.C.-C. Cheng: „*Molekulares Gold – mehrkernige Gold(I)-Komplexe*", Angew. Chem. **112** (2000) 4410–4412; Int. Ed. **39** (2000) 4240; S. Ahmad: „*The chemistry of cyano complexes of gold(I) with emphasis on the Ligand scrambling reactions*", Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 231–243; G. Schmid, B. Corain: „*Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactions*", Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 3080–3098.

[30] Man kennt auch **niedrigwertige Goldverbindungen**. Sie werden auf S. 1478 näher besprochen.

Strukturen. **AuX** (X = Cl, Br, I) bildet anders als CuX (ZnS-Struktur) und AgX (NaCl-Struktur) polymere Zick-Zack-Ketten (g) mit kovalenten AuX-Bindungen, linearen XAuX-Gruppen und aurophilen AuAu-Wechselwirkungen (s. oben: $\sphericalangle$ AuXAu = 92° (Cl), 77° (Br), 72° (I)).



(g) $[AuX]_x$ (h) $[\{L_3AuO\}_2]^{2+}$

Tab. 134 Halogenide, Oxide und Sulfide des Goldes (ΔH_f in kJ/mol).[a)]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
Au(I)	**AuF** Nur in der Gasphase nachgewiesen	**AuCl**, *hellgelb* metastabil[b)] ΔH_f − 34 kJ Kette, KZ 2	**AuBr**, *hellgelb* metastabil[b)] ΔH_f − 14 kJ Kette, KZ 2	**AuI**, *gelb* Zers. 100 °C ΔH_f + 0.8 kJ Kette, KZ 2	Au_2O (?), *violett*	Au_2S, *schwarz* Zers. 197 °C
Au(III)	AuF_3, *golden*[c)] ΔH_f − 348 kJ Spirale, KZ 4	$AuCl_3$, *rot*[c)] Smp. 200 °C ΔH_f − 118 kJ Dimer, KZ 4	$AuBr_3$, *rotbraun* ΔH_f − 54.4 kJ Dimer, KZ 4	– nur AuI_4^-	Au_2O_3, *braun* Zers. 160 °C ΔH_f − 81 kJ	Au_2S_3, *schwarz* Zers. 197 °C
Au(V)	AuF_5, *rot*[d)]	–	–	–	–	–

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1475). – **b)** Hinsichtlich Au und AuX_3 (bei Raumtemp.). – **c)** Man kennt auch $Au_3F_8 = Au^{II}(Au^{III}F_4)_2$ (vgl. Ag_3F_8) sowie $AuCl_2 = Au^I[Au^{III}Cl_4]$. – **d)** Ketten aus eckenverknüpften AuF_6-Oktaedern.

Beim Erwärmen zerfällt AuX (X = Cl, Br, I) leicht in seine Elemente ($AuX \rightarrow Au + \frac{1}{2}X_2$, während AuF disproportioniert ($3\,AuF \rightarrow 2\,Au + AuF_3$). In Wasser disproportioniert AuCl beim Erwärmen in Au und $AuCl_3$ (Entsprechendes gilt für AuBr), während es in Anwesenheit von Liganden L wie Cl^- oder PR_3, AsR_3, SbR_3 **Gold(I)-Komplexe** LAuCl mit digonal-koordinierten Au-Atomen bildet, die vielfach über schwache AuAu-Bindungen oligo- oder polymerisiert vorliegen ($d^{10}d^{10}$-Wechselwirkungen; vgl. S. 1472):

$$3\,AuCl \xrightarrow[\Delta]{(H_2O)} 2\,Au + AuCl_3; \qquad AuCl + L \rightarrow LAuCl.$$

Phosphane, Arsane und *Stibane* ER_3 = L bilden mit AuX (X = Cl, aber auch Br, I) allerdings nicht nur *digonal-strukturierte* Komplexe des Typus **LAuX** und $\mathbf{L_2Au^+X^-}$, sondern auch *trigonal-planar* strukturierte Komplexe $\mathbf{L_2AuX}$ und $\mathbf{L_3Au^+X^-}$ sowie *tetraedrisch* strukturierte Komplexe $\mathbf{L_3AuX}$ und $\mathbf{L_4Au^+X^-}$ (z. B. Ph_3PAuCl, $(Ph_3P)_2Au^+X^-$, $(Ph_3P)_2AuCl$, $(Ph_3P)_3Au^+BF_4^-$, $(Ph_3P)_3AuCl$, $(Ph_3P)_4Au^+BPh_4^-$; X = Tetracyanochinodimethanid). Die Bildung dissoziierter Komplexformen wird hierbei durch *weniger weiche Lewis-Basen* X^- wie Cl^- (aber nicht Br^-, I^-) sowie insbesondere ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^- begünstigt, die Bildung von Komplexformen mit der Koordinationszahl > 2 des Goldes erst durch *weniger sperrige Liganden* ER_3 ermöglicht. Die Substitution von Halogenid in AuX durch voluminösere Reste führt zur Umwandlung der Ketten in Ringe (z. B. ist $AuN(SiMe_3)_2$ tetramer).

Komplexe des Typs LAuCl (L insbesondere Phosphan) eignen sich für Aurierungen (Übertragungen der LAu-Gruppe). So bildet das aus LAuCl (L = Ph_3P) und $AgBF_4$ in Methanol zugängliche Salz $LAu^+BF_4^-$ ($LAuCl + AgBF_4 \rightarrow AgCl + LAuBF_4$) mit *Kalilauge* das bei 221 °C schmelzende, in $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 lösliche und in Alkoholen bzw. Ethern sowie Kohlenwasserstoffen wenig bis nicht lösliche Salz $(LAu)_3O^+BF_4^-$. Es enthält das Kation $[(LAu)_3O]^+$ (schwache $d^{10}d^{10}$-Wechselwirkungen; AuAu-Abstände im Bereich 3.03–3.21 Å), das im Festkörper dimer (h) vorliegt. Das Monokation lässt sich offensichtlich weiter zum Dikation $(LAu)_4O^{2+}$ aurieren. Auch führt die Einwirkung von $(LAu)_3O^+BF_4^-$ auf *Ammoniak* zu $(LAu)_4N^+$ und $(LAu)_5N^{2+}$, die von LAuCl auf $C(BR_2)_4$ zu $(LAu)_5C^+$ und $(LAu)_6C^{2+}$ (vgl. Formelbilder auf S. 1472). Bezüglich der bei der Reduktion von Komplexen LAuCl (L insbesondere Phosphan) entstehenden *Goldcluster* siehe weiter unten.

Cyanide (S. 1759). Das beim Auflösen von *Gold* in einer *Kalium-cyanid*-Lösung bei *Luftzutritt* entstehende **Kalium-dicyanoaurat(I) K[Au(CN)$_2$]** dient zur galvanischen Vergoldung und enthält linear gebaute $Au(CN)_2^-$-Anionen (k). Das durch Erwärmen mit Salzsäure daraus gebildete, unlösliche **Gold(I)-cyanid AuCN** stellt ein lineares Polymeres (i) dar:

—Au—C≡N—Au—C≡N—Au—C≡N— (i) **[AuCN]$_x$**

[N≡C—Au—C≡N]$^-$ (k) **[Au(CN)$_2$]$^-$**

Azide (S. 1761). Das mit dem Goldpseudohalogenid AuCN verwandte **Gold(I)-azid** AuN_3 ist in Form von Azidokomplexen **[Au(N$_3$)$_2$]$^-$** isolierbar (z. B. $AsPh_4^+$-Salz).

Chalkogenverbindungen

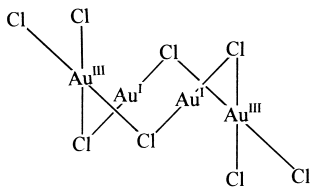
Unter den Goldchalkogeniden fällt *dunkelviolettes* **Gold(I)-hydroxid AuOH** bei Einwirkung von Kalilauge auf Gold(III)-Salzlösungen bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (z. B. Schweflige Säure) aus: $Au^{3+} + 2\ominus + OH^- \rightarrow AuOH$ ($[Au(H_2O)_n]^+$ ist nur in der Gasphase, nicht in wässeriger Lösung nachweisbar). Es geht leicht in zersetzliches **Gold(I)-oxid Au$_2$O** über, das noch nicht eindeutig charakterisiert ist. Gut untersucht sind demgegenüber die **Aurate(I) CsAuO** (isostrukturell mit KAgO; enthält $Au_4O_4^{4-}$-Ringe mit linearen OAuO-Gruppen) sowie **M$_3$AuO$_2$** (M = Rb, Cs; enthält lineare AuO_2^{3-}-Ionen). Beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Au(I)-Lösung erhält man **Gold(I)-sulfid Au$_2$S** als schwarzen Niederschlag.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

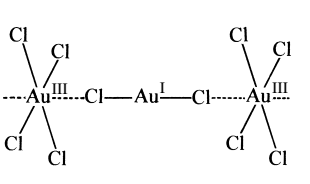
Unter den **Penteliden** ist die Existenz des **Goldnitrids Au$_3$N** fraglich, nicht dagegen die der **Goldphosphide Au$_3$P** und **Au$_2$P$_3$** (man kennt auch *Goldarsenide* und *-antimonide*). *Nitridokomplexe* des Golds kennt man bisher nicht. Als Beispiel für **Tetrelide** sei das **Goldcarbid Au$_2$C$_2$** (explosives Acetylenderivat), als Beispiel für **Trielide** das **Goldborid AuB$_2$** genannt. Man kennt ferner viele Au-Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen Resten* (z. B. $Au^I(N_3)$, $Au^{III}(N_3)_3$, $Au^I(N_3)_2^-$, $Au^{III}(N_3)_4^{2-}$, Ammin-Komplexe, Organische Verbindungen des Golds; s. dort).

3.2.2 Gold(II)-Verbindungen (d^9)[24]

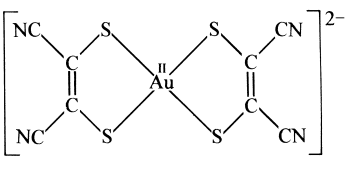
Man kennt eine Anzahl von Verbindungen, die man aufgrund ihrer Zusammensetzung für Gold(II)-Verbindungen halten könnte. Alle Anzeichen (z. B. Diamagnetismus) sprechen aber dafür, dass es sich – als Folge der Disproportionierungstendenz von Au^{2+} – wie im Falle der Verbindung AgO (S. 1462) nicht um Verbindungen des zwei-, sondern um Doppelverbindungen des *ein-* und *dreiwertigen* Goldes handelt, z. B. $AuCl_2 \triangleq Au^IAu^{III}Cl_4$ (a), $CsAuCl_3 \triangleq Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$ (b), $AuY \triangleq Au^IAu^{III}Y_2$ (Y = O, S, Se). Nur wenige Formen echter **mononuklearer Gold(II)-Komplexe** sind bis jetzt bekannt geworden, z. B. in Gestalt des quadratisch-planar gebauten, *grünen Dithiomaleodinitril*"-Komplexes $[Au\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{2-}$ (c) oder in Form eines „*Phthalocyanin*"-Komplexes. Ein Au^{II}-Ion in einer reinen Fluoridumgebung liegt des weiteren in $Au(SbF_6)_2$ vor (vgl. $Ag(SbF_6)_2$; S. 1461); in ähnlicher Weise ist das gemischt-valente Goldfluorid Au_3F_8 im Sinne von $Au^{II}(Au^{III}F_4)_2$ zu formulieren; offensichtlich enthält auch $CsAuCl_3$ unter hohem Druck Au^{2+}-Ionen. Des weiteren ließen sich die *„Golddihalogenide"* $AuCl_2$ und $AuBr_2$ in monomerer Form als kurzlebige Spezies in der Gasphase nachweisen, und schließlich bildet sich Au^{2+} wohl als Intermediat einiger Redoxübergänge $Au^+ \leftrightarrows Au^{3+} + 2\ominus$. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Bildung der auf S. 429 näher besprochenen *Xenonkomplexe* des zweiwertigen Goldes, z. B. $[AuXe_4]^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2$.



(a) **[AuCl$_2$]$_4$**

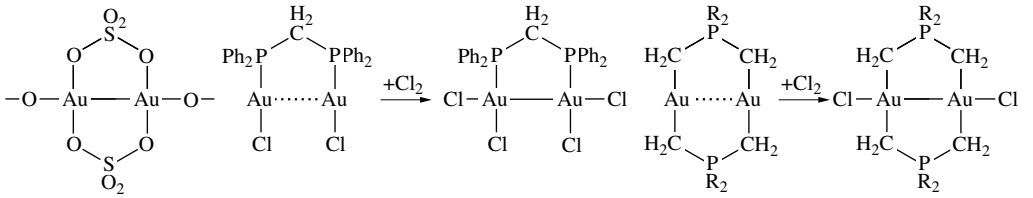


(b) **[AuCl$_3^-$]$_{2x}$ ≙ [AuCl$_2^-$ · AuCl$_4^-$]$_x$**



(c) **[Au{S$_2$C$_2$(CN)$_2$}$_2$]$^{2-}$**

Die Bildung diamagnetischer *dinuklearer* Ionen Au_2^{4+} aus zwei paramagnetischen Ionen $Au^{2+}(d^9)$ im Sinne einer „Radikaldimerisierung“ $2\,Au^{2+} \leftrightarrows Au{-}Au^{4+}$ kann eine Alternative zur Disproportionierung $2\,Au^{2+}(d^9) \leftrightarrows Au^{+}(d^{10}) + Au^{3+}(d^8)$ sein. So liegt dem „*Gold(II)-sulfat*“ $AuSO_4$ – anders als dem festen Dichlorid $AuCl_2$ (a) – ein **dinuklearer Gold(II)-Komplex** (d) zugrunde (jedes Au^{2+}-Ion ist zusätzlich mit einem O-Atom einer anderen $Au_2(SO_4)_2$-Einheit verknüpft und somit quadratisch-planar von 1 Au und 3 O koordiniert; $d_{AuAu} = 2.490$ Å). Des weiteren sind etwa die Komplexe (f) und (h) bekannt, die sich durch Oxidation der Gold(I)-Komplexe (e) und (g) (R = Me, Et, Pr, Bu, *t*Bu, Ph) mit Halogenen oder verwandten Verbindungen X_2 (z. B. Cl_2, Br_2, I_2, $(SCN)_2$, $(R_2NCS)_2$ bilden und lange AuAu-Abstände (ca. 2.6 Å) sowie quadratisch-planar koordinierte Au-Atome aufweisen.



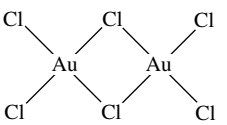
(d) **[$AuSO_4$]$_x$** (e) **[Au_2(diphos)Cl_2]** (f) **[Au_2(diphos)Cl_4]** (g) **[Au_2(P-ylid)$_2$]** (h) **(Au_2(P-ylid)$_2Cl_2$]**

3.2.3 Gold(III)-Verbindungen (d^8)[24]

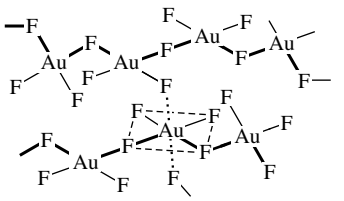
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 134 sowie S. 1750). Unter den Goldverbindungen ist das **Gold(III)-chlorid $AuCl_3$** besonders wichtig. Es entsteht beim Überleiten von Chlor über feinverteiltes Gold bei 180 °C und bildet *rote* Nadeln, die unter erhöhtem Chlordruck bei 288 °C schmelzen (unter Normaldruck spaltet $AuCl_3$ bei 250 °C Chlor ab: $AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2$).

Strukturen. Sowohl im Kristall wie im Dampf ist **$AuCl_3$** (Gleiches gilt vom Bromid **$AuBr_3$**) *dimer* (a). Zum Unterschied von dimerem Aluminiumtrichlorid $AlCl_3$ liegen hier aber die beiden Chlorbrücken nicht oberhalb und unterhalb, sondern *innerhalb* der Papierebene; die über *gemeinsame Kanten* verknüpften Komplexeinheiten $AuCl_4$ sind mit anderen Worten nicht tetraedrisch, sondern *quadratisch-planar* (Abstände $AuCl_{exo}/AuCl_{endo} = 2.24/2.34$ Å). Damit unterscheiden sich $AuCl_3$ (und $AuBr_3$) strukturell vom Fluorid **AuF_3**, in welchem quadratisch-planare AuF_4-Einheiten über jeweils zwei *cis-ständige Ecken* untereinander zu einer *polymeren* spiralförmigen Kette verknüpft sind (b). Die parallel zueinander liegenden Spiralen sind über schwache Au···F-Kontakte in der Weise verknüpft, dass jedes Au-Atom gestreckt-oktaedrisch von vier näher und zwei weiter entfernt lokalisierten F-Atomen umgegeben ist. Die in der Gasphase bzw. Tieftemperaturmatrix erzeugbaren *monomeren Trihalogenide* AuX_3 weisen wie AuH_3 (vgl. S. 1473) eine T-förmige (X = Cl, Br) bzw. wie $(H_2)AuH$ eine Y-förmige Struktur auf (X = I; AuI_3 enthält hiernach nicht drei-, sondern einwertiges Gold).



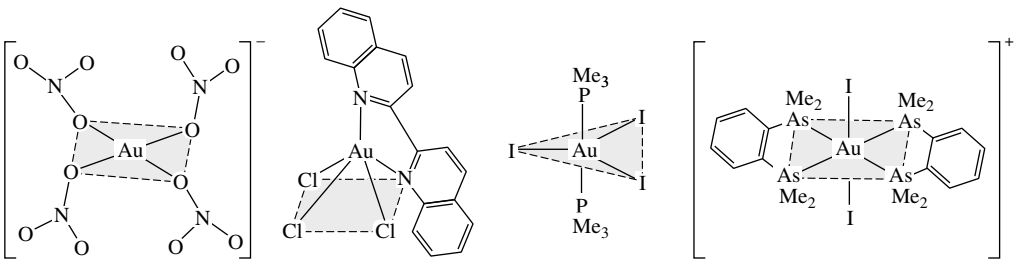
(a) **[Au_2Cl_6]**



(b) **[AuF_3]$_x$**

Eigenschaften. In *Wasser* löst sich das Chlorid mit *gelbroter* Farbe unter Bildung eines – auch durch Hydrolyse von $AuCl_4^-$ (s. u.) zugänglichen – Hydrats $AuCl_3(H_2O)$, das sich wie eine Säure $H[AuCl_3(OH)]$ verhält und beim Versetzen mit Silbernitrat ein schwer lösliches gelbes Silbersalz $Ag[AuCl_3(OH)]$ ergibt. In *Salzsäure* löst sich das Gold(III)-chlorid in analoger Weise mit *hellgelber* Farbe unter Bildung von **Tetrachlorogoldsäure H[$AuCl_4$]**, welche beim Einengen der Lösung als Trihydrat $H[AuCl_4] \cdot 3\,H_2O = [H_7O_3]^+AuCl_4^-$ in Form langer, *hellgelber*, sehr zerfließlicher Nadeln erhalten werden kann. Die Salze dieser Säuren („*Tetrachloroaurate*“ $AuCl_4^-$; genutzt wird meist $K[AuCl_4]$) geben in wässeriger Lösung die gewöhnlichen Gold-Reaktionen, sodass man annehmen muss, dass das (quadratisch-planare) Komplex-Ion $AuCl_4^-$ nicht sehr beständig ist. Dementsprechend lassen sich Tetrachloro-aurate in andere *quadratisch-planare Aurate(III)* AuX_4^- (X^- z. B. Halogenid, Pseudohalogenid, Oxosäureanion), aber auch in *quadratisch-planare Gold(III)-Komplexkationen* AuL_4^{3+} (L z. B. NH_3, Pyridin, $H_2NCH_2CH_2NH_2$,

2,2′-Bipyridyl, o-Phenanthrolin) überführen. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang etwa das „*Tetrathiocyanato-aurat*“ $[Au(SCN)_4]^-$ mit S-gebundener Rhodanidgruppe (analog: $K[Au(CN)_2(SCN)_2]$; aber $NEt_4[Au(CN)_2(NCS)_2]$), das „*Tetranitrato-aurat*“ $[Au(NO_3)_4]^-$ (c), in welchem die Nitrat-Gruppe – ausnahmsweise – als einzähniger Ligand wirkt, sowie das *Tetraammingold(III)-Kation* $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, das als schwache Säure wirkt ($pK_S = 7.5$). Beispiele für Gold(III)-Verbindungen, in welchen Gold die Koordinationszahl *fünf* und *sechs* zukommt, stellen die Komplexe von $AuCl_3$ mit 2,2′-Dichinolyl (d) (quadratisch-pyramidal) und von AuI_3 mit Trimethylphosphan (e) (trigonal-bipyramidal) sowie mit 1,2-Bis(dimethylarsanyl)benzol (f) (oktaedrisch) dar:



(c) **$[Au(NO_3)_4]^-$** (d) **$[Au(bichin)Cl_3]$** (e) **$[Au(PMe_3)_2I_3]$** (f) **$[Au(diars)_2I_2]^+$**

Durch Reduktionsmittel wie Wasserstoffperoxid, Hydroxylamin, Hydrazin, Schweflige Säure, Eisen(II)-Salze wird aus Gold(III)-Salzlösungen leicht elementares Gold als *brauner* bis *schwarzer* Niederschlag (zunächst Bildung eines blauen Kolloids) abgeschieden oder – in Anwesenheit von Liganden wie Gelatine, Albumin und anderen Peptiden, Polyvinylalkohol, Phosphanen wie sulfoniertem Triphenylphosphan – in ein *rotes* Kolloid übergeführt (vgl. S. 1480).

Analog $AuCl_3$ bildet sich **Gold(III)-bromid $AuBr_3$** (Tab. 134) aus den Elementen. Es addiert Bromid zu quadratisch-planar gebautem „*Tetrabromo-aurat*“ $[AuBr_4]^-$, das sich mit weiterem Bromid nicht – wie früher angenommen – zu oktaedrisch gebautem Hexabromo-aurat $[AuBr_6]^{3-}$, sondern zu $[AuBr_4]^-$ und Br_3^- vereinigt. Gold(III) weist ganz allgemein nur eine geringe Tendenz auf zur Erhöhung seiner Koordinationszahl über vier hinaus, sodass fünf- und sechszählige Gold(III)-Komplexe die seltene Ausnahme darstellen. Bei nucleophilen Substitionen wie dem Ersatz von Chlorid gegen Bromid in $[AuCl_4]^-$ bildet sich fünfzähliges Gold als reaktive Zwischenstufe: $[AuCl_4]^- + 4\,Br^- \rightleftarrows [AuBr_4]^- + 4\,Cl^-$ (das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite, da das Ion Br^- mit der weichen Säure Au^{3+} stabilere Komplexe bildet als das Ion Cl^-, welches eine weniger weiche Lewis-Base darstellt). Ein **Gold(III)-iodid AuI_3** existiert nicht (Zerfall in AuI und I_2), aber ein „*Tetraiodo-aurat*“ $[AuI_4]^-$, z. B. in Form von $NEt_4[AuI_4]$ (gewinnbar aus $NEt_4[AuCl_4]$ mit wasserfreiem Iodwasserstoff; quadratisch-planares AuI_4^-). Das Gleichgewicht $[AuI_2]^- + I_2 \rightleftarrows [AuI_4]^-$ liegt in mit Iod gesättigter Lösung zu 25% auf der rechten Seite. Es sind auch quadratisch-planare Komplexe von AuI_3 mit Neutralliganden bekannt (z. B. $L = AsMe_3$). Das **Gold(III)-fluorid AuF_3** (Tab. 134; zur Struktur s. o.) entsteht u. a. durch Fluorierung von $AuCl_3$ bei 200 °C als *orangefarbener*, bis 500 °C beständiger kristalliner Festkörper. AuF_3 wirkt als starkes Fluorierungsmittel und reagiert mit Fluorid unter Bildung von quadratisch-planar gebautem „*Tetrafluoro-aurat*“ $[AuF_4]^-$.

Cyanide (S. 1759). Durch Zugabe von KCN werden die gelben Gold(III)-Salzlösungen unter Bildung des beständigen, *farblosen* „*Tetracyano-aurats*“ $[Au(CN)_4]^-$ (quadratisch-planarer Bau) entfärbt. Ein „*Gold(III)-cyanid*“ $Au(CN)_3$ ist unbekannt.

Azide (S. 1761). Das mit letzterem Pseudohalogenid verwandte „*Gold(III)-azid*“ $Au(N_3)_3$ ist ebenfalls nur als Azidokomplex $[Au(N_3)_4]^-$ isolierbar (z. B. $AsPh_4^+Au(N_3)_4^-$).

Chalkogenverbindungen

Versetzt man die Lösung eines Tetrachloro-aurats $AuCl_4^-$ mit Alkalilauge, so fällt *gelbes* **Gold(III)-hydroxid $Au(OH)_3$** aus, das *amphoter* ist und sich in *Säuren* unter Bildung von „*Gold(III)-Salzen*“ und im Überschuss von Alkalilauge MOH unter Bildung von **„Tetrahydroxo-auraten“ $[Au(OH)_4]^-$** löst. Es ist als solches nicht isolierbar, sondern geht beim Trocknen in der Wärme auf dem Wege über das braune Hydroxidoxid **AuO(OH)** in *braunes* wasserhaltiges **Gold(III)-oxid Au_2O_3** (Tab. 134) über, welches sich oberhalb von 160 °C unter O_2-Abgabe zu Au_2O und Au zersetzt.

Das *leuchtend gelbe*, diamagnetische **Aurat(III) $LaAuO_3$** bildet sich aus $Au_2O_3 \cdot 2H_2O$ und La_2O_3 in Anwesenheit von Sauerstoff (2 kbar) und KOH bei 600 °C. In $LaAuO_3$ sind die O^{2-}-Ionen wie die F^--Ionen in CaF_2 kubisch einfach gepackt, wobei $\frac{1}{3}$ der kubischen Lücken von La^{3+} und zugleich ge-

meinsame Flächen zweier benachbarter leerer Würfel von Au^{3+} zentriert werden (kubisches La^{3+}, quadratisch-planares Au^{3+}). Weitere Aurate(III) $\mathbf{M^{I}AuO_2}$ (Ketten kantenverknüpfter AuO_4-Quadrate), bilden sich beim Erhitzen einer Mischung von feinverteiltem Gold mit $M^{I}O_2$ auf 420 °C (M^{I} = K, Rb, Cs) als hygroskopische Feststoffe. Darüber hinaus kennt man $\mathbf{Na_6Au_2O_6}$ mit planaren $Au_2O_6^{6-}$-Gruppen aus kantenverknüpften AuO_4-Quadraten. Leitet man H_2S durch eine kalte Lösung von $AuCl_3$ in Diethylether, so entsteht *schwarzes* **Gold(III)-sulfid $\mathbf{Au_2S_3}$** (Tab. 134), das bei Zusatz von Wasser rasch in Schwefel sowie Au_2S bzw. Au zerfällt. Man kennt auch **AuSe**, $\mathbf{Au_2Se_3}$, $\mathbf{Au_2Te_3}$ und $\mathbf{AuTe_2}$.

3.2.4 Gold(IV)- und Gold(V)-Verbindungen (d^7, d^6)[24]

Bisher ist es nicht gelungen, **Gold(IV)-Verbindungen** zu isolieren (Au betätigt wie ein Nichtmetall in „mononuklearen" Verbindungen im Wesentlichen nur um 2 Einheiten differierende Oxidationsstufen, hier: -1, $+1$, $+3$, $+5$). Man nimmt jedoch an, dass der in Anwesenheit von Sauerstoff bewirkte Zerfall des Aurats $[AuMe_4]^-$ in Gold und Ethan ($AuMe_4^- + O_2 \rightarrow Au + 2C_2H_6 + O_2^-$) auf dem Wege über „*Goldtetramethyl*" $AuMe_4$ als reaktives Reaktionszwischenprodukt verläuft.

Demgegenüber lassen sich **Gold(V)-Komplexe** in Substanz isolieren. So erhält man etwa das Salz $Cs[Au^{V}F_6]$ durch Druckfluorierung von $Cs[Au^{III}F_4]$ bei erhöhten Temperaturen:

$$Cs[Au^{III}F_4] + F_2 \rightarrow Cs[Au^{V}F_6].$$

Fluorierung von AuF_3 bei 400 °C in Gegenwart eines XeF_6-Überschusses ergibt ein analoges Komplexsalz $[Xe_2F_{11}]^+[Au^{V}F_6]^-$ (vgl. S. 425), das bei 110 °C mit CsF unter Entbindung von XeF_6 ebenfalls in das obige Cäsiumsalz $Cs[Au^{V}F_6]$ übergeht. Auch durch Reaktion von elementarem Gold mit KrF_2 bei 20 °C bzw. durch Umsetzung von Au mit einem O_2/F_2-Gemisch (1 : 3) bei 300–350 °C und 5 bar Druck erhält man Salze mit dem (oktaedrisch gebauten) AuF_6^--Ion, die ihrerseits durch Vakuumthermolyse in **Gold(V)-fluorid $\mathbf{AuF_5}$** übergehen:

$$7KrF_2 + 2Au \xrightarrow[-5Kr]{} 2[KrF]^+[Au^{V}F_6]^- \xrightarrow[-2Kr,\ -2F_2]{} 2AuF_5;$$

$$O_2 + 3F_2 + Au \longrightarrow O_2^+[Au^{V}F_6]^- \xrightarrow[-O_2,\ -\frac{1}{2}F_2]{} AuF_5.$$

Das Goldpentafluorid fällt in *dunkelroten*, diamagnetischen Kristallen an, die thermisch leicht in AuF_3 und F_2 übergehen. Es ist – als bisher einziges Pentafluorid – im *festen Zustand dimer* (zwei AuF_6-Oktaeder mit gemeinsamer Kante; andere Pentafluoride EF_5 sind monomer (E = P, As, Cl, Br, I), tetramer (Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt) oder polymer (Bi, V, U)). In der *Gasphase* liegt AuF_5 *di-* und *trimer* (ca. 4 : 1) vor; das Monomere ist quadratisch-pyramidal gebaut. Ein „*Gold(VI)-fluorid*" AuF_6 – formal ein Oxidationsprodukt von AuF_6^- – soll nach Berechnungen nicht existieren (der linke Periodennachbar von Au, das Platin, bildet auch ein Hexafluorid, der rechte Periodennachbar, das Quecksilber, nur ein Difluorid).

3.2.5 Niedrigwertige Goldverbindungen[29]

Gold(−I)-Verbindungen. Gold bildet – ähnlich wie seine rechten Periodennachbarn Quecksilber, Thallium, Blei, Bismut – eine Reihe *binärer Verbindungen* mit *Alkali-* und *Erdalkalimetallen* (vgl. Anm.[31] sowie S. 1509, 1183, 1007, 829), welche sich mehr oder weniger ausgeprägt *metallisch* verhalten: die Valenzelektronen der elektropositiven Bindungspartner sind demzufolge in unterschiedlichem Ausmaße an elektronegatives Gold gebunden und im Leitungsband (S. 1421) frei beweglich (Elektronegativitäten EN von Li–Cs im Bereich 1.0–0.9, von Au 2.4; zum Vergleich EN von Cu, Ag: 1.9; Br/I: 2.7/2.2; aufgrund der – relativistisch begründeten – hohen EN, erwartet man für Au ein *iod-* bis *bromanaloges Verhalten*). In der Reihe LiAu–CsAu nimmt der metallische Verbindungscharakter ab, wobei die ungewöhnlichen Eigenschaften der Cäsium-Gold-Verbindung – nämlich u. a. die *gelbbraune* Farbe (statt metallischen Glanzes), das *halbleitende Verhalten* (statt metallischer Leitfähigkeit wie noch bei RbAu) sowie die *Cäsiumchlorid-Struktur* (starke Volumenkontraktion im Zuge der Verbindungsbildung aus Cs und Au) – nur mit einem *hohen ionischen Bindungsanteil*, d. h. einer Formulierung als **Cäsiumaurid $\mathbf{Cs^+Au^-}$** vereinbar ist (Oxidationsstufe von Au: -1; $d^{10}s^2$-Elektronenkonfiguration; Entsprechendes gilt für „*Tetramethylammoniumaurid*" $NMe_4^+Au^-$ sowie „*Bariumdiaurid*" $Ba^{2+}2Au^-$). Das Aurid CsAu, das nach Berechnungen ohne „Relativistik" ein Metall wäre, schmilzt bei 590 °C unter Bildung einer Cs^+- und Au^--haltigen Flüssigkeit

[31] Binäre **Alkalimetall-Gold-Verbindungen**. $\mathbf{Li}_{15}Au_4$, LiAu, Li_4Au; $\mathbf{Na}_2Au$, NaAu, $NaAu_2$, $NaAu_5$; $\mathbf{K}_2Au$, KAu, K_2Au_3, KAu_2 KAu_5; **Rb**Au, $RbAu_2$, Rb_3Au_7, $RbAu_5$; **Cs**Au.

und siedet unter Bildung eines CsAu-haltigen Dampfes (CsAu-Dissoziationsenergie = 460 kJ/mol; zum Vergleich CsCl-Dampf: 444 kJ/mol).

In *flüssigem Ammoniak* löst sich das „Salz" CsAu unter Bildung einer *gelben* Lösung; nach Abkondensieren von NH_3 verbleibt **CsAu · NH$_3$** als *tiefblaues*, wasser- und luftempfindliches, oberhalb von $-50\,^\circ C$ in CsAu und NH_3 übergehendes *Ammoniakat*. In CsAu · NH_3 wechseln sich Schichten aus parallel angeordneten, von Cs^+-Ionen umgebenen ····AuAuAu···-Zick-Zack-Ketten ($d_{AuAu} = 3.02$ Å) mit Schichten aus NH_3 ab; jedes NH_3-Molekül ist hierbei über sein freies Elektronenpaar mit $2Cs^+$-Ionen (aus benachbarten Schichten) verknüpft[32].

Durch Reaktion von MAu (M = K, Rb, Cs) mit *Alkalimetalloxiden* M_2O lassen sich durch *Interdiffusion der Reaktanden rotbraune* (Cs) bzw. *schwarze* (Rb, K), hydrolyse- und luftempfindliche **Aurate(−I) M$_3$AuO** gewinnen. K_3AuO und Rb_3AuO kristallisieren mit kubischer *anti*-$CaTiO_3$-Struktur (*anti*-Perowskit; dreidimensional-eckenverknüpfte OM_6-Oktaeder mit Au^- in kuboktaedrischen Lücken, vgl. S. 1527), Cs_3AuO mit hexagonaler *anti*-$CsNiCl_3$-Struktur (eindimensional-flächenverknüpfte OM_6-Oktaeder mit Au^- in antikuboktaedrischen Lücken). In diesem Zusammenhang seien auch die Aurate **M$_7$Au$_5$O$_2$** (M = Rb, Cs) erwähnt, die sich im Sinne der Formulierung $[MAu]_4[M_3AuO_2]$ aus Aurid(−I)- sowie Aurat(+I)-Schichten aufbauen (bzgl. der Struktur von M_3AuO_2 vgl. S. 1475). Sie bilden sich aus Alkalimetallen, Gold und Alkalimetalloxiden bei 425 °C und stellen formal Produkte der *Disproportionierung* von Au gemäß

$$2Au + 2O^{2-} \rightarrow Au^- + Au^{I}O_2^{3-}$$

dar, worin sich das halogenanaloge Verhalten von Gold eindrucksvoll dokumentiert (zum Vergleich: $Hal_2 + 2OH^- \leftrightarrows Hal^- + Hal^{I}O^- + H_2O$; in $MAu/MAuO_2$ wird zur Strukturstabilisierung noch zusätzlich gemäß M + Au → MAu gebildetes Aurid eingebaut)[33].

Gold(0)-Verbindungen. Die in der Gasphase bzw. Schmelzen bei hohen Temperaturen vorliegenden Goldatome Au und Digoldmoleküle Au_2 bzw. ikosaedrischen und verzerrt oktaedrischen Gold-Struktureinheinheiten lassen sich in einer Inertgasmatrix bei tiefen Temperaturn isolieren, vereinigen sich aber im Zuge des Abdampfens der Matrix zu kompaktem Gold. Nach Berechnungen weisen die Goldatom-Cluster Au_n bis $n = 7$ oder 8 einen zweidimensionalen, planaren, ab $n = 7$ oder 8 einen dreidimensionalen Bau auf, wobei Goldclustern bestimmter Zahl und Anordnung der Au-Atome herausragende Stabilitäten zukommen sollen (z. B. Au_{20}, Au_{32})[34]. Vgl. hierzu die Erzeugung von nanokristallinen Goldclustern auf Oberflächen (S. 1468). Durch Anlagerung geeigneter Liganden lässt sich die Bildung von kompakten Gold mehr oder weniger behindern. Vergleichsweise labil sind die in einer Neonmatrix nachgewiesenen **Goldatom-Komplexe** $Au(O_2)$ und $Au(O_2)_2$ mit *side-on* gebundenem Sauerstoff (es konnten auch die Spezies AuO und OAuO nachgewiesen werden), weniger labil die oberhalb von $-196\,^\circ C$ zersetzlichen Komplexe Au(CO), $Au(CO)_2$ und $Au(CO)_3$ mit *end-on* gebundenem *Kohlenmonoxid* und vergleichsweise stabil der oberhalb von $-20\,^\circ C$ unter Bildung von Gold zerfallende Komplex (a) mit einem starren, planaren, vierzähnigen Liganden. Durch *Reduktion* des Gold(I)-Komplexes Ph_3PAuI mit Natriumnaphthalenid $NaC_{10}H_8$ in THF soll der diamagnetische **Digoldmolekül-Komplex** $Ph_3P{-}Au{-}Au{-}PPh_3$ entstehen (AuAu-Abstand 2.76 Å; AuAuP-Winkel nicht 180°, sondern 129°; nach Berechnungen ist

---

[32] Die noch nicht ganz verstandenen **Bindungsverhältnisse** ließen sich etwa damit deuten, dass sich die Goldanionen nach teilweiser Abgabe ihrer Elektronen an NH_3 (*blaue* Farbe wie im Falle von Na/NH_3-Lösungen) zu Ketten verknüpfen. Die intermetallische Phase Na_2Au weist lineare Ketten mit einem AuAu-Abstand von 2.76 Å auf!

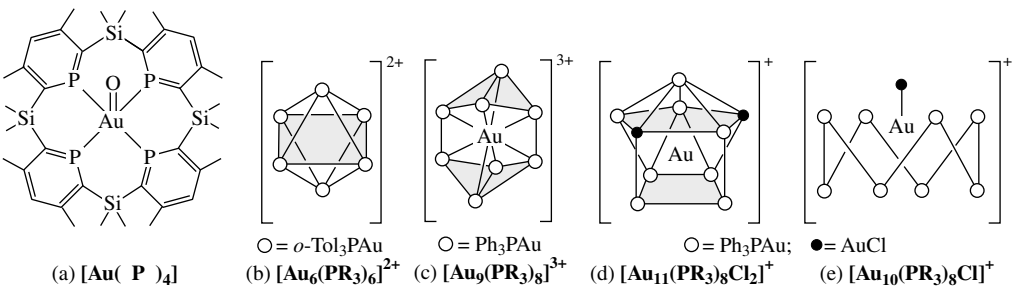
[33] **Gold als Halogen.** Das „*halogenanaloge*" Verhalten von Gold zeigt sich u. a. in der *Elektronegativität* (Au/Br: 2.4/2.7), *Elektronenaffinität* (Au/Br −2.3/−3.4 eV), *Ionisierungsenergie* (Au/Br: 9.2/11.8 eV), *Dissoziationsenergie* von E_2 (Au/Br: 221/194 kJ/mol), *negativen Oxidationsstufe* (CsAu/CsBr), *Disproportionierung* im Alkalischen (s. oben), Bildung *isotyper Alkaliaurid-* und *-halogenidoxide*, *strukturellen Ähnlichkeit* von *Elementauriden* (ber.) mit *Elementhalogeniden* (z. B. EAu_4 mit E = Si, Ti, Zr, Hf, Th, U: tetraedrisch; $SiAu_3$: pyramidal; EAu_2: gewinkelt). – **Gold als Chalkogen.** Wenn Gold einem Halogen gleicht, sollte sich Au^+ „*chalkogenanalog*" verhalten. In diesem Sinne lassen sich die massenspektrometrisch nachgewiesenen Spezies CAu^+, CAu_2^{2+} und CAu_3^+ als Analoga von CO, CO_2 und CO_3^{2-} betrachten ($C{=}Au^+$, $Au{=}C{=}Au^{2+}$, $C(-Au)_3^+$) und $SiAu_4$, $TiAu_4$ usw. als Analoga von SiO_4^{4-}, TiO_4^{4-} usw. – **Gold als Wasserstoff.** Viele Hydrido- und $AuPR_3$-Komplexe weisen erstaunlich ähnliche Strukturen auf (z. B. $HCo(CO)_4$/$R_3PAuCo(CO)_4$; vgl. hierzu S. 1473). Auch leiten sich von Elementwasserstoffen EH_n und ihren Protonenaddukten $AuPR_3$-Derivate ab (z. B. $H{-}H/R_3PAu{-}AuPR_3$, $H_3O^+/(R_3PAu)_3O^+$; vgl. hierzu S. 1472). Den side-on H_2-Komplexen entsprechen side-on $R_3PAuAuPR_3$-Komplexe (z. B. [η^2-$Au_2(PPh_3)_2Cr(CO)_4(PPh_3)$] mit $d_{AuAu} = 2.694$ Å).

[34] **Au$_{20}$**, gewinnbar durch Entladung der durch Laser-Verdampfung von Gold in Helium erhältlichen Au_{20}^--Ionen, ist als „kompakter" tetraedrischer Ausschnitt aus einer kubisch-dichtesten Au-Atompackung zu beschreiben (Schichtfolge: $A_{10}B_6C_3A_1$). **Au$_{32}$** leitet sich von C_{60} (S. 871) durch Ersatz jeder der 32 Flächen gegen ein Au-Atom ab und bildet mithin eine „Hohlkugel", deren Au-Oberflächenatome teils 5, teils 6 Au-Atomnachbarn haben. Metallzentrierten Hohlkugeln aus Au-Atomen wie **WAu$_{12}$** oder **MoAu$_{22}$** (Au-Ikosaeder) soll ebenfalls höhere Stabilität zukommen. Letztere Cluster, deren Goldschale gemäß der Formulierung $M^{6+}Au_{12}^{6-}$ insgesamt $12 \times 1 + 6 = 18$ Elektronen zukommt (vgl. 18-Elektronenregel), lassen sich durch Laserverdampfung von M/Au in Helium gewinnen.

$H_3P—Au—Au—PH_3$ linear mit $d_{AuAu} = 2.55$ Å). Lineares $R_3PAuAuPR_3$ liegt einer Reihe von Komplexen zugrunde.

In diesem Zusammenhang sei auch die Bildung von **Goldkolloiden** in Lösung genannt. Beispielsweise lassen sich wasserlösliche, *tiefdunkelrote ligandenstabilisierte* Goldcluster mit einem Durchmesser von ca. 18 nm = 180 Å dadurch gewinnen, dass man eine wässerige Lösung von $HAuCl_4$ mit *Trinatriumcitrat* in der Siedehitze reduziert und die gebildete, nicht sehr stabile Lösung kolloidalen Golds durch Zugabe des wasserlöslichen Phosphans PPh_2R oder PR_3 ($R = m\text{-}C_6H_4(SO_3Na)_2$) stabilisiert (das nach Ethanolzugabe ausfallende Goldkolloid enthält Au und PPh_2R im Molverhältnis ca. 20 : 1). Auch die als „*flüssiges Gold*" bezeichneten, durch Behandlung von Chlorogold(III)-Komplexen mit sulfonierten Terpenen gebildeten *goldhaltigen* Terpenlösungen enthalten Gold-Clusterverbindungen. Die Lösungen zersetzen sich bereits bei niedrigen Temperaturen unter Goldausscheidung und werden deshalb zum *Vergolden* von Porzellan oder Glas verwendet (vgl. hierzu auch den „*Cassius'schen Goldpurpur*", S. 1469). Die Reduktion von $HAuCl_4$ mit Oxalsäure oder Hydroxylammoniumchlorid führt in Wasser zu *blauen* Goldkolloiden. Nach Versetzen der instabilen kolloidalen Goldlösungen mit H_2PtCl_6 bzw. H_2PdCl_6 und Hydroxylammoniumchlorid (Reduktionsmittel) werden die Goldkolloidteilchen mit Pt-Atomclustern bzw. einer Pd-Atomschale bedeckt. Eine Stabilisierung der gebildeten *braunschwarzen*, wasserlöslichen **Bimetall-Kolloide** mit Teilchendurchmessern von ca. 35 nm = 350 Å kann durch Zugabe von $p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3Na$ erfolgen.

Goldclusterverbindungen. Ligandenstabilisierte Goldatomcluster mit Oxidationsstufen des Goldes im Bereich 0 bis +1 sind bisher in großer Anzahl synthetisiert worden. *Reduziert* man etwa $o\text{-}Tol_3PAuX$ ($X = NO_3^-, PF_6^-, BF_4^-$) bzw. Ph_3PAuCl mit $NaBH_4$ in Ethanol, so resultieren die diamagnetischen Komplexkationen $\mathbf{[Au_6(P}o\mathbf{\text{-}Tol_3)_6]^{2+}}$ (b) (*gelb*) und $\mathbf{Au_9(PPh_3)_8]^{3+}}$ (c) (*grün*) mit der Oxidationsstufe +1/3 der Goldatome. Die *Photolyse* von Ph_3PAuN_3 führt in Ab- bzw. Anwesenheit von Ph_3AuCl zu $\mathbf{[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}}$ (mit $Au(PPh_3)$ überkappter und zentrierter $(Ph_3PAu)_6$-Sessel; vgl. Fig. 274f auf S. 1326) bzw. $\mathbf{[Au_{11}Cl_2(PPh_3)_8]^+}$ (d) (ersteres bzw. letzteres Clusterkation entsteht auch aus $Au_9(PPh_3)_8^{3+}$ (c) durch Einwirkung von PPh_3 bzw. Cl^-). Die Photolyse von Ph_3PAuN_3/Ph_3PAuCl liefert in Anwesenheit von $Na_2[CpV(CO)_3]$ demgegenüber das Kation $[Au_{10}Cl(PPh_3)_8]^+$ (e).



(a) **[Au(P)4]** (b) $\mathbf{[Au_6(PR_3)_6]^{2+}}$ (c) $\mathbf{[Au_9(PR_3)_8]^{3+}}$ (d) $\mathbf{[Au_{11}(PR_3)_8Cl_2]^+}$ (e) $\mathbf{[Au_{10}(PR_3)_8Cl]^+}$

In entsprechender Weise lassen sich Verbindungen mit Goldatomclustern Au_n anderer Größen *n* darstellen (*n* z. B. 3–13). Bei ihnen sind die Goldatome jeweils an den Ecken von Polyedern mit Drei- oder Viereckpolyederflächen lokalisiert, und das Polyederzentrum ist ab 7 Goldatomen mit Gold zentriert (Näheres vgl. S. 1325). Die Größe und die Struktur der durch *Clusteraufbau* (Reduktion von Gold(I)-Verbindungen, Photolyse von Gold(I)-azid-Phosphanaddukten) oder durch *Clusterabbau* (Einwirkung von Liganden auf Gold-Clusterverbindungen) zugänglichen Komplexe hängt wesentlich von der Sperrigkeit und der Lewis-Basizität der clustergebundenen Liganden ab. So bilden sich in Anwesenheit kleiner Liganden bevorzugt größere Cluster, in Anwesenheit sperriger Liganden bevorzugt kleinere Cluster. Auch können die Au-Atome z. B. eines 6atomigen Goldclusters $Au_6L_m^{p+}$ in Abhängigkeit vom Liganden L an den Ecken eines Oktaeders (L z. B. P*o*-Tol_3; vgl. (b)), eines zweifach-kantenüberkappten Tetraeders (L z. B. $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2$) oder eines Doppeltetraeders mit gemeinsamer Tetraederkante lokalisiert sein (L z. B. PPh_3).

Die Gold-Clusterverbindungen mit bis zu 7 Goldatomen leiten sich meist vom *Tetraeder*, von der *trigonalen-Bipyramide*, vom *Oktaeder* ab (vgl. z. B. (b)), solche mit 8–13 Goldatomen gemäß dem auf S. 1325 Besprochenen vom *Ikosaeder*, das mit einem Au-Atom zentriert ist (vgl. z. B. (c), dessen Au-Gerüst mit dem in Fig. 274e auf S. 1326 wiedergegebenen identisch ist), solche mit mehr als 13 Goldatomen u. a. auch von zentrierten *Kub*- oder *Antikuboktaedern* ab (vgl. S. 1325).

Besonders große Goldcluster mit der Summenzusammensetzung $[Au_{55}Cl_6(PPh_3)_{12}]$ entstehen durch *Reduktion* von Ph_3PAuCl mit *Diboran* B_2H_6 in warmem Benzol und lassen sich in Form eines *dunkelbraunen* Pulvers isolieren. Nach eingehenden Studien weisen etwa 30 % des Produkts die wiedergegebene Stöchiometrie auf, während ca. 70 % aus Clustern mit weniger oder mehr als 55 Au-Atomen bestehen. Den Clustern, welche sich an Luft langsam in thermodynamisch stabiles Gold verwandeln und in Ar-

gonatmosphäre metastabil sind, liegen wohl kub- bzw. antikuboktaedrische oder ikosaedrische Au-Atompackungen zugrunde. Bzgl. des physiologischen Verhaltens von Au_{55}-Clustern vgl. Anm.[26].

3.2.6 Organische Verbindungen des Golds[35]

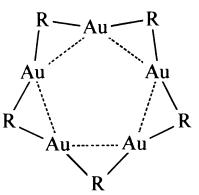
Gold(I)-organyle. Die thermische Stabilität der Monoorganyle MR der Münzmetalle nimmt in Richtung M = Cu > Ag > Au ab, sodass **Gold(I)-organyle AuR** bisher nur im Falle spezieller Reste R (z. B. Mesityl, Alkinyl) isoliert werden konnten. Stabiler und deshalb leichter gewinnbar sind demgegenüber **Organoaurate(I)** des Typus **LAuR** (L = Ligand wie R_3P, RNC) oder $\mathbf{AuR_2^-}$ (z. B. ist Li (pmdta)$^+$$AuMe_2^-$ mit pmdta = $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_2$ etwa bis 120 °C stabil).

Darstellung. Die Gewinnung organischer Gold(I)-Verbindungen kann analog der von Kupfer(I)- und Silber(I)-organylen (S. 1451, 1463) durch „*Metathese*" aus *Gold(I)-Komplexen* wie R_3PAuX (X = Halogen) und *Lithiumorganylen* LiR erfolgen:

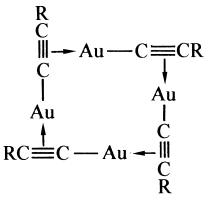
$$R_3PAuX \xrightarrow[Metathese]{+\,LiR;\ -\,LiX} R_3PAuR \xrightarrow[Addition]{+\,LiR;\ -\,PR_3} LiAuR_2\,.$$

Auf entsprechendem Wege lassen sich bei Verwendung von *Lithiumsilylen* $LiSiR_3$ (R z. B. Ph, $SiMe_3$) komplexstabilisierte Gold(I)-silyle $R_3PAuSiR_3$ erzeugen. Auch das *Phosphorylid* $[Me_3P{=}CH_2 \leftrightarrow Me_3P^+{-}CH_2^-]$ vermag R_3PAuX im Zuge einer „Metathesereaktion" in komplexstabilisiertes Gold(I)-organyl zu verwandeln: $2\,R_3PAuCl + 4\,CH_2{=}PMe_3 \rightarrow 2[Au(CH_2PMe_3)_2]^+Cl^- + 2\,PR_3 \rightarrow [Me_2P(CH_2)_2Au]_2 + 2\,PMe_4^+Cl^- + 2\,PR_3$ (vgl. hierzu Formel (g) auf S. 1476). *Gold(I)-alkinyle* (Goldacetylide) AuC≡CR und AuC≡CAu bilden sich durch „*Metallierung*" von Acetylenen HC≡CR und HC≡CH mit $AuBr_2^-$ in Anwesenheit von Basen (z. B. Acetat) als wasserunlösliche, gelbe Niederschläge. Mit *Kohlenmonoxid* CO, *Isonitrilen* RNC oder *Alkenen* >C=C< reagieren Gold(I)-Verbindungen unter „*Addition*" und Bildung von *Goldcarbonylen* Au(CO)Cl und $[Au(CO)_n]X$ (n = 1, 2, 3; X^- = schwach koordinierendes Anion), von „*Goldisonitrilen*" Au(CNR)Cl und $[Au(CNR)_2]X$ sowie von „*π-Komplexen*" (Näheres S. 1837). Die Behandlung von Goldisonitrilen mit OH- bzw. NH-aciden Verbindungen führt zu „*Goldcarbenen*", z. B.: (ArNC)AuCl/MeOH → (ArNH)(MeO)C—AuCl; $[(t\mathrm{BuNC})_2Au]^+PF_6^-$/ $t\mathrm{BuNH}_2$ → $[(t\mathrm{BuNH})_2C{-}Au{-}C(NHt\mathrm{Bu})_2]^+PF_6^-$.

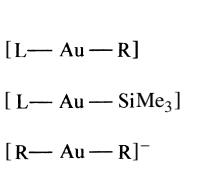
Strukturen. Unter den Gold(I)-organylen **AuR** ist „*Gold(I)-mesityl*" AuMes im Sinne von (a) *pentamer* (die Mesitylgruppen überbrücken jeweils AuAu-Gruppen unter Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentrenbindungen), „*Gold(I)-phenylacetylid*" AuC≡CPh *polymer* und „*Gold(I)-tert-butylacetylid*" AuC≡C*t*Bu im Sinne von (b) *tetramer* (Verbrückung über π-Bindungen; unter geeigneten Bedingungen entsteht auch hexameres AuC≡C*t*Bu, wobei die Ringe ineinander verschränkt vorliegen). AuTip bildet in Anwesenheit von $Ag^+CF_3SO_3^-$ Hexamere $(AuTip)_6$ (vgl. (a), wobei der Au_6-Ring mit Ag^+ zentriert ist. Benzol liefert mit Au^+ einen η^2-π-Komplex. Die Aurate **LAuR** wie R_3PAuR, $R_3PAuSiR_3$ oder AuR_2^- liegen andererseits *monomer* vor und weisen digonal strukturiertes Gold auf (c) ($AuMe_2^-$ ist isoelektronisch mit linearem $HgMe_2$, $TlMe_2^+$, $PbMe_2^{2+}$). In dem auf S. 1476 wiedergegebenen Diaurat (g) sind die beiden Goldatome durch schwache Au-Au-Wechselwirkungen miteinander verknüpft (Au-Au-Abstand 3.03 Å; vgl. S. 1472).



(a) **$(AuMes)_5$**



(b) **$(AuCCR)_4$**



(c) **$[LAuR]$, $[AuR_2]^-$**

Gold(II)-organyle. Bezüglich einer der wenigen organischen Verbindungen mit Gold(II) vgl. die Formel (g) auf S. 1476.

[35] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Gold*" (vgl. Vorwort); G.K. Anderson: „*The Organic Chemistry of Gold*", Adv. Organomet. Chem. **20** (1982) 139–141; Houben-Weyl: *Organische Kupfer-, Silber-, Goldverbindungen*", **13/1** (1970); E.J. Fernandez, A. Laguna, M.E. Olmos: „*Recent Development in Arylgold(I) Chemistry*", Adv. Organomet. Chem. **52** (2005) 77–142.

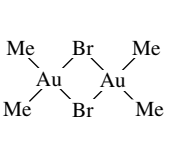
Gold(III)-organyle. Den unkomplexierten **Gold(III)-organylen AuR_3** kommt wie den donorfreien Gold(I)-organylen nur geringe Beständigkeit zu. Stabiler sind **Derivate** dieser Triorganyle des Typus **R_3AuL**, **R_2AuX** (stabilste Form der Gold(III)-organyle) und **$RAuX_2$**.

Darstellung. Die erwähnten organischen Gold(III)-Verbindungen lassen sich wie die organischen Gold(I)-Verbindungen durch „*Metathese*" aus *Gold(III)-halogeniden* (z. B. $AuBr_3$) und *Lithiumorganylen* LiR oder *Grignard-Verbindungen* RMgX gewinnen:

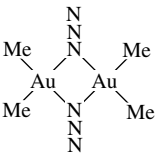
$$AuBr_3 \xrightarrow[Metathese]{+\,LiR;\ -\,LiBr} RAuBr_2 \xrightarrow[Metathese]{+\,LiR;\ -\,LiBr} R_2AuBr \xrightarrow[Metathese]{+\,LiR;\ -\,LiBr} AuR_3\,.$$

Die doppelte Umsetzung von R_2AuBr mit Silbersalzen AgX führt in einfacher Weise zu weiteren Diorganylgold-Verbindungen. Verbindungen des Typs $ArAuCl_2$ entstehen auch beim Vereinigen von $AuCl_3$ mit Aromaten („*Aurierung*"), z. B.: $2\,AuCl_3 + C_6H_6 \rightarrow PhAuCl_2 + H[AuCl_4]$.

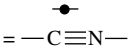
Eigenschaften, Strukturen. Während sich das in Lösung bereitete „*Goldtrimethyl*" $AuMe_3$ bereits oberhalb $-40\,^{\circ}C$ zersetzt, ist das Triphenylphosphan-Addukt Ph_3PAuMe_3 (aus $LiAuMe_2$, MeI und Ph_3P) bis $115\,^{\circ}C$ stabil ($ArPh_3$ ist nicht zugänglich). Es bildet mit LiMe das „*Tetramethylaurat*" $Li[AuMe_4]$. In beiden Komplexen wie auch anderen Goldorganylen weist das Gold stets eine quadratisch-planare Ligandenkoordination auf. Demgemäß sind etwa das „*Phenylgolddichlorid*" $PhAuCl_2$, das „*Dimethylgoldbromid*" Me_2AuBr_2 (d) sowie -„*azid*" Me_2AuN_3 (e) *dimer*, das „*Dimethylgoldcyanid*" Me_2AuCN *tetramer* (f) (da in letztem Molekül die Brücken —C≡N— linear sind, ist das ganze Molekül planar aufgebaut). In saurer wässeriger Lösung bildet sich aus Me_2AuX das vergleichsweise stabile „*Dimethylauronium-Kation*" $Me_2Au(H_2O)_2^+$.

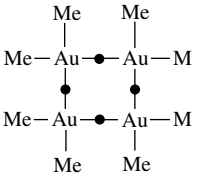


(d) **$[Me_2AuBr]_2$**



(e) **$[Me_2AuN_3]_2$**





(f) **$[(Me_2AuCN)_4]$**

Kapitel XXIII

Die Zinkgruppe

Zur *Zinkgruppe* (II. Nebengruppe bzw. 12. Gruppe des Periodensystems) gehören die (diamagnetischen) Metalle *Zink* (Zn), *Cadmium* (Cd), *Quecksilber* (Hg) und *Eka-Quecksilber* (Eka-Hg, Element 112). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Zn, Cd), auf S. 1497 (Hg) und im Kap. XXXVII (Eka-Hg) behandelt. Die Elemente Zn, Cd, Hg nehmen insofern eine Sonderstellung unter den Übergangselementen ein, als alle ihre Elektronenschalen in Analogie zu den Erdalkalimetallen (II. Hauptgruppe) eine *stabile Elektronenzahl* von $2n^2$ (2, 8, 18, 32) aufweisen (vollbesetzte s-, p-, d-, f-Unterschalen).

Im Unterschied zu den *unedlen* Erdalkalimetallen stellen die Metalle der Zinkgruppe *edle* Metalle dar, wie u. a. aus ihren *höheren ersten Ionsierungsenergien* und *positiveren Normalpotentialen* hervorgeht (vgl. Tafel III und IV)[1]. Mit *wachsender Kernladung* des Zinkgruppenmetalls *steigt* zudem wie im Falle der Kupfergruppenmetalle dessen *edler Charakter*, während bei den Erdalkalimetallen in gleicher Richtung der unedle Charakter zunimmt. Verglichen mit den Metallen der Kupfergruppe sind die der Zinkgruppe unedler, während umgekehrt die Erdalkalimetalle edleren Charakter zeigen als die Alkalimetalle. Innerhalb der II. Nebengruppe sind sich *Zink* und *Cadmium* chemisch sehr *ähnlich*; beide Elemente *unterscheiden* sich in ihren Eigenschaften aber deutlich vom *Quecksilber*.Vgl. hierzu auch S. 1501.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle der Zinkgruppe mit 0.007 (Zn), 2×10^{-5} (Cd) und 8×10^{-6} Gew.-% (Hg) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von rund 1800 : 5 : 2.

1 Das Zink und Cadmium[2,3,4]

1.1 Die Elemente Zink und Cadmium[2,3,4]

Vorkommen

Zink und Cadmium kommen in der Natur nur **gebunden** vor. In der „*Lithosphäre*“ finden sich beide Elemente *kationisch* vorwiegend in Form von **Sulfiden** und **Oxosalzen**. Das für die Verhüttung *wichtigste Zinkerz* ist das Zinksulfid ZnS, das in der Natur als kubische „*Zinkblende*“ („*Sphalerit*“) und als hexagonaler „*Wurtzit*“ vorkommt. In zweiter Linie sind der „*Zinkspat*“ („*edler Galmei*“, „*Smithsonit*“) $ZnCO_3$ und das „*Kieselzinkerz*“ („*Kieselgalmei*“, „*Hemimorphit*“) $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7] \cdot H_2O$ zu nennen.

---

[1] Da die **Außenelektronen der Zinkgruppenmetalle** verglichen mit denen der Erdalkalimetalle (keine d-Elektronen in der zweit-, keine f-Elektronen in der drittäußersten Schale) aufgrund der *größeren Kernladungszahl* der Metalle und *geringeren Elektronenabschirmung* seitens der vorhandenen d- bzw. f-Elektronen *fester gebunden* sind, haben Zn, Cd, Hg neben höheren Ionisierungsenergien und positiveren Nomalpotentialen zudem kleinere *Metallatom-* sowie *Ionenradien, schwächere*, auf s^2-Wechselwirkungen beruhende *Metallbindungen, größere Pauling-Elektronegativitäten* und *höhere Kovalenzanteile* der Bindungen als Ca, Sr, Ba (Folge z. B. Unlöslichkeit der Oxide, Sulfide). Auch betätigen die Zinkgruppenmetalle anders als die Kupfergruppenmetalle keine über die Gruppenzahl hinausgehende *Wertigkeit* (II bei Zn, Cd, Hg; I bei Cu, Ag, Au), da die d-Elektronen nach Abgabe der s-Außenelektronen im Falle von Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} wegen der *höheren Kern-* und *Ionenladung* viel stärker gebunden werden als im Falle von Cu^+, Ag^+, Au^+. Vgl. hierzu auch relativistische Effekte, S. 340.

[2] **Literatur.** B. J. Aylett: „*Group IIB*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 187–328; Compr. Coord. Chem. I/II: „Zink“, „Cadmium“ (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Zinc, Zinc Alloys, Zinc Compounds*“, **A28** (1995); „*Cadmium and Cadmium Compounds*“, **A4** (1985) 499–514; Gmelin: „*Zinc*“, Syst.-Nr. **32**; „*Cadmium*“, Syst.-Nr. **33**; H. Vahrenkamp: „*Zink, ein langweiliges Element?*“, Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 73–84. Vgl. auch Anm. 6, 7.

Die anderen Erze sind von untergeordneter Bedeutung. Die Hauptfundstätten der Zinkblende und des Zinkspats sind Polen (früheres Oberschlesien), Belgien, Frankreich, England, Australien, Kanada, Mexiko und die Vereinigten Staaten. Cadmium kommt in der Natur als „*Cadmiumblende*" („*Greenockit*") CdS und als „*Cadmiumcarbonat*" („*Otavit*") $CdCO_3$ vor, und zwar fast immer als Begleiter der Zinkblende ZnS und des Galmei $ZnCO_3$. Zink stellt ferner in der *Biosphäre*[4] ein wichtiges Element vieler Enzyme dar (S. 1495).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Zink besteht aus 5, *natürliches* Cadmium aus 8 Isotopen:

Zn: $^{64}_{30}$Zn (48.6%), $^{66}_{30}$Zn (27.9%), $^{67}_{30}$Zn (4.1%), $^{68}_{30}$Zn (18.8%), $^{70}_{30}$Zn (0.6%),
Cd: $^{106}_{48}$Cd (1.25%), $^{108}_{48}$Cd (0.89%), $^{110}_{48}$Cd (12.51%), $^{111}_{48}$Cd (24.13%),
$^{112}_{48}$Cd (24.13%), $^{113}_{48}$Cd (12.22%), $^{114}_{48}$Cd (28.72%), $^{116}_{48}$Cd (7.47%).

Die Nuklide $^{67}_{30}$Zn, $^{111}_{48}$Cd und $^{113}_{48}$Cd dienen für *NMR-Untersuchungen*, die *künstlichen* Nuklide $^{65}_{30}$Zn (β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 243.6$ Tage), metastabiles $^{69m}_{30}$Zn ($\tau_{1/2} = 13.9$ Stunden), $^{109}_{48}$Cd (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 450$ Tage), $^{115}_{48}$Cd (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 53.5$ Stunden) und metastabiles $^{115}_{48}$Cd (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 43$ Tage) als *Tracer*.

Darstellung

Zink. Die **technische Darstellung** von Zink kann auf *trockenem Wege* durch *Reduktion von Zinkoxid* mit Kohle oder – falls billiger Strom zur Verfügung steht – auf *nassem Wege* durch *Elektrolyse von Zinksulfatlösungen* erfolgen. Nach dem ersteren Verfahren werden etwa 60%, nach dem letzteren 40% der Welterzeugung gewonnen. Das erforderliche *Zinkoxid* wird aus der Zinkblende durch *Rösten* (S. 584) oder aus dem Zinkspat durch *Brennen* (S. 1243) erzeugt:

$$ZnS + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO + SO_2 + 349.40\,kJ; \quad 71.05\,kJ + ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2.$$

[3] **Geschichtliches.** In Europa hat erstmals der sächsische Naturforscher und Arzt Georg Bauer, bekannt als Georgius Agricola (1494–1555), durch Zufall metallisches **Zink** in Händen gehabt. Genauere Kenntnis des metallischen Zinks besitzt man erst seit dem 18. Jahrhundert. Eine Gewinnung von Zink durch Reduktion von ZnO mit Holzkohle bei 1000 °C erfolgte aber offensichtlich in Indien bereits im 13. Jahrhundert, die entsprechende Herstellung von Messing (Cu/Zn-Legierung) aus Cu/Zn-Erzmischungen bereits im Altertum. Als *Element* erkannt wurde Zink 1746 durch A. S. Marggraf. Der **Name** rührt daher, dass das Zinkmineral *Galmei* häufig *Zinken* (Zacken) aufweist. T. Paracelsus gebrauchte daher das Wort Zinck für dieses Mineral, eine Bezeichnung, die dann auf das daraus gewinnbare Metall übertragen wurde. Der **Name Cadmium** rührt her von dem griechischen Wort kadmeia, das für Mineralien gebraucht wurde, die wie der (cadmiumhaltige) Galmei (gleicher Wortstamm) beim Verarbeiten mit Kupfererzen Messing ergaben. *Entdeckt* wurde das Cadmium 1817 von Friedrich Stromeyer (1776–1835), Professor der Chemie in Göttingen als Vorgänger F. Wöhlers, bei der Untersuchung eines gelblichen (Cd-haltigen) Zinkoxids, das ihm anlässlich einer Apothekenrevision in die Hände gekommen war. *Elementares* Cadmium wurde dann durch Reduktion des Oxids mit Kienruß erhalten.

[4] **Physiologisches.** Für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen ist **Zink** *essentiell* (biologisch nach Eisen am wichtigsten). Der Mensch enthält durchschnittlich 40 mg Zink pro kg (Blut 6–12, Leber 15–93, Gehirn 5–15, Prostata 9000 mg pro kg), wobei Zink Bestandteil von über 200 Enzymen ist. *Zinkmangel* äußert sich bei Säugern u. a. in Wachstumsverzögerungen, Veränderungen an Haut und Knochenbau (arthritisähnliche Erkrankungen), Atrophie der Samenbläschen, Verlust der Geschmacksempfindung („Hypogensie"), Appetitmangel, Störungen des Immunsystems. Der Erwachsene benötigt etwa 22 mg Zn pro Tag, die im Allgemeinen mit der Fleisch-, Milch-, Fisch-, Getreidenahrung problemlos zur Verfügung stehen. Einige Pflanzenkrankheiten wie Rosettenkrankheit, Zwergwuchs, Chlorophyll-Defekt lassen sich durch geringe Zn-Gaben heilen. *Zinküberschuss* durch orale Aufnahme von 1–2 g Zn-Salzen führt beim Menschen zur vorübergehenden Übelkeit (Erbrechen, Durchfall), Schwindel, Kolik (Zn-Salze können sich z. B. bei der Aufbewahrung von Salaten, Früchten, Säften in verzinkten Behältern bilden). Einmaliges Einatmen von ZnO-Dämpfen verursacht das nach mehreren Stunden abklingende „*Gießfieber*". Chronische Zn-Vergiftungen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Zum Unterschied von Zink ist **Cadmium** in der Regel *nicht essentiell* und ausgesprochen *giftig* für Lebewesen (MAK-Wert = 0.05 mg/m^3). Cadmium kann Zink in einigen Enzymen mit der Folge einer deutlichen Aktivitätsminderung ersetzen. Kürzlich wurde zudem das erste Cd-spezifische Enzym aufgefunden; es wirkt in einer marinen Kieselalge als Carbonanhydrase (Katalyse der Hydratation von CO_2). Der Mensch enthält ca. 0.4 mg Cadmium pro kg (bei Rauchern ca. 0.8 mg) und nimmt mit der täglichen Nahrung ca. 0.03 mg auf (tolerierbarer Grenzwert ca. 0.07 mg; Cd-Ablagerung hauptsächlich in Leber und Nieren). Die *orale Aufnahme* von Cadmiumsalzen kann zum Erbrechen, zu Störungen im Gastrointestinaltrakt, Leberschädigungen und Krämpfen, die *Inhalation* von Cd-Dämpfen zu Reizungen der Luftwege und zu Kopfschmerzen führen. *Chronische Vergiftungen* haben Anosmie, Gelbfärbung der Zahnhälse, Anämie, Wirbelschmerzen und in fortgeschrittenen Stadien Knochenmarkschädigungen, Osteoporose und schwere Skelettveränderungen zur Folge (tödlich endende „Itai-Itai-Krankheit" in Japan).

Die *Zinksulfat*lösungen gewinnt man aus den so erhaltenen Zinkoxid-haltigen Produkten durch Behandeln mit Schwefelsäure:

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O.$$

Beim **trockenen Verfahren** (erstmals eingeführt 1749 durch A.S. Marggraf in Berlin) wird die *geröstete Zinkblende* („*Röstblende*") bzw. der *gebrannte Galmei* mit gemahlener *Kohle* im Überschuss vermischt und in geschlossenen Gefäßen („*Muffeln*") aus feuerfestem Ton (Schamotte) oder – vorteilhafter – im Gebläseschachtofen auf 1100–1300 °C erhitzt. Hierbei findet eine *Reduktion* des Oxids durch – zunächst aus ZnO und C gebildetes – *Kohlenmonoxid* zu elementarem Zink statt (1), worauf gebildetes CO_2 von überschüssigem Koks erneut in CO übergeführt wird (2):

$$196.1\,kJ + ZnO(f) + CO \rightleftarrows Zn(g) + CO_2 \qquad (1)$$

$$172.6\,kJ + CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO \qquad \text{(Boudouard-Gleichgewicht)} \qquad (2)$$

$$368.7\,kJ + ZnO(f) + C \rightleftarrows Zn(g) + CO\,.$$

Wegen der hohen Temperatur entweicht das Zink (Sdp. 908.5 °C) *dampfförmig* und wird in *Vorlagen* aus Schamotte, die vor den Muffeln angebracht sind (Fig. 319), zu *flüssigem* Metall *kondensiert*. Die Reste des Zinkdampfes (5–13%) schlagen sich in außen auf die Vorlagen aufgesteckten *Blechbehältern* („*Vorstecktuten*") als *Zinkstaub* nieder. Die Beheizung der Zink-Muffelöfen erfolgt in der Regel mit Generatorgas, wobei die Verbrennungsluft im *Gegenstrom* durch die heißen Verbrennungsabgase vorgewärmt wird (vgl. S. 1642).

Der geschilderte, *diskontinuierlich in liegenden Muffeln* (Fig. 319) oder besser *kontinuierlich in stehenden Muffeln* durchgeführte Prozess ist der *unvollkommenste* aller Verhüttungsprozesse, da 10–15% des im Erz ursprünglich enthaltenen Metalls verlorengehen, und zwar durch unvollständige Reduktion, durch Entweichen von Zinkdämpfen aus den Vorlagen und durch das Muffelmaterial sowie insbesondere durch *Oxidation der Zinkdämpfe* durch CO_2 während des Abkühlens (Umkehrung von (1)). Letztere Schwierigkeit lässt sich durch Vereinigung der Gase mit feinversprühten Bleitröpfchen („*Sprühkondensation*"; „*Bleitröpfchenschaum*") umgehen, wobei die hierdurch erzielte rasche Abkühlung (auf ca. 560 °C) nicht nur die Rückoxidation zurückdrängt, sondern auch die Bildung von Zinkstaub weitestgehend unterbindet. Nach letzterer Methode arbeitet in einem Gebläseschachtofen das „Imperial Smelting-Verfahren" („Zink-Schachtofen-Verfahren").

Das in den Vorlagen erhaltene *flüssige* **Rohzink** ist 97–98%ig und enthält stets mehrere Prozente Blei und einige Zehntelprozente Eisen, sowie kleine Mengen von Cadmium und Arsen. Die *Reinigung* dieses Rohzinks erfolgt durch *fraktionierende Destillation*, wobei Zink (Sdp. 908.5 °C) und Cadmium (Sdp. 767.3 °C) zuerst übergehen, während Blei (Sdp. 1751 °C) und Eisen (Sdp. 3070 °C) im Rückstand zurückbleiben. Das blei- und eisenfreie Zink wird dann nochmals destilliert und kondensiert, wobei sich der größte Teil des Zinks als **Feinzink** (99.99%) verflüssigt, während sich das flüchtigere Cadmium zusammen mit Zinkdampf als „*Cadmiumstaub*" (∼ 40% Cd) niederschlägt.

Der bei der Zinkerzverhüttung in den luftkalten Blechtuten sich ansammelnde *Zinkstaub* stellt ein feines, graublaues Pulver von Zinkmetall dar, dessen Partikelchen von extrem dünnen Oxidhäutchen umhüllt sind, sodass der Staub nicht ohne weiteres zu Metall zusammengeschmolzen werden kann. Er enthält zusammen mit dem erwähnten Cadmiumstaub etwa 90% des Cadmiumgehaltes der ganzen Beschickung und bildet das Ausgangsmaterial für die Cadmiumgewinnung (s. unten).

Bei dem **nassen Verfahren** werden die durch Extrahieren von gerösteter Zinkblende oder gebranntem Galmei mit Schwefelsäure erhaltenen *Zinksulfatlösungen* unter Verwendung von *Bleianoden* und *Aluminiumkathoden elektrolysiert*, wobei sich das Zink als **Elektrolytzink** auf dem Aluminium niederschlägt und alle 24 Stunden abgezogen und umgeschmolzen wird. Das so gewonnene „*Feinzink*" ist wie das nach dem Trockenverfahren erhaltene und gereinigte 99.99%ig.

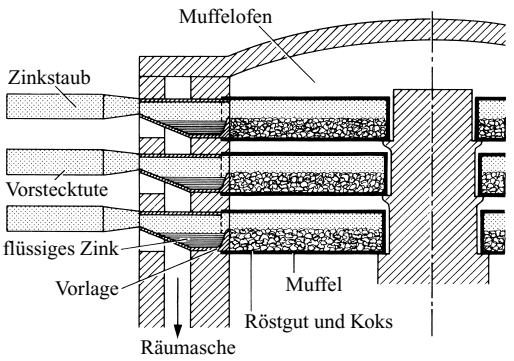


Fig. 319 Zink-Muffelofen.

Die Abscheidung des Zinks aus den sauren Lösungen wird trotz der im Vergleich zu den Zn^{2+}-Ionen leichteren Entladbarkeit der H^+-Ionen durch die hohe Überspannung des Wasserstoffs (S. 237) am Zink ermöglicht. Um eine glatte Abscheidung des Zinks zu erzielen, müssen allerdings die verwendeten Zinksalzlösungen *außerordentlich rein* sein, da nur dann die Überspannung auftritt. Die Reinigung erfordert *recht erhebliche Kosten* und *umfangreiche Anlagen*. Daher hat die Elektrolyse das Muffelverfahren noch nicht ganz verdrängt. Bei Verwendung von *Quecksilber* als Kathodenmaterial kann auf die Hochreinigung der Zinksalzlösungen verzichtet werden, da Zink dann durch Amalgambildung edler wird. Man erhält dabei auf dem Wege über das *Zinkamalgam* ein 99.999%iges, nur noch 0.001% Verunreinigungen enthaltendes **Feinstzink**.

Cadmium. Entsprechend seines gemeinsamen Vorkommens mit Zink erfolgt die **technische Darstellung** von Cadmium stets als *Nebenprodukt* der *Zinkgewinnung* – sowohl beim trockenen, wie beim nassen Verfahren.

Bei der trockenen Zinkgewinnung wird Cadmium als *edleres* ($\varepsilon_{Cd} = -0.4025\,V$; $\varepsilon_{Zn} = -0.7626\,V$) und *niedriger siedendes* ($Sdp._{Cd} = 767.3\,°C$; $Sdp._{Zn} = 908.5\,°C$) Metall in Form des bei der Röstung von Zinkblende mitentstehenden Cadmiumoxids CdO *leichter reduziert* und nach der Reduktion zum Metall *leichter verdampft*. Daher destilliert es bei der Reduktion der Zinkerze (s. oben) bevorzugt aus der Muffel ab und verbrennt in den Vorlagen mit brauner Flamme zu Cadmiumoxid. Der in den ersten Stunden übergegangene *Cadmiumoxid-haltige Zinkstaub* (3–4% Cd) wird dann mit *Koks* vermischt und in besonderen, kleineren Muffeln bei mittlerer Rotglut *destilliert*. Hierbei geht zuerst das *Cadmium* über und kondensiert sich in der Vorlage teils als *Metall*, teils als *Staub*. Der an Cadmium angereicherte Staub wird nochmals mit Koks bei etwas höherer Temperatur destilliert und liefert weiteres Metall mit 99.5% Cadmium, das in Form dünner Stangen aus **Feincadmium** in den Handel kommt.

Im Rahmen der nassen Zinkgewinnung verfährt man so, dass man aus den Zinksulfatlösungen das enthaltene *Cadmium* durch *Zinkstaub* fällt ($Zn + Cd^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cd$), den so gewonnenen Cadmiumschwamm *oxidiert* ($Cd + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CdO$) und dann in *Schwefelsäure* auflöst ($CdO + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2O$). Bei der *Elektrolyse* der auf diese Weise gewonnenen *Cadmiumsulfatlösung* unter Verwendung von *Aluminiumkathoden* und *Bleianoden* scheidet sich das Cadmium als sehr reines **Elektrolytcadmium** ab.

Physikalische Eigenschaften

Zink ist ein *bläulich-silberglänzendes Metall* der Dichte 7.140 g/cm³ und bildet eine Art *hexagonal-dichtester* Kugelpackung, die in Richtung der Gitterachse senkrecht zu den Kugelschichten *gestreckt* ist (gestrecktes Antikuboktaeder; die Abstände von Zn zu den 6 äquatorialen/6 axialen Zn-Atomen betragen 2.644/2.912 Å). Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich *spröde*; bei 100–150 °C wird es aber so weich und dehnbar, dass es zu dünnem Blech ausgewalzt und zu Draht gezogen werden kann; oberhalb von 200 °C wird es wieder spröde. Der Schmelzpunkt liegt bei 419.6 °C, der Siedepunkt bei 908.5 °C. Zinkdampf ist nach der Dampfdichtebestimmung einatomig.

Cadmium ist wie Zink ein *bläulich-silberglänzendes* ziemlich *weiches Metall* der Dichte 8.642 g/cm^3, welches bei 320.9 °C schmilzt und bei 767.3 °C unter Bildung eines einatomigen Dampfes siedet. Die Cd-Atome sind wie die Zn-Atome *verzerrt hexagonal-dichtest gepackt* (gestrecktes Antikuboktaeder; die Abstände von Cd zu den 6 äquatorialen/6 axialen Cd-Atomen betragen 2.979/3.293 Å).

Chemische Eigenschaften

An der *Luft* sind Zink und Cadmium beständig, da sie sich mit einer dünnen, festhaftenden *Schutzschicht* von Oxid und basischem Carbonat überziehen, die zum Unterschied von der entsprechenden grünen Kupfer- bzw. schwarzen Silberschutzschicht aus basischem Carbonat bzw. Sulfid farblos ist. Wegen dieser Luftbeständigkeit findet insbesondere Zink vielfach Verwendung für *Dachbedeckungen* sowie zum „*Verzinken*" von Eisenblech und Eisendraht (in *Industriegegenden* mit einem merklichen SO_2-Gehalt der Luft werden Zinkdächer allerdings ziemlich rasch infolge Bildung löslichen Zinksulfats zerfressen). Beim *Erhitzen* an der Luft verbrennen beide Metalle mit grünlich-blauer Lichterscheinung unter Bildung eines farblosen ZnO- bzw. braunen CdO-Rauches (Zn- und Cd-Staub reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Luft):

$$Zn + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO + 348.5\,kJ; \qquad Cd + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CdO + 258.3\,kJ.$$

Ebenso setzen sich beide Metalle in der Wärme mit *Halogenen, Schwefel* oder *Phosphor*, aber nicht mit *Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff* um.

Entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe entwickeln Zink ($\varepsilon_0 = -0.7626$ V) bzw. Cadmium ($\varepsilon_0 = -0.4025$ V) zum Unterschied vom links benachbarten edleren Kupfer ($\varepsilon_0 = +0.340$ V) bzw. Silber ($\varepsilon_0 = +0.799$ V) mit *Säuren* Wasserstoff:

$$M + 2HX \rightarrow MX_2 + H_2 + \text{Energie}, \tag{1}$$

wovon man im Falle des Zinks zur H_2-Darstellung im Kipp'schen Apparat Gebrauch macht (S. 262).

Dass Zink mit *Wasser* nicht ebenfalls gemäß (1) (X = OH) unter Wasserstoffbildung reagiert ($Zn + 2HOH \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2$), ist auf die Bildung einer schützenden, schwerlöslichen *Hydroxidschicht* auf der Oberfläche zurückzuführen (S. 233). Diese kann sich in saurer Lösung naturgemäß nicht ausbilden (Bildung von „*Zinksalzen*"; $Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$). Gleiches ist in alkalischer Lösung (Bildung von Zinkaten) der Fall ($Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$), weshalb Zink nicht nur mit *Säuren*, sondern auch mit *Laugen* H_2 entwickelt. Im Falle des Cadmiums ist dies nicht der Fall, weil Cadmium als stärker basisches Metall keine analogen „*Cadmate*" bildet, sodass es insbesondere in Säuren unter Bildung von „*Cadmiumsalzen*" löslich ist. In nichtoxidierenden Säuren wie verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst es sich hierbei schwerer, in oxidierenden Säuren wie verdünnter Salpetersäure leichter auf. Bei Vergrößerung der Zinkoberfläche wird die Einwirkung des Wassers merklicher; so zersetzt oxidschichtfreier *Zinkstaub* Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

Sehr **reines Zink** entwickelt mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur fast *keinen Wasserstoff*. Dies rührt daher, dass die bei der Lösung von Zink gebildeten positiven Zink-Ionen ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ominus$) eine Annäherung und Entladung der ebenfalls positiven Wasserstoff-Ionen ($2H^+ + 2\ominus \rightarrow H_2$) am Zink erschweren. Berührt man aber das sehr reine Zink mit einem *Platindraht*, sodass die Elektronen zum Platin abfließen und sich hier mit den Wasserstoff-Ionen vereinigen können, so geht das Zink – unter Wasserstoffentwicklung am Platin – in Lösung. Beim gewöhnlichen Handelszink spielen die *Verunreinigungen* an Kupfer usw. die Rolle des Platins. Man kann solche Fremdmetalle auch künstlich auf Zink niederschlagen. So dienen z. B. mit Kupfersulfatlösung behandelte Zinkgranalien ($Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$) als **„Zink-Kupfer-Paar"** zu Reduktionszwecken.

Auch sonst kommt den durch die Verunreinigung von Metallen mit anderen Metallen bedingten **„Lokalelementen"** hohe praktische Bedeutung zu; so z. B. bei der Erscheinung der **„Korrosion"**, d. h. der allmählichen Zerstörung metallischer Werkstoffe durch chemische Einwirkung von außen. Auch hier wird die Auflösung von Metallen in Flüssigkeiten durch die Anwesenheit von *Fremdmetallen* (als Verunreinigungen, als Überzüge usw.) häufig beschleunigt. So rostet z. B. ein mit *Zinn* überzogenes Eisenblech („*Weißblech*") bei einer *Beschädigung* der Zinnhaut *rascher als unverzinntes* Eisen, weil in dem bei Zutritt von Wasser entstehenden *Lokalelement* das Eisen die *elektronen-abgebende*, d. h. sich oxiderende Elektrode darstellt. Dagegen bildet *verzinktes* Eisen bei einer Beschädigung der Zinkschicht *keine Spur Eisenrost*, weil Zink in der Spannungsreihe über dem Eisen steht und in diesem Fall daher das Zink die negative, *sich auflösende* Anode darstellt.

Verwendung, Legierungen, Zink-Batterien

Außer zur Erzeugung von **Zink-Legierungen**, unter denen die beim Kupfer (S. 1438) bereits besprochenen Zink-Kupfer-Legierungen („*Messing*“) die wichtigsten sind, wird **Zink** (Weltjahresproduktion: Mehrere Megatonnen) zur „*Verzinkung*“ von Eisenblech und -draht verwendet (Eintauchen in flüssiges Zink, Besprühen mit flüssigen Zink = Metallspritzverfahren, Erhitzen mit gepulvertem Zink, elektrolytische Verzinkung), ferner im „*Zinkdruckguss*“, **Cadmium** (Weltjahresproduktion: einige zig Kilotonnen) für galvanisch abgeschiedene „*Cadmiumüberzüge*“ (insbesondere auf Eisen) sowie in der Technologie der „*Kernreaktoren*“ (Brenn- und Kontrollstäbe). **Verbindungen** beider Elemente nutzt man als „*Farben*“ (z. B. *Zinkweiß* ZnO, *Cadmiumgelb* CdS) und zur Herstellung von „*Batterien*“ (s. u.), Verbindungen des Cadmiums zudem bei „*Kunststoffen*“ in Form von Stearat zur *Stabilisierung*, in Form von Dithiocarbamat als *Vulkanisationsbeschleuniger*.

Zink-Batterien (S. 239). Galvanische Elemente mit *Zinkelektroden* als negativem Aktivmaterial beherrschen in Form von *Kleinformat-Batterien* schon lange den Weltmarkt (Analoges gilt für Elemente mit *Cadmiumelektroden;* vgl. bei Nickel, S. 1711). Eine Zelle der von Georges Leclanché (1839–1882) im Jahre 1860 entdeckten **„Zink-Mangan-Batterie“** („*Leclanché-Element*“) besteht hierbei aus einem *elektronenliefernden* (also anodisch fungierenden) *Zinkblechzylinder*, der eine konzentrierte, durch saugfähige Stoffe eingedickte *Elektrolytlösung von Ammoniumchlorid* enthält, darüber hinaus als elektronenaufnehmende Gegenelektrode einen aus *Braunstein/Graphit/Schlacke* zusammengepressten Stab (man bezeichnet die Zelle wegen des festen Elektrolyten auch als **Trockenbatterie**, wegen des eingelagerten Kohlenstoffs gelegentlich als „*Zink-Kohle-Batterie*“):

$$\begin{array}{lll} \textit{Negativer Pol:} & \mathrm{Zn + 2\,NH_4Cl} & \leftrightarrows \mathrm{[Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2H^+ + 2\ominus} \\ \textit{Positiver Pol:} & \mathrm{2\,MnO_2 + 2H^+ + 2\ominus} & \leftrightarrows \mathrm{2\,MnO(OH)} \\ \hline & \mathrm{Zn + 2\,NH_4Cl + 2\,MnO_2} & \leftrightarrows \mathrm{[Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2\,MnO(OH) + Energie\,.} \end{array}$$

Der am Graphit nebenbei gebildete Wasserstoff ($2H^+ + 2\ominus \leftrightarrows H_2$), welcher zur Ausbildung einer Gegenspannung an der Kathode führen würde („*Polarisation*“), wird durch den Braunstein oxidiert ($2MnO_2 + H_2 \leftrightarrows 2MnO(OH)$; „*Depolarisation*“). Das für Taschenlampen, Taschenrechner, Blitzgeräte, Taschenradios, Filmkameras eingesetzte Trockenelement (1.5 V) ist in Form von *Einzelzellen* (Mono-, Baby-, Mignon-, Micro-, Ladyzelle) oder als normale *Flachbatterie* (3 Zellen; 4.5 V) sowie als *Transistorblock* (6 Zellen; 9 V) im Handel.

Das Funktionsprinzip der **Alkali-Mangan-Batterie** („*Alkaline*“), welche die Zink-Mangan-Batterie mehr und mehr ersetzt, gleicht dem des Leclanché-Elements. Nur arbeitet man im alkalischen statt schwach sauren Milieu (KOH leitet den Strom besser als NH_4Cl), und der positive Pol (MnO_2/Graphit) umgibt den negativen Pol (Paste aus Zn und KOH): $Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3 +$ Energie (der Einsatz von ultrareinem Zn verhindert die Bildung unerwünschten Wasserstoffs). In den für besonders kleine Geräte benötigten Knopfzellen nutzt man Platten aus gepresstem amalgamiertem Zn-Pulver als Anode, KOH als Elektrolyten und – hiervon getrennt durch ein Diaphragma – HgO/Graphit als Anode: $Zn + HgO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Hg +$ Energie (**Zink-Quecksilber-Batterie**). Letztere Zellen liefern verlässlich 1.35 V, und ihre Energiedichte ist etwa viermal höher als die der Alkaline und achtmal höher als die der Leclanché-Zellen.

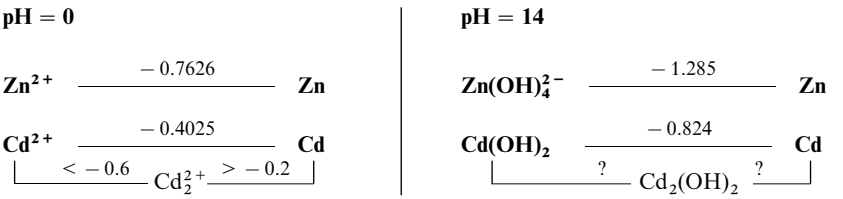
Um die alkalischen, *nicht aufladbaren Zn/Mn-Primärbatterien* in *aufladbare Zn/Mn-Sekundärbatterien* umzuwandeln, beschränkt man die Entladereaktion durch Unterdimensionierung der Zn-Aktivmasse auf die (reversible) Reduktion von MnO_2 nur bis $MnO_{<1.6}$ ($MnO_{*1.6}$ lässt sich nicht mehr reversibel oxidieren). Letztere, als **RAM-Zellen** (von **r**echargeable **a**lkaline **m**anganese) bezeichnete, 1993 eingeführte Akkumulatoren gehören zu den meist verkauften sekundären Kleinformat-Zellen (zumindest in USA). Ein Vorteil der RAM-Zellen ist die geringe Selbstentladungsrate selbst bei hohen Temperaturen (wichtig für *Schnellentladungen, für Nutzung in heißen Ländern*).

Als weiteres Beispiel für Zn-Sekundärbatterien seien die **Zink-Luft-** und die **Zink-Brom-Batterie** genannt. Erstere Batterie ist wie folgt aufgebaut: Zn-Anode/KOH-Elektrolyt/ mit O_2 beladene poröse Kathode: $Zn + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrows Zn(OH)_2 +$ Energie. In der Zn/Br-Zelle spielt eine wässerige $ZnBr_2$-Lösung die Rolle der Aktivmasse sowie des Elektrolyten. Während der *Ladung* werden Br^- - und Zn^{2+}-Ionen an den Elektroden, welche selbst nicht an der elektrochemischen Reaktion beteiligt sind, zu Br und Zn umgesetzt (Energie + $ZnBr_2 \rightarrow Zn + Br_2$), wobei Br_2 vom Elektrolyten in Form von Polybromiden (Br_3^-, Br_5^-; s. dort) gebunden wird. Letztere setzen sich als Sumpf ab, der in einem Tank gespeichert und während der *Entladung* dem Reaktionsraum wieder zugeführt wird.

Zink und Cadmium in Verbindungen

In ihren Verbindungen treten Zink und Cadmium praktisch nur mit der **Oxidationsstufe +2** auf (z. B. ZnH_2, $ZnCl_2$, ZnO, $CdBr_2$, CdS). Für die Oxidationsstufe **+1** gibt es einige wenige Verbindungsbeispiele (vgl. S. 1495).

Zink und Cadmium existieren **in wässriger Lösung** nur in der *zweiwertigen* Stufe als Zn^{2+}-Ion (isoelektronisch mit Cu^+, Ni) und als Cd^{2+}-Ion (isoelektronisch mit Ag^+, Pd). Die Ionen liegen in Form des *farblosen* Hexahydrats $[M(H_2O)_6]^{2+}$ vor. Auch in ihren wasserfreien Verbindungen sind beide Metalle in der Regel zweiwertig. Die wenigen bekannt gewordenen Verbindungsbeispiele mit *einwertigem* Zink bzw. Cadmium weisen eine sehr große Neigung zur *Disproportionierung* auf[5] (vgl. S. 1495). Im Falle von Cadmium folgt letzterer Sachverhalt aus dem **Potentialdiagramm** der Oxiationsstufen + 2, + 1 und 0 in saurem Milieu, wonach Cd_2^{2+} in Wasser disproportionieren muss:



Durch Komplexierung von Zn^{2+} bzw. Cd^{2+} mit geeigneten Liganden wie OH^-, CN^- oder NH_3 lässt sich die zweiwertige Stufe in Wasser zusätzlich stabilisieren (für OH^- vgl. Potentialdiagramm, pH = 14; ε_0 für $Zn(CN)_4^{2-}/Zn = -1.26$, für $Cd(CN)_4^{2-}/Cd = -1.09$, für $Cd(NH_3)_4^{2+}/Cd = -0.622$ V).

Als **Koordinationszahlen** betätigt das Zink(II) bevorzugt *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Zn}(NH_3)_4^{2+}$, $\mathbf{Zn}(CN)_4^{2-}$; planar in **Zn** $(Glycinyl)_2$) sowie – bei *hoher Ligandenkonzentration* oder in Anwesenheit *großer Gegenionen* – *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{Zn}(H_2O)_6^{2+}$, $\mathbf{Zn}(NH_3)_6^{2+}$) und das größere Cadmium(II) *sechs* (oktaedrisch in $\mathbf{Cd}(NH_3)_6^{2+}$) sowie – bei Koordination *größerer Liganden* – *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Cd}Cl_4^{2-}$)[5]. Seltener beobachtet man die Koordinationszahlen *zwei* (digonal in $\mathbf{Zn}Me_2$, $\mathbf{Cd}Et_2$), *drei* (trigonal-planar in $[Me\mathbf{Zn}NPh_2)_2]_2$), *fünf* (quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Zn}(S_2CNEt_2)_2]_2$, $[\mathbf{Cd}(S_2CNEt_2)_2]_2$; trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Zn}(acac)_2(H_2O)]$, $\mathbf{Cd}Cl_5^{3-}$) und *größer sechs* (z. B. verzerrt-dodekaedrisch in $\mathbf{Zn}(NO_3)_4^{2-}$; pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{Cd}(Chinolin)_2(NO_3)_2(H_2O)]$.

Die Zink- und Cadmiumsalze MX_2 (diamagnetisch; d^{10}) sind zum Unterschied von den benachbarten *blauen* Kupfer- bzw. *orangefarbenen* Silbersalzen MX_2 (paramagnetisch; d^9) *farblos*, falls die Liganden X nicht zu leicht polarisierbar sind und zu charge-transfer-Absorptionen Veranlassung geben (aus letzterem Grunde sind insbesondere Cadmiumsalze häufiger farbig). Zinksalze ZnX_2 und auch Cadmiumsalze CdX_2 weisen viele Ähnlichkeiten mit den ebenfalls farblosen und diamagnetischen Magnesiumsalzen MgX_2 auf (z. B. Bildung isomorpher Verbindungen). Zn^{2+} ist als Lewis-Säure jedoch *deutlich weicher* als Mg^{2+} und bildet sowohl mit harten Basen (z. B. O-Donoren) und mittelharten Basen (z. B. N-Donoren) als auch mit weichen Basen (z. B. Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, CN^-) stabile Komplexe. Analoges gilt für Cd^{2+}. Es wirkt jedoch als Lewis-Säure etwas weicher als Zn^{2+}, was sich etwa darin zeigt, dass in $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ die Rhodanid-Liganden N-gebunden, in $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ aber S-gebunden vorliegen.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen Eigenschaften* der **Zink-** und **Cadmiumionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Zinkgruppe S. 1309f und 1501 sowie Anm.[1]).

1.2 Verbindungen des Zinks und Cadmiums[2]

1.2.1 Zink(II)- und Cadmium(II)-Verbindungen (d^{10})

Wasserstoffverbindungen

Bei der Umsetzung von *Lithium-* oder *Natriumhydrid* LiH bzw. NaH mit *Zinkbromid* oder *-iodid* ZnX_2 in Tetrahydrofuran fällt **Zinkdihydrid $\mathbf{ZnH_2}$** als festes, *farbloses* binäres Hydrid aus (LiBr bzw. NaI bleibt in Lösung):

$$2\,MH + ZnX_2 \rightarrow ZnH_2 + 2\,MX.$$

Das hochoxidable Hydrid zerfällt oberhalb von 90 °C – rasch bei 105 °C – in die Elemente. Wesentlich instabiler sind die homologen Verbindungen $\mathbf{CdH_2}$ und $\mathbf{HgH_2}$, die sich bereits unterhalb bzw. weit unterhalb 0 °C zersetzen (vgl. hierzu auch S. 275, 1744).

[5] Alle Ionen mit d^{10}-Konfiguration (z. B. Zn^{2+}, Cd^{2+}; Cu^+, Ag^+) bilden bei 4 Liganden tetraedrische, bei 6 Liganden oktaedrische Komplexe, während Ionen mit d^9-Konfiguration (z. B. Cu^{2+}) bei 4 Liganden eine quadratisch-planare, bei 6 Liganden eine verzerrt-oktaedrische Anordnung ergeben (vgl. S. 1361, 1440).

Auch durch Reaktion von *Zinkdiiodid* ZnI_2 mit *Lithiumalanat* $LiAlH_4$ ist ZnH_2 in etherischer Lösung erhältlich ($ZnI_2 + 2\,LiAlH_4 \rightarrow ZnH_2 + 2\,LiI + 2\,AlH_3$; analog soll sich CdH_2 bzw. HgH_2 aus CdI_2 bzw. HgI_2 bei sehr tiefen Temperaturen bilden). Setzt man *Zinkate* Li_nZnMe_{n+2} mit $LiAlH_4$ um, so entstehen, neben ZnH_2 die ternären Hydride $LiZnH_3$, Li_2ZnH_4 und Li_3ZnH_5 als *farblose* Pulver. Analog Berylliumwasserstoff BeH_2 ist schließlich durch Einwirkung von *Diboran* $(BH_3)_2$ auf Dialkylzink R_2Zn oder Zinkdialkoxide $Zn(OR)_2$ der Zinkwasserstoff in Form eines Boran-Addukts als **Zinkboranat $Zn(BH_4)_2$** zugänglich (vgl. S. 1071):

$$ZnR_2 + 4\,BH_3 \rightarrow Zn(BH_4)_2 + 2\,BH_2R\,.$$

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Gemäß Tab. 135a sind von Zink und Cadmium alle **Zink-** und **Cadmiumdihalogenide MX_2** bekannt. Ihre Darstellung kann *aus den Elementen*, durch Einwirkung von *Halogenwasserstoffen* auf Zink bzw. Cadmium bei erhöhter Temperatur oder durch Auflösen der Metalle bzw. Metallcarbonate in den *Halogenwasserstoffsäuren* erfolgen. Die im letzteren Falle gebildeten Hydrate lassen sich u. a. durch Thionylchlorid in der Wärme entwässern. Wichtig ist insbesondere **Zinkdichlorid $ZnCl_2$**.

Tab. 135a Halogenide, Oxide und Sulfide des Zinks sowie Cadmiums (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[a]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide[b]	Sulfide
Zn(II)	**ZnF_2**, *farbl.* 872/1500 °C $\Delta H_f = -765$ kJ Rutil, KZ 6	**$ZnCl_2$**, *farbl.* 290/732 °C $\Delta H_f = -415$ kJ $ZnCl_2$-Str., KZ 4	**$ZnBr_2$**, *farbl.* 394/650 °C $\Delta H_f = -329$ kJ $ZnCl_2$-Str.; KZ 4	**ZnI_2**, *farbl.* 446/624 °C $\Delta H_f = -208$ kJ $ZnCl_2$-Str., KZ 4	**ZnO**, *farbl.* Smp. 1975 °C $\Delta H_f = -349$ kJ Wurtzit, KZ 4	**ZnS**, *farbl.*[c] Sblp. 1180 °C $\Delta H_f = -206$ kJ Zinkblende, KZ 4
Cd(II)	**CdF_2**, *farbl.* 1078/1748 °C $\Delta H_f = -701$ kJ Fluorit, KZ 8	**$CdCl_2$**, *farbl.* 568/970 °C $\Delta H_f = -392$ kJ $CdCl_2$-Str., KZ 6	**$CdBr_2$**, *hellgelb* 570/863 °C $\Delta H_f = -316$ kJ CdI_2-Str., KZ 6	**CdI_2**, *farbl.* 388/796 °C $\Delta H_f = -204$ kJ CdI_2-Str., KZ 6	**CdO**, *gelb* Sblp. 1559 °C $\Delta H_f = -258$ kJ NaCl-Str., KZ 6	**CdS**, *gelb* Sblp. 1000 °C $\Delta H_f = -162$ kJ ZnS-Str., KZ 4

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide** und **Tetrelide** (vgl. S. 1494). – **b)** Man kennt auch Peroxide. – **c)** Zinkblende geht bei 1020 °C in Wurtzit über.

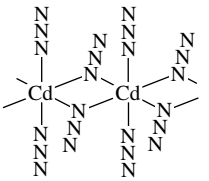
Eigenschaften. Unter den wasserfreien Salzen MX_2 lösen sich ZnF_2 und CdF_2 schlecht (1.62 bzw. 4.35 g pro 100 g H_2O bei 20 °C), die übrigen Dihalogenide gut in Wasser (ca. 400 g ZnX_2 bzw. 100 g CdX_2 in 100 g H_2O bei 20 °C; vgl. hierzu Magnesiumdihalogenide). Bis auf CdF_2 und CdI_2 bilden alle Dihalogenide *Hydrate*. **$ZnCl_2$** kristallisiert aus wässriger Lösung als Tetrahydrat $ZnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ aus (man kennt auch Hydrate $ZnCl_2 \cdot n\,H_2O$ mit $n = 1$, 1.5, 2.5, 3 sowie Ammoniakate wie $ZnCl_2(NH_3)_2$). *Wässrige Lösungen* von $ZnCl_2$ wirken *schwach* bis *stark sauer* (z. B. pH = 1 für $c = 6$ mol/l) und enthalten in *verdünntem* Zustande oktaedrisch gebaute $Zn(H_2O)_6^{2+}$-Ionen, in konzentrierter Form die *Säure* $[ZnCl_2(H_2O)_2]$ (vgl. $[AuCl_3(H_2O)]$ und $[PtCl_4(H_2O)_2]$) sowie tetraedrisch gebaute $ZnCl_4^{2-}$-Ionen. Konzentrierte $ZnCl_2$-Lösungen vermögen Stärke, Cellulose und Seide aufzulösen und lassen sich deshalb nicht durch Papier filtrieren. Mit Halogenid bilden die Dihalogenide „*Halogenokomplexe*“ MX_3^- und MX_4^{2-}. Große Kationen wie $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ stabilisieren auch das trigonal-bipyramidal gebaute $CdCl_5^{3-}$-Ion.

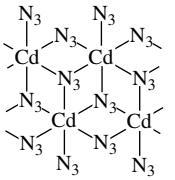
Strukturen. Unter den wasserfreien Dihalogeniden kristallisieren **ZnF_2** mit Rutil-, **CdF_2** mit Fluorit-Struktur. Als Folge der Zunahme des Ionenradius in Richtung Zn^{2+}, Cd^{2+} erhöht sich in den Difluoriden somit die Koordinationszahl der Metallionen von 6 bei Zn^{2+} (oktaedrische Koordination) nach 8 bei Cd^{2+} (kubische Koordination). In analoger Weise wächst bei den verbleibenden Dihalogeniden **MCl_2**, **MBr_2** und **MI_2**, die statt der salzartigen *Raumstruktur* weniger salzartige *Schichtstrukturen* einnehmen, die M^{2+}-Koordinationszahl von 4 bei Zn^{2+} auf 6 bei Cd^{2+}. Und zwar besetzen die Zn^{2+}- bzw. Cd^{2+}-Ionen jeweils tetraedrische bzw. oktaedrische Lücken jeder übernächsten Schicht hexagonal- oder kubisch-dichtest gepackter X^--Ionen (vgl. **„$CdCl_2$-“** und **„CdI_2-Struktur“**, S. 126). $ZnCl_2$ existiert auch in einer Raumstruktur (**„α-$ZnCl_2$-Struktur“**) mit Zn in $\frac{1}{4}$ der tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Cl-Packung.

Verwendung. Mischungen von *Zinkoxid* und *konzentrierter $ZnCl_2$-Lösung* ergeben wie beim Magnesium (S. 1231) eine infolge Bildung von basischem Zinkchlorid Zn(OH)Cl erhärtende Masse, die man einst zu *Zahnfüllungen* verwandte. Da flüssiges $ZnCl_2$ viele Metalloxide zu lösen vermag, ist es in vielen metallurgischen *Flussmitteln* enthalten. So macht die beim *Löten* genutzte Mischung aus $ZnCl_2$ und NH_4Cl die Metalle blank, da sie die Metalloxid-Schicht entfernt: $ZnCl_2 + MO \rightarrow M[ZnCl_2O]$. Weiterhin kann $ZnCl_2$ als *Holzimprägnierungsmittel* genutzt werden, da das Zn^{2+}-Ion ein Gift für Mikroorganismen ist und daher die Fäulnis des Holzes unterbindet (noch wirksamer ist für diesen Zweck das Elementhomologe $HgCl_2$). Schließlich dient $ZnCl_2$ in der *Textilverarbeitung*, z. B. um Textilien feuersicher zu machen.

Cyanide (S. 1759). Bei Zugabe von *Cyanid* zu Zn- bzw. Cd-Salzlösungen fällt *farbloses* **Zinkdicyanid $Zn(CN)_2$** (*anti*-Cuprit-Struktur mit linearen Zn—C≡N—Zn-Gruppen und tetraedrisch koordiniertem Zn; Löslichkeit 0.5 mg pro 100 g Wasser bei 20 °C) und *farbloses* **Cadmiumdicyanid $Cd(CN)_2$** aus (Struktur analog $Zn(CN)_2$; Löslichkeit 1.7 g pro 100 g Wasser bei 15 °C). In Mineralsäuren lösen sich die Cyanide unter HCN-Entwicklung und in Ammoniak unter Komplexbildung. In wässeriger KCN-Lösung entstehen das stabile *farblose* **Tetracyanozinkat** und **-cadmat** $K_2M(CN)_4$ (Stabilitätskonstanten ca. 10^{17}), aber offensichtlich keine Penta- oder Hexacyanokomplexe. Es lässt sich aber das Ion $Cd_2(CN)_7^{3-}$ (Bau: $(NC)_3Cd—C≡N—Cd(CN)_3$ mit tetraedrisch koordiniertem Cd-Ion) als *farbloses* Salz $[PPh_4]_3[Cd_2(CN)_7]$ isolieren. Die Tetracyanokomplexe spielen eine Rolle bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink- oder Cadmiumüberzügen.

Azide (S. 1761). Als weitere Beispiele für Pseudohalogenide seien *farbloses*, zersetzliches **Zinkdiazid $Zn(N_3)_2$** und *farbloses*, außerordentlich explosives **Cadmiumdiazid $Cd(N_3)_2$** genannt, welche durch Komplexbildung mit Azidionen stabilisierbar sind. $M^I_2[Zn(N_3)_4]$ enthält hierbei isolierte Ionen $[Zn(N_3)_4]^{2-}$ mit tetraedrisch koordiniertem Zn^{2+}, $K_2Cd(N_3)_4$ anionische Ketten (a) aus $Cd(N_3)_6$-Oktaedern mit gemeinsamen gegenüberliegenden Kanten und $KCd(N_3)_3 \cdot H_2O$ (b) anionische Doppelketten (b) aus kantenverknüpften $Cd(N_3)_6$-Oktaedern (analog gebaut sind $RbCdCl_3$, NH_4CdCl_3 mit Cl in (b) anstelle von N_3).

(a) $[Cd(N_3)_4^{2-}]_x$ 

(b) $[Cd(N_3)_3^-]_x$ 

Chalkogenverbindungen

Man kennt alle Chalkogenide **MY** des Zinks und Cadmiums. Sie haben mit Ausnahme des Cadmiumoxids (NaCl-Struktur) als „*II/VI-Verbindungen*“ (S. 1199) Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur (s. u.).

Sauerstoffverbindungen. Das praktisch wasserunlösliche **Zinkoxid ZnO** (Tab. 135a sowie S. 1762) kommt in der Natur als „*Rotzinkerz*“ bzw. „*Zinkit*“ vor (die *rote* Farbe geht auf Fe- oder Mn-Spuren zurück). Die technische Darstellung erfolgt in größerer Menge durch Verbrennen von *Zinkdampf* an der *Luft*, indem man Mischungen von oxidischem Zinkerz und Koks in einem Drehrohrofen bei Luftüberschuß der Flamme einer Kohlenstaubfeuerung entgegenschickt („*amerikanisches*“ Verfahren):

$$Zn + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO + 348.5\,kJ\,.$$

Die mit ZnO beladenen Reaktionsgase passieren eine Flugstaubkammer, in welcher sich das so genannte „*Voroxid*“ absetzt, das in den Drehrohrofen zurückkehrt. Das gewonnene Produkt („*Zinkoxid*“) besteht zu 90–95% aus ZnO. Ein reineres Produkt („*Zinkweiß*“) erhält man durch Verbrennen von dampfförmigem Reinzink („*französisches*“ Verfahren). Schließlich lässt sich „*Zinkoxid*“ auch „*naßchemisch*“ durch Fällung des Zinks aus gereinigten Zink-Salzlösungen als Hydroxid, basisches Carbonat oder Carbonat und anschließendem „Calcinieren“ der Fällung erzeugen.

Strukturen. Beim Erhitzen nimmt das *weiße* Zinkoxid **ZnO** (Wurtzit-Struktur; Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.2 eV) ohne Änderung der äußeren Struktur zunehmend eine *gelbe* Farbe an, die beim Abkühlen an der Luft wieder verschwindet („*Thermochromie*“, S. 1506). Die Farbänderung ist auf eine

geringfügige Abgabe von Sauerstoff unter Bildung des Oxids **$Zn_{1+x}O$** (bei 800 °C: $Zn_{1+0.00007}O$) zurückzuführen. Die überzähligen Zinkatome des Defektoxids (n-Halbleiter) wandern dabei auf Zwischengitterplätze und bedingen die gelbe Stofffarbe durch Anregung der Zinkelektronen (vgl. S. 1762). Ferner lassen sich durch Erhitzen von ZnO mit Zinkdampf dotierte Kristalle $Zn_{1+x}O$ (x bis 0.03) erzeugen, deren Farben von *gelb* über *grün* und *braun* bis *rot* reichen. Außer sauerstoffarmem ZnO kennt man mit **Zinkperoxid ZnO_2** (analog **CdO_2**) auch eine sauerstoffreiche Zn-Verbindung. Beim Glühen mit *Cobaltoxid* CoO geht ZnO in ein schön *grünes* Pulver („*Rinmans-Grün*") $ZnCo_2O_4$ mit Spinell-Struktur über.

Verwendung. **Zinkoxid ZnO** wurde unter dem Namen „*Zinkweiß*" („*Chinesischweiß*") als weiße *Malerfarbe*, die zum Unterschied von „Bleiweiß" $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ungiftig, schwefelwasserstoff- und lichtbeständig ist, verwendet, ist aber heute weitestgehend vom besser deckenden (stärker lichtbrechenden) „Titanweiß" TiO_2 verdrängt. Man nutzt es heute hauptsächlich in der Gummiindustrie als *Vulkanisationsaktivator*. Weitere Anwendungsgebiete für ZnO: Zusatz zu *Gläsern* zur Erhöhung von deren chemischen Stabilität, Herstellung von *Seifen* (z. B. Zn-Stearat, -Palmitat für Farbtrockner, Kunststoffstabilisatoren, Fungizide), Erzeugung von *Ferriten* $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Mn, Ni; über den Zn-Gehalt lassen sich die magnetischen Eigenschaften des Ferrits steuern). Wegen der Fähigkeit, bei gewöhnlichen Temperaturen ultraviolettes Licht stark zu absorbieren, kann ZnO als Zusatz von *Sonnenschutz*-Salben verwendet werden (vgl. S. 1432). Auch in anderen Salben („*Zinksalben*") und Pflastern (z. B.: „*Leukoplast*") befindet sich ZnO als Bestandteil. *Zinkperoxid* ZnO_2 ist als Antiseptikum in vielen Kosmetika enthalten.

Beim Versetzen von *Zinksalzlösungen* mit *Alkalilaugen* fällt **Zinkdihydroxid $Zn(OH)_2$** (6 Modifikationen) als *weißer*, gelatinöser Niederschlag aus, der sich sowohl in Säuren wie in Basen löst, also *amphotere* Eigenschaften hat. Im ersteren Fall bilden sich (sauer reagierende) **Zinksalze** $[Zn(H_2O)_6]X_2$, im letzteren (basisch reagierende) **Hydroxozinkate** $M_2[Zn(OH)_4]$ (bei geringeren OH^--Konzentrationen: $M[Zn(OH)_3(H_2O)]$):

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O; \qquad Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

In *Ammoniak* ist Zinkdihydroxid wie Kupferdihydroxid $Cu(OH)_2$ (S. 1447) unter *Komplexsalzbildung* $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (in konz. NH_3-Lösungen: $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$) *farblos* löslich:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-.$$

Beim Zusammenschmelzen von ZnO mit Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxiden erhält man **Zinkate** wie etwa **K_2ZnO_2** (enthält Ketten aus kantenverknüpften ZnO_4-Tetraedern), **$SrZnO_2$** (enthält Schichten aus allseitig eckenverknüpften ZnO_4-Tetraedern) und **$BaZnO_2$** (enthält eine Cristobalit-ähnliche Raumstruktur aus eckenverknüpften ZnO_4-Tetraedern).

Analog ZnO entsteht **Cadmiumoxid CdO** (Tab. 135a) beim Verbrennen von Cadmium an der Luft ($Cd + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CdO + 258$ kJ), beim Rösten des Sulfids sowie beim Erhitzen des Hydroxids, Nitrats oder Carbonats als *braunes*, amorphes, leicht reduzierbares Pulver, das sich bei starkem *Erhitzen in Sauerstoff*atmosphäre in *tiefrote*, kubische Kristalle von NaCl-Struktur umwandelt und beim Erhitzen für sich seine Farbe bis fast nach *Schwarz* hin variiert (vgl. die analoge Farbänderung beim ZnO, oben, sowie S. 1762). Das (größere) Cd^{2+}-Ion (Cd^{2+}-Ionen in den (größeren) oktaedrischen Lücken der kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen) weist also im Oxidgitter zum Unterschied vom (kleineren) Zn^{2+}-Ion (Zn^{2+}-Ionen in der Hälfte der (kleineren) tetraedrischen Lücken der kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen) keine 4:4-, sondern eine 6:6-Koordination auf. Man *verwendet* CdO zur Herstellung dekorativer Gläser und Emaillen, in Nickel-Cadmium-Zellen (S. 1711) sowie als Katalysator für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Beim Versetzen von Cadmiumsalzlösungen mit Alkalilaugen bildet sich **Cadmiumdihydroxid $Cd(OH)_2$** als weißer Niederschlag (kristallisiert: Brucit-Struktur, S. 1229). Es wirkt basischer als $Zn(OH)_2$ und ist in *Säuren* (Bildung von $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$) sowie in sehr starken *Alkalilaugen* (Bildung von $[Cd(OH)_4]^{2-}$) löslich. In Ammoniak löst es sich wie Zinkdihydroxid (s. oben) unter Komplexbildung: $Cd(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Cd(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$ (in konzentrierten Ammoniaklösungen entstehen Hexaammin-Komplexkationen $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$). Beim Zusammenschmelzen von CdO mit Metalloxiden erhält man **Cadmate $BaCdO_2$** (ähnlich gebaut wie $BaZnO_2$) sowie **$MCdO_2$** (M = Sn, Ti, Zr, Ce, Th; verzerrte Perowskitstruktur).

Zink- und Cadmiumsalze von Oxosäuren. Durch vorsichtiges oxidierendes *Rösten von Zinkblende* ($ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4$) oder durch Behandeln *oxidischer Zinkerze* mit *Schwefelsäure* ($ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$) lässt sich **Zinksulfat $ZnSO_4$** gewinnen. Es kristallisiert aus Wasser in Form großer, *farbloser* Kristalle der Zusammensetzung $ZnSO_4 \cdot 7H_2O = [Zn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ als „*Zinkvitriol*" aus, welches mit anderen Vitriolen $MSO_4 \cdot 7H_2O$ (M z. B. Mg, Fe) isomorph ist, mit Alkalisulfaten Doppelsulfate vom Typus $M_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Magnesiums) bildet und sich vom Kupfervitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ durch einen größeren Wassergehalt unter-

scheidet, da das Zink-Ion 6 Moleküle H_2O koordinativ bindet (auch gegenüber NH_3 kann Zn^{2+} die Koordinationszahl 6 betätigen). Die bakterientötende Wirkung des Zn^{2+}-Ions ermöglicht die *Anwendung* sehr verdünnter $ZnSO_4$-Lösungen (0.1–0.5%) als *Augenwasser* bei Bindehautentzündungen (zum Teil im Gemisch mit Borwasser; S. 1107).

Andere *wasserlösliche Zinksalze* sind das Nitrat **$Zn(NO_3)_2$**, das Sulfit **$ZnSO_3$**, das Perchlorat **$Zn(ClO_4)_2$** und das Acetat **$Zn(OAc)_2$** (Ac = Acetylrest CH_3CO). Letzteres bildet bei der Destillation im Vakuum ein mit dem Oxoacetat des Berylliums (S. 1223) isomorphes „*Oxoacetat*" $Zn_4O(OAc)_6$. Beim Erhitzen auf 770 °C wird wasserfreies $ZnSO_4$ gemäß $ZnSO_4 \rightarrow ZnO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ zersetzt. In analoger Weise zerfallen $ZnCO_3$ und $Zn(NO_3)_2$ bei 300 bzw. 140 °C: $ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$; $Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnO + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}O_2$. Dagegen ist das Diphosphat **$Zn_2P_2O_7$** sehr stabil, weshalb man es zur gravimetrischen Bestimmung von Zn verwendet. Ähnlich wie von Zink existiert auch von Cadmium ein wasserlösliches **Cadmiumsulfat $CdSO_4$**, das als Vitriol $CdSO_4 \cdot 7H_2O$ aber auch als Hydrat der Zusammensetzung $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$ isoliert werden kann. Darüber hinaus sind viele weitere Cadmiumsalze von Oxosäuren bekannt.

Feinkristalline Schichten aus **Zinkphosphat $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$** („*Hopeit*") – zum Teil im Gemisch mit $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ („*Phosphophyllit*") – dienen als **Korrosionsschutz** und „*Lackhaftgrund*" für Haushaltsgeräte (Kühlschränke, Waschmaschinen) und Autokarosserien. Sie werden durch Behandlung der stählernen Werkstücke mit einer wässerigen Lösung von „*Zinkdihydrogenphosphat*" $Zn(H_2PO_4)_2$ gebildet („*Phosphatierung*").

Die Ausfällung von Hopeit auf dem Werkstück erfolgt hierbei durch Reduktion der im Gleichgewicht (1) gebildeten Protonen nach (2) mit dem Eisen des Werkstückes („*Beizreaktion*"):

$$3\,Zn^{2+} + 2\,H_2PO_4^- + 4\,H_2O \;\rightleftarrows\; Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O + 4\,H^+, \quad (1)$$

$$2\,Fe + 4\,H^+ \;\rightarrow\; 2\,Fe^{2+} + 2\,H_2. \quad (2)$$

Die entstehenden Fe^{2+}-Ionen werden zum Teil durch Phosphoryllit-Bildung, zum Teil durch Reaktion mit zugesetzten Oxidationsmitteln wie Nitrit, Nitrat, Chlorat (Bildung von unlöslichem $Fe^{III}PO_4$) verbraucht (die Oxidationsmittel oxidieren zudem nach (2) gebildeten Wasserstoff zu Wasser). Für einfachen Korrosionsschutz ist nicht die besprochene „schichtbildende", sondern nur eine „nichtschichtbildende" Phosphatierung durch Behandlung der Werkstücke mit einer Lösung von Alkalimetalldihydrogenphosphat MH_2PO_4 notwendig, wobei die Kationen der Korrosionsschutzschicht aus dem Werkstück stammen: $Fe + 2\,H_2PO_4^- \rightarrow FePO_4 + HPO_4^{2-} + 1.5\,H_2$. Die aufgebrachten Schichten wirken – insbesondere in Verbindung mit Öl oder Metallseife – zugleich als „*anorganisches Schmiermittel*", die gegebenenfalls die Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück mindern. Gleichzeitig wird durch die Schichten eine Korrosion während der Bearbeitung des Werkstücks verhindert.

Das **Zinksulfid ZnS** (Tab. 135a) kommt in der Natur als kubische *Zinkblende* (*Sphalerit*) und (weniger häufig) als hexagonaler *Wurtzit* vor (s. unten) und enthält als Mineral fast immer Fe und Cd als substitutionelle Verunreinigungen, daneben häufig seltenere Elemente wie In, Ga und Ge. Es fällt beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in *Zinksalzlösungen* als amorpher *weißer* Niederschlag ($L_{ZnS} = 1.1 \times 10^{-24}$) aus:

$$Zn^{2+} + H_2S \;\rightleftarrows\; ZnS + 2\,H^+,$$

sofern man die dabei entstehende freie Säure bindet. Bei längerem Stehen *altert* (vgl. S. 961) der in Säuren leicht lösliche Niederschlag unter Bildung *höherpolymerer Produkte*, die sich in Säuren weniger leicht lösen und beim Erhitzen mit *wässerigem* H_2S unter Druck Zinkblende, beim Erhitzen mit *gasförmigem* H_2S Wurtzit ergeben.

Die *Reinigung* von ZnS kann durch endothermen Transport mit Iod im Temperaturgefälle 1000 → 900 °C erfolgen (vgl. S. 1409): $ZnS\,(f) + I_2\,(g) \leftrightarrows ZnI_2\,(g) + \frac{1}{2}S_2\,(g)$. Der Transport wickelt sich hier gleichermaßen beim Einsatz eines stöchiometrichen Gemenges von Zink und Schwefel in Anwesenheit von Iod ab. Diese vorteilhafte *transportunterstützte Synthese kristalliner Feststoffe* aus den Elementen gelingt in vielen Fällen.

Gelbes **Zinkselenid ZnSe** (Smp. > 1100 °C) sowie *rotes* **Zinktellurid ZnTe** (Smp. 1239 °C, Halbleiter) werden aus den Elementen gewonnen. Beide Verbindungen zersetzen sich an feuchter Luft.

Strukturen. Die *kubische* **„Zinkblende-Struktur"** bzw. *hexagonale* **„Wurtzit-Struktur"** leitet sich nach Fig. 320a bzw. b vom kubischen bzw. hexagonalen Diamantgitter ab (Fig. 193a bzw. b, S. 869; ● abwechselnd Zn und S). Beide Strukturen unterscheiden sich lediglich in der gegenseitigen Orientierung der einzelnen ZnS_4- und SZn_4-Tetraeder. Man kann die Struktur der Zinkblende und des Wurtzits auch als eine kubisch- bzw. hexagonal-dichteste Kugelpackung von S^{2-}-Ionen beschreiben, in der jeweils die

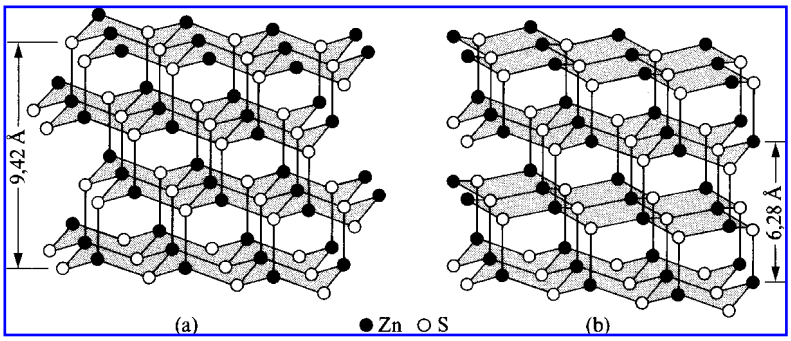


Fig. 320 Zinkblende- (a) und Wurtzit-Struktur (b) des Zinksulfids ZnS (Schraffur nur zur Strukturverdeutlichung).

Hälfte aller tetraedrischen Lücken mit Zn^{2+}-Ionen besetzt ist. Man findet die „*Zinkblende-Struktur*" (Schichtenfolge A, B, C; A, B, C usw.) und die „*Wurtzit-Struktur*" (Schichtenfolge A, B; A, B usw.), von denen beim ZnS die erstere die Nieder-, die letztere die Hochtemperaturform ist:

$$\text{Zinkblende} \underset{}{\overset{1020\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons}} \text{Wurtzit}$$

(ZnS-Abstände in beiden Fällen 2.35 Å), auch bei vielen anderen Verbindungen, insbesondere bei Verbindungen von Elementpaaren, deren eines Glied im Periodensystem um ebensoviele Gruppen *vor* den Elementen C, Si, Ge, Sn (IV. Gruppe) steht wie das zweite *dahinter*, sodass die Summe der Außenelektronen beider Bindungspartner gleich 8 wie bei zwei C-Atomen des Diamants ist (z. B. CuCl, CuBr, CuI, AgI; BeO, BeS, BeSe, BeTe, MgTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe; BN, AlN, AlP, GaN, GaP, GaAs, InSb; vgl. I/VII-, II/VI-, III/V-Verbindungen, S. 1199).

Ersetzt man in der Zinkblende die Zinkatome hälftig durch Cu und hälftig durch Fe, so kommt man zum *Kupferkies* $CuFeS_2$; ersetzt man in diesem Kupferkies die Hälfte der Eisenatome durch Sn, so erhält man den *Zinnkies* Cu_2FeSnS_4. Auch in diesen Fällen liegen also Kugelpackungen von S-Ionen vor, in deren Lücken in diesem Falle Cu-, Fe- bzw. Sn-Ionen eingebaut sind.

Verwendung. *Kristallisiertes* **Zinksulfid ZnS**, welches Spuren von Kupfer oder Silber ($\sim 0.01\,\%$) enthält, hat wie die Sulfide der Erdalkalimetalle (S. 1244) die Fähigkeit, nach *Belichtung* im Dunkeln *weiterzuleuchten*. Diese Lumineszenz-Erscheinung („*Phosphoreszenz*") tritt auch beim Bestrahlen mit *unsichtbaren Strahlen* (ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, radioaktive Strahlen) auf. Daher benutzt man aktivierte Zinkblende („*Sidot'sche Blende*", benannt nach dem Entdecker T. Sidot) in dünner Schicht auf Plexiglas oder anderem durchsichtigem Material als *Leuchtschirm* zum Sichtbarmachen von Röntgenstrahlen und radioaktiven Zerfallsprodukten (S. 1882, 1890). Im Gemisch mit $BaSO_4$ dient ZnS als weiße *Malerfarbe* („*Lithopone*", S. 1252). Wegen seiner Ungiftigkeit kann es als Pigment zum Anfärben von Kinderspielzeug genutzt werden.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkalische oder mäßig saure Cadmiumsalzlösungen fällt **Cadmiumsulfid CdS** (Tab. 135a) als schön *gelber*, amorpher Niederschlag aus ($L_{CdS} = 1.0 \times 10^{-28}$). Es kommt in der Natur sowohl mit Zinkblende- als auch Wurtzit-Struktur vor und dient in der Malerei unter dem Namen „*Cadmiumgelb*" als sehr dauerhafte gelbe *Farbe*. Die auf *gelbem* CdS bzw. auf CdS-Mischphasen (+ ZnS: *grünlich-gelb*; + HgS oder CdSe: *orange* bis *bordeaux-farben*) basierenden, praktisch unlöslichen und deshalb wenig giftigen Cd-Pigmente gehören zu den *thermostabilsten* und *brillantesten* anorganischen *Buntpigmenten*. Sie werden zum Einfärben von *Kunststoffen* mit hoher Verarbeitungstemperatur (Polystyrol, -ethylen, -propylen usw.), von *Lacken* und von *Gläsern* genutzt. *Dunkelrotes*, wasserunlösliches, sehr giftiges **Cadmiumselenid CdSe** (Smp. 1350 °C) wird als „*Cadmiumpigment*" (meist gemischt mit CdS) sowie in Photozellen und Gleichrichtern als *Halbleiter* verwendet. *Dunkelbraunes*, nur in HNO_3 lösliches, gesundheitsschädliches **Cadmiumtellurid CdTe** dient ebenfalls als „*Cadmiumpigment*" und wird in der Halbleitertechnik zum Herstellen von *Leuchtstoffen* verwendet.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Aus der Klasse der **Pentelide** seien die **Nitride Zn_3N_2/Cd_3N_2** (*grau*/*schwarz;* hydrolyse- und luftlabil; thermisch beständig bis ca. 600 °C; vgl. S. 658), die **Azide $Zn(N_3)_2$/$Cd(N_3)_2$** (*farblos*, bilden *Azidokomplexe*

$[M(N_3)_4]^{2-}$, vgl. S. 1491) sowie die **Phosphide M_3P_2** (*dunkelgrau*; wasserlöslich, giftig; Smp. > 420/ca. 700 °C; gewinnbar aus den Elementen; man kennt auch M_7P_{10}, Cd_6P_7, MP_2, MP_4, *Arsenide*; vgl. S. 755, 829) genannt. Man *nutzt* Zn_3N_2 in Keramiken, Zn_3P_2 in photoelektrischen Solarzellen und als *Rodentizid* zur Bekämpfung von Nagetieren – insbesondere Ratten, Mäusen – (von lat. rodere = nagen, ... cida = ... töten). *Rotbraune* **Nitridozinkate $M^{II}_2ZnN_2$** (M^{II} = Ca, Sr, Ba) bilden sich aus den Elementen (als N-Lieferant kann NaN_3 genutzt werden). Sie enthalten das mit CO_2 valenzisoelektronische Anion $[ZnN_2]^{4-} \triangleq [N{=}Zn{=}N]^{4-}$. Darüber hinaus entsteht *schwarzes* **LiZnN** durch Erhitzen von Li_3N und Zn_3N_2 auf 400 °C im NH_3-Strom. Das Nitridozinkat baut sich aus ZnN_4-Tetraedern auf, die über gemeinsame N-Atome zu einer Zinkblende-Raumstruktur verknüpft sind (jedes N-Atom gehört 4 ZnN_4-Tetraedern an; Li besetzt tetraedrische Lücken im ZnN-Teilgitter); LiZnN kommt somit CaF_2-Struktur zu (geordnete Besetzung der tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten N-Atompackung mit Zn und Li; Näheres S. 1771). Beispiele für **Tetrelide** sind die **Carbide ZnC_2/CdC_2** (Salze des Acetylens; S. 884). Die Tendenz zur Bildung von **Trieliden** ist im Falle von Zn und Cd offensichtlich nicht sehr groß.

Man kennt des weiteren viele Zn- sowie Cd-Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. Ammin-Komplexe sowie Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums, S. 1492, 1496).

Zink in der Biosphäre[6]

Zn-haltigen Enzymen kommt eine große biochemische Bedeutung für Organismen zu (vgl. hierzu Anm.[4]). So katalysiert etwa die „*Carboxypeptidase A*" (Molmasse rund 34 000), welche ein tetraedrisch von zwei Histidin-N-Atomen, einem Glutamat-O-Atom und dem O-Atom eines H_2O-Moleküls koordiniertes Zn^{2+}-Ion aufweist, die Hydrolyse endständiger Peptidbindungen im Zuge der Verdauung von Proteinen (S. 914): $\cdot\cdot NH{-}CHR'{-}CO{-}NH{-}CHR{-}CO_2^- + H_2O \rightarrow \cdots NH{-}CHR'{-}CO_2^- + NH_3^+{-}CHR'{-}CO_2^-$. Der erste Schritt der Katalyse besteht wohl in einer Koordination von Zn^{2+} an die Carbonylgruppe $>C{=}O$, wodurch der H_2O-Angriff am C-Atom dieser Gruppe erleichtert wird. Die „*Caboanhydrase*" (Molmasse rund 30 000), welche tetraedrisch von Histidin-N-Atomen und einem Wasser-O-Atom koordiniertes Zn-Atom enthält, beschleunigt den Prozess: $CO_2 + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+$ um den Faktor von rund 1 Million (in den roten Blutkörperchen wird die CO_2-Hydratation, in der Lunge die CO_2-Dehydratation katalysiert). Der erste Schritt der Katalyse besteht wohl in einer Deprotonierung des Zn^{2+}-gebundenen Wassers, worauf CO_2 rasch die Zn-gebundene OH^- -Gruppe addiert: $CO_2 + OH^- \leftrightarrows HCO_3^-$. Weitere Zn-haltige Enzyme sind „*Superoxid-Dismutasen*" „*Malat*"-, „*Glutamat*"- und „*Alkohol-Dehydrogenasen*", „*Phosphatasen*". Andere Enzyme wie die „*Oxidoreduktasen*" oder die für die Nucleinsäuresynthese benötigten „*Polymerasen*" werden durch Zn^{2+} aktiviert. Wichtig sind ferner die so genannten „*Zink-Finger-Proteine*" (enthalten 9 oder 10, jeweils an 4 Aminosäuren koordinierte Zn^{2+}-Ionen), welche den ordnungsgemäßen Transfer des genetischen Materials im Zuge der Replikation der DNA (S. 915) gewährleisten.

1.2.2 Zink(I)- und Cadmium(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$)

Zink(I)-Verbindungen. Zink zeigt in Gegenwart von Zinkchlorid bei 285–350 °C eine erhöhte Flüchtigkeit, die gemäß $Zn + ZnCl_2 \rightarrow Zn_2Cl_2$ auf die Existenz eines *Zink(I)-chlorids* Zn_2Cl_2 (vgl. Hg_2Cl_2, S. 1502) hinweist, welches allerdings bei Raumtemperatur wieder in die Ausgangsstoffe Zn und $ZnCl_2$ disproportioniert. Bei der Umsetzung von Zn mit einer $ZnCl_2$-Schmelze bei 500–700 °C erhält man nach dem Abschrecken ein *gelbes, diamagnetisches* Glas, das nach Raman- und anderen Spektren Zn_2^{2+} in Form von Zn_2Cl_2 enthält. Eine isolierbare Zn(I)-Verbindung stellt Cp*Zn-ZnCp* dar (Cp* = C_5Me_5; vgl. S. 1497). – **Cadmium(I)-Verbindungen**. Als Beispiel für die selten auftretende *Einwertigkeit* des Cadmiums sei die *diamagnetische* Verbindung $Cd_2[AlCl_4]_2$ angeführt, die sich beim Auflösen von Cd in geschmolzenem $CdCl_2$ ($Cd + CdCl_2 \rightarrow Cd_2Cl_2$) und Zugabe von $AlCl_3$ ($Cd_2Cl_2 + 2AlCl_3 \rightarrow Cd_2(AlCl_4)_2$ bildet und deren Cd_2^{2+}-Ion in Wasser sofort zu Cd und Cd^{2+} disproportioniert. Beim schwereren Homologen, dem Quecksilber, beobachtet man diese Einwertigkeit in Form von Hg_2X_2-Verbindungen weit häufiger (vgl. S. 1501). – **Niedrigwertige Zn- und Cd-Verbindungen** liegen auch in den *Alkali-* und *Erdalkalimetall-Zink- und -Cadmium-Verbindungen* M_mZn_n und M_mCd_n vor (vgl. niedrigwertige Hg-Verbindungen, S. 1509), in welchen Zn und Cd formal Oxidationsstufen < 0 zukommen.

---

[6] **Literatur.** R. H. Prince: „*Some Aspects of Bioinorganic Chemistry of Zinc*", Adv. Inorg. Radiochem. **22** (1979) 349–440; COMPR. COORD. CHEM. I/II; „*Zink*" (vgl. Vorwort); J. H. Mennear: „*Cadmium Toxicity*", Dekker, New York 1979; E. Kimura: „*Macrocyclic Polymeric Zinc(II) Complexes as Advanced Models for Zinc(II) Enzymes*", Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 443–491.

1.2.3 Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums[7, 8]

Die zinkorganischen Verbindungen sind deshalb von historischer Bedeutung, weil sie die *ersten* überhaupt dargestellten „*metallorganischen Verbindungen*" mit σ-Metall-Kohlenstoff-Bindung waren[8]. Sie wurden für synthetische Zwecke zwar weitgehend von den ein halbes Jahrhundert später (um 1900) entdeckten Grignard-Verbindungen (S. 1233) verdrängt, sind aber wegen ihres schonenden Reaktionsverhaltens gegenüber bestimmten organischen funktionellen Gruppen (s. u.) auch heute noch für selektive Alkylierungen und Arylierungen von Interesse. Cadmiumorganische Verbindungen wirken hierbei chemisch noch schonender.

Darstellung. Analog den magnesiumorganischen Verbindungen $RMgX$ und MgR_2 (S. 1233) gewinnt man die **Organylzinkhalogenide RZnX** durch Einwirkung von *Organylhalogeniden* RX (R insbesondere Alkyl; X insbesondere I, aber auch Br) in Kohlenwasserstoffen unter Inertatmosphäre (N_2, CO_2) auf mit Kupfer aktiviertes *Zink* („*Direktverfahren*") und anschließend aus RZnX durch thermische „*Dismutation*" **Zinkdiorganyle ZnR_2** (die Methode ist zur RCdX- und R_2Cd-Gewinnung weniger geeignet). Darüber hinaus entstehen sowohl ZnR_2 als auch **Cadmiumdiorganyle CdR_2** einerseits durch „*Metathese*" aus *Zink*- bzw. *Cadmiumdihalogeniden* MX_2 und Lithiumorganylen LiR oder *Grignard-Verbindungen* RMgX, andererseits durch „*Transmetallierung*" aus *Zink* bzw. *Cadmium* und *Quecksilberdiorganylen* HgR_2:

$$Zn \xrightarrow[\textit{Direktverfahren}]{+\,RX} \mathbf{RZnX} \xrightarrow[\textit{Dismutation}]{x2;\ -\,ZnX_2} \mathbf{ZnR_2};$$

$$MX_2 \xrightarrow[\textit{Metathese}]{+\,2\,LiR;\ -\,2\,LiX} \mathbf{MR_2} \xleftarrow[\textit{Transmetallierung}]{+\,HgR_2;\ -\,Hg} M\,.$$

Eigenschaften. Die Zink- sowie Cadmiumdiorganyle stellen *farblose*, in organischen Medien gut lösliche unpolare Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Feststoffe dar, z. B.:

„*Dimethylzink*"	$ZnMe_2$	Smp./Sdp.	−29/46 °C	„*Dimethylcadmium*"	$CdMe_2$	Smp./Sdp.	−4.5/106 °C
„*Diethylzink*"	$ZnEt_2$	Smp./Sdp.	−28/114 °C	„*Diethylcadmium*"	$CdEt_2$	Smp.	−21 °C
„*Diphenylzink*"	$ZnPh_2$	Smp./Sdp.	107/280 °C	„*Diphenylcadmium*"	$CdPh_2$	Smp.	174 °C

Die Zinkorganyle sind vergleichsweise *thermostabil* und *lichtbeständig*, entzünden sich an der *Luft* zum Teil von selbst und reagieren mit *Wasser* stürmisch, die Cadmiumdiorganyle sind weniger temperaturbeständig als ihre Zinkanaloga, zersetzen sich am Licht, entzünden sich an Luft normalerweise nicht, reagieren aber mit Wasser. Mit *Donoren* D wie Ethern, Aminen, Organylanionen bilden die Diorganyle Komplexe des Typus R_2MD und R_2MD_2. Die „*Tetraorganylcadmiate*" CdR_4^{2-} sind hierbei instabiler als die „*Tetraorganylzinkate*" ZnR_4^{2-}.

Strukturen. Anders als die Magnesiumdiorganyle MgR_2 treten die weniger Lewis-aciden Zinkdiorganyle ZnR_2 und noch weniger Lewis-aciden Cadmiumdiorganyle CdR_2 (R = Alkyl, Aryl) stets monomer mit *linearem* Molekülbau R—M—R auf. Polymeren Bau weisen demgegenüber Acetylide $Zn(C{\equiv}CR)_2$ auf (a). Entsprechendes gilt für das Cyclopentadienid CpZnMe (b), in welchem der Cyclopentadienylrest pentahapto (η^5) an Zink geknüpft ist. In $ZnCp_2$ ist ein Cp-Rest π-, der andere σ-gebunden (monomer in der Gasphase und Lösung, polymer analog (b) in fester Phase. In diesem Zusammenhang sei das durch Reaktion von $ZnCp^*_2$ ($Cp^* = C_5Me_5$) mit $ZnEt_2$ bei −10 °C in Et_2O gewinnbare *Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zink* $Zn_2Cp^*_2$ (c) mit formal einwertigem (aber ebenfalls „zweibindigem") Zink erwähnt (erste isolierte Zn(I)-Verbindung).

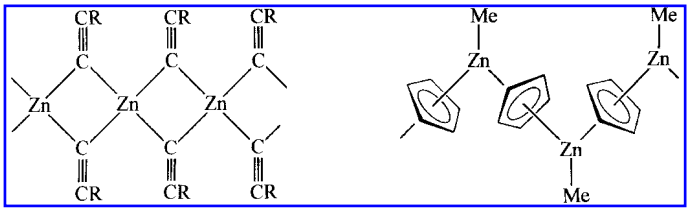
Die Donoraddukte R_2MD wie $Me_2Zn(OMe_2)$ weisen trigonal-planaren, die Donoraddukte R_2MD_2 wie $Bu_2Zn(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)$ oder $ZnMe_4^{2-}$ tetraedrischen Bau auf.

Reaktivität. *Zinkdiorganyle* werden anstelle von Lithium- und Magnesiumorganylen eingesetzt, wenn unter relativ milden und nichtbasischen Bedingungen organyliert werden soll (z. B. $NbCl_5 + ZnMe_2 \rightarrow Me_2NbCl_3 + ZnCl_2$), die noch milder wirkenden *Cadmiumdiorganyle*, wenn Carbonsäurechloride in Ketone

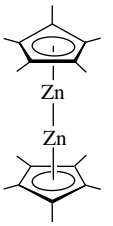
---

[7] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Zink*", „*Cadmium*" (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums*" **13/2** (1973/74); B. J. Wakefield: „*Alkyl Derivatives of the Group II Metals*", Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 341–425; N. I. Sheverdina, K. A. Kocheskov: „*The Organic Compounds of Zinc and Cadmium*", North Holland, Amsterdam 1967; P. R. Jones, P. J. Desio: „*The Less Familiar Reactions of Organocadmium Reagents*", Chem. Rev. **78** (1978) 491–516.

[8] **Geschichtliches.** Edward Frankland entdeckte die flüssigen *Zinkdialkyle* $ZnMe_2$ und $ZnEt_2$ im Jahre 1849 beim Versuch, aus Alkyliodiden mithilfe von Zink die Radikale $Me^{\cdot}$ und $Et^{\cdot}$ in Freiheit zu setzen, nachdem bereits zuvor „*halbmetallorganische Verbindungen*" mit σ-Arsen-Kohlenstoff-Bindungen ($Me_2AsOAsMe_2$: L. C. Cadet 1760; $Me_2AsAsMe_2$, Me_2AsX: R. W. Bunsen 1840) und „*metallorganische Verbindungen*" mit π-Platin-Kohlenstoff-Bindungen ($(C_2H_4)PtCl_3^-$: W. C. Zeise 1827) dargestellt worden waren.



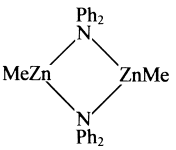
(a) **[Zn(C≡CR)$_2$]$_x$** (b) **[CpZnMe]$_x$**



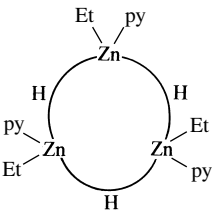
(c) **[Zn$_2$Cp$^*_2$]**

überführt werden sollen ($2\,R'COCl + CdR_2 \rightarrow 2\,R'COR + CdCl_2$; Cadmiumorganyle addieren sich anders als Magnesiumorganyle nicht an >C=O und verwandte Gruppen). Eine wichtige Rolle spielen wegen ihrer vergleichsweise hohen Stabilität darüber hinaus *Organozinkcarbenoide* wie ICH_2ZnI (aus $CH_2I_2 + Zn$) als Überträger von Carbenen auf organische Doppelbindungssysteme (Bildung von Cyclopropanen).

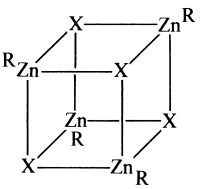
Derivate. Die durch Reaktion der Zink- bzw. Cadmiumdiorganyle R_2M mit ZnH_2, $ZnCl_2$, HOR oder HNR_2 gemäß $MR_2 + MX_2 \rightarrow 2\,RMX$ bzw. $MR_2 + HX \rightarrow RMX + RH$ zugänglichen Hydride **RZnH**, Halogenide **RMHal**, Alkoxide **RMOR**, Amide **RMNR$_2$** sind in der Regel über MXM-Brücken assoziiert und bilden z. B. Dimere (d), Trimere (e), Tetramere (f) oder Polymere:



(d) **[MeZnNPh$_2$]$_2$**



(e) **[EtZnH·py]$_3$**



(f) **[RZnHal]$_4$, [RZnOR]$_4$**

2 Das Quecksilber[9, 10, 11]

2.1 Das Element Quecksilber[9, 10, 11]

Vorkommen

Das Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich **gebunden** in Form von **Sulfiden** als „*Zinnober*" HgS und als „*Levingstonit*" $Hg[Sb_4S_7]$ ($= \text{„}HgS \cdot 2Sb_2S_3\text{"}$), seltener **gediegen** in Tröpfchen – eingeschlossen in Gesteinen – vor. Die europäischen Hauptfundorte sind Almadén (Spanien), Idria (Krain) und der Bezirk von Monte Amiata (Toscana). In Deutschland findet sich etwas Quecksilber in der Rheinpfalz.

---

[9] **Literatur.** B. J. Aylett: „*Group II B*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 187–328; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Mercury*" (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Mercury, Mercury Alloys and Mercury Compounds*", **A16** (1990) 269–298; Gmelin: „*Mercury*", Syst.-Nr. **34**; C. A. McAuliffe (Hrsg.): „*The Chemistry of Mercury*", Macmillan, London 1977; R. Winter: „*Flüssige Metalle*", Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 185–192; Vgl. Anm. 14, 21.

[10] **Geschichtliches.** *Elementares* Quecksilber war bereits den alten Ägyptern (als Cu- und Sn-Amalgam) bekannt, die alten Griechen und Römer verstanden bereits Hg aus HgO zu gewinnen). Das *Symbol* Hg für das Quecksilber leitet sich ab vom griechischen **Namen** Hydrargyrum = Wassersilber (flüssiges Silber): hydor (griech.) = Wasser, argyros (griech.) = Silber. Der deutsche *Name* Quecksilber (quick = beweglich) besagt dasselbe. Die im Englischen und Französischen gebräuchlichen Namen mercury und mercure für Quecksilber gehen zurück auf die Alchemistenzeit, in der man die Metalle mit den Planeten und der Mythologie verknüpfte und dem Quecksilber das Symbol des „beweglichen" Handelsgottes Merkur gab.

[11] **Physiologisches**[12]**.** Quecksilber und Quecksilberverbindungen sind für Lebewesen *nicht essentiell* (der Mensch enthält normalerweise kein Quecksilber, s. u.), aber *stark toxisch*. Und zwar wirken *Quecksilberdämpfe* (MAK-Wert = 0.1 mg/m^3) viel giftiger als flüssiges Quecksilber, lösliche *Quecksilber-Verbindungen* viel giftiger als unlösliche (bei vergleichbarer Löslichkeit wächst die Giftigkeit in Richtung anorganischer Hg(I)-, anorganischer Hg(II)-, organischer Hg(II)-Verbindungen; MAK-Wert in letzterem Falle = 0.01 mg/m^3, ber. auf Hg). *Akute Quecksilbervergiftungen* geben sich in leichtem Bluten des Zahnfleischs, einem dunklen Saum von HgS im Zahnfleisch, Kopfschmerzen und Verdauungsstörungen, *chronische Quecksilbervergiftungen* anfangs durch ein feines Zittern der Hände („*Quecksilber-Zittern*"), schwere Magen- und Darmkoliken, Nierenversagen, Gedächtnisschwäche, später durch

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Quecksilber besteht aus den 7 Isotopen $^{196}_{80}Hg$ (0.2%), $^{198}_{80}Hg$ (10.1%), $^{199}_{80}Hg$ (17.0%; für *NMR*), $^{200}_{80}Hg$ (23.1%), $^{201}_{80}Hg$ (13.2%; für *NMR*), $^{202}_{80}Hg$ (29.6%) und $^{204}_{80}Hg$ (6.8%). Die *künstlichen* Nuklide $^{197}_{80}Hg$ (Elektroneneinfang, $\tau_{1/2} = 65$ Stunden) und $^{203}_{80}Hg$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 46.59$ Tage) werden für *Tracerexperimente* und in der *Medizin* genutzt.

Darstellung

Als *Ausgangsmaterial* für die **technische Gewinnung** von Quecksiber dient fast immer der *Zinnober*. Die zinnoberhaltigen Erze werden in Schachtöfen (großstückige Erze) oder in Schüttröstöfen (feinere Erzsorten) bei *Luftzutritt erhitzt*, wobei das entstehende *Quecksilber* zusammen mit dem gleichzeitig gebildeten Schwefeldioxid *dampfförmig* entweicht:

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2.$$

Die Quecksilberdämpfe werden dann in wassergekühlten Röhrenkondensatoren aus glasiertem Steinzeug *kondensiert*, wobei sich das *flüssige Quecksilber* in mit Wasser gefüllten, zementgefütterten Eisenkästen sammelt. Das auf diese Weise bei der Destillation gewonnene Quecksilber, das in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel kommt, ist *sehr rein* und bedarf keiner Raffination mehr. Beim weniger edlen Zink und Cadmium führt die Röstung zu den Oxiden ZnO und CdO (vgl. S. 1491 und 1492). Beim edleren Quecksilber ist das Oxid (das bereits oberhalb 400 °C zerfällt, S. 13) bei der Rösttemperatur nicht beständig.

Ein Teil des Quecksilberdampfes kondensiert sich nicht zu flüssigem Metall, sondern zu einem aus Quecksilber, Quecksilbersalzen, Flugstaub, Ruß und Teer bestehenden *Staub* („*Stupp*"). Dieser – zu etwa 80% aus Quecksilber bestehende – Stupp wird durch eine eiserne Presse („*Stupp-Presse*") gepresst, wobei 80% des Quecksilbergehaltes in einen Sammelbehälter ausfließen. Der Stupprückstand wird wieder den Röstöfen zugeführt.

Unreines Quecksilber wird zweckmäßig in der Weise **gereinigt**, dass man es durch ein mit 20%iger Salpetersäure gefülltes, senkrecht gestelltes, langes Glasrohr hindurchtropfen lässt, wobei die Salpetersäure die verunreinigenden Metalle herauslöst, und es dann nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum destilliert.

---

schwerste Schädigungen des zentralen Nervensystems und Verblödung sowie schließlich durch den Tod zu erkennen. Quecksilber sollte daher stets in geschlossenen Behältern aufbewahrt und nur in gut belüfteten Räumen gehandhabt werden, zumal Quecksilber nur sehr langsam im Harn ausgeschieden wird ($\tau_{1/2} = 80–100$ Tage). Als Mittel („*Antidot*") gegen Hg-Vergiftungen können Tierkohle (bindet Hg-Salze), Penicillamin (= 2-Amino-3-methyl-3-thiobuttersäure) oder Dimercaprol verabreicht werden.

Mit der *Giftwirkung* des Quecksilbers ist naturgemäß auch eine *Heilwirkung* verbunden. Daher wurden Hg und Hg-Verbindungen seit T. Paracelsus vielfach in der Medizin angewandt. Feinverteiltes Hg war z. B. in der „*grauen Salbe*" enthalten, die bei Hautkrankheiten sowie als Spezifikum gegen Syphilis Anwendung fand. Gelbes HgO war Bestandteil einer „*gelben Salbe*", die man bei der Entzündung der Augenlidränder benutzte. Die bei Hautaffektionen und in der Augenheilkunde verwendete „*Quecksilberpräcipitatsalbe*" enthielt $Hg(NH_2)Cl$ als wirksame Komponente. Hg_2Cl_2 diente als Abführmittel ($HgCl_2$ lässt sich wegen seiner Giftigkeit nur äußerlich als Antiseptikum anwenden). Heute spielen Hg und Hg-Verbindungen in der Medizin kaum noch eine Rolle.

Besondere Bedeutung im *biogeochemischen Kreislauf* von Quecksilber, dessen Vorhandensein in der Umwelt zur Hälfte teils *natürliche Ursachen* (z. B. Vulkanismus, Gesteinsverwitterung), zur Hälfte *anthropogene Ursachen* hat (Gewinnung von Hg, Chloralkalielektrolyse, Fungizide, Verbrennung fossiler Brennstoffe), kommt der *biologischen Methylierung* von Hg(II)-Salzen zu löslichen $MeHg^+$-Salzen durch Mikroorganismen zu (vgl. S. 1512). Letztere Salze gelangen über die Nahrungskette (Meerestiere vermögen MeHgX gut zu speichern) in die menschliche Blutbahn, wo sich $MeHg^+$ an Zentren mit freien SH-Gruppen bindet und dadurch die Wirkung vieler *Enzyme blockiert* (möglicherweise erfolgt zudem Reaktion mit den N-Atomen von Uracil und Thymin der Gene, da MeHgX auch *mutagen* wirkt). Zu spektakulären Fällen chronischer Hg-Vergiftungen kam es insbesondere in Japan (Minamata, Niigata) als Folge des Einleitens von Hg-haltigen Industrieabwässern ins Meer und Verzehrens dadurch „verseuchter" Meeresfische und im Irak als Folge des Verzehrens von mit Ethylquecksilber-p-toluol-sulfonanilid gebeiztem Weizen. Auch andere Lebewesen werden naturgemäß durch aufgenommene MeHgX-Salze geschädigt (z. B. hemmt $MeHg^+$ bereits in äußerst geringen Konzentrationen die Photosynthese in Phytoplankton).

[12] **Literatur.** G. Tölg, I. Lorenz: „*Quecksilber – ein Problemelement für den Menschen*", Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 150–156; D. L. Rabenstein: „*The Aqueous Solution Chemistry of Methylmercury and its Complexes*", Acc. Chem. Res. **11** (1978) 100–107; L. T. Friberg, J. J. Vostal: „*Mercury in the Environment*", CRC Press, Cleveland 1972; D. L. Rabenstein: „*The Chemistry of Methylmercury Toxicology*", J. Chem. Ed. **55** (1978) 292–296.

Physikalische Eigenschaften

Quecksilber ist das einzige bei Raumtemperatur *flüssige Metall* (Ga bzw. Cs schmelzen bei 29.78 bzw. 28.45 °C). Es erstarrt bei − 38.84 °C und siedet bei 356.6 °C unter Bildung eines *einatomigen Dampfes*, in welchem sich allerdings *Spuren diatomarer Spezies* Hg_2 nachweisen lassen. Wegen seiner *hohen Dichte* (13.595 bzw. 13.534 g/cm³ bei 0° bzw. 25 °C) dient das *silberglänzende* Metall zum Füllen von Barometern und Manometern (eine Hg-Säule von 76 cm hält dem normalen Luftdruck das Gleichgewicht; die im Vergleich zu Zn und Cd fast doppelt so hohe Dichte von Hg beruht auf der Lanthanoid-Kontraktion, s. dort). Die *elektrische Leitfähigkeit* ist verhältnismäßig *gering*[13].

Der Dampfdruck des Quecksilbers beträgt bei Zimmertemperatur nur 0.0013 mbar. Immerhin enthält aber eine mit Hg-Dampf gesättigte Luft hiernach rund 15 mg Hg je m³. Da die Quecksilberdämpfe *sehr giftig* sind, genügen die in *schlechtgelüfteten* chemischen und physikalischen *Laboratorien* aus verspritztem Quecksilber in die Luft gelangenden Quecksilberdampfmengen vielfach zur Hervorrufung chronischer *Quecksilbervergiftungen* (s. unten).

Durch *elektrische Entladungen* wird der Quecksilberdampf zu *intensivem Leuchten* angeregt, wobei er ein an *ultravioletten Strahlen* reiches Licht ausstrahlt, das bei Umhüllung des Lichtbogens mit *Quarz-* oder *Uviolglas* (gewöhnliches Glas absorbiert ultraviolettes Licht) großenteils nach außen austreten kann. Derartige „*Quecksilberlampen*" dienen als Lichtquellen in der Reproduktionstechnik sowie zur Auslösung photochemischer Reaktionen und zu Heilzwecken („*künstliche Höhensonne*"). Das geisterbleiche Aussehen von Menschen im Quecksilberbogenlicht beruht darauf, dass Quecksilber im sichtbaren Bereich nur gelbe, grüne und blaue, aber keine roten Linien ausstrahlt (vgl. S. 420).

Struktur. Die Hg-Atome in festem Quecksilber sind wie die Zn- und Cd-Atome in festem Zink und Cadmium *verzerrt-dichtest-gepackt,* doch bildet Hg – anders als Zn und Cd (S. 1486) – eine Art *kubisch-dichtester* Kugelpackung, die in Richtung der Gitterachsen senkrecht zu den Kugelschichten *gestaucht* ist (gestauchtes Kuboktaeder; die Abstände von Hg zu den 6 äquatorialen/6 axialen Hg-Atomen betragen 3.465/2.993 Å). Neben dieser rhomboedrischen Modifikation (**α-Hg**) existiert unterhalb 79 K (− 194 °C) noch eine tetragonale (**β-Hg**), die allerdings – kinetisch bedingt – nur bei Anwendung hoher Drücke (> 4 kbar) entsteht. Die Hg-Atome bilden in β-Hg eine innenzentrierte tetragonale Kristallstruktur aus (die Abstände von Hg zu den 8 Hg-Atomen der tetragonalen Zelle betragen 3.158 Å, zum Hg im Zentrum der darüber und darunter liegenden Zelle 2.825 Å; $KZ_{\alpha\text{-Hg}} = 6 + 6$ und $KZ_{\beta\text{-Hg}} = 2 + 8$).

Chemische Eigenschaften

Reines, silberglänzendes Quecksilber verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der *Luft* nicht, während sich unreines Quecksilber an der Luft mit einem Oxidhäutchen überzieht. Die durch die Oxidhaut bewirkte Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers hat z. B. zur Folge, dass Hg (das in reinem Zustande beim Schütteln in einem Glasgefäß die Wandungen nicht benetzt) nach dem Überleiten von Ozon (Bildung eines Oxidhäutchens) beim Schwenken des Gefäßes an der Glaswand unter Ausbildung eines silberglänzenden Hg-Spiegels haftet. Oberhalb von 300 °C vereinigt sich Quecksilber mit *Sauerstoff* zum Oxid HgO, das bei noch stärkerem Erhitzen (oberhalb von 400 °C) wieder in die Elemente zu zerfallen beginnt (S. 13). Mit *Halogenen* und mit *Schwefel* verbindet sich Quecksilber leicht, mit *Phosphor*, *Stickstoff*, *Wasserstoff* und *Kohlenstoff* nicht. In *Wasser* und *Salzlösungen* löst sich Quecksilber in Gegenwart von Luft spurenweise. Von *verdünnter Salz-* und *Schwefelsäure* wird es praktisch nicht, von *verdünnter Salpetersäure* ohne H_2-Entwicklung langsam angegriffen (vgl. S. 224f, 732).

Viele *Metalle* lösen sich in Quecksilber unter Bildung von „weichen" *Legierungen* auf, die man in diesem Falle als **„Amalgame"** bezeichnet (von griech. amalgos = weich, gamos = Vereinigung, Hochzeit; arab. al-gina = Akt der körperlichen Vereinigung). Sie sind bei kleineren Metallgehalten *flüssig*, bei größeren Metallgehalten *fest*. Natrium-Quecksilber-Legierungen sind bereits bei Gehalten von > 1.5 % Na fest. Die Amalgambildung erfolgt bei einigen Metallen (z. B. Zinn) unter Wärmeverbrauch, meist aber unter merklicher *Wärmeentwicklung*. Besonders heftig ist die Reaktion bei der Natrium- und Kaliumamalgam-Bildung. Unter den

[13] Der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 mm² Querschnitt und 106.300 cm Länge bei 0 °C (entsprechend 14.4521 g Hg) stellt die **Einheit des elektrischen Widerstandes** („*1 Ohm*") dar (Kehrwert: „*1 Siemens*" als Einheit der elektrischen Leitfähigkeit), benannt nach dem deutschen Physiker Georg Simon Ohm (1787–1854).

Nebengruppenmetallen ergeben bevorzugt die schwereren Metalle Amalgame, während die leichteren mit Ausnahme von Mangan und Kupfer in Quecksilber unlöslich sind, weshalb man Hg auch in Eisenbehältern aufbewahren kann.

Verwendung, Amalgame

Reines **Quecksilber** (Weltjahresproduktion: mehrere Kilotonnen) wurde in großem Umfange für die – heute mehr und mehr durch das Membranverfahren abgelöste – „*Chloralkali-Elektrolyse*" nach dem Amalgamverfahren (S. 435) gebraucht. Weiterhin dient es zur Füllung von „*Thermometern*" und „*Hochvakuumpumpen*", für „*elektrische Kontrollinstrumente*", zur „*Goldherstellung*" sowie im *Labor*. Der Einsatz seiner **Verbindungen** als „*Farbmittel*" bzw. als „*Schädlingsbekämpfungsmittel*" ist wegen deren Giftigkeit stark zurückgegangen. Unter den **Amalgamen** dienen Alkalimetall- sowie Zinkamalgame als „*Reduktionsmittel*" in wässrigen Lösungen. Da reines Natriumamalgam durch Wasser nur langsam zersetzt wird, katalysiert man bei der Chloralkali-Elektrolyse (S. 433) die Zersetzung durch Eisen oder Graphit. Die früher vielfach als *Zahnfüllmassen* verwendeten Silberamalgame wurden verlassen, da sie im Laufe der Zeit unter *Freiwerden von Quecksilber* angegriffen werden, was bei der *Giftigkeit* des Quecksilbers (s. oben) bedenklich ist. Aus dem gleichen Grunde ist man von der früher üblichen Belegung der Spiegel mit Zinnamalgam ganz abgekommen und benutzt jetzt nur noch Silberspiegel.

Quecksilber in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Quecksilber mit den **Oxidationsstufen <1** (vgl. S. 1509), **$+1$** (z. B. Hg_2Cl_2, $Hg_2(NO_3)_2$) und **$+2$** auf (z. B. $HgCl_2$, HgO, HgS). Die Verbindungen des *einwertigen* Quecksilbers enthalten im Sinne der Formulierungen X—Hg—Hg—X (linear) bzw. $Hg—Hg^{2+}2X^-$ immer einen *Dimetallatom-Cluster*, wogegen die Verbindungen des *zweiwertigen* Quecksilbers gemäß X—Hg—X (linear) bzw. $Hg^{2+}2X^-$ aufgebaut sind.

Aus den Normalpotentialen für die Systeme Hg/Hg(I) und Hg(I)/Hg(II) geht gemäß nachfolgenden **Potentialdiagrammen** hervor, dass sich aus Hg und Hg^{2+} **in wässriger Lösung** bei den Einheiten der Ionenkonzentrationen Hg_2^{2+} bildet:

pH = 0: $\mathbf{Hg^{2+}} \xrightarrow{+0.920} \mathbf{Hg_2^{2+}} \xrightarrow{+0.7889} \mathbf{Hg}$; $+0.8545$

pH = 14: $\mathbf{HgO} \xrightarrow{?} \mathbf{Hg_2(OH)_2} \xrightarrow{?} \mathbf{Hg}$; $+0.0977$

Dementsprechend können Hg(I)-Salze durch Einwirkung von Hg auf Hg(II)-Salze gewonnen werden ($K = c_{Hg_2^{2+}}/c_{Hg^{2+}} = 87$). Die Reaktion kehrt sich allerdings um (Zerfall von Hg(I)-Salzen in Hg und Hg(II)-Salze), wenn etwa infolge Schwerlöslichkeit (z. B. HgO, HgS) oder mangelnder elektrolytischer Dissoziation (z. B. $Hg(CN)_2$) die Konzentration von Hg^{2+} in merklich größerem Ausmaß herabgesetzt ist als die von Hg_2^{2+}, sodass sich das Gleichgewicht $Hg + Hg^{2+} \rightleftarrows Hg_2^{2+}$ nach der *linken Seite* verschiebt. Da dies sehr häufig der Fall ist, z. B.:

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow[-H_2O]{+2OH^-} Hg_2O \longrightarrow Hg + HgO, \qquad Hg_2^{2+} \xrightarrow{+2NH_3} Hg_2(NH_3)_2^{2+} \longrightarrow Hg + Hg(NH_3)_2^{2+},$$

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow[-2H^+]{+H_2S} Hg_2S \longrightarrow Hg + HgS, \qquad Hg_2^{2+} \xrightarrow{+2CN^-} Hg_2(CN)_2 \longrightarrow Hg + Hg(CN)_2,$$

sind stabile Hg(I)-Verbindungen auf solche Fälle beschränkt, in denen das Gleichgewicht $Hg + Hg^{2+} \rightleftarrows Hg_2^{2+}$ z. B. infolge Schwerlöslichkeit der Hg(I)-Verbindung (wie bei den Hg(I)-halogeniden und Hg(I)-sulfat) oder infolge Komplexbildung des Hg(I)-Ions (wie beim Hg(I)-nitrat und Hg(I)-perchlorat) umgekehrt nach der *rechten Seite* hin verschoben ist. Letzteres Verhalten spiegelt sich in Potentialdiagrammen, z. B.:

$$HgCl_{2(ges.)} \xrightarrow{+0.53} Hg_2Cl_2 \xrightarrow{+0.2676} Hg, \qquad HgI_4^{2-} \xrightarrow{+0.116} Hg_2I_2 \xrightarrow{-0.0405} Hg,$$

$$HgBr_4^{2-} \xrightarrow{+0.306} Hg_2Br_2 \xrightarrow{+0.1397} Hg, \qquad Hg_{(aq)}^{2+} \xrightarrow{+0.920} Hg_{2(aq)}^{2+} \xrightarrow{-0.7889} Hg.$$

Man nutzt eine Halbzelle mit Hg-Elektrode, die mit einer an Hg_2Cl_2 (Kalomel, s. u.) gesättigten KCl-Lösung in Kontakt steht (**„Kalomel-Elektrode"**, „*Kalomel-Halbzelle*"), anstelle einer Normalwasserstoffelektrode (S. 222) häufig zu *Potentialmessungen*: $2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2\ominus$ ($\varepsilon_0 + 0.241$ V bei Vorliegen einer gesättigten KCl-Lösung).

Die bevorzugte **Koordinationszahl** von Quecksilber ist *zwei* (linear in $\mathbf{Hg_2}Cl_2$, $\mathbf{Hg}Cl_2$, $\mathbf{Hg}(NH_3)_2^{2+}$). Es betätigt aber auch die Koordinationszahlen *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{Hg}I_3^-$), *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Hg}(SCN)_4^{2-}$), *fünf* (trigonal-bipyramidal in $\mathbf{Hg}(terpy)Cl_2$, quadratisch-pyramidal in $\mathbf{Hg}[N(C_2H_4NMe_2)_3]I$), *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{Hg}(H_2O)_6]^{2+}2ClO_4^-$, $\mathbf{Hg}[C_6H_4(AsMe_2)_2]_2(SCN)_2$) und *größer sechs* (z. B. verzerrt quadratisch-antiprismatisch in $\mathbf{Hg}(NO_2)_4^{2-}$). Meist sind 6 Liganden verzerrt-oktaedrisch um das Hg^{2+}-Ion so angeordnet, dass 2 digonal-koordinierte, deutlich *kovalent gebundene* Liganden kürzere, 4 quadratisch-koordinierte, vorwiegend *elektrovalent gebundene* Liganden längere bis sehr lange Koordinationsbindungen ausbilden. In letzten Fällen betätigt Quecksilber somit näherungsweise die Koordinationszahl 2 (z. B. enthält $Hg(NH_3)_2Cl_2$ digonal gebautes $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$, s. u.). Die beiden kovalenten Bindungen resultieren hierbei aus einer Überlappung der beiden digonal ausgerichteten sp-Hybridorbitale der Hg-Atome mit Atom- bzw. Hybridorbitalen der Hg-gebundenen Reste in HgX_2 oder Liganden in HgL_2^{2+}. In ersteren Fällen stammen die Bindungselektronen hälftig von Hg und X, in letzteren Fällen von L (Entsprechendes gilt für Hg(I)-Verbindungen Hg_2X_2 oder $Hg_2L_2^{2+}$).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Quecksilberionen** Hg_2^{2+} und Hg^{2+} (beide *farblos* und *diamagnetisch*) vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Zinkgruppe untereinander und mit den Erdalkalimetallen vgl. S. 1309f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Quecksilber und dessen Verbindungen weisen (analog dem benachbarten Gold und dessen Verbindungen, S. 1470) eine Reihe **außergewöhnlicher Eigenschaften** auf, sodass sich das schwere Homologe Hg chemisch deutlich von den leichteren, sich chemisch gleichenden Homologen Cd und Zn unterscheidet. Z. B. ist Quecksilber unter allen Elementen das einzige *flüssige Metall*. Auch besitzt nur Quecksilber unter den Elementen der II. Nebengruppe ein *positives Redoxpotential* (vgl. Anh. VI) und ist damit viel edler als Zink und Cadmium. Seine *Pauling-Elektronegativität* (1.9) ist unter den Zinkgruppenmetallen am *höchsten*, seine *erste Ionisierungsenergie* (s. u.) unter allen Nebengruppenmetallen am *größten*. Schließlich neigt Quecksilber als Folge seiner vergleichsweise hohen Elektronegativität – anders als die leichteren Homologen – zur Ausbildung deutlich *kovalenter Bindungen*, wie sich etwa in der Bildung von Hg(I)-Verbindungen mit stabilen HgHg-Gruppen, in der Flüchtigkeit vieler Hg(II)-Verbindungen (z. B. $HgCl_2$ mit Molekülgitter) und der Hydrolyse- und Luftbeständigkeit von Quecksilberamiden und -imiden sowie organischer Quecksilberverbindungen zeigt (vgl. hierzu das bei den Hg(II)-Verbindungen Gesagte, S. 1505).

Die erwähnten und nicht erwähnten außergewöhnlichen Quecksilbereigenschaften (vgl. Tafel IV) gehen wie beim Gold (S. 1470) u. a. darauf zurück, dass die d- und insbesondere s-Außenelektronen des Quecksilbers durch die f-Elektronen der drittinnersten Schale *schlecht abgeschirmt* werden und dass durch **relativistische Effekte** (S. 340) die s-Außenelektronen eine zusätzliche *Energieabsenkung* ($\triangleq$ Orbitalkontraktion), die d-Außenelektronen eine schwache *Energieanhebung* ($\triangleq$ Orbitalexpansion) erfahren.

Demgemäß vergrößert sich der **Metallatomradius** beim Übergang von Cd nach Hg weniger stark (von 1.49 nach 1.62 um 0.13 Å) als beim Übergang von Zn nach Cd (von 1.33 nach 1.49 um 0.16 Å). Auch *steigt* die **Ionisierungsenergie** (Abspaltung eines s-Elektrons: $M \rightarrow M^+ + e^-$), die beim Übergang von Zn nach Cd aufgrund des größeren Kernabstands der 5s- gegenüber den 4s-Elektronen abnimmt, beim Übergang von Cd nach Hg aufgrund der relativistischen 6s-Energieabsenkung *sogar wieder an*. Analoges gilt für die 2. Ionisierungsenergie (Abspaltung des zweiten s-Elektrons: $M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$), während die 3. Ionisierungsenergie (Abspaltung eines d-Elektrons: $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e^-$) wegen der relativistischen 5d-Energieanhebung in Richtung Zn, Cd, Hg einsinnig abnimmt:

[eV]			$M \rightarrow M^+ + e^-$			$M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$			$M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e^-$		
Cu	**Zn**	Ga	7.725	**9.393**	5.998	20.29	**17.96**	20.51	36.84	**39.72**	30.71
Ag	**Cd**	In	7.576	**8.992**	5.786	21.48	**16.90**	18.87	34.83	**37.47**	28.02
Au	**Hg**	Tl	9.22	**10.44**	6.107	20.52	**18.76**	20.43	30.05	**34.20**	29.83

Die 1. Ionisierungsenergien der benachbarten Metalle der Kupfer-, Zink- und Galliumgruppe weisen bei der Zinkgruppe ein Maximum auf, was für die besondere Stabilität der abgeschlossenen s^2-Außenschale dieser Gruppe spricht (entfernt: Edelgascharakter). Diese „Helium"-Elektronenkonfiguration des Hg-Atoms wird auch von den nachfolgenden Hauptgruppenelementen Tl, Pb, Bi usw. in ihren gegenüber den Gruppennummern III, IV, V usw. um zwei Einheiten niedrigeren Wertigkeiten + 1, + 2, + 3 usw. erstrebt („*Effekt des inerten Elektronenpaars*"; vgl. hierzu das Goldanion Au^-).

Da die 1. Ionisierungsenergie in die **Elektronegativität** der Elemente mit eingeht, ist diese im Falle von Hg mit der Folge vergleichsweise *hoch*, dass die von Hg ausgehenden Bindungen *deutliche Kovalenzanteile* aufweisen.

Die große Beständigkeit der **Zweiwertigkeit** der Zinkgruppenelemente erklärt sich u.a. damit, dass die Summe der 1. und 2. Ionisierungsenergie vergleichsweise klein ist (kleiner als im Falle der entsprechenden Elemente der Kupfergruppe). Die Nichterreichbarkeit von Wertigkeiten > II wird andererseits dadurch verständlich, dass die Summe der 1., 2. und 3. Ionisierungsenergie der Zinkgruppenmetalle wegen der hohen 3. Ionisierungsenergien vergleichsweise hoch ist (höher als im Falle der entsprechenden Elemente der Kupfergruppe).

Die starke Bindung der d-Elektronen an die Zn-, Cd- und Hg-Kerne ist auch der Grund dafür, dass die M^{2+}-Ionen in der Regel keine **Komplexe** mit Liganden wie CO, NO oder Alkenen bilden, für deren Stabilität „*Rückbindungen*" vom Metall zum Liganden wesentlich sind. Da die polarisierende Wirkung der M^{2+}-Ionen in Richtung Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} zunimmt, vereinigen sich die Ionen in gleicher Richtung bevorzugt mit zunehmend weicheren Lewis-basischen Donoren. Bezüglich der Bevorzugung der Koordinationszahl *zwei* bei Hg(II)-Komplexen vgl. das bei Au(I)-Komplexen Besprochene (S. 1471).

Die starke Bindung der s-Außenelektronen an den Hg-Kern ist auch der Grund für die nur *schwachen* **Quecksilber-Quecksilber-Kontakte** im elementaren Quecksilber und für die *starken* HgHg-Kontakte in Hg(I)-Verbindungen (die *Atomisierungsenergien* betragen im Falle von Zn/Cd/Hg = 131/112/61 kJ/mol, die *Kraftkonstanten* im Falle von $Zn_2^{2+}/Cd_2^{2+}/Hg_2^{2+} = 0.6/1.1/2.5\,N\,cm^{-1}$). Da – anders als im Falle von Gold – auch die d-Außenelektronen des Quecksilbers vergleichsweise fest an den Hg-Kern gebunden sind (Abnahme des relativistischen Effekts und Zunahme der Kernladung in Richtung Au, Hg), weist Hg wie Cd eine *silberglänzende* **Farbe** auf, während das benachbarte Element Au zum Unterschied von *silberglänzendem* Ag *gelbglänzend* ist (vgl. S. 1471).

2.2 Verbindungen des Quecksilbers[14]

2.2.1 Quecksilber(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$)[14,15]

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 135b). Unter den Quecksilberhalogeniden kann **Quecksilber(I)-chlorid Hg_2Cl_2** (HgHg-Abstand 2.53 Å) durch Sublimieren eines äquivalenten Gemischs von *Quecksilber(II)-chlorid* und *Quecksilber* oder durch Versetzen einer *Quecksilber(I)-Salzlösung* mit Salzsäure oder einem löslichen *Chlorid* als AgCl-ähnlicher („käsiger") Niederschlag erhalten werden:

$$HgCl_2 + Hg \rightleftarrows Hg_2Cl_2; \qquad Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2.$$

Im sublimierten Zustande stellt es eine *weiße*, faserig-kristalline, bei 383 °C sublimierende, wasserunlösliche Substanz dar. Am *Licht* färbt sich Quecksilber(I)-chlorid wie Silberchlorid (S. 1464) infolge Abscheidung von Metall *dunkel*. Beim Übergießen mit *wässr. Ammoniak* wird es *schwarz*, da es dabei in ein Gemenge von weißem Quecksilber(II)-amid-chlorid $Hg(NH_2)Cl$ (S. 1505) und feinverteiltem, schwarzem metallischem Quecksilber übergeht:

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 \rightarrow Hg + Hg(NH_2)Cl + HCl \ (\xrightarrow{+NH_3} NH_4Cl).$$

Wegen dieser Schwarzfärbung trägt das Quecksilber(I)-chlorid auch den Namen „*Kalomel*"[16]. Man benutzt die Reaktion, die schon den Alchemisten bekannt war, zum analy-

[14] **Literatur.** D. Grdenic: „*The Structural Chemistry of Mercury*", Quart. Rev. **19** (1965) 303–328; H.L. Roberts: „*Some General Aspects of Mercury Chemistry*", Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 309–339; P.A.W. Dean: „*The Coordination Chemistry of the Mercury Halides*", Progr. Inorg. Chem. **24** (1978) 109–178; J.D. Corbett: „*Homopolyatomic Ions of the Post-Transition Elements – Synthesis, Structure and Bonding*", Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 129–158; D. Breitinger, K. Brodersen: „*Entwicklung und Problematik der Chemie der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen*", Angew. Chem. **82** (1972) 379–389; Int. Ed. **9** (1972) 357; H.-J. Deiseroth: „*Alkalimetall-Amalgame*", Chemie in unserer Zeit **25** (1991) 83–86; „*Discrete and Extended Metal Clusters in Alloys with Mercury and Other Group 12 Elements*, in M. Driess, H. Nöth: „Molecular Clusters of Main Group Elements", Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 169–187; L.H. Gade: „*Quecksilber, struktureller Baustein und Quelle lokalisierter Reaktivität in Metallclustern*", Angew. Chem. **105** (1993) 25–42; Int. Ed. **32** (1993) 24.

[15] Man kennt auch **niedrigwertige Quecksilberverbindungen**. Sie werden auf S. 1509 näher besprochen.

[16] Kalonid von kalos (griech.) = schön; melas (griech.) = schwarz. Präzipitat von praetipitatum (lat.) = Niederschlag.

Tab. 135b Halogenide, Oxide und Sulfide des Quecksilbers (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[a)]

	Fluoride[b)]	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
HgX_2	**HgF_2**, *farblos* Zers. 645 °C $\Delta H_f = -294$ kJ Fluorit, KZ 8	**$HgCl_2$**, *farblos* 280/303 °C $\Delta H_f = -224$ kJ Monomer, KZ 2	**$HgBr_2$**, *farblos* 238/318 °C $\Delta H_f = -171$ kJ Monomer, KZ 2	**HgI_2**, *rot*[c)] 257/351 °C $\Delta H_f = -106$ kJ Schicht, KZ 4	**HgO**, *rot*[d)] Zers. $\Delta H_f = -91$ kJ Kette, KZ 2	**HgS**, *rot*[e)] Smp. 850 °C $\Delta H_f = -56.9$ kJ Spirale, KZ 2 + 4
Hg_2X_2	**Hg_2F_2**, *gelb* Smp. 570 °C ΔH_f ca. −440 kJ Monomer, KZ 2	**Hg_2Cl_2**, *farblos* Zers. 383 °C $\Delta H_f = -265$ kJ Monomer, KZ 2	**Hg_2Br_2**, *farblos* Zers. 345 °C $\Delta H_f = -171$ kJ Monomer, KZ 2	**Hg_2I_2**, *gelb* Smp. 290 °C $\Delta H_f = -106$ kJ Monomer, KZ 2	–	–

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide** und **Tetrelide** (vgl. S. 1504). – **b)** Nach Berechnungen soll ein **HgF_4** existieren. – **c)** *Rotes* HgI_2 geht bei 127 °C in *gelbes* HgI_2 (ΔH_f −103 kJ) über; Monomer, KZ 2. – **d)** Orthorhombische Form mit Zick-Zack-Ketten geht bei 220 °C in eine metastabile, hexagonale, *gelbe* Form über (Spirale KZ = 2 + 4, ΔH_f −90.5 kJ/mol); man kennt auch Peroxide. – **e)** α-Form ≙ verzerrte NaCl-Struktur; geht bei 344 °C in *schwarzes* β-HgS mit Zinkblende-Struktur, KZ 4, über (ΔH_f −53.6 kJ/mol).

tischen Nachweis von Hg(I), indem man das mit Salzsäure gefällte Hg_2Cl_2 mit Ammoniakwasser übergießt und durch die dabei auftretende Schwarzfärbung von AgCl unterscheidet.

Noch schwerer löslich als Quecksilber(I)-chlorid sind **Quecksilber(I)-bromid Hg_2Br_2** (HgHg-Abstand 2.58 Å) und **Quecksilber(I)-iodid Hg_2I_2** (HgHg-Abstand 2.69 Å). Auch hier nimmt also wie bei den Silberhalogeniden die Löslichkeit mit steigender Atommasse des Halogens ab, was auch in der Wasserlöslichkeit von **Quecksilber(I)-fluorid Hg_2F_2** (wasserunbeständig; HgHg-Abstand 2.51 Å) und Silberfluorid zum Ausdruck kommt.

Strukturen. Die *festen* Hg(I)-halogenide Hg_2X_2 bilden Kristallstrukturen mit *linearen* X—Hg—Hg—X-Molekülen. Die Dampfdichte oberhalb von 400 °C entspricht einer rel. Molekülmasse von 237 und damit der Molekülformel HgCl ($M_r = 236.04$). Dies rührt aber daher, dass sich der *Dampf* bei dieser Temperatur aus einem äquimolekularen gasförmigen Gemisch von *Quecksilber* ($M_r = 200.59$) und *Quecksilber(II)-chlorid* ($M_r = 271.49$) zusammensetzt: $Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg + HgCl_2$ (Rückreaktion der Hg_2Cl_2-Synthese; ein in den Dampf gebrachtes Goldblättchen wird amalgamiert). Verhindert man die Dissoziation durch sorgfältige *Trocknung*, so entspricht die Dampfdichte der Formel Hg_2Cl_2 (der Dampf ist diamagnetisch; HgCl wäre paramagnetisch). Die in geschmolzenem Quecksilber(II)-chlorid als Lösungsmittel gemessene *Gefrierpunktserniedrigung* von *gelöstem* Hg(I)-chlorid stimmt mit der Formel Hg_2Cl_2 überein.

Azide, **Cyanide** (S. 1759, 1761). Ein thermolabiles, *farbloses* **Quecksilber(I)-azid $Hg_2(N_3)_2$** bildet sich bei der Einwirkung von HN_3 auf $Hg_2(NO_3)_2$. Anstelle von $Hg_2(CN)_2$ erhält man $Hg(CN)_2$.

Chalkogenverbindungen

Beim Versetzen einer *Quecksilber(I)-nitratlösung* mit *Alkalilauge* bildet sich über das bei 0 °C einigermaßen haltbare **Quecksilber(I)-hydroxid $Hg_2(OH)_2$** hinweg gemäß $Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg_2(OH)_2 \rightarrow Hg_2O$ das **Quecksilber(I)-oxid Hg_2O**, das in Quecksilber(II)-oxid und metallisches Quecksilber zerfällt: $Hg_2O \rightarrow Hg + HgO$.

Darüber hinaus kennt man einige **Quecksilber(I)-Salze von Oxosäuren**. So entsteht bei der Einwirkung von kalter verdünnter *Salpetersäure* auf überschüssiges *Quecksilber* (s. oben) oder bei der Einwirkung von *Quecksilber* auf *Quecksilber(II)-nitratlösung* **Quecksilber(I)-nitrat $Hg_2(NO_3)_2$**:

$$Hg + Hg(NO_3)_2 \rightleftarrows Hg_2(NO_3)_2. \quad (1)$$

Da es durch Wasser unter Abscheidung eines *gelben basischen Salzes* $Hg_2(OH)NO_3$ hydrolytisch gespalten wird: $Hg_2(NO_3)_2 + HOH \rightleftarrows Hg_2(OH)NO_3 + HNO_3$, ist es nur in konzentrierter Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. Aus der Lösung kristallisiert das Quecksilber(I)-nitrat in Form eines wasserlöslichen Dihydrats $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, welches das kovalente Ion $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$ mit kovalent gebundenen H_2O-Molekülen enthält (HgHg-Abstand 2.508 Å), das dem Diammoniakat $[H_3N—Hg—NH_3]^{2+}$ des zweiwertigen Quecksilbers (etwa im schmelzbaren Präzipitat, S. 1505) entspricht. Auch das (ebenfalls leichtlösliche) Dihydrat des **Quecksilber(I)-perchlorats, $Hg_2(ClO_4)_2$** enthält das Ion $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$. Weitere bekannte Hg(I)-Salze sind das schwerlösliche Sulfat **Hg_2SO_4** (HgHg-Abstand 2.500 Å), das Bromat **$Hg_2(BrO_3)_2$** (2.507 Å), das Acetat **$Hg_2(CH_3CO_2)_2$** (2.50 Å) und das Dihydrogenphosphat **$Hg_2(H_2PO_4)_2$** (2.499 Å). Ganz allgemein lassen sich schwerlösliche Hg(I)-Ver-

bindungen wie die erwähnten Halogenide oder Salze von Oxosäuren bequem durch Zugabe der entsprechenden Anionen zu den Lösungen von Hg(I)-nitrat darstellen.

Die Existenz von **Quecksilber(I)-sulfid Hg_2S** (Analoges gilt für Hg_2Se oder Hg_2Te) ist nicht gesichert. Die Verbindung entsteht wohl bei der Einwirkung von trockenem H_2S auf Hg_2Cl_2 oder $Hg_2(OAc)_2$ als *schwarzes* Pulver, das sich bei 0 °C in Hg und HgS zersetzt.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Beispiele für **Pentelide** bilden die vergleichsweise thermolabilen **Nitride $Hg_3^{I}N$** (*grau*, hydrolyseempfindlich), **$Hg_3^{II}N_2$** (aus HgO und NH_3) und **Azide $Hg_2^{I}(N_3)_2$**, **$Hg^{II}(N_3)_2$** (vgl. S. 1503, 1507; Bildung des Azidokomplexes $[Hg(N_3)_3]^-$ möglich) sowie die deutlich stabileren **Phosphide** und **Arsenide $Hg_3^{I}P$, $Hg_3^{II}P_2$, $Hg_3^{II}As_2$**. Vgl. hierzu auch das Kation $Hg_2^{II}N^+$ der „*Millon'schen Base*" sowie *Ammin-*, *Amido-* und *Imido-Komplexe* (S. 1505). Beispiele für **Tetrelide** sind die thermolabilen **Carbide $Hg_2^{I}C_2$** (gewinnbar als Hydrat aus $Hg_2(OAc)_2$ und C_2H_2 in Wasser) und **$Hg^{II}C_2$** (gewinnbar aus K_2HgI_4 und C_2H_2 in Wasser). Quecksilber weist *keine Tendenz* zur Bildung von **Trieliden** auf.

Bezüglich Hg-Verbindungen mit *kohlenstoffhaltigen Resten* vgl. Organische Verbindungen des Quecksilbers (S. 1510).

2.2.2 Quecksilber(II)-Verbindungen (d^{10})[14]

Nachfolgend werden die Halogen-, Pseudohalogen- und Chalkogenverbindungen von zweiwertigem Quecksilber abgehandelt. Bezüglich der Hg(II)-pentelide und -tetrelide s. oben.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

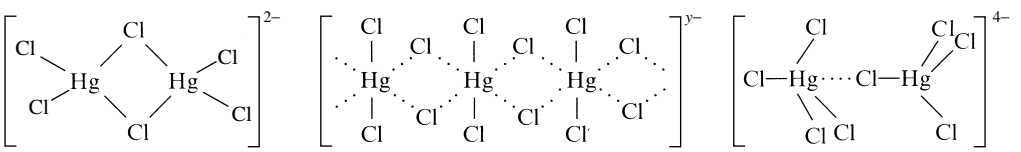
Unter den Quecksilberhalogeniden sublimiert **Quecksilber(II)-chlorid $HgCl_2$** („*Sublimat*") bei der Darstellung in der *Technik* durch Erhitzen von *Quecksilbersulfat* und *Natriumchlorid* als *weiße*, zum Unterschied von Quecksilber(I)-chlorid in Wasser ziemlich leicht lösliche (6.6 g in 100 g H_2O), bei 280 °C schmelzende und bei 303 °C siedende Substanz ab:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl \rightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4,$$

welche durch Reduktionsmittel wie $SnCl_2$ leicht zu Hg(I)-chlorid (weiß) und darüber hinaus zu Hg (schwarz) reduzierbar ist. Mit Chloriden bildet $HgCl_2$ Chlorokomplexe u. a. der Zusammensetzung $HgCl_3^-$ und $HgCl_4^{2-}$. (Zur Bildung von $HgCl_2$-Addukten mit PR_3, SR_2 und anderen Donoren s. unten.)

Strukturen. **$HgCl_2$** besteht sowohl im *Dampf* (HgCl-Abstand 2.28 Å) als auch in *fester Phase* (HgCl-Abstand 2.25 Å) und in der *wässrigen Lösung* aus linear gebauten, isolierten Molekülen Cl—Hg—Cl. In fester Phase vervollständigen 4 entferntere Cl-Atome (d_{HgCl} = 3.38 (2×), 3.46 Å (2×)) eine verzerrt-oktaedrische Hg-Koordination. Es resultiert eine verzerrte CdI_2-Schichtstruktur.

In den von $HgCl_2$ abgeleiteten Chlorokomplexen **$HgCl_3^-$** liegen – abhängig vom Gegenion – teils *polymere* $[HgCl_3^-]_x$-Ionen vor (z. B. $NH_4[HgCl_3]$: über gemeinsame Ecken zu zweidimensionalen Schichten verbrückte $HgCl_6$-Oktaeder mit kurzen axialen und langen äquatorialen Bindungen), teils auch *isolierte* $HgCl_3^-$-Ionen (z. B. $NMe_4[HgCl_3]$: planar-koordiniertes Hg), isolierte $Hg_2Cl_6^{2-}$-Ionen (z. B. $[Co(en)_2Cl_2]_2[Hg_2Cl_6]$: über eine gemeinsame Kante gemäß (a) verbrückte $HgCl_4$-Tetraeder) und andere Ionen. Auch die Chlorokomplexe **$HgCl_4^{2-}$** weisen teils *polymeren* (z. B. (b)), teils *isolierten* Bau auf (z. B. (c)). Von Interesse ist schließlich der Komplex $[Cr(NH_3)_6][HgCl_5]$, in welchem isolierte trigonal-bipyramidale **$HgCl_5^{3-}$**-Einheiten auftreten.



(a) **$[HgCl_3^-]_2$** (b) **$[HgCl_4^{2-}]_x$** (c) **$[HgCl_4^{2-}]_2$**

Reaktion mit Wasser. Die wässrige Lösung von Quecksilber(II)-chlorid leitet den elektrischen Strom nur wenig, d. h. das Quecksilber(II)-chlorid ist in wässriger Lösung nur *sehr wenig*

ionisiert. Daher verhalten sich derartige Lösungen in mancher Hinsicht anders als normale Salzlösungen. Schüttelt man z. B. Quecksilberoxid mit einer Alkalichloridlösung, so wird die Lösung infolge Freiwerdens von Alkalihydroxid (Bildung von undissoziiertem $HgCl_2$) stark alkalisch:

$$2\,Cl^- + HgO + H_2O \;\rightleftarrows\; HgCl_2 + 2\,OH^-.$$

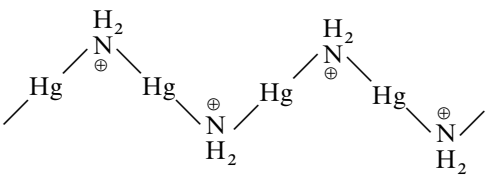
In Umkehrung dieses Gleichgewichts werden Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen durch Alkalilaugen nur bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an OH^- quantitativ hydrolysiert.

Reaktion mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von *gasförmigem* oder *stark angesäuertem Ammoniak* geht $HgCl_2$ gemäß $HgCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow Hg(NH_3)_2Cl_2$ in das *weiße* „*schmelzbare Präzipitat*“[16] $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ (Smp. 300 °C) über, das sich aus *isolierten*, in saurer Lösung beständigen, *linearen Kationen* $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ aufbaut (lineare Koordination am Hg, tetraedrische Koordination am N, freie Rotation der NH_3-Moleküle um die Hg—N-Achse):

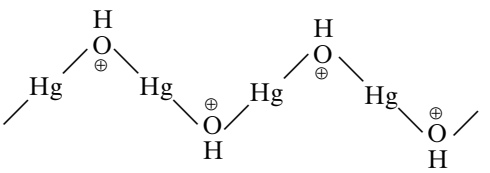
$$H_3\overset{\oplus}{N}\text{—}Hg\text{—}\overset{\oplus}{N}H_3,$$

wobei das Zentralmetall zusätzlich von vier Cl^--Ionen schwach koordiniert wird (kubisch-einfache Cl^--Packung mit Hg in der Mitte von Cl^--Quadraten und NH_3 in allen Würfeln). In Anwesenheit eines Überschusses an $NH_4^+X^-$ mit X^- z. B. NO_3^-, ClO_4^- lässt sich aus $HgCl_2$ auch das Ion $Hg(NH_3)_4^{2+}$ aufbauen.

Behandlung von $HgCl_2$ mit *wässrigem Ammoniak* gibt gemäß $HgCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$ das *weiße* „*unschmelzbare Präzipitat*“[16] $[HgNH_2]Cl$, das lange, *gewinkelte Kation-Ketten* $(HgNH_2^+)_x$ (d) bildet (lineare N—Hg—N-Gruppierungen), die den



(d) $\mathbf{[HgNH_2^+]_x}$



(e) $\mathbf{[HgOH^+]_x}$

$(HgO)_x$-Ketten (s. u.) bzw. den $(HgOH^+)_x$-Ketten in basischen Hg(II)-Salzen entsprechen (O durch isoelektronisches NH_2^+ bzw. OH^+ ersetzt) und im Kristall durch die Cl^--Ionen zusammengehalten werden. Beim Kochen der Lösung geht dieses Präzipitat gemäß $2\,Hg(NH_2)Cl \rightarrow Hg_2NCl + NH_4Cl$ in eine Verbindung $[Hg_2N]Cl$ über, ein Chlorid der „*Millon'schen Base*“ $[Hg_2N]OH$, deren $[Hg_2N]^+$-Kationen ein kovalentes *dreidimensionales Netzwerk* von Cristobalit-Struktur (SiO_2) aufbauen, in dessen großen kanalförmigen Hohlräumen sich die Cl^--Ionen sowie auch Hydratwasser aufhalten (vgl. S. 952). Die HgN-Abstände sind in allen drei genannten Verbindungen ähnlich (~ 2.06 Å) und entsprechen kovalenten Einfachbindungen.

Verwendung. Sublimat **$HgCl_2$** ist ein *sehr starkes Gift*, das in Mengen von 0.2–0.4 g einen erwachsenen Menschen tötet. Wegen seiner *pilztötenden* Wirkung dient es als Imprägnierungsmittel zum Konservieren von Holz und wegen seiner *antiseptischen* Wirkung als Desinfektionsmittel bei der Behandlung kleiner Wunden. Zu diesem Zwecke kommt es in Form von „*Sublimatpastillen*“ in den Handel, die kein reines Quecksilber(II)-chlorid darstellen, sondern aus einem Gemisch von *Sublimat* und *Natriumchlorid* bestehen. Der Natriumchloridgehalt verhindert eine *hydrolytische Spaltung* des Sublimats in wässriger Lösung gemäß

$$HgCl_2 + HOH \;\rightleftarrows\; Hg(OH)Cl + HCl$$

und damit eine durch die hierbei gebildete Säure verursachte ätzende Wirkung der Lösung, da sich aus Natriumchlorid und Sublimat ein „*Chlorokomplex*“ **$Na_2[HgCl_4]$** bildet, der nicht der Hydrolyse unterliegt. Zugleich ist dieses Komplexsalz leichter löslich als das reine Quecksilber(II)-chlorid und wird auch

nicht wie dieses durch Leitungswasser mit der Zeit unter Fällung von Oxidchloriden (Abfangen von HCl durch das Hydrogencarbonat des Leitungswassers: $H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2$) zersetzt.

Sonstige Halogenide (Tab. 135b). Anders als das kovalent gebaute Quecksilber(II)-chlorid ist das *farblose* aus den Elementen oder durch Disproportionierung von Hg_2F_2 bei 450 °C zugängliche, als mildes Fluorierungsmittel wirkende **Quecksilber(II)-fluorid HgF_2** (Tab. 135b) *ionogen* aufgebaut (Fluorit-Struktur) und wird von Wasser als Salz einer schwachen Säure und sehr schwachen Base vollständig zersetzt. Andererseits ist die schon beim Quecksilber(II)-chlorid kaum noch ausgeprägte *Salznatur* der aus den Elementen erhältlichen Verbindungen **Quecksilber(II)-bromid $HgBr_2$** und insbesondere **Quecksilber(II)-Iodid HgI_2** (Tab. 135b; Strukturen analog $HgCl_2$, S. 1504) *ganz verschwunden*, sodass sie mit verdünnter Alkalilauge bzw. Silbernitrat keine Reaktion auf Quecksilber- bzw. Halogenid-Ionen ergeben (keine Bildung von HgO bzw. AgX).

Das Diiodid kommt in zwei *enantiotropen Modifikationen*, einer *gelben* und einer *roten*, vor. Der *Umwandlungspunkt* liegt bei 127 °C, unterhalb dieser Temperaturen ist die *rote* ($KZ_{Hg} = 4$, s. u.), oberhalb die *gelbe* Form ($KZ_{Hg} = 2 + 4$, s. u.) die beständigere (**„Thermochromie“**):

$$HgI_{2\ rot} \xrightleftharpoons{127\,^\circ C} HgI_{2\ gelb}.$$

Bei der Darstellung von Quecksilber(II)-iodid durch Verreiben der Elemente bei *Zimmertemperatur* erhält man die *rote* Modifikation; dagegen entsteht bei der Vereinigung von Quecksilberdampf und Ioddampf bei *erhöhter Temperatur* unter Leuchterscheinung die *gelbe* Form. Beim Versetzen einer Quecksilber(II)-Salzlösung mit Kaliumiodid fällt zuerst – der Ostwald'schen Stufenregel (S. 546) entsprechend – gelbes Quecksilber(II)-iodid aus, das aber bald rot wird.

Analoge Farbänderungen zeigen auch zwei Komplexverbindungen des *Quecksilber(II)-iodids* mit *Kupfer(I)-* bzw. *Silber(I)-iodid*:

$$Cu_2[HgI_4]_{rot} \xrightleftharpoons{71\,^\circ C} Cu_2[HgI_4]_{schwarz}, \qquad Ag_2[HgI_4]_{hellgelb} \xrightleftharpoons{35\,^\circ C} Ag_2[HgI_4]_{orange}.$$

Auch das einfache Quecksilber(II)-iodid HgI_2 gehört formal als „*autokomplexes Salz*“ $Hg[HgI_4]$ zu dieser Reihe der komplexen Iodide. Wegen der verhältnismäßig großen Umwandlungsgeschwindigkeit kann man die obigen (und viele andere) Verbindungen als – *optische Thermometer* verwenden, um z. B. das Heißwerden von Apparaturteilen anzuzeigen.

Das in Wasser sehr schwer lösliche Quecksilber(II)-iodid (0.006 g in 100 g H_2O) löst sich im *Überschuss von Kaliumiodid* leicht unter Bildung einer *farblosen* Lösung von „*Kaliumtetraiodo-mercurat(II)*“ **$K_2[HgI_4]$** auf:

$$HgI_2 + 2\,KI \rightarrow K_2[HgI_4],$$

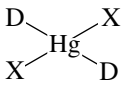
dem ein tetraedrisches $[HgI_4]^{2-}$-Ion zugrunde liegt. Eine mit Kalilauge alkalisch gemachte Lösung dieses Komplexsalzes dient unter dem Namen **„Nesslers Reagens“** als außerordentlich empfindliches *Reagens auf Ammoniak* (z. B. in Trinkwasser als „Verwesungsprodukt“ eiweißhaltiger Substanzen), da bereits Spuren von Ammoniak die Lösung infolge Bildung von $[Hg_2N]I$, einem Iodid der Millonschen Base $[Hg_2N]OH$ (S. 1505, 1508), *orangebraun* färben, während größere Ammoniakmengen *orangebraune* bis *tiefbraune Fällungen* ergeben: $2\,HgI_2 + NH_4OH \rightarrow [Hg_2N]OH + 4\,HI$. Die Farbreaktion kann auch zur „*quantitativen Bestimmung kleiner Ammoniakmengen*“ verwendet werden, da man aus der Intensität der Farbe durch Vergleich mit der durch eine bekannte Ammoniakmenge hervorgerufenen Färbung auf den Ammoniakgehalt der untersuchten Lösung schließen kann[17].

Strukturen. Zum Unterschied von $HgCl_2$ (isolierte $HgCl_2$-Moleküle in Dampf und Kristall) bildet das Iodid **HgI_2** nur im *Dampfzustand* (HgI-Abstand 2.57 Å) *lineare Einzelmoleküle*, während im *Kristall* unterhalb 127 °C *eckenverknüpfte* HgI_4-*Tetraeder* (HgI-Abstand 2.78 Å) vorliegen, die dadurch zustandekommen, dass in einer kubisch-dichtesten Packung von I^--Ionen in die Hälfte der tetraedrischen Lücken übernächster I^--Schichten Hg^{2+}-Ionen eingebaut sind. Bei 127 °C geht rotes HgI_2 in eine gelbe Form über (s. oben) mit isolierten HgI_2-Molekülen. Das Bromid **$HgBr_2$** bildet insofern einen Übergang von der $HgCl_2$- zur HgI_2-Struktur, als darin zwar wie bei $HgCl_2$ isolierte lineare Moleküle Br—Hg—Br mit einem HgBr-Abstand von 2.48 Å (im Dampfzustand 2.40 Å) zu erkennen sind, dass aber vier weitere Br-Atome anderer $HgBr_2$-Moleküle in einem wesentlich größeren HgBr-Abstand von 3.23 Å nach Art

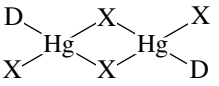
[17] Hier wie in anderen Fällen erfolgt dabei der Farbvergleich (**„Kolorimetrie“**; vom lat. color = Farbe) zweckmäßig in einem „*Kolorimeter*“, welches es gestattet, festzustellen, bei welcher *Schichtdicke* der untersuchten farbigen Lösung *Farbgleichheit* mit der *Vergleichslösung* vorliegt. Dann sind in beiden – von oben betrachteten – Schichten gleichviele farbige Teilchen enthalten, sodass sich die Schichtdicken umgekehrt wie die Konzentrationen des farbigen Stoffs verhalten („*Beer'sches Gesetz*“; vgl. S. 173).

der $CdCl_2$-Struktur die Koordinationsanordnung um das Hg^{2+}-Ion zu einem (verzerrten) Oktaeder $HgBr_6$ ergänzen. In *wässriger Lösung* existieren die kovalenten Moleküle $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgI_2 praktisch ausschließlich in Form *undissoziierter* HgX_2-Moleküle.

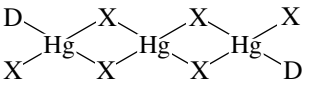
Donoren D wie R_2S oder R_3P *depolymerisieren* HgX_2 (X = Cl, Br, I) analog $CuCl_2$ (S. 1445) unter Bildung z. B. von (f), (g) oder (h) mit jeweils tetraedrischer Hg-Koordination:



(D z.B. = R_2S)
(f) **HgX_2D_2**



(D z.B. = R_2S)
(g) **$Hg_2X_4D_2$**



(D z.B. = R_3P)
(h) **$Hg_3X_6D_2$**

Cyanide (vgl. S. 1759). Durch Erwärmen von *Quecksilber(II)-oxid* und Wasser mit *Cyaniden* kann **Quecksilber(II)-cyanid $Hg(CN)_2$** gewonnen werden:

$$HgO + H_2O + M(CN)_2 \rightarrow Hg(CN)_2 + M(OH)_2.$$

Wegen seiner minimalen elektrolytischen Dissoziation zeigt es keine der gewöhnlichen Quecksilberreaktionen außer der Fällung von Quecksilbersulfid HgS, das ein extrem kleines Löslichkeitsprodukt (s. unten) besitzt. Es ist aus linearen Molekülen N≡C—Hg—C≡N aufgebaut (HgC-Abstand 1.986 Å) und bildet mit überschüssigem Cyanid tetraedrische Cyano-Komplexe $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Wie Sublimat kann es in der Medizin als Antiseptikum verwendet werden, und zwar zum Unterschied von $HgCl_2$ auch zur Desinfektion metallischer Instrumente (Metalle wie Fe, Ni, Cu setzen aus $HgCl_2$ Quecksilber in Freiheit).

Aus $Hg(NO_3)_2$-Lösungen fällt bei Zusatz von Alkalithiocyanat **Quecksilber(II)-thiocyanat $Hg(SCN)_2$** als ziemlich schwer löslicher, *farbloser*, kristalliner Niederschlag aus, der sich beim *Erhitzen* unter Hinterlassung eines sehr voluminösen, aus N, C und S bestehenden Rückstandes außerordentlich stark *aufbläht* („*Pharaoschlangen*"). Mit überschüssigem Thiocyanat bildet das kovalente, lineare $Hg(SCN)_2$-Molekül einen tetraedrischen Thiocyanatokomplex $[Hg(SCN)_4]^{2-}$.

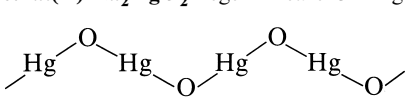
Azide (S. 1761). Die Reaktion von $HgCl_2$ mit NaN_3 führt zu *farblosem* **Quecksilber(II)-azid $Hg(N_3)_2$** und darüber hinaus zum *Azidokomplex* **$[Hg(N_3)_3]^-$**.

Chalkogenverbindungen

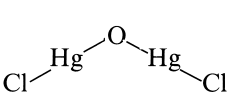
Sauerstoffverbindugnen (vgl. Tab. 135b sowie S. 1762). Unter den Quecksilberchalkogeniden entsteht **Quecksilber(II)-oxid HgO** beim *Erhitzen* von *Quecksilber* an der *Luft* auf 300–350 °C ($Hg + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow HgO$; Wiederzerfall oberhalb 400 °C) sowie beim Erhitzen von Hg(I)-nitrat auf 350 °C ($Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow 2\,HgO + 2\,NO_2$) und beim Versetzen einer Hg(II)-Salzlösung mit *heißer Sodalösung* ($Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow HgO + 2\,NaNO_3 + CO_2$) als *rotes* kristallines Pulver, beim Versetzen von einer Hg(II)-Salzlösung mit *kalter Alkalilauge* ($Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O$) dagegen als *gelber* amorpher Niederschlag.

Der Farbunterschied ist nicht auf eine unterschiedliche Struktur zurückzuführen, sondern wird hauptsächlich durch die verschiedene *Korngröße* der beiden Präparate bedingt (es spielen auch Gitterdefekte eine gewisse Rolle). Und zwar ist das gelbe Oxid ($\Delta H_f = -90.52$ kJ/mol) feiner verteilt als das rote ($\Delta H_f = -90.90$ kJ/mol), wie sich überhaupt ganz allgemein die Farbe einer Substanz mit zunehmendem Zerteilungsgrad der Probe aufhellt. Beim Erhitzen färbt sich das gelbe Oxid infolge Kornvergrößerung rot; die rote Farbe bleibt dann beim Abkühlen erhalten. Bei 220 °C wandelt sich *rotes orthorhombisches* in *gelbes hexagonales* HgO um, das auch beim Behandeln von K_2HgI_4 mit NaOH bei 50 °C als metastabile Modifikation entsteht. Mit $HgCl_2$ bildet HgO basische Chloride $HgCl_2 \cdot n\,HgO$, z. B. ein $HgCl_2 \cdot 2\,HgO$.

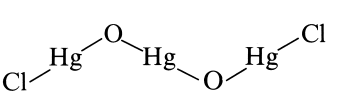
Strukturen. Kristallines Quecksilber(II)-oxid HgO baut sich aus *Zickzack-Ketten* (i) auf (vgl. hierzu die isovalenzelektronischen Gold(I)-halogenide AuX, S. 1774), die im Falle der orthorhombischen/hexagonalen Form planar/spiralig konformiert sind. Der Abstand HgO beträgt 2.03 Å, was einer Einfachbindung (ber. 2.16 Å) entspricht; die OHgO-Gruppe ist linear, der Winkel am O-Atom ein Tetraederwinkel. Bei den basischen Chloriden $HgCl_2 \cdot n\,HgO$ ist die Kette an den Enden mit Cl abgesättigt (k, l), beim **Mercurat(II) Na_2HgO_2** liegen lineare O—Hg—O^{2-}-Inseln vor.



(i) **$[HgO]_x$**



(k) **$HgO \cdot HgCl_2$**



(l) **$2HgO \cdot HgCl_2$**

In Wasser löst sich HgO ein wenig (10^{-4} mol/l) zu einer Lösung, die man als Lösung von **Quecksilber(II)-hydroxid $Hg(OH)_2$** (extrem schwache Base, Basenkonstante 1.8×10^{-22}) anspricht, welches als solches aber nicht isolierbar ist.

Quecksilber(II)-Salze von Oxosäuren. Hg(II)-Salze werden in Wasser wegen des schwach basischen Charakters der zugrunde liegenden Base $Hg(OH)_2$ leicht *hydrolysiert*. Solche Lösungen müssen daher angesäuert werden, um stabil zu sein, da ansonsten sehr leicht basische Salze u. a. der Formel Hg(OH)X ausfallen, die mehrkernige, hydroxoverbrückte Kationen $[HgOH^+]_x$ des auf S. 1505 wiedergegebenen Typs (e) enthalten.

Unter den Hg(II)-Salzen wird **Quecksilber(II)-sulfat $HgSO_4$** durch Erhitzen von *Quecksilber* mit konzentrierter *Schwefelsäure* erhalten,

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

und aus schwefelsaurer Lösung auskristallisiert. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es *Doppelsalze* der Zusammensetzung $HgSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$, welche mit den analog zusammengesetzten Doppelsalzen des Magnesiums, Eisens usw. isomorph sind. **Quecksilber(II)-nitrat $Hg(NO_3)_2$** kristallisiert aus der Lösung von *Quecksilber* in heißer *Salpetersäure* in großen, *farblosen*, rhombischen Kristallen der Zusammensetzung $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ aus. Bei hohen NO_3^--Konzentrationen bildet sich der Komplex $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$ (verzerrt quadratisch-antiprismatische Koordination von Hg mit O-Atomen).

Versetzt man Quecksilber(II)-nitrat-Lösungen mit *Ammoniak*, so erhält man nicht wie mit Alkalilaugen gelbes Quecksilberoxid, sondern ein unlösliches, gelblichweißes, von der „*Millon'schen Base*" $[Hg_2N]OH$ abgeleitetes Salz $[Hg_2N]NO_3$ (vgl. S. 1505): $2Hg(NO_3)_2 + NH_3 \rightarrow [Hg_2N]NO_3 + 3HNO_3$. Auch viele andere Salze der Millon'schen Base (die in freiem Zustande durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf HgO gewonnen werden kann) sind bekannt, z. B. das Chlorid, Bromid, Iodid und Perchlorat. Die Anionen sind dabei wie im Falle des Chlorids (S. 1505) zusammen mit etwaigem Kristallwasser in den großräumigen Kanälen des SiO_2-analogen NHg_2-Netzwerks untergebracht. Sowohl die Millon'sche Base selbst wie ihre Salze sind wenig beständig und explodieren teilweise in trockenem Zustande auf Stoß oder Schlag.

Sonstige Chalkogenverbindungen. In der *Natur* findet sich das **Quecksilber(II)-sulfid HgS** in *roten* hexagonalen Kristallen als „*Zinnober*"[18] (α-HgS) sowie – selten – in einer *schwarzen* Modifikation als „*Metacinnabarit*" (*β*-HgS). Letztere Form bildet sich beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in *Quecksilber(II)-Salzlösungen* als schwarzer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag ($Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows HgS$; $L_{HgS} = 1.6 \times 10^{-54}$). Auch bei der Reaktion von wasserunlöslichem HgO (s. o.) mit H_2S entsteht wegen der hohen Affinität von Hg(II) zu Schwefel rasch HgS[19].

Da die *rote* Modifikation als die *beständigere* in Lösungsmitteln *schwerer löslich* als die unbeständige schwarze Form ist, gelingt es, das schwarze Quecksilbersulfid durch Erwärmen mit einer zur vollkommenen Auflösung unzureichenden Lösungsmittelmenge in roten Zinnober umzuwandeln, indem sich die schwarze Form in dem Maße nachlöst, in welchem die rote infolge Übersättigung der Lösung ausfällt. Als Lösungsmittel benutzt man in der Technik zur Herstellung derartigen „*künstlichen Zinnobers*", der wegen seiner prachtvollen roten Farbe für *Malereizwecke* dient, Natriumsulfidlösungen. Auch durch *Sublimation* von schwarzem Quecksilbersulfid kann Zinnober künstlich gewonnen werden, da letzterer einen *geringeren Dampfdruck* besitzt als ersteres.

Analog HgS bildet sich *grauschwarzes* **Quecksilber(II)-selenid HgSe** (Smp. 790 °C) beim Einleiten von H_2Se in Hg(II)-Salzlösungen, während **Quecksilber(II)-tellurid HgTe** (Schmp. 670 °C) aus den Elementen gewonnen wird.

Strukturen. Das *rote* Sulfid HgS (**α-HgS**) bildet wie hexagonales HgO (i) eine *gewinkelte Kettenstruktur* (HgS-Abstand 2.36 Å). Diese $(HgS)_x$-Ketten sind im Kristall so angeordnet, dass jedes Hg-Atom in weiterem Abstand (3.10 bzw. 3.30 Å) von 2 Paaren weiterer S-Atome aus zwei benachbarten Ketten unter Ausbildung eines verzerrten HgS_6-Oktaeders umgeben ist (verzerrtes Steinsalzgitter). *Schwarzem* HgS (**β-HgS**) kommt wie dem Selenid **HgSe** und Tellurid **HgTe** eine Zinkblende-Struktur zu.

HgS vermag weiteres Sulfid unter Bildung von **Thiomercuraten** wie z. B. Na_2HgS_2 und K_2HgS_2 (isolierte lineare Anionen $SHgS^{2-}$), Ba_2HgS_3 (unendliche Ketten $[HgS_3^{4-}]_x$ aus eckenverknüpften HgS_4-Tetraedern) oder K_6HgS_4 und Rb_6HgS_4 (isolierte tetraedrische HgS_4^{6-}-Gruppen) aufzunehmen.

---

[18] Griech.: kinnabari; lat.: cinnabaris; altfranz.: cinobre; engl.: cinnabar; altdeutsch: zinober.

[19] In analoger Weise entstehen aus Mercaptanen RSH und HgO „*Quecksilber(II)-mercaptide*" $Hg(SR)_2$. Die Bezeichnung für RSH geht auf W. C. Zeise, dem Entdecker dieser Reaktion, zurück (1834): mercurium captans (lat.) = Quecksilber einfangend.

2.2.3 Niedrigwertige Quecksilberverbindungen[14]

Quecksilber(<1)-Verbindungen. Bei der Oxidation von Quecksilber mit Arsenpentafluorid in flüsigem SO_2 bilden sich gemäß $n\mathrm{Hg} + 3\,\mathrm{AsF_5} \rightarrow \mathrm{Hg}_n(\mathrm{AsF_6})_2 + \mathrm{AsF_3}$ Salze $\mathrm{Hg}_n(\mathrm{AsF_6})_2$, die positiv geladene Quecksilber*cluster* enthalten: *farbloses* $\mathrm{Hg_2(AsF_6)_2}$ (enthält Hg—$\mathrm{Hg^{2+}}$-Ionen, Oxidationsstufe von Hg = +1.00, HgHg-Abstand 2.50 Å), *gelbes* $\mathrm{Hg_3(AsF_6)_2}$ (enthält *lineare* Hg—Hg—$\mathrm{Hg^{2+}}$-Ionen, Oxidationsstufe von Hg = +0.67, HgHg-Abstand 2.52 Å), *dunkelrotes* $\mathrm{Hg_4(AsF_6)_2}$ (enthält fast lineare Hg—Hg—Hg—$\mathrm{Hg^{2+}}$-Ionen, Oxidationstufe von Hg = +0.50, HgHg-Abstände 2.57 Å (außen) und 2.70 (innen)) und *goldgelbes* $\mathrm{Hg_{\approx 5.7}(AsF_6)_2}$ (enthält eindimensional unendliche, fast lineare Hg-Atomketten, Oxidationsstufe von Hg = +0.35, HgHg-Abstand im Mittel 2.64 Å). Das $\mathrm{Hg_3^{2+}}$-Kation liegt auch den Salzen $\mathrm{Hg_3(Sb_2F_{11})_2}$ (gewinnbar aus $\mathrm{Hg + SbF_5}$ in flüssigem SO_2) und $\mathrm{Hg_3(AlCl_4)_2}$ (gewinnbar aus $\mathrm{Hg + HgCl_2}$ in geschmolzenem $\mathrm{AlCl_3}$) zugrunde. $\mathrm{Hg_{\approx 2.90}(SbF_6)_2}$ enthält eindimensionale lineare Hg-Atomketten, $\mathrm{Hg_6(MF_6)_2}$ (M = Nb, Ta) zweidimensionale, hexagonale Hg-Atomschichten. Bezüglich der Bindungsverhältnisse in den Kationen $\mathrm{Hg_n^{2+}}$ s. unten.

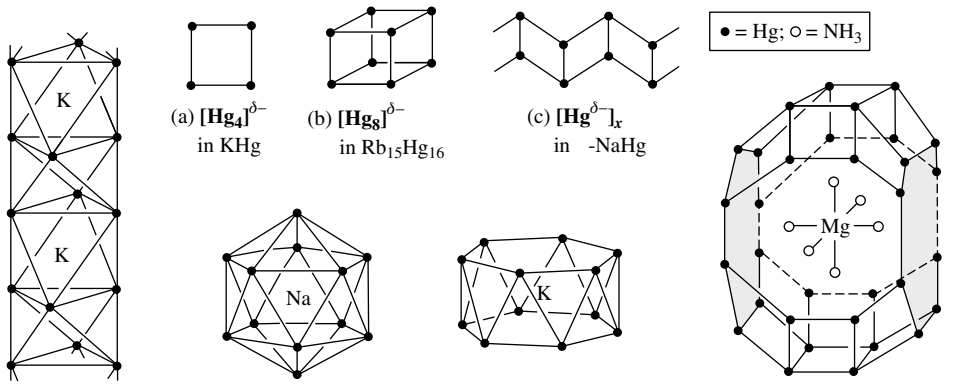
Quecksilber(<0)-Verbindungen. Allgemeines. Quecksilber bildet wie seine Periodennachbarn Au, Tl, Pb, Bi eine Reihe *binärer Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen* (vgl. Anm.[20] sowie S. 1478, 1183, 1007, 829), welche sich mehr oder weniger ausgeprägt *metallisch* verhalten: die Valenzelektronen der elektropositiven Bindungspartner sind in unterschiedlichem Ausmaße an elektronegatives Quecksilber gebunden (Besetzung von elektronenleeren 6p-Atomorbitalen) sowie zudem im Leitungsband frei beweglich (Elektronennegativitäten von Li–Cs im Bereich 1.0–0.9, von Hg 1.9; zum Vergleich: $\mathrm{EN_{Zn/Cd}} = 1.6/1.7$). Im Unterschied zu den oben erwähnten salzartigen, transparenten, halbleitenden Hg(<I)-Verbindungen $\mathrm{Hg}_n(\mathrm{AsF_6})_2$ mit kationischen $\mathrm{Hg_n^{2+}}$-Clustern weisen demgemäß die – durchwegs *luftempfindlichen* Hg(<0)-Verbindungen $\mathrm{M}_m\mathrm{Hg}_n$ – nur partiell negativ geladene $\mathrm{Hg_n^{\delta-}}$-Cluster auf und zeigen *silberhellen, goldgelben* bis *schwarzroten metallischen Glanz, Paramagnetismus* sowie *elektrische Leitfähigkeit*. Auch resultieren die „starken" *Bindungen* innerhalb der $\mathrm{Hg_n^{2+}}$-Cluster ($d_{\mathrm{HgHg}} \approx 2.5$ Å) aus Wechselwirkungen von s-Atomorbitalen (endständige Hg-Atome) mit sp-Hybridorbitalen (mittelständige Hg-Atome) und die „*schwachen*" *Bindungen* der $\mathrm{Hg_n^{\delta-}}$-Cluster ($d_{\mathrm{HgHg}} \approx 3.0$) hauptsächlich aus Überlappungen von p-Atomorbitalen (zum Vergleich: d_{HgHg} in elementarem Hg 3.3 Å). Als Folge hiervon betragen die HgHgHg-Winkel in ersteren Clustern ca. 180° und in letzteren Clustern vielfach 90° (Bildung von $\mathrm{Hg_4}$-Quadraten).

Die zu den **Amalgamen** bzw. **Mercuriden** zu zählenden Verbindungen $\mathrm{M}_m\mathrm{Hg}_n$ (M = Alkali-, Erdalkalimetall) stellen keine typischen Legierungen dar, da sie *stöchiometrisch* zusammengesetzt sind (sehr enge Homogenitätsbereiche). Auch ist die Bildung der Amalgame aus den Elementen – wie die der Salze – mit einer deutlichen *Volumenkontraktion* von 20–30% sowie einer *Schmelzpunktserhöhung* verbunden. Und schließlich existieren offensichtlich negativ geladene Hg_n-Cluster als Intermediate in flüssigem Ammoniak ($\mathrm{Mg(NH_3)_6Hg_{22}}$ konnte isoliert werden).

Strukturen. Alkalimetallamalgame mit geringem Quecksilbergehalt (z. B. α/β-$\mathrm{Na_3Hg}$, α-/β-/γ-$\mathrm{Na_8Hg_3}$, $\mathrm{Na_2Hg}$) sind durch isolierte, mit Alkalimetall-Kationen koordinierte, partiell negativ geladene Hg-*Atome charakterisiert* ($d_{\mathrm{HgHg}} > 5$ Å); α-$\mathrm{Na_3Hg}$/β-$\mathrm{Na_3Hg}$ kristallisieren mit $\mathrm{Na_3As}$-/$\mathrm{Li_3Bi}$-Struktur, α-/β-/γ-$\mathrm{Na_8Hg_3}$ mit $\mathrm{Na_3As}$-/$\mathrm{Li_3Bi}$-Defektstruktur; die Partialladung der Hg-Atome beträgt – laut Berechnung – maximal −0.5). Alkalimetallamalgame mit mittlerem Quecksilbergehalt enthalten einerseits in *Alkalimetall-Kationen eingebettete*, partiell negativ geladene $\mathrm{Hg_2}$-*Hanteln* (z. B. in $\mathrm{Ca_5Hg_3}$, $\mathrm{Sr_3Hg_2}$; $\mathrm{KZ_{Hg}}$ der mit Hg koordinierten Hg-Atome = 1), $\mathrm{Hg_4}$-*Quadrate* (a) (z. B. in KHg, RbHg, CsHg, $\mathrm{Na_3Hg_2}$; $\mathrm{KZ_{Hg}} = 2$), $\mathrm{Hg_8}$-*Würfel* (b) (in $\mathrm{Rb_{15}Hg_{16}}$ neben $\mathrm{Hg_4}$-Quadraten: $\mathrm{KZ_{Hg}} = 3$) bzw. *gewinkelte* $[\mathrm{Hg_4}]_x$-*Zick-Zack-Leitern* (c) (in α-NaHg: KZ = 3). Andererseits weisen die Amalgame mit mittlerem Hg-Gehalt auch dreidimensionale Hg_x-*Netzwerke mit eingebetteten Alkalimetall-Kationen* auf. So kristallisieren γ-NaHg (Hochtemperaturform von α-NaHg) mit unverzerrter, β-NaHg mit verzerrter NaTl-Struktur (Diamantgitter der Hg-Atome, $\mathrm{KZ_{Hg}} = 4$; analog γ-NaHg sind LiZn und LiCd gebaut) und LiHg mit verzerrter CsCl-Struktur (einfach kubisches Gitter der Hg-Atome; $\mathrm{KZ_{Hg}} = 6$; analog LiHg sind SrCd, BaCd, SrHg, BaHg, gebaut). $\mathrm{NaHg_2}$ bzw. $\mathrm{KHg_2}$/$\mathrm{RbHg_2}$/$\mathrm{CsHg_2}$ ($\mathrm{LiHg_2}$ ist unbekannt) enthalten Netzwerke aus *miteinander verknüpften ebenen* $\mathrm{C_{Graphit}}$-Schichten aus Hg-Atomen (hexagonal-prismatisch-einfache Packung) bzw. aus *miteinander verknüpften Ketten* des Typs (c) (in ersterem/letzterem Falle besteht das Netzwerk aus $\mathrm{Hg_4}$- und $\mathrm{Hg_6}$-/aus $\mathrm{Hg_4}$- und $\mathrm{Hg_8}$-Ringen).

Alkalimetallamalgame mit hohem Quecksilbergehalt bauen sich vielfach aus $\mathrm{M^+}$-zentrierten Polyedern auf ($d_{\mathrm{HgHg}} \geq 3.0$ Å), die über gemeinsame Flächen miteinander verknüpft sind. So enthält $\mathrm{K_2Hg_7}$ $\mathrm{K^+}$-zentrierte $\mathrm{Hg_6}$-Oktaeder; und zwar sind Stränge flächenverknüpfter $\mathrm{Hg_6}$-Oktaeder abwechselnd mit $\mathrm{K^+}$

[20] Binäre **Alkalimetall-Quecksilber-Verbindungen (-Amalgame, -Mercuride): $\mathbf{Li}_3$Hg**, LiHg, $\mathrm{LiHg_3}$; **$\mathbf{Na}_3$Hg**, $\mathrm{Na_8Hg_3}$, $\mathrm{Na_3Hg_2}$, NaHg, $\mathrm{NaHg_2}$; **K**Hg, $\mathrm{K_5Hg_7}$, $\mathrm{KHg_2}$, $\mathrm{K_3Hg_{11}}$, $\mathrm{K_2Hg_7}$, $\mathrm{K_7Hg_{31}}$, $\mathrm{KHg_{11}}$; **$\mathbf{Rb}_{15}$$\mathrm{Hg_{16}}$**, RbHg, $\mathrm{RbHg_2}$, $\mathrm{Rb_5Hg_{19}}$, $\mathrm{Rb_7Hg_{31}}$, $\mathrm{RbHg_{11}}$; **Cs**Hg, $\mathrm{CsHg_2}$, $\mathrm{Cs_5Hg_{19}}$, $\mathrm{Cs_3Hg_{20}}$.



besetzt oder leer (d) (zwischen den Strängen sind noch Kalium-Kationen eingelagert). In $NaK_{29}Hg_{48}$ (dem einzigen wohl definierten ternären Alkalimetallamalgam) finden sich Na^+-zentrierte Hg_{12}-Ikosaeder und K^+-zentrierte hexagonale Antiprismen (e). Das NH_3-haltige „Amalgam" $Mg(NH_3)_6Hg_{22}$ zeichnet sich durch besonders große $Mg(NH_3)_6^{2+}$-zentrierte Hg_{32}-Käfige aus (f), die über gemeinsame achteckige Flächen zu zweidimensionale Schichten verknüpft sind, welche ihrerseits zusammen mit Hg-Atomen ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Viele andere Amalgame mit hohem Hg-Gehalt enthalten M^+-zentrierte, miteinander zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpfte Hg_n-Polyeder wie etwa Hg_{15}@K und Hg_{16}@K in K_7Hg_{31} oder Hg_{17}@Rb in Rb_9Hg_{19}.

Metallhaltige Quecksilbercluster. Quecksilber verbindet sich nicht nur gerne mit *Nichtmetallen* (Bildung von Halogeniden, Chalkogeniden, Penteliden, Organyliden, sondern auch mit *Metallen* der Übergangsreihen, wobei in letzteren Fällen Verbindungen mit *metallhaltigen Hg-Clustern* entstehen. Beispielsweise liefert die Umsetzung von $[RhCl(PMe_3)_3]$ mit Natriumamalgam die Verbindung $Hg_6[Rh(PMe_3)_3]_4$, in welcher vier Flächen eines Hg_6-Oktaeders durch $Rh(PMe_3)_3$-Gruppen überkappt vorliegen. $Hg_3[Os_3(CO)_{11}]_3$ enthält andererseits einen planaren Hg_3Os_9-Cluster, bestehend aus einem zentralen, von drei Os_3-Dreiecken koordierten Hg_3-Dreieck.

2.2.4 Organische Verbindungen des Quecksilbers[21, 22]

Die organische Chemie des Quecksilbers ist auf die Oxidationsstufe +2, d.h. auf Verbindungen des Typus HgR_2 und RHgX beschränkt. Spezies Hg_2R_2 mit der Oxidationsstufe +1 des Quecksilbers stellen wie Verbindungen Zn_2R_2 und CdR_2 die seltene Ausnahme dar. Allerdings kennt man Komplexe von Hg_2^{2+} mit Aromaten.

Darstellung. Die Gewinnung der **Quecksilberdiorganyle HgR_2** kann wie die der Zink- und Cadmiumdiorganyle nach dem „*Direktverfahren*" aus *Natriumamalgam* Na_xHg und *Organylhalogeniden* RX erfolgen (auch zur Gewinnung von „*Quecksilberdisilylen*" $(R_2Si)_2Hg$ geeignet), ferner nach dem „*Metatheseverfahren*" aus *Quecksilberdihalogeniden* HgX_2 und *Lithiumorganylen* LiR oder *Grignardverbindungen* RMgX, wobei als isolierbare Zwischenstufen **Organylquecksilberhalogenide RHgX** entstehen, die auch gemäß $R_2Hg + HgX_2 \rightleftarrows 2\,RHgX$ ($K = 10^5$-10^{11}) erhältlich sind:

$$Hg \xrightarrow[\textit{Direktverfahren}]{+2\,Na,\ +2\,RX;\ -2\,NaX} \mathbf{HgR_2} \xleftarrow[\textit{Metathese}]{+LiR;\ -LiX} \mathbf{RHgX} \xleftarrow[\textit{Metathese}]{+LiR;\ -LiX} HgX_2.$$

[21] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Mercury*" (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Organische Verbindungen des Quecksilbers*" **B/2** (1973/1974); B. J. Wakefield: „*Alkyl Derivatives of the Group II Metals*", Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 341–425, L. G. Makarova, A. N. Nesmeyanov: „*The Organic Compounds of Mercury*", North Holland, Amsterdam 1967; R. C. Larock: „*Organoquecksilber-Verbindungen in der organischen Synthese*", Angew. Chem. **90** (1978) 28–38; Int. Ed. **17** (1978) 27.

[22] **Geschichtliches.** Die quecksilberorganischen Verbindungen wurden aufgrund ihrer Luft- und Wasserbeständigkeit vergleichsweise früh entdeckt (1852 durch E. Frankland) und wegen ihrer pharmakologischen Wirkungen (Verwendung als Fungizide, Antiseptika, Bakterizide) sehr eingehend studiert.

Monoorganylquecksilber-Verbindungen RHgX lassen sich auch durch „*Mercurierung*“ von Aromaten ArH in wässrigen Säuren wie $HClO_4$ sowie von Alkenen in Solventien HY wie H_2O, HOR, HOAc, HNR_2 mit Quecksilberdiacetat $Hg(OAc)_2$ oder -dinitrat $Hg(NO_3)_2$ gewinnen:

$$Hg(OAc)_2 \xrightarrow[\textit{Mercurierung}]{+\,ArH;\ -\,HOAc} ArHgOAc;\quad Hg(OAc)_2/HY \xrightarrow[\textit{Solvomercurierung}]{+\,RCH{=}CH_2;\ -\,HOAc} \underset{\displaystyle Y\quad H}{RCH{-}CHHgOAc}.$$

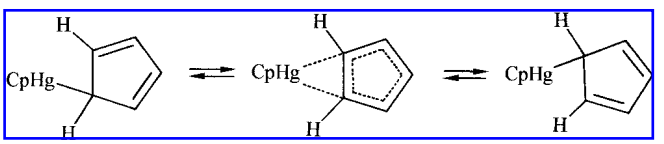
Wegen der Möglichkeit des Ersatzes der HgOAc-Reste durch Wasserstoff, Halogene oder andere Gruppen (Einwirkung von $NaBH_4$ oder Hal_2 usw.) ist die Mercurierung bedeutungsvoll für die synthetische organische Chemie (die Addition von YHgOAc erfolgt in Markownikov-Richtung; vgl. hierzu Hydroborierung, S. 1069).

Salzartige Hg(II)-Verbindungen wie $Hg(SbF_6)_2$ bilden mit Alkenen sowie Aromaten Komplexe, z. B.: $Hg(SbF_6)_2 + 2\,C_6H_6 \rightarrow (C_6H_6)_2Hg(SbF_6)_2$ (Medium: flüssiges SO_2; Benzol offensichtlich η^2-gebunden).

Eigenschaften. Die quecksilberorganischen Verbindungen **HgR_2** stellen *farblose*, *toxisch* wirkende in Wasser schlecht lösliche Flüssigkeiten (z. B. „*Dimethylquecksilber*“ $HgMe_2$, Sdp. 92.5 °C, $r_{HgC} = 2.083$ Å) bzw. tiefschmelzende Feststoffe (z. B. „*Diphenylquecksilber*“ $HgPh_2$, Sblp. 121.8 °C) dar, die *hydrolyse*- und *luftbeständig* sind, aber bei Einwirkung von *Wärme* oder *Licht* leicht unter Hg-Ausscheidung zerfallen, da die HgC-Bindungen in der Regel vergleichsweise schwach sind (Bindungsenthalpien um 60 kJ/mol; die MC-Bindungsstärke nimmt in Richtung ZnC, CdC, HgC ab). Dass HgR_2 trotzdem unter Normalbedingungen nicht mit Wasser und Sauerstoff reagiert, hängt damit zusammen, dass die HgO-Bindungen vergleichbar schwach wie die HgC-Bindungen sind (thermodynamischer Grund) und dass sich die Organyle HgR_2 hinsichtlich O-Donatoren äußerst schwach Lewis-acid verhalten (kinetischer Grund; die MR_2-Lewis-Acidität sinkt in Richtung ZnR_2, CdR_2, HgR_2).

Die quecksilberorganischen Verbindungen **RHgX** (X = Cl, Br, I, CN, SCN, OH, NO_3, ClO_4 usw.) stellen kristalline Feststoffe dar, unter denen Verbindungen mit kleinen Alkylresten R bei vermindertem Druck sublimierbar und Verbindungen mit harten X-Liganden wasserlöslich sind.

Strukturen. Die Moleküle HgR_2 und RHgX existieren in *monomerer* Form und sind *linear* gebaut (sp-Hybridisierung). Sie zeigen kovalenten Charakter, außer im Falle der Verbindungen RHgX mit harten Liganden X wie F, NO_3, $\frac{1}{2}SO_4$, die im Sinne von $RHg^{\delta+}X^{\delta-}$ ionisch strukturiert sind und in Wasser unter Bildung von $RHg(H_2O)^+$ und X^- dissozieren. In analoger Weise bildet RHg^+ mit vielen anderen Donoren D linear gebaute *Komplexe* $RHgD^+$ und mit einigen zweizähnigen Donoren D_2 wie α,α′-Bipyridin sogar planare Komplexe $RHgD_2^+$. Die Zweibindigkeit des Quecksilbers in den Diorganylen bleibt auch in „*Bis(cyclopentadienyl)quecksilber*“ $HgCp_2$ erhalten, in welchem die C_5H_5-Reste monohapto (η^1) an Quecksilber gebunden sind. Allerdings wandert (*fluktuiert*) Hg rasch im Zuge einer „*Haptotropie*“ von einem zum nächsten C-Atom des Cp-Ring:



Leichter als zweiwertiges Quecksilber betätigen zweiwertiges Zink und Cadmium Koordinationszahlen größer zwei; in $ZnCp_2$ und $CdCp_2$ liegen demgemäß ein Cp-Rest pentahapto, der andere monohapto gebunden vor.

Reaktivität. Diorganoquecksilber-Verbindungen HgR_2 übertragen ihre Organylgruppen sehr leicht gemäß

$$\tfrac{n}{2}R_2Hg + M \rightarrow MR_n + \tfrac{n}{2}Hg$$

auf andere Metalle wie Alkali-, Erdalkalimetalle, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te, sodass man solche „*Transmetallierungen*“ zur Herstellung anderer metallorganischer Verbindungen nutzen kann. Da HgR_2 andererseits thermisch oder photochemisch leicht unter homolytischer HgC-Spaltung zerfällt:

$$HgR_2 \xrightarrow{\text{Energie}} Hg + 2R^{\bullet},$$

verwendet man die quecksilberorganischen Verbindungen vielfach als „*Quellen für Radikale*“ (R = Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl usw.). Ferner wirken Quecksilberorganyle $RHgCHal_3$ mit einem Trihalogenmethylrest als „*Quellen für Carbene*“ ($RHgCHal_3 \rightarrow RHgHal + CHal_2$; „*Seyferth-Reagens*“), die sich etwa mit Alkenen oder Alkinen unter Cyclopropan- oder Cyclopropenbildung abfangen lassen.

Von *chemischem* und *biologischem* Interesse sind schließlich Verbindungen MeHgX als „*Quellen für das Methylquecksilber-Kation*“ $HgMe^+$. Es liegt in Wasser als Hydrat $MeHg(H_2O)^+$ vor (s. o.), welches seinerseits *sauer wirkt* und zur *Kondensation* neigt:

$$6H^+ + 6MeHgOH \rightleftarrows \mathbf{6MeHg(OH_2)^+} \xrightarrow{\mp 3H_3O^+} 3(MeHg)_2OH^+ \xrightarrow{\mp H_3O^+} 2(MeHg)_3O^+.$$

$MeHg^+$ stellt eine weiche Säure dar. Infolgedessen nimmt die Dissoziation $MeHgX \rightleftarrows MeHg^+ + X^-$ in wässerigem Medium in der Reihenfolge $MeHgSH < MeHgCN < MeHgI < MeHgBr < MeHgCl < MeHgNO_2 < MeHgF$ zu (Untersuchungen der Dissoziationsstabilität von MeHgX trugen wesentlich zur Entwicklung des Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen bei; vgl. S. 253).

Die hohe *Toxizität* von Quecksilber-Verbindungen beruht, wie besprochen (S. 1497), darauf, dass HgX_2 von Mikroorganismen durch „*Methylcobalamin*“ $CH_3[Cob]$, einem Derivat des Vitamin B_{12}-Coenzyms, gemäß $Hg^{2+}_{aq} + CH_3[Cob] \rightarrow CH_3Hg^+_{aq} + [Cob]^+_{aq}$ in wasserlösliches $MeHg^+$ verwandelt wird (vgl. S. 1694) und in dieser Form leicht in andere Organismen gelangt, wo $MeHg^+$ – wegen der hohen Affinität des Quecksilbers zu Schwefel – Thiolgruppen von Enzymen durch Mercurierung blockiert.

Kapitel XXIV

Die Scandiumgruppe

Zur *Scandiumgruppe* (III. Nebengruppe bzw. 3. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente *Scandium* (Sc), *Yttrium* (Y), *Lanthan* (La) und *Actinium* (Ac). Die auf das Lanthan folgenden 14 Elemente der Atomnummern 58–71 („*Lanthanoide*"; Ausbau der 4f-Schale) und die auf das Actinium folgenden 14 Elemente der Atomnummern 90–130 („*Actinoide*"; Ausbau der 5f-Schale) werden auf S. 1928 und 1948 behandelt.

Vom chemischen Standpunkt aus sind die (von seltenen Ausnahmen abgesehen nur dreiwertigen) Elemente der III. Nebengruppe den unmittelbar vorausgehenden Metallen der *II. Hauptgruppe* (2. Gruppe: Calcium, Strontium, Barium, Radium) ähnlicher als den Metallen der erst später folgenden *III. Hauptgruppe* (3. Gruppe: Gallium, Indium, Thallium) und schließen sich ganz den Eigenschaften des *Aluminiums* aus der III. Hauptgruppe an (vgl. S. 1137). Elektrochemisch sind sie *unedler* als das leichtere Aluminium, wobei ihr *unedler Charakter* wie bei den – insgesamt unedleren – Elementen der II. Hauptgruppe mit steigender Atommasse *zunimmt*. Vgl. hierzu auch S. 1516.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Elemente der Scandiumgruppe mit 2.1×10^{-3} (Sc), 3.2×10^{-3} (Y), 3×10^{-3} (La) und 6×10^{-14} (Ac) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von ca. $1:1:1:10^{-11}$.

1 Die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium[1, 2, 3]

Vorkommen

Das *Scandium*, *Yttrium* und *Lanthan* sind zwar ebenso häufig wie Blei, Cobalt oder Kupfer, kommen aber in der Natur so feinverteilt vor, dass sie für seltene Elemente gehalten werden. In den meisten Mineralien liegen sie – in *dreiwertiger* Form – an die Oxo-Anionen *Phosphat, Silicat* oder – seltener – *Carbonat* **gebunden** vor. Man kennt nur ein einziges **Scandium**-reiches Mineral, den in Norwegen und auf Madagaskar vorkommenden „*Thortveitit*" $(Sc,Y)_2[Si_2O_7]$ mit durchschnittlich 35 (Norwegen) bzw. 20 Gew.-% (Madagaskar) Sc_2O_3. **Yttrium** sowie **Lanthan** finden sich stets vergesellschaftet mit den *Lanthanoiden* Ln^{3+} (vgl. S. 1928) und zwar *Yttrium* mit den schweren Lanthanoiden („*Yttererden*") als „*Xe-*

[1] **Literatur.** R.C. Vickery: *„Scandium, Yttrium and Lanthanum"*, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 329–353; Compr. Coord. Chem. I/II, and Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Scandium*, *Yttrium*, *Lanthanium*, *Actinium*" (vgl. Vorwort); Gmelin: *„Sc, Y, La-Lu; Rare Earth Elements"*, Syst.-Nr. **39**; C.T. Horovitz (Hrsg.): *„Scandium: Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology"*, Acad. Press, New York 1975; G.A. Melson, R.W. Stotz: *„The Coordination Chemistry of Scandium"*, Coord. Chem. Rev. **7** (1971) 133–160; P.R. Meeham, D.R. Aris, G.R. Willey: „*Structural chemistry of Sc(III): an ovierwiew*", Coord. Chem. Rev. **181** (1999) 121–146; H. Gysling, M. Tsutsui: *„Organolanthanides and Organoactinides"*, Adv. Organomet. Chem. **9** (1970) 361–395.

[2] **Geschichtliches.** Das von Mendelejew 1871 vorausgesagte „*Eka-Bor*" wurde 1879 von dem Schweden Lars Frederik Nilson im schwedischen Mineral *Gadolinit* und *Euxenit* als neue „Erde" (= Oxid) *entdeckt*. Zu Ehren seines skandinavischen Vaterlandes gab er dem Element den **Namen Scandium** (man bezeichnet Ge, Ga, Sc wegen ihrer Benennung nach Nationen scherzhaft auch als „patriotische Elemente"). *Elementares* Scandium konnte erstmals 1937 durch Elektrolyse einer Schmelze aus Lithium-, Kalium- und Scandiumchlorid gewonnen werden. – **Yttrium** wurde im Jahre 1794 von dem Finnen Johann Gadolin in einem 7 Jahre zuvor bei Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineral Ytterbit (später Gadolinit genannt) als Oxid („*Yttererde*") *entdeckt*. *Elementares* Yttrium erhielt erstmals F. Wöhler 1828 durch Reduktion des Trichlorids mit Kalium. Die **Namen** Yttrium (wie auch Erbium, Terbium, Ytterbium)

notim" (Ln,Y)PO_4, „*Gadolinit*" $(Ln^{III},Y^{III})_2(Be^{II}Fe^{II})_3[Si_2O_{10}]$ oder „*Euxenit*" (einem Th- und Ca-haltigen Niobat, Titanat und Tantalat des Yttriums), *Lanthan* mit den leichteren Lanthanoiden („*Ceriterden*") als „*Monazit*" (Ln,La,Th)$[(P,Si)O_4]$, „*Bastnäsit*" (Ln,La)$[CO_3F]$ oder „*Cerit*" und „*Orthit*" (komplizierter zusammengesetzte Cersilicate). Ein an Yttrium reiches Mineral stellt der „*Thalenit*" $Y_2[Si_2O_7]$ dar, der dem Thortveitit (s. o.) entspricht. Das **Actinium** findet sich als radioaktives Zerfallsprodukt des Urans (S. 1948) in sehr geringen Mengen (etwa 0.1% des Radiumgehaltes) in *Uranerzen* (0.15 mg Ac in 1000 kg Pechblende).

Isotope (vgl. Anh. III). Nachfolgende Zusammenstellung gibt Massenzahlen und Häufigkeiten der *natürlich* vorkommenden Isotope des **Scandiums** (1 Nuklid), **Yttriums** (1 Nuklid) und **Lanthans** (2 Nuklide) zusammen mit wichtigen *künstlich* hergestellten Isotopen dieser Elemente sowie Anwendungen der Nuklide in der *NMR-Spektroskopie* und der *Tracer-Technik* wieder. Alle bisher bekannten 24 Isotope des **Actiniums** (Massenzahlen 209–232; je zwei Kernisomere der Massenzahlen 216 und 222, drei Kernisomere der Massenzahl 217) sind radioaktiv und teils α-, teils β^--Strahler (Halbwertszeiten von 8 Nanosekunden bis zu 21.77 Jahren). *Natürlich* treten die Nuklide $^{227}_{89}$Ac (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 21.77 Jahre) und $^{228}_{89}$Ac (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ = 6.13 Stunden) in Spuren auf. Das Nuklid $^{227}_{89}$Ac wird für NMR-Untersuchungen, das Nuklid $^{225}_{89}$Ac (α-Strahler; $\tau_{1/2}$ = 10.0 Tage) für Tracer-Experimente genutzt.

$_{21}$Sc	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.	$_{39}$Y	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.	$_{57}$La	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.
^{44}*Sc*	*künstl.*	*3.92 h* (β^-)	*Tracer*	^{88}*Y*	*künstl.*	*106.6 d* (β^+)	*Tracer*	^{138}**La**	0.09	stabil	*NMR*
^{45}**Sc**	100	stabil	*NMR*	^{89}**Y**	100	stabil	*NMR*	^{139}**La**	99.91	stabil	*NMR*
^{46}*Sc*	*künstl.*	*83.80 d* (β^-)	*Tracer*	^{90}*Y*	*künstl.*	*64* h (β^-)	*Tracer*	^{140}*La*	*künstl.*	*40.22 h* (β^-)	*Tracer*
^{47}*Sc*	*künstl.*	*3.43 d* (β^-)	*Tracer*								

Darstellung

Die **technische Darstellung** der Elemente der Scandiumgruppe erfolgt hauptsächlich auf *chemischem Wege*, ferner – nur im Falle von Scandium – auch auf *elektrochemischem Wege*. Zur Gewinnung von **Scandium** geht man zum Teil von Thortveitit aus, der in Scandiumtrifluorid oder -trichlorid verwandelt wird, zum Teil von Sc-haltigen, im Zuge der Urangewinnung (S. 1950) anfallenden Nebenprodukten. Die eigentliche Darstellung erfolgt dann durch *Schmelzelektrolyse* einer Mischung von $ScCl_3$, KCl und LiCl an einer Zinkkathode oder durch *Reduktion* von ScF_3 mit Calcium in Gegenwart von Zink und LiF bei 1100 °C (Tantaltiegel, He-Atmosphäre). In beiden Fällen erhält man eine Sc/Zn-Legierung, aus der sich das Zink (Sdp. 909 °C) unterhalb des Sc-Schmelzpunktes (1539 °C) abdestillieren lässt. Eine Reinigung des Metalls kann durch Destillation im Hochvakuum bei 1700 °C erfolgen.

Als Ausgangsmaterial für die *technische Gewinnung* von metallischem **Yttrium** oder **Lanthan** dienen die Fluoride MF_3, die sich etwa aus Xenotimsand (Y) oder Monazitsand (La) durch Aufschluss mit Schwefelsäure, Abtrennung der dabei gebildeten Sulfate nach dem Ionenaustauschverfahren, Fällung von Yttrium oder Lanthan als Oxalat, Verglühen der Oxalate zu Oxiden und Fluoridierung der Oxide mit Fluorwasserstoff im Drehrohrofen gewinnen lassen (Näheres vgl. S. 1931). Die Reduktion der Fluoride YF_3 und LaF_3 zum Metall erfolgt mit Calcium, wobei Calciumlegierungen entstehen, aus denen im Hochvakuum Calcium bei 1000–1200 °C abdestilliert wird. Durch Schmelzen im Lichtbogen kann aus den verbleibenden Metallschwämmen kompaktes Yttrium und Lanthan gewonnen werden.

Die Darstellung des **Actiniums** erfolgt *künstlich* durch *Bestrahlung von Radium mit Neutronen*:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{227}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow[42.2\,\mathrm{min}]{-\beta^-} {}^{227}_{89}\mathrm{Ac}.$$

leiten sich von dem Ort *Ytterby* ab, der Fundstätte der Yttererde (in den Schären nördlich von Stockholm). – **Lanthan** wurde 1839 von C.G. Mosander *entdeckt*, der in mehrjähriger, sehr mühsamer Arbeit die von seinem Lehrer J.J. Berzelius 1803 aus einem (später als „*Cerit*" bezeichneten) schwedischen Mineral isolierte Ceriterde in *Oxide* von Cer, Didym (= Neodym + Praseodym) und Lanthan trennen konnte (vgl. S. 1929). Da das im letztgenannten Oxid enthaltene Element infolge Fehlens spezifischer Reaktionen schwierig aufzufinden war, gab er dem Element den **Namen** Lanthan (von griech. lanthanein = verborgen sein). Durch Reduktion des von ihm erstmals gewonnenen Trichlorids mit Kalium gelang ihm auch die erstmalige Darstellung des *elementaren* Lanthans. In relativ reiner Form wurde Lanthan erst 1923 durch Elektrolyse einer Halogenidschmelze erhalten. – **Actinium** wurde 1899 von A. Debierne in Pechblenderückständen *entdeckt* und trägt wie das Radium seinen **Namen** nach seiner radioaktiven Strahlung (vom griech. aktinoeis = strahlend).

[3] **Physiologisches.** Die Metalle der Scandiumgruppe sind für den Menschen und andere Organismen *nicht essentiell* (der Mensch enthält keines dieser Elemente). Yttrium gilt als *giftig* (MAK-Wert = 5 mg/m^3), Actinium ruft wegen seiner von ihm ausgehenden radioaktiven Strahlung Schädigungen hervor (vgl. S. 1967).

Das reine Metall (bisher nur in Grammmengen isoliert), das wegen seiner Radioaktivität im Dunkeln leuchtet (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 21.77$ Jahre), lässt sich aus dem Oxid nach Umwandlung in das Fluorid AcF_3 oder Chlorid $AcCl_3$ durch Reduktion mit Lithium oder Kalium gewinnen.

Physikalische Eigenschaften

Alle Glieder der Scandiumgruppenelemente sind *silberglänzende*, an Luft bleigrau anlaufende relativ *weiche* Metalle. Und zwar stellen *Scandium* (Dichte = 2.985 g/cm^3) und *Yttrium* (Dichte = 4.472 g/cm^3) *Leichtmetalle, Lanthan* (Dichte = 6.162 g/cm^3) und *Actinium* (Dichte = 10.07 g/cm^3) *Schwermetalle* dar, die mit *hexagonal-dichtester* (Sc, Y, La) bzw. *kubisch-dichtester* (Ac) Metallatompackung kristallisieren (Sc: kein Modifikationswechsel bis über 1000 °C; Y: Umwandlung bei 1478 °C in eine kubisch-raumzentrierte Metallatompackung; La: Umwandlung bei 310/868 °C in eine kubisch-dichteste/kubisch raumzentrierte Metallatompackung). Die Metalle lassen sich zu Folien sowie Blechen walzen und sind gegen Atmosphärilien bei Raumtemperatur wegen Bildung einer Oxidschutzschicht beständig. Die *Schmelz-/Siedepunkte* betragen für Scandium 1539/2832 °C, für Yttrium 1523/3337 °C, für Lanthan 920/3454 °C, für Actinium 1050/3300 °C, die *elektrischen Leitfähigkeiten* [Ω^{-1} cm^{-1}] 1.64×10^4 (Sc), 1.75×10^4 (Y), 1.75×10^5 (La), ? (Ac). Lanthan wird unterhalb -268 °C supraleitend. Vgl. Tafeln IV und V.

Chemische Eigenschaften

Alle Elemente der Scandiumgruppe sind starke Reduktionsmittel (stärker als Aluminium: ε_0 für Al/Al^{3+} = -1.676 und -2.310 V für pH = 0 und 14). Sie werden deshalb an der *Luft* rasch matt (Bildung einer schützenden Oxidhaut) und verbrennen bei erhöhter Temperatur glatt zu Oxiden M_2O_3. Ferner reagieren sie mit *Halogenen* bereits bei Raumtemperatur, mit den meisten anderen Nichtmetallen in der Wärme. *Wasser* reduzieren sie in feinverteiltem Zustand oder beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung; auch sind sie in *verdünnten Säuren* unter H_2-Entwicklung löslich.

Verwendung, Legierungen

Scandium hat bisher keine Anwendung gefunden. Andererseits stellt **Yttrium** ein großtechnisches Produkt dar und wird z. B. in der „*Reaktortechnik*" aufgrund seines *geringen Neutroneneinfangquerschnitts* für gezogene Rohre zur Aufnahme von Uranstäben sowie in Form von Kontrollstäben genutzt. Des weiteren dienen *Yttriumoxide* als „*Luminophore*"[4], nämlich mit Eu^{3+} aktiviertes Y_2O_3 (*rote* Fluoreszenz) für Fernsehbildröhren und Leuchtstofflampen, mit Tb^{3+} aktiviertes Y_2O_2S (*grüne* und *blaue* Fluoreszenz) für Fernsehbildröhren und Radarröhren, mit Ce^{3+} aktiviertes $Y_3Al_5O_{12}$ (*gelbe* Fluoreszenz) für Lichtpunktabtaströhren. Dichte „Y_2O_3-*Keramik*" (Smp. 2432 °C) zeichnet sich durch hervorragende Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen aus. Eine Y/Co-Legierung ist zurzeit eine der besten Materialien für „*Permanentmagnete*". Yttriumgranate $Y_3M_5O_{12}$ dienen als „*Mikrowellenfilter*" in Radarsystemen (M = Fe) sowie als „*Schmucksteine*" (M = Al; Diamantersatz), das Yttriumcuprat $YBa_2Cu_3O_7$ stellt einen „*Supraleiter*" mit einer Sprungtemperatur von 95 K dar. Unter den Legierungen von **Lanthan** wirken $LaCo_5$ als „*Dauermagnet*", $LaNi_5$ als „*Wasserstoffspeicher*". Hochreines La_2O_3 dient wegen seines hohen Brechungsindex als Additiv zu optischen „*Gläsern*" für Kameralinsen. Mit seltenen Erden dotierte La-Verbindungen *fluoreszieren* bei Elektronenstrahlanregung mit *roter* Farbe. In diesem Zusammenhang hat $LaCl_3$ in der Festkörperspektroskopie Bedeutung erlangt (beim Einbau kleiner Mengen von Actinoidtrichloriden in $LaCl_3$-Einkristalle lassen sich die Fluoreszenzspektren der betreffenden Actiniode bei tiefen Temperaturen anregen). Vgl. bzgl. Sc, Y, La auch *Interstitielle Verbindungen* (S. 282). **Actinium** findet in Verbindung mit Beryllium Verwendung zur „*Erzeugung von Neutronen*" für die Aktivierungsanalyse u. a. von Erzen, Legierungen.

---

[4] **Luminophore** („*Leuchtstoffe*") emittieren nach *Bestrahlung* die gespeicherte Energie augenblicklich („*Lumineszenz*") oder bis zu mehrere Stunden verzögert („*Phosphoreszenz*") in Form *sichtbaren Lichts*. Sie bestehen aus feinen, 1 bis 5 μm großen Teilchen aus farblosen Oxiden, Oxidsulfiden, Sulfiden, Phosphaten, Halogeniden vorwiegend der Erdalkalimetalle, des Zinks oder Yttriums, in welche *Aktivatoren* (Übergangsmetall, Lanthanoide) als *Leuchtzentren* und gegebenenfalls *Sensibilisatoren* (z. B. Sb^{3+}, Pb^{2+}, Ce^{3+}) in Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-4} g/mol eingebaut sind (Gewinnung durch Glühen homogen vermahlener Rohstoffmischungen bei 1000 bis 1400 °C). Beispiele für Luminophore, die jeweils in dünner Schicht aufgebracht werden, sind neben den erwähnten Y-haltigen Stoffen **Y_2O_3, Y_2O_2S** und **$Y_3Al_5O_{12}$** mit Mn^{4+} aktiviertes **$Mg_2GeO_4 \cdot 1.5MgO \cdot 0.5MgF_2$** (*rot*; Hg-Hochdrucklampen), mit Mn^{2+}/Sb^{3+} aktiviertes **$Ca_5(PO_4)_3(Cl,F)$** (*blau* und *gelborange*; Leuchtstofflampen), **$CaWO_4$** ohne Aktivator (*blauviolett*; für Leuchtstofflampen), Sn^{2+} aktiviertes **$(Sr,Mg)_3(PO_4)_2$** (*rosarot*; für Leuchtstofflampen, Hg-Hochdrucklampen), mit Eu^{2+} aktiviertes **BaF(Cl,Br)** (*blau*, in der Röntgentechnik), mit Mn^{2+} aktiviertes **Zn_2SiO_4** (*grün*; für Oszillographen), mit Ag^+/Cl^- bzw. Cu^+/Cl^- aktiviertes **ZnS** (*grün*; für Radarröhren), mit Zn^{2+} aktiviertes **ZnO** (*grün*; für Lichtpunktabtaströhren).

Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium in Verbindungen

In ihren Verbindungen betätigen die Elemente der Scandiumgruppe praktisch nur die **Oxidationsstufe + 3** (z. B. MF_3, M_2O_3, $M(OH)_3$). Zwar bilden die Metalle Verbindungen wie ScH_2, ScI_2, ScO, YH_2, YC_2, LaH_2, LaI_2, LaS, LaC_2, in denen sie *zweiwertig* zu sein scheinen. Diese Verbindungen sind aber metallische Leiter und dementsprechend als $M^{3+}[(H^-)_2e^-]$, $M^{3+}[(I^-)_2e^-]$, $M^{3+}[(O^{2-})e^-]$, $M^{3+}[(S^{2-})e^-]$ oder $M^{3+}[(C{\equiv}C^{2-})e^-]$ mit *dreiwertigen* Metallionen zu formulieren. Es sind nur einige echte *niedrigwertige* Elementclusterhalogenide mit formalen Oxidationsstufen von M **kleiner + 3** bekannt. Somit verhalten sich die Scandiumgruppenmetalle als Übergangselemente *atypisch*, da man für letztere u. a. die Bildung der Oxidationsstufe + 2 (Abgabe der beiden s-Außenelektronen) erwartet.

Die allgemeine Reaktionsfähigkeit (der *unedle Charakter*) der Elemente der Scandiumgruppe wächst mit steigender Ordnungszahl von Scandium über Yttrium bis Lanthan und sinkt dann – u. a. als Folge relativistischer Effekte (S. 340) – wieder zum Actinium hin ab, wie unter anderem aus den nachfolgend wiedergegebenen **Potentialdiagrammen** für den Übergang der Metalle **in wässeriger Lösung** in den dreiwertigen Zustand bei pH = 0 (erste Zeile) und 14 (zweite Zeile) hervorgeht:

pH = 0:	Sc^{3+}	$\xrightarrow{-2.03}$	**Sc**	Y^{3+}	$\xrightarrow{-2.37}$	**Y**	La^{3+}	$\xrightarrow{-2.38}$	**La**	Ac^{3+}	$\xrightarrow{-2.13}$	**Ac**
pH = 14:	$Sc(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.60}$	**Sc**	$Y(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.85}$	**Y**	$La(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.80}$	**La**	$Ac(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.5}$	**Ac**

Die bevorzugte **Koordinationszahl** von Scandium(III) ist *sechs* (oktaedrisch in $[ScF_6]^{3-}$, $[Sc(OSMe_2)_6]^{3+}$, $[Sc(bipy)_3]^{3+}$, $[Sc(acac)_3]$ mit bipy = 2,2′-Bipyridyl, acac = Acetylacetonat). Es treten aber auch niedriger und höher koordinierte Komplexe des Scandiums auf (KZ z. B. *fünf* in $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ und *neun* in $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$). Bevorzugte Koordinationszahlen von Yttrium(III) und Lanthan(III) sind *acht* (quadratisch-antiprismatisch in $[Y(H_2O)_8]^{3+}$, $Y(acac)_3(H_2O)_2]$; dodekaedrisch in $[Y(acac^F)_4]^-$ mit $acac^F = CF_3COCHCOCF_3^-$; kubisch in $[La(bipyO_2)_4]^{3+}$ mit $bipyO_2$ = 2,2′-Bipyridyldioxid) und *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch in $[Y(OH)_3]$, $[La(H_2O)_9]^{3+}$, $LaCl_3$). Man kennt jedoch auch Komplexe, in welchen dreiwertiges Yttrium und Lanthan Koordinationszahlen *kleiner acht* (z. B. *sechs* in $[M(NCS)_6]^{3-}$ und *sieben* in $[Y(acac)_3(H_2O)]$ mit oktaedrischem bzw. überkappt-oktaedrischem Bau) und *größer neun* aufweisen (z. B. *zehn* in $[Y(NO_3)_5^{2-}$ und $[La(EDTA)(H_2O)_4]$ mit EDTA = Ethylendiamintetraacetat; *zwölf* in $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$).

Die zu elektronegativeren Partnern ausgehenden **Bindungen** der Elemente der Scandiumgruppe sind im wesentlichen *elektrovalenter Natur*. Die **Metallionen** M^{3+} stellen hierbei harte Lewis-Säuren dar, die bevorzugt mit harten Lewis-Basen wie F^- oder O-haltigen Liganden Komplexe bilden, wobei die Stabilität der Komplexe ML_n für M^{3+} in Richtung Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} abnimmt (z. B. Stabilitätskonstanten der 1:1 Komplexe von M^{3+} und $EDTA^{4-} = 10^{23}$ (Sc), 10^{18} (Y), 10^{16} (La)). Insgesamt gleicht die Komplexchemie von Sc^{3+} mehr der von Al^{3+}, die Komplexchemie von Y^{3+} bzw. La^{3+} mehr der der Lanthanoid-Ionen Ln^{3+}, da die *Radien* von Sc^{3+} und Al^{3+} sowie die von Y^{3+}, La^{3+} und Ln^{3+} in ähnlichen Bereichen liegen (0.7–0.9 bzw. 1.0–1.2 Å; vgl. S. 1930 sowie Anh. IV).

Vergleichende Betrachtungen

Wie bereits erwähnt (S. 1513), *ähneln* die Metalle Sc, Y, La, Ac der III. Nebengruppe in ihren Eigenschaften vielfach mehr den *Anfangsgliedern* B und Al der III. Hauptgruppe, als dies die Endglieder Ga, In, Tl der III. Hauptgruppe tun (vgl. hierzu das auf S. 1042 Gesagte). Dies betrifft allerdings nur die **dreiwertigen Stufen** M^{3+}, für welche die Außenelektronen im Falle von B^{3+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+} übereinstimmend einer mit 8 Elektronen vollbesetzten s- und p-Unterschale angehören, während sich die Außenelektronen im Falle von Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} in mit 18 Elektronen vollbesetzten s-, p- und d-Unterschalen befinden. So *nimmt* etwa in Richtung B, Al, Sc, Y, La (III. Haupt- und III. Nebengruppe) wie in Richtung Be, Mg, Ca, Sr, Ba der *unedle Charakter* der Elemente E sowie die *Basizität* der Hydroxide $E(OH)_3$ einsinnig *zu* und die *Wasserlöslichkeit* der Sulfate $E_2(SO_4)_3$ einsinnig *ab*, während in Richtung B, Al, Ga, In, Tl (III. Hauptgruppe) der unedle Elementcharakter ab Al abnimmt, die Basizität von $E(OH)_3$ beim Übergang von Al nach Ga hin sinkt und sich die Sulfatlöslichkeiten in Richtung E = Ga, In, Tl erhöhen.

In der **nullwertigen Stufe** befinden sich die drei Valenzelektronen von Ga, In und Tl andererseits wie die der leichteren Homologen B und Al in einer s- (2 Elektronen) und p-Nebenschale (1 Elektron), die betreffenden drei Elektronen von Sc, Y, La und Ac in einer s- (2 Elektronen) und einer d-Nebenschale (1 Elektron), weshalb man ja auch erstere Elemente zur III. Haupt-, letztere zur III. Nebengruppe rechnet. Naturgemäß kommen dem p-Außenelektron der Borgruppenelemente etwas andere Bindungseigenschaften als dem d-Außenelektron der Scandiumgruppenelemente zu, was sich in *unterschiedlichen Element-Eigenschaftsänderungen* beim Übergang von B und Al zu Sc, Y, La, Ac bzw. zu Ga, In, Tl äußert. So

nimmt etwa die Atomisierungsenergie der Metalle in Richtung B, Al, Ga, In, Tl (563, 326, 277, 243, 182 kJ/mol) *einsinnig ab*, beim Übergang von Al (326 kJ/mol) zu Sc, Y, La (378, 421, 431 kJ/mol) aber *abrupt zu*. Offensichtlich führen also die Wechselwirkungen der d-Elektronen zu stärkeren Bindungen als die der p-Elektronen. Unterschiede zwischen den Elementen der III. Haupt- und Nebengruppen bestehen auch in der Beständigkeit von **Zwischenwertigkeiten**. So bilden Ga, In, Tl Verbindungen des Typs MX mit *einwertigen* Metallen (Abgabe des p-Außenelektrons), während Sc, Y, La solche des Typs MX_2 mit (formal) *zweiwertigen* Metallen (Abgabe der beiden s-Elektronen) anstreben.

2 Verbindungen des Scandiums, Yttriums, Lanthans und Actiniums[1]

Wasserstoffverbindungen

Die Metalle Sc, Y, La und Ac nehmen Wasserstoff bei 200 °C und darunter unter Bildung elektrisch gut leitender, nicht-stöchiometrischer dunkelfarbiger, spröder **binärer Hydride** bis zur *Grenzstöchiometrie* **ScH_2**, **YH_2**, **LaH_2**, **AcH_2** auf (S. 287, 1744), in welchen die H-Atome tetraedrische Lücken einer kubisch-dichtesten Packung von M^{3+}-Ionen besetzen (Abgabe eines Metallelektrons an das Leitungsband des Hydrids (vgl. *Interstitielle Verbindungen*, S. 282)). YH_2 und LaH_2 vermögen unter Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit weiteren Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie **YH_3** und **LaH_3** (*blauschwarze* Stoffe) aufzunehmen, in welchen die H-Atome tetraedrische und oktaedrische Lücken einer kubisch-dichtesten (La) bzw. hexagonal-dichtesten Packung (Y) von M^{3+}-Ionen besetzen. Bezüglich der **Boran-Addukte $M(BH_3)_3$** vgl. S. 1071, 1744.

Halogenverbindungen

Von Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium ist jeweils ein Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid **MX_3** bekannt (bezüglich Farbe, Smp., Sdp., ΔH_f vgl. Tab. 136; von AcX_3 sind die Kenndaten noch nicht sicher bekannt). Ferner existieren niedrigwertige Chloride und Bromide der Zusammensetzung **$MX_{<2}$**, sowie elektrisch-leitende Iodide **$MI_2 = M^{3+}[(I^-)_2e^-]$**. Die **Darstellung** der wasserfreien Halogenide MX_3 erfolgt mit Vorteil *aus den Elementen* (im Falle der Fluoride besser M_2O_3 + gasförmiges HF), die der Hydrate $MX_3 \cdot nH_2O$ durch Auflösen der *Oxide* M_2O_3 in *Halogenwasserstoffsäure* (die Entwässerung der Hydrate ist infolge Hydrolyse meist nur im HX-Strom möglich). Beim Zusammenschmelzen von MX_3 und M bilden sich die erwähnten Halogenide mit geringem Halogengehalt.

Tab. 136 Halogenide und Oxide von Sc, Y, La[a)]

	Fluoride	**Chloride**[b)]	**Bromide**[b)]	**Iodide**[c)]	**Oxide**[c)]
Sc	**ScF_3**, *weiß* Smp./Sdp. 1552/1607 °C – VF_3-Strukt., KZ 6[d)]	**$ScCl_3$**, *weiß* Smp./Sdp. 968/1342 °C ΔH_f −925.7 kJ/mol $CrCl_3$-Strukt., KZ 6[d)]	**$ScBr_3$**, *weiß* Smp. 970 °C ΔH_f −623.0 kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6[d)]	**ScI_3**, *gelb* Smp. 953 °C ΔH_f ca. −600 kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6[d)]	**Sc_2O_3**, *weiß* Smp. 2403 °C ΔH_f −1910 kJ/mol (vgl. Ln_2O_3-Strukt.)[d)]
Y	**YF_3**, *weiß* Smp./Sdp. 1155/2230 °C ΔH_f −1720 kJ/mol YF_3-Strukt., KZ 9[d)]	**YCl_3**, *weiß* Smp./Sdp. 721/1507 °C ΔH_f −1001 kJ/mol $CrCl_3$-Strukt., KZ 6[d)]	**YBr_3**, *weiß* Smp./Sdp. 904/1470 °C – BiI_3-Strukt.? KZ 6[d)]	**YI_3**, *gelb* Smp./Sdp. 997/1310 °C ΔH_f −599.5 kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6[d)]	**Y_2O_3**, *weiß* Smp. 2432 °C ΔH_f −1907 kJ/mol (vgl. Ln_2O_3-Strukt.)[d)]
La	**LaF_3**, *weiß* Smp./Sdp. 1493/2330 °C – LaF_3-Strukt., KZ 11[d)]	**$LaCl_3$**, *weiß* Smp./Sdp. 860/1730 °C ΔH_f −1104 kJ/mol UCl_3-Strukt., KZ 9[d)]	**$LaBr_3$**, *weiß* Smp./Sdp. 783/1580 °C – UCl_3-Strukt., KZ 9[d)]	**LaI_3**, *gelb* Smp./Sdp. 779/1405 °C ΔH_f −700.9 kJ/mol $PuBr_3$-Strukt., KZ 8[d)]	**La_3O_3**, *weiß* Smp./Sdp. 2256/4200 °C ΔH_f −1918 kJ/mol (vgl. Ln_2O_3-Strukt.)[d)]

a) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1519). – **b)** Man kennt auch *niedrigwertige Chloride* und *Bromide* von Sc, Y und La der Stöchiometrie **$MX_{<2}$** (z. B. $ScCl_{1.7}$, $ScCl_{1.6}$, $ScCl_{1.4}$, ScCl). – **c)** Man kennt auch *Iodide* der Stöchiometrie **$MI_2 = M^{3+}[(I^-)_2e^-]$** (z. B. *metallisch blauschwarzes* ScI_2 und LaI_2; Smp. 892 und 820 °C) und *Oxide* der Stöchiometrie **MO** = $M^{3+}[(O^{2-})e^-]$ (z. B. *goldgelbes* LaO). – **d)** **VF_3-Struktur** = verzerrte ReO_3-Struktur: oktaedrische Koordination (S. 1550); **YF_3-Struktur** = verzerrte **UCl_3-Struktur** (S. 1970) mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatischer Koordination; **LaF_3-Struktur:** fünffach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination; **YCl_3- ($CrCl_3$-, $AlCl_3$-)** bzw. **BiI_3-Struktur:** Y bzw. Bi in oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer kubisch-dichtesten bzw. hexagonal-dichtesten Metallatompackung (S. 833, 1152); **$PuBr_3$-Struktur** = **UCl_3-Struktur**: Schichtenstruktur mit Pu in zweifach überkappt-trigonal-prismatischen Lücken der Koordinationszahl 8.

Strukturen. Wie im Falle der Erdalkalimetalldihalogenide wächst die Koordinationszahl der Metallionen der *Trihalogenide* von Elementen der Scandiumgruppe mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls und – weniger einschneidend – mit abnehmender Ordnungszahl des Halogens (vgl. Tab. 136). Hierbei bilden die Fluoride $\mathbf{MF_3}$ (einschließlich AcF_3), das Chlorid $\mathbf{LaCl_3}$ und das Bromid $\mathbf{LaBr_3}$ *Raumstrukturen*, die verbleibenden Halogenide $\mathbf{MX_3}$ *Schichtstrukturen* aus (vgl. Tab. 136). Die *niedrigwertigen Iodide* kristallisieren mit CdI_2-Struktur ($\mathbf{ScI_2}$) bzw. $MoSi_2$-Struktur ($\mathbf{LaI_2}$), die *niedrigwertigen Scandiumchloride* (Entsprechendes gilt für die Bromide) enthalten andererseits *Metallcluster* von Scandiumatomen: **ScCl** (*schwarz*, Schichtstruktur mit der Schichtfolge ... ClScScClClScScCl ...; schwächere ScSc-Bindungen innerhalb und stärkere zwischen den Scandiumschichten), $\mathbf{Sc_7Cl_{10}} = ScCl_{1.4}$ (mit Chlorid komplexierte, positiv-geladene Doppelketten von Sc_6-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten sowie – parallel hierzu – negativ-geladene Ketten von $ScCl_6$-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten), $\mathbf{Sc_2Cl_3} = ScCl_{1.5}$ (Struktur unbekannt), $\mathbf{Sc_5Cl_8} = ScCl_{1.6}$ (mit Chlorid komplexierte Ketten von Sc_6-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten sowie – parallel hierzu – negativ-geladene Ketten von $ScCl_6$-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten), $\mathbf{Sc_7NCl_{12}} = Sc^{3+}[Sc_6(@N)Cl_{12}]^{3-}$ (früher als $Sc_7Cl_{12} = ScCl_{1.7}$ formuliert; der Bau des (hier) mit N^{3-} zentrierten Sc_6Cl_{12}-Clusters entspricht dem von isoelektronischem $Nb_6Cl_{12}^{2+}$ bzw. $Tc_6Cl_{12}^{2+}$ (S. 1558); das zentrale Atom kann auch C oder B sein). Entsprechende Strukturen kommen wohl auch den niedrigwertigen Chloriden und Bromiden von Yttrium und Lanthan zu (z. B. **YX**, $\mathbf{Y_2X_3}$, **LaBr**).

Eigenschaften. Die Fluoride MF_3 sind in Wasser schlecht, die übrigen Halogenide („zerfließlich") gut löslich. ScF_3 löst sich anders als YF_3 und LaF_3 in Anwesenheit von überschüssigem Fluorid unter Bildung von $[ScF_6]^{3-}$. Es sind auch andere *Halogenokomplexe* $[ScCl_6]^{3-}$, $[YF_4]^-$, $[LaF_4]^-$, $[LaF_6]^{3-}$, $[LaCl_6]^{3-}$ gewinnbar. Beim Erhitzen der Hydrate $MX_3 \cdot nH_2O$ bilden sich *Halogenidoxide* **MOX**. Bezüglich der Verwendung von $LaCl_3$ vgl. S. 1515).

Chalkogenverbindungen

Die **Oxide** $\mathbf{M_2O_3}$ (vgl. Tab. 136) bilden sich beim *Verbrennen* von Sc, Y, La, Ac an der *Luft* oder beim *Glühen* der Oxalate, Nitrate und anderer Salze als *weiße* Pulver (sechsfache Metallkoordination im Falle von Sc_2O_3 und Y_2O_3 mit O-Atomen, siebenfache im Falle von La_2O_3). Bezüglich der Verwendung von Y_2O_3 u. a. als Luminophor und als Keramik vgl. S. 1515. Lanthanoxid La_2O_3 reagiert in frisch bereitetem Zustande mit Wasser so heftig, dass es sich ähnlich wie gebrannter Kalk löschen lässt; geglüht kann man es zu Tiegeln verarbeiten. Die **Trihydroxide** $\mathbf{M(OH)_3}$ erhält man durch Zugabe von *Alkalimetallhydroxid* zu den *Metallsalzlösungen* in Form gelatinöser Niederschläge (L für $Sc(OH)_3/Y(OH)_3/La(OH)_3 = 1 \times 10^{-23}/8 \times 10^{-23}/1 \times 10^{-20}$). $Sc(OH)_3$ ist eine schwache Base (schwächer als $Al(OH)_3$; Sc-Salze hydrolysieren in Wasser stark), $La(OH)_3$ eine starke Base ($La(OH)_3$ absorbiert an der Luft CO_2). $Y(OH)_3$ nimmt eine Mittelstellung hinsichtlich seiner Basizität ein. Mit Säuren reagieren die Trihydroxide unter „*Salzbildung*" (in saurer Lösung liegen neben hydratisiertem Sc^{3+} auch hydratisierte Ionen $Sc(OH)^{2+}$, $Sc(OH)_2^+$, $Sc_2(OH)_2^{4+}$, $Sc_3(OH)_4^{5+}$ und $Sc_3(OH)_5^{4+}$ vor):

$$M(OH)_3 + 3H^+ + nH_2O \rightarrow [Sc(H_2O)_6]^{3+}, [Y(H_2O)_8]^{2+}, [La(H_2O)_9]^{3+}.$$

Nur $Sc(OH)_3$ und Sc_2O_3 wirken auch als Säuren und setzen sich mit Alkalimetallhydroxiden bzw. Oxiden zu **„Scandaten"** um:

$$Sc(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Sc(OH)_6]^{3-}; \quad Sc_2O_3 + nO^{2-} \rightarrow 2[ScO_2]^- \text{ bzw. } 2[ScO_3]^{3-}.$$

Bei der Reaktion von Sc, Y, La und Ac mit Schwefel-, Selen- oder Tellurdampf bilden sich Sulfide, Selenide und Telluride der Stöchiometrie **MY** bzw. $\mathbf{M_2Y_3}$.

Salze von Oxosäuren. Beim Auflösen der *Hydroxide* $M(OH)_3$ in verdünnter Schwefelsäure und Eindunsten der Lösungen kristallisieren die „*Sulfate*" $\mathbf{Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O}$ (geht bei Entwässerung in ein Penta-, Tetra- und Dihydrat bzw. – bei 250 °C – in wasserfreies Sulfat über und bildet Doppelsulfate des Typus $MSc(SO_4)_2$ sowie $M_3Sc(SO_4)_3$), $\mathbf{Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O}$ (bildet Doppelsulfate) und $\mathbf{La_3(SO_4)_3 \cdot 6H_2O}$ aus. Die Löslichkeit der Sulfate nimmt wie im Falle der Sulfate der links benachbarten Erdalkalimetalle mit steigender Atommasse ab.

In analoger Weise wie die Sulfate lassen sich Salze anderer Oxosäuren („*Nitrate*", „*Carbonate*", „*Oxalate*", „*Phosphate*") der dreiwertigen Elemente der Scandiumgruppe durch Auflösen der Trihydroxide in den entsprechenden Säuren gewinnen. Die Schwerlöslichkeit der Oxalate kann zur Fällung der dreiwertigen Ionen genutzt werden. In einer wässrigen Oxalatlösung löst sich $Sc_2(ox)_3$ gut, $Y_2(ox)_3$ mittelmäßig und $La_2(ox)_3$ schlecht unter Komplexsalzbildung auf.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Die Elektronegativitäten von Sc (1.2), Y (1.1), La (1.1), Ac (1.0) sind kleiner als die von Al (1.5) bzw. liegen im Bereich von Na (1.0), Mg (1.2). Demgemäß kommt den aus den *Elementen gewinnbaren*, sehr stabilen, hochschmelzenden Verbindungen der Sc-Gruppenelemente mit den nicht- oder halbmetallischen *Pentelen*, *Tetrelen* und *Trielen* ein vergleichsweise hoher elektrovalenter Bindungscharakter zu. Gleichwohl sind die **Nitride MN** (NaCl-Struktur; formal liegen dreiwertige Sc-Gruppenelemente vor; S. 658), **Phosphide MP** (NaCl-Struktur, S. 755), **Carbide $\mathbf{M_nC}$** ($n = 3$, 2, 1; Besetzung oktaedrischer Lücken einer kubisch-dichtesten M-Atompackung) bzw. **$\mathbf{MC_2}$** (CaC_2-Struktur mit Acetylenidionen; man kennt auch $M_2C_3 \triangleq M_4(C_2)_3$; vgl. S. 884) und **Boride $\mathbf{MB_n}$** ($n = 2$, 4, 6, 12; vgl. S. 1048) Metalle oder Halbleiter. Sie *dienen* u. a. als *Hydrierungskatalysatoren* für Alkine (z. B. YC_2, LaC_2), zur Herstellung *elektrisch leitender Keramiken* (z. B. YC_2, LaC_2), für die Umwandlung *ortho*-$H_2 \leftrightarrows$ *para*-H_2 (z. B. ScC).

Neben *Nitriden der Sc-Gruppenmetalle* kennt man **Nitridometallate** (S. 1771): **$[Sc^{III}N_2]^{3-}$** (*blassgelb*; Li^+-Ionen in einem Raumnetz aus vierfach eckenverknüpften ScN_4-Tetraedern in $Li_3Sc^{III}N_2$ (vgl. SiO_2); gewinnbar gemäß $LiN_3 + ScN \leftrightarrows Li_3ScN_2$: Hin-/Rückreaktion bei 750/780 °C). Der Verbindung **$\mathbf{InNLa_3}$** kommt $CaTiO_3$-Struktur zu (kubisch-dichteste La_3In-Packung vom geordneten Cu_3Au-Typ (S. 1437) mit N in oktaedrischen Lücken NLa_6; ferner kennt man auch **$\mathbf{InCLa_3}$**). Auch bilden die Sc-Gruppenelemente flüchtige Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (z. B. $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$; gewinnbar aus MCl_3 und $LiN(SiMe_3)_2$; pyramidaler Bau (!) mit M an der Pyramidenspitze und ≮ NMN um 115°; Bildung von Donoraddukten möglich), des weiteren mit *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

Organische Verbindungen des Scandiums, Yttriums und Lanthans[1]

Unter den wenigen bisher gewonnenen Triorganylen von Sc, Y und La seien genannt: „*Trialkylmetalle*“ **$\mathbf{MR_3}$** (R z. B. CH_2tBu, CH_2SiMe_3, $CH(SiMe_3)_2$; Ditetrahydrofuranate $MR_3(THF)_2$ mit trigonal-bipyramidalem Bau gewinnbar), „*Triphenylmetalle*“ **$\mathbf{MPh_3}$** (M = Sc, Y; für M = La in Form von $LiLaPh_4$ isoliert) und „*Tricyclopentadienylmetalle*“ **$\mathbf{MCp_3}$** (gewinnbar aus MCl_3 und NaCp in THF). Im Falle von $ScCp_3$ bzw. $LaCp_3$ sind $M(\eta^5\text{-Cp})_2$-Gruppen über η^1,η^1- bzw. η^5,η^2-gebundene Cp-Gruppen zu Ketten verknüpft. Die Derivate Cp_2MX haben dimeren Bau: $Cp_2M(\mu\text{–}X)_2MCp_2$ (X u. a. H, Cl, CN, OMe, NH_2, Alkyl). Die Verbindung $M(\eta^6\text{-Mes*})_2$ (M = Sc, Y; Mes* = 2,4,6-$C_6H_2tBu_3$) stellen die ersten Beispiele für Organyle mit nullwertigen Elementen der Scandiumgruppe dar.

Kapitel XXV

Die Titangruppe

Zur *Titangruppe* (IV. Nebengruppe bzw. 4. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente *Titan* (Ti), *Zirconium* (Zr), *Hafnium* (Hf) und *Rutherfordium* (Rf, *Eka-Hafnium*, Element 104). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Ti), auf S. 1533 (Zr, Hf) und im Kap. XXXVII (Rf) besprochen.

Die Elemente der Titangruppe schließen sich, abgesehen von der um 1 Einheit erhöhten Wertigkeit, in ihren Eigenschaften an die unmittelbar vorausgehende III. Nebengruppe (3. Gruppe) an, treten allerdings in mehreren Oxidationsstufen auf und zeigen eine höhere Komplexbildungstendenz. Auch zu den Elementen der IV. Hauptgruppe (14. Gruppe) besteht noch eine gewisse Verwandtschaft, mit dem Unterschied, dass die Metalle der IV. Nebengruppe viel unedler sind.

Während Titan und Zirconium 4 Stellen nach einem Edelgas (Ar bzw. Kr) folgen, steht Hafnium 18 Stellen nach einem solchen (Xe), weil sich hier noch die Gruppe der 14 Lanthanoide (Ausbau der 4f-Schale) einschiebt. Da mit diesem Einbau (Erhöhung der – von den f-Elektronen nur unvollkommen abgeschirmten – Kernladungszahl um 14 Einheiten) eine Kontraktion der Atome („*Lanthanoid-Kontraktion*", S. 1934) verbunden ist, haben Zirconium und Hafnium trotz ihrer um den Faktor 2 verschiedenen Atommasse praktisch *gleiche Metallatom-* (Zr: 1.59, Hf: 1.56 Å) und *Ionenradien* (Zr^{IV}: 0.86, Hf^{IV}: 0.85 Å für KZ 6), was einerseits eine um den Faktor 2 größere Dichte des Hafniums (Zr: 6.51, Hf: 13.31 g/cm^3) und andererseits eine außerordentliche Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Zirconium und Hafnium zur Folge hat (vgl. S. 1535). Diese Ähnlichkeit war der Grund dafür, dass das Hafnium als geringfügiger Mineral-Begleiter des Zirconiums erst 134 Jahre nach letzterem entdeckt wurde (S. 1533).

Am Aufbau der Erdhülle sind die Elemente der Titangruppe mit 0.42 (Ti), 0.016 (Zr) und 0.0003 Gew.-% (Hf) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis Ti : Zr : Hf von rund 1400 : 50 : 1.

1 Das Titan[1, 2, 3]

1.1 Das Element Titan[1, 2, 3]

Vorkommen

Titan gehört nicht zu den seltenen Elementen, sondern ist häufiger als selbst so wohlbekannte Elemente wie Stickstoff, Chlor, Kohlenstoff, Phosphor, Fluor, Mangan, Schwefel, Barium, Chrom, Zink, Nickel, Kupfer (vgl. S. 78) und steht in der Reihenfolge der Häufigkeit an 10. Stelle nach dem Magnesium und

---

[1] **Literatur.** R. J. H. Clark: „*Titanium*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 355–417; COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Titanium*" (vgl. Vorwort); ULLMANN: „*Titanium and Titanium Alloys*", „*Titanium Compounds*", **A27** (1995); GMELIN: „*Titanium*", Syst.-Nr. **41**; R. J. H. Clark: „*The Chemistry of Titanium and Vanadium*", Elsevier, New York 1968; R. I. Jaffee, N. E. Promisel (Hrsg.): „*The Science, Technology and Applications of Titanium*", Pergamon Press, New York 1970. Vgl. auch Anm. 8.

[2] **Geschichtliches.** Titan wurde 1791 von dem Engländer William Gregor (in einem Eisensand aus Cornwall, der das Mineral Ilmenit enthielt) und 4 Jahre später (1795), unabhängig hiervon, von dem Deutschen Martin Heinrich Klaproth (im Mineral Rutil) *entdeckt*, der dem Element nach den mythologischen *Titanen*, den ersten Söhnen der Erde, den **Namen** gab. *Elementares* Titan wurde erstmals von J. J. Berzelius 1825 durch Reduktion von K_2TiF_6 mit Natrium als schwarzes Pulver gewonnen. Die erste technische Darstellung erfolgte 1938 durch W. Kroll (s. u.).

[3] **Physiologisches.** Titan ist für Organismen *nicht essentiell* (der Mensch enthält normalerweise kein Titan) und gilt als *nicht toxisch*.

Wasserstoff. Da es aber in der Natur sehr verteilt und daher jeweils nur in kleinen Konzentrationen – und zwar nur in **gebundener** Form als **Oxid** – vorhanden ist, macht seine Anreicherung Schwierigkeiten. Besonders verbreitet ist das Titan in *eisenhaltigen Erzen*, namentlich im „*Ilmenit*" $FeTiO_3$ (S. 1528; *schwarzes*, körniges, in USA, Kanada, Australien, Skandinavien, Malaysia abgebautes Material). Weiterhin kommt das Titan in der Natur als „*Titanit*" $CaTiO[SiO_4]$, als „*Perowskit*" $CaTiO_3$ (S. 1527) und vor allem als *Titandioxid* TiO_2 vor. Letzteres Mineral existiert in drei verschiedenen Kristallformen: gewöhnlich als tetragonaler „*Rutil*"[4] (technisch wichtigstes vorwiegend in Australien gewonnenes Ti-Mineral neben Ilmenit), seltener als tetragonaler „*Anatas*"[4] und rhombischer „*Brookit*"[4]; S. 1527).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Titan besteht aus den 5 Isotopen $^{46}_{22}Ti$ (8.2%), $^{47}_{22}Ti$ (7.4%; für *NMR*), $^{48}_{22}Ti$ (73.8%), $^{49}_{22}Ti$ (5.4%; für *NMR*) und $^{50}_{22}Ti$ (5.2%). Das *künstliche* Nuklid $^{44}_{22}Ti$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 48$ Jahre) wird in der *Tracertechnik* genutzt.

Darstellung

Die Darstellung des Titans kann nicht durch Reduktion des Oxids mit Kohlenstoff erfolgen, da sich hierbei *Carbid* TiC (Smp. 3070 °C) bzw. bei Anwesenheit von Luft zusätzlich noch *Nitrid* TiN (Smp. 2950 °C) – in Form kupferroter Mischkristalle $TiC \cdot 4\,TiN$ – bildet. Als *Titanschwamm* erhält man das Metall jedoch bei der *Reduktion von Titantetrachlorid* mit *Magnesium* (**„Kroll-Prozess"**). Die **technische Gewinnung** beinhaltet hiernach die Herstellung von $TiCl_4$ aus TiO_2, die Reduktion von $TiCl_4$ zu Ti[5] sowie gegebenenfalls die Reinigung des erhaltenen Titans.

Herstellung von Titantetrachlorid aus Titanoxiden. $TiCl_4$ (S. 1524) entsteht beim Überleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von *Koks* und *Titandioxid* bei 700–1000 °C:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO + 80.4\,kJ. \quad (1)$$

Wichtigster **technischer Rohstoff** für diesen Prozess ist der Ilmenit $FeTiO_3$, der natürlich meist in Verbindung mit Fe_3O_4 vorkommt (normalerweise 42–60% TiO_2 und 58–40% Eisenoxide). Da der hohe Eisengehalt bei der Chlorierung stört, erfolgt zunächst eine *Anreicherung des TiO_2-Gehalts*.

Hierzu wird das $FeTiO_3/Fe_3O_4$-Gemisch im elektrischen Lichtbogenofen (S. 745) bei hohen Temperaturen mit Koks reduziert, wobei flüssiges Eisen entsteht, das sich am Boden des Ofens ansammelt und periodisch abgestochen wird. Abstechen der auf dem Eisen schwimmenden flüssigen Ti-haltigen Phase liefert eine *Titanschlacke* (80–87% TiO_2), die gemahlen, mit Kokspulver vermischt und dann mit Chlor bei 700–1000 °C umgesetzt wird (die Chlorierung erfolgt entweder stationär in einem Ofen oder nichtstationär in einem, durch eine heiße Zone führenden Fließbett im Cl_2-Gegenstrom).

Das gebildete *rohe*, eisenhaltige Titantetrachlorid ($2FeTiO_3 + 7Cl_2 + 6C \rightarrow 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$) wird durch fraktionierende Destillation gereinigt.

Reduktion von Titantetrachlorid zu Titan. Das auf die oben beschriebene Weise gewonnene $TiCl_4$ leitet man in einen auf 900–1000 °C erhitzten, unter einer Helium- oder Argonatmosphäre stehenden Eisenbehälter, an dessen Boden sich ein Bad aus flüssigem Magnesium (Smp. 650 °C) befindet. Gemäß

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2 + 479.8\,kJ$$

setzt sich hierbei das Titantetrachlorid mit dem Magnesium in exothermer Reaktion zu **Titanschwamm** sowie zu Magnesiumchlorid um, welches sich als Flüssigkeit (Smp. 714 °C) am Boden des Behälters ansammelt und periodisch abgestochen wird. Die Aufbereitung des aus dem Reaktionsgefäß herausgespanten und vermahlenen Titanschwamms, der aus ca. 55–65% Ti, 25% $MgCl_2$ und 10–20% Mg besteht, erfolgt durch Auslaugen mit 10%iger Salzsäure

[4] Rutil: von rutilus (lat.) = rötlich, nach der roten Farbe des natürlichen Rutils; Anatas: von anateinein (griech.) = emporstrecken; Brookit: nach dem engl. Kristallographen H. J. Brook (1771–1857).

[5] Mit CaH_2 lässt sich TiO_2 auch direkt zu Ti bzw. Titanhydriden $TiH_{<2}$ reduzieren („*Hydrimet-Verfahren*", S. 295). $TiO_2 + 2CaH_2 \rightarrow Ti + 2CaO + 2H_2$.

bzw. mit Königswasser oder – besser – durch Abdestillation von $MgCl_2$ und Mg im Vakuum. Im letzteren Falle erhält man ein **Titan**, das im Mittel noch 0.0002% H, 0.05% O, 0.007% N, 0.07% Cl, 0.08% Mg, 0.13% Fe, 0.03% Si und 0.1% C enthält.

Das erhaltene $MgCl_2$ wird der Elektrolyse zur Gewinnung von Magnesium (S. 1225), das seinerseits wieder in den Kroll-Prozess zurückgeht, zugeführt. Insgesamt wird somit Titantetrachlorid in Titan und Chlor übergeführt: $804.7\,kJ + TiCl_4 \rightarrow Ti + 2Cl_2$.

Statt mit Magnesium wird die Reduktion von $TiCl_4$ in der Technik auch mit Natrium im Temperaturbereich 801 °C (Smp. von NaCl) bis 881 °C (Sdp. von Na) durchgeführt: $TiCl_4 + 4\,Na \rightarrow Ti + 4\,NaCl + 810.3$ kJ. Die *Vorteile* dieses Verfahrens sind: niedrigerer Schmelzpunkt des Reduktionsmittels, höhere Reaktionsgeschwindigkeit, leichtere Auslaugung des Titanschwamms. Als *Nachteil* erweist sich, dass gebildetes NaCl wegen seines hohen Schmelzpunktes (801 °C) nicht abgestochen werden kann.

Auch durch Schmelzelektrolyse in Alkalimetallchloriden als Elektrolyt lässt sich $TiCl_4$ in Titan umwandeln. Elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Titan spielen insbesondere zur Aufarbeitung von *Titanschrott* (Anode) eine Rolle (Abscheidung von reinem Titan an einer Stahlkathode). Bedeutung könnte die schmelzelektrolytische Darstellung von Titan aus gesintertem oder gepresstem TiO_2-Pulver in Calciumchlorid als Elektrolyt erlangen (TiO_2-beladene Kathode, Graphitanode, 800–950 °C, 2.8–3.2 V Elektrodenspannung).

Reinigung von Titan. Sehr reines Titan ist durch *thermische Zersetzung des Tetraiodids* erhältlich:

$$376\,kJ + TiI_4 \rightarrow Ti + 2\,I_2.$$

Hierzu (vgl. Transportreaktionen, S. 1409) erwärmt man nach dem **„Verfahren von van Arkel und de Boer“** in einem evakuierten, einer Wolfram-Glühlampe ähnlichen Gefäß eine Mischung von pulverförmigem *Titan* und wenig *Iod* auf 500 °C, wobei sich das *Tetraiodid* bildet, welches verdampft und sich an einem elektrisch auf 1600 °C *erhitzten*, sehr dünnen *Wolframdraht* zersetzt. Das Titan scheidet sich am Wolframdraht mit der Zeit in Form eines Stabes ab; das freiwerdende Iod bildet mit dem Titanpulver immer wieder von neuem Iodid (vgl. hierzu „*Halogenlampen*“, S. 1583). Eine Ultrareinigung des gebildeten Titans kann durch „*Elektromigration*“[6] erfolgen.

Physikalische Eigenschaften

Reines Titan ist *silberglänzend*, *duktil* und gut schmiedbar, schmilzt bei 1667 °C, siedet bei 3285 °C, *leitet* den *elektrischen Strom* sowie die *Wärme* sehr gut (besser als Scandium) und besitzt als „*Leichtmetall*“ die Dichte 4.506 g/cm³ (vgl. Tafel IV). Unter Normalbedingungen kristallisiert es mit *hexagonal-dichtester* Metallatompackung (**α-Ti**), oberhalb 882.5 °C mit kubisch-innenzentrierter Packung (**β-Ti**).

Chemische Eigenschaften

Eine charakteristische Eigenschaft von Titan ist seine *Korrosionsbeständigkeit* gegen *Atmosphärilien* (Luft, Wasser usw.), die sich dadurch erklärt, dass es sich leicht durch Überziehen mit einer äußerst dünnen zusammenhängenden Oxidschutzhaut chemisch wie die Nachbarelemente Sc, V, Cr *passiviert*. Beim Erhitzen verbrennt es andererseits lebhaft; in fein verteiltem Zustand ist es sogar *pyrophor*.

Setzt man eine frische Bruchfläche von Titan der Einwirkung von Sauerstoff von 25 bar bei Zimmertemperatur aus, so verbrennt das Metall spontan und vollständig zum Dioxid. Das Phänomen ist auf oberflächliches Schmelzen des Titans infolge der Reaktionswärme und schnelle Diffusion des gebildeten Oxids in das geschmolzene Metall zurückzuführen, wobei immer wieder eine neue Metalloberfläche für die weitere Verbrennung zur Verfügung steht. *Zirconium* verhält sich in dieser Hinsicht ganz analog, weil

[6] Bei dem Verfahren der **„Elektromigration“** wird der metallene Aufwachsstab (z. B. Ti, Zr, Hf, V, Th) zwischen zwei massive Cu-Elektroden eingespannt und im Hochvakuum ($< 10^{-8}$ mbar) durch einen Gleichstrom auf eine ca. 50 °C unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur erhitzt. Dabei wandern die elektropositiven Verunreinigungen zur Kathode, die elektronegativen zur Anode, während das Mittelstück nach einiger Zeit mit einer Reinheit von > 99.99% hinterbleibt (vgl. das „*Zonenschmelzen*“, S. 920).

auch hier das Oxid im geschmolzenen Metall löslich ist, während *Magnesium* und *Aluminium*, bei denen dies nicht der Fall ist, keine analoge Erscheinung zeigen.

Ähnlich wie sich Titan bei Erwärmung mit *Sauerstoff* zu TiO_2 vereinigt, reagiert es mit den meisten anderen Nichtmetallen, z. B. mit *Wasserstoff* zu TiH_2 (reversibler Prozess), mit *Stickstoff* zu TiN (Titan „brennt" in Stickstoff), mit *Halogenen* zu $TiHal_4$, mit *Schwefel* zu TiS_2, mit *Kohlenstoff* zu TiC, mit *Silicium* zu TiSi, mit *Bor* zu TiB. Bereits durch Spuren von H, O, N bzw. C wird das Metall *spröde*, was seine Verarbeitung erheblich erschwert.

Gemäß seinen Normalpotentialen (siehe Potentialdiagramme, unten) ist Titan ein *unedles* Metall (unedler als Zink, etwas edler als Scandium, vgl. Anh. VI). Trotzdem löst es sich wegen der erwähnten *Passivierung* meist nicht in *kalten Mineralsäuren* auf. In *heißer Salzsäure* bildet sich demgegenüber violettes $TiCl_3$, in *Flusssäure* – selbst in der Kälte – *farbloses* H_2TiF_6. Durch *wässeriges Alkali* wird Titan selbst beim Erhitzen *nicht angegriffen*.

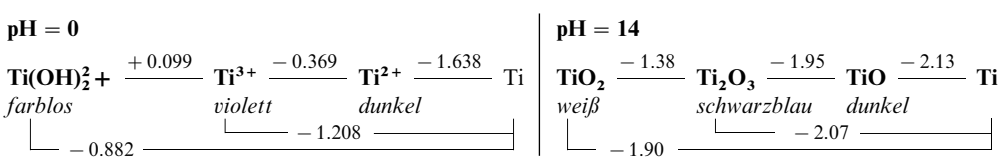
Verwendung, Legierungen

Da **Titanmetall** (Weltjahresproduktion: über 100 Kilotonnen) die Qualität von Aluminiumlegierungen und von rostfreiem Stahl in sich vereinigt und weitere *„hervorragende Eigenschaften"* wie große *mechanische Festigkeit* bei *geringem Gewicht, hohem Schmelzpunkt, niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Korrosionsbeständigkeit* gegenüber Atmosphärilien, Meerwasser, Bleichlaugen, Salpetersäure, Königswasser besitzt, ist es seit 1945 als besonders vielseitig geeigneter – wenn auch vergleichsweise teurer – **Werkstoff** in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Technische Verwendung findet das Titan demgemäß in der Stahlindustrie zur Herstellung eines *„Titanstahls"*, der besonders widerstandsfähig gegen Stöße und Schläge ist und daher u. a. zur Herstellung von *Eisenbahnrädern* und von *Turbinen* dienen kann. Ferner verwendet man Titan – gegebenenfalls mit geringen Mengen anderer Metalle wie Al, Sn legiert – als Werkstoff im *Flugzeug-* und *Schiffsbau*, in der *Raketen-* und der *Reaktor*-Technik, in der *Medizin* (Knochennägel, Prothesen, Nadeln aus 90% Ti/6% Al/4% V, wegen geringer Scherfestigkeit nicht für Schrauben, Platten geeignet), sowie für chemische *Industrieanlagen*. Auch sind *Kochtöpfe, Uhr-Armbänder, Modeschmuck* aus Titan im Handel. Eine besondere Anwendung findet Titan bei der Herstellung dünner und leichter *Brillengläser* hoher Brechkraft, darüber hinaus bei *farbigem Mischschmuck*, den man erhält, wenn man eine $(NH_4)_2SO_4$-Lösung auf dem Metall elektrochemisch zersetzt. **Elektroden** aus mit Edelmetallen oder Edelmetalloxiden überzogenem Titan (*„aktivierte Elektroden"*) finden bei der Chloralkali-Elektrolyse, der Perchlorat-Herstellung, der Elektrodialyse, der Galvanotechnik usw. Anwendung. Unter den Titan-**Verbindungen** werden TiB, TiN, TiC als *„Hartstoffe"* (vgl. Interstitielle Verbindungen), TiO_2 als *„Weißpigment"* genutzt.

Titan in Verbindungen

In seinen Verbindungen betätigt Titan insbesondere die **Oxidationsstufe** $+4$ (z. B. $TiCl_4$, TiO_2), ferner $+3$ (z. B. $TiCl_3$, Ti_2O_3) sowie $+2$ (z. B. $TiCl_2$, TiO). Man kennt allerdings auch Verbindungen mit Titan in den Oxidationsstufen $+1$, **0**, -1 und -2 (zum Beispiel $[Ti(NR_2)_2(N_2)]_2^-$ mit $R = SiMe_3$; $[Ti(bipy)_3]$, $[Ti(bipy)_3]^-$ mit bipy = 2,2′-Bipyridyl; $[Ti(CO)_6]^{2-}$).

Während die Titan(II)-Verbindungen nur in *fester* Form, nicht dagegen *wassergelöst* beständig sind (Wasserstoffentwicklung), existieren die Titan(III)- und Titan(IV)-Verbindungen auch **in wässriger Lösung**, und zwar Ti(III) als *violettes* Hexahydrat $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, Ti(IV) in saurer Lösung in Form *farbloser* hydratisierter Ionen $[Ti(OH)_2]^{2+}$ und $[Ti(OH)_3]^+$. Die Instabilität der zweiwertigen Titanstufe in Wasser ergibt sich auch aus **Potentialdiagrammen** der Oxidationsstufen $+4$, $+3$, $+2$ und 0 des Titans für den sauren und alkalischen Bereich, wonach Ti^{2+} aus Wasser Wasserstoff freisetzen muss (Analoges gilt für elementares Titan; Ti^{3+} ist bei pH 14 instabil):



Weder Ti^{2+} noch Ti^{3+} vermögen in Wasser in eine höhere und eine niedrigere Oxidationsstufe zu disproportionieren.

Die bevorzugte **Koordinationszahl** von Titan(IV) ist *sechs* (oktaedrisch in **Ti**F_6^{2-}, **Ti**O_2). Es betätigt aber auch die Zahlen *vier* (tetraedrisch in **Ti**Cl_4), *fünf* (trigonal-bipyramidal in [**Ti**$OCl_2(NMe_3)_2$], quadratisch-pyramidal in **Ti**OCl_4^{2-}, **Ti**O (porphyrin)), *sieben* (pentagonal-bipyramidal in [**Ti**$Cl(S_2CNMe_2)_3$], überkappt-trigonal-prismatisch in [**Ti**$(O_2)F_5]^{3-}$) und *acht* (dodekaedrisch in **Ti**$(NO_3)_4$, **Ti**$(S_2CNEt_2)_4$). Titan(III) tritt u. a. mit den Zähligkeiten *drei* (trigonal-planar in **Ti**$[N(SiMe_3)_2]$), *fünf* (trigonal-bipyrimidal in [**Ti**$Br_3(NMe_3)_2$]) und *sechs* (oktaedrisch in **Ti**F_6^{3-}, **Ti**$Cl_3(THF)_3$), Titan (II,I,0,-I) mit der Zähligkeit *sechs* auf (oktaedrisch in **Ti**Cl_2, [**Ti**$(bipy)_3$], [**Ti**$(bipy)_3^-$]. Die 6fach koordinierten Ti(-II)- und 7fach koordinierten Ti(0)-Verbindungen besitzen Edelgas-Elektronenkonfiguration.

Die **Bindungen** des besonders beständigen *vierwertigen* Titans weisen deutliche *kovalente Anteile* auf, weswegen z. B. $TiCl_4$ – anders als das höchstoxidierte Chlorid des Periodennachbarn Scandium – *molekular* gebaut und unter Normalbedingungen *flüssig* ist. Die vierwertige Titanstufe ähnelt dabei entfernt der vierwertigen Zinnstufe (Ionenradius Ti^{4+} 0.745, Sn^{4+} 0.830 Å für KZ = 6; Atomradius Ti(IV) 1.32, Sn(IV) 1.40 Å).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration* der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften der **Titanionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Titangruppe S. 1309f und 1535.

1.2 Verbindungen des Titans[1, 7]

1.2.1 Titan(IV)-Verbindungen (d^0)[1, 7]

Wasserstoffverbindungen

Ein dem Silicium-, Germanium- und Zinntetrahydrid entsprechendes **Titantetrahydrid TiH_4** ließ sich bisher nicht gewinnen. Seine Existenz konnte jedoch in der Gasphase nachgewiesen werden. Mit *Lithiumalanat* $LiAlH_4$ reagiert *Titantetrachlorid* andererseits in etherischer Lösung bei $-110\,^\circ C$ unter Bildung eines *farblosen*, festen, etherunlöslichen AlH_3-Addukts **Ti$(AlH_4)_4$** = $TiH_4 \cdot 4\,AlH_3$ („*Titan(IV)-alanat*"), das oberhalb von $-90\,^\circ C$ in Titan, Aluminium und Wasserstoff zu zerfallen beginnt.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Darstellung. Unter den Titanhalogeniden (Tab. 137) wird **Titantetrachlorid $TiCl_4$** *großtechnisch* durch „*Carbochlorierung*" von TiO_2 bei 700–100 °C gewonnen (vgl. S. 1521), analog entsteht das Tetrabromid **$TiBr_4$** durch „*Carbobromierung*" von TiO_2:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO; \qquad TiO_2 + 2C + 2Br_2 \rightarrow TiBr_4 + 2CO.$$

Die Darstellung des Tetrafluorids **TiF_4** und Tetraiodids **TiI_4** erfolgt andererseits durch „*Halogenidierung*" bei über 100 °C:

$$TiCl_4 + 4HF \rightarrow TiF_4 + 4HCl; \qquad 3TiO_2 + 4AlI_3 \rightarrow 3TiI_4 + 2Al_2O_3.$$

Eigenschaften (vgl. Tab. 137). $TiCl_4$ stellt wie $SnCl_4$ eine stechend riechende, wasserhelle, an feuchter Luft rauchende *farblose* Flüssigkeit dar, welche durch *Wasser* leicht unter Bildung von hydratisiertem Titandioxid zersetzt wird: $TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl$ (durch Einwirkung von As_2O_3 oder Cl_2O lässt sich $TiOCl_2$ gewinnen, z. B.: $TiCl_4 + Cl_2O \rightarrow TiOCl_2 + 2Cl_2$). Die Hydrolysetendenz wächst hierbei in Richtung TiF_4 (farblos), $TiCl_4$ (*farblos*), $TiBr_4$ (*orangefarben*), TiI_4 (*rotbraun*), sodass von TiF_4 sogar ein Hydrat $TiF_4 \cdot 2\,H_2O$ isoliert werden kann.

Wie $SnCl_4$ bildet $TiCl_4$ mit vielen Donoren wie Ethern R_2O, Aminen NR_3, Phosphanen PR_3, Arsanen AsR_3, Phosphorylhalogeniden POX_3 stabile **Komplexe** wie etwa $[TiCl_4 \cdot 2PR_3]$ (R z. B. Et, Ph; oktaedrisch) oder $[TiCl_4(OPCl_3)_2]$ (oktaedrisch, $OPCl_3$-Liganden in *cis*-Stellung), $[TiCl_4(OPCl_3)]_2$ (zwei Cl-Brücken zwischen den beiden oktaedrisch koordinierten Ti-Atomen). Umsetzung von $TiCl_4$ mit *Alkoholen* ROH ergibt gemäß $TiCl_4 + 2HOR \rightarrow TiCl_2(OR)_2 + 2HCl$ und $TiCl_2(OR)_2 + 2HOR \rightarrow Ti(OR)_4 + 2HCl$

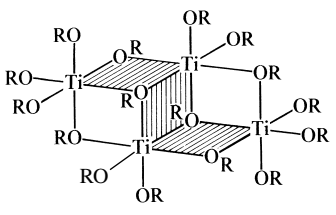
[7] **Literatur.** T. Mukaiyama: „*Titantetrachlorid in der organischen Synthese*", Angew. Chem. **89** (1977) 858–866; Int. Ed. **16** (1977) 817; R. Colton, J. H. Canterford: „*Titanium*" in Halides of the First Row Transition Metals", Wiley 1969, S. 37–106; P. Mountford: „*New titanium imido chemistry*", Chem. Commun. (1997) 2127–2134; mehrere Autoren: „*Properties of Nanostructured TiO_2 working Elektrode*", Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 1161–1530.

Tab. 137 Halogenide, Oxide und Sulfide des Titans (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[a)]

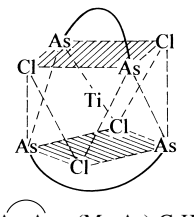
	Fluoride	**Chloride**[b)]	**Bromide**[b)]	**Iodide**	**Oxide**[c)]	**Sulfide**[d)]
Ti(II)	–	**$TiCl_2$**, *schwarz*[e)] 1035/1500 °C ΔH_f − 477 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	**$TiBr_2$**, *schwarz*[e)] Zers. 400 °C ΔH_f − 398 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	**TiI_2**, *schwarz* Zers. 400 °C ΔH_f − 255 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	**TiO**, *bronzef.* 1737/3227 °C ΔH_f − 517 kJ NaCl-Strukt., KZ 6	**TiS**, *goldbraun* Smp. 1927 °C NiAs-Strukt., KZ 6
Ti(III)	**TiF_3**, *violett* Dispr. 0/IV 950° ΔH_f − 1319 kJ ≈ VF_3-Strukt., KZ 6	α-**$TiCl_3$**, *violett*[e)] Dispr. II/IV 475 °C ΔH_f − 691 kJ BiI_3-Strukt., KZ 6	**$TiBr_3$**, *violett* Dispr. II/IV 400 °C ΔH_f − 553 kJ BiI_3-Strukt., KZ 6	**TiI_3**, *violett* Dispr. II/IV 350 °C ΔH_f − 335 kJ NbI_3-Strukt., KZ 6	**Ti_2O_3**, *schwarz* Smp. 2127 °C ΔH_f − 1537 kJ Korund-Str., KZ 6	**Ti_2S_3**, *schwarz* ≈ NiAs-Strukt., KZ 6
Ti(IV)	**TiF_4**, *weiß* Sblp. 284 °C ΔH_f − 1549 kJ SnF_4-Strukt., KZ 6	**$TiCl_4$**, *farblos* − 24.1/136.5 °C ΔH_f − 750.6 kJ T_d-Symmetrie, KZ 4	**$TiBr_4$**, *orangef.* 38.3/233.5 °C ΔH_f − 649 kJ T_d-Symmetrie, KZ 4	**TiI_4**, *rotbraun* 155/377 °C ΔH_f − 427 kJ T_d-Symmetrie, KZ 4	**TiO_2**, *weiß*[f)] Smp. 1843 °C ΔH_f − 945 kJ Rutil-Strukt., KZ 6	**TiS_2**, *bronzef.* CdI_2-Strukt., KZ 6

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide** und **Trielide** (vgl. S. 1531). – **b)** Man kennt auch *schwarze*, hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Chloride sowie Bromide Ti_7X_{16}, die im Sinne von $TiX_4 \cdot 6TiX_2$ zwei- und vierwertiges Titan enthalten, wobei die Ti^{2+}-Ionen an den Ecken eines Dreiecks lokalisiert sind. – **c)** Man kennt ferner „*Suboxide*" Ti_2O, Ti_3O, Ti_6O (O in Lücken einer hexagonal-dichten Ti-Atompackung) sowie *Magnéli*-Phasen Ti_nO_{2n-1} mit Scherstruktur ($n = 3$–10, 20). – **d)** Man kennt ferner Sulfide im Bereich TiS bis TiS_2 wie Ti_3S_4, Ti_4S_5, Ti_4S_8, Ti_8S_9 (Ti in oktaedrischen Lücken dichtester S-Atompackungen). – **e)** *Braunes* β-$TiCl_3$ (flächenverknüpfte Oktaeder) geht bei ca. 300 °C in α-$TiCl_3$ über. – **f)** Außer Rutil (Dichte = 4.27 g/cm³) kennt man *Anatas* (Smp. 1560 °C; Dichte = 3.9 g/cm³; ΔH_f ca. − 955 kJ/mol) und *Brookit* (Dichte = 4.17 g/cm³; Anatas und Brookit gehen beide beim Erhitzen in Rutil über).

Titansäureester $TiCl_2(OR)_2$ und $Ti(OR)_4$, die durch ihre oligomere Natur charakterisiert sind. So ist etwa der Ethylester $Ti(OEt)_4$ in festem Zustand *tetramer* (a), in Benzollösung *trimer*. Koordinationszahlen *größer sechs* liegen etwa in dem aus $TiCl_4$ und o-Bis(dimethylarsanyl)benzol $(Me_2As)_2C_6H_4$ (*diars*) zugänglichen Komplex $[TiCl_4(diars)_2]$ (b) (antikubisch) und in dem aus $TiCl_4$ und N_2O_5 erhältlichen Tetranitrat $Ti(NO_3)_4$ (c) (dodekaedrisch) vor. Durch Anlagerung von Alkalichloriden an $TiCl_4$ entstehen die gelben „*Hexachlorotitanate*" $M^I_2[TiCl_6]$ mit oktaedrischem $TiCl_6^{2-}$-Ion. Auch TiF_4 und $TiBr_4$ bilden solche Halogenokomplexe TiX_6^{2-}, während TiI_4 dazu nicht befähigt ist.

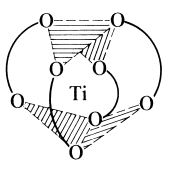


(a) **$[Ti_4(OEt)_{16}]$**



As As = $(Me_2As)_2C_6H_4$

(b) **$[Ti(diars)_2Cl_4]$**



O O = NO_3

(c) **$[Ti(NO_3)_4]$**

Strukturen. In der Gasphase sind die Tetrahalogenide TiX_4 monomer und weisen tetraedrischen Bau auf (T_d-Molekülsymmetrie). TiF_4 liegt in fester Phase als fluoridverbrücktes Polymer mit TiF_6-Oktaedern vor (vgl. SnF_4, S. 1011) während $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 die TiX_4-Tetraederstruktur beibehalten und Molekülgitter bilden.

Verwendung. $TiCl_4$ kommt große Bedeutung als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Titan (S. 1521), Titandioxid (s. u.) und Ziegler-Natta-Katalysatoren (S. 1170, 1532) zu. Ferner dient es als Edukt für die meisten technisch wichtigen titanorganischen Verbindungen (s. dort). Das Iodid TiI_4 spielt eine Rolle bei der Reinigung von Titan nach van Arkel und de Boer (S. 1522).

Cyanide (S. 1759). *Braunes* **Titan(IV)-cyanid Ti(CN)$_4$** entsteht durch Einwirkung von Ac—CN (Ac = CH_3CO) auf $Ti(OiPr)_4$ in Aceton als in organischen Medien unlösliches Pulver.

Azide (S. 1761). Die Reaktion von TiF_4 mit Me_3SiN_3 liefert in Acetonitril das mit dem Pseudohalogenid $Ti(CN)_4$ verwandte **Titan(IV)-azid Ti(N$_3$)$_4$**. Es fällt als amorpher *orangefarbener*, explosiver Festkörper an, welcher sich – anders als $Si(N_3)_4$ bzw. $Ge(N_3)_4$ – nicht aus isolierten, sondern aus N-verbrückten $Ti(N_3)_4$-Molekülen aufbaut. Mit $Ph_4P^+N_3^-$ bilden sich aus $Ti(N_3)_4$ in CH_3CN die *orangefarbenen Azid-*

okomplexe $\mathbf{Ti(N_3)_5^-}$, bzw. $\mathbf{Ti(N_3)_6^{2-}}$ (trigonal-pyramidaler bzw. oktaedrischer Bau; die Thermostabilität nimmt mit wachsendem Azidgehalt der Verbindungen zu: $[PPh_4^+]_2[Ti(N_3)_6]$ schmilzt bei 191 °C ohne Zersetzung).

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (S. 1762). Unter den Titanoxiden (Tab. 137) existiert **Titandioxid $\mathbf{TiO_2}$** in drei Modifikationen als *Rutil*, *Anatas* und *Brookit* (vgl. Anm.[2]), unter denen die ersten beiden Formen begehrte Weißpigmente sind (s. u.).

Darstellung. *Natürlich vorkommendes* TiO_2 ist meist mit Eisenoxiden verunreinigt und deshalb dunkel bis schwarz. Es muss vor seiner Verwendung als Weißpigment gereinigt werden. TiO_2 wird *technisch* darüber hinaus in großem Maße aus Ilmenit $FeTiO_3$ nach dem älteren *Sulfatverfahren* (ca. $\frac{2}{3}$ der Welterzeugung) sowie nach dem neueren *Chloridverfahren*, das auch zur Reinigung von TiO_2 genutzt wird, gewonnen.

Zur Herstellung von TiO_2 nach dem Sulfatverfahren behandelt man die aus Ilmenit $FeTiO_3$ durch Reduktion mit Koks bei über 1200 °C erhältliche *Titanschlacke* (vgl. Ti-Darstellung) mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100–180 °C und behandelt den hierbei gewonnenen Aufschlusskuchen – gegebenenfalls unter Zusatz von Eisenschrott zur Reduktion von dreiwertigem Eisen ($2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$; Fe^{3+} würde neben TiO_2 in störender Weise als braunes $Fe(OH)_3$ ausfallen) – mit Wasser bei Temperaturen unterhalb 85 °C, wobei Ti in Form von *Titanylsulfat* $TiOSO_4$ in Lösung geht. Nach Lösungsfiltration kristallisiert man dann durch Abkühlen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ („*Grünsalz*“) aus, das abgetrennt und zum Teil auf dem Wege über SO_2 wieder in Schwefelsäure zurückverwandelt wird (vgl. S. 584). Anschließend *hydrolysiert* man gelöstes $TiOSO_4$ durch Erwärmen auf 95–110 °C und fällt durch gleichzeitiges Eindampfen der Lösung *Titandioxid-Hydrat* $TiO_2 \cdot xH_2O$ aus, welches in Drehrohröfen bei 800–1000 °C zu feinkörnigem *Anatas*, oberhalb 1000 °C zu grobkörnigem *Rutil* gebrannt wird (in Anwesenheit von Rutilkeimen entsteht bei 800–1000 °C feinkörniger Rutil).

Zur Erzeugung von TiO_2 nach dem Chloridverfahren führt man Ilmenit $FeTiO_3$ oder auch natürlichen Rutil mit Chlor und Koks bei 950 °C zunächst in Titantetrachlorid über (s. oben), welches nach seiner Reinigung durch Destillation mit *Wasserdampf* bei erhöhter Temperatur oder mit *Sauerstoff* bei 1000 bis 1400 °C zu feinkörnigem *Rutil* umgesetzt wird:

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl, \qquad TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2 + 145\,kJ.$$

Letzteres Verfahren ist wegen der Rückbildung von Chlor, welches zur erneuten Chlorierung von Ilmenit bzw. TiO_2 verwendet werden kann, bevorzugt.

Der nicht als Weißpigment dienende *Brookit* lässt sich hydrothermal (S. 950) aus amorphem TiO_2 in Anwesenheit von Natriumhydroxid erzeugen.

Eigenschaften. *Rutil* (vgl. Tab. 137), die häufigste Form des Titandioxids in der Natur, ist eine *weiße*, in der *Hitze gelbe* bis *orangegelbe* bei rund 1843 °C unter merklichem O_2-Partialdruck schmelzende Verbindung (Zusammensetzung beim Smp. $TiO_{1.985}$; Smp. unter O_2-Druck: 1892 °C). Die ebenfalls *weißen* TiO_2-Modifikationen Anatas und Brookit (Tab. 137) verwandeln sich, ehe sie schmelzen, in Rutil. Eine besonders charakteristische, für die Verwendung als Weißpigment erwünschte Eigenschaft von Rutil und Anatas sind deren hohe *Brechungsindizes* von 2.80 und 2.55 (andere Weißpigmente zum Vergleich: 2.37/2.01/1.64 im Falle von Zinkblende ZnS/Zinkit ZnO/Baryt $BaSO_4$).

Bei hohen Temperaturen (900 °C und darüber) lässt sich Rutil mit *Wasserstoff* oder *Titan* zu den Oxiden $\mathbf{Ti_nO_{2n-1}}$ ($n = > 9$ bis 4: *Magnéli-Phasen*; $n = 3$: Ti_3O_5; $n = 2$: Ti_2O_3), $\mathbf{TiO_{0.7-1.3}}$, $\mathbf{TiO_{<0.5}}$ *reduzieren*. In ihnen hat Titan die *Oxidationsstufen* $+4/+3$, $+3$, $+3/+2$, $+2$, $+2/0$ (bezüglich der Strukturen s. weiter unten sowie S. 1762). In analoger Weise lässt sich Na_2TiO_3 (s. u.) mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen zu *schwarzblauen*, metallisch-glänzenden, den elektrischen Strom leitenden, chemisch beständigen „*Titanbronzen*“ $Na_{0.2-0.3}TiO_2$ reduzieren (vgl. Wolframbronzen, S. 1595).

TiO_2 besitzt sowohl *saure* wie *basische* Eigenschaften, wobei der saure Charakter schwächer, der basische stärker als beim Siliciumdioxid ausgeprägt ist. So löst es sich in starken Säuren unter Bildung von **„Titan-Salzen“**, z. B. konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von wasserzersetzlichem „*Titan(IV)-sulfat*“ $Ti(SO_4)_2$ (*farblos*, auch gemäß $TiCl_4 + 6SO_3 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$ zugänglich), in konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von hydratisiertem „*Ti-*

tan(IV)-nitrat", das sich beim Behandeln mit N_2O_5 in die oben bereits erwähnte hydrolyseempfindliche wasserfreie Verbindung $Ti(NO_3)_4$ (c) (*farblos*, Smp. 58 °C) überführen lässt.

In schwefelsaurer Lösung liegt Ti(IV) in Form von $[Ti(OH)_2]^{2+}$ und $[Ti(OH)_3]^+$-Ionen vor, die zusätzlich komplexgebundenes Wasser und/oder Hydrogensulfat enthalten (z. B. $[Ti(OH)_2(HSO_4)]^+_{aq}$, $[Ti(OH)_3(HSO_4)]_{aq}$). Ein reines hydratisiertes Ti(IV)-Ion $[Ti(H_2O)_6]^{4+}$ existiert auch bei sehr kleinem pH-Wert der Lösung nicht. Aus den schwefelsauren Ti(IV)-Lösungen, die etwa beim Behandeln von Titan(IV)-sulfat $Ti(SO_4)_2$ mit Wasser entstehen, lässt sich das Titanoxidsulfat (Titanylsulfat) $TiOSO_4 \cdot H_2O$ gewinnen. Eine schwefelsaure Lösung von Ti(IV) ist das beste „*Reagens auf Wasserstoffperoxid*" (und umgekehrt), da die vorliegenden *farblosen* hydratisierten Ti(IV)-Ionen in *orangegelbe* hydratisierte Ionen $[Ti(O_2)OH]^+$ übergeführt werden:

$$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O_2 \rightarrow [Ti(O_2)OH]^+ + 2\,H_2O.$$

In $TiOSO_4$ liegen $-Ti-O-Ti-O-Ti-O$-Zickzackketten vor, wobei die Titanatome zusätzlich mit Sulfat und Wasser in der Weise koordiniert sind, dass sich eine KZ = 6 für jedes Titanatom ergibt. Eine Ti=O-Gruppierung mit doppelt gebundenem Sauerstoff liegt in TiO(porphyrin) vor (TiO-Abstand 1.619 Å). Die Peroxogruppe in $Ti(O_2)(OH)^+$ ist „*side-on*" (S. 503, 1766) an das Ti gebunden. Es lassen sich aus den Lösungen kristalline Titanperoxid-Salze (Peroxotitanyl-Salze) wie $[Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-}$, $[Ti(O_2)F_5]^{3-}$ fällen.

Beim Schmelzen von Titandioxid mit Alkalihydroxiden oder -carbonaten bilden sich andererseits **Ortho-** und **Metatitanate**(IV) $\mathbf{M^I_4TiO_4}$ und $\mathbf{M^I_2TiO_3}$, die durch Wasser leicht wieder zu Titandioxid (hydratisiert) hydrolysiert werden: $Na_4TiO_4 + (2+x)H_2O \rightarrow 4\,NaOH + TiO_2 \cdot x\,H_2O$. Als weitere, durch Zusammenschmelzen von Metalloxiden und Titandioxid erhältliche Mischoxide der Zusammensetzung $\mathbf{M^{II}TiO_3}$ und $\mathbf{M^{II}_2TiO_4}$ seien $MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $FeTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$ mit *Ilmenit*-Struktur ($FeTiO_3$-Struktur), $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$ mit *Perowskit*-Struktur ($CaTiO_3$-Struktur) sowie Mg_2TiO_4, Zn_2TiO_4, Mn_2TiO_4 mit *Spinell*-Struktur ($MgAl_2O_4$-Struktur) genannt.

Strukturen. Wie auf S. 126 angedeutet, kann man die **„Rutil-Struktur"** als eine (etwas verzerrte) hexagonal-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen beschreiben, deren oktaedrische Lücken zur Hälfte so mit Ti-Ionen gefüllt sind, dass diese ihrerseits eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden. Dabei ergeben sich in Richtung einer Gitterachse lange *Ketten* von TiO_6-Oktaedern, in denen jedes Oktaeder zwei (gegenüberliegende) *Kanten* mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam hat und die untereinander über die sechs Oktaeder*ecken* zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (vgl. Fig. 53, S. 126). Jedes Ti-Ion ist auf diese Weise oktaedrisch von 6 O- und jedes O-Ion trigonal-planar von 3 Ti-Ionen umgeben, was zur Zusammensetzung $TiO_{6/3} = TiO_2$ führt. Die Rutilstruktur wird bevorzugt von ionischen *Metalldioxiden* MO_2 und *-difluoriden* MF_2 eingenommen, bei denen das Ionenradienverhältnis eine oktaedrische Kationenkoordination begünstigt (vgl. S. 129), z. B. von TiO_2, VO_2, NbO_2, CrO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, RuO_2, OsO_2, IrO_2, GeO_2, SnO_2, PbO_2, TeO_2 und MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, PdF_2, ZnF_2, MgF_2.

Der **„Brookit-"** und **„Anatas-Struktur"** liegt anders als der Rutil-Struktur eine kubisch-dichteste O-Atompackung zugrunde, deren oktaedrische Lücken so zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt sind, dass jeder TiO_6-Oktaeder nicht nur *zwei* (Rutil), sondern *drei* (Brookit) oder sogar *vier Kanten* (Anatas) mit anderen TiO_6-Oktaedern gemeinsam hat.

In den **„Magnéli-Phasen"** sind Rutil-Blöcke mit einer Stärke von *n* TiO_6-Oktaedern in der Weise gegeneinander versetzt, dass TiO_6-Oktaeder an Flächen zusammenstoßender Blöcke vermehrt gemeinsame Kanten aufweisen. Durch eine derartige kristallographische „*Scherung*" nimmt naturgemäß das Molverhältnis von Sauerstoff zu Metall ab (vgl. S. 1592, 1762); die mit der O-Atomabnahme verbundene Verringerung der Ladung des Anionenteilgitters wird durch Ersatz einer entsprechenden Zahl vier- durch dreiwertige Ti-Atome ausgeglichen.

In der **„Perowskit-Struktur"** $CaTiO_3$ bilden die Ionen Ca^{2+} und O^{2-} zusammen eine kubisch-dichteste Packung, in deren O_6-Oktaeder-Lücken die kleinen Ti^{4+}-Ionen untergebracht sind. Man kann die Perowskit-Struktur aber auch von der ReO_3-Struktur (Fig. 331 auf S. 1630) ableiten, indem man in die Mitten der Kuboktaeder einer entsprechenden TiO_3-Anordnung die Ca-Atome einfügt. Andere Doppeloxide mit Perowskit-Struktur sind $SrTi^{IV}O_3$, $BaTi^{IV}O_3$, $CaZr^{IV}O_3$ und $CuSn^{IV}O_3$ sowie $YAl^{III}O_3$, $LaAl^{III}O_3$, $LaGa^{III}O_3$; $NaNb^{V}O_3$, $NaW^{V}O_3$; $KI^{V}O_3$. Die Perowskitstruktur tritt bei vielen ABO_3-Oxiden (Summe der Ladungen von A und B = 6) auf, bei denen eines der beiden Kationen eine dem O^{2-} ver-

gleichbare Größe aufweist (KZ 12) und das andere wesentlich kleiner ist (KZ 6). Auch Doppelfluoride wie $KZnF_3$ oder $KNiF_3$ kristallisieren in der Perowskitstruktur.

Die **„Ilmenit-Struktur"** $FeTiO_3$ leitet sich von der des Korunds (α-Al_2O_3) dadurch ab, dass die Al-Atome des Korunds (etwas verzerrte hexagonal-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen) abwechselnd gegen Ti- und Fe-Atome ausgetauscht sind (vgl. S. 1161). Auch viele andere Metalltitanate $M^{II}TiO_3$ kristallisieren in der Ilmenit-Struktur (M^{II} z. B. = Co, Ni, Mn, Cd, Mg). Die Ilmenitstruktur tritt bei vielen ABO_3-Oxiden auf, wenn beide Kationen A und B (Summe ihrer Ladungen gleich 6) annähernd gleich groß sind, z. B. bei $FeVO_3$, $LiNbO_3$, α-$NaSbO_3$, $CrRhO_3$, $FeRhO_3$, $NiMnO_3$, $CoMnO_3$.

Über die **„Spinell-Struktur"** (kubisch-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen) wurde bereits auf S. 1162 berichtet.

Titanate(IV) kristallisieren auch mit **anderen Strukturen** als den erwähnten. So enthält $\mathbf{Ba_2TiO_4}$ (ausnahmsweise) *isolierte* TiO_4-Tetraeder, homologes $\mathbf{Sr_2TiO_4}$ demgegenüber *Schichten* aus eckenverknüpften TiO_6-Oktaedern. Titanat-Schichten weisen auch $\mathbf{K_2Ti_2O_5}$ und $\mathbf{Na_2Ti_3O_7}$ auf, während dem Mischoxid $\mathbf{Na_2Ti_7O_{15}}$ eine Titanat-*Raumstruktur* zugrunde liegt.

Verwendung. Rutil – und in geringerem Ausmaß – Anatas $\mathbf{TiO_2}$ (Weltjahresproduktion: mehrere Megatonnen) sind wegen ihrer außerordentlich *hohen*, *für großes Aufhellungs-* und *Brechungsvermögen* sorgenden *Brechungsindizes*, ihrer *Ungiftigkeit* und *chemischen Beständigkeit* die meistverwandten „*Weißpigmente*" (vgl. S. 978). Kaum ein weiß gefärbter oder hell getönter Gegenstand unserer Umwelt enthält keine TiO_2-Pigmente. So stellt man Lacke, Anstrichstoffe, Kunststoffe, Druckfarben, Fasern, Papiere, Baustoffe, Email, Keramik, Puder, Salben, Zahnpasten, Salamis (weiße Umhüllung), Zigarren (weiße Asche) unter Verwendung von TiO_2-Pigmenten in Form hochkonzentrierter, fließfähiger, pumpbarer und volumetrisch dosierbarer Suspensionen her. Durch eine Reihe von Maßnahmen (Dotierung des $TiOSO_4$-Hydrolysats mit Zn^{2+}, Al^{3+}, Zr(IV), Si(IV) vor dem Glühen, Auffällen farbloser Verbindungen wie SiO_2, ZrO_2, $Al(OH)_3$ auf die Pigmentteilchen) wird noch die Wetterstabilität und Dispergierbarkeit der TiO_2-Pigmente verbessert (insbesondere UV-bestrahlter Anatas führt auf dem Wege der Bildung von OH- und O_2H-Radikalen zum beschleunigten Abbau des organischen Pigmentbindemittels und zu einer – als Kreidung bezeichneten – Freilegung der TiO_2-Teilchen. Wegen guter dielektrischer Eigenschaften findet TiO_2 auch in der „*Elektroindustrie*" (z. B. in Kondensatoren), ferner wegen seines schönen Aussehens zur Herstellung von „*Schmuck*" Verwendung. Ferner stellt TiO_2 im Bereich der „*Buntpigmente*" für Keramik, Email, Lacke, Kunststoffe vielfach das Wirtsgitter für farbgebende Übergangsmetallionen dar, z. B. das von „*Chrom-Rutil-Gelb*" $(Ti,Cr,Sb)O_2$, von „*Nickel-Rutil-Gelb*" $(Ti,Ni,Sb)O_2$, von „*Mangan-Rutil-Braun*" $(Ti,Mn,Sb)O_2$, von „*Vanadium-Rutil-Schwarz*" $(Ti,V,Sb)O_2$ oder von „*Pseudobrookit-Gelb*" $Fe_2O_3 \cdot x\,TiO_2$. In gleicher Weise dienen die *blauschwarzen* „*Magnéli-Phasen*" Ti_nO_{2n-1} als Buntpigmente[8].

Das Bariumtitanat $\mathbf{BaTiO_3}$ (aus $BaCO_3$ und TiO_2 bei 1000 °C) zeichnet sich unter den Perowskiten durch außergewöhnliche dielektrische Eigenschaften aus (Dielektrizitätskonstante bis 10000; die ferro- und piezoelektrischen Eigenschaften von $BaTiO_3$ sind die Folge davon, dass die Ti^{4+}-Ionen für die in $BaTiO_3$ aufgeweiteten Oktaederlücken zu klein sind). Man verwendet es u. a. zur Herstellung von Kompaktkondensatoren und keramischen Umwandlern in Mikrophonen, Tonabnehmern usw.

Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Titansäureester $\mathbf{Ti(OR)_4}$ („*organische Titanate*"; $Ti(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HOR$) nutzt man diese zum Aufbringen wasserabweisender, dünner, transparenter, festhaftender TiO_2-Überzüge auf eine Reihe von Materialien (Textilien, Farben, Glas, Emaillen) sowie zur Herstellung nicht laufender („*thixotroper*") Farben.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Bei der Umsetzung von *Titantetrachlorid* mit *Schwefelwasserstoff* bildet sich das diamagnetische, *bronzefarbene*, hydrolysestabile **Titandisulfid $\mathbf{TiS_2}$** (Tab. 137), welches eine CdI_2-Schichtstruktur aufweist (Halbleiter vom n-Typ) und sich mit geeigneten Stoffen zu *Intercalationsverbindungen* vereinigt. Ein *schwarzes*, graphitähnliches **Titantrisulfid $\mathbf{TiS_3}$** entsteht aus den Elementen bis 600 °C. In analoger Weise lassen sich Selenide $\mathbf{TiSe_2}$ (CdI_2-Struktur) und $\mathbf{TiSe_3}$ und das Tellurid $\mathbf{TiTe_2}$ (CdI_2-Struktur) gewinnen.

1.2.2 Titan(III)-Verbindungen (d^1)[1, 7]

Wasserstoffverbindungen

Ein **Titantrihydrid $\mathbf{TiH_3}$** konnte ebenso wie das Tetrahydrid TiH_4 (S. 1524) bisher nicht isoliert werden. Man kennt aber ein *schwarzes* Addukt $\mathbf{TiH_3L_2}$ des Hydrids mit dem Liganden $L_2 = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$

[8] Weitere wichtige Wirtsgitter für **Buntpigmente** sind außer dem erwähnten *Rutilgitter*, das auch den Pigmenten $(Zr,V)O_2$ (*gelb*), $(Sn,Cr)O_2$ (*violett*) und $(Sn,Sb)O_2$ (*grau*) zugrunde liegt, u. a. das *Spinellgitter* (vgl. S. 1162), das *Korundgitter* (z. B. *rot* bis *schwarzbraunes* $(Fe,Cr)_2O_3$, *rosafarbenes* $(Al,Mn)_2O_3$, *braunes* $(Fe,Mn)_2O_3$) und das *Zirkongitter* (z. B. *blaues* $(Zr,V)SiO_4$, *gelbes* $(Zr,Pr)SiO_4$, *rosafarbenes* $(Zr,Fe)SiO_4$).

(gewinnbar aus $(PhCH_2)_4Ti$ und H_2 bei 200 bar in L_2-haltigem Benzol). Ferner wird das Trichlorid $TiCl_3$ – wie auch das Tetrachlorid $TiCl_4$ – durch Lithiumboranat in das BH_3-Addukt **$Ti(BH_4)_3$** = $TiH_3 \cdot 3\,BH_3$ („*Titan(III)-boranat*“; vgl. S. 1071, 1744), die bisher flüchtigste Ti(III)-Verbindung, übergeführt: $TiCl_3 + 3\,LiBH_4 \rightarrow Ti(BH_4)_3 + 3\,LiCl$. Die BH_4-Gruppen des oberhalb 20 °C in TiB_2 zerfallenden Doppelhydrids wirken in festem $Ti(BH_4)_3$ offensichtlich als zweizähnige Liganden (TiH_6-Oktaeder), in gasförmigem $Ti(BH_4)_3$ als dreizähnige Liganden (TiH_9-Gerüst mit C_{3v}-Symmetrie). $Ti(BH_4)_3$ addiert in Monoglym $MeOCH_2CH_2OMe$ eine zusätzliche Boranatgruppe unter Bildung von $[Ti(BH_4)_4]^-$.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 137, S. 1525). Darstellung, Strukturen. Leitet man ein Gemisch von $TiCl_4$-Dampf und Wasserstoff durch ein auf 500 °C erhitztes Rohr, so entsteht *dunkelviolettes*, kristallines **Titantrichlorid α-$TiCl_3$** („BiI_3-Schichtstruktur“ mit kantenverknüpften $TiCl_6$-Oktaedern). Wird andererseits $TiCl_4$ mit Aluminiumalkylen in inerten organischen Medien reduziert, so erhält man das *braune*, ebenfalls kristalline **β-$TiCl_3$** (Kettenstruktur mit flächenverknüpften $TiCl_6$-Oktaedern; „*ZrI_3-Struktur*“). In analoger Weise lassen sich das *violette* Fluorid **TiF_3** (aus $TiH_{<2}$ + HF bei 700 °C; „*VF_3-Struktur*“ = verzerrte „ReO_3-Struktur“), das *schwarzviolette* Bromid **$TiBr_3$** („*BiI_3-* sowie *ZrI_3-Struktur*“) und das *dunkelviolette* Iodid **TiI_3** („*ZrI_3-Struktur*“) gewinnen (vgl. hierzu auch S. 1750).

Eigenschaften (vgl. Tab. 137). Abgesehen von TiF_3 (magnetisches Moment = 1.75 BM, entsprechend dem Vorliegen einer d^1-Elektronenkonfiguration) weisen die Trihalogenide nur kleinen Paramagnetismus auf (antiferromagnetisches, auf Titan-Titan-Wechselwirkungen deutendes Verhalten; Neél-Temperaturen 217, 180 und 434 K für $TiCl_3$, $TiBr_3$, TiI_3). β-$TiCl_3$ *wandelt* sich ohne Lösungsmittel bei 250–300 °C und in inerten Medien bei 40–80 °C in stabiles α-$TiCl_3$ *um*, das seinerseits bei 475 °C in Titan(IV)- und Titan(II)-chlorid *disproportioniert*. In analoger Weise gehen $TiBr_3$ und TiI_3 beim Erhitzen in die zwei- und vierwertige, TiF_3 aber in die null- und vierwertige Stufe über (Tab. 118; im Vakuum lassen sich TiF_3 und $TiCl_3$ bei 930 bzw. 425 °C sublimieren). Unter den *sauerstoffempfindlichen* Trihalogeniden bildet $TiCl_3$ mit *Wasser* wie Chrom(III)-chlorid (S. 1573) Hydrate von *grüner* ($[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl$) und *violetter* Farbe ($[Ti(H_2O)_6]Cl_3$).

Komplexe des dreiwertigen Titans (μ_{mag} 1.6–1.8 BM, entsprechend einem ungepaarten Elektron) haben meist die Zusammensetzung TiL_6^{3+}, $TiX_2L_4^+$, TiX_3L_3 oder TiX_6^{3-}, sind oktaedrisch gebaut und weisen in Abhängigkeit vom Liganden L Farben (vgl. S. 1368) im Bereich *purpurrot* (z. B. $Ti(H_2O)_6^{3+}$) über *blau* (z. B. $TiCl_3(NCMe)_3$), *grün* (z. B. $TiCl_3(py)_3$), *blaugrün* (z. B. $TiCl_3(THF)_3$), *purpurfarben* (z. B. TiF_6^{3-}) und *orangefarben* (z. B. $TiCl_6^{3-}$) bis *dunkelviolett* auf (z. B. $Ti(NCS)_6^{3-}$).

Cyanide (vgl. S. 1759). Lässt man auf TiX_3 in flüssigem Ammoniak Alkalimetallcyanide einwirken, so bilden sich *graugrüne* Komplexe der Zusammensetzung **$K_3Ti(CN)_6$** ($KZ_{Ti} = 6$) sowie **$M^I_4Ti(CN)_7$** (M^I = K, Rb, Cs, $KZ_{Ti} = 7$). Kalium-hexacyanotitanat(III) $K_3Ti(CN)_6$ lässt sich mit Kalium in *flüssigem Ammoniak* zu Kalium-tetracyanotitanat(II bzw. 0) *reduzieren*: **$K_4Ti(CN)_6$**, **$K_4Ti(CN)_4$**.

Chalkogenverbindungen

Intensiv *schwarzblaues* **Dititantrioxid Ti_2O_3** (*Titan-(III)-oxid*; „α-Al_2O_3-Struktur“) bildet sich durch Reduktion von TiO_2 mit Wasserstoff bei 1000 °C oder mit Titan bei 1600 °C. In analoger Weise erhält man aus TiO_2 und H_2 bei 900 °C *schwarzblaues* **Ti_3O_5**. Beide Oxide (Tab. 137 sowie S. 1762) stellen Halbleiter dar, die bei 200 °C (Ti_2O_3) bzw. 175 °C (Ti_3O_5) in einen metallisch-leitenden Zustand übergehen.

Das in Säuren schlecht lösliche Ti(III)-oxid verhält sich *basischer* als das Ti(IV)-oxid ($Ti_2O_3 + 6H^+ + 9H_2O \rightarrow 2\,Ti(H_2O)_6^{3+}$). Ganz allgemein enthalten die *violetten* Titan(III)-**Salzlösungen** das oktaedrisch gebaute, paramagnetische Hexaaqua-Ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (bezüglich der Farbe vgl. Ligandenfeld-Theorie). Auch in den Titanalaunen wie $CsTi^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ tritt das Hexaaqua-Ion auf. Wässrige $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$-Lösungen wirken schwach *sauer* $[Ti(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Ti(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$ (K_S ca. 5×10^{-3}; in konz. HCl liegt $[TiCl(H_2O)_5]^{2+}$ vor). Sie lassen sich leicht zu solchen des vierwertigen Titans oxidieren und wirken daher reduzierend (ε_0 für $Ti^{3+}/Ti(OH)_2^{2+} = +0.099$ V), z. B. auf Fe^{3+} ($\rightarrow Fe^{2+}$) oder auf Sauerstoff ($\rightarrow H_2O$). Von dieser Reduktionswirkung macht man in der Maßanalyse Gebrauch (**„Titanometrie“**), etwa zur analytischen Bestimmung von Eisen.

Schwarzes **Dititantrisulfid Ti_2S_3** („*Titan(III)-sulfid*“; NiAs-Defektstruktur; Tab. 137) entsteht beim Erhitzen von TiS_2 auf 1000 °C im Vakuum.

1.2.3 Titan(II)-Verbindungen (d^2)[1,8,9]

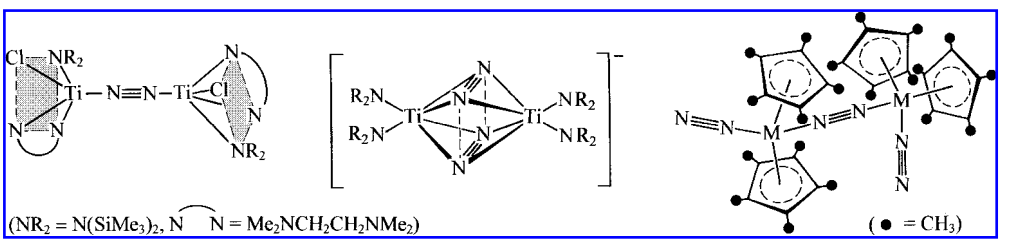
Wasserstoffverbindungen

Titan *absorbiert* bei 300–500°C Wass*erstoff* reversibel bis zur *Grenzstöchiometrie* eines **Titandihydrids TiH_2** (H in tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Ti-Atompackung; vgl. S. 282, 1744). Das Hydrid fällt als *graues*, luft- und wasserbeständiges Pulver an, das seinen Wasserstoff bei 1000°C wieder vollständig verliert („*Wasserstoffspeicher*") und sich oberhalb 400°C an der Luft entzündet. Matrixisoliertes monomeres TiH_2 ist linear gebaut. Das *technisch aus den Elementen gewonnene Hydrid* der ungefähren Zusammensetzung $TiH_{1.95}$ wird zur *Desoxidation* von Metallen, zur Herstellung von reinem *Titanpulver*, von äußerst feinteiligem *Titannitrid* oder eines festen *Verbunds* zwischen Keramik (Glas, Porzellan) und Metallen, des weiteren zur Beschichtung von Legierungen (Korrosionsschutz) und zur Gewinnung von geschäumten Metallen verwendet.

Halogenverbindungen

Schwarzes **Titandichlorid $TiCl_2$** entsteht durch *Disproportionierung* von $TiCl_3$ bei 500°C ($2\,TiCl_3 \rightarrow TiCl_2 + TiCl_4$; wegen seiner Flüchtigkeit ist $TiCl_4$ leicht abtrennbar). Entsprechend $TiCl_2$ erhält man das schwarze Bromid **$TiBr_2$** oder das *schwarzbraune* Iodid **TiI_2**. Die Dihalogenide („CdI_2-Struktur"; vgl. S. 1750), deren sehr kleiner Paramagnetismus wieder auf TiTi-Wechselwirkungen deutet, zersetzen *Wasser* als starkes Reduktionsmittel. $TiCl_2$ weist in $AlCl_3$-Schmelzen oder in NaCl-Kristallen – laut Elektronenspektren – oktaedrische Ti^{2+}-Umgebung und d^2-Elektronenkonfiguration auf.

Die Dihalogenide vermögen Liganden wie $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (tmeda) unter Bildung von **Komplexen** zu addieren, z. B.: $TiCl_2 + 2\,tmeda \rightarrow TiCl_2(tmeda)_2$. Der nach Substitution eines Cl- gegen den NR_2-Liganden ($R = SiMe_3$) hieraus gemäß: $TiCl_2(tmeda)_2 + LiNR_2 \rightarrow TiCl(NR_2)(tmeda) + tmeda + LiCl$ erhältliche Komplex $TiCl(NR_2)(tmeda)$ lagert molekularen Stickstoff unter Bildung des *braunen* Komplexes (a) an (NN-Abstand des end-on gebundenen Stickstoffs 1.289 Å; fast lineare TiNNTi-Gruppierung; quadratisch-pyramidal koordiniertes Ti). Überschüssiges $LiNR_2$ verwandelt $TiCl_2(tmeda)_2$ in Anwesenheit von N_2 unter *Reduktion* des Titans von der zwei- zur einwertigen Stufe in den *purpurschwarzen* LTi(I,II)-Stickstoffkomplex (b) (NN-Abstand der side-on gebundenen Stickstoffmoleküle 1.379 Å; verzerrt trigonal-prismatische Ti-Koordination; vgl. S. 1775):



(a) **$[(tmeda)_2(NR_2)_2Cl_2Ti_2(N_2)_2]$** (b) **$[(NR_2)_4Ti_2(N_2)_2]^-$** (c) **$[Cp^*_4Ti_2(N_2)_3]$**

Chalkogenverbindungen

Das aus Ti und TiO_2 bei 1500°C zugängliche *bronzefarbene* **Titanmonoxid TiO** (verzerrte NaCl-Struktur; metastabil; vgl. Tab. 137) stellt eine nichtstöchiometrische Verbindung mit Leerstellen sowohl im Kationen- als auch Anionenteilgitter dar: $TiO_{0.7}$ bis $TiO_{1.3}$ (in den Oxiden $TiO_{0.86}/TiO_{1.00}/TiO_{1.20}$ sind z. B. 11/15/22% der Ti-Plätze und 23/15/6% der O-Plätze unbesetzt; vgl. S. 1762). Lösungen von TiO sind in verdünnter Salzsäure bei 0°C kurze Zeit beständig und zersetzen sich dann unter H_2-Entwicklung ($Ti^{2+} + H^+ \rightarrow Ti^{3+} + \frac{1}{2}H_2$; $\varepsilon_0 = -0.369$ V).

---

[9] Man kennt zudem **niedrigwertige Titanverbindungen.** So ist Sauerstoff in elementarem Titan bis zu einer Zusammensetzung **$TiO_{0.5}$** (u. a. Ti_2O, Ti_3O, Ti_6O mit den Oxidationsstufen $+\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{3}$, $+\frac{1}{6}$ des Titans) löslich. In diesen „*Titansuboxiden*" besetzen O^{2-}-Ionen einen Teil der oktaedrischen Lücken der hexagonal-dichtesten Ti-Atompackung. Reduziert man $TiCl_4$ in Anwesenheit von 2,2′-Bipyridyl (bipy) in Tetrahydrofuran, so erhält man **$Ti(bipy)_3$** und **$Ti(bipy)_3^-$** (Oxidationsstufen von Titan formal 0, −1; d^4- bzw. d^5-Elektronenkonfiguration), durch Reduktion von $K_3Ti(CN)_6$ mit K in fl. NH_3 **$K_4Ti(CN)_4$** (nullwertiges Ti), durch Abschrecken eines Ti-Atomdampfes, CO und viel Edelgas auf 10–15 K **$Ti(CO)_6$** (nullwertiges Ti), durch Reduktion von $TiCl_4$ in $MeOCH_2CH_2OMe$ mit $KC_{10}H_8$/THF in Anwesenheit von CO und Kronenether **$Ti(CO)_6^{2-}$** (Oxidationsstufe von Ti −2).

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren, thermostabilen, hochschmelzenden **Titannitriden TiN** (*goldgelb*; Smp. 2950 °C, NaCl-Struktur; man kennt auch Ti_2N mit *anti*-Rutilstruktur; ein Nitrid Ti_3N_4 des *vierwertigen* Titans (vgl. Si_3N_4, Ge_3N_4) ist noch unbekannt; vgl. S. 658), **Titanphosphiden TiP** (≈ NiAs-Struktur; man kennt auch Ti_3P, Ti_5P, TiP_2 und *Arsenide*; vgl. S. 829), **Titancarbiden TiC** (titanähnlicher spröder Stoff, Smp. um 3140 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch Ti_2C mit defekter NaCl-Struktur; vgl. S. 884), **Titansiliciden $TiSi_2$** (Smp. 1545 °C; man kennt auch TiSi, Ti_5Si_3; vgl. S. 924) und **Titanboriden TiB_2** (*metallisch-braun*, Smp. 2980 °C, härtestes Borid; man kennt auch Ti_4B_3, TiB, TiB_5; vgl. S. 1048) zählen die Nitride, Carbide, Boride zu den **Hartstoffen** (S. 1602), wobei die elektrisch leitenden Nitride und Carbide analog den Hydriden TiH, TiH_2 *interstitielle* Verbindungen (S. 282) darstellen und demgemäß Homogenitätsbereiche aufweisen (z. B. $TiN_{0.6–1.0}$, $Ti_{0.8–1.0}C$). Aus **TiN** (Analoges gilt für ZrN) werden Tiegel für Schmelzen von Lanthanlegierungen gefertigt. Dünne *goldgelbe* TiN-Beschichtungen dienen zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Werkzeugen, Maschinenteilen, zur Auskleidung von Reaktoren und für dekorative Überzüge. **TiC** (neben WC technisch wichtigster Hartstoff) dient zur Festigkeitserhöhung von Edelstählen in der Kerntechnik und in Form von (Ti,W)C bzw. (Ti,Ta,W)C bzw. (Ti,Ta,Nb,W)C für widerstandsfähige Spitzen schnelllaufender Werkzeuge. **TiB_2** findet als Elektroden- und Tiegelmaterial bei elektrometallurgischen Prozessen, als Ersatz für Diamantstaub sowie für Beschichtungen Verwendung. Durch Einlagerung von TiB_2-Partikel in Al lassen sich die Eigenschaften (z. B. Härte) des Aluminiums verbessern; die „leichte" Legierung $Al \cdot xTiB_2$ nutzt man demgemäß anstelle schwerer Legierungen wie Stahl z. B. beim Fahrrad-, Motoren-, Flugzeugbau (Gewinnung in flüssigem Al nach $3K_2TiF_6 + 6KBF_4 + 10Al \rightarrow 3TiB_2 + 4K_3AlF_6 + 6AlF_3$: ISPRAM-Verfahren = **i**n **s**itu **pr**ocessing of **a**luminum **m**atrix composites).

Außer Ti-Nitriden existieren auch **Nitridotitanate** (vgl. S. 1771): $\mathbf{[Ti^{IV}N_3]^{5-}}$ (*gelb;* Kettenfragmente aus TiN_4-Tetraedern mit gemeinsamen N-Atomen in Li_5TiN_3; letzterer Verbindung kommt *anti*-Fluorit-Struktur zu: $N_3[Li_5Ti] \triangleq Ca_3F_6$ mit kubisch dichtester N-Atompackung und Ti sowie Li in jeder Tetraederlücke; gewinnbar aus Li_3N und TiN), $\mathbf{[Ti_4^{IV}N_{12}]^{20-}}$ (*rotbraun*; Ringe aus vier eckenverknüpften TiN_4-Tetraedern (vgl. cyclische Tetrasilicate) in $Ba_{10}Ti_4N_{12}$; gewinnbar aus Ba_3N_2, TiN, N_2), $\mathbf{[Ti^{IV}N_2]^{2-}}$ (*schwarz;* Schichten aus allseits basiskantenverknüpften quadratischen TiN_5-Pyramiden mit N-Spitzen abwechselnd nach oben und unten in $SrTiN_2$; gewinnbar aus Sr_2N und TiN).

Des weiteren kennt man Ti-Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (z. B. $Ti(N_3)_4$, $Ti(N_3)_6^{2-}$; Ammin-Komplexe) sowie *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

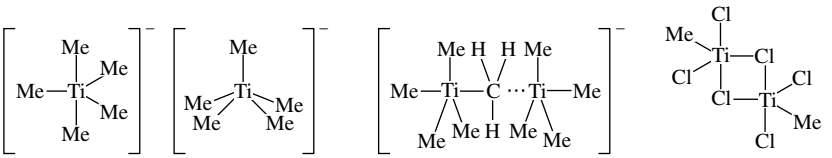
1.2.4 Organische Verbindungen des Titans[10]

Im Unterschied zu den Tetraorganylen SiR_4 des Siliciums (IV. Hauptgruppe) verhalten sich die *Tetraorganyle* TiR_4 des *Titans* (IV. Nebengruppe) vergleichsweise *hydrolyse-* und *oxidationsempfindlich* sowie *Lewis-sauer*, darüber hinaus *thermolabil* (Verbindungen TiR_4, in welchen R ein β-H-Atom aufweist, sind – wie etwa $TiEt_4$- unzugänglich, vgl. S. 917). Andererseits sind *Di-* und *Triorganyle* TiR_3 und TiR_2 des Titans *thermostabiler* als die des Siliciums.

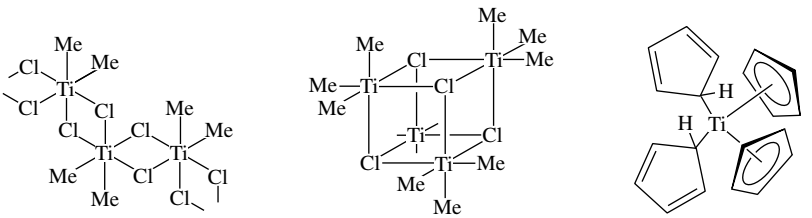
Titan(IV)-organyle. Unter den **Titantetraorganylen TiR_4** ließ sich „*Tetramethyltitan*" **$TiMe_4$** (tetraedrischer Bau nach ab initio Berechnungen) bisher nicht in Substanz, sondern nur in Form *gelber* bis *roter Donoraddukte* $TiMe_4 \cdot D$ bzw. $TiMe_4 \cdot 2D$ isolieren (D = OR_2, NR_3, PR_3). So bildet sich durch Reaktion von $TiCl_4$ mit LiMe in Diethylether bei −78 °C eine *orangefarbene*, bis ca. −20 °C metastabile Lösung von $TiMe_4 \cdot 2OEt_2$ (oktaedrische Struktur), aus der trigonal-bipyramidal gebautes $TiMe_4 \cdot OEt_2$ (Ether axial gebunden) in Form *orangefarbener* Kristalle gewonnen werden kann, die oberhalb −75 °C unter Bildung eines *orangefarbenen* Öls schmelzen (Sublimation bei −30 °C/Hochvakuum möglich). Beim Versetzen der etherischen $TiMe_4$-Lösungen mit LiMe entstehen *hellgrünes* $Li(OEt_2)_2^+[TiMe_5]^-$ und *gelbgrünes* $Li(OEt_2)_3^+[Ti_2Me_9]^-$ (ein Salz mit dem $[TiMe_6]^{2-}$-Ion ist bisher unbekannt). Ersteres Salz enthält zwei unterschiedlich gebaute Anionen, in welchen gemäß (a) die Ti-Atome verzerrt-trigonal-bipyramidal bzw. verzerrt-quadratisch-pyramidal von Me-Gruppen koordiniert sind (nach Berechnungen sollte $TiMe_5^-$ analog $TaMe_5$ quadratisch-pyramidalen Bau aufweisen; vgl. hierzu S. 325). Die Anionen $[Ti_2Me_9]^-$

[10] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); G. P. Pez, J. N. Amor: *„Chemistry of Titanocene and Zirconocene"*, Adv. Organomet. Chem. **19** (1981) 2–50; H. Sinn, W. Kaminsky: *„Ziegler-Natta Catalysis"*, Adv. Organomet. Chem. **18** (1980) 99–149; J. Boor: *„Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations"*. Acad. Press, New York 1979; G. Erker: *„Metallocen-Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums"*, Angew. Chem. **101** (1989) 411–426; Int. Ed. **28** (1989) 397; M. T. Reetz: *„Organotitanium Reagents in Organic Synthesis. Simple Means to Adjust Reactivity and Selectivity of Carbanions"*, Topics Curr. Chem. **106** (1982) 1–54; Houben-Weyl: *„Organische Titanverbindungen"* **13/7** (1975).

bestehen näherungsweise aus zwei trigonal-bipyramidalen $TiMe_3$-Gruppen mit einer gemeinsamen axialen, fast planaren, *asymmetrisch* zwischen den Ti-Atomen lokalisierten Methylgruppe (b).



(a) **$[TiMe_5]^-$** (b) **$[Ti_2Me_9]^-$** (c) **$[MeTiCl_3]_2$**



(d) **$[Me_2TiCl_2]_x$** (e) **$[Me_3TiCl]_4$** (f) **$[TiCp_4]$**

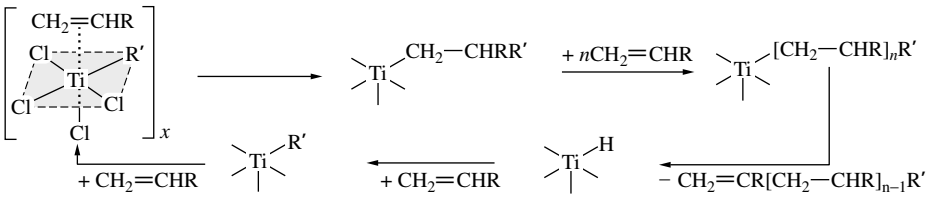
Anders als $TiMe_4$ ist *gelbes* „*Tetraphenyltitan*“ **$TiPh_4$** in etherischer Lösung selbst bei Raumtemperatur metastabil (in fester Phase nur unterhalb $-10\,^\circ C$). Noch stabiler sind Tetraorganyle TiR_4 mit sperrigen Gruppen R wie CH_2Ph (*rote* Kristalle; Smp. $70\,^\circ C$), CH_2SiMe_3 (*gelbgrüne* Flüssigkeit) oder 1-Norbornyl C_7H_{11} und insbesondere das aus $TiCl_4$ und NaCp gewinnbare, hydrolyse- und luftstabile *violette* bis *grünschwarze* „*Tetracyclopentadienyltitan*“ **$TiCp_4$** (Smp. $128\,^\circ C$), in welchem zwei Cp-Reste im Sinne der Formel (f) monohapto, die beiden anderen pentahapto gebunden vorliegen (rascher gegenseitiger Übergang: $\eta^5 \leftrightarrows \eta^1$; rasche Wanderung von Ti um den η^1-gebundenen Ring).

Thermostabiler als die Tetraorganyle sind auch die **Derivate $R_{4-n}TiX_n$**. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die Zwischenprodukte der Reaktion von $TiCl_4$ mit LiMe in Diethylether: *Schwarzes*, dimeres „*Methyltitantrichlorid*“ $MeTiCl_3$ (c) mit trigonal-bipyramidaler Koordination der Ti-Atome (im *schwarzen* Etherat $[MeTiCl_3 \cdot OEt_2]_2$ ist jedes – nunmehr oktaedrisch koordiniertes – Ti-Atom in (c) zusätzlich mit einem Et_2O-Molekül koordiniert); *dunkelviolettes*, polymeres „*Dimethyltitandichlorid*“ Me_2TiCl_2 (d) mit oktaedrischer Koordination der Ti-Atome; *dunkelrotes*, tetrameres im Sinne von (e) kubisch gebautes „*Trimethyltitanchlorid*“ Me_3TiCl (im *orangefarbenen,* monomeren Etherat $Me_3TiCl \cdot OEt_2$ ist Ti trigonal-bipyramidal koordiniert; Cl und OEt_2 in axialer Position).

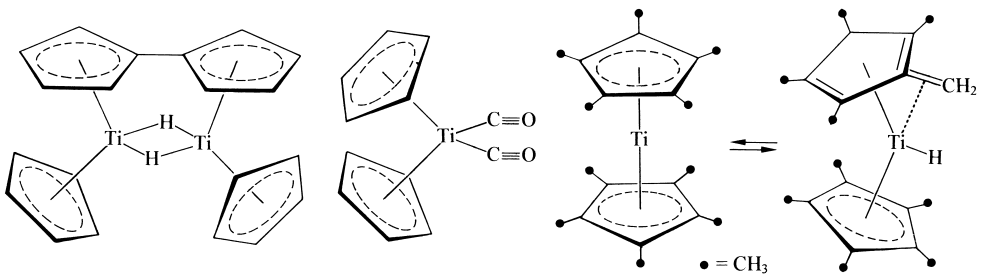
Besonders thermostabil und für die Chemie von hoher Bedeutung sind unter den Derivaten $R_{4-n}TiX_n$ die „*Dicyclopentadienyltitandihalogenide*“ **Cp_2TiX_2** (X = F, Cl, Br, I; Farbe *gelb*/*rot*/*dunkelrot*/*schwarz*; Smp. 280/291/313/317 °C) mit pentahaptogebundenen Cp-Gruppen. Die beiden Halogenatome der aus $TiCl_4$ und NaCp gewinnbaren Verbindungen lassen sich leicht durch zwei andere anionische Gruppen wie SCN, N_3, OR, SR, NR_2, S_3 oder auch einer dianionische Gruppe wie Y_n^{2-} (Y = S, Se; $n = 3, \geq 5$) ersetzen (vgl. hierzu auch $Cp^*_2TiY_n$, unten).

Titan(III)-organyle. Ähnlich wie die Titantetraorganyle TiR_4 sind auch die **Titantriorganyle TiR_3** insbesondere mit sperrigen Gruppen R wie $CH(SiMe_3)_2$ (*blaugrün*, luftempfindliche Kristalle) oder mit Cp-Resten (*grüne* Kristalle; zwei Cp-Reste pentahapto, ein Rest dihapto gebunden) thermostabil. – **Derivate $R_{3-n}TiX_n$** wie z. B. die Verbindungen Cp_2TiX und Cp^*_2TiX ($Cp = C_5H_5$, $Cp^* = C_5Me_5$ jeweils pentahapto gebunden; X = Cl, Br, I; dimer/monomer im ersten/zweiten Falle). Man kennt auch ein Cp*TiH, das mit elementarem Selen oder Tellur (= Y) unter Bildung von $Cp^*_2Ti{-}Y{-}TiCp^*_2$ bzw. $Cp^*_2Ti(-Y-Y-)$ sowie $Cp^*_2Ti(-Se-Se-Se-)$ abreagiert.

Das aus $TiCl_4$ und $AlEt_3$ in Heptan entstehende, ethylgruppenhaltige β-$TiCl_3$ („*braune* Suspension“; R′ in nachfolgendem Formelschema zunächst Et) ist ein bei Raumtemperatur wirksamer heterogener Katalysator aus der Gruppe der **„Ziegler-Natta-Katalysatoren“** zur *stereospezifischen*, *isotaktischen* bzw. *syndiotaktischen* Polymerisation von Olefinen $H_2C{=}CHR$ (R = organischer Rest bzw. auch Wasserstoff; bei *isotaktischen*/*syndiotaktischen*/*ataktischen* Polymeren ….$-CH_2-CHR-CH_2-CHR-$…. befinden sich die Reste R auf der *gleichen Seite*/*alternierend auf beiden Seiten*/*ungeordnet auf beiden Seiten*). Die vielmalige Einschiebung der Olefine $H_2C{=}CHR$ in TiC-Bindungen führt im vorliegenden Falle an der Katalysatoroberfläche unter Normalbedingungen zu hochwertigen *isotaktischen Polyolefinen* mit Molmassen von 10^5–10^6 g nach folgendem Mechanismus (die auf S. 1170 besprochene $AlEt_3$-katalysierte Polymerisation von $H_2C{=}CH_2$ erfolgt bei 1000 bis 3000 bar zu Polyethylen mit Molmassen von 10^3–10^4 g):



Titan(II)-organyle. Aus der noch kleinen Gruppe der **Titandiorganyle TiR_2** seien „*Diphenyltitan*“ **$TiPh_2$** (*schwarz*, gewinnbar durch thermische Zersetzung von festem $TiPh_4$ bei $-10\,^{\circ}C$), „*Dibenzyltitan*“ **$Ti(CH_2Ph)_2$** (gewinnbar durch Thermolyse von $Ti(CH_2Ph)_4$) und „*Bis*(*trimethylsilylmethyl*)*titan*“ **$Ti(CH_2SiMe_3)_2$** (gewinnbar aus $TiCl_3$ und $LiCH_2SiMe_3$) genannt. Während sowohl ein Tetra- als auch ein Tricyclopentadienyltitan $TiCp_4$ und $TiCp_3$ zugänglich sind, existiert kein „Dicyclopentadienyltitan“ $TiCp_2$. Dem durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Na oder durch Thermolyse von Cp_2TiMe_2 bzw. Cp_2TiPh_2 gebildeten *grünen* kristallinen Produkt kommt nämlich die Struktur (g) zu; es enthält demnach nicht zwei-, sondern dreiwertiges Titan. Man kann aber ein *rotes* kristallines *Dicarbonyl-Addukt* (h) des „*Titanocens*“ $TiCp_2$ durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 in Anwesenheit von CO sowie ein kristallines *Decamethylderivat* $TiCp_2^*$ (i) des Titanocens durch Reduktion von $Cp_2^*TiCl_2$ mit $KC_{10}H_8$ in THF gewinnen. *Gelbes* $TiCp_2^*$ steht in Lösung bei Raumtemperatur mit dem *grünen*, durch intramolekulare Insertion von Ti in eine CH-Bindung gebildetem Isomer (k) im Gleichgewicht.



(g) **$TiCp_2$** (h) **$Cp_2Ti(CO)_2$** (i) **$TiCp_2^*$** (k)

$TiCp_2^*$ bildet mit N_2 Komplexe des Typs $Cp_2^*Ti{-}N{\equiv}N{-}TiCp_2^*$ sowie $(Cp_2^*Ti)_2(N_2)_3$ (vgl. Formel (c) auf S. 1530). Bezüglich weiterer organischer Verbindungen des Titans (z. B. CO-, C_5H_5-, C_6H_6-Komplexe) vgl. S. 1780, 1850, 1863.

2 Das Zirconium und Hafnium[11,12,13]

2.1 Die Elemente Zirconium und Hafnium[11,12,13]

Vorkommen

Das **Zirconium** kommt in der Natur nur **gebunden**, und zwar hauptsächlich als *Silicat* $ZrSiO_4$ („*Zirkon*“, „*Alvit*“) und als *Dioxid* ZrO_2 („*Zirkonerde*“, „*Baddeleyit*“) vor. Wichtige Fundstätten liegen in Australien, USA, Brasilien. Das **Hafnium** findet sich nicht in Form selbständiger Mineralien, sondern nur als *Begleiter des Zirconiums* mit Gehalten von 1–5 Gew.-% Hf (ca. 2% des Zr-Gehalts; in Alvit kann der Hf-Gehalt den von Zr übersteigen).

---

[11] **Literatur.** D. C. Bradley, P. Thornton: „*Zirconium and Hafnium*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 419–490; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Zirconium*, *Hafnium*“ (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Zirconium and Zirconium Compounds*“, **A28** (1995); „*Hafnium and Hafnium Compounds*“, **A12** (1989) 559–569; Gmelin: „*Zirconium*“, Syst.-Nr. **42**; „*Hafnium*“, Syst.-Nr. **43**. Vgl. auch Anm. 14.

[12] **Geschichtliches.** Das **Zirconium** wurde erstmals 1789 von M. H. Klaproth als *Dioxid* aus dem Mineral *Zirkon* $ZrSiO_4$ isoliert. Die erstmalige Darstellung *elementaren* Metalls gelang 1824 J. J. Berzelius durch Reduktion von K_2ZrF_6 mit Kalium. Reines Zr erhielten 1925 A. E. van Arkel und J. H. de Boer mithilfe des von ihnen entwickelten Iodidzerfallsprozesses (vgl. S. 1409). Der **Name** des Elements soll sich entweder von zargun (pers.) = goldfarben oder vom Mineral Zirkon ableiten. **Hafnium** ist in der Natur häufiger als Actinium, Quecksilber, Cadmium, Bismut, Silber, Gold und Platin, wird aber wegen der Gleichheit der Zr^{4+}- und Hf^{4+}-Ionenradien vom Zirconium so *getarnt*,

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches Zirconium* besteht aus 5, *natürliches Hafnium* aus 6 Isotopen:

Zr: $^{90}_{40}$Zr (51.45%), $^{91}_{40}$Zr (11.32%), $^{92}_{40}$Zr (17.19%), $^{94}_{40}$Zr (17.28%), $^{96}_{40}$*Zr (2.76%)*,

Hf: $^{174}_{72}$*Hf (0.2%)*, $^{176}_{72}$Hf (5.2%), $^{177}_{72}$Hf (18.6%), $^{178}_{72}$Hf (27.1%), $^{179}_{72}$Hf (13.7%), $^{180}_{72}$Hf (35.2%).

Unter ihnen sind die Nuklide $^{96}_{40}$Zr (β^--Strahler; $\tau_{1/2} > 3.6 \times 10^{17}$ Jahre) und $^{174}_{72}$Hf (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 2 \times 10^{15}$ Jahre) schwach *radioaktiv*, die Nuklide $^{91}_{40}$Zr, $^{177}_{72}$Hf und $^{179}_{72}$Hf für *NMR-Untersuchungen* geeignet. Die *künstlichen* Nuklide $^{95}_{40}$Zr (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 65$ Tage), $^{97}_{40}$Zr (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 17$ Stunden), $^{172}_{72}$Hf (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} \approx 5$ Jahre), $^{175}_{72}$Hf (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 70$ Tage), $^{181}_{72}$Hf (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 42.5$ Tage) und $^{182}_{72}$Hf (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 9 \times 10^6$ Jahre) dienen für *Tracerexperimente*.

Darstellung

Die **technische Gewinnung** von **Zirconium** erfolgt analog der Gewinnung von Titan (S. 1521), indem man *Zirconiumdioxid* ZrO_2 (erhältlich mittels alkalischen Aufschlusses von $ZrSiO_4$) durch *Carbochlorierung* bzw. *Zirconiumcarbonitrid* Zr(C,N) (erhältlich aus ZrO_2 oder $ZrSiO_4$ mit Koks im Lichtbogenofen) durch *Chlorierung* in *Zirconiumtetrachlorid* $ZrCl_4$ überführt und dieses anschließend mit *Magnesium* in einer He-Atmosphäre bei erhöhter Temperatur (*Kroll-Prozess*) zu *Zirconiumpulver reduziert*, das gegebenenfalls nach dem Verfahren von *van-Arkel und de-Boer* auf dem Wege der Bildung und des Zerfalls von Zirconiumtetraiodid *gereinigt* wird ($Zr + 2I_2 \rightleftarrows ZrI_4$; man erhält Aufwachsstäbe bis zu 5 cm Durchmesser und 25 kg Masse). Das so erzeugte, noch **hafniumhaltige Zirconium** wird in der Regel genutzt bzw. weiter verarbeitet. In der Reaktor-Technik benötigt man andererseits **hafniumfreies Zirconium** (vgl. Verwendung). Die *Abtrennung des Hafniums* vom Zirconium erfolgt (i) durch Extraktionsverfahren (Nutzung der höheren Löslichkeit von Hafniumthiocyanat in organischen Phasen, der leichteren Adsorption von $HfCl_4$ an Silicagel); (ii) durch Ionenaustauscher (bevorzugte Eliminierung von Zr(IV) mit einer 0.09-molaren Citronensäurelösung in 0.45-molarer Salpetersäure, vgl. S. 1932); (iii) durch fraktionierende Destillation der $POCl_3$-Komplexe von $ZrCl_4$ und $HfCl_4$. Die *Reduktion* von $HfCl_4$ mit *Magnesium* (*Kroll-Prozess*) liefert dann elementares Hafnium, das gegebenenfalls nach dem Verfahren von *van Arkel und de Boer gereinigt* wird ($Hf + 2I_2 \rightleftarrows HfI_4$, Gefäßtemperatur 400–600 °C, W-Draht 1750 °C). *Technisch* fällt **Hafnium** derzeit nur als Nebenprodukt der Herstellung von Hf-freiem Zr („*reactor grade zirconium*") an.

Physikalische Eigenschaften

Reines **Zirconium** ist wie reines **Hafnium** ein verhältnismäßig *weiches*, biegsames, walz-, hämmer- und schmiedbares, den *elektrischen* Strom und die *Wärme* besser als der linke Periodennachbar *leitendes, silbrig-glänzendes Metall* (Zr ähnelt äußerlich rostfreiem Stahl). Beide Metalle kristallisieren unter Normalbedingungen mit *hexagonal-dichtester* Metallatompackung (**α-Zr**, **α-Hf**), bei erhöhter Temperatur (**β-Zr**: > 876 °C; **β-Hf**: > 1775 °C) mit *kubisch-raumzentrierter* Packung. Die *Schmelz-* und *Siedepunkte* beider Metalle liegen in vergleichbaren Bereichen (Zr: 1857/4200 °C; Hf: 2227/4450 °C). Entsprechendes gilt u. a. für die *Ionisierungsenergien*, *Atomradien*, *Ionenradien*, *Schmelz-* und *Verdampfungsenthalpien* (vgl. Tafel IV). Beide Elemente unterscheiden sich jedoch erheblich bezüglich ihrer *Dichten* (6.508 und 13.31 g/cm^3), ihrer *Sprungtemperaturen* (0.55 und 0.08 K) und ihrer Fähigkeit zur *Neutronenabsorption* (bei Hf 600mal größer).

Chemische Eigenschaften

Ähnlich wie Titan sind auch das **Zirconium** und das **Hafnium** *korrosionsbeständige* Metalle, da sie sich wie dieses durch Überziehen mit einer äußerst dünnen zusammenhängenden Oxidschutzhaut vor dem Angriff von Atmosphärilien schützen. In *Pulverform* verbrennen die Metalle unterhalb Rotglut zu Oxiden

---

dass es erst im 20. Jahrhundert aufgespürt wurde. Und zwar konnten G. v. Hevesy und D. Coster 1923 mithilfe der Röntgenspektroskopie zeigen, dass – wie Niels Bohr 1922 prophezeite – alle Zirconium-Mineralien das – fälschlicherweise zunächst bei den Lanthanoiden gesuchte – Element 72 enthielten. Hevesy gab dem neuen Element den **Namen** nach *Hafniae* (lat.) = Kopenhagen, der Stadt, in der er es entdeckte und in der die Bohr'sche Theorie entwickelt wurde, die den Weg seiner Auffindung wies (Hf ist das erste mithilfe der Röntgenspektroskopie entdeckte Element). Die Gewinnung *elementaren* Hafniums gelang dann Hevesy nach fraktionierender Kristallisation eines Gemischs komplexer Fluoride von Zr und Hf (z. B. Löslichkeiten von $(NH_4)_2[MF_6] = 1.050$ (M = Zr), 1.425 mol/l (Hf) bei 20 °C) mit anschließender Reduktion des Hafniumfluorids mit Natrium.

[13] **Physiologisches.** Das **Zirconium** ist für Organismen *nicht essentiell* (der Mensch enthält ca. 4 mg/kg) und gilt als *nicht toxisch*, wirkt aber möglicherweise cancerogen (MAK-Wert = 5 mg/m^3, ber. auf Zr). Zr(IV) wird, falls durch den menschlichen Verdauungstrakt resorbiert, an Plasmaproteine gebunden und in den Knochen gespeichert. Auch **Hafnium** ist für Organismen nicht *essentiell* (der Mensch enthält normalerweise kein Hf) und *nicht giftig*.

MO_2, Nitriden MN und Nitridoxiden, während die *kompakteren* Metalle von *Sauerstoff* oder *Stickstoff* unter Atmosphärendruck erst bei Weißglut oxidiert werden (bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgt die Oxidation unter O_2-Druck; vgl. bei Titan). In analoger Weise reagieren Zr und Hf in der Wärme auch mit anderen Nichtmetallen wie *Wasserstoff* ($\rightarrow MH_2$), *Kohlenstoff* ($\rightarrow$ MC) oder *Halogen* ($\rightarrow MHal_4$; mit Chlorgas z. B. unter Feuererscheinung). Bereits Spuren von gebundenem H, O, N bzw. C machen die Metalle *spröde*.

Verwendung, Legierungen

Metallisches **Zirconium** (Weltjahresproduktion: einige Megatonnen) findet wegen seiner überaus hohen *Korrosionsbeständigkeit* in der chemischen Verfahrenstechnik zur Herstellung spezieller „*Apparateteile*" (Spinndüsen, Ventile, Pumpen, Rührer, Rohre, Verdampfer, Wärmeaustauscher) und in der Reaktortechnik beim Bau von „*Atomreaktoren*" sowie „*Brennelementumhüllungen*" Verwendung (in letzterem Falle muss Zr wegen des höheren Hf-Neutroneneinfangquerschnitts Hf-frei sein; meist nutzt man Legierungen mit 1.5% Zinn oder anderen Metallen). Weiterhin dient es als „*Getter*" (Fangstoff) zur Beseitigung von Spuren Sauerstoff und Stickstoff aus Glühlampen sowie Ultrahochvakuumanlagen („*Getterpumpen*") und in der „*Metallurgie*" zur Beseitigung von Sauerstoff, Stickstoff sowie Schwefel aus Stahl. – *Zirconiumdioxid* ZrO_2 dient u. a. zur Herstellung von „*Pigmenten*" (Druckfarben) und „*Feuerfestmaterialien*" (Keramik, Email, Glas). – **Hafnium** (Weltjahresproduktion: 100 Tonnenmaßstab) wird wegen seines *hohen Neutroneneinfangquerschnitts* (600 mal größer als bei Zr) als „*Neutronenabsorber*" in Reaktorkontroll- und -regelstäben sowie der Wiederaufbereitung von bestrahlten Kernbrennstoffen eingesetzt. Ferner dient es als „*Getter*" (s. o.) sowie als festigkeitssteigender Zusatz zu Legierungen von Nb, Ta, Mo, W. Vgl. auch *interstitielle Verbindungen*, S. 282.

Zirconium und Hafnium in Verbindungen

In ihren Verbindungen betätigen *Zirconium* und *Hafnium* bevorzugt die **Oxidationsstufe** $+\mathbf{4}$ (z. B. ZrF_4, ZrO_2, $HfCl_4$, HfO_2). Doch treten beide Metalle auch in den Stufen $+\mathbf{3}$ (z. B. $ZrCl_3$, HfI_3) $+\mathbf{2}$ (z. B. ZrF_2, ZrO, $HfCl_2$, HfS), $+\mathbf{1}$ (z. B. ZrCl, HfBr), $\mathbf{0}$ und $<\mathbf{0}$ auf (z. B. $K_5[M(CN)_5]$, $[M(bipy)_3]$, $[M(Toluol)_2(PMe_3)]$, $[Zr(bipy)_3]^-$, $[Zr(bipy)_3]^{2-}$, $[Zr(CO)_6]^{2-}$).

Wie aus den *Normalpotentialen* hervorgeht (vgl. **Potentialdiagramme**), sind Zirconium und Hafnium wie Titan *unedle Metalle* (edler als Yttrium und Lanthan; vgl. Anh. VI), wobei der unedle Charakter in Richtung Ti, Zr, Hf zunimmt (vgl. wachsenden unedlen Charakter in Richtung Sc, Y, La, S. 1516).

pH = 0:	$\mathbf{Ti(OH)_2^{2+}}$	$\xrightarrow{-0.882}$	**Ti**	**Zr(IV)**	$\xrightarrow{-1.55}$	**Zr**	**Hf(IV)**	$\xrightarrow{-1.70}$	**Hf**
pH = 14:	$\mathbf{TiO_2(aq)}$	$\xrightarrow{-1.90}$	**Ti**	$\mathbf{ZrO_2(aq)}$	$\xrightarrow{-2.36}$	**Zr**	$\mathbf{HfO_2(aq)}$	$\xrightarrow{-2.50}$	**Hf**

Wegen ihrer Passivierung lösen sie sich aber wie Titan weder in kalten *Mineralsäuren* (Ausnahme: Flusssäure), noch in kalten wässrigen *Alkalien*. Anders als im Falle von Titan existiert *keine wässrige Chemie* des *dreiwertigen Zirconiums* und *Hafniums*, da Zr^{3+} und Hf^{3+} Wasser zu Wasserstoff *reduzieren*.

Häufig anzutreffende **Koordinationszahlen** von *Zirconium*(*IV*) und *Hafnium*(*IV*) sind *sechs* (oktaedrisch in $Li_2\mathbf{Zr}F_6$, $\mathbf{Zr}Cl_4$, $\mathbf{M}Cl_6^{2-}$, trigonal-prismatisch in $[\mathbf{Zr}(S_2C_6H_4)_3]^{2-}$), *sieben* (pentagonal-bipyramidal in $(NH_4)_3[\mathbf{Zr}F_7]$, überkappt-trigonal-prismatisch in $Ba_2\mathbf{Zr}_2F_{12}$) und *acht* (dodekaedrisch in $K_2\mathbf{Zr}F_6$, $[\mathbf{Hf}(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$, $[\mathbf{M}(ox)_4]^{4-}$, quadratisch-antiprismatisch in $\mathbf{Zr}(acac)_4$, $[Cu(H_2O)_6]_2[\mathbf{Zr}F_8]$, zweifach überkappt-trigonal-prismatisch in $Tl\mathbf{Zr}F_5$, $(N_2H_6)\mathbf{Zr}F_6$). Man kennt jedoch auch Verbindungen, in denen die Metalle die Zähligkeiten *fünf* (trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Zr}Cl_5]^-$) und *vier* aufweisen (tetraedrisch in $\mathbf{M}Cl[N(SiMe_3)_2]_3$ und in gasförmigem $\mathbf{M}Cl_4$).

Bezüglich der *Elektronenkonfigurationen*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften der **Zirconium-** und **Hafniumionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Titangruppe S. 1309 f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Ähnlich wie die Metalle der Scandiumgruppe (III. Nebengruppe) ähneln auch die Metalle der Titangruppe (IV. Nebengruppe) – wenn auch etwas weniger deutlich – in manchen Eigenschaften (z. B. wachsender unedler Charakter der Metalle sowie zunehmende Basizität der Tetrahydroxide; vgl. hierzu die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie -hydroxide) mehr den Anfangsgliedern C und Si der zugehörigen Hauptgruppe, als dies die Endglieder der Hauptgruppe tun. In anderen Eigenschaften wie den Atomisierungs-

energien, den Schmelz- und Siedepunkten, der Stabilität von Zwischenwertigkeiten schließen sich aber umgekehrt die schwereren Hauptgruppenelemente denen der leichteren an (vgl. hierzu S. 1516 und Tafel III sowie IV). So verstärkt das bei den Metallen der Titangruppe gegenüber den Metallen der Scandiumgruppe neu hinzukommende d-Elektron die Metallbindungen zusätzlich (vgl. S. 1585), und zwar in Richtung Ti, Zr, Hf in wachsend stärkerem Ausmaß. Infolgedessen steigen etwa die *Siedepunkte* sowie *Atomisierungsenergien* der Elemente beim Übergang von der 3. zur 4. Nebengruppe sowie von Ti über Zr nach Hf, während bei den Hauptgruppenelementen die betreffenden Kenndaten zwar beim Übergang von der 3. zur 4. Hauptgruppe zunehmen (zusätzliches p-Außenelektron), aber innerhalb der Kohlenstoffgruppe ähnlich wie im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle mit wachsender Ordnungszahl der Elemente abnehmen.

Bereits angesprochen wurde das ähnliche physikalische und chemische Verhalten von Zirconium und Hafnium (S. 1520), das auf die vergleichbaren Atom- und Ionradien beider Metalle im null- und vierwertigen Zustand zurückgeht. Die geringe Ausdehnung der Hf-Atome und -Ionen ist hierbei eine Folge der schlechten Abschirmung der Kernladung durch die 4f-Elektronenschale (zwischen La und Hf schieben sich 14 Lanthanoide mit ihren f-Elektronen ein), wodurch die 6s- und 5d-Außenelektronen der nullwertigen und die 5s- sowie 5p-Außenelektronen des vierwertigen Hafniums einer starken elektrostatischen Anziehung durch die positive Hf-Kernladung unterliegen (zwischen Y und Zr schieben sich keine f-Elemente ein, sodass bei Zr für die Zr-Außenelektronen diese zusätzliche Anziehung fehlt). Die radienvergrößernden und -verkleinernden *relativistischen Effekte* (6s-Orbitalkontraktion; 5d- und 4f-Orbitalexpansion; vgl. S. 340) heben sich im Falle von Hf gerade auf und tragen somit nichts zur sog. „*Lanthanoid-Kontraktion*" im Falle nullwertigen Hafniums bei.

2.2 Verbindungen des Zirconiums und Hafniums[11, 14]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Die bisher flüchtigsten Zr- und Hf-Verbindungen sind das **Zirconium-** und **Hafnium(IV)-boranat $M(BH_4)_4$**, die sich aus MCl_4 und $LiBH_4$ in Diethylether als *farblose*, hydrolyse- und lichtinstabile, niedrig-schmelzende Verbindungen ($Zr(BH_4)_4$: Smp. 28.7°, Sdp. extrap. 123 °C) gewinnen lassen und sich in der Wärme unter MB_2-Bildung zersetzen. In den „fluktuierenden" Molekülen $M(BH_4)_4$ (T_d-Molekülsymmetrie) koordinieren die BH_4-Gruppen – jeweils über 3 H-Brücken – das Zentralmetall tetraedrisch (vgl. S. 1071, 1744). Die den Doppelhydriden („$MH_4 \cdot 4\,BH_3$") zugrundeliegenden Tetrahydride **MH_4** sind *unbekannt*.

Bei 100 °C *absorbieren* Zirconium und Hafnium *Wasserstoff* bis zur Grenzstöchiometrie eines **Zirconium-** und **Hafniumdihydrids MH_2**. Bei 1000 °C geben die Hydride ihren Wasserstoff wieder vollständig ab. Die H-Atome besetzen in MH_2 die tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten M-Atompackung (S. 282). Allerdings ist diese Phase nur bei *hohen Temperaturen* (ZrH_2: > 900 °C; HfH_2: > 407 °C) oder – bei *Raumtemperatur* – mit *H-Atomunterschuss* stabil ($ZrH_{<1.61}$; $HfH_{<1.80}$). Mit zunehmender Unterschreitung der Temperaturen, bei welchen MH_2 existieren, tritt zunehmende Verzerrung des Metallgitters ein (Bildung einer verzerrt-tetragonalen = tetragonal-innenzentrierten Phase).

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. S. 1750). Wie aus Tab. 138 hervorgeht, kennt man von Zirconium und Hafnium – mit Ausnahme von ZrF, HfF_n ($n = 1,2,3$), HfI_n ($n = 1, 2$) – *alle* binären Halogenide **MX_4**, **MX_3**, **MX_2** und **MX**.

Darstellung. Unter den „*Tetrahalogeniden*" stellt man nur die Chloride $ZrCl_4$ bzw. $HfCl_4$ und Bromide $ZrBr_4$ bzw. $HfBr_4$ mit Vorteil aus Zirconium- bzw. Hafniumdioxid MO_2, Chlor oder Brom X_2 und Koks bei hohen Temperaturen dar: $MO_2 + 2X_2 + 2C \rightarrow MX_4 + 2CO$ („*Carbochlorierung*" oder „*Carbobromierung*"), die Fluoride ZrF_4 bzw. HfF_4 und Iodide ZrI_4 bzw. HfI_4 durch Behandeln von MCl_4 mit HF sowie von MO_2 mit AlI_3 bei erhöhter Temperatur. Durch Reduktion der Tetrahalogenide mit Zirconium oder Hafnium bzw. mit Wasserstoff lassen sich unter geeigneten Bedingungen die „*Tri-*", „*Di-*" und „*Monohalogenide*" erzeugen.

---

[14] **Literatur.** E. M. Larsen: „*Zirconium and Hafnium Chemistry*", Adv. Inorg. Radiochem. **13** (1970) 1–133; D. A. Miller, R. D. Bereman: „*The Chemistry of d^1-Complexes of Niobium, Tantalum, Zirconium and Hafnium*", Coord. Chem. Rev. **9** (1972) 107–143; T. E. MacDermott: „*The Structural Chemistry of Zirconium Compounds*", Coord. Chem. Rev. **11** (1973) 1–20; G. Erker: „*Metallocen-Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums*", Angew. Chem. **101** (1989) 411–426; Int. Ed. **28** (1989) 397; R. P. Ziebarth, J. D. Corbett: „*Centered Zirconium Chloride Clusters. Synthetic and Structural Aspects of a Broad Solid-State Chemistry*", Accounts Chem. Res. **22** (1989) 256–262; P. Kleinschmidt: „*Zirkonsilicat-Farbkörper*", Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 182–190; J. H. Canterford, R. Colton: „*Zirconium and Hafnium*" in „Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Wiley 1968, S. 110–144.

Tab. 138 Halogenide, Oxide und Sulfide von Zirconium und Hafnium[a] (ΔH_f in kJ/mol).

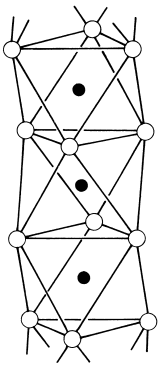
	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
M(I)	–	**ZrCl**, *schwarz* ZrCl-Strukt., KZ 6	**ZrBr**, *schwarz* ZrCl-Strukt., KZ 6	**ZrI**, *schwarz*	–	–
	–	**HfCl**, *schwarz* ZrCl-Strukt., KZ 6	**HfBr**, *schwarz* ZrCl-Strukt., KZ 6	–	–	**Hf_2S** anti-NbS_2-Raumstrukt., KZ 6
M(II)	**ZrF_2**, *schwarz* Dispr. 0/IV 800°	**$ZrCl_2$**, *schwarz*[b] Dispr. 0/IV 650 °C ΔH_f − 500 kJ Hexamer, KZ 5	**$ZrBr_2$**, *schwarz* Dispr. 0/IV 400 °C ΔH_f − 410 kJ Hexamer, KZ 5	**ZrI_2**, *schwarz* Dispr. 0/IV 600 °C ΔH_f − 280 kJ Hexamer, KZ 5	**ZrO** verzerrte NaCl-Strukt., KZ 6	**ZrS** verzerrte NaCl-Str., KZ 6
	–	**$HfCl_2$**, *schwarz* Dispr. 0/IV 400 °C Hexamer? KZ 5	**$HfBr_2$**, *schwarz* Dispr. 0/IV 400 °C Hexamer? KZ 5		**HfO**	**HfS**
M(III)	**ZrF_3**, *blaugrau* Dispr. 0/IV 850° ReO_3-Strukt., KZ 6	**$ZrCl_3$**, *dunkelblau*[c] Dispr. II/IV 475 °C ΔH_f − 710 kJ ZrI_3-Strukt., KZ 6	**$ZrBr_3$**, *dunkelblau* Dispr. II/IV 300 °C ΔH_f − 729 kJ ZrI_3-Strukt., KZ 6	**ZrI_3**, *dunkelblau* Dispr. II/IV 275 °C ΔH_f − 524 kJ ZrI_3-Strukt., KZ 6	–	–
	–	**$HfCl_3$**, *dunkelblau* Dispr. II/IV $\Delta H_f < -475$ kJ ZrI_3-Strukt.? KZ 6	**$HfBr_3$**, *schwarz* Dispr. II/IV 350 °C $\Delta H_f < -475$ kJ ZrI_3-Strukt.? KZ 6	**HfI_3**, *schwarz* Dispr. II/IV ΔH_f − 475 kJ ZrI_3-Strukt., KZ 6	–	–
M(IV)	**ZrF_4**, *weiß* Smp. 932 °C ΔH_f − 1913 kJ Raumstr., KZ 8	**$ZrCl_4$**, *weiß* Smp. 437 °C ΔH_f − 981.8 kJ Kette, KZ 6	**$ZrBr_4$**, *weiß* Smp. 450 °C ΔH_f − 760 kJ Kette, KZ 6	**ZrI_4**, *gelb* Smp. 500 °C ΔH_f − 485.3 kJ Kette, KZ 6	**ZrO_2**, *weiß*[d] 2710/4300 °C[f] ΔH_f − 1089 kJ Raumstr., KZ 7	**ZrS_2**, *violett*[e] CdI_2-Str., KZ 6
	HfF_4, *weiß* Smp. 1025 °C ΔH_f − 1932 kJ Raumstr., KZ 8	**$HfCl_4$**, *weiß* Smp. 434 °C ΔH_f − 992 kJ Kette? KZ 6	**$HfBr_4$**, *weiß* Smp. 424.5 °C ΔH_f − 837 kJ Kette? KZ 6	**HfI_4**, *gelb* Smp. 449 °C Kette, KZ 6	**HfO_2**, *weiß*[d] 2812/5100 °C[f] ΔH_f − 1146 kJ Raumstr., KZ 6	**HfS_2**[e], *violett*[e] CdI_2-Str., KZ 6

a) Man kennt auch **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide** und **Trielide** (vgl. S. 1540). – **b)** Fremdatomhaltig, vgl. Text; man kennt auch ein $ZrCl_{2.5} = Zr_6Cl_{15}$. – **c)** Man kennt auch eine weitere $ZrCl_3$-Modifikation mit „BiI_3-Struktur" – **d)** α-ZrO_2 (monoklin) ⇄ (1100 °C) ⇄ β-ZrO_2 (tetragonal) ⇄ (2300 °C) ⇄ γ-ZrO_2 (kubisch, CaF_2-Struktur); α-HfO_2 (monoklin) ⇄ (1790 °C) ⇄ β-HfO_2 (tetragonal) ⇄ (1900 °C) ⇄ γ-HfO_2 (kubisch). – **e)** Man kennt auch *orangefarbenes* ZrS_3 und HfS_3 – **f)** Smp./Sdp.

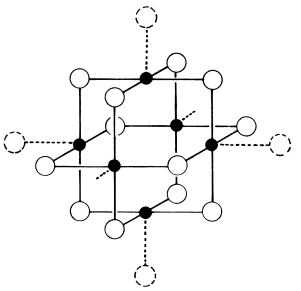
Strukturen (vgl. Tab. 138 sowie S. 1750). In gasförmigem Zustande sind die „*Tetrahalogenide*" **MX_4** des Zirconiums und Hafniums wie die des Titans monomer und weisen tetraedrische Struktur auf (T_d-Molekülsymmetrie). In kondensierter Phase bilden die Tetrachloride, -bromide und -iodide eine kubisch-dichteste Halogenidpackung, in der $\frac{1}{4}$ der oktaedrischen Lücken in der Weise von Zr- bzw. Hf-Ionen besetzt sind, dass Zick-Zack-*Ketten* von ZrX_6-Oktaedern mit je 2 gemeinsamen, zueinander *gauche*-ständigen Kanten (vgl. S. 1752) zustandekommen. Den Tetrafluoriden liegt andererseits keine Ketten-, sondern eine Raumstruktur mit den Zr- bzw. Hf-Ionen in antikubischen Lücken einer Fluoridpackung zugrunde. In analoger Weise nehmen auch unter den „*Trihalogeniden*" **MX_3** die Trifluoride eine *Raumstruktur* („ReO_3-Struktur") ein, während die Trichloride, -bromide und -iodide *Ketten* (a) aus flächenverknüpften MX_6-Oktaedern bilden, die so zusammengelagert sind, dass die X-Atome in festem ZrX_3 eine hexagonal-dichteste Packung bilden (**„ZrI_3-Struktur"**). Die Zr-Atome besetzen somit in der hexagonal-dichtesten X-Atompackung alle Oktaederlücken jeder übernächsten „Röhre" (vgl. das auf S. 116 sowie S. 1753 Besprochene).

Unter den „*Dihalogeniden*" **MX_2** ist die Struktur von ZrF_2 noch unbekannt. Das Chlorid, Bromid und Iodid des Zirconiums (möglicherweise auch des Hafniums) bilden Hexamere Zr_6X_{12}, in welchen die 6 Zr-Atome gemäß (b) die Ecken eines Oktaeders und die 12 X-Atome die Plätze über den Oktaederkanten besetzen (**„ZrI_2-Struktur"**; vgl. hierzu S. 1754 $PdCl_2$-, $PtCl_2$-Struktur). Die Zr_6X_{12}-Cluster sind dabei so angeordnet, dass jeweils X-Atome benachbarter Zr_6X_{12}-Einheiten durch Addition die Koordinationszahl der Zr-Atome auf *Fünf* erhöhen (quadratisch-pyramidale Zr-Umgebung). Allerdings sind die Zr_6-Oktaeder durch Fremdatome Z wie H, Br, B, C, N Cr, Mn, Fe, Co zentriert, sodass die wahren Formeln der Dihalogenide $Zr_6X_{12}Z$ lauten (die reinen Phasen mit Z = Nichtmetall sind *dunkelorangefarben* bis *rot,* mit Z = Metall *grün* bis *blau*, die *schwarzen* Produkte stellen Gemische dar). In **Zr_6Cl_{15}**

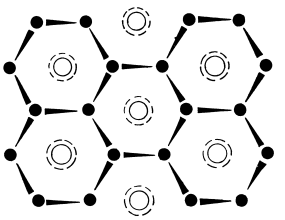
sind (leere) $Zr_6Cl_{12}^{3+}$-Einheiten mit der Oxidationsstufe +1.5 der Zr-Atome über jeweils $\frac{6}{2}Cl^-$-Ionen verbrückt; in (leerem) $\mathbf{Zr_6Cl_{12}(PMe_2Ph)_6}$ bzw. (leerem) $\mathbf{[Zr_6X_{18}H_5]^{3-}}$ (X = Cl, Br) mit den Oxidationsstufen +2.0 bzw. ca. 1.7 der Zr-Atome sind andererseits die 6 Zr···X-Gruppen in (b) durch Zr—PR_3- bzw. ZrX-Gruppen ersetzt (die Protonen letzterer Anionen überkappen Flächen des Zr_6-Oktaeders).



(a) **MX_3**



(b) **MX_2**
(zentriert, vgl. Text)



(c) **MX**

● = Zr, Hf ○ = Cl, Br, I; bei (c) oberhalb und unterhalb der Papierebene

Die „*Monohalogenide*" **MX** schließlich enthalten gemäß (c) von Halogenid-Ionen eingehüllte Zr-Doppelschichten, die analog den Schichten im grauen Arsen (S. 825) strukturiert sind. Charakteristisch für die Chloride, Bromide und Iodide der drei-, zwei- und einwertigen Metalle sind gewisse *Metall-Metall-Wechselwirkungen* (z. B. ZrZr-Abstand in ZrCl 3.03 Å, in Zr-Metall 3.19 Å).

Eigenschaften. Unter den Zirconium- und Hafniumhalogeniden, deren physikalische Eigenschaften der Tab. 119 entnommen werden können, bildet *Zirconiumtetrachlorid* $ZrCl_4$, ein *weißes*, an der Luft rauchendes Pulver, das durch *Wasser* zu einem basischen Chlorid $ZrOCl_2$ hydrolysiert wird, dessen wasserlösliches Hydrat $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Struktur s. u., Formel (e)) ein vielbenutztes Zirconiumsalz darstellt. In analoger Weise setzen sich die anderen Tetrachloride, -bromide und -iodide zu basischen Salzen um, während die Tetrafluoride mit Wasser u. a. Hydrate $MF_4 \cdot 3H_2O$ bilden (dodekaedrische Koordination von Zr bzw. Hf: $[(H_2O)_3F_3Zr(\mu\text{-}F)_2ZrF_3(H_2O)_3]$ und $[\cdots(\mu\text{-}F)_2HfF_2(H_2O)_2\cdots]_x \cdot xH_2O$). Die drei-, zwei- und einwertigen Zr- und Hf-Halogenide lösen sich andererseits in Wasser nur unter Wasserstoffentwicklung (Oxidation zur vierwertigen Stufe). Halogenid-Ionen werden von den Tetrahalogeniden MX_4 unter Bildung von **Komplexen** MX_{4+n}^{n-} addiert, deren Stabilitäten in Richtung Iodo-, Bromo-, Chloro-, Fluorometallate wachsen und in welchen Zirconium oder Hafnium die Koordinationszahlen *sechs*, *sieben* oder *acht* aufweisen, z. B. (in Klammern Koordinationsgeometrie): $M^I_2MX_6$ mit X = Cl, Br, I und Rb_2MF_6 (oktaedrisch), $Na_3ZrF_7/BaZrF_6$ (pentagonal-bipyramidal/überkappt-trigonal-prismatisch), $K_2ZrF_6/[Cu(H_2O)_6]_2ZrF_8/TlZrF_5$ (dodekaedrisch/antikubisch/zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch). Auch mit anderen Donoren (z. B. Ethern OR_2, Aminen NR_3, Phosphanen PR_3, Arsanen AsR_3, Acetylacetonat $acac^-$, Oxalat ox^{2-}) vereinigen sich die Tetrahalogenide zu Komplexen, z. B.: $[MCl_2(acac)_2]$ (oktaedrisch mit Cl in *cis*-Stellung), $[MCl(acac)_3]$ (pentagonal-bipyramidal), $[M(acac)_4]$ (antikubisch), $Na_4[M(ox)_4] \cdot 3H_2O$ (dodekaedrisch). Die Tendenz von Zr(IV) und Hf(IV) zur Bildung von „*Cyanokomplexen*" ist offensichtlich wie die von Ti(IV) nicht besonders groß.

Cyanide, Azide (S. 1759, 1761). Ein **Zirconium(IV)-cyanid $Zr(CN)_4$** entsteht offensichtlich analog $Ti(CN)_4$ durch Einwirkung von $CH_3C(O)$—CN auf $Zr(OiPr)_4$ in Aceton. Auch bilden sich die Komplexe $M^I_5Zr(CN)_5$ mit dem **Pentacyanozirconat(0) $Zr(CN)_5^{5-}$** durch Reduktion von $ZrBr_3$ und KCN bzw. RbCN in fl. NH_3: $4ZrBr_3 + 5M^ICN + 6NH_3 \rightarrow M^I_5Zr(CN)_5 + 3ZrBr_3(NH_2) + 3NH_4Br$. Analog $Ti(N_3)_{4+n}^{n-}$ sind wohl auch entsprechende „*Zirconium*"- und „*Hafniumazide*" zugänglich.

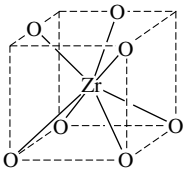
2.2.3 Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen. Unter den Zr- und Hf-Chalkogeniden wurden **Zirconiumdioxid ZrO_2** (in der Natur als „*Baddeleyit*", „*Zirkonerde*") und **Hafniumdioxid HfO_2** (vergesellschaftet mit Baddeleyit) eingehend charakterisiert. Ihre **Darstellung** kann u. a. durch *Hydrolyse* der – im Zuge der Gewinnung von Zr und Hf anfallenden – Tetrachloride MCl_4 erfolgen. Die hierbei zunächst gebildeten Hydroxid-Hydrate gehen beim Glühen in Dioxide MO_2 über. Der Hauptrohstoff für ZrO_2 ist der Zirkon $ZrSiO_4$, aus dem nach Schmelzen mit Kalk und Koks (Reduktion von SiO_2) in der *Technik* reines ZrO_2 gewonnen wird.

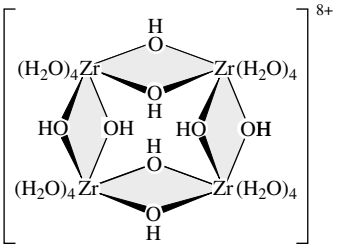
Eigenschaften (Tab. 138). ZrO_2 und HfO_2 sind *weiße*, gegen Säuren und Alkalien sehr beständige Pulver, die sich erst bei sehr hohen Temperaturen zu glasartigen, dem Quarzglas ähnelnden Massen zusammenschmelzen lassen. Die aus sauren Zr(IV)- und Hf(IV)-Salzlösungen durch Ammoniak als voluminöse Niederschläge gefällten weißen **Tetrahydroxid-Hydrate** (s. u.) sind *stärker basisch* und *schwächer sauer* als die entsprechende Titanverbindung (wachsende Basizität und abnehmende Acidität in Richtung Titan-, Zirconium-, Hafniumdioxid-Hydrat) und sind infolgedessen in *Alkalilaugen unlöslich*. Als *Basen* lösen sie sich in starken *Säuren* wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure unter Bildung von **Salzen** auf, die u. a. in Form von „*Zirconiumdichloridoxid*" („*Zirconylchlorid*") $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, „*Hafniumdichloridoxid*" $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, „*Zirconiumdisulfat*" $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, „*Hafniumdisulfat*" $Hf(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Löslichkeitsprodukt geringer als das des Zirconiumsulfats), „*basischem Zirconiumsulfat*" $Zr(OH)_2SO_4$, „*basischem Hafniumsulfat*" $Hf(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$, „*basischem Zirconiumnitrat*" $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ auskristallisieren (aus MCl_4 und N_2O_5 erhält man die reinen Nitrate $M(NO_3)_4$).

Beim *Schmelzen* mit *Alkalimetallhydroxiden* oder *-oxiden* wirken ZrO_2 und HfO_2 als *Säuren* und gehen in **Zirconate(IV)** bzw. **Hafnate(IV)** über, die wie $\mathbf{Na_2MO_3}$ und $\mathbf{Na_4MO_4}$ durch Wasser leicht zersetzt werden und wie $\mathbf{CaMO_3}$ und $\mathbf{Ca_2MO_4}$ Doppeloxide mit Perowskit- bzw. Spinell-Struktur (S. 1527, 1162) darstellen.

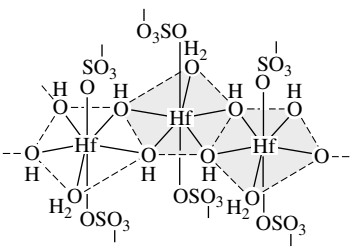
Strukturen. Die unter normalen Bedingungen stabilen *monoklinen* MO_2-Modifikationen (α-$\mathbf{MO_2}$) des Zirconiums und Hafniums kristallisieren nicht wie TiO_2 im Rutilgitter ($KZ_{Ti} = 6$), sondern besitzen eine komplexere Struktur. Und zwar ist Zr(IV) sowie Hf(IV) jeweils von *sieben* O-Atomen umgeben ($KZ_M = 7$), von denen gemäß (d) vier O-Atome die Ecken einer Würfelfläche drei O-Atome eine Ecke und zwei Kantenmitten der gegenüberliegenden Fläche des Würfels mit Zr sowie Hf in der Würfelmitte besetzen; erstere vier O-Atome sind jeweils von vier M-Atomen tetraedrisch, letztere drei O-Atome von drei M-Atomen planar koordiniert. Bei 1100 °C (Zr) bzw. 1790 °C (Hf) verwandeln sich die α-Formen in tetragonales β-$\mathbf{MO_2}$, bei 2300 bzw. 1900 °C die β-Formen in kubisches γ-$\mathbf{MO_2}$ (CaF_2-Struktur; $KZ_M = 8$).



(d) Ausschnitt aus $\mathbf{-ZrO_2}$



(e) $\mathbf{[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}}$



(f) $\mathbf{[Hf(OH)_2(H_2O)(SO_4)]_x}$

Das in Wasser lösliche Zirconylchlorid-Octahydrat $\mathbf{ZrOCl_2 \cdot 8H_2O}$ stellt strukturell näherungsweise einen Ausschnitt aus der Struktur von γ-ZrO_2 dar: es enthält gemäß $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}\,8Cl^- \cdot 12H_2O$ Kationen (e), in welchen Zr^{4+}-Ionen durch Paare von OH^--Ionen zu einem Ring verknüpft sind; jedes Zr-Atom ist dodekaedrisch-verzerrt antikubisch von $4OH^-$- und $4H_2O$-Liganden koordiniert ($KZ_{Zr} = 8$). Das Kation (e) liegt als solches oder in deprotonierter Form auch einigen anderen Zirconium-Salzen zugrunde. So stellt das bei NH_3-Zugabe zu Zr-Salzen zunächst ausfallende Tetrahydroxid-Hydrat $\mathbf{Zr(OH)_4 \cdot aq}$ offensichtlich $[Zr_4(OH)_8(OH)_8(H_2O)_8]$ dar (durch Alterung geht es in $ZrO(OH)_2 \cdot aq$, durch Erhitzen in ZrO_2 über). In $\mathbf{Zr(OH)_2SO_4}$ bzw. $\mathbf{Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O}$ sind die Zr^{4+}-Ionen durch Paare von OH^--Ionen nicht zu Ringen, sondern zu unendlichen Zick-Zack-Ketten verknüpft, die durch Sulfat- bzw. Nitrat-Ionen verbunden werden. Jedes Zr-Atom ist dadurch antikubisch (Sulfat) oder dodekaedrisch (Nitrat) von 8 O-Atomen der Liganden OH^-, H_2O und SO_4^{2-} bzw. NO_3^- koordiniert. Nicht in jedem Falle gleichen die Strukturen von Zr- und Hf-Salzen einander. So ist etwa Hf in $Hf(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$ nicht antikubisch, sondern gemäß (f) pentagonal-bipyramidal von 7 O-Atomen der Liganden OH^-, H_2O und SO_4^{2-} koordiniert.

Verwendung. $\mathbf{ZrO_2}$ (Jahresweltproduktion: einige Megatonnen) dient wie TiO_2 als „*Weißpigment*" (hauptsächlich für weißes Porzellan). Wegen seiner chemischen, thermischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit findet es jedoch insbesondere als „*Keramik*" im Ofenbau zur Herstellung von *Schmelztiegeln* (z. B. Stahlindustrie), *Auskleidungen*, *Stranggussdüsen* und anderen chemischen Geräten Verwendung. Allerdings setzt man hierzu nicht monoklines α-ZrO_2 ein, dessen Umwandlung in tetragonales β-ZrO_2 bei 1000–1200 °C unter Sinterung zum Zerfall der ZrO_2-Keramik führen würde, sondern das durch Zusatz von 10–15% CaO oder MgO stabilisierte kubische γ-ZrO_2 (bis 2600 °C nutzbar). Die hohe elektrische Leitfähigkeit eines mit ca. 15% Y_2O_3 stabilisierten Zirconiumdioxids („*Nernst-Masse*") nutzte man früher bei „*Nernst-Lampen*", weil *Nernst-Stifte* aus ZrO_2/Y_2O_3 nach elektrischer Erwärmung auf

1000 °C ein *blendend-weißes Licht* ausstrahlen. Heute setzt man ZrO_2/Y_2O_3 noch als Lichtquelle in IR-Apparaten sowie als „*Widerstandsheizelemente*" und „*Feststoffelektrolyte*" (z. B. in Brennstoffzellen) ein. Bezüglich der Verwendung von ZrO_2/Y_2O_3 als λ-Sonde vgl. S. 712. Hf-freies ZrO_2 dient in der Reaktortechnik als „*Neutronenreflektor*". „ZrO_2-*Fasern*" nutzt man wegen ihrer Thermostabilität zur Wärmedämmung von Hochtemperaturanlagen.

Sonstige Chalkogenverbindungen (vgl. Tab. 138). Außer den Dioxiden sind von Zr und Hf Monoxide **MO** (NaCl-Struktur) bekannt, die beim Erhitzen von M und MO_2 bei 1550–1900 °C im Vakuum entstehen. ZrO findet Verwendung in Feuchtigkeitssensoren. Die aus Zr bzw. Hf und Schwefel, Selen oder Tellur zugänglichen **Sulfide** (Tab. 138) und ähnlich zusammengesetzten **Selenide** oder **Telluride** stellen nichtstöchiometrische Phasen dar. Unter ihnen haben die metallisch-glänzenden *violetten* Disulfide $\mathbf{MS_2}$ (CdI_2-Struktur) Halbleitereigenschaften.

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren, sehr stabilen und hochschmelzenden **Zirconium-** und **Hafniumnitriden MN** (Smp. 2585/3350 °C, NaCl-Struktur; man kennt auch die Phasen M_3N_4 mit formal *vierwertigem* Zr, Hf; vgl. S. 658), **-phosphiden MP** (NaCl-Struktur; man kennt auch M_3P, M_2P, M_3P_2, MP_2, ferner *Arsenide*), **-carbiden MC** (Smp. 3420/3930 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch Zr_2C mit defekter NaCl-Struktur; vgl. S. 884), **-siliciden $\mathbf{MSi_2}$** (Smp. 1550/1545 °C; man kennt auch Zr_3Si, Hf_2Si, Hf_3Si_2, M_5Si_4, MSi; vgl. S. 924) sowie **-boriden $\mathbf{MB_2}$** (Smp. 3040/3200 °C; man kennt auch MB, ZrB_6, ZrB_{12}; vgl. S. 1048) zählen die Nitride, Carbide und Boride zu den **Hartstoffen** (S. 1602), wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide analog MH_2 nichtstöchiometrische *Interstitielle Verbindungen* (S. 282) darstellen. Unter ihnen dienen die Nitride MN, die Supraleiter mit vergleichsweise hohen Sprungtemperaturen von 16.8 bzw. 10.0 K sind, als Elektrodenmaterial für elektrische Röhren, $ZrSi_2$ zur Herstellung von „*Zirconiumsilicat*" $ZrSiO_4$ ($ZrSi_2 + 3O_2 \rightarrow ZrSiO_4 + SiO_2$; findet als „nicht geschrumpfte" Oxidkeramik Verwendung).

Außer Zr- und Hf-nitriden existieren **Nitridometallate** (vgl. S. 1771): $\mathbf{[M^{IV}N_2]}$ (*dunkelrot*/*orangerot*, *grün*; Schichten aus allseitig basiskantenverknüpften quadratischen MN_5-Pyramiden mit N-Spitzen abwechselnd nach unten und oben in $BaZrN_2$, $BaHfN_2$; Schichten aus kantenverknüpften MN_6-Oktaedern in $SrZrN_2$, $SrHfN_2$; gewinnbar aus Ba_2N/Sr_2N und ZrN, HfN; man kennt auch Li_2ZrN_2).

Darüber hinaus existieren Zr- und Hf-Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (vgl. Ammin-Komplexe) und *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. hierzu nachfolgendes Unterkapitel).

2.2.5 Organische Verbindungen des Zirconiums und Hafniums[15]

Zirconium- und Hafniumorganyle

Ähnlich wie die Titantetraorganyle sind auch die **Zirconium-** und **Hafniumtetraorganyle $\mathbf{MR_4}$** normalerweise (R z. B. Me) instabil und nur mit *sperrigen* Organylgruppen (R z. B. $PhCH_2$, Me_3CCH_2, Me_3SiCH_2, 1-Norbornyl C_7H_{11}), in *komplexierter* Form (z. B. trigonal-prismatisch gebautes $[MMe_6]^{2-}$) oder mit *Cyclopentadienylgruppen* C_5H_5 isolierbar. Das „*Tetracyclopentadienylzirconium*" enthält dabei – anders als $TiCp_4$ – drei pentahapto- und einen monohapto-gebundenen Cp-Rest, während „*Tetracyclopentadienylhafnium*" $HfCp_4$ wie $TiCp_4$ strukturiert ist (zwei η^5- und zwei η^1-gebundene Cp-Reste). Die wichtigsten **Derivate** der Tetraorganyle stellen die „*Dicyclopentadienylmetalldihalogenide*" und verwandte Verbindungen Cp_2MX_2 (X = Halogen, OR, SR, NR_2) dar. **Zirconium-** und insbesondere **Hafniumtri-** bzw. **-diorganyle $\mathbf{MR_n}$** ($n = 3, 2$) sind weniger bekannt als solche des Titans und enthalten in der Regel Cyclopentadienyl-Liganden sowie hiermit verwandte Gruppen. „*Tri-*" und „*Dicyclopentadienylmetalle*" MCp_3 und MCp_2 lassen sich nicht gewinnen. Das Decamethylderivat $ZrCp^*_2$ von $ZrCp_2$ liegt offenbar vollständig in einer isomeren Form vor (vgl. Formel (k) auf S. 1533, Zr anstelle Ti). Nachgewiesen werden konnten Verbindungen des Typs Cp_2MR und $CpMR_2$ mit sperriger Alkylgruppe R sowie Donoraddukte einiger Tri- und Diorganylmetallverbindungen wie $[Cp_2ZrR(N_2)]$, $[Cp_2RZr{-}N{\equiv}N{-}ZrRCp_2]$ (R = CH_2SiMe_3), $[Cp^*_2Zr{-}N{\equiv}N{-}ZrCp^*_2]$, $[\{Cp^*_2Zr(N_2)\}_2(N_2)]$ (vgl. Formel (c) auf S. 1530). Das Diorganyl $Zr(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2$ enthält formal nullwertiges Zr.

[15] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Zirconium, Hafnium*" (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: „*Organische Zirconium-, Hafnium-Verbindungen*", **13/7** (1975); D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: „*Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*", Horwood, Chichester 1986.

Katalytische Prozesse mit Beteiligung von Zr-organylen

Von technischer Bedeutung ist die **Hydrozirconierung** von Alkenen mit Cp_2ZrHCl, die zu – ihrerseits in Alkohole und andere Produkte überführbaren – „*Dicyclopentadienylalkylzirconiumchloriden*" führt: $Cp_2ZrHCl + CH_2{=}CHR \rightarrow Cp_2Zr(CH_2CH_2R)Cl$ (ZrC-Spaltung mit Halogen, H_2O_2 usw. zu XCH_2CH_2R, $HOCH_2CH_2R$). Ferner vermag das aus Cp_2ZrCl_2 und $(MeAlO)_n$ (MAO = **M**ethyl**a**lum**o**xan) in Anwesenheit von Alkenen gebildete (solvatisierte) Kation Cp_2ZrMe^+ (Struktur des Gegenions unbekannt) als *Katalysator der* **Alkenpolymerisation** zu wirken, z. B.:

$$\underset{(H)}{Cp_2ZrMe^+} \xrightarrow[\text{über } \pi\text{-Komplex}]{+\,CH_2{=}CH_2} \underset{(H)}{Cp_2Zr(C_2H_4)Me^+} \xrightarrow[\text{über } \pi\text{-Komplexe}]{CH_2{=}CH_2} \underset{(H)}{Cp_2Zr(C_2H_4)_{n+1}Me^+} \xrightarrow[-CH_2{=}CH(C_2H_4)_nMe]{} \underset{(H)}{Cp_2ZrH^+}.$$

Gebildetes Cp_2ZrH^+ wirkt dann auf gleiche Weise als Polymerisationskatalysator (Ersatz von Me durch H in der Gleichung). Gute Katalysatoren R_2ZrMe^+ (R_2 z. B. über Ethylene verbrückte Cp-Derivate) vermögen Propylen in guter Ausbeute in – erwünschtes – isotaktisches Polypropylen umzuwandeln.

Kapitel XXVI

Die Vanadiumgruppe

Zur *Vanadiumgruppe* (V. Nebengruppe bzw. 5. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente *Vanadium* (V), *Niobium* (Nb), *Tantal* (Ta) und *Dubnium* (Db; *Eka-Tantal*, Element 105). Sie werden zusamen mit ihren Verbindungen unten (V), auf S. 1553 (Nb, Ta) und im Kap. XXXVII (Db) behandelt.

Wie im Falle der links benachbarten *Titangruppe* (vgl. S. 1520) sind auch bei der Vanadiumgruppe wegen der vorher (nach dem Lanthan) erfolgten *Lanthanoid-Kontraktion* (S. 1934) die Atom- und Ionenradien (vgl. Anh. IV) und damit die chemischen Eigenschaften der beiden schweren Glieder, hier des Niobiums und Tantals, einander sehr *ähnlich* (wenn auch nicht ganz in demselben Ausmaß wie bei Zirconium und Hafnium), sodass die beiden Metalle in der Natur vergesellschaftet und schwer zu trennen sind. Dagegen weichen die Verbindungen des Niobiums und Tantals nach Formel und Struktur von denen des leichteren *Vanadiums* in bemerkenswerter Weise ab. Vgl. hierzu auch S. 1555.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Elemente der Vanadiumgruppe mit 0.013 (V), 0.0019 (Nb) und 0.0002 Gew.-% (Ta) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis 65 : 10 : 1.

1 Das Vanadium[1,2,3]

1.1 Das Element Vanadium[1,2,3]

Vorkommen

Spuren von Vanadium finden sich – ausschließlich in **gebundener** Form – in zahlreichen Eisenerzen, Tonen, Basalten und Ackerböden. Unter den ausgesprochenen Vanadiumerzen der „*Lithosphäre*" sind zu nennen: der in Peru vorkommende „*Patronit*" VS_4, der mit dem Apatit $Ca_5(PO_4)_3F$ isomorphe „*Vanadinit*" $Pb_5(VO_4)_3Cl$, der in Colorado vorkommende „*Roscoelit*" („*Vanadiumglimmer*") $K(Al,V)_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$ und das Uranerz „*Carnotit*" $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1.5H_2O$. Die wichtigsten Lagerstätten finden sich in Südafrika, China, Russland und USA. Auch in der „*Biosphäre*" ist Vanadium

---

[1] **Literatur.** R. J. H. Clark: „*Vanadium*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 491–551; COMPR. COORD. CHEM. I/II; „*Vanadium*" (vgl. Vorwort); ULLMANN: „*Vanadium and Vanadium Compounds*", **A27** (1995); GMELIN: „*Vanadium*", Syst.-Nr. **48**; R. J. H. Clark: „*The Chemistry of Titanium and Vanadium*", Elsevier, New York 1968. Vgl. auch Anm. 4, 7.

[2] **Geschichtliches.** Das Vanadium wurde 1801 von A. M. del Rio als Bestandteil eines mexikanischen Bleierzes *vermutet* und dann 1830 vom Schweden Nils Gabriel Selfström (1787–1845) in einem schwedischen Eisenerz *entdeckt*. Selfström gab ihm wegen der Vielfalt seiner Verbindungsarten nach *Freja*, der nordischen Göttin der Schönheit, die den Beinamen *Vanadis* trug, den **Namen**. *Elementares* Vanadium wurde erstmals 1867 von H. Roscoe durch Reduktion von Vanadiumdichlorid mit Wasserstoff gewonnen.

[3] **Physiologisches.** Vanadium bzw. dessen Verbindungen sind für Menschen, Tiere und Pflanzen *essentiell* und – in größeren Mengen – *giftig* (MAK-Wert = 0.05 mg V_2O_5 pro m^3). Der Mensch enthält etwa 0.3 mg pro kg (hauptsächlich in den Zellkernen und Mitochondrien von Leber, Milz, Nieren, Hoden, Schilddrüsen) und sollte täglich 1–2 mg Vanadium zu sich nehmen (besonders V-reich sind linolsäurehaltige Öle). Seescheiden (Ascidien) reichern Vanadium im Meer bis zur 10^7fachen Konzentration an. Auch Fliegenpilze akkumulieren Vanadium. Vanadium greift einerseits in anionischer Form als Vanadat(V) kompetitiv zu Phosphat(V) in den biologischen P-Stoffwechsel ein (Inhibierung oder Stimulierung von Enzymen) und tritt andererseits in kationischer Form als VO_2^+, VO^{2+} und V^{3+} mit biogenen Liganden wie Proteinen in Wechselwirkung. Die längere Einnahme *überphysiologischer Mengen* an Vanadiumverbindungen führen zur *grünschwarzen* Verfärbung der Zunge, Asthma, Übelkeit, Krämpfen und gegebenenfalls Bewusstlosigkeit („*Vanadismus*"). Als *therapeutisch* wirksam erwiesen sich Peroxovanadate wie $[VO(O_2)_2(ox)]^{3-}$ oder $[VO(O_2)_2]_2^{2-}$ als Cytostatika für bestimmte Leukämie-Formen.

weit verbreitet[3] und kommt als Folge hiervon in bestimmten Erdölsorten (vor allem den venezuelanischen und kanadischen) vor.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürlich* vorkommendes Vanadium besteht aus den Isotopen $^{50}_{23}V$ (0.250%; radioaktiv, Elektroneneinfang, $\tau_{1/2} = 6 \times 10^{15}$ Jahre; für *NMR-Untersuchungen*) und $^{51}_{23}V$ (99.750%; für *NMR*). Die *künstlich* erzeugten Nuklide $^{48}_{23}V$ (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 16.0$ Tage) und $^{49}_{23}V$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 330$ Tage) dienen für *Tracerexperimente*.

Darstellung

Die **technische Darstellung** des Metalls erfolgt durch Reduktion von *Vanadiumpentaoxid* V_2O_5 mit *Aluminium* oder *Ferrosilicium* (Bildung von weniger reinem Vanadium) sowie mit *Calcium* (Bildung von reinem Vanadium):

$$V_2O_5 + 5Ca \xrightarrow{950\,^\circ C} 2V + 5CaO\,.$$

Statt V_2O_5 kann auch das aus diesem Oxid erhältliche *Vanadiumtrichlorid* VCl_3 mit *Magnesium* zu einem Vanadiumschwamm reduziert werden (vgl. Ti-Gewinnung, S. 1521).

Die als technische **Rohstoffe** für V_2O_5 benötigten *Vanadiumerze* (V-Gehalt normalerweise $< 12\%$) werden durch oxidierendes Rösten mit Alkalisalzen (meist NaCl oder Na_2CO_3) bei 850 °C, Auslaugen der hierbei gebildeten Alkalivanadate mit Wasser, Fällen von $V_2O_5 \cdot x\,H_2O$ aus der Vanadatlösung mit Schwefelsäure bei pH = 2–3 und Rösten von $V_2O_5 \cdot x\,H_2O$ bei 700 °C in schwarzes, pulverförmiges Divanadiumpentaoxid umgewandelt. V_2O_5 stellt darüber hinaus ein technisches Nebenprodukt der Uranaufbereitung dar (vgl. S. 1950). Die **Reduktion** mit Al führt zu einer Al/V-Legierung, aus der Al im Vakuum bei 1700 °C abdestilliert wird, die Reduktion mit Fe/Si wird in Anwesenheit von $CaCO_3$ durchgeführt, um SiO_2 in Form von $CaSiO_3$ abtrennen zu können.

In Form einer *Eisenlegierung* mit etwa 50% V (**„Ferrovanadium“**) wird Vanadium im elektrischen Ofen durch Reduktion von Vanadium- und Eisenoxid mit Kohle gewonnen und als Zusatz zur Fabrikation eines zähen, harten, schmiedbaren, schlagfesten *Spezialstahls* („*Vanadiumstahl*“) verwendet.

Die **Reindarstellung** von Vanadium erfolgt nach dem *Verfahren von van Arkel und de Boer* (S. 1522) über die Sublimation und thermische Zersetzung des aus Vanadium und Iod zugänglichen *Vanadiumtriiodids* VI_3. Auch eine *elektrolytische Raffination* des Vanadiums ist möglich (V-Anoden, geschmolzenes NaCl als Elektrolyt, Ta- oder Mo-Kathoden).

Physikalische Eigenschaften

Reines Vanadium (*kubisch-raumzentriert*; Dichte 6.092 g/cm³) ist *stahlgrau-metallisch*, nicht brüchig, sehr *weich*, lässt sich kalt bearbeiten, schmilzt bei 1915 °C, siedet bei 3350 °C und ist in seinen Eigenschaften dem links benachbarten Titan sehr ähnlich. Geringe Mengen von eingelagertem H, C, N, O erhöhen den Schmelzpunkt und die Sprödigkeit von V, Nb, Ta beträchtlich; so schmilzt z. B. Vanadium mit 10% C bei etwa 2700 °C.

Chemische Eigenschaften

An der *Luft* bleibt Vanadium wochenlang blank infolge der Bildung einer sehr dünnen Oxidschutzschicht. Es wird aber in der Hitze von *Sauerstoff* unter Bildung von V_2O_5 angegriffen. Auch mit anderen Nichtmetallen reagiert es bei mehr oder minder hohen Temperaturen, so mit *Fluor* und *Chlor* bei Raum- und leicht erhöhter Temperatur zu VF_5 bzw. VCl_4, mit *Stickstoff* und *Kohlenstoff* bei Weißglut zu VN bzw. VC.

Von *nichtoxidierenden Säuren* wird es – abgesehen von Flusssäure – trotz seines unedlen Charakters (vgl. Potentialdiagramm, unten) wegen der erwähnten Passivierung bei Raumtemperatur nicht angegriffen, während es sich in *oxidierenden Säuren* (heißer Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure, Königswasser) löst. Auch *Alkalischmelzen* wirken lösend.

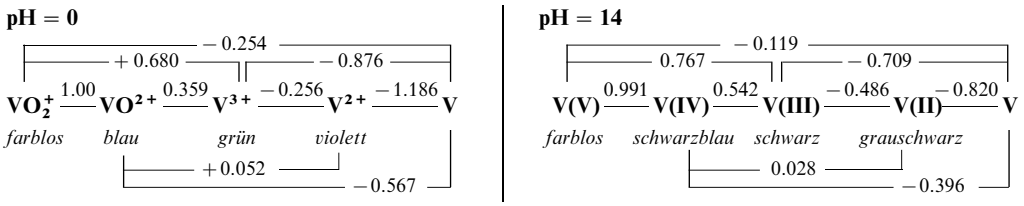
Verwendung, Legierungen

Seine wichtigste Anwendung findet Vanadium (Weltjahresproduktion: um fünfzig Kilotonnen) in Form der **Legierung** Ferrovanadium (s.o.) als „*Stahlzusatz*" (Baustähle $< 0.2\%$; Werkzeugstähle bis 0.5%, Schmelzdrehstähle bis 5% V). Der Zusatz führt zur V_4C_3-Bildung, wodurch der Stahl feinkörniger, verschleißfester und – bei hohen Temperaturen – zäher wird, sodass er sich gut für die Herstellung von mechanisch beanspruchten Werkzeugen oder Federn eignet. Einige Vanadiumlegierungen dienen als „*Hochtemperaturwerkstoffe*" (z. B. Legierungen mit Ti), als „*Magnetstähle*" (z. B. Legierungen mit Fe und Co) und als „*Hüllwerkstoffe für Kernbrennelemente*". Unter den **Verbindungen** des Vanadiums finden *Oxide* als „*heterogene Katalysatoren*" bei der *Schwefelsäureproduktion* (S. 583), bei der *Rauchgasentstickung* und bei der *Hydrierung* in organischen Medien, ferner lösliche *Komplexe* als „*homogene Katalysatoren*" bei zahlreichen organischen Prozessen (z. B. Ethylenpolymerisation) Verwendung. Vgl. auch *Interstitielle Verbindungen* (S. 282).

Vanadium in Verbindungen

In seinen Verbindungen betätigt Vanadium insbesondere die **Oxidationsstufen** $+\mathbf{5}$, $+\mathbf{4}$, $+\mathbf{3}$ und $+\mathbf{2}$ (z. B. VF_5, V_2O_5, VCl_4, VO_2, VBr_3, V_2O_3, VI_2, VO). Man kennt jedoch auch Verbindungen, in welchen Vanadium die Oxidationsstufen $+\mathbf{1}$, $\mathbf{0}$, $-\mathbf{1}$ und $-\mathbf{3}$ aufweist (z. B. $[CpV(CO)_4]$, $[V(bipy)_3]^+$, $[V(CO)_6]$, $[V(bipy)_3]$, $[V(CO)_6]^-$, $[V(CN)_5(NO)]^{5-}$, $[Ph_3SnV(CO)_5]^{2-}$, $[V(bipy)_3]^{3-}$). Die *beständigste* und *wichtigste* Stufe ist neben der *vierwertigen* insbesondere die *fünfwertige*, die in ihren Eigenschaften nur geringe Ähnlichkeiten zur entsprechenden Stufe des Phosphors aufweist.

Reduziert man Vanadium(V) in saurer **wässriger Lösung**, welche das Vanadium in Form von *farblosen* Kationen $[V^{V}O_2(H_2O)_4]^+$ enthält, so färbt sie sich unter Bildung von Salzen des vier-, drei- und zweiwertigen Vanadiums mit den Kationen $[V^{IV}O(H_2O)_5]^{2+}$, $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ zunächst *blau*, dann *grün* und schließlich *grauviolett* (vgl. unten). An der *Luft* werden diese niedrigen Oxidationsstufen wieder zur Stufe des *fünfwertigen* Vanadiums oxidiert. Der darin zum Ausdruck kommende leichte Wechsel der Oxidationsstufe, der dem Vanadium eigentümlich ist, bedingt seine Verwendbarkeit als sauerstoffübertragender *Katalysator* bei Oxidationsreaktionen (vgl. Verwendung von Vanadium). Dieser Sachverhalt ergibt sich auch aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** für pH $= <0$ sowie 14:



Die V^{2+}-Salze, die mit den Cr^{3+}-Salzen isoelektronisch sind, entwickeln hiernach in wässeriger Lösung Wasserstoff, wobei im sauren Milieu die violette Farbe nach Grün umschlägt. Zwischenoxidationsstufen sind – laut Potentialdiagramm – disproportionierungsstabil. Hingewiesen sei auf die hohe Tendenz fünfwertigen Vanadiums zum Übergang in vierwertiges Vanadium, das unter Normalbedingungen die stabilste Stufe des Systems darstellt (VO_2^+ oxidiert in stark saurer Lösung Cl^- zu Cl_2).

Die vorherrschende **Koordinationszahl** des Vanadiums in seinen Verbindungen ist *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{V^{V}}F_6]^-$, $\mathbf{V^{V}}F_5$(f), $\mathbf{V^{IV}}O_2$, $[\mathbf{V^{IV}}Cl_4(bipy)]$, $\mathbf{V^{III}}F_3$, $[\mathbf{V^{III}}(NH_3)_6]^{3+}$, $[\mathbf{V^{III}}(CN)_6]^{3-}$, $[\mathbf{V^{II}}(H_2O)_6]^{2+}$, $[\mathbf{V^{II}}(CN)_6]^{4-}$, $[\mathbf{V^{I}}(bipy)_3]^+$, $[\mathbf{V^{0}}(CO)_6]$, $[\mathbf{V^{-I}}(CO)_6]^-$; trigonal-prismatisch in $\mathbf{V^{II}}S$). Darüber hinaus beobachtet man bei V(III,IV,V)-Verbindungen aber auch die Koordinationszahlen *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{V^{V}}OCl_3$, $\mathbf{V^{IV}}Cl_4$, $[\mathbf{V^{III}}Cl_4]^-$) und *fünf* (trigonal-bipyramidal in $\mathbf{V^{V}}F_5$(g), $[\mathbf{V^{IV}}OCl_2(NMe_3)_2]$, $[\mathbf{V^{III}}Cl_3(NMe_3)_2]$; quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{V^{V}}OF_4]^-$, $[\mathbf{V^{IV}}O(acac)_2]$). Selten sind die Koordinationszahlen *drei* (z. B. trigonal-planar in $\mathbf{V^{III}}[N(SiMe_3)_2]_3$), *sieben* (z. B. pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{V^{V}}O(NO_3)_3(CH_3CN)]$, $[\mathbf{V^{V}}O(S_2CNEt_2)_3]$, $[\mathbf{V^{III}}(CN)_7]^{4-}$) und *acht* (z. B. dodekaedrisch in $[\mathbf{V^{V}}(O_2)_4]^{3-}$, $[\mathbf{V^{IV}}Cl_4(diars)_2]$). Die 5fach koordinierten V(-III), 6fach koordinierten V(-I) und 7fach koordinierten V(I)-Komplexverbindungen besitzen Edelgas-Elektronenkonfiguration.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Vanadiumionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Vanadiumgruppe S. 1309f und 1555.

1.2 Verbindungen des Vanadiums[1,4]

1.2.1 Vanadium(V)-Verbindungen (d^0)[1,4]

Halogenverbindungen

Von den binären Halogenverbindungen (vgl. Tab. 139) ist im Falle des *fünfwertigen* Vanadiums nur das aus den Elementen bei 300 °C darstellbare, *farblose*, viskose (vgl. SbF_5), in Wasser mit *rotgelber* Farbe lösliche, bei 19.5 °C in einen *weißen* Feststoff übergehende und bei 48.3 °C siedende **Vanadiumpentafluorid VF_5** bekannt (Gaszustand: trigonale Bipyramide mit D_{3h}-Molekülsymmetrie; Kristall: Ketten aus *cis*-eckenverknüpften VF_6-Oktaedern, vgl. S. 1752).

Von VF_5 sowie hypothetischen VCl_5 bzw. VBr_5 leiten sich hydrolyseempfindliche *Halogenokomplexe* **MVF_6** (VF_6^--Oktaeder; VCl_6^- und VBr_6^- sind unbekannt) sowie hydrolyseempfindliche *Oxidhalogenide* **VOX_3** und **VO_2X** (vgl. Tab. 120) ab: *gelbes* VOF_3 (im Dampf dimer, im Festzustand polymer), *braunes* VO_2F (polymer im Sinne $VO_2^+F^-$), *gelbes* $VOCl_3$ (tetraedrisch; VO/VCl-Abstände 1.57/2.14 Å), *orangefarbenes* VO_2Cl, *tiefrotes* $VOBr_3$ (tetraedrisch). Das *Vanadiumtrichloridoxid* $VOCl_3$ bildet mit Donoren wie NEt_3 oder MeCN Addukte des Typus $VOCl_3(NEt_3)_2$ und $VOCl_3(NCMe)_2$ (oktaedrisch).

Tab. 139 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Vanadium[b].

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**
V(V)	**VF_5**, *farblos* Smp./Sdp. 19.5/48.3 °C $\Delta H_f = -1481$ kJ/mol Ketten-Strukt., KZ 6	–	–	–	**V_2O_5**, *orangefarben*[c] Smp./Sdp. 677/1750 °C $\Delta H_f = -1552$ kJ/mol Raumstruktur, KZ 6
V(IV)	**VF_4**, *grün* Smp. 325 °C $\Delta H_f = -1340$ kJ/mol Schicht-Strukt., KZ 6	**VCl_4**, *rotbraun* Smp./Sdp. $-28/\approx 150$° $\Delta H_f = -570$ kJ/mol T_d-Symmetrie, KZ 4	**VBr_4**, *purpurrot* Zers. −23 °C ΔH_f(g) $= -454$ kJ/mol T_d-Symmetrie, KZ 4	–	**VO_2**, *blauschwarz*[c] Smp. 1967 °C $\Delta H_f = -714$ kJ/mol Rutil-Strukt., KZ 6
V(III)	**VF_3**, *gelbgrün* Smp. ca. 1400 °C Raum-Strukt., KZ 6	**VCl_3**, *rotviolett* Dispr. II/IV 400 °C $\Delta H_f = -581$ kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6	**VBr_3**, *schwarz* Dispr. II/IV $\Delta H_f = -447$ kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6	**VI_3**, *braunschwarz* Zers. 300 °C $\Delta H_f = -280$ kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6	**V_2O_3**, *schwarz* Smp. 1970 °C $\Delta H_f = -1229$ kJ/mol Korund-Strukt., KZ 6
V(II)	**VF_2**, *blau* Rutil-Strukt., KZ 6	**VCl_2**, *blassgrün* Smp. 1350 °C $\Delta H_f = -460$ kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ 6	**VBr_3**, *orangebraun* Sblp. 800 °C $\Delta H_f = -347$ kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ 6	**VI_2**, *rotviolett* Smp. ≈ 800 °C $\Delta H_f = -252$ kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ 6	**VO**, *grauschwarz* Smp. 950 °C $\Delta H_f = -431$ kJ/mol NaCl-Strukt., KZ 6

a) Halogenidoxide. *Gelbes* **V^VOF_3** (Smp. 300 °C, Sdp. 480 °C; Schicht-Struktur), *braunes* **V^VO_2F** (Smp. 350 °C), *gelbes* **$V^{IV}OF_2$**; *gelbes* **V^VOCl_3** (Smp. −79.5, Sdp. 127 °C, ΔH_f −741 kJ/mol, tetraedrischer Bau), *orangefarbenes* **V^VO_2Cl** (Zers. 180 °C, pyramidaler Bau, ΔH_f −777 kJ/mol), *grünes* **$V^{IV}OCl_2$** (Ketten-Struktur, ΔH_f −691 kJ/mol), *gelbbraunes* **$V^{III}OCl$** (Sdp. 127 °C, Schicht-Struktur, ΔH_f −600 kJ/mol), *tiefrotes* **V^VOBr_3** (Smp. −59, Sdp. 170 °C, tetraedrischer Bau), *gelbbraunes* **$V^{IV}OBr_2$** (Zers. 180 °C, Ketten-Struktur), *violettes* **$V^{III}OBr$** (Zers. 480 °C, Schicht-Struktur). – **b)** Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1552). – **c)** Man kennt auch von V_2O_5 und VO_2 abgeleitete, sauerstoffärmere Phasen **V_nO_{2n+1}** (*n* z. B. 3, 4, 6) und **V_nO_{2n-1}** (Magnéli-Phasen; $n = 4$–9).

[4] **Literatur.** M. T. Pope, B. W. Dale: „*Isopoly-vanadates, -niobates, and -tantalates*", Quart. Rev. **22** (1968) 527–548; J. O. Hill, I. G. Worsley, L. G. Hepler: „*Thermochemistry and Oxidation Potentials of Vanadium, Niobium, and Tantalum*", Chem. Rev. **71** (1971) 127–137; K. F. Jahr, J. Fuchs: „*Neue Wege und Ergebnisse der Polysäureforschung*", Angew. Chem. **78** (1966) 725–735; Int. Ed. **5** (1966) 689; D. L. Kepert: „*Isopolyanions and Heteropolyanions*", Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 607–672; P. Hagenmuller: „*Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds*", Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 541–605; A. Müller: „*Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Zügen*", Angew. Chem. **103** (1991) 56–70; Int. Ed. **30** (1991) 34; R. Colton, J. H. Canterford: „*Vanadium*" in „Halides of the First Row Transition Metals", Wiley 1969, S. 107–160; M. I. Khan, J. Zubieta: „*Oxovanadium and Oxomolybdenum Clusters Incorporating Oxygen-Donor Ligands*", Progr. Inorg. Chem. **43** (1995) 1–150; T. Hirao (Hrsg.): „*Aspects of vanadium science and biological chemistry of vanadium*", Coord. Chem. Rev. **237** (2003) 1–286; M. Sokolov, V. P. Fedin: „*Chalcogenide clusters of vanadium, niobium and tantalum*", Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 925–944.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. S. 1762). Das – in Sauerstoffatmosphäre – beständigste der *Oxide* des Vanadiums (vgl. Tab. 139) ist das **Divanadiumpentaoxid V_2O_5**, das aber gleichwohl oxidierende Wirkung besitzt und beispielsweise mit konzentrierter Salzsäure Chlor entwickelt (Unterschied zu Diphosphorpentaoxid). Sonstige Vanadium(V)-chalkogenide sind unbekannt. Darstellung. V_2O_5 entsteht beim Verbrennen des feinverteilten Metalls in überschüssigem Sauerstoff und beim Glühen vieler Vanadiumverbindungen an der Luft (z. B. $2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$). In ersterem Falle ist V_2O_5 häufig durch „niedrigere" Oxide V_nO_{2n+1} verunreinigt, in letzterem Falle bildet sich „stöchiometrisches" V_2O_5.

Eigenschaften (Tab. 139). Das, wie besprochen, gewonnene V_2O_5 stellt ein *orangefarbenes* (charge-transfer-Übergang), in Wasser unter *saurer Reaktion* nur wenig lösliches, bei 677 °C unzersetzt schmelzendes und in Basen nicht lösliches Pulver dar, welches aus der Schmelze in *orangefarbenen*, *rhombischen Nadeln* auskristallisiert und leicht *kolloide Lösungen* mit stäbchenförmigen Ultramikronen (vgl. S. 166) bildet.

Beim Erhitzen gibt V_2O_5 in reversibler Reaktion leicht Sauerstoff unter Bildung *schwarzer* Oxide $\mathbf{V_nO_{2n+1}}$ (z. B. isoliert mit $n = 3, 4, 6$) ab. Als Folge hiervon wirkt das V_nO_{2n+1}-System (wichtig: V_6O_{13}) als *heterogener Katalysator* bei *Oxidationen* mit Luft oder Wasserstoffperoxid (z. B. Überführung von SO_2 in SO_3, Dehydrierung organischer Stoffe) sowie bei *Reduktionen* mit Wasserstoff (z. B. Hydrierung von Olefinen, Aromaten). V_2O_5 lässt sich bei erhöhter Temperatur durch Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. durch ein VO_4^{3-}/VO_2-Gemisch zu farbigen, metallisch leitenden „*Vanadiumbronzen*" $\mathbf{M_xVO_y}$ (Oxidationsstufe von Vanadium im Bereich + 5 bis + 4) reduzieren.

V_2O_5 besitzt sowohl *saure* wie *basische* Eigenschaften, wobei der *saure* Charakter überwiegt (wässrige V_2O_5-Suspensionen reagieren sauer). Demgemäß vereinigt sich das Pentaoxid in stark alkalischer Lösung analog P_2O_5 zu farblosen **Vanadaten(V)** $\mathbf{M_3VO_4}$ wie $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$, die mit den entsprechenden Phosphaten(V), Arsenaten(V) und Manganaten(V) isomorph sind und das tetraedrisch gebaute Vanadat-Ion VO_4^{3-} enthalten. Bei Zusatz von Säure zu den Vanadatlösungen erfolgt auf dem Wege über die – nur in stark *verdünnten Lösungen* existenzfähigen – protonierten Formen des Vanadats HVO_4^{2-}, $H_2VO_4^-$ und H_3VO_4 („*Orthovanadium(V)-säure*") *Kondensation* unter Wasserabspaltung, wobei Salze von „*Oligo*"- und „*Polyvanadiumsäuren*" entstehen. Durch besondere Stabilität zeichnen sich dabei im pH-Bereich 13 bis 8 die *farblosen* „Monovanadate" HVO_4^{2-}, „Divanadate" $V_2O_7^{4-}$, „Meta-" und „Polyvanadate" $(VO_3^-)_n$ mit $n = 3, 4, x$ aus, während im pH-Bereich 6 bis 2 die *orangefarbenen* „Decavanadate" $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ sowie schließlich die hydratisierten **Dioxovanadium(V)-Salze** existent sind; schematisch (vgl. hierzu Isopolysäuren):

$$\mathbf{VO_4^{3-} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} HVO_4^{2-} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} H_2VO_4^- \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} H_3VO_4 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} VO_2^+ + 2H_2O}$$

$$\mathbf{\times 2 \uparrow\downarrow \mp H_2O \qquad \times n \uparrow\downarrow \mp nH_2O \qquad \times 10 \uparrow\downarrow \pm 7H^+}$$

$$\mathbf{V_2O_7^{4-} \qquad V_nO_{3n}^{n-} \qquad HV_{10}O_{28}^{5-} + 12H_3O^+}.$$

Letztere Salze enthalten das *blassgelbe*, gewinkelte *Vanadyl(V)-Ion* VO_2^+, das in Form des Tetrahydrats $[VO_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt. Beim längeren Erhitzen der Decavanadat-Lösungen fallen unlösliche Vanadate wie $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$, KV_3O_8, $K_3V_5O_{14}$ oder KVO_3 aus, bei pH = 2 bildet sich ein (in Säuren und Basen löslicher) Niederschlag von hydratisiertem V_2O_5. Ein Beispiel für ein Vanadyl(V)-Salz ist $VO_2[NO_3]$, Beispiele für **Vanadyl(V)-Komplexe** sind $[VO_2(H_2O)_4]^+$ und $[VO_2(ox)_2]^{3-}$. Salze von V^{5+} mit Oxosäuren existieren nicht.

Strukturen. In $\mathbf{V_2O_5}$ sind quadratisch-pyramidale VO_5-Gruppen (Abstände $VO_{axial/basal} = 1.54/1.77–2.02$ Å) kanten- und eckenverknüpft zu Schichten vereinigt, die über lange Bindungen V ··· O-axial (2.81 Å) miteinander schwach verbunden sind. Jedes V-Atom ist damit verzerrt oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben. Die Phasen $\mathbf{V_nO_{2n+1}}$ leiten sich von V_2O_5 durch Scherung ab (vgl. S. 1592, 1762).

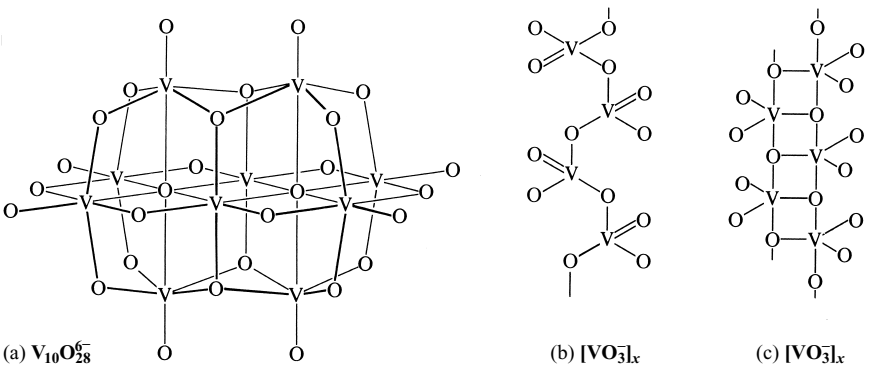


Fig. 321 Strukturen des Decavanadats $V_{10}O_{28}^{6-}$ (a) und Metavanadats $[VO_3^-]_x$ in KVO_3 (b) und $KVO_3 \cdot H_2O$ (c) (bezüglich $V_{10}O_{28}^{6-}$ vgl. auch Fig. 327d auf S. 1596).

Die *Mono-*, *Di-* und *Metavanadate* $\mathbf{VO_4^{3-}}$, $\mathbf{V_2O_7^{4-}}$ und $\mathbf{V_4O_{12}^{4-}}$ sind wie die entsprechenden Phosphate PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ und $P_4O_{12}^{4-}$ (S. 791, 807) gebaut (*tetraedrische* Umgebung von Vanadium mit Sauerstoff). Auch im *Polyvanadat* KVO_3 liegen VO_4-Tetraeder vor, die über Ecken zu unendlichen Ketten verknüpft sind (Fig. 321 b). Das *Decavanadat*-Ion $\mathbf{V_{10}O_{28}^{6-}}$ (z. B. in $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$) setzt sich aus zehn miteinander kondensierten VO_6-*Oktaedern* (kantenverknüpft; vgl. Fig. 321 a), das Polyvanadat $KVO_3 \cdot H_2O$ aus miteinander kondensierten, *trigonal-bipyramidal* gebauten VO_5-Baugruppen (kantenverknüpft; vgl. Fig. 321 c) zusammen (man kennt auch ein Ion $V_{12}O_{32}^{4-}$). Die Vanadate $K_3V_5O_{14}$ und KV_3O_8 enthalten schichtförmige Anionen (verzerrt oktaedrische Umgebung des Vanadiums mit Sauerstoff, vgl. V_2O_5). Das *Dioxovanadium(V)-Ion* $\mathbf{VO_2^+}$, das in Wasser als Tetrahydrat $[VO_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt, ist gewinkelt und enthält V═O-Doppelbindungen.

Peroxoverbindungen (S. 1766). Bei der Zugabe von H_2O_2 zu sauren Vanadium(V)-Lösungen bilden sich Peroxoverbindungen, in welchen Wassermoleküle oder Oxogruppen durch „side-on" gebundene Peroxogruppen ersetzt sind, z. B. *gelbes* $\mathbf{[VO_2(O_2)_2]^{3-}}$ in neutraler bis alkalischer Lösung und *rotbraunes* $\mathbf{[V(O_2)_4]^{3-}}$ in stark saurer Lösung. Aus derartigen Lösungen konnten u. a. Salze mit den Anionen $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ (oktaedrische Anordnung der O-Atome), $[VO(O_2)_2(NH_3)]^-$ (pentagonal-pyramidal), $[VO(O_2)_2(ox)]^{3-}$ (pentagonal-bipyramidal), $[V(O_2)_4]^{3-}$ (dodekaedrisch) isoliert werden.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Ähnlich wie mit den schwereren Halogenen (vgl. Tab. 139) bildet fünfwertiges Vanadium auch mit den schwereren Chalkogenen keine binären Verbindungen. Man kennt jedoch vom *gelben* Vanadat(V) VO_4^{3-} abgeleitete *rotviolette* **Thiovanadate(V)** $\mathbf{VS_4^{3-}}$ und *violette* **Selenovanadate(V)** $\mathbf{VSe_4^{3-}}$, die durch Festkörperreaktion *aus den Elementen* oder durch Reaktion einer wässerigen Vanadatlösung mit H_2S bzw. H_2Se gewinnbar sind (in letzterem Falle entstehen zunächst der Reihe nach die isolierbaren Anionen $VO_{4-n}Y_n^{3-}$ mit $n = 1-3$ und Y = S, Se, z. B. *orangegelbes* $VO_2S_2^{3-}$, *rotes* VOS_3^{3-}, *rotes* $VO_2Se_2^{3-}$, *rotviolettes* $VOSe_3^{3-}$).

1.2.2 Vanadium(IV)-Verbindungen (d^1)[1,4]

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (Tab. 139 und S. 1545). Darstellung. Als höchste binäre Halogenide des Vanadiums lassen sich **Vanadiumtetrachlorid** und **-bromid** $\mathbf{VCl_4}$ und $\mathbf{VBr_4}$ *aus den Elementen* bei 300 °C oder durch Disproportionierung von VCl_3 bzw. VBr_3 oberhalb 300 °C gewinnen (wegen der Zersetzlichkeit des Bromids in fester Phase wird es durch Kondensation des VBr_4-Gases an auf − 78 °C gekühlten Flächen isoliert). Durch Fluoridierung von VCl_4 mit HF in Trichlorfluormethan erhält man das **Vanadiumtetrafluorid** $\mathbf{VF_4}$. Ein *Tetraiodid* VI_4 ist unbekannt.

Außer Tetrahalogeniden existieren auch Dihalogenidoxide $\mathbf{VOF_2}$ (gewinnbar aus $VOBr_2 + HF$), $\mathbf{VOCl_2}$ (gewinnbar nach $V_2O_5 + 3VCl_3 + VOCl_3 \rightarrow 6VOCl_2$), $\mathbf{VOBr_2}$ (gewinnbar durch Thermolyse von $VOBr_3$).

Eigenschaften, Strukturen. Während dem *grünen*, wenig flüchtigen und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen, hygroskopischen, festen VF_4 eine Schichtstruktur zukommt (über Fluorid verbrückte VF_6-

Oktaeder), liegt *rotbraunes*, öliges, in Wasser mit blauer Farbe als $VOCl_2$ lösliches, flüssiges VCl_4 und *purpurrotes*, zersetzliches VBr_4 auch in kondensierter Phase in Form tetraedrisch gebauter Moleküle vor (die gefundenen magnetischen Momente entsprechen der d^1-Elektronenkonfiguration). Beim Erhitzen disproportioniert VF_4 in das Tri- und Pentafluorid, während VCl_4 ab Raumtemperatur und VBr_4 oberhalb $-23\,^\circ C$ in festes Trihalogenid und Halogen übergehen (in der Gasphase sind beide Halogenide disproportionierungsstabil). Die Tetrahalogenide wirken als Lewis-Säuren und bilden mit Donoren D eine Vielzahl *paramagnetischer* (μ_{mag} 1.7–1.8 BM) Komplexe, z. B. $[VX_6]^{2-}$ (X = F, Cl; oktaedrisch), $[VCl_4 \cdot 2D]$ (D z. B. Pyridin, Acetonitril; oktaedrisch), $[VCl_4(diars)_2]$ (dodekaedrisch).

Cyanide (vgl. S. 1759). In Anwesenheit großer Kationen wie Cs^+ oder NMe_4^+ bildet sich aus $VOSO_4$ und NaCN in wässeriger Lösung das **Pentacyanooxovanadat(IV) $[VO(CN)_5]^{3-}$** (oktaedrischer Bau). Salze mit dem *Hexacyanovanadat(IV)* $[V(CN)_6]^{2-}$ sind unbekannt.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. S. 1762). Beim Erhitzen mit gelinden *Reduktionsmitteln* wie mit *Kohlenoxid*, *Schwefeldioxid* oder *Oxalsäure* geht Divanadiumpentaoxid in das *schwarzblaue* **Vanadiumdioxid VO_2** (Tab. 139) über. Es wirkt wie TiO_2 *amphoter* und reagiert mit starken *Säuren* unter Bildung von „*Vanadyl(IV)-Salzen*“ $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, mit starken Basen unter Bildung von „*Hydroxovanadaten(IV)*“ $[VO(OH)_3]^-$.

Strukturen. **VO_2** besitzt eine verzerrte Rutilstruktur, welche durch Paare aneinander gebundener V-Atome charakterisiert ist. Bei 70 °C wandelt sich das Dioxid unter Aufbrechen der VV-Bindungen und starker Erhöhung des Paramagnetismus sowie der elektrischen Leitfähigkeit in eine Modifikation um, der ein unverzerrtes Rutilgitter zugrunde liegt. Analog TiO_2 lässt sich VO_2 bei erhöhten Temperaturen mit H_2, C oder CO zu Oxiden **V_nO_{2n-1}** ($n = 9$ bis 4: *Magnéli-Phasen*; $n = 3$: V_3O_5) reduzieren, denen Scherstrukturen wie den entsprechenden Phasen Ti_nO_{2n-1} zukommen (s. dort und S. 1762; Ti(IV) und Ti(III) durch V(IV) und V(III) ersetzt).

Das *blaue* **Oxovanadium(IV)-Ion VO^{2+}**, das hydratisiert in Form von **$[VO(H_2O)_5]^{2+}$** in wässriger Lösung und in Salzen wie $VO(SO_4) \cdot 5H_2O$, ferner nicht hydratisiert in Salzen **VOY** (Y z. B. SO_4, MoO_4, Se_2O_5) vorliegt, enthält zum Unterschied von TiO^{2+}, das nur in hydratisierter Form $Ti(OH)_2^{2+} \cdot aq$ oder in polymerer Form —Ti—O—Ti—O— auftritt (S. 1527), eine VO-Doppelbindung (VO-Abstand 1.57–1.68 Å).

In VOY bilden die VO^{2+}-Ionen lineare Ketten $\cdots V{=}O \cdots V{=}O \cdots$ ($d_{VO/O\cdots V} = 1.6/2.5$ Å), in welchem die V-Atome verzerrt-oktaedrisch von einem doppelt sowie einem schwach gebundenen O-Atom der Kette und von 4 O-Atomen der Anionen Y koordiniert vorliegen. $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ bildet eine quadratische $VO(H_2O)_4$-Pyramide mit dem O-Atom an der Pyramidenspitze; ein weiter entferntes H_2O-Molekül ergänzt die Pyramide zu einem verzerrten Oktaeder ($\tau_{1/2}$ für Austausch von $O_{axial}/H_2O_{basal}/H_2O$ entfernt in Wasser ca. $10^4/10^{-3}/10^{-11}$ s). Bei Zusatz einer Base zu den Vanadyl(IV)-Lösungen erfolgt zunehmende Deprotonierung von $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, verbunden mit einem Übergang in das **Hydroxovanadat(IV)-Ion $[VO(OH)_3]^-$**, das formal ein Deprotonierungsprodukt der nicht existenten „*Vanadium(IV)-säure*“ (Vanadiumtetrahydroxid“) $H_4VO_4 = V(OH)_4$ darstellt (in nachfolgender Gleichung wurden die H_2O-Moleküle der Übersichtlichkeit halber weggelassen):

$$\underset{\text{pH}\ <3}{2\,VO^{2+}} \xrightleftharpoons{\pm 2OH^-} \underset{3-6}{2\,VO(OH)^+} \rightleftharpoons (VO)_2(OH)_2^{2+} \xrightleftharpoons{\pm 3OH^-} \underset{6-10}{(VO)_2(OH)_5^-} \xrightleftharpoons{\pm OH^-} \underset{>10}{2\,VO(OH)_3^-}$$

Aus den wässrigen Lösungen fällt im pH-Bereich 4–8 das Oxid VO_2 aus, während sich aus alkalischen Lösungen mit pH > 8 u. a. das **Isopolyvanadat(IV)-Ion $V_{18}O_{42}^{12-}$** z. B. in Form von $Na_{12}V_{18}O_{42} \cdot 24H_2O$ isolieren lässt. Es besteht aus 18 quadratisch-pyramidalen OVO_4-Baueinheiten, die im Sinne der Fig. 294a über gemeinsame Basissauerstoffatome unter Kantenverknüpfung (vgl. Fig. 322c) miteinander zu einer *kugelförmigen Clusterschale* kondensiert sind (kürzere O═V-, längere V—O-Abstände; die Metallzentren sind antiferromagnetisch gekoppelt). Der große Hohlraum innerhalb des Ions (Abstand vom Clusterzentrum zu den O-Zentren bzw. V-Zentren der Peripherie: 3.675 bzw. 3.750 Å) ermöglicht den Einschluss von Anionen X^- wie Cl^-, Br^-, I^- oder EO_4^{n-} wie VO_4^{3-}, SO_4^{2-} im Zuge der Bildung der $V_{18}O_{42}^{12-}$-Kugelschale. So konnten wasserlösliche Salze mit den Anionen $[H_4V_{18}O_{42}(Br)]^{9-}$, $[H_4V_{18}O_{42}(I)]^{9-}$, $[H_9V_{18}O_{42}(VO_4)]^{6-}$ isoliert werden (vgl. hierzu Einschlussverbindungen von Teilchen in wasserunlöslichen oxidierten Festkörpern (z. B. Zeolithe, S. 971) oder von Kationen in Makrocyclen (S. 1294). Die

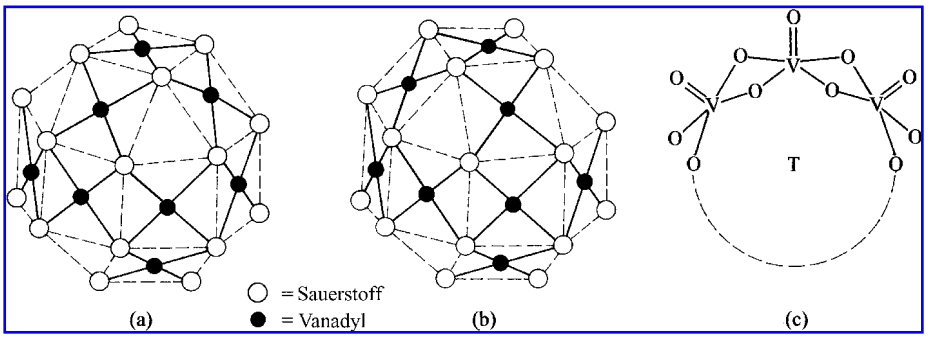


Fig. 322 $V_{18}O_{42}^{12-}$-Clusterschalen mit der D_{4d}-Symmetrie des Antirhombenkuboktaeders (a) bzw. der T_d-Symmetrie des Rhombenkuboktaeders (b) sowie Bildung von Clusterschalen aus quadratisch-pyramidalen OVO_4-Einheiten um ein Templat T.

Knüpfung der Ionen an $V_{18}O_{42}^{12-}$ erfolgt über lange schwache Bindungen zu den V(IV)-Ionen hin, deren quadratisch-pyramidale Koordination hierdurch zu einer verzerrt-oktaedrischen ergänzt wird (vgl. Struktur von $VO(H_2O)_5^{2+}$, oben).

Als Folge der schwachen aber endlichen Wirt-Gast-Beziehungen wirken die in $V_{18}O_{42}^{12-}$ eingeschlossenen Anionen als *Templat* (s. dort) für die Organisation der Hohlkugel. Sie führen etwa im Falle der kugelsymmetrischen Halogenid-Ionen zur Bildung einer $V_{18}O_{42}$-Clusterschale mit $D_{4d} = S_{8v}$-Symmetrie (O-Atome an den Ecken eines Antirhombenkuboktaeders; vgl. Fig. 322a), im Falle der tetraedrisch strukturierten VO_4^{3-}- und SO_4^{2-}-Ionen zur Bildung einer $V_{18}O_{42}$-Clusterschale mit T_d-Symmetrie (O-Atome an den Ecken eines Rhombenkuboktaeders; vgl. Fig. 322b)[5]. Andere Anionen (oder auch Kationen bzw. Moleküle) induzieren – insbesondere in Anwesenheit von Vanadium(V), das Vanadium(IV) teilweise ersetzen kann – zudem Polyvanadatschalen von anderer Größe und Form. Beispiele sind Salze mit Anionen wie: $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ bzw. $[V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7-}$ (D_{3h}-Symmetrie, acht V(IV)- und sieben V(V)-Zentren), $[V_{12}O_{32}(CH_3CN)]^{4-}$, $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$, $[HV_{22}O_{54}(ClO_4)]^{6-}$, $[V_{30}O_{74}(V_4^{IV}O_8)]^{10-}$. Gewinnbar durch Erhitzen von V_2O_5 in Wasser mit N_2H_4 und dem einzuschließenden Partner.

Der Grund dafür, dass Vanadat(IV) zu „*hohlen Clusterschalen*" kondensiert, die sogar Anionen einschließen können, beruht auf der singulären Bevorzugung des Vanadiums(IV) zur Ausbildung *tetragonal-pyramidal* strukturierter OVO_4-Gruppen in den Isopolyvanadaten(IV) (vgl. Fig. 322c) und der Tendenz von OVO_4 zur Wechselwirkung mit einem weiteren Donor. Da andererseits Vanadat(V), Molybdat(VI), Wolframat(VI) usw. in Polykondensaten eine *oktaedrische* MO_6-Koordination anstreben, bilden die Isopolyvanadate(V), -molybdate(VI), -wolframate(VI) usw. „*gefüllte Clusterschalen*" (vgl. hierzu S. 1547, 1596f). Die beobachtete Strukturvielfalt der gemischten Polyvanadate(IV,V), geht andererseits darauf zurück, dass in ihnen (i) die V(IV)- und V(V)-Zentren in nahezu beliebigem Verhältnis vorliegen können und (ii) die V-Atome hierbei vielfältige Koordinationsgeometrien einnehmen (V(V): tetraedrisch, trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal, oktaedrisch; V(IV): quadratisch-pyramidal, oktaedrisch). Z. B. besteht das – als Ellipsoid geformte – Clusterschalenanion des aus Ammoniumvanadat in Wasser bei 70 °C nach Versetzen mit Hydraziniumsulfat langsam auskristallisierende *schwarze* $\mathbf{(NH_4)_8[V_{19}O_{41}(OH)_9]\cdot 11H_2O}$ aus zwölf $V^{IV}O_6$-Oktaedern, sechs V^VO_4-Tetraedern sowie einer zentralen V^VO_4-Einheit (D_3-Symmetrie ohne das Clusterzentrum).

Komplexe. Das *Vanadyl(IV)-Kation* VO^{2+} bildet als *harte* Lewis-Säure bevorzugt Komplexe mit Fluorid, Chlorid, O- oder N-haltigen Donoren, die *grün* bis *blaugrün* sind. Meist ist Vanadium in ihnen verzerrt-oktaedrisch koordiniert (doppelt gebundenes O-Atom an der Spitze einer quadratischen Bipyramide, s. oben). Man beobachtet jedoch gelegentlich auch trigonal-bipyramidale Koordination, z. B.

[5] Das Rhombenkuboktaeder sowie – als Grenzfall – das Antirhombenkuboktaeder gehören wie das Kub- sowie Antikuboktaeder (S. 1326), die Prismen sowie Antiprismen usw. zu den dreizehn (vierzehn) **„Archimedischen Körpern"**, die sich von den fünf „*Platonischen Körpern*" (S. 157; äquivalente Flächen, Kanten, Ecken) dadurch unterscheiden, dass sie nur äquivalente Polyederecken aufweisen (allgemein gilt für Polyeder: Flächenzahl = Kantenzahl − Eckenzahl + 2). Beide Polyedergruppen gehören – mit Ausnahme des Antirhombenkuboktaeders („14. Archimedischer Körper", entdeckt 1930) zu den „*uniform konvexen Körpern*", worunter man Polyeder mit symmetrieäquivalenten Ecken versteht (man kennt darüber hinaus 92 „*nicht-uniform konvexe Körper*" mit mindestens zwei Arten von unterschiedlichen Ecken; im Antirhombenkuboktaeder sind die Ecken zwar nicht symmetrieäquivalent, aber insofern äquivalent, als an jeder Ecke 3 Quadrate und 1 Dreieck zusammenstoßen).

$[VOCl_2(NMe_3)_2]$ (NMe_3-Liganden axial). Der Paramagnetismus der Komplexe entspricht einem ungepaarten d-Elektron. Bezüglich der Farbe der Komplexe vgl. Ligandenfeld-Theorie.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Vanadium bildet keine dem Dioxid entsprechenden Sulfide, sondern nur die diamagnetische Verbindung $\mathbf{VS_4}$, in welcher Disulfidgruppen S_2^{2-} vorliegen (verzerrt kubische Koordination der V- mit S-Atomen, VV-Bindungen). Das Selenid $\mathbf{VSe_2}$ (CdI_2-Struktur) und das Tellurid $\mathbf{VTe_2}$ stellen elektrische Leiter dar.

1.2.3 Vanadium(III)- und Vanadium(II)-Verbindungen (d^2, d^3)[1,4,6]

Wasserstoffverbindungen

Vanadium *absorbiert* bei 300–400 °C bei Normaldruck Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie eines **Vanadiumhydrids VH**, unter Wasserstoffdruck bis zur Grenzstöchiometrie $\mathbf{VH_2}$ (Wasserstoff in tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten V-Atompackung; vgl. S. 282). Bei sehr hohen Temperaturen wird H_2 wieder vollständig abgegeben. Bzgl. der *Addukte* $VH(PF_3)_5$ und $VH_2 \cdot 2BH_3$ vgl. u. a. Tab. 152, S. 1744.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Gemäß Tab. 139 (S. 1545) sind von Vanadium *alle* **Trihalogenide $\mathbf{VX_3}$** und **Dihalogenide $\mathbf{VX_2}$** bekannt. Ihre Darstellung erfolgt im Falle von VCl_3, VBr_3 und VI_3 *aus den Elementen*, im Falle von VF_3 durch *Fluoridierung* von VCl_3 mit HF und im Falle der Dihalogenide durch *Reduktion* der Trihalogenide.

Eigenschaften (vgl. Tab. 139). Unter den Tri- und Dihalogeniden, die alle *farbig* sind (vgl. Tab. 139 und Ligandenfeld-Theorie, S. 1354) ist VF_3 wasserunlöslich und luftstabil, während alle übrigen Halogenide hygroskopisch und oxidationsempfindlich sind. Sie lösen sich in Wasser unter Bildung der oktaedrisch gebauten Ionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Auch die isolierbaren Hydrate $VX_2 \cdot 6H_2O$ (X = Br, I) enthalten das $[V(H_2O)_6]^{2+}$-Ion, wogegen die Hydrate $VX_3 \cdot 6H_2O$ (X = Cl, Br) nicht die Struktur $[V(H_2O)_6]X_3$, sondern den Aufbau *trans*-$[VX_2(H_2O)_4]X \cdot 2H_2O$ haben, den man auch bei entsprechenden Hydraten von Fe(III) (S. 1648) und Cr(III) (S. 1573) findet. Die Dihalogenide VX_2 (X insbesondere Cl) in wässrigen und nichtwässrigen Lösungsmitteln stellen kräftige, vielfach genutzte Reduktionsmittel für organische und anorganische Substrate dar (z. B. $2RX \rightarrow R{-}R$, $ArN_3 \rightarrow ArNH_2$, $R_2SO \rightarrow R_2S$, $H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$; $H_2O \rightarrow H_2$). In Anwesenheit von $Mg(OH)_2$ vermag V^{2+} sogar molekularen Stickstoff zu Hydrazin und – darüber hinaus – zu Ammoniak zu reduzieren.

Strukturen (vgl. S. 1750). Sowohl VF_3 als auch VF_2 bilden *Raumstrukturen* mit oktaedrischen VF_6-Baueinheiten aus, und zwar kristallisiert das Trifluorid mit „VF_3"-, das Difluorid mit „Rutil-Struktur". Die **„$\mathbf{VF_3}$-Struktur"** (= **$\mathbf{FeF_3}$-Struktur**) leitet sich von der in (a) wiedergegebenen, durch Eckenverknüpfung von MX_6-Oktaedern nach den drei Raumrichtungen zustandekommenden, z. B. auch von NbF_3 und TaF_3 (X = F) eingenommenen **„$\mathbf{ReO_3}$-Struktur"** (X = O; MOM- bzw. MFM-Winkel = 180°) durch gegenseitige Verkippung der MX_6-Oktaeder ab: (a) → (b) (jeweils Erweiterung der angedeuteten Oktaederverknüpfung nach den drei Raumrichtungen; MFM-Winkel um 150°). Ähnlich wie „*Metalltrifluoride*" MF_3 *unverzerrte* und *verzerrte Raumstrukturen* des Typus (a) und (b) bilden (der Endpunkt der Verzerrung liegt dann vor, wenn die F-Atome eine hexagonal-dichteste Packung wie in der **„$\mathbf{RhF_3}$-Struktur"** mit MFM-Winkeln von 132° einnehmen), existieren auch die mit *Schichtstruktur* kristallisierenden „*Metalltetrafluoride*" MF_4 *unverzerrt* gemäß (a) (**„$\mathbf{SnF_4}$-Struktur"**; z. B. NbF_4) und *verzerrt* gemäß (b) (**„$\mathbf{VF_4}$-Struktur"** z. B. VF_4, RuF_4; leicht gewellte Schichten; die Oktaederschichten ober- und unterhalb der Papierebene in (a) und (b) fehlen bei der MF_4-Struktur).

---

[6] Man kennt zudem **niedrigwertige Vanadiumverbindungen** mit Vanadium der Wertigkeiten −III, −II, −I, 0, +I (formal d^8- d^7-, d^6-, d^5-, d^4-Elektronenkonfiguration; z. B. $\mathbf{[V(bipy)_3]^n}$ ($n = 1+, 0, 1-, 3-$: gewinnbar durch Reduktion von $\mathbf{[V(bipy)_3]^{2+}}$ mit Alkalimetallen), $\mathbf{K_2V(CN)_2 \cdot 0.5NH_3}$ (aus VBr_3, KCN und Kalium in fl. NH_3), $\mathbf{[V(CO)_6]^n}$ ($n = 0, 1-$), $\mathbf{[V^{-II}(NO)_2(CN)_4]^{4-}}$, $\mathbf{[V(N_2)_6]_2}$ (gewinnbar durch Cokondensation von V-Atomen und N_2-Molekülen bei tiefen Temperaturen), $\mathbf{[(diphos)(CO)_3V^I \equiv Y \equiv V^I(CO)_3(diphos)]}$ (VYV-Gruppe linear für Y = S, Se, gewinkelt für Y = Te (165.9 °C); kurze VY-Abstände von 2.172 (S), 2.298 (Se), 2.522 Å (Te); diphos = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$; gewinnbar aus $[V(CO)_4(diphos)]^-$ und H_2S, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}).

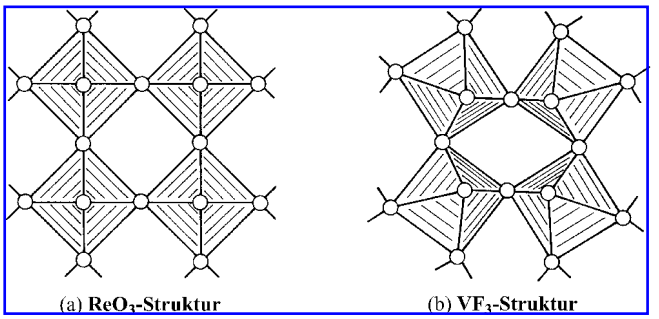


Fig. 323 Veranschaulichung des Übergangs ReO_3-Struktur (z. B. NbF_3, TaF_3) → VF_3-Struktur (z. B. VF_3) (analoge Oktaederschichten liegen ober- und unterhalb der Papierebene; jeweils Eckenverknüpfung).

Die übrigen Tri- und Dihalogenide des Vanadiums weisen *Schichtstrukturen* auf, und zwar kristallisieren VCl_3, VBr_3 und VI_3 mit „BiI_3-Struktur", VCl_2, VBr_2 und VI_2 mit „$CdCl_2$-Struktur". Offensichtlich bestehen in letzteren Halogeniden Vanadium-Vanadium-Wechselwirkungen, da die magnetischen Verbindungsmomente kleiner sind, als bei Anwesenheit von zwei oder drei ungepaarten d-Elektronen zu erwarten wäre.

Komplexe des *dreiwertigen* Vanadiums (μ_{mag} 2.75–2.85 BM) weisen Zusammensetzungen wie VL_6^{3+}, $\overline{VX_2L_4^+}$, VX_3L_3 oder VX_6^{3-} auf und sind *oktaedrisch* gebaut. Ihre Farben reichen von *blauviolett* (z. B. $V(H_2O)_6^{3+}$) über *grün* (z. B. $VCl_3(NCMe)_3$, VF_6^{3-}) sowie *orangefarben* (z. B. $VCl_3(THF)_3$) bis *violettrosa* (z. B. VCl_6^{3-}) und beruhen auf zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, die auf d-d-Übergänge zurückgehen (eine dritte Bande liegt im Ultravioletten; Näheres S. 1368f). Neben oktaedrisch koordinierten V(III)-Komplexen existieren u. a. auch solche mit *tetraedrischem* Bau (z. B. VCl_4^-, VBr_4^-), mit *trigonal-bipyramidalem* Bau (z. B. $VCl_3(NMe_3)_2$, $VBr_3(NMe_3)_2$), mit *trigonal-planarem* Bau (z. B. $V[N(SiMe_3)_2]_3$ oder mit *pentagonal-bipyramidalem* Bau (z. B. $V(CN)_7^{4-}$, s. u.).

Analog den Komplexen des dreiwertigen Vanadiums sind auch die des *zweiwertigen* Vanadiums (μ_{mag} 3.8–3.9 BM) meist oktaedrisch strukturiert und z. B. vom Typus VL_6^{2+}, VX_2L_4. Die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften komplex-gebundenen Vanadiums(II) gleichen denen des isoelektronischen Chroms(III) (jeweils drei d-Elektronen; s. dort). Auch verlaufen Substitutionsreaktionen am V(II)-Zentrum ähnlich langsam wie am Cr(III)-Zentrum. Besonderes Interesse beansprucht der Komplex $V(form)_2$ mit form = Di-p-tolylformamidato Tol—N⋯CH⋯N—Tol$^-$, der nicht monomer, sondern im Sinne von $V(\mu\text{-form})_4V$ dimer gebaut ist, wobei die beiden Vanadium(II)-Atome durch eine *Dreifachbindung* V≡V sowie durch vier *brückenständige* form-Liganden miteinander verknüpft sind (VV-Abstand = 1.978 Å; zum Vergleich VV-Einfachbindung ca. 2.45 Å; vgl. hierzu S. 1756).

Cyanide (vgl. S. 1759). Gibt man zu einer wässrigen Lösung von VCl_3 Kaliumcyanid, so bildet sich paramagnetisches **Heptacyanovanadat(III)** $\mathbf{[V(CN)_7]^{4-}}$ (zwei ungepaarte d-Elektronen; 16-Elektronensystem), in welchem Vanadium pentagonal-bipyramidal von sieben CN^--Gruppen umgeben ist. Der Komplex lässt sich durch Zink zum gelben, oktaedrisch gebauten **Hexacyanovanadat(II)** $\mathbf{[V(CN)_6]^{4-}}$ (drei ungepaarte d-Elektronen; 15-Elektronensystem) oder mit Kalium in fl. NH_3 zu polymerem **Dicyanovanadat(0)** $\mathbf{[V(CN)_2]^{2-}}$ reduzieren.

Chalkogenverbindungen

Beim Glühen im *Wasserstoffstrom* verwandelt sich das *Divanadiumpentaoxid* in das glänzend *schwarze*, hochschmelzende, basische, in Säuren unter Bildung von $[V(H_2O)_6]^{3+}$ lösliche **Divanadiumtrioxid** $\mathbf{V_2O_3}$ (Korund-Struktur, meist mit O-Defizit; vgl. Tab. 139 sowie S. 1762) und darüber hinaus in das *grauschwarze*, metallisch glänzende und leitende, basische, in Säuren unter Bildung von $[V(H_2O)_6]^{2+}$ lösliche, nichtstöchiometrische **Vanadiummonoxid VO** (verzerrte NaCl-Struktur; vgl. TiO).

Das *grüne*, sechsfach hydratisierte **Vanadium(III)-Ion** $\mathbf{[V(H_2O)_6]^{3+}}$, das gemäß $2[V(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows 2[V(OH)(H_2O)_5]^{2+} + 2H^+ \rightleftarrows [V_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+} + 2H^+ + 2H_2O$ sauer wirkt, liegt außer in sauren wässrigen V(III)-Salzlösungen auch in den *Alaunen* $M^IV^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, das *violette* **Vanadium(II)-Ion** $\mathbf{[V(H_2O)_6]^{2+}}$ außer in wässrigen V(II)-Salzlösungen auch in den *Doppelsalzen* $M^I_2V^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ („*Tutton'sche Salze*") vor. Versetzt man $[V(H_2O)_6]^{3+}$- bzw. $[V(H_2O)_6]^{2+}$-Lösungen mit Natronlauge, so fällt in ersterem Falle ab pH ca. 4 V_2O_3, in letztem Falle ab pH ca. 7 VO aus.

Vanadium bildet ferner **Sulfide**, **Selenide** und **Telluride** wie V_nY_{n+1} ($n = 2, 3, 7$), VY, V_5Y_4 (Y = S, Se, Te). Bezüglich eines V(III)-Komplexes mit zentraler $[V_3(\mu_3\text{-}S)(\mu\text{-}S_2)_3]^+$-Einheit vgl. S. 1601.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren **Vanadiumnitriden VN** (Smp. 2350°C; NaCl-Struktur; man kennt auch V_8N, V_2N; S. 658), **Vanadiumphosphiden VP** (NiAs-Struktur; man kennt auch V_3P, V_2P, VP_2, VP_4, darüber hinaus *Arsenide*, *Antimonide*, *Bismutide*; S. 829), **Vanadiumcarbiden VC** (Smp. 2684°C; NaCl-Struktur; man kennt auch V_2C, V_4C_3, V_6C_5, V_8C_7; S. 884), **Vanadiumsiliciden VSi_2** (Smp. 1680°C; man kennt auch V_3Si, V_5Si_3, V_6Si_5; S. 924) und **Vanadiumboriden VB_2** (Smp. 2684°C; man kennt auch V_3B, V_4B_3, VB, V_3B_4; vgl. S. 1048) zählen die Nitride, Carbide, Boride zu den **Hartstoffen**, wobei analog VH und VH_2 (S. 1550) die metallreichen Nitride und Carbide elektrisch leitende, *interstitielle Verbindungen* (S. 282) darstellen. Unter ihnen wird das spröde VC als Kornwachstuminhibitor in (W,Co)-Legierungen, das Nitrid VN in Schneidwerkzeugen aus Stahl verwendet. V_3Si besitzt als Supraleiter eine hohe Sprungtemperatur.

Darüber hinaus existieren **Nitridovanadate** (S. 1771): $\mathbf{[V^VN_4]^{7-}}$ (*gelb*; isolierte Einheiten aus VN_4-Tetraedern in Li_7VN_4; letzterer Verbindung kommt *anti*-Fluorit-Struktur zu: $N_4[Li_7V] \triangleq Ca_4F_8$ mit kubisch-dichtester N-Atompackung und V sowie Li in jeder Tetraederlücke; gewinnbar aus Li_3N und VN), $\mathbf{[V^VN_3]^{4-}}$ (*rot*; Ketten aus verknüpften VN_4-Tetraedern in Ca_2VN_3, Sr_2VN_3, Ba_2VN_3; gewinnbar aus $M^{II}_3N_2$, LiN und VN), $\mathbf{[V^{III}N_3]^{6-}}$ (*braun*; trigonal-planare VN_3-Einheiten in Ca_3VN_3, Sr_3VN_3, Ba_3VN_3; gewinnbar aus M^{II}_2N und VN).

Des weiteren kennt man V-Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (z. B. Ammin-Komplexe) sowie *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

1.2.4 Organische Verbindungen des Vanadiums[7]

Vanadium(II)-organyle. Beispiele für donorfreie **Vanadiumdiorganyle $\mathbf{VR_2}$** bieten nur „*Bis(cyclopentadienyl)vanadium*“ VCp_2 (beide C_5H_5-Reste pentahapto-gebunden) und dessen Derivate (vgl. S. 1850). Unter den donorhaltigen Diorganylen seien das **Organovanadat(II) $\mathbf{[VPh_6]^{4-}}$** ($Li(OEt_2)^+$-Salz) sowie das Addukt von „*Dimethylvanadium*“ VMe_2 mit zwei Donoren diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, das wohl wie $[Me_2M(diphos)_2]$ (M = Ti, Cr, Mn) ein oktaedrisch-koordiniertes M^{II}-Zentrum mit *trans*-ständigen Me-Gruppen aufweist (vgl. S. 1824). Als Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit VC-Bindung** seien genannt: $[CpV^{I}(CO)_4]$, $[V^0(CO)_6]$, $[V^0(\eta^6\text{-Mes})_2]$, $[V^{-I}(CO)_6]^-$, $[V^{-III}(CO)_6]^{3-}$. Näheres S. 1780f, 1863.

Vanadium(III)-organyle. Als Beispiele der **Vanadiumtriorganyle $\mathbf{VR_3}$** seien die aus Cp_2VHal mit LiR zugänglichen Verbindungen Cp_2VR (R z. B. CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3, Ph, C_6F_5) genannt. Leichter zugänglich sind *Donoraddukte* des Typus $[VR_3(THF)]$ unter denen das *tiefblaue* aus $VCl_3(THF)_3$ und MesMgBr in THF zugängliche $[VMes_3(THF)]$ mit tetraedrisch koordiniertem V(III) bis 100°C stabil ist. Von Interesse ist des weiteren das aus $VCl_3(THF)_3$ und Neopentyllithium $LiCH_2tBu$ = LiNp synthetisierbare Triorganyl VNp_3, das in Anwesenheit von molekularem Stickstoff in Form des N_2-Addukts $Np_3V{-}N{\equiv}N{-}VNp_3$ stabilisiert werden kann.

Vanadium(IV)- und (V)-organyle. Beispiele für **Vanadiumtetraorganyle $\mathbf{VR_4}$** bieten $[(VCH_2SiMe_3)_4]$ und $[V(1\text{-norbornyl})_4]$. „*Vanadiumpentaorganyle*“ VR_5 sind unbekannt. Doch bilden V(IV) und V(V) eine Reihe von Verbindungen, in welchen Vanadium außer mit organischen zudem mit anorganischen Gruppen verbunden ist, z. B.: $[Me_3SiCH_2)_3V^V{=}O]$ und $[Mes_3V^V{=}O]$ (tetraedrisch; gewinnbar durch Luftoxidation von $V(CH_2SiMe_3)_3$ bzw. $VMes_3(THF)$, s. oben), $[Mes_3V^{IV}{-}O{-}V^{IV}Mes_3]$ (gewinnbar aus $Mes_3V{=}O$ und $VMes_3(THF)$; *rot*), $[Cp_2V^{IV}Hal_2]$ und $[Cp_2V^VCl_2]^+AsF_6^-$ (*schwarz*). Von Interesse ist auch das **Organovanadat(V) $\mathbf{[VMe_6]^-}$**.

---

[7] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Vanadium*“ (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: „*Organische Vanadiumverbindungen*“, **13/7** (1975).

2 Das Niobium und Tantal[8,9,10]

2.1 Die Elemente Niobium und Tantal[8,9,10]

Vorkommen

In der Natur finden sich **Niobium** hauptsächlich als *Eisenniobat* $(Fe,Mn)(NbO_3)_2$ und **Tantal** als *Eisentantalat* $(Fe,Mn)(TaO_3)_2$ in dem gleichen Mineral, das nach dem jeweils überwiegenden Metall als „*Niobit*" („*Columbit*", „*Pyrochlor*") oder als „*Tantalit*" („*Tapiolith*", „*Mikrolith*", „*Thoreaulith*") bezeichnet wird.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Niobium besteht praktisch nur aus dem Nuklid $^{93}_{41}Nb$ (für *NMR*; enthält 10^{-11}% radioaktives $^{92}_{41}Nb$: β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2 \times 10^4$ Jahre), natürliches Tantal aus dem Nuklid $^{181}_{73}Ta$ (für *NMR*; enthält 0.012% radioaktives $^{180}_{73}Ta$: Elektroneneinfang, β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ über 1×10^{12} Jahre). Das *künstliche* Nuklid $^{182}_{73}Ta$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 115.1$ Tage) dient für *Traceruntersuchungen*.

Darstellung

Die freien Metalle erhält man **technisch** durch elektrochemische Reduktion (*Schmelzelektrolyse*) der komplexen Fluoride $K_2[NbOF_5]$ und $K_2[TaF_7]$ sowie durch chemische Reduktion dieser Fluoride mit *Natrium* bei 800 °C oder den aus ihnen zugänglichen Oxiden Nb_2O_5 und Ta_2O_5 mit *Kohlenstoff* bei 1700–2300 °C; schematisch:

$$MF_5 + 5Na \rightarrow M + 5NaF; \qquad M_2O_5 + 5C \rightarrow 2M + 5CO.$$

Die Gewinnung der benötigten Fluoride erfolgt aus den Nb- und Ta-haltigen *Erzen* am besten durch *Aufschluss* mit einem Gemisch von *konzentrierter Fluss-* und *Schwefelsäure* in der Siedehitze. Die Trennung von hierbei gebildeten komplexen Fluoriden $[NbOF_5]^{2-}$ und $[TaF_7]^{2-}$ gelingt durch „*fraktionierende Kristallisation*" der Dikalium-Salze, von denen das Nb-Salz in Wasser *leicht-*, das Ta-Salz in Wasser *schwerlöslich* ist (Verfahren von M. C. Marignac, 1866). Eine wesentliche Rolle spielt jedoch heute (ab 1955) nur noch die „*fraktionierende Extraktion*" beider komplexen Fluoride aus der verdünnten wässerigen HF-Phase mit Ketonen (z. B. Methylisobutylketon), wobei zunächst das Niobiumfluorid, anschließend – nach Absenken des pH-Werts und Ersatz von Me(*i*Bu)CO – das Tantalfluorid in die organische Phase übergeht. Aus den Extrakten lässt sich durch Zusatz von KF sehr reines $K_2[NbOF_5]$ bzw. $K_2[TaF_7]$ oder durch Zusatz von Ammoniak Nb_2O_5- bzw. Ta_2O_5-Hydrat fällen und – wie oben besprochen – zu freiem **Niobium** bzw. **Tantal** reduzieren.

Auch durch „*fraktionierende Destillation*" der Pentachloride $NbCl_5$ und $TaCl_5$, die sich durch Chlorierung der Nb- und Ta-haltigen Erze mit Chlor in Anwesenheit von Koks bei hohen Temperaturen gewinnen lassen, können Nb und Ta getrennt werden. Die Reduktion der Chloride zu Metall kann dann mit Natrium bei 800 °C erfolgen.

---

[8] **Literatur.** D. Brown: „*The Chemistry of Niobium and Tantalum*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 553–622; COMPR. COORD. CHEM. I/II: „*Niobium*", „*Tantalum*" (vgl. Vorwort); L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel, J. G. Riess: „*Niobium and Tantalum*", Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 585–697; ULLMANN: „*Niobium and Niobium Compounds*", **A17** (1991) 251–264; „*Tantalum and Tantalum Compounds*", **A26** (1994); GMELIN: „*Niobium*", Syst.-Nr. **49**; „*Tantalum*", Syst.-Nr. **50**; A. G. Quarrell: „*Niobium, Tantalum, Molybdenum, and Tungsten*", Elsevier, New York 1961; N. Prokupuk, D. F. Shriver: „*The Octahedral M_6Y_8- and M_6Y_{12}-Clusters of Group 6 and 5 Transition Metals*", Adv. Inorg. Chem. **46** (1999) 1–50. Vgl. auch Anm. 11, 12.

[9] **Geschichtliches.** *Entdeckt* wurde **Niobium** 1801 durch den englischen Chemiker Charles Hatchett in einem in Columbien vorkommenden Mineral, **Tantal** 1802 durch den schwedischen Forscher Anders Gustaf Ekeberg in einem in Massachusetts aufgefundenen Mineral. Nachdem beide Elemente in der Folgezeit für identisch gehalten wurden, wies Heinrich Rose 1844 ihre unterschiedliche Natur nach. Der **Name** Tantal wurde von Ekeberg gewählt, weil Ta_2O_5 mit Säuren kein Salz bildet und daher unter der Säure „schmachten muss und seinen Durst nicht löschen kann wie Tantalus in der Unterwelt". Das Niobium (vielfach auch kurz: *Niob*), das in der Natur stets mit dem Tantal vergesellschaftet ist, wurde von Rose nach der Tantalustochter Niobe benannt (im ausländischen Schrifttum wurde Niobium früher – nach einem Vorschlag von Ch. Hatchett – auch als *Columbium* (Cb) bezeichnet, nach dem in Columbien vorkommenden Columbit $(Fe,Mn)(NbO_3)_2$). *Elementares Tantal* gewann erstmals J. J. Berzelius 1815 (Reduktion des Fluorids mit Kalium), *elementares Niobium* C. W. Bloomstrand 1864 (Reduktion des Chlorids durch Wasserstoff). *Reines* Niobium und Tantal erhielt W. von Bolton 1907 durch Reduktion der Fluorometallate mit Natrium.

[10] **Physiologisches.** Das Niobium und Tantal sind *nicht essentiell* (der Mensch enthält ca. 0.8 mg Nb pro kg und kein Ta). Die Metalle verhalten sich gegen Körperflüssigkeiten völlig indifferent. Niobium-Verbindungen gelten als *toxisch* (physiologische Funktionen bisher wenig bekannt).

In Form von Eisenlegierungen werden Niobium (**„Ferroniobium"**) und Tantal (**„Ferrotantal"**) durch Reduktion von Nb- und Ta-haltigen Erzen mit Aluminium gewonnen.

Physikalische Eigenschaften

Das *metallische*, *hellgrau glänzende*, bei 2468 °C schmelzende und bei 4758 °C siedende **Niobium** (*kubisch-raumzentriert*; Dichte = 8.581 g/cm^3) gleicht an *Härte* dem *Schmiedeeisen*, lässt sich gut walzen und schweißen und ist in Säuren – selbst in Königswasser – unlöslich. Die gleiche chemische Widerstandsfähigkeit und *stahlähnliche Festigkeit* zeigt das **Tantal** (*kubisch-raumzentriert*; Dichte = 16.677 g/cm^3; Smp. 3000 °C; Sdp. 5534 °C), das noch *dehnbarer* als das Niobium ist und einen weit höheren Schmelzpunkt als dieses besitzt. Wegen dieses *hohen Schmelzpunktes* wurde das Tantal eine Zeit lang als *Glühdraht* in den „*Tantallampen*" verwendet; heute dient für diese Zwecke das noch höher schmelzende Wolfram (Smp. 3410 °C). Geringe Mengen von eingelagertem H, C, N, O erhöhen den Schmelzpunkt und die Sprödigkeit von Nb und Ta beachtlich.

Chemische Eigenschaften

Wie Vanadium werden auch **Niobium** und **Tantal** von *Luft* bei Raumtemperatur wegen der Bildung einer dünnen, schützenden Oxidhaut nicht angegriffen, reagieren aber bei 300 °C mit *Sauerstoff* zu Pentaoxiden M_2O_5. Ebenso werden sie von anderen Nichtmetallen wie den *Halogenen* oder – bei sehr hohen Temperaturen – auch von *Stickstoff* oder *Kohlenstoff* oxidiert.

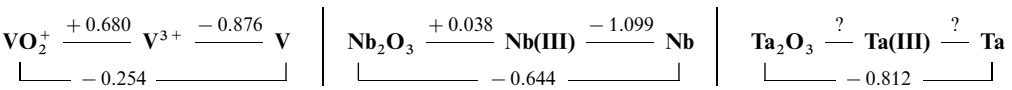
Verwendung, Legierungen

Das **Niobium** (Weltjahresproduktion: einige zig Kilotonnen) findet hauptsächlich als **Legierungsbestandteil** zur Herstellung von *temperaturbeständigen Werkstoffen* (FeNb-, FeNbTa-Stähle für Autos, Hochspannungsmasten, Rohrleitungen), *Supraleitern* (Nb_3Cu; Nb/Ti; Nb/Zr), *Kernbrennstabumhüllungen* (Zr/tantalfreies Nb), *Thermoelementen* (Nb/W für Temperaturen bis 2000 °C) Verwendung. Ebenso ist **Tantal** (Weltjahresproduktion: einige Kilotonnen) ein temperaturbeständiger Werkstoff (Ta/Nb für den Triebwerksbau, Ta/W mit Hf-, Nb/Zr-, Nb-Zusätzen für den Raketenbau). Seine große *chemische Beständigkeit* (bei nicht zu hohen Temperaturen) macht das **elementare Tantal** als *Platinersatz* und *Werkstoff* zur Herstellung chemischer und anderer *Geräte* (Spatel, Schalen, Spinndüsen) sowie *zahnärztlicher* und *chirurgischer Instrumente* und *Materialien* (Knochennägel, Prothesen, Klammern, Kiefernschrauben) geeignet. Erwähnungswert ist weiterhin die Verwendung von Tantal für *Auskleidungen* (z. B. Reaktionskessel), zur Herstellung von *Kondensatorplatten* sowie als *Fasermaterial*. Vgl. auch *Interstitielle Verbindungen* (S. 282).

Niobium und Tantal in Verbindungen

Wie Vanadium treten auch Niobium und Tantal in ihren chemischen Verbindungen mit den **Oxidationsstufen** $+5$, $+4$, $+3$, $+2$, $+1$, 0, -1 und -3 auf (z. B. MF_5, M_2O_5, MCl_4, MO_2, MBr_3, MO, $[CpM(CO)_4]$, $[M(bipy)_3]$, $[M(CO)_6]^-$, $[M(CO)_5]^{3-}$), wobei hier die fünfwertige Stufe die beständigste ist. Die Stabilität der mittleren Oxidationsstufe nimmt in der Reihenfolge V, Nb, Ta ab. Darüber hinaus kennt man eine Reihe von Halogeniden und Metalloxidationsstufen im Bereich $+2/+3$ und $+1/+2$ (z. B. $MX_{1.83}$, $MX_{2.33}$, $MX_{2.67}$).

Anders als von Vanadium kennt man von Niobium und Tantal *keine Chemie* **in wässriger Lösung**. Wie den **Potentialdiagrammen** für **pH = 0** entnommen werden kann, sind Niobium und Tantal *unedle Metalle*, wobei der unedle Charakter der Elemente der V. Nebengruppe geringer als der der benachbarten Elemente der IV. Nebengruppe ist, aber ähnlich wie der der Metalle der IV. und III. Nebengruppe in Richtung wachsender Ordnungszahlen zunimmt (S. 1516, 1535). Hinsichtlich des Übergangs M/M(III) und M/M(V) werden die Potentiale in Richtung V, Nb, Ta negativer; dreiwertiges Tantal (ε_0 für Ta/Ta^{3+} negativ) würde Wasser zu H_2 reduzieren und wäre in Wasser – anders als Ti(III) und Nb(III) – zudem disproportionierungsinstabil.



Wegen ihrer Passivierung lösen sich Nb und Ta wie V nicht in *kalten Mineralsäuren* (Ausnahme Fluorwasserstoffsäure). *Heiße Mineralsäuren* wirken jedoch wie *Alkalischmelzen* auf die Metalle *oxidierend* ein.

Als **Koordinationszahlen** von Nb und Ta in M(V)-, M(IV)-, M(III)- und M(II)-Verbindungen findet man vielfach *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{M^{V}}F_6]^-$, $[\mathbf{M^{IV}}Cl_6]^{2-}$, $[\mathbf{Nb_2^{III}}Cl_9]^{3-}$; trigonal-prismatisch in $[\mathbf{M^{V}}(S_2C_6H_4)_3]^-$, $Li\mathbf{Nb^{III}}O_2$). Selten beobachtet man auch die niedrigen Koordinationszahlen *fünf* (trigonal-bipyramidal in $\mathbf{M^{V}}F_5$ (g), quadratisch-pyramidal in $\mathbf{M^{V}}(NMe_2)_5$) und – bei Niobium – *vier* (tetraedrisch in $Sc\mathbf{Nb^{V}}O_4$, $\mathbf{Nb^{IV}}(NEt_2)_4$), häufiger die Koordinationszahlen *sieben* (pentagonal-bipyramidal in $K_3[\mathbf{Nb^{V}}OF_6]$, $[\mathbf{Ta^{V}}S(S_2CNEt_2)_3]$, $K_3[\mathbf{Nb^{IV}}F_7]$; überkappt-trigonal-prismatisch in $K_2[\mathbf{M^{V}}F_7]$; überkappt-oktaedrisch in $[\mathbf{Ta^{I}}H(CO)_2(dmpe)_2]$) und *acht* (dodekaedrisch in $[\mathbf{M^{V}}(O_2)_4]^{3-}$, $[\mathbf{Nb^{IV}}Cl_4(diars)_2]$, $[\mathbf{Nb^{IV}}(CN)_8]^{4-}$; antikubisch in $[\mathbf{M^{V}}\mathbf{F_8}]^{3-}$).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Niobium-** und **Tantalionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Vanadiumgruppe S. 1309 f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die Analogie der V. Neben- und Hauptgruppe beschränkt sich in der Hauptsache auf die maximale *Fünfwertigkeit* und den *sauren* Charakter der Pentaoxide. Während aber in der Stickstoffgruppe die Beständigkeit der fünfwertigen Stufen mit *steigender* Atommasse des Elements (im Mittel) vom Phosphor bis zum Bismut hin *abnimmt*, *steigt* sie bei der Vanadiumgruppe in gleicher Richtung, sodass die Vanadium(V)- zum Unterschied von den Tantal(V)-Verbindungen ziemlich leicht *reduzierbar* sind.

Das gegenüber den Titangruppenmetallen bei den Vanadiumgruppenmetallen neu hinzukommende d-Elektron verstärkt die Bindungen im Metall zusätzlich (vgl. S. 1536, 1585), sodass *Schmelz-* und *Siedepunkte* sowie *Atomisierungsenergien* bei letzteren Metallen höher als bei ersteren sind (Maximalwerte bei Vanadium innerhalb der 3. Nebenperiode); innerhalb beider Gruppen nehmen die betreffenden Kenndaten mit steigender Ordnungszahl des Elements zu (vgl. Tafel IV).

Wie eingangs bereits erwähnt, weicht das *leichteste* Glied der IV. Nebengruppe, das *Vanadium*, in seinen Eigenschaften (z. B. Sublimationsenthalpie, Atom- und Ionenradius, Elektronegativität, Normalpotential, Bindungsenthalpie von Verbindungen; vgl. Tafel IV) merklich von den *schwereren*, untereinander viel ähnlicheren Gliedern, dem *Niobium* und *Tantal*, ab.

2.2 Verbindungen des Niobiums und Tantals[4, 11]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Hydride der Zusammensetzung $\mathbf{MH_{>2}}$ sind unbekannt, doch lassen sich einige Phosphan-Addukte der betreffenden Wasserstoffverbindungen herstellen. So kann etwa $TaCl_5$ mit H_2 in Gegenwart von $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (= dmpe) in den Komplex $[TaH_5(dmpe)_2]$ umgewandelt werden, der seinerseits durch Reduktion mit *t*Bu—O—O—*t*Bu in $[TaH_4(dmpe)_2]$ übergeht (vgl. Tab. 152, S. 1744). Andererseits *absorbieren* Niobium und Tantal bei 300–400 °C unter Normaldruck Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie **MH** und unter Druck bis zur Grenzstöchiometrie $\mathbf{MH_2}$ (nur für M = Nb verwirklichbar). Letztere binären Hydride stellen Einlagerungsverbindungen dar (H in tetraedrischen Lücken einer tetragonalflächenzentrierten ($MH_{<1}$) bzw. kubisch-flächenzentrierten M-Atompackung, vgl. S. 282, 1744). Bei hoher Temperatur wird Wasserstoff wieder vollständig abgegeben.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Pentahalogenide (Tab. 140). Niobium und Tantal bilden mit allen vier Halogenen „*Pentahalogenide*" $\mathbf{MX_5}$ (d^0), die u. a. *aus den Elementen* zugänglich sind. Sie stellen thermostabile, hydrolyseempfindliche, luftstabile, im Vakuum sublimierbare Feststoffe dar, deren Schmelz- und Siedepunkte in Richtung MF_5, MCl_5, MBr_5, MI_5 ansteigen (vgl. Tab. 140; die Sublimation muss im Falle der Bromide und Iodide in

[11] **Literatur.** J. H. Canterford, R. Colton: „*Niobium and Tantal*" in „Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Wiley 1968, S. 145–205; M. T. Pope, B. W. Dale: „*Isopoly-vanadates, -niobates, and -tantalates*", Quart. Rev. **22** (1968) 527–548; J. O. Hill, I. G. Worsley, L. G. Hepler: „*Thermochemistry and Oxidation Potentials of Vanadium, Niobium, and Tantalum*", Chem. Rev. **71** (1971) 127–137; F. Fairbrother: „*The Chemistry of Niobium and Tantalum*", Elsevier, New York 1967; „*The Halides of Niobium and Tantalum*", in V. Gutman: „*Halogen Chemistry*" **3** (1967) 123–178 (Acad. Press, London); D. A. Miller, R. D. Boreman: „*The Chemistry of d^1-Complexes of Niobium, Tantalum, Zirconium, and Hafnium*", Coord. Chem. Rev. **9** (1972) 107–143; D. L. Kepert: „*Isopolyanions and Heteropolyanions*", Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 607–672; J. Köhler, G. Svensson, A. Simon: „*Reduzierte Oxoniobate mit Metallclustern*", Angew. Chem. **104** (1992) 1463–1483. Int. Ed. **3** (1992) 1437; M. Sokolov, V. P. Fedin: „*Chalcogenide clusters of vanadium, niobium and tantalum*", Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 925–944.

Tab. 140 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a)] von Niobium und Tantal[b)]

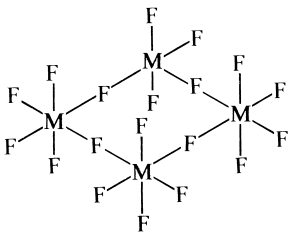
	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**
M(V)	**NbF_5**, *weiß* Smp./Sdp. 79/234 °C ΔH_f − 1810 kJ/mol Tetramer, KZ 6	**$NbCl_5$**, *gelb* Smp./Sdp. 203.4/247.4 °C ΔH_f − 796 kJ/mol Dimer, KZ 6	**$NbBr_5$**, *orangefarben* Smp./Sdp. 254/365 °C ΔH_f − 556 kJ/mol Dimer, KZ 6	**NbI_5**, *messingfarben* ΔH_f − 270 kJ/mol Dimer, KZ 6	**Nb_2O_5**, *weiß*[c)] ΔH_f − 1901 kJ/mol Raumstruktur, KZ 6
	TaF_5, *weiß* Smp./Sdp. 97/229 °C ΔH_f − 1902 kJ/mol Tetramer, KZ 6	**$TaCl_5$**, *weiß* Smp./Sdp. 215.9/232.9 °C ΔH_f − 857 kJ/mol Dimer, KZ 6	**$TaBr_5$**, *hellgelb* Smp./Sdp. 256/344 °C ΔH_f − 598 kJ/mol Dimer, KZ 6	**TaI_5**, *schwarz* Smp./Sdp. 496/543 °C ΔH_f − 293 kJ/mol Dimer, KZ 6	**Ta_2O_5**, *weiß* Smp. 1872 °C ΔH_f − 2047 kJ/mol Raumstrukt., KZ 6, 7
M(IV)	**NbF_4**, *schwarz* Dispr. < III/V 400 °C SnF_4-Strukt., KZ 6	**$NbCl_4$**, *violettschwarz* Dispr. III/V 800° ΔH_f − 695 kJ/mol Kette, KZ 6	**$NbBr_4$**, *dunkelbraun* Kette, KZ 6	**NbI_4**, *dunkelgrau* Smp. 503 °C ΔH_f − 260 kJ/mol Kette, KZ 6	**NbO_2**, *blauschwarz* ΔH_f − 797 kJ/mol Rutil-Strukt., KZ 6
	–	**$TaCl_4$**, *dunkelgrün* Dispr. III/V ΔH_f − 702 kJ/mol Kette, KZ 6	**$TaBr_4$**, *dunkelblau* Smp. 392 °C ΔH_f − 520 kJ/mol Kette, KZ 6	**TaI_4**, *dunkelgrau* Kette ? KZ 6	**TaO_2**, *dunkelgrau* Rutil-Strukt., KZ 6
M(III)	**NbF_3**, *schwarz* sauerstoffhaltig ReO_3-Strukt., KZ 6	**$NbCl_3$**, *schwarz* nichtstöchiometr.[d)] ΔH_f − 586 kJ/mol Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	**$NbBr_3$**, *schwarz* nichtstöchiometr.[d)] Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	**NbI_3**, *schwarz* Dispr. < III/IV 510 °C Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	–
	TaF_3, *schwarz* sauerstoffhaltig ReO_3-Strukt., KZ 6	**$TaCl_3$**, *schwarz* nichtstöchiometr. ΔH_f − 540 kJ/mol Nb_3Cl_8-Strukt.? KZ 6	**$TaBr_3$**, *schwarz* nichtstöchiometr. Dispr. 220 °C Nb_3Cl_8-Strukt.? KZ 6	–	–
M(< III)	–	**Nb_3Cl_8**, *grün*[e)] ΔH_f − 538 kJ/mol Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	**Nb_3Br_8**, *schwarz*[e)] Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	**Nb_3I_8**, *schwarz*[e)] Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	**NbO**, *grau* ΔH_f − 406 kJ/mol NaCl-Defektstr., KZ 6
	Nb_6F_{15}, *braun*[e)]	**$Nb_6Cl_{14(15)}$**, *dunkel*[e),f)] **Ta_6Cl_{15}**, *dunkel*[d),e)]	**$Nb_6Br_{14(15)}$**, *dunkel*[e)] **$Ta_6Br_{14(15)}$**, *dunkel*[e)]	**Nb_6I_{11}**, *dunkel*[e)] **$Ta_6I_{14(15)}$**, *dunkel*[e)]	**TaO**, *dunkel* NaCl-Defektstr., KZ 6

a) Halogenidoxide: M^VOX_3 (mit Ausnahme von $TaOI_3$); **M^VO_2X** (mit Ausnahme von NbO_2Br); **$M^{IV}OX_2$** (mit Ausnahme von $TaOF_2$). – **b)** Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (vgl. S. 1560). – **c)** Sauerstoffärmere Phasen: **$Nb_{3n+1}O_{8n-2}$** ($n = 5–8$). – **d)** Phasenbreiten $NbCl_{2.67-3.13}$, $NbBr_{2.67-3.03}$. – **e)** $M_3X_8 \triangleq M_6X_{16} \triangleq$ **$MX_{2.67}$**; $M_6X_{15} \triangleq$ **$MX_{2.50}$**; $M_6X_{14} \triangleq$ **$MX_{2.33}$**; $M_6X_{11} \triangleq$ **$MX_{1.83}$**. Man kennt in Form von *Hydraten* auch $M_6X_{16} \triangleq$**$MX_{2.67}$** (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), sodass also $NbCl_{2.67}$ und $NbBr_{2.67}$ in unterschiedlichen Formen mit Nb_3- bzw. Nb_6-Cluster existiert. – **f)** ΔH_f für Nb_6Cl_{14} sowie Ta_6Cl_{15} 475 kJ/mol.

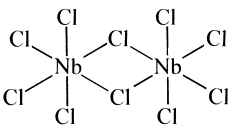
Gegenwart von Halogenen erfolgen). In gleicher Richtung vertieft sich die *Verbindungsfarbe* und verkleinert sich die *Bildungsenthalpie* (die Halogenide NbX_5 sind jeweils farbiger und thermodynamisch weniger stabil als entsprechende Halogenide TaX_5; vgl. Tab. 140).

Strukturen (vgl. S. 1750). In den *Pentafluoriden* **MF_5** liegen $(MF_5)_4$-Einheiten des Typus (a) mit jeweils 4 zu einem Ring über F-Brücken verknüpften MF_5-Molekülen vor (oktaedrische Anordnung von je 6 F-Atomen um die an den Ecken eines Quadrats angeordneten Nb- bzw. Ta-Atome; nahezu lineare M—F—M-Gruppierungen; bzgl. der MF_5-Strukturen vgl. S. 1752). Diese *tetrameren* Struktureinheiten bleiben in der (hochviskosen) Schmelze erhalten, während im Dampf *Monomere* (trigonal-bipyramidal) existieren. Die *Pentachloride*, *-bromide* und *-iodide* MX_5 (X = Cl, Br, I) sind zum Unterschied von den tetrameren Pentafluoriden in festem (und gelöstem) Zustand *dimer* (b), während sie im gasförmigen Zustande ebenfalls trigonal-bipyramidale *Monomere* MX_5 bilden.

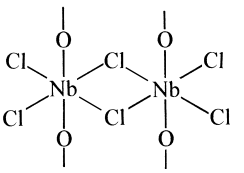
Komplexe. Die *Pentafluoride* MF_5 bilden mit Donoren D monomere Komplexe $MF_5 \cdot D$ (oktaedrisch; z. B. $[NbF_5(OEt_2)]$) und dimere Komplexe $(MF_5 \cdot 2D)_2 = [MF_4 \cdot 4D]^+[MF_6^-]$. Mit Alkalimetallfluoriden M^IF erhält man *Fluorokomplexe* des Typus $M^I[MF_6]$ (oktaedrisches MF_6^--Ion), $M^I_2[MF_7]$ (überkappt-trigonal-prismatisches MF_7^{2-}-Ion) und $M^I_3[MF_8]$ (quadratisch-antiprismatisches MF_8^{3-}-Ion). In wässrigem *Fluorowasserstoff* bilden sich bei niedriger/hoher/sehr hoher HF-Konzentration die Ionen $[MOF_5]^{2-}/[MF_6^-]/[MF_7^{2-}]$. Die *Pentachloride* MCl_5 ergeben mit Donoren D die oktaedrisch gebauten, monomer löslichen Addukte $MCl_5 \cdot D$ (z. B. $[NbCl_6]^-$, $[NbCl_5(OR_2)]$, $[TaCl_5(SR_2)]$. Wie $AlCl_3$ sind sie wirksame Friedel-Crafts-Katalysatoren. Die Neigung zur Bildung von Addukten $MX_5 \cdot D$ nimmt in Richtung MF_5, MCl_5, MBr_5, MI_5 ab und ist bei den Pentaiodiden bereits sehr klein.



(a) $[MF_5]_4$



(b) $[NbCl_5]_2$

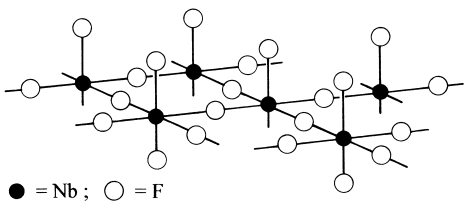


(c) $[NbOCl_3]_x$

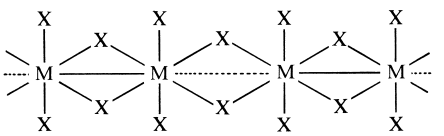
Halogenidoxide (Tab. 140). Die geringere Flüchtigkeit des *Niobiumtrichloridoxids* $NbOCl_3$ im Vergleich zum Niobiumpentachlorid $NbCl_5$ ist darauf zurückzuführen, dass hier im festen Zustand die planaren Nb_2Cl_6-Gruppen des Pentachlorids (b) gemäß (c) durch die senkrecht dazu angeordneten O-Atome zu langen Ketten verbrückt werden (im Gaszustand ist $NbOCl_3$ wie $NbCl_5$ monomer). Analoges gilt für die übrigen Halogenidoxide MOX_3. Die *Fluoriddioxide* MO_2F sind deshalb erwähnenswert, weil sie die gleiche Struktur besitzen wie das isoelektronische Rhenium(VI)-oxid ReO_3 (ReO_6-Oktaeder mit gemeinsamen O-Atomen zu anderen ReO_6-Oktaedern nach allen drei Richtungen des Raums; vgl. Fig. 331 auf S. 1630). Die *Trifluoridoxide* MOF_3 bilden sich bei der partiellen Hydrolyse von MF_5 bzw. der thermischen Zersetzung von $MF_3(SO_3F)_2$ bei 175 °C (Nb) oder 225 °C (Ta). Insbesondere $NbOF_3$ neigt zur Komplexbildung mit F^- ($\rightarrow NbOF_4^-$, $NbOF_5^{2-}$, $NbOF_6^{3-}$). Das Ion $NbOF_5^{2-}$ entsteht auch beim Lösen von Nb_2O_5 in Flusssäure (vgl. S. 1553).

Tetrahalogenide (Tab. 140). Mit Ausnahme von TaF_4 sind alle „*Tetrahalogenide*“ $\mathbf{MX_4}$ (d^1) von Niobium und Tantal bekannt (Tab. 140). Das *Tetrafluorid* NbF_4 entsteht bei der Reduktion von NbF_5 mit Nb als *schwarzer*, nicht flüchtiger, sehr hygroskopischer, paramagnetischer Festkörper. Zum Unterschied von NbF_4 enthalten die durch Reduktion der entsprechenden Pentahalogenide gewinnbaren *dunkelfarbigen*, hydrolyseempfindlichen, bei höheren Temperaturen disproportionierenden *Tetrachloride*, *-bromide* und *-iodide* von Nb und Ta Metall-Metall-Bindungen und sind infolgedessen diamagnetisch.

Strukturen. Während $\mathbf{NbF_4}$ eine Schichtstruktur (d) aufweist („SnF_4-Struktur“; über gemeinsame F-Atome in einer Ebene verbrückte NbF_6-Oktaeder), liegen in $\mathbf{MX_4}$ (X = Cl, Br, I) Kettenstrukturen (e) aus kantenverknüpften MX_6-Oktaedern vor, wobei sich kurze mit langen MM-Bindungen abwechseln (z. B. NbNb-Abstände in $NbCl_4$ = 3.029 und 3.794 Å).



(d) $[NbF_4]_x$



(e) $[NbX_4]_x$, $[TaX_4]_x$ (X = Cl, Br, I)

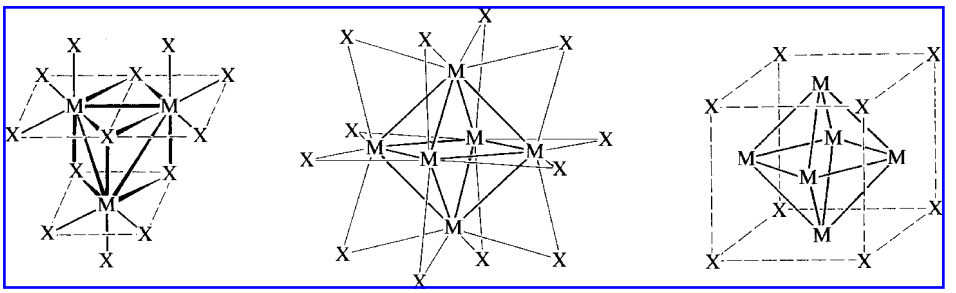
Komplexe. Mit Fluorid bildet NbF_4 den *Halogenokomplex* $[NbF_7]^{3-}$ (pentagonal-bipyramidal), während MCl_4 und MBr_4 mit Chlorid und Bromid zu Addukten $[MX_6]^{2-}$ (oktaedrisch) zusammentritt. Höhere Koordinationszahlen erlangen die Metalle letzterer Halogenide mit Chelatliganden wie $(Me_2As)_2C_6H_4$ (= diars), z. B. $[MCl_4(diars)_2]$ (dodekaedrisch).

Trihalogenide (Tab. 140). Mit Ausnahme von TaI_3 kennt man alle „*Trihalogenide*“ $\mathbf{MX_3}$ (d^2) von Niobium und Tantal (Tab. 140). Ihre Darstellung erfolgt durch *Reduktion* der Pentahalogenide MX_5 mit H_2, Al oder M bzw. durch *Disproportionierung* der Tetrahalogenide: $2\,MX_4 \rightarrow MX_5 + MX_3$. Bei den Trichloriden und -bromiden handelt es sich um nichtstöchiometrische Verbindungen mit MM-Bindungen (zur Struktur s. u.); NbI_3 ist stöchiometrisch gebaut, NbF_3 und TaF_3 konnten bisher nicht in reiner Form gewonnen werden. Mit Halogeniden bilden die Trihalogenide paramagnetische Komplexe der Zusammensetzung $[M_2X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br, I; zwei MX_6-Oktaeder mit gemeinsamer Fläche; D_{3h}-Symmetrie), in welchen die Metallatome durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft vorliegen (2 ungepaarte Elektronen). Als Beispiele für mononukleare Komplexe seien genannt: $[NbCl_3(py)_3]$, $[NbBr_3(PMe_2Ph)_3]$, $[TaX_3(PMe_3)_3]$ mit X = Cl, Br, I (oktaedrisch; jeweils 2 ungepaarte Elektronen).

Niedrigwertige Halogenide (Tab. 140). Zum Unterschied von den Trihalogeniden existieren von Niobium und Tantal *keine donorfreien* „*Dihalogenide*“ $\mathbf{MX_2}$ (d^3), sondern nur Komplexe der Zusammensetzung

$MX_2 \cdot 4D$ wie z. B. $[MCl_2(dmpe)_2]$ und $[MCl_2(PMe_3)_4]$ (oktaedrisch mit den Cl-Atomen in trans-Stellung). Man kennt ferner Komplexe $MX \cdot 6D$ der **Monohalogenide MX** (d^4), z. B. $[MX(CO)_2(dmpe)_2]$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br; dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$) und $[MCl(CO)_3(PMe_3)_3]$ (M = Nb, Ta); jeweils überkappt-trigonal-prismatisch. Statt der binären Halogenide MX_2 erhält man bei der weitestgehenden Reduktion höherwertiger Niobium- und Tantalhalogenide mit Niobium und Tantal gemäß Tab. 140 *dunkelfarbige „gemischtvalente Halogenide"* der Zusammensetzung $\mathbf{MX_{2.67/2.50/2.33/1.83}}$, die teils M_3-, teils M_6-Metallcluster enthalten.

Strukturen der gemischtvalenten Halogenide. Die *„Triniobiumoctahalogenide"* $\mathbf{Nb_3X_8} \triangleq NbX_{2.67}$ bilden Schichtstrukturen. Und zwar besetzen die Nb-Atome jeweils 3/4 der oktaedrischen Lücken zwischen jeder übernächsten Schicht hexagonal-dichtester Chlorid-, Bromid- bzw. Iodidpackungen in der Weise, dass Nb_3X_{13}-Einheiten (f) aus drei miteinander kantenverknüpften NbX_6-Oktaedern entstehen (die Nb_3X_{13}-Einheiten sind über gemeinsame X-Atome mit benachbarten Nb_3X_{13}-Einheiten verbrückt). Von den 15 der aus den drei Nb-Atomen stammenden Elektronen werden 8 von den X-Atomen ($\rightarrow X^-$) und 6 von den drei NbNb-Bindungen des dreigliedrigen Nb-Rings verbraucht (die Nb-Atome des Nb_3-Rings sind außer durch Einfachbindungen durch drei X-Brücken unterhalb der NbNb-Bindungen und durch ein X-Atom oberhalb der Nb_3-Fläche verknüpft, in (f) durch Fettdruck hervorgehoben), während ein Elektron den Paramagnetismus der Verbindung bedingt. In oxidierten Formen des *Triniobiumoctahalogenids* Nb_3X_8 fehlen einige Nb-Atome; statt der Nb_3-Ringe liegen dann einige Nb_2-Einheiten wie in NbX_4 (e) vor. In diesem Sinne stellen die oben erwähnten *Niobiumtrihalogenide* NbX_3 nur einen beliebigen Punkt innerhalb einer breiten homogenen Phase dar, aus der sich – ab einer Grenzstöchiometrie (vgl. Tab. 140, Anm.[e]) – letztendlich die *Niobiumtetrahalogenide* NbX_4 abscheiden. Entsprechendes gilt offensichtlich auch für die nichtstöchiometrischen *Tantaltrihalogenide* TaX_3 (*Tritantaloctahalogenide* $Ta_3X_8 \triangleq TaX_{2.67}$ existieren nicht).



(f) $\mathbf{Nb_3X_{13}}$-Ausschnitt aus $\mathbf{[Nb_3X_8]_x}$ (g) $\mathbf{[M_6X_{12}]^{2+}}$ (h) $\mathbf{[Nb_6I_8]^{3+}}$

Die Halogenide $\mathbf{M_6X_{14}} \triangleq MX_{2.33}$ (M = Nb, X = Cl, Br; M = Ta, X = Br, I) enthalten gemäß der Formulierung $[M_6X_{12}]X_2$ (nur 2 der 14 Halogenid-Ionen lassen sich in wässerigen M_6X_{14}-Lösungen unmittelbar mit Ag^+ ausfällen) eine *diamagnetische* Kationeinheit $[M_6X_{12}]^{2+}$ mit nicht zentrierter „ZrI_2-Struktur", bei der sechs Nb- bzw. Ta-Atome *oktaedrisch* zu einem *Metallcluster* (S. 1325) vereinigt sind (16 Clusterelektronen; MM-Abstand in Nb_6Cl_{14} 2.89–2.96, in Ta_6I_{14} 2.80–3.08 Å), wobei jede der 12 Kanten des Oktaeders von einem X-Atom überspannt wird (g). Die Cluster $[M_6X_{12}]^{2+}$ liegen in festem M_6X_{14} über die beiden freien Halogenid-Ionen miteinander zu Schichten verknüpft vor: $M_6X_{14} = [M_6X_{12}]X_{4/2}$ (vier M-Atome von M_6X_{14} haben somit fünf, zwei M-Atome vier Halogenidnachbarn). Die freien *Halogenid-Ionen* lassen sich durch andere Anionen *ersetzen*. Mit *Wasser* bilden die Halogenide ferner Hydrate $M_6X_{14} \cdot 8H_2O$, mit *Halogeniden* Komplexe $[M_6X_{18}]^{4-}$, in welchen jedes M-Atom von $[M_6X_{12}]^{2+}$ zusätzlich mit einem H_2O-Molekül bzw. X^--Ion koordiniert vorliegt. Die *diamagnetischen* $[M_6X_{12}]^{2+}$-Ionen (*grün*) lassen sich in wässriger Schwefelsäure durch Iod, Chlor, Sauerstoff, Vanadium(V), Cobalt(III) usw. zu *paramagnetischen* $[M_6X_{12}]^{3+}$-Ionen (*gelb*) und – darüber hinaus – *diamagnetischen* $[M_6X_{12}]^{4+}$-Ionen (*rotbraun*) ohne eingreifende Änderung der Cluster-Struktur (g) oxidieren. Eine Reduktion letzterer Ionen erfolgt umgekehrt mit Chrom(III) oder Vanadium(II).

$$\underset{\textit{grün}}{[M_6X_{12}]^{2+}} \rightleftarrows \underset{\textit{gelb}}{[M_6X_{12}]^{3+}} + \ominus \rightleftarrows \underset{\textit{rotbraun}}{[M_6X_{12}]^{4+}} + 2\ominus .$$

Die *paramagnetische* Kationeinheit $[M_6X_{12}]^{3+}$ ist am Aufbau der Halogenide $[M_6X_{12}]X_3 = \mathbf{M_6X_{15}} \triangleq MX_{2.50}$ (M = Nb, X = Cl, Br; M = Ta, X = Cl, Br, I) beteiligt, in welcher (in fester Phase) Cluster $[M_6X_{12}]^{3+}$ (15 Clusterelektronen, 1 ungepaartes Elektron) über die drei freien Halogenid-Ionen miteinander zu einer Raumstruktur verknüpft sind $M_6X_{15} = [M_6X_{12}]X_{6/2}$ (alle M-Atome von M_6X_{15} haben fünf Halogenidnachbarn). Andererseits liegen die *diamagnetischen* Kationeinheiten $[M_6X_{12}]^{4+}$ (14 Clus-

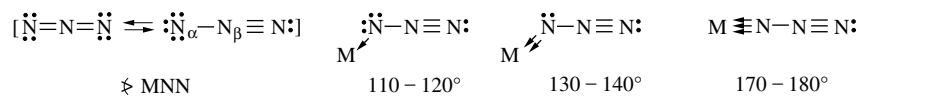
terelektronen) u. a. den aus den Halogeniden $\mathbf{M_6X_{16}} = MX_{2.67}$ nach Addition von zwei Halogenid-Ionen oder von Wassermolekülen hervorgehenden Halogenokomplexen $[M_6X_{18}]^{2-} = [M_6X_{12}]^{4+}6X^-$ (isolierbar als NR_4^+-Salze) oder *Hydraten* $[M_6X_{12}]X_4 \cdot nH_2O$ zugrunde (M jeweils Nb, Ta; X = Cl, Br).

Niobium bildet keine Iodide Nb_6I_{14}, Nb_6I_{15} und Nb_6I_{16}, sondern die Verbindung $\mathbf{Nb_6I_{11}} \triangleq NbI_{1.83}$. Sie enthält im Sinne von $[Nb_6I_8]I_3$ eine *paramagnetische* Kationeinheit $[Nb_6I_8]^{3+}$ (19 Clusterelektronen, ein ungepaartes Elektron bei niedrigen, drei ungepaarte Elektronen bei hohen Temperaturen), welche aus einem Nb-Oktaeder besteht, dessen acht Flächen von I-Atomen überspannt werden (h). Die Verknüpfung der einzelnen Cluster erfolgt über die freien Iodid-Ionen zu einem Raumnetzverband: $Nb_6I_{11} = [Nb_6I_8]I_{6/2}$ (alle Nb-Atome haben fünf Iodidnachbarn). Bei 300 °C setzt sich Nb_6I_{11} mit *Wasserstoff* zu HNb_6I_{11} um (H in der Mitte des Nb_6-Oktaeders). Durch *Cäsium* lässt sich der dem Iodid Nb_6I_{11} zugrundeliegende Cluster $[Nb_6I_8]^{3+}$ *reduzieren*: $[Nb_6I_8]^{3+} + e^- \rightleftarrows [Nb_6I_8]^{2+}$.

Cyanide (vgl. S. 1759) sind von Niobium(V,IV,III) bekannt**.** Und zwar addiert Niobiumpentachlorid das Pseudohalogenid CN^- unter Bildung des Komplexes $\mathbf{[Nb^VCl_5(CN)]^-}$ (oktaedrisch), während die elektrochemische Reduktion von $NbCl_5$ in methanolischer Lösung in Gegenwart von Cyanid zum Cyanokomplex $\mathbf{[Nb^{III}(CN)_8]^{5-}}$ führt, der sich an Luft oder in Gegenwart von Wasserstoffperoxid zum lichtempfindlichen Cyanokomplex $\mathbf{[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}}$ oxidieren lässt (beide Komplex-Ionen sind in Salzen $K_{5(4)}[Nb(CN)_8] \cdot 2H_2O$ dodekaedrisch (D_{2d}-Symmetrie), in Lösung antikubisch (D_{4d}-Symmetrie) gebaut).

Azide (S. 1761). Die Pentafluoride NbF_5 und TaF_5 reagieren mit Me_3SiN_3 in fl. SO_2 bei −20 °C zu *gelbem*, bei Raumtemperatur festem und thermostabilem, aber explosivem (stoßempfindlichem) **Niobium-** bzw. **Tantalpentaazid $\mathbf{M(N_3)_5}$** (trigonal-bipyramidal; die analoge Reaktion mit stärker oxidierend wirkendem VF_5 verläuft – wohl als Folge der Oxidation von Azid – uneinheitlich). Auch die aus $M(N_3)_5$ und $PPh_4^+N_3^-$ erhältlichen *orangegelben Komplexe* $\mathbf{[M(N_3)_6]^-}$ (oktaedrisch) sind bei Raumtemperatur thermostabil.

Die Pentaazide $M(N_3)_5$ weisen besondere Strukturmerkmale auf: während etwa in $As(N_3)_5$ oder $Sb(N_3)_5$ (trigonal-bipyramidal) alle fünf MNN-Gruppierungen stark gewinkelt und die axialen MN-Abstände länger als die äquatorialen sind, beobachtet man in $Nb(N_3)_5$ und $Ta(N_3)_5$ zwar *gewinkelte äquatoriale*, aber fast *lineare axiale* MNN-Gruppierungen, darüber hinaus fünf fast gleiche MN-Abstände. Zur Erklärung des Sachverhalts wird angenommen, dass das Azid-Anion an ein frühes oder mittleres Übergangsmetall-Kation M^{n+} über ein, zwei oder drei Elektronenpaare des α-N-Atoms koordiniert sein kann, wobei in gleicher Richtung der MNN-Winkel wächst:



Insgesamt soll die Azidkoordination dem d^n-konfigurierten Metallkation durch Wechselwirkung der α-N-Elektronenpaare eine $d^{10}s^2$- (Zwölfer-) Außenelektronenschale erbringen (späte Übergangsmetall-Kationen streben eine $d^{10}s^2p^6$- (Achtzehner-) Außenschale an; die Azidgruppen können natürlich auch durch Brückenbildung Elektronen liefern, vgl. $Cd(N_3)_3^-$). Die Beziehung „$12 = d^n + Z' \times 1 + Z'' \times 2 + Z''' \times 3$“ ($Z'$, Z'', Z''' = Zahl der ein-, zwei-, dreifach wechselwirkenden N_3-Gruppen) ermöglicht hierbei Strukturvorhersagen. Und zwar sollten – in Übereinstimmung mit dem Experiment – die Zentren von d^0-$M(N_3)_5$ (M = Nb, Ta) zwei lineare und drei mittelstark gewinkelte MNN-Gruppen aufweisen ($3 \times 2 + 2 \times 3 = 12$), während d^0-$M(N_3)_4$ (M = Zr, Hf; $4 \times 3 = 12$) bzw. d^6-$Fe(N_3)_2$ ($6 + 2 \times 3 = 12$) vier bzw. zwei lineare und d^0-$M(N_3)_6^-$ (M = Ta, Nb; $6 \times 2 = 12$) bzw. d^0-$M(N_3)_6$ (M = Mo, W; $6 \times 2 = 12$) sechs mittelstark gewinkelte MNN-Gruppen enthalten.

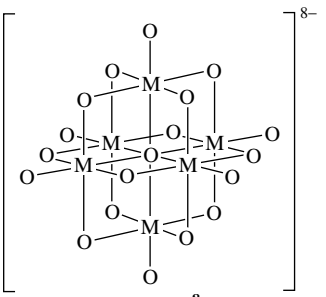
2.2.3 Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. S. 1762)**.** Unter den Sauerstoffverbindungen des Niobiums und Tantals (Tab. 140, S. 1556) stellen die *aus den Elementen* bei hohen Temperaturen zugänglichen **Pentaoxide $\mathbf{M_2O_5}$** (d^0) *weiße*, wasserunlösliche, luftstabile, relativ reaktionsträge Feststoffe mit vergleichsweise komplexen Strukturen dar (man kennt insbesondere von Nb_2O_5 viele Modifikationen). Ta_2O_5 lässt sich hierbei durch die Transportreaktion $Ta_2O_5(f) + 6HCl(g) \rightleftarrows 2TaOCl_3(g) + 3H_2O(g)$ im Temperaturgefälle 1000–600 °C *reinigen* (in analoger Weise kann die Reinigung der Oxide von V, Nb, Cr, Mo, W, Re in höheren Oxidationsstufen erfolgen).

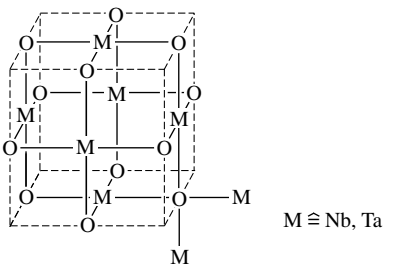
Als *saure Oxide* werden Nb_2O_5 und Ta_2O_5 von *Säuren* nicht angegriffen. Eine Ausnahme bildet lediglich Fluorwasserstoff, der M_2O_5 unter Bildung von *Fluorokomplexen* löst (vgl. Darstellung von Nb, Ta). *Basen* reagieren demgegenüber unter drastischen Bedingungen mit M_2O_5. Die durch Zusammenschmelzen mit *überschüssigen* Alkalimetallhydroxiden oder -carbonaten erhaltenen **Niobate(V)** bzw. **Tantalate(V)** lösen sich in Wasser in Form der „*Isopolyoxoanionen*“ $\mathbf{[M_6O_{19}]^{8-}}$, die oberhalb der pH-Werte 7 (Nb) bzw. 10 (Ta) stabil sind (bei pH-Werten < 11 geht $Nb_6O_{19}^{8-}$ in $HNb_6O_{19}^{7-}$ und $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ über). Unterhalb

von pH = 7 bzw. 10 fallen aus den Lösungen die wasserhaltigen Pentaoxide aus, bei *sehr hohen* pH-Werten existieren möglicherweise auch diskrete Niobat- und Tantalat-Ionen $\mathbf{MO_4^{3-}}$. Aus den *alkalischen Lösungen* lassen sich Salze wie $K_8M_6O_{19} \cdot 16H_2O$ auskristallisieren, welche Ionen $[M_6O_{19}]^{8-}$ enthalten, die aus sechs kantenverknüpften MO_6-Oktaedern aufgebaut sind (i) (bezüglich eines Polyedermodells vgl. Fig. 328, S. 1596).

Schmelzen aus Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 und M^I_2O im Molverhältnis 1 : 1 sind anders als die oben beschriebenen Schmelzen praktisch wasserunlöslich. Nach ihrer Extraktion mit Wasser hinterbleiben „*Niobate*" M^INbO_3 bzw. „*Tantalate*" M^ITaO_3, die keine isolierten NbO_3^- bzw. TaO_3^--Ionen enthalten, sondern *Doppeloxide* mit Perowskit-Struktur ($CaTiO_3$) darstellen. In analoger Weise sind Niobate $M^{II}(NbO_3)_2$ und Tantalate $M^{II}(TaO_3)_2$ zweiwertiger Metalle M wie Fe oder Mn Doppeloxide. Die Lanthanoidniobate und -tantalate $LnNbO_4$ und $LnTaO_4$ enthalten demgegenüber isolierte MO_4^{3-}-Ionen. Die Metallate $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ sind attraktive Alternativen zu SiO_2 als Frequenzfilter (z. B. in der Holographie).



(i) $\mathbf{[M_6O_{19}]^{8-}}$



(k) Ausschnitt aus **MO**

Die Pentaoxide Nb_2O_5 und Ta_2O_5 sind schwerer zu reduzieren als V_2O_5 und ergeben hierbei die in Tab. 140 ausgeführten, wasser- und säureunlöslichen **Dioxide $\mathbf{MO_2}$** (d^1), denen eine verzerrte Rutil-Struktur zukommt, in welcher Paare von M-Atomen jeweils näher benachbart sind (vgl. hierzu VO_2). Im Falle von Niobium existieren zwischen Nb_2O_5 und NbO_2 noch Phasen der Zusammensetzung $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$ mit $n = 5–8$. Auch erhält man durch Einwirkung von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen auf M_2O_5 farbige, metallisch leitende „*Niobium*"- und „*Tantalbronzen*".

Weitergehende Reduktion führt zu den **Monoxiden MO** (d^3) mit defekter NaCl-Struktur (vgl. S. 1762): gemäß (k) fehlen in der NaCl-Elementarwürfelzelle (M besetzt Ecken und Flächenmitten, O Kantenmitten und das Würfelzentrum) alle M-Atome an den Ecken sowie das O-Atom im Würfelzentrum, das heißt $Nb_{0.75}O_{0.75}$. Die verbleibenden M-Atome in den Flächenmitten bilden einen oktaedrischen M_6-Cluster mit MM-Bindungen, dessen Kanten durch Sauerstoff überspannt werden (vgl. hierzu Formelbild (g), M = Nb und wohl auch Ta, X = O); die M_6-Cluster sind ihrerseits über gemeinsamen Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, worin dann die O-Atome jeweils 4 Oktaederkanten überkappen und demgemäß quadratisch-planar von M koordiniert sind (k). In der Ausbildung von Clusterstrukturen bei niedrigwertigen Niobium- und Tantalhalogeniden bzw. -oxiden dokumentiert sich die hohe NbNb- bzw. TaTa-Bindungsenergie der Metalle Nb und Ta, die auch hohe Sublimationsenthalpien der Elemente zur Folge hat. Aufgrund der deutlich niedrigeren VV-Bindungsenergie in Vanadiummetall vermag VO noch ein NaCl-entsprechendes Ionengitter ohne VV-Bindungen auszubilden. Über O-Atome verbrückte Nb_6O_{12}-Einheiten bzw. Aggregate dieser Einheiten mit isolierten bzw. über gemeinsame Ecken verknüpften Nb_6-Cluster liegen auch **niedrigwertigen Niobaten** zugrunde, z. B. $Mg_3Nb_6O_{11}$ (diskrete Nb_6O_{12}-Einheiten mit Nb_6-Oktaeder), $K_2Al_2Nb_{11}O_{21}$ (diskrete $Nb_{11}O_{30}$-Einheiten mit Nb_{11}-Cluster aus zwei kondensierten Nb_6-Oktaedern), $BaNb_4O_6$ (Schichten mit zweidimensional kondensierten Nb_6-Oktaedern, die von O-Atomen umhüllt sind)[11].

Sonstige Chalkogenverbindungen. Niobium und Tantal bilden eine große Anzahl von **Sulfiden**, **Seleniden** und **Telluriden**, z. B. MY_4 (Y = Se, Te; vgl. VS_4), MY_3 (Y = S, Se), MY_2 (Y = S, Se, Te; strukturverwandt mit MoS_2; CdI_2, $CdCl_2$), MY (Y = S, Se, Te; NiAs-Struktur).

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren, sehr stabilen und hochschmelzenden **Niobium-** und **Tantalnitriden MN** (Smp. 2205/3095 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch M_4N_5, M_5N_6, $Ta^{III}_2N_3$ und $Ta^V_3N_5$ (*rot*; vgl. S. 658), **-phosphiden MP** (man kennt auch M_3P, M_2P, MP_2 und *Arsenide*, *Antimonide*, *Bismutide*; S. 755, 829), **-carbiden MC** (Smp. 3613/3985 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch M_2C, Nb_3C_2, M_4C_3; S. 884), **-siliciden $\mathbf{MSi_2}$** (Smp. 1950/2300 °C; man kennt auch Nb_7Si, M_3Si, Ta_2Si, M_5Si_3; S. 924)) sowie

-boriden MB_2 (Smp. 3000/3150°C; man kennt auch Ta_2B, M_3B_2, M_4B_3, MB, M_3B; vgl. S. 1048) zählen die Nitride, Carbide, Boride zu den **Hartstoffen** (S. 1602), wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide nicht stöchiometrische *Einlagerungsverbindungen* darstellen. Die Carbide NbC sowie TaC (bzw. Mischkristalle beider Carbide) werden wegen ihrer Zunderbeständigkeit anstelle von TiC in Schneidwerkzeugen, darüber hinaus – wie VC – in Keramiken als Kornwachstumsinhibitoren verwendet. NbB- sowie Ta_5Si_3-Elektroden sind sehr widerstandsfähig (z. B. Ta_5Si_3 für Brennstoffzellen). NbN besitzt als Supraleiter eine vergleichsweise hohe Sprungtemperatur von 16.8 K (Analoges gilt für Nb_7Si).

Außer Nb- und Ta-nitriden existieren aus Li_3N, M^INH_2, M^{II}_2N, $M^{III}_3N_2$ und Nb, Ta bzw. Nb-, Ta-Verbindungen zugängliche **Nitridometallate $[M^VN_4]^{7-}$** (*farblos* bis *hellgelb*; isolierte MN_4-Tetraeder in Li_7MN_4, $Li_3Sr_2MN_4$, $Li_3Ba_2MN_4$), **$[Nb^V_2N_7]^{11-}$** (*orangefarben*; Nb_2N_7-Einheiten aus zwei NbN_4-Tetraedern mit gemeinsamem N-Atom in $Ba_{16}(NbN_4)_3(Nb_2N_7)$), **$[M^VN_3]^{4-}$** (*farblos* bis *gelb*; über gemeinsame N-Atome zu Ketten verknüpfte MN_4-Tetraeder in Li_4TaN_3, Sr_2MN_3, Ba_2MN_3), **$[M^VN_2]^-$** (*gelb*; Schichten aus kantenverknüpften MN_6-Oktaedern in $NaMN_2$; Raumnetze aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern in KMN_2, $RbMN_2$, $CsMN_2$, (vgl. SiO_2)), **$[M^{IV}N_2]^{2-}$** (Schichten aus kantenverknüpften MN_6-Oktaedern in $CaTaN_2$), **$[M^{III}N_2]^{3-}$** (*grau*; Schichten aus kantenverknüpften trigonalen MN_6-Prismen, verknüpft durch oktaedrisch von N koordinierten Sc^{3+}-Ionen in $ScTaN_2$). Näheres Kap. XXXII.

Niobium und Tantal bilden darüber hinaus Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (vgl. z. B. $M(N_3)_5$, $M(N_3)_6^-$; S. 1159) und *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. hierzu nächstes Unterkapitel).

2.2.5 Organische Verbindungen des Niobiums und Tantals[12]

Beispiele für organische Nb- und Ta-Verbindungen sind u. a.: „*Pentamethylniobium*“ und *-tantal* **MMe_5** (M = Nb; sehr instabil; M = Ta: explosiv; stabiler sind die Addukte MMe_5(diphos) mit diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$). Sie sind anders als trigonal-bipyramidal strukturiertes $SbMe_5$ und $BiMe_5$ quadratisch-pyramidal gebaut (C_{4v}-Molekülsymmetrie mit Abständen TaC_{ax}/TaC_{ba} = 2.18/2.11 Å). Auch die Komplexe **$[MMe_6]^-$** (M = V, Nb, Ta; trigonal-prismatisch) weisen andere Strukturen als die verwandten Komplexe $[M'Me_6]^-$ (M′ = As, Sb, Bi; oktaedrsich) auf. Als weitere Nb- und Ta-organische Verbindungen seien genannt: „*Cyclopentadienylmetalle*“ wie **MCp_4** (zwei C_5H_5-Ringe η^5-, zwei η^1-gebunden), **$(\eta^5\text{-Cp})_2MX_3$**, **$(\eta^5\text{-Cp})_2MX_2$** (X jeweils Cl, Br), **$NbCp_2$** = $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4)NbH]_2$ und **$(\eta^5\text{-Cp})_2MeTa{=}CH_2$**, ferner „*Carbonylmetallate*“ **$[M(CO)_6]^-$**, **$[M(CO)_5]^{3-}$** und „*Cyanoverbindungen*“ (s. o.). Näheres S. 1780, 1850, 1863.

[12] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Niobium, Tantalum*“ (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Organische Niobium- und Tantalverbindungen*“, **13/7** (1975).

Kapitel XXVII

Die Chromgruppe

Zur *Chromgruppe* (VI. Nebengruppe bzw. 6. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente *Chrom* (Cr), *Molybdän* (Mo), *Wolfram* (W) und *Seaborgium* (Sg, *Eka-Wolfram*, Element 106). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Cr), auf S. 1582 (Mo, W) und im Kap. XXXVII behandelt.

Wie bei den vorausgehenden Nebengruppen (vgl. S. 1520 und 1542) sind sich auch hier aus den dort schon erörterten Gründen (praktisch gleiche Atom- und Ionenradien von Mo und W infolge der Lanthanoid-Kontraktion, S. 1934) die beiden *schwereren* Glieder (Molybdän und Wolfram) hinsichtlich ihres Vorkommens, ihrer Häufigkeit, ihrer Metallurgie und ihrer Eigenschaften sehr ähnlich, während das *leichte* Glied (Chrom) in seinem Verhalten etwas stärker von den beiden höheren Homologen abweicht (vgl. S. 1585).

Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle der Chromgruppe mit 1.2×10^{-2} (Cr), 1.4×10^{-4} (Mo) und 6.4×10^{-4} (W) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von rund 100 : 1 : 1.

1 Das Chrom[1, 2, 3]

1.1 Das Element Chrom[1, 2, 3]

Vorkommen

Chrom kommt in der „*Lithosphäre*“ nur **gebunden**, und zwar hauptsächlich als „*Chromeisenstein*“ („*Chromit*“) $FeCr_2O_4$ (Fe^{2+} meist teilweise durch Mg^{2+} ersetzt, Cr^{3+} durch Al^{3+} und Fe^{3+}; vgl. S. 1662), seltener als „*Rotbleierz*“ („*Krokoit*“) $PbCrO_4$ (S. 1003) und Chromocker Cr_2O_3 (S. 1574) vor. Die Hauptfundorte sind Südafrika, die Philippinen und Kleinasien. Bezüglich Chrom in der „*Biosphäre*“ vgl. Anm.[3].

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Chrom besteht aus den Isotopen $^{50}_{24}Cr$ (4.35 %), $^{52}_{24}Cr$ (83.79 %), $^{53}_{24}Cr$ (9.50 %, für *NMR*) und $^{54}_{24}Cr$ (2.36 %). Das *künstliche* Nuklid $^{51}_{24}Cr$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 27.8$ Tage) wird als *Tracer* und in der *Medizin* genutzt.

---

[1] **Literatur.** C. L. Rollinson: „*Chromium*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 624–700; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Chromium*“ (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): „*Chromium and Chromium Alloys*“, „*Chromium Compounds*“ **A7** (1986) 43–97; Gmelin: „*Chromium*“, Syst.-Nr. **52**. Vgl. auch Anm. 7, 13.

[2] **Geschichtliches.** Im Rotbleierz wurde das Chrom im Jahre 1797 von dem französischen Chemiker Louis Nicolas Vauquelin *entdeckt*. Er erzeugte 1798 durch Reduktion eines aus dem Erz zunächst gewonnenen Chromoxids mit Kohlenstoff erstmals (mit C verunreinigtes) *elementares* Chrom. *Reines* Chrom wurde von Hans Goldschmidt 1894 aluminothermisch gewonnen. Der **Name** Chrom leitet sich von der für das Element charakteristischen Vielfalt der Farben seiner Verbindungen ab: chroma (griech.) = Farbe.

[3] **Physiologisches.** Chrom bzw. dessen Verbindungen sind für den Menschen, der etwa 0.03 mg pro kg enthält, *essentiell* (täglicher Bedarf: 0.05–0.5 mg Cr). Sie haben für ihn und Säugetiere, zusammen mit dem Insulin, Bedeutung für den Glucoseabbau im Blut. Von *toxikologischer* Bedeutung sind nur die Chrom(VI)-Verbindungen (CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$), die – auf die Haut oder Schleimhäute gebracht – zu schlecht heilenden Geschwüren und – oral aufgenommen – zu Magen-/Darmentzündungen, Durchfall, Kollaps, Leber- und Nierenschäden führen. Chrommetall sowie Chrom(III)-Verbindungen sind demgegenüber weder hautreizend noch mutagen oder cancerogen.

Darstellung

Rohstoffe. Zur Gewinnung von Chrom und Chromverbindungen (insbesondere Chromate, Chromoxide) geht man ausschließlich von *Chromeisenstein* (*Chromit*) $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$, einem schwarzen Spinell aus. Er enthält als *Nebenbestandteile* gemäß der Formulierung $(Fe^{II}, Mg)(Cr^{III},Al^{III},Fe^{III})_2O_4$ außer Eisen und Chrom vor allem Magnesium und Aluminium, ferner kleine Mengen Calcium, Silicium sowie (gegebenenfalls) Vanadium und wird hauptsächlich in Südafrika (ca. 75%) und Simbawe-Rhodesien (ca. 20%), aber auch in Albanien, Brasilien, Finnland, Indien, Iran, Madagaskar, Philippinen, Türkei und Russland gefördert (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab). Etwa drei Viertel der Förderung dienen zur Herstellung von *Ferrochrom* (s. u.), je ein Achtel zur Erzeugung von *Feuerfestprodukten* (s. dort) und von metallischem *Chrom* sowie anderen *Chromverbindungen*.

Die **technische Darstellung** von **„metallischem Chrom"** erfolgt sowohl auf *chemischem Wege* aus Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 als auch auf *elektrochemischem Wege* aus Chrom(III)- bzw. Chrom(VI)-Salzlösungen.

Herstellung von Chrom auf chemischem Wege. Zur Gewinnung des für die *chemische Darstellung* von Chrom benötigten Chrom(III)-oxids *aus Chromeisenstein* muss *Eisen abgetrennt* werden. Hierzu führt man das enthaltene Eisen(II)-oxid durch *Oxidation mit Sauerstoff* in *wasserunlösliches* Eisen(III)-oxid, das Chrom(III)-oxid zugleich auf dem Wege über *wasserlösliches Chromat(VI)* Na_2CrO_4 in *Dichromat(VI)* $Na_2Cr_2O_7$ über, schematisch:

$$Cr_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[-2CO_2]{+2Na_2CO_3} 2Na_2CrO_4 \xrightarrow[-Na_2SO_4]{+H_2SO_4} Na_2Cr_2O_7 + H_2O. \qquad (1)$$

Gewonnenes Dichromat wird dann durch Koks, Schwefel oder Ammoniumchlorid zu *Dichromtrioxid* und letzteres anschließend mit Aluminium oder Kohlenstoff zu *Chrom* reduziert:

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3 + 536\,kJ; \qquad 809\,kJ + Cr_2O_3 + 3C \rightarrow 2Cr + 3CO. \qquad (2)$$

Zur Gewinnung von **Ferrochrom**, einer Chromeisenlegierung, reduziert man direkt Chromeisenstein mit Koks.

Herstellung von Dichromat aus Chromeisenstein. In der Technik werden 100 Teile feingemahlener *Chromeisenstein* $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$ (FeO-/Cr_2O_3-/MgO-/Fe_2O_3-/Al_2O_3-/SiO_2-Gehalte meist 8–22/40–55/9–15/3–8/9–16/2–6%) mit 60–75 Teilen fein gemahlener *Soda* sowie 50–200 Teilen eines *Magerungsmittels* (meist Fe_2O_3) gut gemischt und unter reichlicher Luftzufuhr in Drehrohr- oder Ringherdöfen auf 1000–1100 °C erhitzt[4]:

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2.$$

Der Fe_2O_3-Zuschlag verhindert das Zusammenschmelzen von Soda und Natriumchromat (Smp. 792 °C) und hält auf diese Weise die Masse porös, sodass die Luft ungehindert als Oxidationsmittel hinzutreten kann. Das entstehende, in Naßrohr-Mühlen gemahlene Röstgut wird mit Wasser ausgelaugt, wobei nur Natriumchromat Na_2CrO_4 (gegebenenfalls etwas Natriumvanadat) in Lösung gehen, während Al, Si, V (Hauptmenge), Fe und Mg als Natriumaluminat, -silicat, -vanadat, Fe_2O_3 und $Mg(OH)_2$ zurückbleiben und mit Dreh- oder Bandfiltern abgetrennt werden[5]. Die filtrierte Lösung mit ca. 500 g Na_2CrO_4 pro Liter wird zwecks Bildung des chromreicheren Natriumdichromats $Na_2Cr_2O_7$ noch heiß mit konzentrierter *Schwefelsäure* versetzt (bis zum pH-Wert 3; vgl. Gl. (1)) und anschließend teilweise eingedampft.

[4] Heizmaterialien sind Schweröl, Erdgas oder Braunkohlenstaub. Die Aufschlussmischung ($FeCr_2O_4$, Na_2CO_3) und die Heizgase (überschüssige Luft, Brennstoffe) werden im Gegenstrom geführt. Die Verweilzeit der Aufschlussmischung beträgt im Ofen rund 4 Stunden. Die austretenden Gase enthalten bis zu 10% der Aufschlussmischung als Staub, der durch elektrostatische *Gasreinigung* zurückgehalten wird.

[5] Der *Rückstand* wird entweder – nach Trocknung – der Aufschlussmischung als Magerungsmittel wieder zugeführt oder zur Abtrennung von restlichem Chromit mit Reduktionsmitteln wie $FeSO_4$ oder SO_2 behandelt.

Hierbei fällt praktisch alles gebildete Natriumsulfat aus[6]. Nach weiterem Konzentrieren der Lösung auf ca. 1600 g $Na_2Cr_2O_7$ pro Liter kristallisiert beim Erkalten **Natriumdichromat** als Dihydrat $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ je nach Schnelligkeit der Abkühlung in feinen orangeroten Nadeln oder in großen Kristallen aus. Es stellt das wichtigste Chromat dar, das in andere technisch wichtige Chromverbindungen überführt wird, u.a. in das zur Gewinnung von metallischem Chrom wichtige Chrom(III)-oxid Cr_2O_3.

Herstellung von Chrom(III)-oxid aus Dichromat. Die *Reduktion* von $Na_2Cr_2O_7$ zu Cr_2O_3 kann durch Erhitzen des Dichromats mit *Kohlenstoff* (in Form organischer Stoffe, Holzkohle), *Schwefel* oder *Ammoniumchlorid* bei 800–1000 °C erfolgen:

$$2\,Na_2Cr_2O_7 + 3\,C \rightarrow 2\,Cr_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + CO_2;$$
$$Na_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4;$$
$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,NH_4Cl \rightarrow Cr_2O_3 + 2\,NaCl + 4\,H_2O + N_2.$$

Das nach letzterem Verfahren gewonnene **Dichromtrioxid** ist – anders als das nach der ersten bzw. zweiten Methode gewonnene Produkt – schwefelarm und wird (da für Anwendungen meist schwefelarmes Chrom benötigt wird) bevorzugt zur Chrom-Darstellung eingesetzt.

Reduktion von Chrom(III)-oxid zu Chrom. Zur Erzeugung von Chrom durch Reduktion von Cr_2O_3 mit Aluminium gemäß (2) („*aluminothermischer Prozess*“, „*Thermitverfahren*“) zündet man ein Gemisch aus *Dichromtrioxid*, *Aluminiumgrieß*, gebranntem *Kalk* (zur Schlackenbildung) und *Oxidationsmitteln* wie $K_2Cr_2O_7$, CrO_3, $KClO_4$, BaO_2 (zur Gewinnung zusätzlicher, zum Schmelzen von Chrom benötigter Wärme) in Behältern, die mit feuerfestem Material ausgekleidet sind. Die Reaktion ist nach ca. 10 Minuten beendet. Während des Abkühlens der Reaktionsprodukte trennt sich die spezifisch leichtere Schlacke von spezifisch schwererem, 97–99 %igem, *flüssigem* **Chrommetall** (Hauptverunreinigungen: Si, Al, Fe), das nach Erstarren als Block entnommen wird (ein aluminothermischer Ansatz von 1560 kg Cr_2O_3, 662 kg Al, 25 kg CaO, 340 kg $K_2Cr_2O_7$ liefert ca. 1060 kg Cr, des weiteren 1450 kg Schlacke für feuerfeste Steine oder Schleifmittel).

Schwieriger als die Reduktion von Cr_2O_3 mit Aluminium gestaltet sich die Reduktion mit Kohlenstoff, da bei der erforderlichen hohen Temperatur der stark endothermen Reaktion (2) Carbide gebildet werden. Ein vergleichsweise *kohlenstoffarmes Chrom* erhält man beim 4–5tägigen Erhitzen von Briketts aus Chrom(III)-oxid und der berechneten Menge Kohlenstoff im rohrförmigen *Vakuumofen* auf 1275–1400 °C (Graphitabheizelemente) bei Drücken von 0.3 mbar („*Simplex-Prozess*“). Das gemäß (2) gebildete Kohlenoxid wird hierbei abgepumpt.

Herstellung von Ferrochrom. Das zur Herstellung chromhaltiger, nicht rostender Spezialstähle dienende Chrom wird nicht als solches, sondern als **Ferrochrom** mit ca. 60 % Cr zugesetzt. Letzteres erhält man durch Erhitzen von Briketts oder Pellets aus $FeCr_2O_4$, Koks und Quarz im elektrischen Ofen auf 1600–1700 °C. Das hierbei neben Gichtgas (CO) zunächst gebildete Chromeisencarbid $(Fe,Cr)C_x$ („*Ferrochrom carburé*; *x* ca. 0.4) muss noch im *Sauerstoffkonverter* (vgl. Eisendarstellung) durch Einblasen von O_2 in das flüssige Carbid entkohlt werden („*Ferrochromsuraffiné*“).

Herstellung von Chrom auf elektrochemischem Wege. Die zur Gewinnung von *kompaktem* Chrom auf elektrolytischem Wege benötigten Chrom(III)-Salzlösungen erhält man durch Auflösen von Chrom(III)-oxid (s.o.) oder – vorteilhafter – von Ferrochrom (s.o.) in *Schwefelsäure*. In letzterem Falle wird das neben Cr^{3+} gebildete Fe^{2+} durch Zusatz von Ammoniumsulfat zur Lösung als – in der Kälte auskristallisierendes – Ammoniumeisensulfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (s. dort) abgetrennt. Anschließend kristallisiert man den Chromalaun $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ aus, löst ihn wieder auf und scheidet aus der Lösung elektrochemisch **Elektrolytchrom** ab (Diaphragmazelle, Edelstahlkathode). Es muss durch einen Entgasungsprozess noch von „eingelagertem“ Wasserstoff befreit werden.

Zur elektrochemischen Erzeugung von **Chromüberzügen** (z.B. auf Stahl) taucht man den betreffenden – meist vorher elektrolytisch vernickelten – Gegenstand als Kathode in eine schwefelsaure Lösung von *Chrom(VI)-säure* ein (sollte ca. 300 g CrO_3 pro Liter enthalten):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12\ominus \rightarrow 2\,Cr + 7\,H_2O.$$

[6] $Na_2Cr_2O_7$ bildet sich auch durch Einpressen von CO_2 in die Na_2CrO_4-Lösung bei 7–15 bar: $2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O \rightleftarrows Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$. Das ausfallende $NaHCO_3$ kann durch Calcinieren oder durch NaOH-Zusatz in Soda verwandelt werden, die in den Aufschluss zurückgeführt wird.

Die auf diese Weise „*galvanisch verchromten*" Gegenstände sind wesentlich widerstandsfähiger gegen Luft und mechanische Beanspruchungen als vernickelte und zeigen einen schönen bläulichen, jedoch etwas kalt wirkenden Metallglanz.

Reinigung von Chrom. Die Reinigung von Chrom erfolgt nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer (S. 1409) auf dem Wege über Chrom(II)-iodid CrI_2 (Bildung bei 900 °C, Zerfall bei 1000–1300 °C).

Physikalische Eigenschaften

Chrom (**α-Cr**: *kubisch-raumzentriert*; **β-Cr**: *hexagonal-dichtest*) ist ein *silberglänzendes*, im reinen Zustande *zähes, dehn-* und *schmiedbares*, bei Verunreinigung mit H oder O hartes, sprödes *Metall* der Dichte 7.14 g/cm³, das bei 1903 °C schmilzt und bei etwa 2640 °C siedet. Bezüglich weiterer Kenndaten vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Chrom oxidiert sich bei *gewöhnlichen Temperaturen* weder an der *Luft* noch unter *Wasser*. Deshalb werden vielfach andere Metalle durch Überziehen mit einer dünnen (0.3 μm) starken *Chromschicht* („*Verchromen*") vor der *Oxidation* geschützt (s. o.). Bei *erhöhten Temperaturen* reagiert Chrom mit den meisten Nichtmetallen, so mit *Chlor* (→ $CrCl_3$), *Sauerstoff* (→ Cr_2O_3), *Schwefel* (→ Sulfide wie CrS), *Stickstoff* (→ Nitride wie CrN), *Kohlenstoff* (→ Carbide wie CrC), *Silicium* (→ Silicide wie CrSi), *Bor* (→ Boride wie CrB).

Das Verhalten des Chroms gegen *Säuren* hängt von seiner *Vorbehandlung* ab. Taucht man Chrom in *starke Oxidationsmittel* wie Salpetersäure oder Chromsäure oder macht man das Metall in einer wässerigen Lösung zur *Anode*, so löst es sich nach dem Herausnehmen nicht in verdünnten Säuren auf. Sein Normalpotential beträgt in diesem „*passiven*" Zustand + 1.33 V, entsprechend einer Stellung in der Spannungsreihe zwischen den edlen Metallen Quecksilber (+ 0.86 V) und Gold (+ 1.50 V). Macht man das passive Chrom aber zur *Kathode* oder taucht man es in eine *reduzierende Lösung*, so löst sich das so behandelte Chrom in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung auf, da es in diesem „*aktiven*" Zustand (in welchem es z. B. Cu, Sn und Ni aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze zu verdrängen vermag) ein Normalpotential von nur − 0.74 V besitzt, entsprechend einer Stellung in der Spannungsreihe zwischen den unedlen Metallen Zink (− 0.76 V) und Eisen (− 0.44 V).

Man erklärt diese Erscheinung in Analogie zum Aluminium (S. 1442) durch die Annahme einer äußerst dünnen, zusammenhängenden *Chrom(III)-oxid-Schutzhaut* auf dem passiven Metall, welche bei der chemischen oder anodischen *Oxidation gebildet* und bei der chemischen oder kathodischen *Reduktion wieder entfernt* wird, entsprechend einem Potential ε_0 von + 1.33 V für das passive (Vorgang $Cr(III) \rightarrow Cr(VI) + 3\ominus$) und von − 0.74 V für das aktive Metall (Vorgang $Cr \rightarrow Cr(III) + 3\ominus$). Unter bestimmten Bedingungen (Gegenwart katalytisch wirkender dritter Substanzen) kann die Schutzschicht periodisch gebildet und zerstört werden. Dann beobachtet man in verdünnten Säuren eine rhythmische – d. h. abwechselnd zu- und abnehmende – Wasserstoffentwicklung.

Verwendung, Legierungen

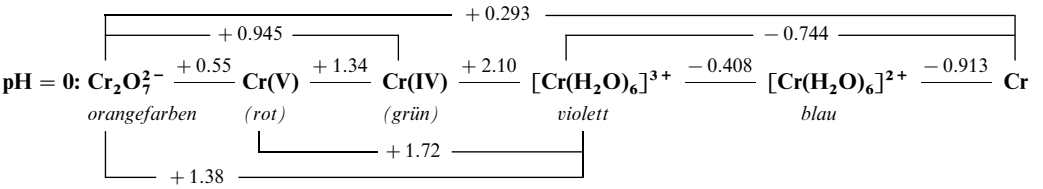
Chrom (Jahresweltproduktion: einige zig Kilotonnen) ist ein wichtiger **Legierungsbestandteil** z. B. in Form des Ferrochroms (wichtigstes *Legierungselement* für die Herstellung nichtrostender und hitzebeständiger Stähle) oder in Form von eisenfreien, hitzebeständigen Chrom-Nickel- und Chrom-Cobalt-Legierungen. **Metallisches Chrom** dient in geringem Umfange zur Herstellung von Turbinenschaufeln und von Metallkeramiken („*Cermets*", z. B. aus 77% Cr und 23% Al_2O_3). Bezüglich des „*Verchromens*" s. oben. Vgl. auch *Interstitielle Verbindungen* (S. 282).

Chrom in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Chrom hauptsächlich mit den **Oxidationsstufen + 2**, **+ 3** und **+ 6** auf (z. B. $CrCl_2$, $CrCl_3$, Cr_2O_3, CrO_3, CrO_2Cl_2), doch existieren auch Verbin-

dungen mit den Oxidationsstufen $+4$ und $+5$ (z. B. $CrCl_4$, CrO_2, CrF_5) sowie $+1$, 0, -1 und -2 (z. B. $Cr(CNR)_6^+$, $Cr(PF_3)_6$, $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$, $Cr(CO)_5^{2-}$). Die wichtigsten Verbindungen neben den Chrom(III)-Verbindungen sind die von sechswertigem Chrom abgeleiteten Chromate und Dichromate, welche in ihrer Zusammensetzung den Sulfaten und Disulfaten der VI. Hauptgruppe entsprechen und auch in der Natur vorkommen (Rotbleierz). In der niedrigen *zweiwertigen* Stufe besitzt das Chrom rein *basischen* Charakter (Kationenbildung) und starke *Reduktionskraft*, in der hohen *sechswertigen* Stufe ist es rein *sauer* und von großem *Oxidationsvermögen*; die mittlere, besonders *stabile dreiwertige* Oxidationsstufe ist sowohl hinsichtlich ihres Säure-Base- wie ihres Redox-Verhaltens *amphoter*.

Die Verbindungen des dreiwertigen Chroms Cr^{3+} sind sehr *beständig* gegen Oxidation und Reduktion in *saurer* **wässriger Lösung**, sodass die *Chromate(VI)* bei ihrer *Oxidations*wirkung und die *Chrom(II)-Salze* wie auch das *elementare Chrom* bei ihrer *Reduktions*wirkung in *Chrom(III)*-Verbindungen übergehen. In *alkalischer* Lösung ist die Oxidationswirkung der Chromate viel geringer, die Reduktionswirkung des elementaren Chroms viel höher. Dieser Sachverhalt lässt sich den nachfolgend wiedergegebenen **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen des Chroms bei pH = 0 und 14 entnehmen (vgl. Anh. V), wonach die Tendenz zur *Komproportionierung* von Cr(VI) und Cr(0) unter Bildung von Chrom(III) im sauren Milieu größer, im alkalischen Milieu kleiner ist, und Cr(III) *keinerlei* Neigung zur *Disproportionierung* in irgendeine höhere und tiefere Oxidationsstufe aufweist:



In der Übergangsreihe Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+} sind die beiden vor Cr^{3+} stehenden Ionen Reduktionsmittel, die drei nach Cr^{3+} folgenden Ionen Oxidationsmittel (vgl. Potentialdiagramme bei den betreffenden Elementen), da Ti^{3+} und V^{3+} durch Abgabe von Elektronen eine Edelgasschale (Ar) zu erreichen suchen, während Mn^{3+}, Fe^{3+} und Co^{3+} durch Aufnahme von Elektronen ihre – bereits stärker an den Atomrumpf gebundene – 3d-Schale aufzufüllen bestrebt sind (vgl. hierzu S. 1585).

In saurer Lösung stellt Chrom(VI) hinsichtlich Cr(III) ein starkes *Oxidationsmittel* dar (zum Vergleich: ε_0 für SO_4^{2-}/SO_2 bzw. $SeO_4^{2-}/H_2SeO_3 = +0.158$ bzw. $+1.15$ V für pH = 0), während Cr(III) in alkalischer Lösung hinsichtlich Cr(VI) eher schwach reduzierende Eigenschaften aufweist (zum Vergleich SO_4^{2-}/SO_3^{2-} bzw. $SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-} = -0.936$ bzw. $+0.03$ V bei pH = 14).

Von einer Chemie des Chroms(V) und des Chroms(IV) in *wässeriger Lösung* kann man wegen der leichten *Disproportionierung* von Cr(V) bzw. Cr(IV) zu Cr(III) und Cr(VI) nicht sprechen. Demgegenüber ist Chrom(II) in saurer Lösung disproportionierungsstabil (vgl. Potentialdiagramm), wird allerdings durch Luftsauerstoff zu Cr(III) oxidiert (ε_0 für $O_2/H_2O = +1.229$ V).

Die vorherrschende **Koordinationszahl** von Chrom(VI) ist *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Cr^{VI}}O_3$, $\mathbf{Cr^{VI}}O_4^{2-}$, $\mathbf{Cr^{VI}}O_2Cl_2$), von Chrom(III) *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{Cr^{III}}(NH_3)_6]^{3+}$, $[\mathbf{Cr^{III}}(acac)_3]$; pentagonal-pyramidal in $[\mathbf{Cr^{VI}}O(O_2)_2(py)]$ und von Chrom(II) *sechs*, *fünf*, *vier* (low-spin: oktaedrisch in $[\mathbf{Cr^{II}}(CN)_6]^{4-}$; high-spin: verzerrt-oktaedrisch in $[\mathbf{Cr^{II}}(en)_3]^{2+}$, quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Cr^{II}}(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$, planar in $[\mathbf{Cr^{II}}(S_2C_2H_4)_2]^{2-}$). Man kennt aber auch Verbindungen des sechswertigen Chroms mit den Koordinationszahlen *sechs* und *sieben* (oktaedrisch in $[\mathbf{Cr^{VI}}O_2F_4]^{2-}$, pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{Cr}O(O_2)_2(bipy)]$ und des dreiwertigen Chroms mit den Koordinationszahlen *drei*, *vier* und *fünf* (trigonal-planar in $[\mathbf{Cr^{III}}(N^iPr_2)_3]$, tetraedrisch in $[\mathbf{Cr^{III}}Cl_4]^-$, trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Cr^{III}}Cl_3(NMe_3)_2]$). Chrom(IV,V) betätigt die Koordinationszahlen *vier* bis *acht* (tetraedrisch in $\mathbf{Cr^{IV}}Cl_4$, $\mathbf{Cr^{V}}O_4^{3-}$; quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Cr^{V}}OCl_4]^-$, trigonal-bipyramidal in $\mathbf{Cr^{V}}F_5$; oktaedrisch in $[\mathbf{Cr^{IV}}F_6]^{2-}$, $[\mathbf{Cr^{V}}OCl_5]^{2-}$; pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{Cr^{IV}}(O_2)_2(NH_3)_3]$; dodekaedrisch in $[\mathbf{Cr^{IV}}H_4(diphos)_2]$, $[\mathbf{Cr^{V}}(O_2)_4]^{3-}$), Chrom(I,0,-I) die Koordinationszahl *sechs* (oktaedrisch in $[Cr^{I}(CNR)_6]^+$, $[\mathbf{Cr^{0}}(bipy)_3]$, $[\mathbf{Cr_2^{-I}}(CO)_{10}]^{2-}$). Die 5fach

koordinierten Cr(-II)-, 6fach koordinierten Cr(0)- und 7fach koordinierten Cr(II)-Komplexverbindungen besitzen die Elektronenfiguration des Kryptons.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Chromionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Chromgruppe S. 1309f und 1585.

1.2 Verbindungen des Chroms[1, 7]

1.2.1 Chrom(VI)-Verbindungen (d^0)[7]

Im *sechswertigen* Zustand bildet Chrom mit *Halogenen keine Verbindungen*, mit *Chalkogenen* nur *Oxochromate(VI)* wie M_2CrO_4, $M_2Cr_2O_7$ und – davon abgeleitet – *Chrom(VI)-oxid* CrO_3, *Chrom(VI)-halogenidoxide* wie $CrOF_4$, CrO_2Cl_2 (Tab. 141, S. 1572) und einige Derivate, ferner *Peroxochromate(VI)* wie $CrO(O_2)_2$, $MHCrO_2(O_2)_2$ sowie mit *Pentelen* nur *Nitridochromate(VI)* wie M_6CrN_4 und *Iminochromate(VI)* $M_2Cr(NR)_4$, aber *kein* hiervon abgeleitetes *Chrom(VI)-nitrid* CrN_2.

Chromate(VI). Darstellung. Die *technische Gewinnung* von **Chromaten CrO_4^{2-}** und **Dichromaten $Cr_2O_7^{2-}$** erfolgt durch *oxidierenden Aufschuss* des *Chromeisensteins* $FeCr_2O_4$ mit Soda und Luft, wobei auf dem Wege über „*Natriumchromat*" Na_2CrO_4 hygroskopisches „*Natriumdichromat*" $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ erhalten wird (Näheres S. 1563). Durch Umsetzung mit Kaliumchlorid kann es in nicht-hygroskopisches „*Kaliumdichromat*" $K_2Cr_2O_7$, durch Reaktion mit Ammoniumchlorid in „*Ammoniumdichromat*" $(NH_4)_2Cr_2O_7$ umgewandelt werden:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \text{ bzw. } 2NH_4Cl \rightarrow 2NaCl + K_2Cr_2O_7 \text{ bzw. } (NH_4)_2Cr_2O_7.$$

Große technische Bedeutung hat auch die *Regenerierung von Chromat* aus den in den Farbstoff-Fabriken anfallenden schwefelsauren *Chrom(III)-sulfat-Lösungen*. Sie erfolgt ausschließlich auf elektrolytischem Wege durch *anodische Oxidation*:

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\ominus. \qquad (1)$$

Man verwendet *Blei-Elektroden*: Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Im *Kathodenraum* erfolgt bei der Chromsäure-Regenerierung eine Wasserstoffentwicklung, also *Abnahme der Säure-Konzentration* ($6H^+ + 6\ominus \rightarrow 3H_2$), im *Anodenraum* dagegen gemäß (1) eine *Zunahme der Wasserstoffionen-Konzentration*. Daher verfährt man in der Praxis so, dass man jeweils nur die säurereiche Anodenflüssigkeit zu neuen Oxidationszwecken benutzt, während die an Säure verarmte Kathodenflüssigkeit anschließend in den Anodenraum und die ausgebrauchte Chromatlösung des Oxidationsbetriebes in den Kathodenraum übergeführt werden usw. Im *Laboratorium* benutzt man zur Oxidation von Chrom(III)-oxid zu Chromat *Salpeter* als Oxidationsmittel, wobei die Gelbfärbung der „*Oxidationsschmelze*" als „*Nachweis für Chrom(III)-Verbindungen*" genutzt wird:

$$\overset{+3}{Cr_2O_3} + 2Na_2CO_3 + 3\overset{+5}{K}NO_3 \rightarrow 2Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 3\overset{+3}{K}NO_2 + 2CO_2.$$

Unter den *Eigenschaften* der Chromate seien das *Kondensations-*, *Redox-* und *Säure-Base-Verhalten* besprochen:

Kondensations-Verhalten. Säuert man die *verdünnte* Lösung eines **Chromats CrO_4^{2-}** mit *verdünnter* Säure an, so schlägt die *gelbe* Farbe der Chromatlösung in die *orangene* Farbe des **Dichromats $Cr_2O_7^{2-}$** um, da das beim Ansäuern primär entstehende Hydrogenchromat ($CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HCrO_4^-$) nicht wie das entsprechende Hydrogensulfat HSO_4^- erst in der Hitze

[7] **Literatur.** R. Colton, J.H. Canterford: „*Chromium*" in „Halides of the First Row Transition Metals", Wiley 1969, S. 161–211; A. Bakac, J.H. Espenson: „*Chromium Complexes Derived from Molecular Oxygen*", Acc. Chem. Res. **26** (1993) 519–523; S.A. Connor, E.A.V. Ebsworth: „*Peroxy-Compounds of Transition Metals*", Adv. Inorg. Radiochem. **6** (1964) 279–381; J.E. Fergusson: „*Halide Chemistry of Chromium, Molybdenum, and Tungsten*", in V. Gutmann (Hrsg.) „Halogen Chemistry" **3** (1968) 227–302; D.A. House: „*Recent Developments in Chromium Chemistry*", Adv. Inorg. Chem. **44** (1997) 341–374; T. Saito: „*Group 6 Metal Chalcogenide Cluster Complexes and Their Relationships to Solid State Cluster Compounds*", Adv. Inorg. Chem. **44** (1997) 45–92; A. Levina, R. Codd, C.T. Dillon, P.A. Lay: „*Chromium in Biology: Toxicology and Nutritional Aspects*", Progr. Inorg. Chem. **51** (2003) 145–250; W.H. Leung: „*Synthesis and Reactivity of Organoimido Complexes of Chromium*", Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 583–593.

und bei Wasserausschluss, sondern bereits in wässeriger Lösung und bei Zimmertemperatur Wasser abspaltet ($2\,HCrO_4^- \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7^{2-}$; $K = 10^{2.2}$):

$$\underset{\textit{gelb}}{2\,CrO_4^{2-}} + 2\,H^+ \rightleftarrows \underset{\textit{orange}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O. \qquad (2\,a)$$

Entsprechend diesem Gleichgewicht (2a) enthält jede Chromatlösung auch Dichromat-Ionen $Cr_2O_7^{2-}$ und jede Dichromatlösung auch Chromat-Ionen CrO_4^{2-}. Durch Vergrößerung und Verkleinerung der Wasserstoffionen-Konzentration (Zusatz von Säure oder Base) kann das Gleichgewicht nach rechts und links verschoben werden (pH > 8: praktisch nur CrO_4^{2-}; pH 2–6: $HCrO_4^-$ und $Cr_2O_7^{2-}$ im Gleichgewicht; pH < 1: $Cr_2O_7^{2-}$ sowie dessen Kondensationsprodukte, s. u.). Von dieser Gleichgewichtsverschiebung macht man zur „*Trennung von Barium und Strontium*" Gebrauch, indem man in einer Dichromatlösung durch Einstellung eines bestimmten pH-Wertes (mit Natriumacetat abgestumpfte essigsaure Lösung) eine Chromationen-Konzentration erzeugt, die zur Ausfällung des schwerer löslichen Bariumchromats ($L_{BaCrO_4} = 8.5 \times 10^{-11}$), nicht aber zur Überschreitung des größeren Löslichkeitsprodukts von Strontiumchromat ($L_{SrCrO_4} = 3.6 \times 10^{-5}$) ausreicht.

In *konzentrierter* und *stärker saurer* Lösung findet eine *Kondensation* über die Stufe des Dichromats hinaus unter Bildung von „*Trichromat*" $Cr_3O_{10}^{2-}$ ($Cr_2O_7^{2-} + CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$), „*Tetrachromat*" $Cr_4O_{13}^{2-}$ ($2\,Cr_2O_7^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows Cr_4O_{13}^{2-} + H_2O$) und noch höheren **Polychromaten** $[\mathbf{Cr_nO_{3n+1}}]^{2-}$ statt (vgl. etwa die analoge Kondensation der Kieselsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure); allgemein:

$$2\,Cr_nO_{3n+1}^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow Cr_{n'}O_{3n'+1}^{2-} + H_2O \quad (n' = 2n). \qquad (2\,b)$$

Parallel damit verschiebt sich die Farbe der Lösung von ursprünglich *gelb* über *orange* nach *hochrot*. Versetzt man schließlich eine *konzentrierte* Chromatlösung mit *konzentrierter* Schwefelsäure, so erhält man das intensiv rote, polymere *Chromsäure-Anhydrid* $(CrO_3)_x$ (s. u.).

Redox-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft der Chromate ist ihre starke *oxidierende Wirkung*, da sie ein großes Bestreben haben, bei Zugabe oxidierbarer Stoffe (z. B. H_2SO_3, HNO_2) in die Stufe des *dreiwertigen* (*grünen*) Chroms überzugehen:

$$CrO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3\ominus \rightarrow Cr^{3+} + 4\,H_2O, \qquad (3\,a)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\ominus \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O. \qquad (3\,b)$$

Die Oxidationswirkung ist in *saurer* Lösung besonders stark (vgl. Potentialdiagramm auf S. 1566). Daher finden schwefelsaure Dichromatlösungen in der *Analytik* für *Redox-Titrationen* (**Dichromatometrie**; z. B. zur Fe-Bestimmung) und in der *Technik* (z. B. in Farbstoff-Fabriken) Verwendung zu *Oxidationszwecken*.

Im *Laboratorium* benutzte man konzentrierte „*Chromschwefelsäure*" wegen ihrer starken Oxidationswirkung zum Reinigen verschmutzter Glasgeräte. Beim längeren Stehen scheidet sich aus Chromschwefelsäure *rotes*, nadelförmiges CrO_3 sowie *braunes*, pulverförmiges CrO_2SO_4 aus. Es lässt sich auch $CrO_2(HSO_4)_2$ isolieren.

Säure-Base-Verhalten. Die den normalen Chromaten zugrunde liegende **Chromsäure $\mathbf{H_2CrO_4}$**, die zum Unterschied von der (stärkeren) Schwefelsäure H_2SO_4 nur in verdünnter wässriger Lösung bekannt ist, ist in *erster* Stufe ($H_2CrO_4 \rightleftarrows H^+ + HCrO_4^-$) *stark* ($pK_1 = -0.61$), in *zweiter* Stufe ($HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{2-}$) dagegen nur *wenig dissoziiert* ($pK_2 = 6.488$). Dementsprechend reagieren die Alkalichromate in wässriger Lösung alkalisch:

$$CrO_4^{2-} + HOH \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-.$$

Die **Hydrogenchromate $\mathbf{HCrO_4^-}$**, die zum Unterschied von den Hydrogensulfaten HSO_4^- nur in wässriger Lösung bekannt sind und bei pH-Werten von 2–6 mit den Dichromaten $Cr_2O_7^{2-}$ im Gleichgewicht stehen (s. oben), reagieren in rein wässriger Lösung schwach sauer. Die – ebenfalls nur in verdünnter Lösung existierende – **Dichromsäure $\mathbf{H_2Cr_2O_7}$** ist stärker sauer (pK_1 = groß; $pK_2 = 0.07$) als die Chromsäure H_2CrO_4.

Isolierbare **Salze** der Chromsäure enthalten die Ionen $\mathbf{CrO_4^{2-}}$ (tetraedrischer Bau mit Doppelbindungscharakter der CrO-Bindungen; CrO-Abstände = 1.66 Å), $\mathbf{Cr_2O_7^{2-}}$ (zwei CrO_4-Tetraeder mit gemeinsamem O-Atom: $O_3Cr—O—CrO_3$; CrO-Abstände = 1.63 und 1.79 Å (Brücke); CrOCr-Winkel = 126°), $\mathbf{Cr_3O_{10}^{2-}}$ und $\mathbf{Cr_4O_{13}^{2-}}$ (Kette aus CrO_4-Tetraedern mit gemeinsamen Ecken; CrOCr-Winkel um 120°).

Dichromate sind jeweils leichter löslich als Monochromate. Vergleichsweise gut lösen sich die Alkalimetallchromate. Das schwerstlösliche Chromat ist das *rote* „*Quecksilber(I)-chromat*“ Hg_2CrO_4. Es löst sich zum Unterschied von allen anderen schwerlöslichen Chromaten (z. B. „*Bleichromat*“ $PbCrO_4$, „*Bariumchromat*“ $BaCrO_4$, „*Silberchromat*“ Ag_2CrO_4) auch nicht in verdünnter Salpetersäure und wird zur „*quantitativen Fällung und Bestimmung von Chrom*“ benutzt, da es beim Glühen in das direkt wiegbare Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 übergeht.

Verwendung. Wie erwähnt, finden Chromate in der organischen Chemie (z. B. in Farbstoff-Fabriken) als starke „*Oxidationsmittel*“ Verwendung. Auch dienen sie als „*Korrosionsschutzpigmente*“ (z. B. $SrCrO_4$, basisches $ZnCrO_4$ bzw. basisches $3\,ZnCrO_4 \cdot K_2CrO_4$) und stellen „*Ausgangsmaterialien*“ für *Gerbstoffe*, *Cr(III)-Salze*, *Holzimprägnierungsmittel* dar. Einige *Bleichromate* sind wegen ihrer brillanten Farbtöne, ihrer hohen Farbstärke sowie Lichtechtheit, ihrem großen Deckvermögen und ihrer chemischen Beständigkeit geschätzte **„Buntpigmente“** für Lacke, Druckfarben, Keramiken, Kunststoffe, so etwa „*Chromgelb*“ (in Form von goldgelbem $PbCrO_4$ (frühere Postwagenfarbe) oder hellgelbem monoklinem bzw. grünstichig gelbem orthorhombischen $Pb(Cr,S)O_4$), „*Molybdatorange*“ bzw. „*Molybdatrot*“ $Pb(Cr,Mo,S)O_4$ und „*Chromorange*“ bzw. „*Chromrot*“ $PbCrO_4 \cdot PbO$. Man stellt die Pigmente durch Mischfällungsreaktionen her und verbessert die Lichtechtkeit, Temperaturbeständigkeit und Chemikalienresistenz durch geeignete chemische Nachbehandlung. Durch Abmischen von Chromgelb mit Berliner Blau oder Phthalocyaninblau entstehen die „*Chromgrün-Pigmente*“. Wegen des Blei- und Chromatgehalts sind die erwähnten Farben allerdings giftig.

Chrom(VI)-oxid (vgl. S. 1762). Darstellung, Eigenschaften. Zur *technischen* Darstellung von **Chromtrioxid $\mathbf{CrO_3}$** erhitzt man eine Mischung von $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ und konz. H_2SO_4 bis auf 200 °C und trennt anschließend spezifisch schwereres, flüssiges CrO_3 (Schmp. 197 °C) vom spezifisch leichterem, flüssigem $NaHSO_4$ (Schmp. 170 °C). Das äußerst *giftige* (schleimhautkrebserregende) Trioxid bildet lange, *dunkelrote*, in Wasser leicht lösliche, bei 197 °C schmelzende Nadeln, die sich in viel Wasser mit gelber Farbe zu Chromsäure H_2CrO_4, in wenig Wasser mit *gelblichroter* bis *roter* Farbe zu Polychromsäuren $H_2Cr_nO_{3n+1}$ lösen (s. o.). Mit Halogeniden bildet CrO_3 leichthydrolysierbare „*Halogenochromate*“ $[CrO_3X]^-$. Es zersetzt sich ab 220 °C über Zwischenstufen (Cr_3O_8, Cr_2O_5, Cr_5O_{12}, CrO_2; vgl. Tab. 141) leicht in Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 und Sauerstoff nach

$$39\ \text{kJ} + 2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}O_2$$

und stellt wegen der leichten Sauerstoffabgabe ein *sehr kräftiges Oxidationsmittel* dar. So kann man beispielsweise eine wässerige Lösung nicht durch Papierfilter filtrieren, da diese oxidiert werden. Methanol entzündet sich beim Auftropfen auf CrO_3 von selbst. Leitet man trockenes Ammoniak über CrO_3-Kristalle, so wird es unter Feuererscheinung zu Stickstoff oxidiert:

$$2\,NH_3 + 2\,CrO_3 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 726.4\ \text{kJ}. \qquad (4)$$

Erhitzt man daher einen großen *Ammoniumdichromat*-Kristall an einer Stelle: $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\,NH_3 + 2\,CrO_3 + H_2O$, so schreitet die gemäß (4) beginnende Reaktion unter lebhaftem Glühen und Rauschen (Stickstoffentwicklung) und unter Bildung von lockerem, grünem Cr_2O_3-Pulver durch die ganze Masse hindurch fort.

Struktur. $(CrO_3)_x$ ist ähnlich wie $(SO_3)_x$ aus einer Kette von CrO_4-Tetraedern aufgebaut (vgl. S. 574), die je zwei Tetraederecken mit anderen CrO_4-Tetraedern teilen, sodass jedes Cr von vier O und die Hälfte dieser O von zwei Cr umgeben ist, entsprechend einer Zusammensetzung $CrO_2O_{2/2} = CrO_3$. Die CrO-Bindungen innerhalb der Kette (CrO-Abstand 1.748 Å) entsprechen Einfachbindungen, die terminalen CrO-Bindungen (CrO-Abstand 1.599 Å) Doppelbindungen. Andere Struktur (oktaedrische Umgebung) besitzen MoO_3 und WO_3 (vgl. S. 1591).

Verwendung Man nutzt CrO_3 zur galvanischen Verchromung, als Oxidationsmittel, im Holzschutz, zur Herstellung von CrO_2 sowie Cr-haltiger Katalysatoren.

Chrom(VI)-halogenidoxide. Darstellung, Eigenschaften. Als Chlorid der Chromsäure kann das (lichtempfindliche) **Chromylchlorid $\mathbf{CrO_2Cl_2}$** (Tetraeder-Struktur) durch Einwirkung von *Salzsäure* auf *Chromsäure* gewonnen werden:

$$O_2Cr\begin{matrix}\diagup\ OH + HCl\\ \diagdown\ OH + HCl\end{matrix} \rightleftarrows O_2Cr\begin{matrix}\diagup\ Cl + HOH\\ \diagdown\ Cl + HOH\end{matrix} \qquad (5)$$

Da die Reaktion *umkehrbar* ist, und das Chromylchlorid durch Wasser leicht wieder rückwärts in Chromsäure und Salzsäure zerlegt wird, muss man bei der Darstellung das entstehende Wasser durch konzentrierte Schwefelsäure binden. Dementsprechend erhitzt man ein Gemisch von *Kaliumchromat* (oder -dichromat) und *Kaliumchlorid* mit *konzentrierter Schwefelsäure*. Das stark oxidierend wirkende Chromylchlorid destilliert dabei als *dunkelrote* Flüssigkeit vom Siedepunkt 116.7 °C und Erstarrungspunkt − 96.5 °C.

In analoger Weise entsteht aus *Kaliumchromat* und *wasserfreier Flusssäure* das gasförmige, rotbraune, sehr stabile **Chromylfluorid CrO_2F_2**, das sich bei 30 °C zu einem *tiefvioletten* Feststoff (Smp. 31.6 °C) kondensieren lässt. In beiden Fällen treten als Zwischenstufen der Chromylhalogenid-Bildung starke einbasige „*Halogeno-chromsäuren*" der Formel $CrO_2(OH)X$ auf (X = F, Cl), deren Salze $M[CrO_3X]$ sich wohlkristallisiert isolieren lassen. Auch ein durch Fluorierung von Cr gewinnbares **Chromtetrafluoridoxid $CrOF_4$** ist bekannt, ein *Chromylbromid* bzw. *-iodid* CrO_2Br_2 bzw. CrO_2I_2 unbekannt ($H_2CrO_4 + 2HBr/2HI \rightarrow CrO_2 + 2H_2O + Br_2/I_2$).

Strukturen. CrO_2F_2 und CrO_2Cl_2 bilden Monomere mit tetraedrischer Koordination des Chroms ($\overline{d_{CrO/CrX}} = 1.58/1.74$ bzw. 1.57/2.12 Å; ∢ OCrO/XCrX = 102/119° bzw. 105/113°).

Verwendung. In der analytischen Chemie macht man von der umkehrbaren Reaktion (5) zum „*Nachweis von Chloriden*" neben Bromiden und Iodiden Gebrauch, indem man die auf Chloride zu prüfende Substanz nach Zusatz von *Dichromat* mit *konzentrierter Schwefelsäure* (Verschiebung des Gleichgewichts (5) nach rechts) erhitzt und die entstehenden Dämpfe in *Natronlauge* (Verschiebung des Gleichgewichts (5) nach links) einleitet. Die Anwesenheit von Chloriden gibt sich dabei durch die Bildung von gelbem Chromat zu erkennen, das als solches nachgewiesen werden kann. *Bromide* und *Iodide* gehen bei der Reaktion zum Unterschied von den Chloriden in elementares *Brom* und *Iod* über. Chromylchlorid dient des weiteren als Oxidations- und Chlorierungsmittel, zur Synthese von Cr(III)-Komplexen, Cr-haltigen Farbstoffen, ferner zur Epoxidation von Olefinen.

Peroxochromate(VI) (vgl. S. 1766). Durch vorsichtiges Zugeben von 30%igem *Wasserstoffperoxid* zu *sauren Chromatlösungen* unter Eiskühlung werden **Peroxochromate(VI) $MHCrO_6$** gewonnen:

$$HCrO_4^- + 2H_2O_2 \rightarrow HCrO_6^- + 2H_2O.$$

Sie bilden *blauviolette*, *diamagnetische* Kristalle und unterscheiden sich in ihrem Aufbau dadurch von den Chromaten, dass zwei Sauerstoffatome des Chromat-Ions (a) unter *Erhalt der Sechswertigkeit* des Chroms durch O_2-Gruppen (Peroxo-Gruppen) ersetzt sind (b):

(a) $\left[\begin{array}{c} O \\ O\,\mathbf{Cr}\,O \\ O \end{array}\right]^{2-}$ (b) $\left[\begin{array}{c} O_2 \\ O\,\mathbf{Cr}\,O \\ O_2 \end{array}\right]^{2-}$ (c) $\left[\begin{array}{c} O_2 \\ O_2\,\mathbf{Cr}\,O_2 \\ O_2 \end{array}\right]^{2-}$ (d) $\left[\begin{array}{c} O \\ O\,\mathbf{Cr} \\ O \end{array}\right]_x$ (e) $\left[\begin{array}{c} O_2 \\ O\,\mathbf{Cr} \\ O_2 \end{array}\right]$

Produkte einer vollständigen Substitution der Sauerstoffatome in CrO_4^{2-} (a) durch Peroxogruppen, die *Peroxochromate(VI)* CrO_8^{2-} (c), entstehen möglicherweise als Zwischenprodukte der zu *roten, paramagnetischen Peroxochromaten(V)* CrO_8^{3-} führenden Einwirkung von 30%igem Wasserstoffperoxid auf *alkalische Chromatlösungen* (s. u.).

Die blauen, wässerigen Lösungen der Peroxochromate(VI) CrO_6^{2-} zersetzen sich leicht unter *Sauerstoffentwicklung* und Rückbildung der ursprünglichen Chromate: $HCrO_6^- \rightarrow HCrO_4^- + O_2$. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoffperoxid erfolgt in saurer Lösung darüber hinaus eine Reduktion bis zur Stufe des grünen dreiwertigen Chroms ($2HCrO_6^- + 3H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 8H_2O + 5O_2$).

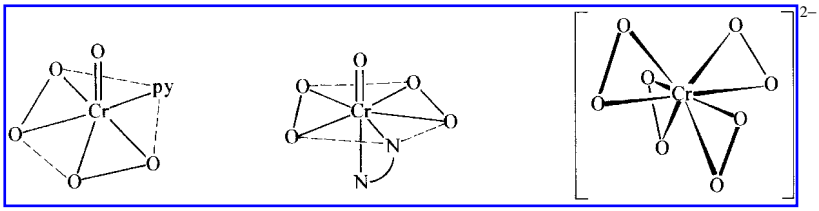
Man kann das Peroxochromat-Ion $HCrO_6^- = CrO_5(OH)^-$ der Peroxochromate(VI) $M[HCrO_6]$ (M z. B. = K, NH_4, Tl(I)) auch als Additionsverbindung eines Peroxids CrO_5 an OH^- ansehen, wobei sich dieses Peroxid CrO_5 (e) vom Chromoxid CrO_3 (d) durch Ersatz zweier Sauerstoffatome durch Peroxogruppen ableitet. Schüttelt man wässrige blaue *Peroxochromat-Lösungen* mit *Ether* aus, so lässt sich dieses **Chrom(VI)-peroxid CrO_5** als beständige *blaue* „*Ether-Anlagerungsverbindung*" $CrO_5(OR_2)$ in den Ether überführen:

$$CrO_5(OH)^- + OR_2 \rightleftarrows CrO_5(OR_2) + OH^-. \qquad (6)$$

Hiervon macht man zum analytischen „*Nachweis von Chromaten und Dichromaten*" Gebrauch, indem man eine mit Ether versetzte schwefelsaure Wasserstoffperoxidlösung mit der auf Chromat zu prüfenden Lösung schüttelt; die Anwesenheit von Chromat macht sich dann durch eine *intensive Blaufärbung* der – spezifisch leichteren und daher auf der wässrigen Lösung schwimmenden – *Etherschicht* bemerkbar.

Durch bloße Zugabe von *Hydroxid* OH^- kann das Peroxid $CrO_5(OR_2)$ in Umkehrung von (6) wieder in die Peroxochromate $CrO_5(OH)^-$ *rückverwandelt* werden. Bei Zufügen von *Pyridin* (py) zur etherischen Lösung von $CrO_5(OR_2)$ lässt sich das diamagnetische, in Benzol monomer lösliche Pyridinat $CrO_5(py)$ erhalten: $CrO_5(OR_2) + py \rightarrow CrO_5(py) + OR_2$, dessen Moleküle (Analoges gilt für $CrO_5(OR_2)$ und

$CrO_5(OH)^-$) eine pentagonale Pyramide mit einem O-Atom an der Spitze bilden (f). Das aus $CrO_5(OH_2)$ und 2,2′-Bipyridyl (bipy) zugängliche Addukt $Cr(O_5)$(dipy) weist andererseits einen pentagonal-bipyramidalen Bau (g) auf, während das als Zwischenprodukt der Umsetzung von H_2O_2 mit alkalischen CrO_4^{2-}-Lösungen postulierte Peroxochromat CrO_8^{2-} wohl verzerrt-dodekaedrische Struktur (h) besitzt (O_2-Gruppen in den Ecken eines Tetraeders).



(f) **[$CrO(O_2)_2$py]** (g) **[$CrO(O_2)_2$bipy]** (h) **[$Cr(O_2)_4$]$^{2-}$**

1.2.2 Chrom(V)- und Chrom(IV)-Verbindungen (d^1, d^2)[1, 7]

Man kennt von *fünfwertigem* ähnlich wie von sechswertigem Chrom außer einem *Oxid* und einigen *Chromaten*, *Peroxochromaten* sowie *Halogenidoxiden* nur wenige Verbindungen (z. B. ein *Pentafluorid*). *Vierwertige* Chromverbindungen sind zwar etwas zahlreicher und beständiger aber doch noch *relativ* selten. Für beide Oxidationsstufen existiert *keine wässrige* Chemie; allerdings treten sie bei vielen Redoxreaktionen in Wasser als Reaktionszwischenprodukte auf.

Halogenverbindungen

Unter den Chromhalogeniden des fünfwertigen Chroms (Tab. 141) ist das **Chrompentafluorid CrF_5** die einzige *binäre* Verbindung. Es stellt einen *karmesinroten*, stark oxidierend wirkenden, flüchtigen Feststoff dar, der durch direkte Einwirkung von Fluor auf Chrom bei 400 °C und 200 bar gewonnen werden kann. CrF_5 liegt wie VF_5 in der Gasphase monomer (trigonal-bipyramidal), in kondensierter Phase polymer vor (*cis*-verknüpfte CrF_6-Oktaeder; vgl. S. 1752) und bildet den „*Fluorokomplex*“ CrF_6^- (oktaedrisch). Die zugehörigen hydrolyseempfindlichen, stark oxidierend wirkenden **Chrom(V)-halogenidoxide $CrOF_3$** und **$CrOCl_3$** (Tab. 141; $CrOCl_3$ disproportioniert oberhalb 0 °C in Cr(VI) und Cr(III)) ergeben mit Halogenid „*Halogenokomplexe*“ $CrOX_4^-$ (für X = Cl: trigonal-bipyramidal) und $CrOX_5^{2-}$ (oktaedrisch). Von vierwertigem Chrom sind alle *binären* **Chromtetrahalogenide CrX_4** bekannt (Tab. 141). **α-CrF_4** ist ein *grünschwarzer*, durch Einwirkung von F_2 auf CrF_3, $CrCl_3$ oder Cr bei 300–350 °C gewinnbarer, bei 100 °C sublimierender, leicht hydrolysierbarer Feststoff, **β-CrF_4** eine *dunkelviolette*, durch Langzeitthermolyse von CrF_5 (130 °C, 5 Monate) erhältliche kristalline Verbindung. Erstere Verbindung baut sich aus Ketten *trans*-kantenverknüpfter CrF_6-Oktaeder auf, letzteres Fluorid aus Ringen von 4 *cis*-eckenverbrückten CrF_6-Oktaeder, die über gemeinsame *trans*-ständige F-Atome zu Röhren verknüpft sind (jedem CrF_6-Oktaeder verbleiben zwei *cis*-ständige freie F-Atome). Die Tetrahalogenide $CrCl_4$, $CrBr_4$ und CrI_4 existieren nicht als Feststoffe, sondern nur im Dampfphasengleichgewicht des Trihalogenids mit Halogen ($2\,CrX_3 + X_2 \rightarrow 2\,CrX_4$). Mit Fluoriden bildet CrF_4 „*Fluorokomplexe*“ CrF_5^- (CrF_6-Oktaederkette mit gemeinsamen F-Atomen), CrF_6^{2-} (oktaedrisch) und CrF_7^{3-}. Bezüglich Strukturen vgl. S. 1756.

Sauerstoffverbindungen

Als reine Oxoverbindungen des fünfwertigen Chroms sind **Chromate(V)** wie **Na_3CrO_4** und **$Ba_3(CrO_4)_2$** bekannt, *schwarze* oder *blauschwarze*, hygroskopische Feststoffe, die unter Disproportionierung in Cr(VI) und Cr(III) hydrolysieren und *paramagnetische*, isolierte CrO_4^{3-}-Ionen von Tetraedergestalt enthalten. Die Verbindung KCr_3O_8 enthält kein Cr(V), wie man aus der Zusammensetzung schließen könnte, sondern ist ein *Kalium-chrom(III)-chromat(VI)* $KCr(CrO_4)_2$. Bezüglich des „*Dichrompentaoxids*“ Cr_2O_5 s. unten.

Die *roten* **Peroxochromate(V) M_3CrO_8** (vgl. S. 1766) entstehen bei der Einwirkung von 30%igem *Wasserstoffperoxid* auf *alkalische Chromatlösungen* unter Eiskühlung. Bei dieser Umsetzung wären eigentlich diamagnetische Peroxochromate(VI) der Zusammensetzung M_2CrO_8 mit *sechswertigem Chrom* zu erwarten (1). *Diese sind aber nicht fassbar und gehen als starke Oxidationsmittel* – formal unter Oxidation

von OH^- zu H_2O_2 ($2OH^- \rightarrow H_2O_2 + 2\ominus$) gemäß (2) – in *paramagnetische* Peroxochromate(V) M_3CrO_3 mit *fünfwertigem Chrom* über ($CrO_8^{2-} + \ominus \rightarrow CrO_8^{3-}$)[8]:

$$2CrO_4^{2-} + 8H_2O_2 \rightarrow 2CrO_8^{2-} + 8H_2O \quad (1)$$
$$2CrO_8^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_8^{3-} + H_2O_2 \quad (2)$$
$$2CrO_4^{2-} + 7H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_8^{3-} + 8H_2O.$$

Die Reaktion verläuft über das oben (S. 1570) erwähnte Peroxochromat $HCrO_6^-$, welches mit weiterem Wasserstoffperoxid zum Peroxochromat CrO_8^{3-} reagiert: $HCrO_6^-$ (violett) + $1\frac{1}{2}H_2O_2 \rightleftarrows CrO_8^{3-}$ (rot) + $2H^+ + H_2O$. Das wiedergegebene Gleichgewicht ist reversibel. Im (quasi-dodekaedrischen) Peroxochromat-Ion CrO_8^{3-} (vgl. Formel (h) auf S. 1571) sind die Sauerstoffatome O des CrO_4^{3-}-Ions durch Peroxogruppen O_2 ersetzt (tetraedrische Anordnung der vier O_2-Zentren um das Cr-Atom unter Ausbildung einer Dodekaeder-Struktur von acht O-Atomen).

Unter den Verbindungen mit vierwertigem Chrom besitzt das durch *thermischen Abbau* von *Chromtrioxid* CrO_3 unter Sauerstoffatmosphäre auf dem Wege über fünfwertiges „*Dichrompentaoxid*" **Cr_2O_5** erhältliche, ferromagnetische, metallisch leitende, für Ton- und Videobänder als *Magnetpigment*[9] verwendete **Chromdioxid CrO_2** Rutil-Struktur (Tab. 141; vgl. S. 1762). Von ihm leiten sich **Chromate(IV)** wie **Ba_2CrO_4** und **Sr_2CrO_4** als *blauschwarze*, luftbeständige, *paramagnetische* Verbindungen ab, welche isolierte, tetraedrische CrO_4^{4-}-Ionen enthalten und unter Disproportionierung in Cr(VI) und Cr(III)

Tab. 141 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Chrom[b].

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**[c]
Cr(VI)	–[d]	–	–	–	**CrO_3**, *tiefrot* Smp. 197 °C ΔH_f − 590 kJ Kette, KZ 4
Cr(V)	**CrF_5**, *blutrot* Smp./Sdp. 30/117 °C Kettenstr. KZ 6	–	–	–	**Cr_2O_5**, *schwarz* Zers. 200 °C [e]
Cr(IV)	**CrF_4**, *dunkelgrün* Smp. 277 °C ΔH_f − 1248 kJ/mol Kette, KZ 6	**$CrCl_4$**, *braun* Zers. − 28 °C stabile Gasphase T_d-Symmetrie, KZ 4	**($CrBr_4$)** nur in der Gasphase stabil T_d-Symmetrie, KZ 4	**(CrI_4)** nur in der Gasphase stabil T_d-Symmetrie, KZ 4	**CrO_2**, *schwarz* Zers. > 200 °C ΔH_f − 599 kJ/mol Rutil-Strukt., KZ 6
Cr(III)	**CrF_3**, *grün* Smp. 1404 °C ΔH_f − 1160 kJ/mol VF_3-Strukt., KZ 6	**$CrCl_3$**, *violettrot* Smp. 1152 °C ΔH_f − 557 kJ/mol $CrCl_3$-Strukt., KZ 6	**$CrBr_3$**, *dunkelgrün* Smp. 812 °C BiI_3-Strukt.?, KZ 6	**CrI_3**, *dunkelgrün* Zers. 500 °C ΔH_f − 205 kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ 6	**Cr_2O_3**, *grün* Smp. 2275 °C ΔH_f − 1140 kJ/mol Korund-Strukt., KZ 6
Cr(II)	**CrF_2**, *blaugrün* Smp. 894 °C ΔH_f − 703 kJ/mol Rutil-Strukt.[e], KZ 6	**$CrCl_2$**, *weiß* Smp./Sdp. 815/1120 °C ΔH_f − 396 kJ/mol Rutil-Strukt.[e], KZ 6	**$CrBr_2$**, *weiß* Smp. 842 °C ΔH_f − 302 kJ/mol CdI_2-Strukt.[e], KZ 6	**CrI_2**, *rotbraun* Smp. 868 °C ΔH_f − 157 kJ/mol CdI_2-Strukt.[e], KZ 6	**CrO**, *schwarz* Dispr. Cr/Cr(III) NaCl-Strukt.[e], KZ 6

a) Man kennt eine Reihe von **Chromhalogenidoxiden**: *rotes* **$Cr^{VI}OF_4$** (Smp. 55 °C), *violettes* **$Cr^{VI}O_2F_2$** (Smp. 32 °C), *rotes* **$Cr^{VI}O_2Cl_2$** (Smp. − 96.5 °C, Sdp. 117 °C, ΔH_f = − 580 kJ/mol), *rotes* **CrO_2Br_2** (Zers. unterhalb Raumtemp.), *purpurfarbenes* **$Cr^{V}OF_3$** (Zers. 500 °C; Raumstruktur), *dunkelrotes* **$Cr^{V}OCl_3$**, *grünes* **$Cr^{III}OCl$** und **$Cr^{III}OBr$**. – **b)** Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1578). – **c)** Neben den aufgeführten Oxiden kennt man ferner *farbige* **Peroxide CrO_5** = $CrO(O_2)_2$ und **CrO_4** = $Cr(O_2)_2$ (nur in Form von Donoraddukten isolierbar: *blaues* $CrO_5 \cdot D$ und *braunes* $CrO_4 \cdot 3D$), *schwarze* **III/VI- und II/III-Oxide** wie **Cr_2O_5** = $Cr^{III}_2Cr^{VI}_4O_{15}$, **$Cr_5O_{12}$** = $Cr^{III}_2Cr^{VI}_3O_{12}$ (kantenverknüpfte $Cr^{III}O_6$-Oktaeder, welche mit $Cr^{VI}O_4$-Tetraedern eckenverknüpft sind) und **Cr_3O_4** = $Cr^{II}Cr^{III}_2O_4$ (vgl. Spinelle). – **d)** **CrF_6** soll neben $CrOF_4$ und CrF_5 (*tiefrote* Feststoffe) bei der Fluorierung von Chrom mit Fluor bei 400 °C und 350 bar als sehr unbeständiges, *zitronengelbes*, im Vakuum oberhalb etwa − 100 °C in CrF_5 übergehendes Pulver entstehen. Tatsächlich handelt es sich aber wohl um CrO_2F_2/HF. – **e)** Strukturen jeweils Jahn-Teller-verzerrt.

[8] Auch andere Metalle, z. B. *Titan, Zirconium, Vanadium, Niobium, Tantal, Molybdän, Wolfram, Mangan* und *Uran* sind imstande, **Peroxoverbindungen** der allgemeinen Zusammensetzung $[M(O_2)_4]^{n-8}$ zu bilden, wobei *n* meist die höchstmögliche Wertigkeitsstufe (= Gruppennummer), gelegentlich (z. B. Cr, Mn) auch eine niedrigere Wertigkeit des Zentralatoms darstellt.

[9] Die *magnetische Informationsspeicherung* auf Bändern, Trommeln, Platten usw. beruht auf der Magnetisierung nadelförmiger, in organischen Bindemitteln verteilten **Magnetpigmenten** (Länge 0.15–0.1 μm, Durchmesser 0.03–0.1 μm) aus ferromagnetischem **CrO_2** sowie **Fe** bzw. ferrimagnetischem **γ-Fe_2O_3** sowie **Fe_3O_4**. Durch Form und Größe der Nadeln sowie Füllgrad des Bandes bestimmt man die Magneteigenschaften im Speichermedium, nämlich die „*Koerzitivkraft*" (Widerstand des Bandes gegen eine Um- oder Entmagnetisierung; erwünschte Werte zwischen 300–1500 Oersted ≈ 4–20 A/m) und die „*Remanenz*" (verbleibende Magnetisierung nach Abschalten des magnetisierenden Feldes; erwünschte Werte zwischen 1200–3200 Gauß = 0.12–0.32 Tesla).

hydrolysieren. Darüber hinaus ist ein **Chrom(IV)-peroxid CrO_4** = $Cr(O_2)_2$ bekannt (Tab. 141). Es entsteht in Form eines *braunen* Triammoniakats $[CrO_4(NH_3)_3]$ (pentagonale Bipyramide mit 2 NH_3-Molekülen an den beiden Spitzen und einem NH_3-Molekül in der Äquatorebene) gemäß $2(NH_4)_3CrO_8 \rightarrow 3H_2O + 2[CrO_4(NH_3)_3] + 2\frac{1}{2}O_2$ beim Erhitzen von $(NH_4)_3CrO_8$ auf 50 °C und geht bei gelindem Erwärmen mit einer KCN-Lösung gemäß $[CrO_4(NH_3)_3] + 3CN^- \rightarrow [CrO_4(CN)_3]^{3-} + 3NH_3$ in einen „*Cyanokomplex*" des Peroxids CrO_4 über. Erwähnenswerte Chrom(IV)-Verbindungen sind noch **Alkoxide $Cr(OR)_4$** und **Amide $Cr(NR_2)_4$** (R jeweils Alkylrest); bzgl. organischer Cr-Verb. vgl. S. 1581).

1.2.3 Chrom(III)-Verbindungen (d^3)[1, 7]

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Vom dreiwertigen Chrom kennt man alle (aus den Elementen gewinnbaren) Halogenide **CrX_3** (vgl. Tab. 141). Unter ihnen sublimiert *wasserfreies* **Chromtrichlorid $CrCl_3$** beim Erhitzen von metallischem *Chrom* oder von *Chrom(III)-oxid* und *Koks* im *Chlorstrom* oberhalb von 1200 °C ab und kondensiert sich in Form glänzender, *violettroter* Kristallblättchen, welche im Chlorstrom bei 600 °C sublimieren und in Abwesenheit von Chlor bei gleicher Temperatur in $CrCl_2 + Cl_2$ zerfallen.

Strukturen. Die schuppige Form der $CrCl_3$-Kristalle ist durch die *Struktur* (**„$CrCl_3$-"**, **„$AlCl_3$-"**, **„YCl_3-Struktur"**) bedingt: *kubisch-dichteste* Packung von Cl-Ionen, in der $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken zwischen jeder übernächsten Cl-Schicht mit Cr-Ionen ausgefüllt sind. Dadurch besitzt der Kristall eine ausgeprägte Spaltbarkeit zwischen den nicht mit Cr-Ionen besetzten, nur durch van der Waalssche Kräfte zusammengehaltenen Cl-Schichten. Die „$CdCl_2$-Schichtenstruktur" (S. 126) ist insofern mit der $CrCl_3$-Struktur verwandt, als beim $CdCl_2$ nicht $\frac{2}{3}$, sondern alle Oktaederlücken zwischen alternierenden Cl-Doppelschichten mit Metall-Ionen ausgefüllt sind. Eine ähnliche Struktur wie $CrCl_3$ besitzt $CrBr_3$ und die unter ca. − 30 °C stabile „Tieftemperaturform von $CrCl_3$", nur dass die Halogenid-Ionen hier wie in der CdI_2-Schichtenstruktur in einer *hexagonal-dichtesten* Kugelpackung angeordnet sind („BiI_3-Struktur", S. 833). CrF_3 hat eine dreidimensionale Raumstruktur („RhF_3-Struktur"; vgl. S. 1700).

Eigenschaften. In reinem Zustande ist $CrCl_3$ in Wasser *unlöslich*. In Gegenwart von *Spuren Chrom(II)-Salz* oder – einfacher – von Spuren eines Reduktionsmittels löst es sich dagegen unter starker Wärmeentwicklung leicht als **Hexahydrat $CrCl_3 \cdot 6H_2O$** mit *dunkelgrüner* Farbe auf. Diese Erscheinung wird dadurch bedingt, dass durch Elektronenübergang vom gelösten Cr^{2+} ($Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + \ominus$) zum ungelösten Cr^{3+} ($\ominus + Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$) das Cr^{2+} als Cr^{3+} in Lösung verbleibt, und das leichter lösliche und deshalb in Lösung gehende Cr^{2+} seinerseits in gleicher Weise auf Cr^{3+} (Kristall) einwirkt usw. (vgl. S. 1395). Beim Stehen färbt sich die Lösung langsam heller *blaugrün*, um schließlich eine *violette* Farbe anzunehmen. Dieser *Farbwechsel* beruht auf einer „*Hydrat-Isomerie*" (S. 1343), indem das beim Lösen primär *komplexgebundene Chlor* allmählich im Austausch gegen Wasser in *ionogen gebundenes* Chlor übergeht (auch das Bromid $CrBr_3$ bildet zwei Hydrat-Isomere, ein *violettes* $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ und ein *grünes* $[Cr(H_2O)_4Br_2]Br \cdot 2H_2O$):

$$\underset{\textit{dunkelgrün}}{[CrCl_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O} \rightleftarrows \underset{\textit{dunkelgrün}}{[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O} \rightleftarrows \underset{\textit{hellblaugrün}}{[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O} \rightleftarrows \underset{\textit{violett}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3}.$$

Beim *Erwärmen* der violetten Lösung spielt sich der umgekehrte Vorgang ab, sodass die Lösung wieder grün wird; nach dem Erkalten färbt sich die Lösung allmählich (im Laufe von Wochen) von neuem violett usw. (die handelsübliche Form ist $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ mit Cl in *trans*-Stellung).

Die drei letztgenannten Chrom(III)-chlorid-Hydrate $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ der obigen Komplexreihe, die sich mit Thionylchlorid $SOCl_2$ (S. 582) leicht zum wasserfreien Chrom(III)-chlorid entwässern lassen, können einzeln *isoliert* werden. Ihre *Konstitution* geht eindeutig aus dem Verhalten gegenüber *Silbernitratlösung* und beim vorsichtigen *Entwässern* im Exsiccator hervor, da jeweils nur die *ionogen gebundenen* (außerhalb der eckigen Klammer geschriebenen) Chloratome als *Silberchlorid fällbar* sind und die als *Kristallwasser* gebundenen (außerhalb der eckigen Klammer geschriebenen) Wassermoleküle *leichter* als die komplex gebundenen *abgegeben* werden. Auch folgt die Konstitution der einzelnen „*Hydrat-Isomeren*" aus dem *elektrischen Leitvermögen* (S. 55) und aus der *Gefrierpunktserniedrigung* (S. 55) der Lösung, da Leitfä-

higkeit und Gefrierpunktserniedrigung bei gleicher molarer Konzentration naturgemäß mit der Zahl der Ionen wachsen, in die das Salz dissoziiert. Aus der Tatsache, dass in den mittleren Chrom(III)-chlorid-Hydraten der obigen Reihe die Zahl der locker gebundenen H_2O-Moleküle mit der Zahl der komplex gebundenen Cl-Atome übereinstimmt, kann man schließen, dass letztere die Hydratwasser binden.

Mit Ethern wie Tetrahydrofuran (THF) oder Alkoholen wie Ethanol (EtOH) bildet $CrCl_3$ „*Ether*-" bzw. „*Alkoholaddukte*" des Typus $CrCl_3(THF)_3$ (*violett*) bzw. $CrCl_3(EtOH)_3$, mit Chloriden „*Chlorokomplexe*" $CrCl_6^{3-}$ (Oktaeder) und $Cr_2Cl_9^{3-}$ (*dunkelblau*) = $Cl_3CrCl_3CrCl_3$ (zwei $CrCl_6$-Oktaeder mit gemeinsamer Oktaederfläche); $Cr_2Cl_9^{3-}$ weist anders als $W_2Cl_9^{3-}$ keine Metall-Metall-Bindungen auf). Auch „*Aminaddukte*" des Typus $CrCl_3(NMe)_2$ (trigonale Bipyramide mit axialem NMe_3) sind bekannt.

Cyanide (vgl. S. 1759). Gibt man *Chromtriacetat* $Cr(O_2CCH_3)_3$ (gewinnbar aus CrO_3 und H_2O_2 in Eisessig) zu einer wässrigen Lösung von KCN, so entsteht wasserlösliches, *gelbes* **Hexacyanochromat(III)** $[Cr(CN)_6]^{3-}$ (oktaedrisch) als Kaliumsalz. Das in saurem Medium langsam über Zwischenstufen zu $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ hydrolysierende Anion lässt sich mit Kalium in flüssigem Ammoniak zu $[Cr(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4, 5, 6$) reduzieren (ε_0 für $Cr^{III}(CN)_6^{3-}/Cr^{II}(CN)_6^{4-} = -1.28$ V).

Azide (S. 1761). Das mit dem Pseudohalogenokomplex $[Cr(CN)_6]^{3-}$ verwandte *violette* **Hexaazidochromat(III)** $[Cr(N_3)_6]^{3-}$ entsteht – als bei 255°C themolysierendes – Tetramethylammoniumsalz aus $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, NaN_3 und NMe_4Cl in wässriges H_2SO_4. Es existiert auch ein *purpurfarbenes* **Hexaisothiocyanatochromat(III)** $[Cr(NCS)_6]^{3-}$.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen. Beim Versetzen einer *Chrom(III)-Salzlösung* mit *Ammoniak* fällt **Chromtrihydroxid** $Cr(OH)_3$ als *bläulich-graugrüner*, wasserreicher Niederschlag aus. Als *amphoteres Hydroxid* löst es sich wie Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ sowohl in Säuren wie in Basen auf. Im ersteren Falle entstehen oxidationsstabile **Chrom(III)-Salze** Cr^{3+} (in wässriger Lösung *grün* oder *violett*; vgl. S. 1577), im letzteren leicht (z. B. mit Br_2) zu gelben Chromatlösungen oxidierbare **Hydroxochromate(III)** $Cr(OH)_6^{3-}$ (*tiefgrün*):

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \xleftarrow{+3H^+,\ +3H_2O} \mathbf{Cr(OH)_3} \xrightarrow{+3OH^-} [Cr(OH)_6]^{3-}.$$

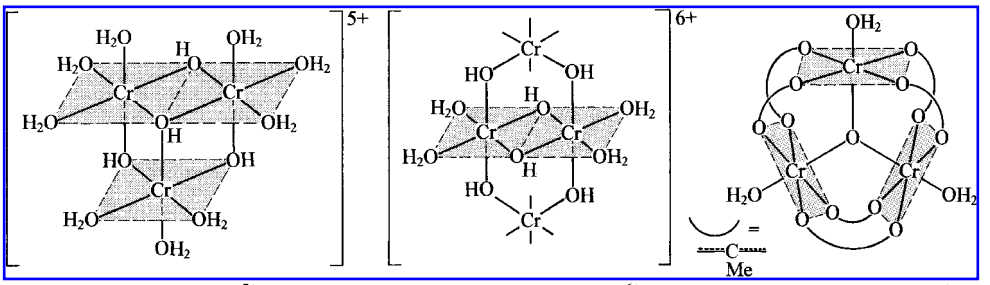
Das Hexaaqua-Ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ist regulär-oktaedrisch gebaut und reagiert in wässriger Lösung sauer ($pK_S = 3.95$). Das bei der Dissoziation auftretende Kation $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ kondensiert leicht über Hydroxobrücken auf dem Wege über $[(H_2O)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(H_2O)_5]^{4+}$ (CrOCr-Winkel ca. 165°) zu $[(H_2O)_4Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (a):

$$2[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{+2H^+}{\overset{-2H^+}{\rightleftharpoons}} 2[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+} \underset{+2H_2O}{\overset{-2H_2O}{\rightleftharpoons}} [(H_2O)_4Cr\langle \overset{H}{\underset{H}{O}} \rangle Cr(H_2O)_4]^{4+}.$$

(a) $\mathbf{[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_8]^{4+}}$

Bei weiterer Basezugabe bilden sich dann aus dem zweikernigen Komplex höherkernige Hydroxokomplexe wie etwa $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (b) und $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (c) und schließlich dunkelgrüne Chrom(III)-hydroxid-Gele (s. oben). Im Komplex $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (oktaedrische Sauerstoffanordnung um jedes Cr-Ion) beträgt der Chrom-Chrom-Abstand > 3 Å, sodass keine Metall-Metall-Bindung (kein Metall-Cluster, S. 1579) vorliegt. Die Cr^{3+}-Ionen stoßen sich sogar ab und liegen demgemäß nicht in der Mitte des jeweiligen Sauerstoffoktaeders, sondern sind in Richtung der 4O-Atome der H_2O-Liganden verschoben. Man beobachtet jedoch antiferromagnetische Spinwechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen beider Cr-Ionen („*Superaustausch*"; S. 1420, 1678). Sauerstoff kann nicht nur zwei Cr-Atome wie in (a), sondern auch drei Chrom(III)-Einheiten wie im Komplex $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (b) oder im Komplex $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^{+}$ (Ac = CH_3CO) (d) verknüpfen (trigonal-planare Anordnung von Cr um O; 2 Ac-Gruppen verbinden jeweils 2 – zusätzlich mit je einem H_2O koordinierte – Cr-Ionen des Cr_3O-Sterns) (d). Im Komplex $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (c) werden durch OH-Gruppen sogar vier Cr(III)-Gruppen verbrückt.

Beim Erwärmen geht das Chrom(III)-hydroxid unter Wasserabspaltung über CrO(OH) in das **Chrom(III)-oxid** Cr_2O_3 (vgl. S. 1762) über: $2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O$. Dieses hinterbleibt als stabilstes Oxid des Chroms ganz allgemein beim Glühen höherer Sauerstoffverbin-



(b) $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (c) $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (d) $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^{+}$

dungen des Chroms (z. B. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$, S. 1569) als *graugrüner*, in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unlöslicher Rückstand und entsteht auch beim Verbrennen des Metalls im Sauerstoffstrom als eine bei 2275 °C schmelzende Verbindung von Korund-Struktur (vgl. Tab. 141, S. 1572), die als Halbleiter wirkt und unterhalb 35 °C antiferromagnetisch ist (bezüglich der Gewinnung durch Reduktion von Chromat mit Koks oder Schwefel vgl. bei Chromdarstellung):

$$39\ \text{kJ} + 2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}O_2; \qquad 2\,Cr + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 1140\ \text{kJ}.$$

Entsprechend seiner *amphoteren* Natur geht es beim Abrauchen mit *Schwefelsäure* in *Chrom(III)-sulfat* und beim Verschmelzen mit *Alkalihydroxiden* bei Luftabschluss in **Chromate(III)** („*Chromite*“) $\mathbf{CrO_2^-}$ bzw. in oxidierendem Medium in *Chromate(VI)* CrO_4^{2-} über (S. 1567), während beim Zusammenschmelzen mit den Oxiden einer Reihe zweiwertiger Metalle wohlkristallisierte Doppeloxide $MO \cdot Cr_2O_3 = MCr_2O_4$ („*Chromitspinelle*“; vgl. S. 1162) entstehen.

Verwendung. Dichromtrioxid Cr_2O_3 (Jahresweltproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) wird als *grünes*, hitze- und chemisch beständiges „*Buntpigment*“ für Anstrichstoffe, Kunststoffe, Baustoffe, Email, Glasflüsse genutzt (mit wachsender Teilchengröße geht die Farbe von Grün nach Grünblau, durch Auffällen von Al- bzw. Ti-hydroxiden auf Cr_2O_3 von Grün nach Gelbgrün über). Cr_2O_3 dient darüber hinaus als „*Feuerfestkeramik*“ in Form von Chromoxidsteinen (95 % Cr_2O_3) für spezielle Bedürfnisse und in Form von Chromkorundsteinen (5–10 % Cr_2O_3 neben Al_2O_3) für Hochofenteilbereiche. Ferner nutzt man Cr_2O_3-Pulver als „*Poliermittel*“. In großer Menge wird das Oxid zur „*Herstellung von Chrom*“ benötigt. Schließlich bildet Cr_2O_3 mit Al_2O_3 Mischkristalle (Ionenradien von Al^{3+} 0.675, von Cr^{3+} 0.755 Å für KZ = 6), die mit geringerem Cr_2O_3-Gehalt als *rosafarbene* „*Rubine*“ in der Natur vorkommen und auch synthetisch hergestellt werden (zur Farbe vgl. S. 1372). Die synthetischen Rubine spielen nicht nur als Edelsteine, sondern auch in der „*Lasertechnik*“ (vgl. S. 177) eine Rolle, da große Rubin-Einkristalle bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Frequenzen und bei bestimmter Versuchsanordnung (S. 179) zur Emission extrem intensiver, monochromatischer Strahlung angeregt werden, die im Nachrichtenwesen und als Energiequelle Verwendung finden kann.

Chrom(III)-Salze von Oxosäuren. Chrom(III) bildet mit allen Oxosäuren stabile Salze. Unter ihnen ist **Chrom(III)-sulfat $\mathbf{Cr_2(SO_4)_3}$** besonders wichtig. Es kommt in Form gelatineartiger, *tiefdunkelgrüner* Blätter („*in lamellis*“) in den Handel, entsteht beim Auflösen von *Chrom(III)-hydroxid* in *Schwefelsäure* und kristallisiert bei längerem Stehenlassen der Lösung in Form *violetter* Kristalle der Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ aus, welche die Konstitution $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$ besitzen. Die *violette* Farbe der wässrigen Lösung schlägt beim Erwärmen in *grün* um, da hierbei – in Analogie zu der beim Chrom(III)-chlorid geschilderten Erscheinung – komplex gebundenes Wasser durch Sulfatgruppen ersetzt wird.

„*Chromalaun*“ $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristallisiert aus den mit *Kaliumsulfat* versetzten *Chrom(III)-sulfatlösungen* in Form großer, *dunkelvioletter* Oktaeder von bis zu mehreren Zentimetern Kantenlänge (unter geeigneten Kristallisationsbedingungen sogar in Form kilogrammschwerer Kristalle) aus (vgl. S. 1165). Er dient wie das Chrom(III)-sulfat und das „*basische Chromsulfat*“ $Cr(OH)SO_4$ (gewinnbar durch Reduktion von $Na_2Cr_2O_7$ mit Anthracen, Melasse oder Schwefeldampf) zur Gerbung von Leder („*Chromgerbung*“, „*Chromleder*“; im Zuge der Chromgerbung werden die $-COOH$-Gruppen des Kollagens der Tierhaut vernetzt ($\rightarrow$ z. B. $-COO-Cr(H_2O)_4-OOC-$), was zu einer Erhöhung der Temperaturstabilität und Verringerung der Quellbarkeit des Materials führt).

Sonstige Chalkogenverbindungen. Beim Erhitzen von gepulvertem *Chrom* mit *Schwefel* oder von *Chromtrichlorid* bzw. *Dichromtrioxid* mit gasförmigem *Schwefelwasserstoff* bildet sich als „höchstes" Chromsulfid halbleitendes **Dichromtrisulfid Cr_2S_3**, („*Chromsesquisulfid*" $CrS_{1.50}$), das beim Erhitzen über metallisch leitende intermediäre Phasen der ungefähren Zusammensetzung Cr_3S_4, Cr_5S_6, $Cr_7S_8 \triangleq CrS_{1.33}$, $CrS_{1.20}$, $CrS_{1.14}$) letztendlich in Chrom(II)-sulfid CrS (Halbleiter) übergeht. Beim Erhitzen von Cr_2S_3 unter Schwefeldruck entsteht andererseits $Cr_5S_8 = CrS_{1.60}$. Die Strukturen von CrS_n ($n = 1.14$–1.60) leiten sich von der „*NiAs-Struktur*" (Ni in allen oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten As-Atompackung) ab. Und zwar fehlen in jeder übernächsten Schicht hexagonal-dichtest gepackter S-Atome mehr oder weniger viele Cr-Atome (z. B. $\frac{2}{3}$ in Cr_2S_3, $\frac{1}{2}$ in Cr_3S_4, $\frac{1}{3}$ in Cr_5S_6, $\frac{1}{4}$ in Cr_7S_8; bei – nicht erreichbarer – Entfernung aller Cr-Atome jeder übernächsten Schicht würde die Zusammensetzung CrS_2 mit CdI_2-Struktur resultieren). In Richtung $Cr_2S_3 \rightarrow Cr_7S_8$ werden Cr(II)-Atome in das Sulfid-Gitter eingebaut, wobei zur Ladungsneutralisation einige vorhandene drei- durch zweiwertige Cr-Atome ausgetauscht werden müssen. In den Cr(III)/Cr(II)-sulfiden liegen CrCr-Metallbindungen vor.

Ähnliche Zusammensetzung und Struktur weisen auch die **Selenide** (Cr_7Se_{12}, Cr_5Se_8, **Cr_2Se_3**, Cr_3Se_4, Cr_7Se_8, CrSe) sowie **Telluride** auf ($CrTe_{\sim 2}$, Cr_5Te_8, **Cr_2Te_3**, Cr_3Te_4, Cr_5Te_6, Cr_7Te_8, CrTe).

Chrom(III)-Komplexe

Die Cr^{3+}-Ionen zeichnen sich durch eine hohe Tendenz zur Bildung von *kationischen*, *neutralen* oder *anionischen* **klassischen Komplexen** aus, von denen Tausende bekannt sind und in denen das Chrom fast immer *sechsfach* (oktaedrisch) koordiniert ist. *Dreifach* (trigonal-planar) koordiniert ist Cr^{3+} etwa in $[Cr(NiPr_2)_3]$, *vierfach* (verzerrt-tetraedrisch) in $[PCl_4^+][CrCl_4^-]$ und $[Cr(CH_2SiMe_3)_4]^-$, *fünffach* (trigonal-bipyramidal) in $[CrCl_3(NMe_3)_2]$. Am besten untersucht ist hier die Klasse der Komplexe mit *Ammoniak* NH_3 („*Amminkomplexe*"). In dem „Grenz-Ion" $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kann hierbei Ammoniak ganz oder teilweise durch *Amine* RNH_2, R_2NH, NR_3 („*Aminkomplexe*"), *Wasser* („*Aquakomplexe*"), Alkohole ROH, Ether OR_2, *Halogenid* bzw. *Pseudohalogenid* X^- und/oder *mehrzähnige Liganden* L—L („*Chelatkomplexe*"; L—L z. B. Oxalat Ox^{2-}, Ethylendiamin en, 2,2′-Bipyridyl bipy, o-Phenanthrolin, β-Diketonate wie etwa Acetylacetonat $acac^-$, α-Aminosäureanionen) ersetzt sein, z. B. $[Cr(NH_3)_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_{6-n}X_n]^{(3-n)+}$ ($n = 0$–6), $[Cr(L—L)_3]^{(3-n)+}$ ($n = 3,\ 0,\ -3$).

Als Beispiele wurden vorstehend bereits einige einkernige-Komplexe des dreiwertigen Chroms mit gleichen und unterschiedlichen Liganden wie $[CrCl_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(N_3)]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ (*trans*-ständiges Chlor), $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ erwähnt. Ein gemischtes mononukleares, NH_3-haltiges Cr(III)-Komplexion weist etwa das „*Reinecke-Salz*" $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$ auf, in welchem die beiden NH_3-Moleküle zwei gegenüberliegende Oktaederecken einnehmen und das man zur Salzbildung mit großen (organischen wie anorganischen) Kationen zwecks deren Reinabscheidung benutzt. Beispiele für mehrkernige Komplexe des dreiwertigen Chroms sind die bereits erwähnten Kationen $[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (Formel (a)), $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (b), $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (c) und $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ (d), ferner das System $[(NH_3)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}$ (*rot*) $\rightleftarrows$ $[(NH_3)_5CrOCr(NH_3)_5]^{4+}$ (*blau*) $+ H^+$ (Winkel CrOHCr/CrOCr = 166/$\approx 180^\circ$). Beispiele für Chelatkomplexe sind etwa $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Cr(acac)_3]$, $[Cr(en)_3]^{3+}$, $[(en)_2Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(en)_2]^{4+}$.

Ein Charakteristikum der oktaedrischen Cr(III)-Komplexe ist ihre kinetische Stabilität hinsichtlich einer Substitution und Umlagerung von Liganden, wodurch in vielen Fällen eine Isolierung thermodynamisch instabiler Komplexe erst ermöglicht wird (vgl. hierzu Ligandenfeld-Theorie, S. 1354 (neben Cr^{3+} bilden vor allem Co^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} und Pt^{4+} kinetisch beständige und vielseitig zusammengesetzte Komplexe). Wegen des sehr langsam erfolgenden Substituententauschs stellt die Umsetzung eines Cr(III)-Komplexes wie z. B. $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ mit Liganden in Wasser häufig keine gute Methode zur Synthese eines ligandenhaltigen Cr(III)-Komplexes dar (vgl. hierzu $CrCl_3$-Hydrate, oben). Zum erwünschten Cr(III)-Komplex gelangt man vielfach leichter durch Luftoxidation wässeriger $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-Lösungen oder durch Reduktion wässeriger $Cr_2O_7^{2-}$-Lösungen in Anwesenheit der betreffenden Liganden. Auch durch direkte Einwirkung der Liganden auf die Trihalogenide CrX_3 unter Wasserausschluss in der Wärme (z. B. $CrX_3 + NH_3$; CrX_3-Schmelze + MX) lassen sich Cr(III)-Komplexe gewinnen.

Die *einkernigen* oktaedrischen Cr(III)-Komplexe weisen entsprechend der vorhandenen drei ungepaarten d-Elektronen des Chroms einen *temperaturunabhängigen* Magnetismus von ca. 3.87 BM auf (vgl. S. 1415). In *mehrkernigen* Komplexen beobachtet man als Folge antiferromagnetischer Spinwechselwirkungen der Cr(III)-Ionen („*Superaustausch*") *kleinere* und zudem *temperaturabhängige* magnetische Mo-

mente (z. B. $\mu_{mag.}$ für $[(NH_3)_5Cr{-}O{-}Cr(NH_3)]^{4+} = 1.3$ BM bei 293 K und 0 bei 100 K, für $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+ = 2$ BM bei 293 K). Als Folge von d → d-Elektronenübergängen weisen oktaedrische Cr(III)-Komplexe in Abhängigkeit von den Liganden Farben von *violett* (z. B. $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$) über *purpur* (z. B. $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$) bis *gelb* (z. B. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$) auf, die auf drei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zurückgehen (die hochfrequente dritte Bande ist häufig von einer charge-transfer-Bande überdeckt; Näheres S. 1372).

1.2.4 Chrom(II)-Verbindungen (d^4)[1, 7, 10]

Da die Chrom(II)-Verbindungen eine sehr große Neigung zeigen, in Chrom(III)-Verbindungen überzugehen und daher starke (und schnell wirkende) *Reduktionsmittel* darstellen (vgl. Potentialdiagramm, S. 1566), lassen sie sich umgekehrt aus Chrom(III)-Verbindungen nur durch Einwirkung *starker* Reduktionsmittel gewinnen. Die in einigen Fällen auch durch Oxidation von elementarem Chrom erhältlichen Verbindungen des zweiwertigen Chroms weisen – anders als die höheren Wertigkeiten – eine deutliche Tendenz zur *Clusterbildung* auf.

Wasserstoffverbindungen

Hydride der Zusammensetzung $\mathbf{CrH_{>2}}$ sind unbekannt, doch lassen sich Phosphan-Addukte von Chromwasserstoffen mit bis zu 4 H-Atomen pro Cr-Atom gewinnen. Beispielsweise kann $CrCl_2$ in Gegenwart von $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (dmpe) durch molekularen Wasserstoff in das *diamagnetische* „*Chromtetrahydrid*" $\mathbf{[CrH_4(dmpe)_2]}$ (Smp. 130 °C, dodekaedrischer Bau; D_{2d}-Molekülsymmetrie) und in Gegenwart von $P(OR)_3$ durch Hydrid in das „*Chromdihydrid*" $\mathbf{[CrH_2\{P(OR)_3\}_5]}$ verwandelt werden (vgl. Tab. 152, S. 1744). Beispiele für Boran- und Carbonyl-Addukte des Dihydrids sind $\mathbf{Cr(BH_4)_2} = CrH_2 \cdot 2BH_3$ (als Ditetrahydrofuranat; aus $CrCl_3 + B_2H_6$ in Tetrahydrofuran) und $\mathbf{CrH_2(CO)_5}$ (nur in Lösung; vgl. S. 1804).

Andererseits bilden sich im Zuge der elektrolytischen Abscheidung von Chrom aus schwefelsauren CrO_3-Lösungen binäre Hydride bis zur Grenzstöchiometrie $\mathbf{CrH_{<1}}$ (anti-NiAs-Struktur; hexagonal-dichteste M-Packung) bzw. $\mathbf{CrH_{<2}}$ (anti-Li_2O-Struktur; kubisch-dichteste M-Packung), die bei hohen Temperaturen in Chrom und Wasserstoff zerfallen (vgl. Cr-Darstellung sowie S. 282).

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (Tab. 141 sowie S. 1750). Unter den *Chrom(II)-halogeniden* (Tab. 141, S. 1572) lässt sich *wasserfreies* **Chromdichlorid $\mathbf{CrCl_2}$** (verzerrte „Rutilstruktur"; CrCl-Abstände = 4×2.39 und 2×2.90 Å) durch Reduktion von wasserfreiem *Chromtrichlorid* mit *Wasserstoff* bei 600 °C oder durch Oxidation von *Chrom* mit *Chlorwasserstoff* bei 1000 °C darstellen; Analoges gilt für die Gewinnung von $\mathbf{CrF_2}$ (verzerrte „Rutilstruktur"), sowie für $\mathbf{CrBr_2}$ (verzerrte „CdI_2-Struktur"), während $\mathbf{CrI_2}$ (verzerrte „CdI_2-Struktur") aus den Elementen gewonnen wird, z. B.:

$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2; \qquad CrCl_3 + \tfrac{1}{2}H_2 \rightarrow CrCl_2 + HCl.$$

Wasserhaltiges $CrCl_2$ erhält man andererseits durch Reduktion einer salzsauren Cr(III)-chlorid-Lösung mit *Zink* bei Luftausschluss, wobei die gebildete Lösung mit dem *himmelblauen* $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-Ion (Absorptionsbande bei 700 nm) viel schneller als irgendein anderes Absorptionsmittel Sauerstoff aufnimmt, aber auch bei Ausschluss von Sauerstoff in der salzsauren Lösung in Anwesenheit katalytisch aktiver Verunreinigung unter Wasserstoffentwicklung wieder in grünes Cr(III)-chlorid $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ übergeht (ε_0 für $Cr^{2+}/Cr^{3+} = -0.408$, für H_2/H^+ in saurer Lösung $= -0.000$ V):

$$2Cr^{3+} + Zn \rightarrow 2Cr^{2+} + Zn^{2+}; \qquad Cr^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + \tfrac{1}{2}H_2.$$

[10] Man kennt zudem **niedrigwertige Chromverbindungen** mit Chrom in den Wertigkeiten −II, −I, 0, +I (formal d^8-, d^7-, d^6-, d^5-Elektronenkonfiguration) wie $\mathbf{[Cr(bipy)_3]^n}$ ($n = 1+, 0$; gewinnbar durch Reduktion von $\mathbf{[Cr(dipy)_3]^{2+}}$ mit Na in THF), $\mathbf{K_6[Cr^0(CN)_6]}$ (gewinnbar aus $K_4[Cr(CN)_6]$ durch Reduktion mit K in fl. NH_3), $\mathbf{[Cr(CNR)_6]^n}$ ($n = 1+, 0$; gewinnbar durch Reduktion von $Cr(OAc)_3$ in THF mit Na in Anwesenheit von RNC), $\mathbf{[Cr^0(CO)_6]}$, $\mathbf{[Cr^0(C_6H_6)_2]}$, $\mathbf{[Cr_2^{-I}(CO)_{10}]^{2-}}$ sowie $\mathbf{[Cr^{-II}(CO)_5]^{2-}}$, $\mathbf{[Cr^0(N_2)_2(dmpe)_2]}$ (dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$), $\mathbf{[Cr(NO)_4]}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Dagegen sind *sehr reine* (aus reinstem Elektrolytchrom und Säuren herstellbare), *neutrale* Cr(II)-Salzlösungen unter *Luftabschluss* unbegrenzt haltbar (ε_0 für H_2/H^+ in saurer Lösung $= -0.414$ V).

Die hygroskopischen Chromdihalogenide nehmen leicht *Wasser* unter Bildung von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ oder gasförmiges *Ammoniak* unter Bildung von $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ auf und reagieren mit Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden zu „*Halogenokomplexen*" u. a. des Typus $\mathbf{M^ICrF_3}$ (*hellblau*; ferromagnetisch; Perowskitstruktur mit tetragonal-gestauchten CrF_6-Oktaedern), $\mathbf{M^ICrX_3}$ (X = Cl, Br, I; *gelb* bis *braun*; antiferromagnetisch; polymere Kette aus flächenverknüpften CrX_6-Oktaedern), $\mathbf{M^I_2CrX_4}$ (X = Cl, Br; *grün* bis *braun*, ferromagnetisch; K_2NiF_4-Struktur mit Schichten aus eckenverknüpften, tetragonalgedehnten CrX_6-Oktaedern), $\mathbf{(R_3NH)_2CrX_4}$ (X = Cl, Br; *gelb* bis *grün*, antiferromagnetisch; Inseln aus drei flächenverknüpften CrX_6-Oktaedern: $X_3CrX_3CrX_3CrX_3$), $\mathbf{Tl_4CrI_6}$ (Inseln aus CrI_6-Oktaedern). Chromdichlorid bildet in Toluol mit $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (dmpe) den *gelbgrünen* Komplex $\mathbf{[CrCl_2(dmpe)_2]}$ (Smp. 270 °C; oktaedrisch; Cl in trans-Stellung), der mit Methyllithium in Diethylether unter *Substitution* von Chlorid in den *orangeroten* Komplex $[Cr^{II}Me_2(dmpe)_2]$ (Smp. 195 °C; oktaedrisch; Me in trans-Stellung), mit Natriumamalgam in THF und Anwesenheit von N_2 oder CO unter *Reduktion* in die *orangeroten* Komplexe $[Cr^0(N_2)_2(dmpe)_2]$ und $[Cr^0(CO)_2(dmpe)_2]$ (oktaedrisch; N_2 und CO in *trans*-Stellung) sowie mit Wasserstoff in Anwesenheit von BuLi unter *Oxidation* in *gelbes* $[Cr^{IV}H_4(dmpe)_2]$ (Smp. 130 °C; dodekaedrisch) übergeht.

Cyanide (vgl. S. 1759). Bei Zugabe von Cyanid zu einer neutralen wässerigen Cr(II)-Salzlösung fällt *dunkelgrünes* $Cr(CN)_2 \cdot 2H_2O$ aus, das sich im Vakuum bei 100 °C zu *hellbraunem* **Chromdicyanid $\mathbf{Cr(CN)_2}$** entwässern lässt und mit überschüssigem Cyanid zum low-spin **Hexacyanochromat(II) $\mathbf{[Cr(CN)_6]^{4-}}$** reagiert. Das *blaue* Natrium- bzw. *grüne* Kaliumsalz lässt sich mit Natrium bzw. Kalium in flüssigem NH_3 zu *dunkelgrünem* $M_6[Cr(CN)_6]$ reduzieren. Aus Acetonitrilverbindungen von $[Cr^{II}_2[OAc)_4]$ erhält man in Anwesenheit von $NEt_4^+CN^-$ *dunkelpurpurfarbenes* **Pentacyanochromat(II) $\mathbf{[Cr(CN)_5]^{3-}}$**. Das NEt_4-Salz enthält sowohl quadratisch-pyramidal als auch trigonal-bipyramidal koordiniertes, high-spin-Cr(II) (die Metallzentren oktaedrischer Cyanokomplexe sind normalerweise low-spin-konfiguriert). Unter CN^--Abspaltung kann $[Cr(CN)_5]^{3-}$ in *dunkelbraunes* $[Cr_2(CN)_9]^{5-}$ übergehen (quadratisch-pyramidal koordiniertes Cr(II) mit gemeinsamer axialer CN-Gruppe: $[(CN)_4Cr{-}C{\equiv}N{-}Cr(CN)_4]^{5-}$).

Chalkogenverbindungen

Das mit Natronlauge aus Cr(II)-Salzlösungen fällbare **Chromdihydroxid $\mathbf{Cr(OH)_2}$** ist *dunkelbraun* und geht auch bei vorsichtigstem Wasserentzug unter H_2-Entwicklung teilweise in Cr_2O_3 über. Schwarzes **Chromoxid CrO** (vgl. Tab. 141, S. 1572, sowie S. 1762) entsteht bei der thermischen Zersetzung von $Cr(CO)_6$ (S. 1780) bei 250–550 °C im Vakuum und disproportioniert bei höheren Temperaturen in Cr und Cr_2O_3. Das kubische **Chrom(II,III)-oxid $\mathbf{Cr_3O_4}$** = „$CrO \cdot Cr_2O_3$" („*Chromitspinell*") erhält man neben Chrom aus $CrCl_2$ und Li_2O in LiCl/KCl-Schmelzen bei 400 °C.

Man kennt auch ein dem CrO entsprechendes Sulfid **CrS**, Selenid **CrSe** und Tellurid **CrTe** mit Halbleitereigenschaften, von denen letztere beiden Chalkogenide mit NiAs-Struktur kristallisieren, während CrS eine in Richtung PtS-Struktur verzerrte NiAs-Struktur einnimmt.

Chrom(II)-Salze von Oxosäuren. Die einfachen, hydratisierten Cr(II)-Salze der Oxosäuren lassen sich durch Reaktion der betreffenden verdünnten (nicht oxidierend wirkenden) Säuren mit reinem Chrommetall unter strengem Sauerstoffausschluss gewinnen. Verhältnismäßig beständig ist das leichtlösliche *blaue* **Chrom(II)-sulfat $\mathbf{CrSO_4 \cdot 5H_2O}$** (isotyp mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) und das *grüne* **Chrom(II)-oxalat $\mathbf{CrC_2O_4 \cdot 2H_2O}$**, während sich ein *Chrom(II)-nitrat* $Cr(NO_3)_2$ wegen seiner Zersetzlichkeit (intramolekulare Redoxprozesse) nicht isolieren lässt. Bezüglich des dimeren, schwerlöslichen, *roten* **Chrom(II)-acetats $\mathbf{Cr_2(OAc)_4 \cdot 2H_2O}$** s. unten.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen zugänglichen stabilen, hochschmelzenden **Chromnitriden $\mathbf{CrN/Cr_2N}$** (Smp. 1500/1590 °C; S. 658), **Chromphosphiden CrP** (man kennt auch Cr_3P, Cr_2P, CrP_2 sowie *Arsenide;* S. 755, 829), **Chromcarbiden $\mathbf{Cr_3C_2}$** (Smp. 1810 °C; man kennt auch Cr_4C, Cr_7C_3, CrC; S. 884), **Chromsiliciden $\mathbf{CrSi_2}$** (Smp. 1520 °C; man kennt auch Cr_3Si, Cr_2Si, Cr_3Si_2, CrSi; S. 924) und **Chromboriden CrB/$\mathbf{CrB_2}$** (Smp. 2050/2150 °C; man kennt auch Cr_3B, Cr_5B_3, Cr_4B_3, Cr_3B_4; S. 1048) zählen die Nitride, Carbide und Boride zu den **Hartstoffen** (S. 1602), wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide

nicht stöchiometrische *interstitielle Verbindungen* (S. 282) darstellen. Man nutzt CrB, CrB_2 und Cr_3C_2 für *Verschleißschutzschichten* und *zunderbeständige Verbundwerkstoffe*.

Außer Cr-nitriden existieren **Nitridochromate** (S. 1773): $\mathbf{[Cr^{VI}N_4]^{6-}}$ (*braun*, isolierte CrN_4-Tetraeder in Sr_3CrN_4, Ba_3CrN_4, Li_6CrN_4; letzterer Verbindung kommt *anti*-Fluorit-Struktur zu: $N_4[Li_6\square Cr] \triangleq Ca_4F_8$ mit kubisch-dichtester N-Atompackung und Cr sowie Li in $\frac{5}{6}$ der Tetraederlücken; gewinnbar aus Sr_2N, Ba_2N, Li_3N und CrN in N_2-Atmosphäre), $\mathbf{[Cr^{V}N_4]^{7-}}$ (*schwarz*; isolierte CrN_4-Tetraeder in $Ba_5CrN_4[N]$, wobei das isolierte N^{3-}-Ion oktaedrisch von sechs Ba^{2+}-Ionen umgeben ist; gewinnbar aus Li_3N, Ba_2N, CrN/Cr_2N in N_2-Atmosphäre), $\mathbf{[Cr_2^{V}N_6]^{8-}}$ (*schwarz*, isolierte Cr_2N_6-Einheiten aus kantenverbrückten CrN_4-Tetraedern in $Li_4Sr_2Cr_2N_6$, $Ca_4Cr_2N_6$, $Ba_4Cr_2N_6$; gewinnbar aus den Elementen), $\mathbf{[Cr^{III}N_3]^{6-}}$ (*grün*, low-spin-d^3; trigonal-planare CrN_3-Einheiten in Ca_3CrN_3, Sr_3CrN_3, Ba_3CrN_3; gewinnbar aus Ca_3N_2, Sr_2N, Ba_2N und Cr bzw. Cr_2N), $\mathbf{[Cr_2N_6]^{1-}}$ (*schwarz*; Cr-Oxidationsstufe formal +3.5; isolierte, gestaffelt konformierte $N_3Cr—CrN_3$-Einheiten ($d_{CrCr} = 2.26$ Å) in $Ca_6Cr_2N_6[H]$, wobei das isolierte H^--Ion oktaedrisch von sechs Ca^{2+}-Ionen umgeben ist: $[Ca_6H]^{11+}[Cr_2N_6]^{11-}$; gewinnbar aus Ca_3N_2, CrN und CaH_2), $\mathbf{[Cr^{I}N_3]^{8-}}$ (Ketten aus eckenverknüpften quadratisch-planaren CrN_4-Einheiten in Ce_2CrN_3, Th_2CrN_3, U_2CrN_3). Näheres S. 1771.

Darüber hinaus bildet Chrom viele Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (z. B. $Cr(N_3)_6^{3-}$, Ammin-Komplexe) sowie mit *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. hierzu Organische Verbindngen des Chroms).

Chrom(II)-Komplexe

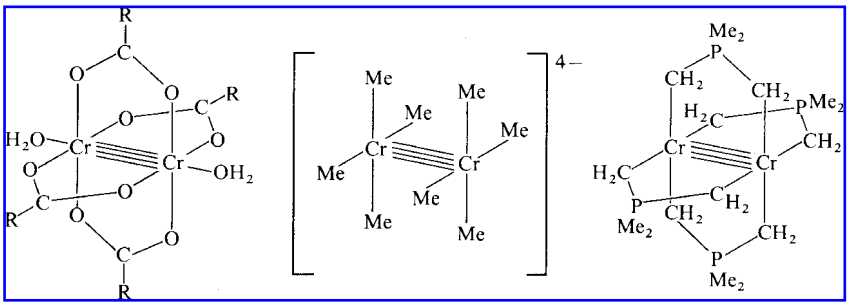
Von zweiwertigem Chrom sind ähnlich wie von dreiwertigem Chrom sehr viele Komplexe bekannt (s. oben), welche zum Teil einen *hohen* Paramagnetismus (klassische „*high-spin-Komplexe*"), zum Teil einen *mittleren* Paramagnetismus (klassische „*low-spin-Komplexe*") oder praktisch *keinen* Paramagnetismus (nichtklassische „*Dichrom(II)-Clusterkomplexe*") aufweisen.

Klassische high-spin-Komplexe. Liganden wie Wasser, Alkohole, Ether, Ammoniak (und dessen Derivate), Halogenid und Oxid (schwaches Ligandenfeld) bedingen im allgemeinen *high-spin-Komplexe* des Chroms(II) (vier ungepaarte Elektronen $\mu_{mag.} \approx 4.9$ BM, vgl. S. 1415). Der in diesem Fall wirksame Jahn-Teller-Effekt (S. 1367) führt zu einer *tetragonalverzerrt-oktaedrischen* Anordnung von 6 Liganden (z. B. in $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$, $[C(ren)_3]^{2+}$, $CrCl_2$, $[CrCl_4]^{2-}$) und im Grenzfall zu einer *quadratisch-planaren* Anordnung von 4 Liganden (z. B. in $[Cr(acac)_2]$, $[Cr(NR_2)_2(THF)_2]$ mit R = $SiMe_3$). Gelegentlich beobachtet man auch eine *verzerrt-tetraedrische Vierer-Koordination* (z. B. in $[CrCl_2(CH_3CN)_2]$) und eine *trigonal-bipyramidale Fünfer-Koordination* (z. B. in $[CrLBr]^+$ mit L = $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$). Die Komplexe sind meist *blau* bis *grün* (2 Absorptionsbanden im Bereich von 16000–10000 cm^{-1})[11].

Klassische low-spin-Komplexe. Mit Liganden wie Cyanid, α,α′-Bipyridin (bipy) und $(Me_2As)_2C_6H_4$ (diars) bilden sich *low-spin-Komplexe* des Chroms(II) (zwei ungepaarte Elektronen, $\mu_{mag.} = 3.2–3.3$ BM, vgl. S. 1415). Als Beispiele letzteren Komplextyps seien $[Cr(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(bipy)_3]^{2+}$ und $[CrCl_2(diars)_2]$ genannt (jeweils oktaedrische Ligandenanordnung).

Nichtklassische Komplexe („*Metallcluster*"; vgl. S. 1756). Die *zweikernigen* Chrom(II)-Komplexe $Cr_2(RCO_2)_4 \cdot 2\,L$ wie z. B. das oben erwähnte Chrom(II)-acetat (a) sind zum Unterschied von den besprochenen *blauen* bis *grünen*, *paramagnetischen einkernigen* Komplexen *rot* und *diamagnetisch* (null ungepaarte Elektronen) und weisen eine kurze Cr—Cr-Bindung auf (2.3–2.5 Å; im Cr-Metall 2.58 Å). Noch kürzer ist der CrCr-Abstand im gasförmigen Cr(II)-acetat ohne axiale H_2O-Liganden (1.97 Å) oder in den ebenfalls diamagnetischen, ligandenärmeren Komplexen (b) $Cr_2Me_8^{4-}$ (1.98 Å) und (c) $Cr_2(Me_2P(CH_2)_2)_4$ (1.89 Å) (kleinste CrCr-Abstände um 1.83 Å):

[11] Für **high-spin-d^4-Komplexe** erwartet man nur einen **d → d-Übergang**: $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ (S. 1372). Tatsächlich spaltet der Grund- und angeregte Zustand wegen des wirksamen, zur tetragonalen Komplexverzerrung führenden Jahn-Teller-Effekts in jeweils zwei Zustände ($^5B_{1g}/{}^5A_{1g}$ bzw. $^5B_{2g}/{}^5E_g$) auf, wobei die beiden Absorptionen den Übergängen $^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ sowie den sich überlagernden Übergängen $^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ bzw. ^5E_g zugeordnet werden.



(a) $[Cr_2(RCO_2)_4(H_2O)_2]$ (b) $[Cr_2Me_8]^{4-}$ (c) $[Cr_2(diphos)_4]$

In den dinuklearen Cr(II)-Verbindungen sind die beiden Cr-Atome durch eine *Vierfachbindung* Cr≣Cr miteinander verknüpft, an welcher die insgesamt acht d-Elektronen (= 4 Elektronenpaare) beider Cr-Atome beteiligt sind und die – im Falle des Vorliegens kurzer CrCr-Bindungen eine σ-, zwei π- und eine δ-Bindung (S. 352, 1581) beinhalten ($\sigma^2\pi^4\delta^2$-Elektronenkonfiguration) (bezügl. der Cr(I)-Verbindung $Cr_2Ar'_2$, in welcher die Cr-Atome durch eine *Fünffachbindung* Cr≣Cr verknüpft sind, vgl. S. 1582)[12]. Jedes Cr-Atom besitzt somit in den Komplexen des Typus (a) 4 Metall-Metall-Bindungselektronenpaare sowie 5 Ligandenelektronenpaare und erzielt hierdurch eine abgeschlossene 18er Außenschale (Kryptonschale). Im Falle der Komplexe (b) und (c) erreichen die Cr-Atome mit 16 Elektronen fast eine Edelgasschale.

Die **Bindungsverhältnisse** lassen sich im Sinne der „Theorie der lokalisierten Molekülorbitale“ (S. 358) wie folgt beschreiben: Jedes Chromatom betätigt *sechs*, aus der Hybridisierung von $d_{x^2-y^2}$-, d_{z^2}-, s-, p_x-, p_y- und p_z-Atomorbitalen resultierende d^2sp^3-Hybridorbitale, von denen jeweils fünf mit Ligandenorbitalen überlappen (in den Komplexen (b) und (c) entfällt der fünfte Ligand), während das sechste Hybridorbital des Cr-Atoms mit einem entsprechenden Hybridorbital des benachbarten Cr-Atoms in Wechselwirkung tritt (Fig. 324a). Insgesamt resultieren aus dieser Orbitalinterferenz neben *sechs* (bzw. fünf) *antibindenden* σ^*-*Molekülorbitalen sechs* (bzw. fünf) *bindende lokalisierte* σ-*Molekülorbitale* für die fünf (bzw. vier) Ligandenelektronenpaare sowie eines der insgesamt vier Elektronenpaare der beiden Cr^{2+}- Ionen. Die beiden lokalisierten, bindenden π-Molekülorbitale sowie das δ-Molekülorbital für die verbleibenden drei d-Elektronenpaare der Cr^{2+}-Ionen ergeben sich dann (neben zwei π^* und einem δ^*-MO; jeweils unbesetzt und antibindend) durch Interferenz der nicht in die Hybridisierung mit einbezogenen d_{yz}-Orbitale (→ π-MO; Fig. 324c), d_{xz}-Orbitale (→ π-MO; Fig. 324d) und d_{xy}-Orbitale (→ δ-MO; Fig. 324b; der elektronische Übergang $\delta^2 \rightarrow \delta^1\delta^{*1}$ bedingt die Farbe der Cluster mit CrCr-Vierfachbindung). Aus der *oktaedrischen* Orientierung der sechs d^2sp^3-Hybridorbitale längs der drei Raumachsen und der Orientierung des d_{xy}-Atomorbitals längs der Winkelhalbierenden im xy-Achsenkreuz folgt damit, dass die in Richtung der x- und y-Achse angeordneten Liganden zweikerniger Chrom(II)-Komplexe eine ekliptische und nicht die sterisch günstigere gestaffelte Konformation (S. 679) einnehmen (vgl. z. B. $Cr_2Me_8^{4-}$ (b); läge nur eine $\sigma^2\pi^4$-Dreifachbindung vor, so würde eine gestaffelte Konformation eingenommen, vgl. $(Me_2N)_3Mo{\equiv}Mo(NMe_2)_3$ auf S. 1604).

Zum gleichen Ergebnis führt eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse der dinuklearen Cr(II)-Komplexe im Sinne der **„Ligandenfeldtheorie“** (S. 1354): Umgibt man ein Cr^{2+}-Ion, das sich im Ursprung eines Koordinatenkreuzes befinden solle, in der Weise quadratisch mit 4 Liganden, dass diese auf der x- und y-Achse liegen, so spalten die fünf entarteten d-Atomorbitale in ein besonders energiearmes d_{z^2}-Orbital sowie energiereichere d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale, ein noch energiereicheres d_{xy}-Orbital und ein besonders energiereiches $d_{x^2-y^2}$-Orbital auf (S. 1361). Bei der Vereinigung zweier derartiger Komplexeinheiten zu einem dinuklearen Molekül interferieren jeweils nur d-Orbitale gleicher Sorte (vgl. hierzu S. 351f),

[12] Die Existenz von **Metall-Metall-Bindungen** und ihre Ordnung ergibt sich u. a. aus dem Metall-Metall-*Bindungsabstand*. So liegen etwa die Cr(II)-Atome im Komplex (a) nicht in der Mitte des durch die 5 Liganden sowie einem Cr-Atom gebildeten Oktaeders, sondern sind in Richtung aufeinander verschoben (vgl. hierzu das entgegengesetzte Verhalten der Cr-Atome im Falle des dinuklearen (keine CrCr-Bindung enthaltenden) Cr(III)-Komplexes $[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, S. 1574). Das Verhältnis von Bindungslänge zum doppelten Metalleinfachbindungsradius (**f**ormal **s**hortness- oder **FS**-Verhältnis) liegt im Falle von Cr(II)-Clustern im Bereich (1.83–2.53)/2.58 = 0.70–0.98 (z. B. 0.89/0.76/0.73 im Falle von (a), (b), (c)). Darüber hinaus zeichnen sich Metall-Metall-Mehrfachbindungen durch hohe *Bindungsenergien* (bis über 450 kJ/mol) und hohe *Kraftkonstanten* aus.

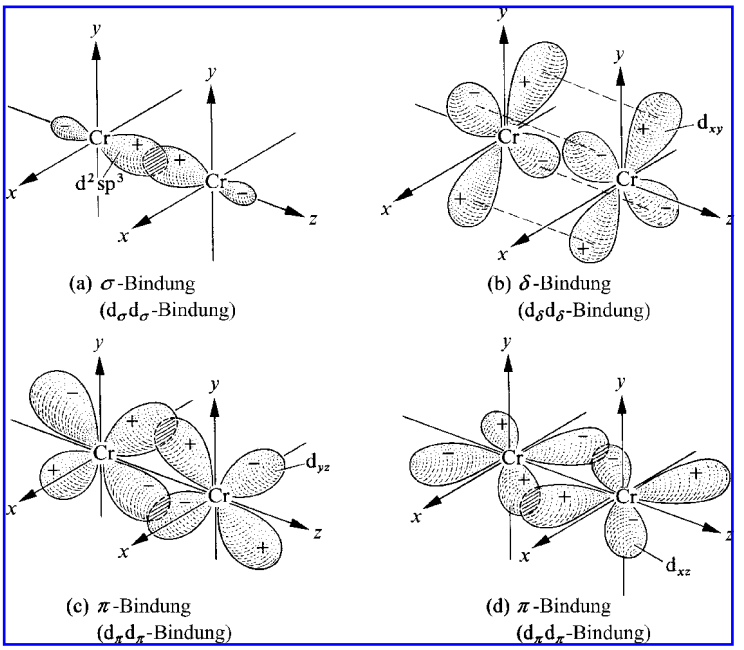


Fig. 324
Bindungsverhältnisse in zweikernigen Chrom(II)-Komplexen.

wobei die Orbitalwechselwirkung mit steigender Energie der d-Orbitale abnimmt und im Falle der $d_{x^2-y^2}$-Orbitale praktisch verschwindet. Somit resultiert aus der Interferenz d_{z^2}/d'_{z^2} ein energieärmeres σ-Molekülorbital (starke σ-Bindung; Fig. 324a), aus der Interferenz d_{xz}/d'_{xz} bzw. d_{yz}/d'_{yz} je ein weniger energiearmes π-Molekülorbital (schwache π-Bindung; Fig. 324c, d) und aus der Interferenz d_{xy}/d'_{xy} ein energiereiches δ-Molekülorbital (sehr schwache δ-Bindung; Fig. 324b). Bei Koordination der Cr-Atome mit je einem weiteren auf der z-Achse lokalisierten Liganden nimmt die Energie der d_{z^2}-Atomorbitale und damit die des σ-Molekülorbitals zu. Als Folge hiervon sinkt die Stärke der σ-Bindung und damit die der CrCr-Bindung, was eine CrCr-Abstandsvergrößerung bedingt.

1.2.5 Organische Verbindungen des Chroms[13]

Chrom(IV)-organyle. *Vierwertiges* Chrom bildet überraschend *stabile* organische Verbindungen $\mathbf{CrR_4}$ (R z. B. *t*Bu, CH_2SiMe_3, 1-Norbornyl C_7H_{11}). Sie stellen flüchtige, monomere, tetraedrisch gebaute, *blaue*, paramagnetische Substanzen dar.

Chrom(III)-organyle. Die Alkyle des *dreiwertigen* Chroms $\mathbf{CrR_3}$ sind recht unbeständig und werden durch *Komplexbildung* (z. B. $Li_3[CrMe_6]$) etwas stabilisiert. Erheblich beständiger sind Komplexe der Chrom(III)-aryle wie $CrPh_3 \cdot 3\,THF$, die durch Einwirkung von Grignardverbindungen auf $CrCl_3 \cdot 3\,THF$ gewinnbar sind.

Chrom(II)-organyle. Die organischen Verbindungen des *zweiwertigen* Chroms $\mathbf{CrR_2}$ sind ähnlich wie die des dreiwertigen Chroms CrR_3 nicht sehr beständig. Etwas stabiler sind derartige Verbindungen nur mit *sperrigen Alkylresten* (R z. B. CH_2SiMe_3) oder mit *Arylresten* (R z. B. Ph, Tol: polymere *gelbe* Substanzen). Auch die *Komplexbildung* führt zu einem Stabilitätsgewinn: vgl. hierzu z. B. $[CrPh_2(PEt_3)_2]$ (*vier* ungepaarte Elektronen), $[Cr(CN)_6]^{4-}$ (s. oben; *zwei* ungepaarte Elektronen), dimeres $Li_2[CrMe_4]$ (Formel (b) auf S. 1580; *keine* ungepaarte Elektronen), $[\eta^1\text{-Cp*CrH}_4]_4$ (Cp* = C_5Me_5; Cr_4H_4-Cubanstruktur) sowie $Cr(C_5H_5)_2$ (η^5-gebundene Cyclopentadienylreste).

---

[13] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Chromium*" (vgl. Vorwort); S. W. Kirtley: „*Chromium Compounds* η^1-*Carbon Ligands*" und R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire: „*Chromium Compounds with* η^2–η^8-*Ligands*", Comprehensive Organomet. Chem. **3** (1982) 783–1077; GMELIN: „*Organochromium Compounds*", New Suppl. Ser. Vol. **3**, HOUBEN-WEYL: „*Organische Chromverbindungen*" **13/7** (1975); J. H. Espenson: „*Chemistry of Organochromium* (*III*) *Complexes*" Acc. Chem. Res. **25** (1992) 222–227; K. H. Leopold: „*Homogeneous Chromium Catalysts for Olefin Polymerization*", Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 15–24; J. J. Brunet: „*Pentacarbonylhydridochromates* $M^+[HCr(CO)_5]$*: Reactivity in Organic Syntheses and Homogeneous Catalyses*", Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1377–1390.

Chrom(I)-organyle. Die Reduktion von $[Ar'CrCl]_2$ (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$, Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3) mit KC_8 in THF liefert planares, *trans*-abgewinkeltes Ar′Cr≣CrAr′ (*dunkelrot*; thermostabil bis über 200 °C; sauerstofflabil) mit einer CrCr-**Fünffachbindung**. Letztere resultiert aus einer Überlappung der fünf d-Orbitale beider Cr-Atome (**d_σ**: d_{x^2}/d_{x^2}; **d_π**: d_{xy}/d_{xy}, d_{xz}/d_{xz}; **d_δ**: $d_{x^2-y^2}/d_{x^2-y^2}$; **Cr—Ar′**: s–sp). Für die CrCr-Bindung liefert jedes Cr-Atom 5 Elektronen, für die CrAr′-Bindung 1 Elektron; in der Verbindung kommen dann jedem Cr-Atom 12 Elektronen zu. Als weitere Cr(I)- und noch **niedrigwertigere Chromorganyle** seien genannt $[Cr^{I}(CNR)_6]^{2+}$, $[Cr^0(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ und $[Cr^{-II}(CO)_5]^{2-}$ (vgl. Kap. XXXVII).

2 Das Molybdän und Wolfram[14,15,16,17]

2.1 Die Elemente Molybdän und Wolfram[14,15,16,17]

Vorkommen

In der „*Lithosphäre*“ finden sich Molybdän und Wolfram nur **gebunden**, und zwar insbesondere als **Oxide** (Mo, W) bzw. davon abgeleiteten Molybdaten und Wolframaten, ferner als **Sulfid** (Mo). Molybdän ist darüber hinaus in der „*Biosphäre*“ weitverbreitet (vgl. Physiologisches). Das wichtigste Erz des **Molybdäns** ist der „*Molybdänglanz*“ („*Molybdänit*“) MoS_2, der sich hauptsächlich in Nordamerika (Colorado) und in Norwegen, aber auch in Kanada, Chile und Deutschland (Erzgebirge) findet. Ferner kommt „*Gelbbleierz*“ („*Wulfenit*“) $PbMoO_4$ in geringen Mengen vor (z. B. in Kärnten, Oberbayern). Sehr selten ist „*Powellit*“ $Ca(Mo,W)O_4$. Die wichtigsten Erze des **Wolframs** sind der „*Wolframit*“ $(Mn,Fe^{II})WO_4$ (eine isomorphe Mischung von „*Hübnerit*“ $MnWO_4$ und „*Ferberit*“ $FeWO_4$), der „*Scheelit*“ („*Tungstein*“, „*Scheelspat*“) $CaWO_4$, das „*Scheelbleierz*“ („*Stolzit*“) $PbWO_4$ und der „*Wolframocker*“ („*Tuneptit*“) $WO_3 \cdot H_2O$. Die Hauptfundstätten liegen in China und Nordamerika. Man findet Wolframerze ferner in Südkorea, Bolivien, Portugal, Deutschland (Erzgebirge), Russland.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Molybdän besteht aus den 7 Isotopen $^{92}_{42}Mo$ (14.84%), $^{94}_{42}Mo$ (9.25%), $^{95}_{42}Mo$ (15.92%; für *NMR*), $^{96}_{42}Mo$ (16.86%), $^{97}_{42}Mo$ (9.55%; für *NMR*), $^{98}_{42}Mo$ (24.13%) und $^{100}_{42}Mo$ (9.63%), natürliches Wolfram aus den 5 Isotopen $^{180}_{74}W$ (0.10%), $^{182}_{74}W$ (26.3%), $^{183}_{74}W$ (14.3%; für *NMR*), $^{184}_{74}W$ (30.7%) und $^{186}_{74}W$ (28.6%). Die *künstlich* gewonnenen Nuklide $^{99}_{42}Mo$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2}$ =

---

[14] **Literatur.** C. L. Rollinson: „*Molybdenum*“, „*Tungsten*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 700–742, 742–769; Compr. Coord. Chem. I/II: „Molybdenum“, „Tungsten“ (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Molybdenum and Molybdenum Compounds*“ **A16** (1990) 655–698; „Tungsten, Tungsten Alloys and Tungsten Compounds“ **A27** (1995); Gmelin: „*Molybdenum*“, Syst.-Nr. **53**; „*Tungsten*“, Syst.-Nr. **54**; G. D. Rieck: „*Tungsten and its Compounds*“, Pergamon, New York 1967; S. W. H. Yih, C. T. Wang: „*Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications*“, Plenum Press, New York 1979; E. Pink, L. Bartha (Hrsg.): *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten*“, Elsevier, London 1979. Vgl. auch Anm. 18, 25, 26.

[15] **Geschichtliches.** *Elementares* **Molybdän** gewann erstmals P. J. Hjelm 1782 durch Reduktion des von K. W. Scheele 1778 aus Molybdänglanz bei Behandlung mit Salpetersäure erhaltenen Oxids („Wasserbleyerde“ MoO_3) mit Kohlenstoff. Das griechische Wort *molybdos* für Blei, das ursprünglich für Bleiglanz und andere wie Blei abfärbende Minerale (z. B. Graphit, Molybdänglanz) gebraucht wurde, ist im **Namen** des Elements Molybdän erhalten geblieben, obwohl die Metalle Blei und Molybdän sonst wenig miteinander gemeinsam haben. – *Elementares* **Wolfram** wurde erstmals von den Brüdern J. J. und F. d'Elhuyar 1783 durch Reduktion eines aus Wolframit durch K. W. Scheele isolierten Oxids (WO_3) mit Kohlenstoff *dargestellt*. Schon bei G. Agricola findet sich für das heute als Wolframit bezeichnete Mineral der **Name** lupi spuma (lat.) = Wolf-Schaum, Wolf-Rahm, weil der häufig in Zinnerzen vorkommende Wolframit das Erschmelzen des Zinns erschwerte, indem er dieses verschlackte, es gleichsam „auffraß“. Aus Wolf-Rahm wurde dann der Name Wolfram für das darin enthaltene Metall. Vom Namen Tungsten (schwedisch = schwerer Stein) stammt der im Englischen und Französischen gebräuchliche Name Tungsten für Wolfram.

[16] **Physiologisches. Molybdän** ist für Menschen und Tiere *essentiell*. Der Mensch enthält ca. 0.07 mg Mo pro kg und sollte täglich etwa 2 µg pro kg zu sich nehmen. Höhere Mo-Aufnahmen können zu Durchfall und Wachstumsstörungen führen (MAK-Wert: 5 mg lösliche bzw. 15 mg unlösliche Mo-Verbindungen pro m^3, jeweils bezogen auf Mo). Biologisch wirken die im Körper gebildeten organischen Molybdänverbindungen als *Atmungskatalysatoren*. Molybdän begünstigt ferner die Karies-schützende Fluorid-Einlagerung in Zahnschmelz. Darüber hinaus ist Molybdän als Bestandteil der Enzyme *Nitrogenase* und *Nitratreduktase* an der *Stickstoff-Fixierung* durch Blaualgen und Knöllchenbakterien sowie der Nitratassimilation und -dissimilation in grünen Pflanzen und Bakterien beteiligt. *Molybdändüngung* bewirkt aus diesem Grunde Ertragssteigerungen. Das **Wolfram** ist für Menschen und Tiere *nicht essentiell* (der Mensch enthält normalerweise kein Wolfram), aber *toxisch* (MAK-Werte in USA: 1 mg lösliche bzw. 5 mg unlösliche W-Verbindungen pro m^3, jeweils bezogen auf W). Wolfram bewirkt in biologischer Sicht als „Antagonist des Molybdäns“ einen Aktivitätsverlust der molybdänhaltigen Atmungskatalysatoren.

[17] **Literatur.** E. I. Stiefel: „*The Coordination and Bioinorganic Chemistry of Molybdenum*“, Progr. Inorg. Chem. **22** (1977) 1–223; M. Coughlin (Hrsg.): „*Molybdenum and Mo Containing Enzymes*“, Pergamon Press, Oxford 1980; G. E. Callis, R. A. D. Wentworth: „*Tungsten vs. Molybdenum in Models for Biological Systems*“, Bioinorg. Chem. **7** (1977) 57–70.

66,69 Stunden), $^{185}_{74}W$ (β^--Strahler; $\pi_{1/2} = 75$ Tage) und $^{187}_{74}W$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 23.9$ Stunden) nutzt man für *Tracerexperimente*.

Darstellung

Die reinen Metalle **Molybdän** und **Wolfram** gewinnt man **technisch** durch Reduktion der *Trioxide* mit *Wasserstoff* bei 1000 bzw. 800 °C in Stufen (über MO_2) als stahlgraue Pulver:

$$MoO_3 + 3H_2 \xrightarrow{1000\,^\circ C} Mo + 3H_2O + 112\,kJ; \qquad WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{800\,^\circ C} W + 3H_2O + 14\,kJ,$$

welche man in feste Stücke presst und zu kompaktem Metall in einer Wasserstoffatmosphäre *schmilzt* oder *elektrisch sintert*.

Die **Gewinnung der benötigten Oxide MoO_3 und WO_3** erfolgt durch *oxidierendes Rösten* von *Molybdänglanz* MoS_2 bei 400–650 °C mit *Luft*: $MoS_2 + 3\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2SO_2 + MoO_3$ („*Rösterz*“) bzw. von Wolfram-Mineralien (insbesondere *Wolframit* $(Mn,Fe)WO_4$) mit *Soda* bei 800–900 °C. Das in letzterem Falle gebildete wasserlösliche Natriumwolframat Na_2WO_4 (z. B. $3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Mn_3O_4 + 3Na_2WO_4 + 3CO_2$) lässt sich durch *Ansäuern* des wässrigen, Na_2WO_4-haltigen Röstgut-Extrakts in das Oxid-Hydrat $WO_3 \cdot H_2O$ verwandeln. Konzentrate von Scheelit $CaWO_4$ mit mehr als 65 % WO_3 können bei 80 °C auch mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen werden: $CaWO_4 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + WO_3 \cdot H_2O$ (Abfiltration des unlöslichen Oxid-Hydrats). Zur *Reinigung* der Trioxide laugt man das MoO_3-Rösterz bzw. das WO_3-Hydrat mit *Ammoniak-Lösung* aus und fällt dann Molybdän(VI) bzw. Wolfram(VI) als *Paramolybdat* $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ sowie *Parawolframat* $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$, welche man durch Erhitzen auf 600 °C in die Trioxide MoO_3 und WO_3 umwandelt. Reines MoO_3 lässt sich auch aus dem Rösterz absublimieren.

Zur Herstellung von **Wolfram-Glühdrähten** wird *Wolframtrioxid* oder *Wolframblauoxid* (aus Parawolframat und H_2 bei 450 °C erhaltenes Gemenge aus Wolframbronze und Wolframsuboxiden) nach Zusatz der „Dopingelemente“ K, Si und Al in Form von Kaliumsilicat- sowie Aluminiumsalz-Lösung mit Wasserstoff in 2 Stufen zu α-Wolframpulver reduziert, welches nach Verpressung zu Stäben unter Schutzgas bei 1100–1300 °C „*vorgesintert*“ und dann durch Stromdurchgang unter H_2-Gas bei 3000 °C „*dichtgesintert*“ wird. Hierbei dampfen die zugegebenen Dopingelemente vollständig, Spurenverunreinigungen teilweise ab (Dichte des erhaltenen Wolframs 17–18 g/cm³, statt theoretisch 19.3 g/cm³ wegen des Verbleibs einer Restporosität). Die Sinterstäbe werden bei erhöhter Temperatur durch Hämmern und Walzen und dann durch mehrstufiges Ziehen zu Drähten weiterverarbeitet. Da die Duktilität der Wolframstäbe mit abnehmendem Durchmesser zunimmt, kann die Verarbeitungstemperatur von zunächst 1600 °C kontinuierlich gesenkt werden. Eine beachtliche Steigerung der Glühfadentemperatur und damit der Lichtausbeute ermöglichen in den so genannten **Halogenlampen** sehr geringe (praktisch unsichtbare) Mengen an Iod durch Rücktransport der verdampften, an der Innenseite des Lampenkolbens abgeschiedenen Metalls über Wolframiodide, welche sich am heißeren Glühfaden in Wolfram und Iod zersetzen (Vorteile: der Lampenkolben wird nicht mehr geschwärzt, der Glühfaden behält seinen ursprünglichen Durchmesser).

Das zur Herstellung von „*Molybdänstahl*“ dienende Molybdän (kleinere Zusätze von Mo erhöhen die Härte und Zähigkeit des Stahls) wird dem Eisen nicht als solches, sondern in Form von **„Ferromolybdän“**, eine durch Zusammenschmelzen von Molybdän- und Eisenoxid mit Koks im elektrischen Ofen entstehende Legierung mit 50–85 % Mo, zugesetzt. In analoger Weise entsteht **Ferrowolfram** mit 60–80 % W durch Zusammenschmelzen von Wolfram- und Eisenerz mit Koks im elektrischen Ofen.

Physikalische Eigenschaften

Molybdän und **Wolfram** stellen *weißglänzende*, *harte*, in reinem Zustand *dehnbare Metalle* von großer *mechanischer Festigkeit* dar (Dichten 10.28 bzw. 19.26 g/cm³), welche bei 2620 bzw. 3410 °C schmelzen und bei 4825 bzw. ca. 5700 °C sieden (Wolfram besitzt – abgesehen von Kohlenstoff – den *höchsten Schmelzpunkt* aller Elemente). Beide Metalle kristallisieren *kubisch-raumzentriert* („*α-W-Typ*“, S. 117). Neben der α-Form existiert Wolfram noch in einer metastabilen *β*-Form mit speziellem kubischen Gitter („V_3Si-Struktur“, S. 1426), die sich – abhängig von der Art stabilisierender Zusätze – bei 520–820 °C irreversibel in die stabilere α-Form verwandelt (tatsächlich handelt es sich bei *β*-Wolfram um das Oxid W_3O). Bezüglich weiterer Kenndaten von Molybdän und Wolfram vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Die Elemente **Molybdän** und **Wolfram** sind an der *Luft* infolge Passivierung sehr beständig; bei Rotglut verbrennen sie mit *Sauerstoff* zu den Trioxiden MoO_3 und WO_3. Auch mit vielen

anderen Nichtmetallen reagieren sie in der Wärme, so mit *Fluor* ($\rightarrow MoF_6$, WF_6), *Chlor* ($\rightarrow MoCl_5$, WCl_6), *Brom* ($\rightarrow MoBr_3$, WBr_6) sowie mit *Bor*, *Kohlenstoff*, *Silicium*, *Stickstoff*. Von *nichtoxidierenden Säuren* werden beide Elemente nicht gelöst (Passivierung). *Oxidierende Säuren* wie heiße konzentrierte Schwefelsäure oder Königswasser greifen Molybdän *lebhaft*, Wolfram nur sehr *langsam* an; dagegen löst sich Wolfram rasch in Wasserstoffperoxid oder in einem Gemisch aus Salpeter- und Flusssäure. Beim oxidierenden Schmelzen mit *Alkalimetallhydroxiden* gehen Molybdän in Molybdate und Wolfram in Wolframate über.

Verwendung, Legierungen

Die hauptsächlichste Anwendung finden Molybdän und Wolfram in Form von *Ferromolybdän* und *-wolfram* bei der Herstellung **legierter Stähle** (vgl. S. 1645). Reines **Molybdän** (Jahresweltproduktion: einige 100 Kilotonnen) wird u. a. als Material für *Elektroden* sowie für *Katalysatoren* (petrochemische Prozesse) verbraucht. Reines **Wolfram** (Jahresweltproduktion: über 50 Kilotonnen) findet wegen seines „*hohen Schmelzpunktes*" überall dort Verwendung, wo bei hohen Temperaturen noch hohe Festigkeit verlangt wird, so für Lampen- und Röhren-*Glühdrähte* (2–4% der Weltproduktion), als *Anodenmaterial* in Röntgenröhren, als *Heizleiter* in Hochtemperaturöfen, für *Raketendüsen* und *Hitzeschilde* bei Raumkapseln. Wegen seiner „*hohen Dichte*" wird Wolfram auch dort benutzt, wo große Massen auf möglichst kleinem Raum untergebracht werden müssen (z. B. Trimmgewichte bei *Schwungmassen* in Armbanduhren). Durch besonders „*hohe Härte*" zeichnet sich „*Widiametall*", ein Sinterwerkstoff aus Wolframcarbid und 10% Cobalt aus, das so hart *wie Diamant* ist. Vgl. auch *Interstitielle Verbindungen* (S. 282).

Molybdän und Wolfram in Verbindungen

In ihren Verbindungen treten Molybdän und Wolfram wie Chrom in den **Oxidationsstufen** **+2**, **+3**, **+4**, **+5**, **+6** auf (z. B. MCl_2, MCl_3, MO_2, MF_5, MF_6, MO_3). Die *wichtigsten* und *beständigsten* Verbindungen sind die des sechswertigen Molybdäns und Wolframs. Allerdings ist der für Chrom gut definierte zweiwertige Zustand für Molybdän und insbesondere Wolfram weniger vorherrschend, und die große Stabilität des dreiwertigen Chroms hat kein vergleichbares Gegenstück in der Mo- und W-Chemie. Die niedrigen Oxidationsstufen **+1**, **0**, **−1**, und **−2** des Molybdäns und Wolframs sind etwa in den Verbindungen $[(C_6H_6)_2M]^+$, $[M(CO)_6]$, $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ und $[M(CO)_6]^{2-}$ realisiert.

Wie aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen von Mo und W für pH = 0 und 14 in **wässriger Lösung** hervorgeht (vgl. auch Anh. V), sind Molybdän und Wolfram – ähnlich wie Chrom (vgl. Diagramm auf S. 1566) – *unedle Metalle*, wobei der unedle Charakter (der negative Wert des Potentials) der Elemente der VI. Nebengruppe ähnlich wie der der – insgesamt unedleren – Elemente der V. Nebengruppe in Richtung wachsender Ordnungszahlen und in Richtung steigender pH-Werte zunimmt (gilt nicht für alle W-Oxidationsstufen).

pH = 0

$$\mathbf{Mo^{VI}O_3} \xrightarrow{+0.50} \mathbf{Mo_2^{V}O_4^{2+}} \xrightarrow{+0.15} \mathbf{Mo^{IV}O_2} \xrightarrow{-0.008} \mathbf{Mo^{3+}} \xrightarrow{-0.20} \mathbf{Mo}$$

$$\mathbf{Mo^{VI}O_3} \xrightarrow{+0.646} \mathbf{Mo^{IV}O_2} \xrightarrow{-0.152} \mathbf{Mo} \qquad (\pm 0.0)$$

$$\mathbf{W^{VI}O_3} \xrightarrow{-0.029} \mathbf{W_2^{V}O_5} \xrightarrow{-0.031} \mathbf{W^{IV}O_2} \xrightarrow{-0.15} (\mathbf{W^{3+}}) \xrightarrow{-0.11} \mathbf{W}$$

$$\mathbf{W^{VI}O_3} \xrightarrow{-0.030} \mathbf{W^{IV}O_2} \xrightarrow{-0.119} \mathbf{W} \qquad (-0.090)$$

pH = 14

$$\mathbf{Mo^{VI}O_4^{2-}} \xrightarrow{-0.780} \mathbf{Mo^{IV}O_2} \xrightarrow{-0.980} \mathbf{Mo}$$

$$\mathbf{Mo^{VI}O_4^{2-}} \xrightarrow{-0.913} \mathbf{Mo}$$

$$\mathbf{W^{VI}O_4^{2-}} \xrightarrow{-1.259} \mathbf{W^{IV}O_2} \xrightarrow{-0.982} \mathbf{W}$$

$$\mathbf{W^{VI}O_4^{2-}} \xrightarrow{-1.074} \mathbf{W}$$

Molybdän weist hierbei analog Chrom eine *ausgeprägte wässrige Chemie* auf, wobei im Wasser unterhalb pH = 2 folgende, nur Wasser, Hydroxid und/oder Oxid enthaltende ein- und mehrkernige Kationen existieren (im Falle von Mo(VI) liegen im pH-Bereich > 7 Anionen MoO_4^{2-}, im pH-Bereich 2–7 Anionen $Mo_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$ u. a. vor):

$[Mo_2^{II}(H_2O)_8]^{4+}$	$[Mo^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	$[Mo_2^{III}(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$	$[Mo_3^{IV}O_4(H_2O)_9]^{4+}$	$[Mo_2^{V}O_4(H_2O)_6]^{2+}$	$[Mo^{VI}O_2(H_2O)_4]^{2+}$
rot	*blassgelb*	*grün*	*rot*	*gelb*	*farblos*

Allerdings sind die zwei- und dreiwertigen Stufen nur unter *extremem Sauerstoffanschluss* beständig. Im Falle des Wolframs ließen sich niedrige Wertigkeiten in Wasser nicht mit Sicherheit nachweisen;

auch enthalten höhere Wertigkeiten neben den Elementen des Wassers zusätzlich immer andere Donoren. Die **Koordinationszahlen** der zwei- bis sechswertigen Metalle Mo und W reichen von *vier* (tetraedrisch in $[\mathbf{M}_2^{III}X_6]$ mit X = OR, NR_2, $[\mathbf{Mo}^{IV}(NMe_2)_4]$, $[\mathbf{M}^{VI}O_4]^{2-}$) und *fünf* (quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{M}_2^{IV}X_8]^{4-}$, trigonal-bipyramidal in $\mathbf{M}^{V}Cl_5$ (g)), über *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{M}^{II}(diars)_2I_2]$, $[\mathbf{M}_2^{III}Cl_6]^{3-}$, $[\mathbf{M}^{V}F_6]^-$, $\mathbf{M}^{VI}F_6$; trigonal-prismatisch in $\mathbf{M}^{IV}S_2$, $[\mathbf{M}^{VI}(S_2C_2H_2)_3]$) und *sieben* (überkappt-trigonal-prismatisch in $[\mathbf{Mo}^{II}(CNR)_7]^{2+}$, pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{W}^{VI}OCl_4(diars)]$ bis *acht* (dodekaedrisch in $[\mathbf{Mo}^{III}(CN)_7(H_2O)]^{4-}$, $[\mathbf{M}^{V}(CN)_8]^{3-}$) sowie *höher*. In seinen *niedrigwertigen* Verbindungen haben Mo und W meist die Koordinationszahl *sechs*. Die 5fach koordinierten M(-II)-, 6fach koordinierten M(0)-, 7fach koordinierten M(II)-, 8fach koordinierten M(IV)- und 9fach koordinierten M(VI)-Komplexverbindungen haben Xenon- bzw. Radonelektronenkonfigurationen.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Molybdän-** und **Wolframionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Chromgruppe S. 1309f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Zwischen der VI. Neben- und Hauptgruppe gibt es außer der *maximalen Sechswertigkeit* und *stöchiometrischen Analogien* (z. B. SF_6/WF_6, SO_4^{2-}/MoO_4^{2-}) keine engere Verwandtschaft. Zudem sinkt in der Sauerstoffgruppe die Beständigkeit der sechswertigen Stufe ab Schwefel mit *steigender* Atommasse des Elements (im Mittel) von oben nach unten hin, während sie in der Chromgruppe in gleicher Richtung zunimmt, sodass etwa die Chromate zum Unterschied von den Wolframaten starke Oxidationsmittel sind (Sulfate wirken im Gegensatz zu Bismutaten als schwache Oxidationsmittel) und im Falle der Fluoride die Sechswertigkeit zwar bei Schwefel, aber nicht bei Chrom erreichbar ist. Dafür nimmt in Richtung Cr, Mo, W die Stabilität der *Dreiwertigkeit* ab, sodass die Komplexchemie des dreiwertigen Chroms vor der des dreiwertigen Wolframs besonders ausgedehnt und vielseitig ist.

Chrom, Molybdän und Wolfram sind hochschmelzende und -siedende Schwermetalle. Die *Schmelz-* und *Siedepunkts*kurve der Übergangsmetalle erreicht in der 3. Periode bei Vanadium, in der 4. und 5. Periode bei Molybdän bzw. Wolfram ihr Maximum (vgl. Tafel IV). Aus dem Abfall des Schmelz- und Siedepunktes (Abnahme der *Atomisierungsenergie*) beim Übergang von Vanadium zum Chrom und darüber hinaus zu Mangan, Eisen usw. bzw. von Molybdän sowie Wolfram zu Technetium sowie Rhenium und darüber hinaus zu Ruthium sowie Osmium usw. ist zu schließen, dass die 3d-Elektronen ab Chrom, die 4d- sowie 5d-Elektronen ab Technetium sowie Rhenium zunehmend wirkungsvoller an den Atomrumpf gebunden werden und somit als „innere Elektronen" trotz ihrer wachsenden Anzahl weniger zur Bildung von Metallbindungen zur Verfügung stehen. Dementsprechend erniedrigt sich auch die stabilste Oxidationsstufe beim Übergang von Vanadium über Chrom zu Mangan von + 4 über + 3 nach + 2, während im Falle der Übergänge Nb, Mo, Tc und Ta, W, Re die Stabilität der höchsten Oxidationsstufen (+ 5, + 6, + 7) erst zu- und dann wieder abnimmt.

Die zwischen *Molybdän* und *Wolfram* bei den Elementen La bis Lu erfolgende *Lanthanoid-Kontraktion* bedingt, wie angedeutet (S. 1562), dass Mo und W in ihren Eigenschaften (Sublimationsenthalpien, Atom- und Ionenradien, Elektronegativität, Normalpotentiale, Bildungsenthalpien von Verbindungen) sehr *ähnlich* sind, während sich das leichtere *Chrom* von ihnen merklich *unterscheidet* (vgl. Tafel IV).

Die Tendenz zur Bildung von **Metallclustern** wächst mit *zunehmender Ordnungszahl* und *abnehmender Wertigkeit* des Chromgruppenelements. So bildet Chrom ausschließlich in der zweiwertigen Stufe mit speziellen Liganden (insbesondere Carboxylat- und verwandte Chelatliganden), Molybdän und Wolfram zudem in der drei-, vier- und fünfwertigen Stufe mit verschiedensten Liganden Metallcluster. Da die Metallzentren der M^{V}-, M^{IV}-, M^{III}- und M^{II}-Komplexe 1, 2, 3 bzw. 4 d-Außenelektronen aufweisen, kann es bei den betreffenden Komplexen zu Clustern M_2^{V}, M_2^{IV}, M_2^{III} bzw. M_2^{II} mit Ein-, Zwei-, Drei- bzw. Vierfachbindung kommen (zum Beispiel $[Mo_2^{V}Cl_4(OR)_6]$, $[Mo_2^{IV}(OR)_8]$, $[M_2^{III}(OR)_6]$, $[M_2^{II}Cl_8]^{4-}$ oder zu Clustern M_3^{IV}, M_4^{III} bzw. M_6^{II} mit trigonal-planarem, tetraedrischem bzw. oktaedrischem Metallgerüst (zwei, drei, vier von M ausgehende MM-Einfach-Bindungen; z. B. $[Mo_3^{IV}O_4(H_2O)_9]^{4+}$, $[Mo_4^{III}S_4(CN)_{12}]^{8-}$, $[M_6^{II}Cl_8]^{4+}$). Die MM-Abstände [Å] betragen rund (Abweichung ± 0.05 bis ± 0.1 Å; der CrCr-Abstand bezieht sich auf Cr_2^{4+} mit 8 Liganden):

	–		–		–	Cr≣Cr	1.9 Å
Mo—Mo	2.7 Å	Mo=Mo	2.4 Å	Mo≣Mo	2.2 Å	Mo≣Mo	2.1 Å
W—W	2.7 Å	W=W	2.6 Å	W≣W	2.3 Å	W≣W	2.2 Å

2.2 Verbindungen des Molybdäns und Wolframs[14,17,18,19]

Nachfolgend werden Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogen-, Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen des *zwei* bis *sechswertigen* Molybdäns und Wolframs (d^4-, d^3-, d^2-, d^1-Elektronenkonfiguration)[19] ferner Komplexe sowie Organische Verbindungen von Mo und W besprochen.

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Binäre Hydride $\mathbf{MH_n}$ ($n = 1$–6; M = Mo, W) sind unbekannt (interstitielle Hydride MH und MH_2 werden nicht gebildet), doch lassen sich *Phosphanaddukte* der betreffenden Wasserstoffverbindungen gewinnen (vgl. Tab. 152 auf S. 1746), und zwar $\mathbf{[MoH_6(PR_3)_3]}$ durch Reaktion von $MoCl_4(THF)_2$ mit $Na[AlH_2(OR_2)_2]$ in Tetrahydrofuran bei $-80\,^\circ C$ und $\mathbf{[WH_6(PR_3)_3]}$ durch Reaktion von WMe_6 mit molekularem Wasserstoff jeweils in Anwesenheit von Phosphan PR_3, ferner $\mathbf{[MH_4(PR_3)_4]}$ (die W-Verbindung

---

[18] **Literatur.** Halogenverb. J. E. Fergusson: „*Halide Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten*" in V. Gutmann (Hrsg.): „Halogen Chemistry" **3** (1968) 227–302; M. Binnewies: „*Chemie in Glühlampen*", Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 141–145; J. H. Canterford, R. Colton: „*Molybdenum and Tungsten*", in Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Wiley 1968, S. 206–271. – Sauerstoffverb. M. T. Pope: „*Isopolyanions and Heteropolyanions*", Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 1023–1058; „*Heteropoly and Isopoly Oxometallates*", Springer, Berlin 1983; D. L. Kepert: „*Isopolyanions and Heteropolyanions*", Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 607–672; K.-H. Tytko, O. Glemser: „*Isopolymolybdates and Isopolytungstates*", Adv. Inorg. Radiochem. **19** (1976) 239–315; G. A. Tsigdinos: „*Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten*", Topics Curr. Chem. **76** (1978) 1–64; A. Müller: „*Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Zügen*", Angew. Chem. **103** (1991) 56–70; Int. Ed. **30** (1991) 34; M. T. Pope: „*Molybdenum Oxygen Chemistry: Oxides, Oxo Complexes, and Polyoxoanions*", Progr. Inorg. Chem. **39** (1991) 181–258; H. J. Lunck, S. Schönherr: „*Struktur, Eigenschaften und Anwendungen von Heteropolyverbindungen*", Z. Chem. **27** (1987) 157–170; P. Hagenmuller: „*Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds*", Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 541–605; G. A. Ozin, S. Özkar, R. A. Prokopowicz: „*Smart Zeolites: New Forms of Tungsten and Molybdenum Oxides*", Acc. Chem. Res. **25** (1992) 553–560; M. I. Khan, J. Zubieta: „*Oxovanadium and Oxomolybdenium Clusters Incorporating Oxygen-Donor Ligands*", Progr. Inorg. Chem. **43** (1995) 1–150; A. Müller, S. Roy: „*Linking Giant Molybdenum Oxide Based Nano Objects Based on Well-Defined Surfaces in Different Phases*", Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3561–3570; A. Müller: „*Bringing inorganic chemistry to life*", Chem. Commun. (2003) 803–806. – Schwefelverb. G. A. Tsigdinos: „*Inorganic Sulfur Compounds of Molybdenum and Tungsten – Their Preparation, Structure, and Properties*", Topics Curr. Chem. **76** (1978) 65–105; T. Shibakava: „*Cubane and Incomplete Cubane-Type Molybdenum and Tungsten Oxo/Sulfido Clusters*", Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 143–147; A. Müller: „*Coordination Chemistry of Mo- and W-S Compounds and Some Aspects of Hydrodesulfurization*", Polyhedron **5** (1986) 323–340; A. Müller, E. Diemann: „*Polysulfide Complexes of Metals*", Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 89–122; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge: „*Thioanionen der Übergangsmetalle: Eigenschaften und Bedeutung für die Komplexchemie und Bioanorganische Chemie*", Angew. Chem. **93** (1981) 957–977; Int. Ed. **20** (1981) 934; R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes: „*Behavior Patterns of Heterometallic Cuboidal Derivatives of* $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ *(M = Mo, W; Q = S, Se)*", Acc. Chem. Res. **34** (2001) 223–230; S. H. Laurre: „*Thiomolybdates – Simple but Very Versatile Reagents*", Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 2443–2450; T. Saito: „*Group 6 Metal Chalcogenide Cluster Complexes and Their Relationships to Solid-State Cluster Compounds*", Adv. Inorg. Chem. **44** (1997) 45–92; N. Prokopuk, D. F. Shriver: „*The Octahedral* M_6Y_8 *and* M_6Y_{12} *Clusters of Group 6 and 5 Transition Metals*", Adv. Inorg. Chem. **46** (1999) 1–50. – Stickstoffverb. K. Dehnicke, J. Strähle: „*Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen*", Angew. Chem. **104** (1992) 978–1000; Int. Ed. **31** (1992) 955; „*Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung*", Angew. Chem. **93** (1981) 451–564; Int. Ed. **20** (1981) 413; R. R. Schrock: „*Catalytic reduction of dinitrogen under mild conditions*", Chem. Commun. (2003) 2389–2391. – Komplexe. S. J. Lippard: „*Seven and Eight Coordinate Molybdenum Complexes, and Related Molybdenum(IV) Oxo Complexes with Cyanide and Isocyanide Ligands*", Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 91–103; R. V. Parish: „*The Coordination Chemistry of Tungsten*", Adv. Inorg. Radiochem. **9** (1966) 315–354; Z. Dori: „*The Coordination Chemistry of Tungsten*", Progr. Inorg. Chem. **28** (1981) 239–307; R. Colton: „*Molybdenum and Tungsten*", Coord. Chem. Rev. **90** (1988) 29–109. – Cluster. M. H. Chisholm: „*Die* $\sigma^2\pi^4$*-Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen – eine anorganische funktionelle Gruppe*", Angew. Chem. **97** (1985) 21–30; Int. Ed. **24** (1985) 56; „*The Coordination Chemistry of Dinuclear Molybdenum(III) and Tungsten(III):* d^3-d^3*-Dimers*", Acc. Chem. Res. **23** (1990) 419–425; F. A. Cotton, D. G. Nocera: „*The Whole Story of the Two-Electron Bond, with the δ Bond as a Paradigm*", Acc. Chem. Res. **33** (2000) 483–499; J. P. Collman, R. Boulatov: „*Heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Mehrfachbindungen*", Angew. Chem. **114** (2002) 4120–4134; Int. Ed. **41** (2002) 3948; C. C. Cummins: „*Reductive cleavage and related reactions leading to molybdenum – element multiple bonds: new pathways offered by three-coordinate molybdenum(III)*", Chem. Commun. (1998) 1777–1786.

[19] Man kennt auch **niedrigwertige Molybdän-** und **Wolframverbindungen** mit Metallen der Wertigkeiten −II, −I, 0, +I (d^8-, d^7-, d^6-, d^5-Elektronenkonfiguration), z. B. $[M^{-I}(CO)_4]^{2-}$, $[M_2^{-II}(CO)_{10}]^{2-}$, $M^0(CO)_6$, *cis*- und *trans*-$[M^0(N_2)_2(PR_3)_4]$, $[M^I(CO)_2(bipy)_2]^+$ (gewinnbar durch Oxidation von $M(CO)_6$ mit I_2 in Anwesenheit von 2,2′-Bipyridyl).

lässt sich zu $[WH_5(PR_3)_4]^+$ protonieren) und **$[MH_2(PMe_3)_5]$**. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der *klassische Wasserstoffkomplex* $[WH_2(CO)_3(PR_3)_2]$ mit zwei Hydridliganden (R = Cyclohexyl C_6H_{11}), der im – sich langsam einstellenden – Gleichgewicht mit dem *nichtklassischen Wasserstoffkomplex* $[W(H_2)(CO)_3(PR_3)_2]$ mit η^2-gebundenem H_2-Molekül steht ($d_{HH} = 0.86$ Å):

$$[W^{II}(H)_2(CO)_3(PR_3)_2] \leftrightarrows [W^0(H_2)(CO)_3(PR_3)_2].$$

G.J. Kubar et al. entdeckten in diesem Zusammenhang erstmals die Existenz nichtklassischer Hydride (vgl. S. 1748).

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen[18]

Halogenide

Sechswertige Stufe. Die Oxidationsstufe sechs ist mit **Molybdän-** und **Wolframhexafluorid MF_6** (oktaedrisch; Tab. 142) vertreten, die beim schwachen Erwärmen von Mo oder W im Fluorstrom als *farblose*, hydrolyseempfindliche, diamagnetische Substanzen entstehen (MoF_6 wird unterhalb 17.4 °C fest, WF_6 oberhalb 17.1 °C gasförmig) und mit Fluoriden *farblose*, starre „*Fluorokomplexe*" MF_7^- und MF_8^{2-} bilden (überkappt-oktaedrisch und quadratisch-antiprismatiach; vgl. pentagonal-bipyramidales IF_7). Die Existenz eines **Molybdänhexachlorids $MoCl_6$** (aus $MoO_3 + SO_2Cl_2$) ist noch unsicher. *Dunkelblaues* **Wolframhexachlorid WCl_6** (Tab. 142) entsteht bei dunkler Rotglut aus den Elementen und stellt eine bei 275 °C schmelzende und bei 337 °C siedende Masse dar (der Dampf besteht aus WCl_6-Molekülen). *Dunkelblaues* **Wolframhexabromid WBr_6** (Tab. 142) bildet sich bei der Reaktion von $W(CO)_6$ mit Brom. Bezüglich der **Halogenidoxide MOX_4** und **MO_2X_2** vgl. Tab. 142. Das Halogenid von MoF_6 und WCl_6 lässt sich leicht durch andere Reste Y unter Bildung von **Derivaten MY_6** substituieren. So reagiert z. B. WCl_6 mit Me_3SiOR oder $LiNMe_2$ zu „*Wolframhexaalkoxid*" $W(OR)_6$ (R = Me, Et, *i*Pr, Ph) bzw. „*Wolframhexadimethylamid*" $W(NMe_2)_6$ mit $N(SiMe_3)_3$ zu „*Wolframtrichloridnitrid*" $WNCl_3$ (vgl. auch Bildung von $W(N_3)_6$, WMe_6; S. 1590, 1605).

Fünf- und vierwertige Stufe. *Gelbes*, u. a. aus den Elementen zugängliches flüchtiges **Molybdän-** bzw. **Woframpentafluorid MF_5** ist im festen Zustand analog NbF_5 *tetramer*, *blassgrünes* **Molybdäntetrafluorid MoF_4** (gewinnbar durch Erhitzen von MoF_6 in Benzol bei 110 °C) und *rotbraunes* **Wolframtetrafluorid WF_4** (gewinnbar durch Disproportionierung von WF_5) analog NbF_4 *polymer*. Bei der Fluorierung von $Mo(CO)_6$ entsteht bei −75 °C zunächst das gemischt-valente **Dimolybdännonafluorid Mo_2F_9**, das bei 150 °C in MoF_4 und MoF_5 zerfällt. Die Penta- und Tetrafluoride bilden mit Fluorid die „*Fluorokomplexe*" $M^VF_6^-$, $M^VF_8^{3-}$, $M^{IV}F_6^{2-}$ und $M^{IV}F_7^{3-}$. *Dunkelgrünes*, paramagnetisches, leicht hydrolysierbares, flüchtiges **Molybdän-** bzw **Wolframpentachlorid MCl_5** (gewinnbar aus den Elementen unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen bildet in festem Zustand wie $NbCl_5$ *dimere*, chlorverbrückte, im Gaszustand *monomere* Moleküle. Erstere enthalten oktaedrisch-koordinierte Metallatome, die nicht durch MM-Bindungen verknüpft sind (μ_{mag} um 1.6 BM, entsprechend 1 d-Elektron), letztere trigonal-bipyramidale Metallatome. Die Pentachloride ergeben mit Chlorid *grüne* „*Chlorokomplexe*" MCl_6^- (oktaedrisch). *Braunschwarzes* **Molybdäntetrachlorid α-$MoCl_4$** (erhältlich durch Disproportionierung von $MoCl_3$) und *schwarzes* **Wolframtetrachlorid WCl_4** (gewinnbar durch Reduktion von WCl_6 mit Al oder P_4) bilden Ketten aus *trans*-kantenverknüpften MCl_6-Oktaedern) und weisen MM-Wechselbeziehungen auf (Paarung des Elektronenspins; diamagnetisch; abwechselnd kurze und lange MM-Bindungen; vgl. S. 1603), das aus α-$MoCl_4$ bei 250 °C hervorgehende **β-$MoCl_4$** (Ringe aus sechs *cis*-kantenverknüpften $MoCl_6$-Oktaedern) dagegen nicht (μ_{mag} ca. 2.4 BM; gleichlange MoMo-Abstände). Die Tetrachloride sind äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich und bilden mit Chlorid „*Chlorokomplexe*" $MoCl_6^{2-}$ (*dunkelgrün*, oktaedrisch) und WCl_6^{2-} (*rot*, oktaedrisch). WCl_4 disproportioniert beim Erhitzen gemäß $3WCl_4 \rightarrow WCl_2 + 2WCl_5$. Von WCl_4 leiten sich „*Alkoxide*" $M(OR)_4$ ab, denen die dimere Struktur $[(RO)_3M(\mu\text{-}OR)_2M(OR)_3]$ (MoMo-Doppelbindung; $d_{MoMo} = 2.52$ Å) und die tetramere Struktur $[W_4(\mu\text{-}OR)_4(\mu_3\text{-}OR)_2(OR)_{10}]$ zukommt (WW-Einfachbindungen; d_{WW} ca. 2.7 Å). Bezüglich **MBr_5**, **MBr_4** sowie **MI_4**, ferner **MOX_3** sowie **MO_2X** vgl. Tab. 142.

Drei- und zweiwertige Stufe. Darstellung, Eigenschaften. Unter den Halogeniden MX_3 und MX_2 (M = Mo, W) kennt man zwar nur *ein Fluorid* (MoF_3), jedoch *alle Chloride*, *Bromide*, *Iodide* (vgl. Tab. 142). *Gelbbraunes* **Molybdäntrifluorid MoF_3** erhält man aus MoF_6 und Mo bei 400 °C. Es bildet „*Fluorokomplexe*" MoF_6^{3-} (oktaedrisch). Durch Reduktion von $MoCl_5$ mit H_2 oder Mo bzw. Oxidation von WCl_2 mit Cl_2 bei 400 °C entstehen andererseits *dunkelrotes* **Molybdän-** und **Wolframtrichlorid MCl_3**. Beide Verbindungen ergeben mit Chlorid bzw. Donoren „*Chlorokomplexe*" MCl_6^{3-} (oktaedrisch) und $M_2Cl_9^{3-}$ (siehe unten) bzw. „*Addukte*" *mer*-$MCl_3 \cdot 3D$ (D z. B. py, THF). Das durch elektrolytische Reduktion aus MoO_3 in konz. HCl/KCl erhältliche, in trockener Luft beständige, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Komplexsalz K_3MoCl_6 stellt ein wichtiges Ausgangsprodukt der Mo(III)-Chemie dar

Tab. 142 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Molybdän und Wolfram[b].

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
M(VI)	**MoF_6**, *farblos* Smp./Sdp. 17.4/35 °C ΔH_f −1587 kJ/mol O_h-Symmetrie, KZ 6	**$MoCl_6$** (?), *schwarz* O_h-Symmetrie, KZ 6	–	–	**MoO_3**, *weiß*[c] Smp. 795 °C ΔH_f −746 kJ/mol Schichtstruk., KZ 6
	WF_6, *hellgelb* Smp./Sdp. 1.9/17.1 °C ΔH_f −1749 kJ/mol O_h-Symmetrie, KZ 6	**WCl_6**, *dunkelblau* Smp./Sdp. 275/337 °C ΔH_f −603 kJ/mol O_h-Symmetrie, KZ 6	**WBr_6**, *dunkelblau* Smp. 309 °C O_h-Symmetrie, KZ 6	–	**WO_3**, *zitronengelb* Smp. 1473 °C ΔH_f −843 kJ/mol ReO_3-Strukt., KZ 6
M(V)	**MoF_5**, *gelb* Smp. 67 °C Dispr. VI/IV 165 °C Tetramer, KZ 6	**$MoCl_5$**, *schwarzgrün* Smp./Sdp. 204/268 °C ΔH_f −528 kJ/mol Dimer, KZ 6	**$MoBr_5$**, *dunkelblau* Dimer, KZ 6	–	**„Mo_2O_5“**, *dunkelblau*[d]
	WF_5, *gelb* Dispr. VI/IV 20 °C Tetramer, KZ 6	**WCl_5**, *dunkelgrün* Smp./Sdp. 248/286 °C Dimer, KZ 6	**WBr_5**, *dunkelbraun* Smp./Sdp. 276/333 °C Dimer, KZ 6	–	**„W_2O_5“**, *dunkelblau*[c]
M(IV)	**MoF_4**, *blassgrün*[e] Dispr. Schichtstruk., KZ 6	**$MoCl_4$**, *braunschwarz*[f] Dispr. III/V ΔH_f −481 kJ/mol Kette, KZ 6	**$MoBr_4$**, *schwarz* Zers. $MoBr_3/Br_2$ ΔH_f −322 kJ/mol Kette, KZ 6	**MoI_4**, *schwarz* Zers. 100 °C Kette? KZ 6	**MoO_2**, *braunviolett* ΔH_f −589 kJ/mol Rutil-Strukt., KZ 6
	WF_4, *rotbraun* Dispr. 800 °C Raumstrukt.? KZ 6	**WCl_4**, *schwarz* Dispr. II/V 300 °C ΔH_f −469 kJ/mol Kette, KZ 6	**WBr_4**, *schwarz* ΔH_f −348 kJ/mol Kette? KZ 6	**WI_4**, *schwarz*	**WO_2**, *braun* Smp./Sdp. 1500/1730 °C ΔH_f −590 kJ/mol Rutil-Strukt., KZ 6
M(III)	**MoF_3**, *gelbbraun* Smp. > 600 °C VF_3-Strukt., KZ 6	**$MoCl_3$**, *schwarzrot* Dispr. II/IV 500 °C ΔH_f −387 kJ/mol verzerrt $CrCl_3$, KZ 6	**$MoBr_3$**, *dunkelgrün* Smp. 977 °C ZrI_3-Strukt., KZ 6	**MoI_3**, *schwarz* Smp. 927 °C	**Mo_2O_3**
	–	**WCl_3**, *dunkelrot* Smp. 550 °C Dispr. II/V 50 °C $[M_6X_{12}]X_6$-Strukt.	**WBr_3**, *schwarz* Zers. > 90 °C zu WBr_2 ΔH_f −172 kJ/mol $[M_6X_8]X_6$-Strukt.[g]	**WI_3** Zers. Raumtemp.	
M(II)	–	**$MoCl_2$**, *gelb*[g] Zers. > 530 °C ΔH_f −282 kJ/mol $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	**$MoBr_2$**, *gelbrot*[g] Smp. 842 °C ΔH_f −261 kJ/mol $[M_6X_8]X_6$-Strukt.	**MoI_2**[g] $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	**MoO**, *schwarz* NaCl-Strukt., KZ 6
	–	**WCl_2**, *grau* Zers. 0/IV 500 °C $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	**WBr_2**, *gelb*[h] $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	**WI_2**, *braun*[h] $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	–

a) Von den **Halogenidoxiden** seien genannt: **$MoOF_4$** (*weiß*; aus $MoO_3 + F_2$; Smp./Sdp. 97/186 °C; über F verbrückte $MoOF_5$-Oktaederketten bildet $MoOF_5^-$), **$MoOCl_4$** (*grün*; aus $MoO_3 + SOCl_2$; Smp./Sdp. 103/159 °C), **WOF_4** (*weiß*; Smp./Sdp. 101/186 °C; bildet WOF_5^-), **$WOCl_4$** (*rot*; Smp./Sdp. 211/233 °C), **$WOBr_4$** (*dunkelbraun*; Smp. 277 °C). – **MoO_2F_2** (*weiß*; aus $MoO_2Cl_2 + HF$; Sblp. 270 °C; bildet $MoO_2F_4^{2-}$), **MoO_2Cl_2** (*blassgelb*; aus $MoO_2 + Cl_2$; Smp./Sdp. 175/250 °C), **MoO_2Br_2** (*rotbraun*), **WO_2F_2** (*weiß*; bildet $WO_2F_4^{2-}$), **WO_2Cl_2** (*blassgelb*; Smp. 265 °C), **WO_2Br_2** (*rot*; Dispr. $WO_3/WOBr_4$ ab 200 °C), **WO_2I_2** (*dunkelbraun*). – **$MoOCl_3$** (*schwarz*; Zers. > 200 °C; bildet $MoOCl_5^{2-}$), **$MoOBr_3$** (*schwarz*, Sblp. 270 °C im Vakuum), **$WOCl_3$** (*olivgrün*), **$WOBr_3$** (*dunkelbraun*). – **MoO_2Cl** (*blauschwarz*). – **b)** Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1601). – **c)** α-Form. Metastabiles *gelbes* β-MoO_3 mit ReO_3-Struktur. – **d)** Zufällige Zusammensetzung von Oxiden **MO_{2-3}** (meist M_nO_{3n-1} oder M_nO_{3n+2}: Mo_4O_{11}, Mo_5O_{14}, Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, $Mo_{10}O_{29}$, $Mo_{13}O_{38}$; $W_{10}O_{29}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{40}O_{119}$, $W_{50}O_{148}$). – **e)** Man kennt auch ein *grünes* **Mo_2F_9** das beim Erhitzen in MoF_4 und MoF_5 disproportioniert. – **f)** α-Form. β-$MoCl_4$ enthält Hexamere aus sechs miteinander kantenverknüpften $MoCl_6$-Oktaedern. – **g)** $[W_6Br_8]^{6+} \cdot 2Br^- \cdot 2(Br_4)^{2-}$. – **h)** α-Formen. Man kennt auch β-Formen, zudem $[Mo_5Cl_{13}]^{2-}$ und $[Mo_4I_{11}]^{2-}$, die sich von Halogeniden der Zusammensetzung $[Mo_5Cl_{11}] = MoCl_{2.20}$ und $[Mo_4I_9] = MoI_{2.25}$ ableiten.

$(+H_2O/+CN^-/+NCS^- \rightarrow [Mo(H_2O)_6]^{3+}/[Mo(CN)_7]^{4-}/[Mo(NCS)_6]^{3-})$. **Molybdän-** und **Wolframtribromid MBr_3** sind aus $MoBr_4$ und Mo sowie WBr_2 und Br_2 gewinnbar. *Gelbes* **Molybdän-** und *graues* **Wolframdichlorid MCl_2** lassen sich durch Dispropoportionierung des Tetrachlorids MCl_4 oder durch Chlorierung von Mo mit Phosgen $COCl_2$ bei 750 °C gewinnen. **Molybdän-** und **Wolframtribromid MBr_3** sowie **-diiodid MI_2** entstehen aus $MoCl_2$ und NaBr sowie NaI bzw. durch Disproportionierung von WBr_4 bzw. durch Reaktion von W mit I_2 bei Rotglut.

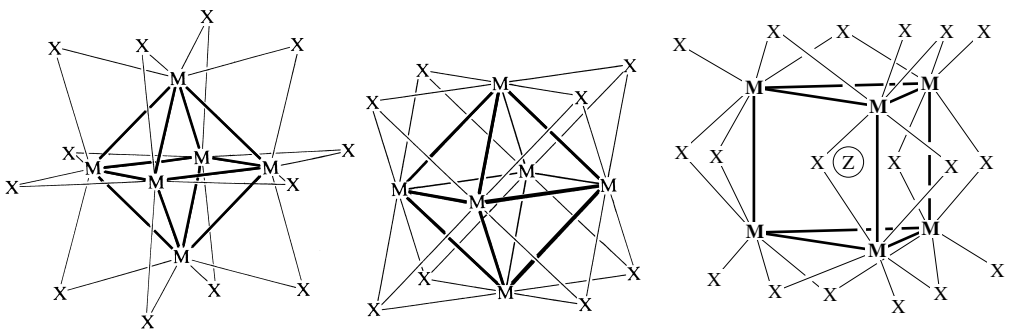
Strukturen (S. 1750). **MoF_3** besitzt „VF_3-Schichtstruktur". Sowohl $MoCl_3$ als auch $[M_2Cl_9]^{3-}$ enthalten – anders als $CrCl_3$ und $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ – Mo_2- bzw. W_2-Metallatomcluster. In **$MoCl_3$** liegt eine kubisch-dichteste Cl^--Packung vor, in welcher Mo(III)-Ionen paarweise benachbarte oktaedrische Lücken übernächster Cl^--Schichten besetzen (verzerrte „$CrCl_3$-Struktur", $d_{MoMo} = 2.76$ Å), in $[M_2Cl_9]^{3-}$ sind zwei MCl_6-Oktaeder über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft ($d_{MoMo/WW} = 2.67/2.41$ Å; letzterem Abstand entspricht eine WW-Dreifachbindung; wegen der hohen Bildungstendenz von $W_2Cl_9^{3-}$ bereitet die Synthese von WCl_6^{3-} Schwierigkeiten). **WCl_3** hat demgegenüber eine hexamere Struktur (s. unten). Die Strukturen von **$CrBr_3$** (BiI_3-Schichtstrukturen), **$MoBr_3$** (ZrI_3-Kettenstruktur), **WBr_3** (hexamere Clusterstruktur, s. u.) unterscheiden sich nicht nur untereinander, sondern auch von den – ebenfalls nicht übereinstimmenden – Strukturen der Halogenide $CrCl_3$ ($CrCl_3$-Schichtstruktur), $MoCl_3$ (s. o.) und WCl_3 (s. o.).

$MoCl_2$ und **WCl_2** besitzen wie **$MoBr_2$** und **MoI_2** und zum Unterschied von polymerem **$CrCl_2$** die sechsfache Molmasse (M_6X_{12}). Die Verbindungen enthalten gemäß der Formulierung $[M_6X_8]X_4 \triangleq [M_6X_8]X_2X_{4/2}$ über Halogenid in zwei Raumrichtungen verbrückte $[M_6X_8]^{4+}$-*Metallcluster* (4 der 12 X^--Ionen sind mit Ag^+ fällbar und können gegen andere Anionen, z. B. OH^-, ausgetauscht werden). Die 8 X^--Ionen von $M_6X_8^{4+}$ besetzen die Ecken eines Würfels, in dessen Flächenmitten die 6 M^{2+}-Ionen angeordnet sind, welche so ein Oktaeder bilden (Fig. 325b; $d_{MoMo} = 2.62$–2.64 Å). Die Summe der Bindungselektronen im Cluster beträgt 6×6 (M) + 8—1 (X)–4 (positive Ladungen) = 40 Elektronen. Zieht man hiervon $8 \times 2 = 16$ Elektronen für die 8 Bindungen zu den Halogenid-Ionen ab, so verbleiben für den M_6-Metallkäfig – wie gefordert – 24 Elektronen, die sich auf die 12 MM-Bindungen des M_6-Oktaeders verteilen.

Der $[Mo_6X_8]^{4+}$-Cluster ist gegen Oxidation stabil ($MoCl_2$ wird von Königswasser nicht angegriffen), wogegen der $[W_6X_8]^{4+}$-Cluster leicht oxidiert werden kann, sodass er ein wirksames Reduktionsmittel darstellt, das z. B. Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Die Reaktion von $[W_6Cl_6]Cl_4 \triangleq WCl_2$ mit Chlor bei 150 °C führt hierbei zu einem Produkt der Zusammensetzung WCl_3, das im Sinne der Formulierung $[W_6Cl_{12}]Cl_6$ den Cluster $[W_6Cl_{12}]^{6+}$ (Fig. 325a) enthält. Die Reaktion von $[W_6Br_8]Br_4 = WBr_2$ mit Brom führt andererseits zu Produkten der Zusammensetzung W_6Br_{14}, W_6Br_{16} und W_6Br_{18} ($\triangleq WBr_{2.33}$, $WBr_{2.67}$, WBr_3), die im Sinne der Formulierungen $[W_6Br_8]Br_6$, $[W_6Br_8]Br_4(Br_4)$ und $[W_6Br_8]Br_2(Br_4)_2$ den Cluster $[W_6Br_8]^{6+}$ enthalten (Fig. 325b; Br^-- bzw. Br_4^{2-}-Gegenionen).

Die $[M_6X_8]X_4$-Cluster vermögen ihrerseits unter Addition von zwei *Halogeniden* in die „*Halogenokomplexe*" $[M_6X_{14}]^{2-}$ überzugehen ($\triangleq$ Fig. 325b + sechs axial mit M verknüpfte X^--Ionen). In entsprechender Weise bilden sich unter Addition von *Wasser* bei gleichzeitigem Tausch der 4 labilen X^--Ionen „*Hydrate*" $[M_6X_8(H_2O)_6]^{4+}$.

Eine Substitution der 8 Halogenid-Ionen des Clusters $[M_6Cl_8]^{4+}$ ist u. a. durch Iodid I^-, Sulfid S^{2-}, Selenid Se^{2-} sowie Tellurid Te^{2-} möglich. In ersterem Falle entsteht etwa aus $MoCl_2$ oder WCl_2 in einer KI/LiI-Schmelze MoI_2 bzw. WI_2, in letzten Fällen gelangt man zu den Clusterionen $[Mo_6Y_8]^{4-}$ (Y = S, Se, Te), die leicht oxidiert werden können ($\rightarrow [Mo_6Y_8]^{2-}$) und die in den – auch in starken Magnetfeldern – bei tiefen Temperaturen supraleitend wirkenden **„Chevrel-Phasen" M_xMoY_8** (z. B. MMo_6Y_8 mit M = Ca, Sr, Ba, Sn^{II}, Pb^{II}, Übergangsmetalle, Lanthanoide) vorliegen. In letzteren Phasen teilen sich im Sinne der Formulierung $[\{Mo_6Y_2Y_{6/2}\}Y_{6/2}]^{4-}$ Clustereinheiten $[Mo_6Y_8]^{4-}$ einige ihrer Y^{2-}-Ionen: sie sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wobei 6 der 8 flächenüberkappenden Y^{2-}-Ionen eines Clusters (Fig. 325b) zugleich die Rolle des fünften Y^{2-}-Liganden benachbarter Cluster übernehmen, sodass also jedes Mo^{6+}-Ion quadratisch-pyramidal von 5 Y^{2-}-Ionen koordiniert vorliegt. Die $[Mo_6S_8]^{2-}$-Ionen vermögen durch Addition von Sulfid in – ihrerseits verbrückte – Dimere $[Mo_{12}S_{18}]^{8-}$ überzugehen.



(a) $[M_6X_{12}]^{6+}$ (b) $[M_6X_8]^{6+}$ (c) $[Z@W_6Cl_{18}]^{n-}$ (Z = C, N)

Fig. 325 Strukturen (a) der Clustereinheit $[M_6X_{12}]^{6+}$ in WCl_3 und (b) der Clustereinheit $[M_6X_8]^{4+}$ in MX_2 (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) sowie $[M_6X_8]^{6+}$ in WBr_3 und WI_3 (?) und (c) der Clustereinheit in $[Z@W_6Cl_{18}]^{n-}$ (Z = C, N).

Auch kennt man das Anion $[Mo_9S_{11}]^{2-}$, welches einen zentralen, aus zwei flächenverknüpften Mo_6-Oktaedern aufgebauten Mo_9-Cluster enthält. Ausschnitte aus den $[Mo_6X_8]^{4+}$-Clustern stellen die „Halogenokomplexe" $[Mo_5Cl_{13}]^{2-}$ und $[Mo_4I_{11}]^{2-}$ dar (gewinnbar aus $Mo_2(OAc)_4$ und HX), welche einen quadratisch-pyramidalen bzw. einen verzerrt-tetraedrischen Cluster aus fünf bzw. vier Mo-Atomen enthalten. Bezüglich der Halogenokomplexe $[M_2X_8]^{4-}$ (X = Cl, Br; M = Mo, W) s. unten.

Die mit C- und N-Atomen (Z) zentrierten W_6-Cluster der *schwarzen* Verbindungen $[C@W_6Cl_{18}]$ und $[N@W_6Cl_{18}]^-$ (vgl. Fig. 325c) enthalten anstelle eines oktaedrisch strukturierten einen trigonal-prismatisch gebauten W_6-Cluster (auch in den Hartstoffen WC und WN sind die C-Atome trigonal-prismatisch von W-Atomen koordiniert; die mit Fremdatomen zentrierten Zr_6-Cluster der Zirconiumdihalogenide $(ZrCl_2)_6$ weisen demgegenüber oktaedrischen Bau auf, vgl. S. 1538). Die betreffenden Verbindungen lassen sich durch Reduktion von WCl_6 mit Bi in Anwesenheit der C- und N-Atomlieferanten wie CCl_4 und NaN_3 bei erhöhten Temperaturen gewinnen (z. B. $6\,WCl_6 + NaN_3 + 6\,Bi \rightarrow Na[W_6NCl_{18}] + 6\,BiCl_3 + N_2$ bei 500 °C). In den zu $[C@W_6Cl_{18}]^{1-/2-/3-}$ und $[N@W_6Cl_{18}]^{2-/3-/4-}$ reduzierbaren Clustern (Abstände innerhalb/zwischen den W_3-Baueinheiten ca. 2.65/3.07 Å; zum Vergleich d_{WW} in $[W_6Cl_{14}]^{2-}$: 2.61 Å) sind die Kanten innerhalb/zwischen den W_3-Baueinheiten durch 1 Cl/2 Cl überbrückt und jedes W-Atom zusätzlich mit einem exoständigen Cl-Atom verknüpft (Fig. 325c).

Pseudohalogenide

Cyanide (S. 1759). Bei der Luftoxidation wässeriger Mo(III)- bzw. W(III)-Salzlösungen entsteht in Anwesenheit von Cyanid *gelbes*, *diamagnetisches* **Octacyanomolybdat(IV)** bzw. **-wolframat(IV) $[M(CN)_8]H^{4-}$**, dessen Salze in Abhängigkeit vom Gegenion teils dodekaedrisch, teils quadratisch-antiprismatisch strukturierte Anionen enthalten. Im *Wasser* hydrolysieren die Cyanokomplexe nur bei Bestrahlung (Bildung oktaedrischer Komplexe $[MO_2(CN)_4]^{2-}$. Durch Oxidation lassen sich die Anionen $[M(CN)_8]^{4-}$ in **Octacyanomolybdat(V)** bzw. **-wolframat(V) $[M(CN)_8]^{3-}$** (dodekaedrisch sowie quadratisch-antiprismatisch) überführen. **Heptacyanomolybdat(II)** bzw. **-wolframat $[M(CN)_7]^{5-}$** (*schwarz*; pentagonal-bipyramidal) entstehen andererseits aus $MoCl_6^{3-}$ und $W_2Cl_9^{3-}$ in Anwesenheit von Cyanid. Letzterer Komplex addiert als Base leicht ein Proton ($\rightarrow [HW(CN)_7]^{4-}$). Erwähnt sei auch das schwefelhaltige „*Dodecacyanomolybdat*" $[Mo_4S_4(CN)_{12}]^{8-}$ (Mo_4-Tetraeder, dessen Dreiecksflächen mit S überspannt sind; jedes Mo ist oktaedrisch von 3 S und 3 CN koordiniert). Der dem Cluster zugrundeliegende verzerrt-kubische $[Mo_4S_4]^{4+}$-Käfig liegt (in oxidierter Form) auch dem Komplex $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ zugrunde.

Azide, Rhodanide (S. 1761). WCl_6 reagiert mit Rhodanid SCN^- zu **Wolframhexaisothiocyanat $W(NCS)_6$** (oktaedrisch), MoF_6 bzw. WF_6 (CrF_6 existiert nicht) mit Me_3SiN_3 in Acetonitril bei −30 °C zu *dunkelrotem*, sehr explosivem, festem **Molybdän-** bzw. **Wolframhexaazid $M(N_3)_6$** (oktaedrisch; bzgl. der Strukturverhältnisse vgl. S. 1761; teilsubstituiertes WCl_5N_3 erhält man durch Einwirkung von N_3^- auf WCl_6). Noch unbeständiger sind die aus $M(N_3)_6$ und $NMe_4^+N_3^-$ oder $PPh_4^+N_3^-$ erhältlichen *roten Heptaazidokomplexe* $[M(N_3)_7]^-$ (anders als überkappt-oktaedrisch gebautes MF_7^- pentagonal-bipyramidal oder überkappt-trigonal-prismatisch strukturiert); sie zerfallen in fl. SO_2 oder CH_3CN bei Raumtemperatur unter N_2-Eliminierung glatt in die *dunkelroten Nitridotetraazidokomplexe* $[MN(N_3)_4]^-$ (quadratisch-pyramidal).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen[18]

Sechswertige Stufe (vgl. S. 1762). Darstellung. Das beim Rösten vieler Mo- und W-Verbindungen hinterbleibende pulverförmige *weiße* **Molybdäntrioxid MoO_3** bzw. *zitronengelbe* **Wolframtrioxid WO_3** (Tab. 142) schmilzt bei 795 °C bzw. 1473 °C (WO_3 bildet eine *tiefgelbe* Flüssigkeit; der Smp. des homologen Chromtrioxids CrO_3 liegt mit 197 °C deutlich niedriger). MoO_3 ist zudem im guten Vakuum um 800 °C sublimierbar, wobei der Dampf u. a. die Moleküle Mo_3O_9, Mo_4O_{12} und Mo_5O_{15} enthält (ab 1000 °C zersetzt sich MoO_3, ab 1300 °C WO_3 unter Sauerstoffabgabe).

Säuert man andererseits wässrige Lösungen von Molybdat MoO_4^{2-} oder Wolframat WO_4^{2-} (vgl. S. 1594) kräftig an, so fallen *gelbes* **Molybdän-** oder **Wolframtrioxid-Dihydrat** $\mathbf{MO_3 \cdot 2H_2O}$ aus, die bei gelindem Erwärmen in **Monohydrate** $\mathbf{MO_3 \cdot H_2O}$ (*gelbe monokline* Mo- bzw. W-, *farblose trikline* Mo-Verbindung) und beim starken Erhitzen über Zwischenstufen hinweg (z. B. *farbloses monoklines/orthorhombisches* $MoO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O/MoO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$) in die wasserfreien Trioxide MO_3 übergehen. Die Hydrate – insbesondere $MO_3 \cdot H_2O = H_2MO_4$ – werden häufig als „*Molybdän*"- bzw. „*Wolframsäure*" bezeichnet.

Beim Erhitzen von MoO_3 bzw. WO_3 mit *Molybdän* bzw. *Wolfram* (ca. 700 °C), *Wasserstoff* (Mo: < 470 °C; W: 800 °C) oder ohne Reaktionspartner (Mo: > 1000 °C; W: > 1300 °C) gehen die Trioxide über *violette* bis *blauschwarze*, metallisch leitende Phasen $\mathbf{MO_{3\text{-}2}}$ schließlich in die Dioxide MO_2 über (Tab. 123), die ihrerseits von Wasserstoff bei höheren Temperaturen (Mo: > 470 °C; W: 1000 °C) weiter zum Metall reduziert werden (vgl. Darstellung von Mo und W). Behandelt man andererseits frisch gefälltes *Trioxid-Hydrat* $MO_3 \cdot nH_2O$ oder MoO_3-Suspensionen mit *Reduktionsmitteln* wie Zinn(II), Zink in Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure oder Hydrazin, so erhält man gemäß $MO_3 + xH \rightarrow MO_{3-x}(OH)_x$ *tiefblaue*, *kolloide Lösungen* von hydratisierten Mischoxiden des sechs- bis fünfwertigen Molybdäns bzw. Wolframs ($x = 0$ bis 1; **„Molybdänblau"**, **„Wolframblau"** bzgl. der Strukturen vgl. Isopolymetallate, S. 1594), die zum Teil M_3-Metallcluster enthalten. Die Reaktionen dienen als „*empfindliche Nachweise von Molybdän- und Wolframsäuren bzw. von Reduktionsmitteln*".

Strukturen. Das Trioxid $\mathbf{MoO_3}$ bildet eine selten anzutreffende *Schichtstruktur*, welche sich aus stark verzerrten MoO_6-Oktaedern aufbaut, die über gemeinsame *cis*-gelegene *Oktaederkanten* zu Zick-Zack-Ketten verknüpft sind (vgl. Fig. 326c), wobei die Ketten ihrerseits über gemeinsame *trans*-ständige Ecken der MoO_6-Oktaeder (in Fig. 326c durch ⦿ symbolisiert) untereinander zu Schichten verbunden sind (MoO-Abstände = 1.671, 1.734, 1.948, 2.251 und 2.332 Å)[20]. Neben dieser normalen *farblosen* Modifikation (α-MoO_3) existiert zusätzlich eine *gelbe* Form (β-MoO_3), die sich z. B. durch Entwässern des Hydrats $MoO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ bei 300 °C im Sauerstoffstrom herstellen lässt. Sie besitzt analog dem Trioxid $\mathbf{WO_3}$ eine *ReO_3-Struktur* (nach den 3 Raumrichtungen eckenverknüpfte ReO_6-Oktaeder, vgl. Fig. 326a). Es existieren eine Reihe polymorpher WO_3-Modifikationen, denen aber allen eine (mehr oder minder verzerrte) ReO_3-Struktur zugrunde liegt.

Die *gelben* monoklinen Monohydrate $\mathbf{MO_3 \cdot H_2O}$ („*Molybdänsäure*" bzw. „*Wolframsäure*") bilden im Sinne der Formulierung $[MO_{4/2}O(H_2O)]$ Schichten eckenverknüpfter MO_6-Oktaeder (vgl. Fig. 326a), wobei jedes Mo von 4 O-Atomen, die jeweils zwei MO_6-Oktaedern gleichzeitig angehören, einem isolierten O-Atom sowie einem dazu *trans*-ständigen H_2O-Molekül umgeben ist. In den Dihydraten $\mathbf{MO_3 \cdot 2H_2O}$ ist das zweite Wassermolekül zwischen den betreffenden Schichten eingelagert. Der Ersatz der M-gebundenen H_2O-Moleküle einer Schicht durch die endständigen O-Atome der benachbarten Schicht führt auf dem Wege über H_2O-ärmere Trioxide schließlich zu den wasserfreien *gelben* Trioxiden β-MoO_3 bzw. WO_3 mit ReO_3-Struktur. Das *weiße* trikline Monohydrat $MoO_3 \cdot H_2O$ bildet im Sinne der Formulierung $[MoO_{3/3}O_2(H_2O)]$ Zick-Zack-Ketten *cis*-kantenverknüpfter MO_6-Oktaeder (vgl. Fig. 326a und α-MoO_3), wobei jedes Mo von 3 O-Atomen, die jeweils drei MoO_6-Oktaedern gleichzeitig angehören, zwei isolierten O-Atomen sowie einem H_2O-Molekül umgeben ist.

Die Strukturen der Phasen $\mathbf{MO_{3\text{-}2}}$ (z. B. Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, $W_{20}O_{58}$, $W_{24}O_{70}$, $W_{25}O_{73}$, $W_{40}O_{118}$) leiten sich von der ReO_3-Struktur (Fig. 326a) durch Versetzung benachbarter, sich über den gesamten Kristall erstreckender, blockartiger Bereiche um jeweils eine Oktaederkante ab (Fig. 325b). Hierdurch resultiert aus der ReO_3-Struktur eine **„Scherstruktur"** mit Schichten aus Oktaedern, die nicht wie im Falle der ReO_3-Struktur nur ecken-, sondern auch teilweise *kantenverknüpft* sind (Übergang von der ReO_3-artigen MO_3- in die TiO_2-artige MO_2-Struktur; vgl. hierzu S. 1762). Durch die „Scherung" der ReO_3-Struktur nimmt das Molverhältnis von Sauerstoff zu Metall ab. Die mit der Sauerstoffabnahme verbundene Verringerung der Ladung des Anionenteilgitters wird durch Ersatz einer entsprechenden Zahl sechs- durch fünfwertiger Metallatome kompensiert, wobei die M(V)-Atome ihr d-Außenelektron in ein Leitungsband abgeben. Die Strukturen anderer Phasen $MO_{3\text{-}2}$ weisen neben MO_6-Oktaedern auch MO_4-Tetraeder (z. B. Mo_4O_{11}) bzw. pentagonale MO_7-Bipyramiden auf (z. B. Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$, $W_{18}O_{49}$).

Eigenschaften. Die Trioxide MoO_3 sowie WO_3 sind in *Wasser* (saure Reaktionen) praktisch nicht, in *Alkalilauge* dagegen gut unter Bildung von **Molybdat(VI)** $\mathbf{MoO_4^{2-}}$ sowie **Wolframat(VI)** $\mathbf{WO_4^{2-}}$ löslich (beide Ionen tetraedrisch; die in kleiner Konzentration bei niedrigeren

[20] Bei Vernachlässigung der beiden langen MoO-Abstände (≈ 2.30 Å) lässt sich die MoO_3-Struktur auch als Anordnung aus verzerrten MoO_4-Tetraedern beschreiben, wobei jedes Tetraeder mit zwei unmittelbar benachbarten Tetraedern eckenverknüpft ist. MoO_3 (Koordinationszahl von Mo = 4 + 2) ist somit strukturell zwischen CrO_3 (KZ = 4) und WO_3 (KZ = 6) angesiedelt.

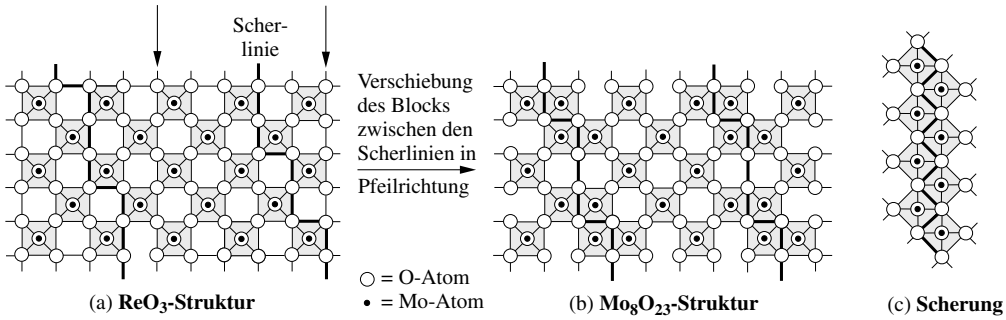


Fig. 326 Veranschaulichung einer Scherung: Übergang der ReO_3-Struktur (a) in die Mo_8O_{23}-Scherstruktur (b) (unter- und oberhalb der gezeichneten Oktaederschicht (Aufsicht) liegen entsprechende Schichten; die Oktaeder der einzelnen Schichten haben gemeinsame Ecken). (c) *cis*-kantenverknüpfte MoO_6-Oktaeder.

pH-Werten vorliegende protonierten Formen HMO_4^- und H_2MO_4 mit $pK_S = 3.9$ und 3.7 (Mo) bzw. 4.6 und 3.5 (W) enthalten wohl oktaedrisch koordinierte M-Atome $[MO_2(OH)_3(H_2O)]^-$ und $[MO_2(OH)_2(H_2O)_2]$). MoO_3 ist – anders als WO_3 – deutlich *amphoter* und löst sich in starken *Säuren* unter Bildung von **Salzen** wieder auf, welche das gewinkelte **Dioxomolybdän(VI)-Ion** („*Molybdänyl(VI)-Ion*“) $\mathbf{MoO_2^{2+}}$ in *hydratisierter* Form $[MoO_2(H_2O)_4]^{2+}$ enthalten. Möglicherweise bildet WO_3 in stark saurem Milieu ein entsprechendes Kation in kleiner Konzentration:

$$MO_3 + 2OH^- \rightleftarrows MO_4^{2-} + H_2O; \qquad MoO_3 + 2H^+ \rightleftarrows MoO_2^{2+} + H_2O.$$

Sowohl Mo(VI) als auch W(VI) weisen eine ausgeprägte *wässrige Chemie* auf, die auf S. 1594f eingehender besprochen wird.

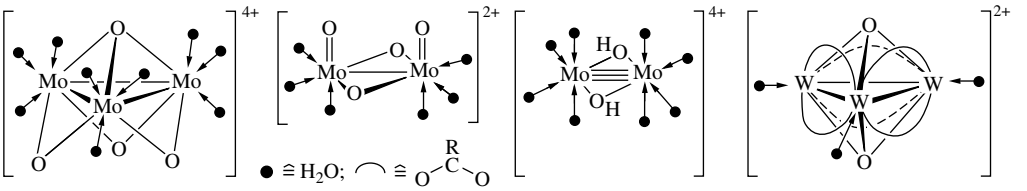
Fünf- und vierwertige Stufe (vgl. S. 1762). Darstellung. Bei der Reduktion von MoO_3 und WO_3 mit Wasserstoff unterhalb 470 °C (Mo) bzw. 800 °C (W) bildet sich auf dem Wege über „*Mischoxide*“ $\mathbf{MO_{3\text{-}2}}$ (vgl. S. 1591) *braunviolettes* **Molybdändioxid $\mathbf{MoO_2}$** bzw. *braunes* **Wolframdioxid $\mathbf{WO_2}$** (vgl. Tab. 142, S. 1588). Die diamagnetischen, metallisch leitenden Festsubstanzen sind in nichtoxidierenden *Säuren* unlöslich, werden von konzentrierter *Salpetersäure* unter Oxidation zu den Trioxiden aufgelöst und disproportionieren beim Erhitzen:

$$MO_2 \underset{+H_2;\ -H_2O}{\overset{+HNO_3;\ -HNO_2}{\rightleftharpoons}} MO_3; \qquad 3MO_2 \xrightarrow{T} M + 2MO_3.$$

Strukturen. Molybdän- und Wolframdioxid $\mathbf{MO_2}$ kristallisieren mit Rutilstruktur, die allerdings dadurch verzerrt ist, dass M-Atome paarweise zusammenrücken und durch MM-Bindungen (MoMo/WW-Abstände = 2.51/2.49 Å) verknüpft sind. Bezüglich der Strukturen von $\mathbf{MO_{3\text{-}2}}$ (s. oben). Mit Metalloxiden wie ZnO ergibt MoO_2 Oxoverbindungen $M^{II}_2Mo^{IV}_3O_8$ (s. unten).

Eigenschaften. Fünf- und vierwertiges Molybdän weisen anders als fünf- und vierwertiges Wolfram eine ausgeprägte *wässrige Chemie* auf. Gibt man zu einer wässrigen Mo(VI)-Lösung Mo^{3+} in verdünnter Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H, so erhält man das *Molybdänyl(V)-Ion* MoO_2^+ in dimerer Form als *diamagnetisches*, *gelbes*, hydratisiertes **Tetraoxodimolybdän(V)-Ion $\mathbf{Mo_2O_4^{2+}}$** (b), welches bei weiterer Zugabe von Mo^{3+} in das *Molybdänyl(IV)-Ion* MoO^{2+} übergeht, das in trimerer Form als *diamagnetisches*, *dunkelrotes*, hydratisiertes **Tetraoxotrimolybdän(IV)-Ion $\mathbf{Mo_3O_4^{4+}}$** (a) vorliegt. Ersteres Ion enthält einen Cluster aus zwei, letzteres Ion einen Cluster aus drei einfach miteinander zu einer Mo_2-Gruppe bzw. einem Mo_3-Dreiring verknüpften Mo^{V}- bzw. Mo^{IV}-Ionen (die $2 \times 1 = 2$ Außenelektronen der zwei Mo^{V}-Ionen ergeben 1 Zweielektronenbindung, die $3 \times 2 = 6$ Außenelektronen der

drei Mo^{IV}-Ionen 3 Zweielektronenbindungen). Die beiden Mo-Atome in $Mo_2O_4^{2+}$ werden zusätzlich durch zwei O-Atome verbunden (zwei O-Atome sind endständig), während die drei Mo-Atome in $Mo_3O_4^{4+}$ zusätzlich durch vier O-Atome verknüpft werden, von denen drei jeweils zwei Mo-Atomen zugeordnet sind und eines allen drei Mo-Atomen gemeinsam angehört (alternativ lässt sich die Struktur von $Mo_3O_4^{4+}$ von einem Mo_4O_4-Würfel, in dessen Ecken abwechselnd Mo- und O-Atome lokalisiert sind, dadurch ableiten, dass man eine Mo-Ecke entfernt). Entsprechende hydratisierte Ionen $W_2O_4^{2+}$ und $W_3O_4^{4+}$ des homologen Wolframs in fünf- und vierwertigem Zustand existieren nicht. Man kennt jedoch Komplexe dieser Ionen, so z. B. $[W_2O_4F_6]^{4-}$ mit dem zentralen **Tetraoxodiwolfram(V)-Ion $W_2O_4^{2+}$** (WW-Abstand 2.62 Å) oder die durch Reaktion von $W(CO)_6$ (vgl. S. 1780) mit Carbonsäuren erhältlichen, luftbeständigen Komplexe $[W_3O_2(O_2CR)_6(H_2O)_3]^{2+}$ (d), die das *gelbe* **Dioxotriwolfram(IV)-Ion $W_3O_2^{8+}$** enthalten. Letzteres weist einen W_3-Dreiringcluster mit WW-Einfachbindungen auf, dessen W-Atome zusätzlich durch jeweils ein O-Atom oberhalb und unterhalb der Ringebene verknüpft werden.



(a) $[Mo_3^{IV}O_4(H_2O)_9]^{4+}$ (b) $Mo_2^{V}O_4(H_2O)_6]^{2+}$ (c) $[Mo_2^{III}(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (d) $[W_3^{IV}O_2(O_2CR_6(H_2O)_3]^{2+}$

Vom Mo(V)-Kation (b) leiten sich wie vom homologen W(V)-Kation (s. o.) Komplexe ab, in denen Wassermoleküle durch andere Liganden ersetzt sind, z. B. $[Mo_2^{V}O_4(ox)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (H_2O in der Molekülebene). Ferner stellen viele M(V)-Komplexe Substitutionsprodukte der aus dem Ion (b) unter Spaltung einer oder beider O-Brücken z. B. gemäß $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+} + 4H^+ + 2H_2O \rightleftarrows [Mo_2O_3(H_2O)_8]^{4+} + 2H^+ + H_2O \rightleftarrows 2[MoO(H_2O)_5]^{3+}$ gebildeten Kationen dar (z. B. $[Mo_2^{V}O_3(S_2COEt)_4]$, $[Mo^{V}OCl_4(H_2O)]^-$, $[Mo^{V}OX_5]^{2-}$ mit X = Cl, Br, NCS und $[W^{V}OX_5]^{2-}$ mit X = Cl, Br). Während die zweikernigen Komplexe alle *diamagnetisch* sind, also deutliche MM-Wechselwirkungen aufweisen, verhalten sich die einkernigen Komplexe *paramagnetisch* (1 ungepaartes Elektron).

Vom Mo(IV)-Kation (a) leiten sich ebenfalls eine Reihe von Substitutionsprodukten ab wie etwa die bei Zugabe von Oxalat, Fluorid oder Cyanid zu einer $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$-Lösung entstehenden Komplexe $[Mo_3O_4(ox)_3(H_2O)_3]^{2-}$, $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$ und $[Mo_2O_4(CN)_9]^{5-}$. In analoger Weise lässt sich das Anion $[W_3O_4F_9]^{5-}$ synthetisieren. Die weiter oben erwähnte Oxoverbindung $Zn_2Mo_3^{IV}O_8$ enthält ebenfalls – durch 9 Oxid-Ionen ergänzte – Mo_3O_4-Untereinheiten.

Drei- und zweiwertige Stufe. Mo(II,III) weisen anders als W(II,III) eine ausgeprägte *wässrige Chemie* auf. Das *blassgelbe* **Hexaaquamolybdän(III)-Ion $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$** (oktaedrisch; paramagnetisch mit $\mu_{mag.} = 3.69$ Bohr'sche Magnetonen, entsprechend 3 ungepaarten d-Elektronen) entsteht langsam (in Tagen) durch Hydrolyse von $[MoCl_6]^{3-}$ oder rasch (in Minuten) durch Hydrolyse von $[Mo(HCO_2)_6]^{3-}$. Es ist in verdünnter CF_3SO_3H-Lösung (pH < 2) unter Sauerstoffausschluss beständig und liegt auch dem *gelben Alaun* $CsMo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zugrunde. Von Sauerstoff wird es in Wasser rasch zu *gelbem* $[Mo_2^{V}O_4(H_2O)_6]^{2+}$ oxidiert ($2Mo^{3+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow Mo_2O_4^{2+} + 4H^+$; vgl. Formel (b)). Die assoziativ-aktivierte Substitution der H_2O-Moleküle durch andere Liganden erfolgt im Falle von $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ rund 10^5-mal so rasch wie die entsprechende Substitution im Falle von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (kleineres Zentralmetall, vgl. S. 1386). Nach Zugabe von Hydroxid zu einer $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$-Lösung fällt **Molybdäntrihydroxid $Mo(OH)_3$** aus, das sich zum *Sesquioxid* **Mo_2O_3** (vgl. S. 1762) entwässern lässt.

Die Bildung von $Mo(OH)_3$ erfolgt wohl auf dem Wege über eine Deprotonierungs- und Kondensationsreaktion des hydratisierten Mo(III)-Ions: $2[Mo(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows 2[Mo(OH)(H_2O)_5]^{2+} + 2H^+ \rightleftarrows [(H_2O)_4Mo(\mu\text{-}OH)_2Mo(H_2O)_4]^{4+} + 2H_2O + 2H^+$ (vgl. das Verhalten von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$). Letzterer Komplex, das *grüne* **Octaaquadi-μ-hydroxydimolybdän(III)-Ion $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$** (c), gewinnt man

durch Reduktion von $Mo^{VI}O_4^{2-}$ oder $[Mo_2^{V}O_4(H_2O)_6]^{2+}$ mit Zink in saurem Medium. Es weist verzerrt-oktaedrisch von 2 OH und 4 H_2O koordiniertes Molybdän und eine MoMo-Dreifachbindung auf (s. u.).

Ein dem verzerrt-oktaedrisch gebauten Ion $[Cr(H_2O)_6]^{2+} \triangleq [Cr(H_2O)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung) entsprechendes Ion $[Mo(H_2O)_6]^{2+}$ existiert wohl wegen der Neigung des zweiwertigen Molybdäns zur Ausbildung von MoMo-Clustern mit einer Metall-Metall-Vierfachbindungen (s. unten) nicht: $2[Mo(H_2O)_4(H_2O)_2]^{2+} \rightarrow 2H_2O + [(H_2O)(H_2O)_4Mo{\equiv}Mo(H_2O)_4(H_2O)]^{4+}$. Das diamagnetische *rote* **Octadimolybdän(II)-Ion $[Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$** (vgl. Formel (d) auf S. 1603) lässt sich durch Hydrolyse des Sulfatokomplexes $[Mo(SO_4)_4]^{4+}$ (s. u.) gewinnen. Es ist unter Sauerstoff- und Lichtausschluss in verdünnter CF_3SO_3H-Lösung (pH < 2) haltbar (an Licht tritt Oxidation zu $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ unter H_2-Entwicklung ein). Jedes Mo-Atom ist im Komplex von einem Mo-Atom und vier H_2O-Molekülen quadratisch-pyramidal koordiniert; ein fünftes, sehr schwach mit Mo verknüpftes H_2O-Molekül ergänzt die Koordinationssphäre zum stark verzerrten Oktaeder. Die H_2O-Moleküle lassen sich durch andere Liganden wie z. B. SCN^- oder CrO_4^{2-} substituieren.

Molybdate(VI) und Wolframate(VI)

Oxomolybdate und -wolframate. Die durch Zugabe von MoO_3 sowie WO_3 zu Alkalilaugen gebildeten **Molybdate** und **Wolframate** haben in alkalischer bis neutraler Lösung oder in fester Form die Formeln $\mathbf{M_2MoO_4}$ sowie $\mathbf{M_2WO_4}$ und enthalten diskrete, tetraedrisch gebaute MO_4^{2-}-Ionen (MoO-Abstände in K_2MoO_4 1.76 Å; WO-Abstände in WO_4^{2-} vergleichbar lang). Ihre Oxidationskraft ist deutlich geringer als die der homologen Chromate CrO_4^{2-} (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1566 und 1584). Sie gehen beim *Ansäuern* unter *Kondensation* letztendlich in die Trioxide MO_3 über, bilden bei Zugabe geeigneter Liganden *Komplexe* (s. u.) und lassen sich bei erhöhter Temperatur zu *Molybdän-* und *Wolframbronzen* (s. u.) reduzieren.

Kondensationsreaktionen. Beim *Ansäuern* wandelt sich in Wasser gelöstes MoO_4^{2-} bzw. WO_4^{2-} ab pH ca. 7 sehr rasch (Mo) bzw. recht langsam (W) in ein Gleichgewichtsgemisch aus *Polymolybdaten* bzw. *Polywolframaten* um, und zwar insbesondere in nicht- oder teilprotoniertes Hepta-, Octa- und Oligomolybdat (letzteres 36-kernig) bzw. Tetra-, Deca- und Dodecawolframat (neben dem Wolframat $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ entsteht auch $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$; als niedermolekulare Isopolysäureanionen lassen sich noch Dimolybdat $[Mo_2O_7]^{2-}$ und Tetrawolframat $[W_4O_{16}]^{8-}$, als höhermolekulare Spezies u. a. – Mo(V)-haltiges – $[Mo_{154}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$ und $[Mo_{368}O_{1032-x}(OH)_x(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{48-}$ nachweisen):

$$7[MoO_4]^{2-} \underset{\mp 4H_2O}{\overset{\pm 8H^+}{\rightleftharpoons}} [Mo_7O_{24}]^{6-} \underset{\mp 2H_2O}{\overset{\pm MoO_4^{2-},\ \pm 4H^+}{\rightleftharpoons}} [Mo_8O_{26}]^{4-} \underset{\mp 10H_2O}{\overset{\pm 28MoO_4^{2-},\ \pm 52H^+}{\rightleftharpoons}} [Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-};$$

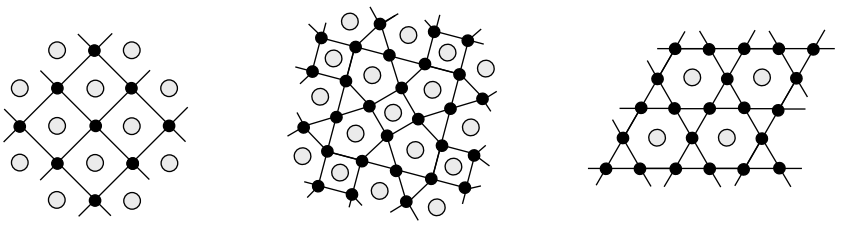
$$7[WO_4]^{2-} \underset{\mp 4H_2O}{\overset{\pm 8H^+}{\rightleftharpoons}} [W_7O_{24}]^{6-} \underset{\mp 4H_2O}{\overset{\pm 3WO_4^{2-},\ \pm 8H^+}{\rightleftharpoons}} [W_{10}O_{32}]^{4-} \overset{\pm 2WO_4^{2-},\ \pm 2H^+}{\rightleftharpoons} [H_2W_{12}O_{40}]^{6-}.$$

Die gebildeten **Isopolymolybdate** und **-wolframate** leiten sich von sehr starken „*Isopolysäuren*" ab und weisen in der Regel oktaedrisch koordinierte Metallzentren auf (Näheres zur Struktur s. unten). Noch stärkeres Ansäuern führt bei pH-Werten < 2 schließlich zur *teilweisen Ausfällung* der hochmolekularen *Trioxid-Hydrate* $MO_3 \cdot n\,H_2O$ (s. oben) und im Falle von $MoO_3 \cdot n\,H_2O$ schließlich zur *Wiederauflösung* des Niederschlags bei pH-Werten < 0 (außer Mo(VI) und W(VI) zeigen insbesondere V(V), V(IV), Nb(V), Ta(V) sowie U(VI) ein ähnliches Verhalten; bei Cr(VI) bricht die Kondensation zunächst bei $Cr_2O_7^{2-}$ ab).

Komplexbildungsreaktionen. Eine Reihe von Donoren reagieren mit Molybdat MoO_4^{2-} und Wolframat WO_4^{2-} unter Substitution von Sauerstoff. Es können hierbei ein, zwei, drei oder alle vier O^{2-}-Ionen durch Liganden ersetzt werden, wobei Komplexe mit der MO_3-Gruppe (faciale Anordnung der O-Atome), der MO_2-Gruppe (*cis*-ständige Anordnung der O-Atome), der MO-Gruppe und der M(VI)-Ionen selbst entstehen (jeweils kurze, für Doppelbindungen sprechende MO-Abstände zwischen M und terminalen O-Atomen um 1.75 Å). So erhält man aus MoO_4^{2-} mit 6- bzw. 12molarer *Salzsäure* oder mit *Flusssäure* die „*Halogenokomplexe*" $[MoO_2Cl_2(H_2O)_2]$ bzw. $[MoO_2Cl_4]^{2-}$ (oktaedrisch) oder $[MoO_3F]^-$, $[MoO_3F_2]^{2-}$, $[MoO_3F_3]^{3-}$, mit *Wasserstoffperoxid* „*Peroxomolybdate*" (s. unten), mit *Schwefelwasserstoff* „*Thiomolybdate*" $[MoO_{4-n}S_n]^{2-}$ (s. unten) und mit mehrzähnigen Liganden wie Oxalat, dien (= $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$), Ethylendiamintetraacetat (S. 1321) oder *ortho*-Aminomercaptobenzol o-$C_6H_4(NH_2)(SH)$ „*Chelatkomplexe*" wie z. B. $[MoO_3(dien)]$ (oktaedrisch) oder $[Mo(C_6H_4NHS)_3]$

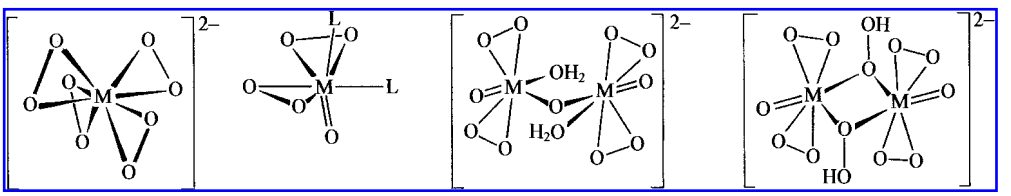
(trigonal-prismatisch). Das $[MoO_2(oxinat)]$ von MoO_2^{2+} mit 8-Hydroxychinolin spielt eine wichtige Rolle bei der „*gravimetrischen Mo-Bestimmung*". In analoger Weise leiten sich von WO_4^{2-} Halogenokomplexe wie $[WO_3X]^-$ (X = F, Cl), $[WO_3F_2]^{2-}$, $[WO_3F_3]^{3-}$, Peroxokomplexe (s. u.), Thiokomplexe $[WO_{4-n}S_n]^{2-}$ (s. u.) und Chelatkomplexe wie $[WO_3(dien)]$ ab.

Redoxreaktionen. Durch teilweise chemische oder elektrochemische Reduktion von geschmolzenen Alkalimetallmolybdaten oder -wolframaten mit Wasserstoff, Zink, Molybdän, Wolfram oder Strom kommt es zu intensiv gefärbten, als Deckfarben geschätzten *Mischverbindungen* (**„Molybdän-"** bzw. **„Wolfram-Bronzen"**) der Zusammensetzung $\mathbf{M_xMoO_3}$ bzw. $\mathbf{M_xWO_3}$ ($x = 0$ bis 1, in der Praxis 0.3 (*blauviolett*) bis 0.9 (*goldgelb*); M = Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Lanthanoid), welche den elektrischen Strom leiten, metallisches Aussehen besitzen und niedrige paramagnetische Suszeptibilitäten aufweisen (Wolframbronzen sind leichter zugänglich und chemisch beständiger als Molybdänbronzen). Den *Strukturen* der Wolfram- und Hochdruckmolybdänbronzen liegt ein dreidimensionales Netzwerk aus allseitig eckenverknüpften WO_6- bzw. MoO_6-Oktaedern zugrunde, deren Lücken in unterschiedlichem Ausmaße mit M-Kationen besetzt sind. Es existieren drei strukturelle Grundtypen: „*kubische*" (a), „*tetragonale*" (b) und „*hexagonale*" (c) Bronzen: wiedergegeben sind jeweils die M-Atome einer Schicht als graue und die Mo- bzw. W-Atome als schwarze Kugeln (nicht alle M-Plätze sind besetzt). Die nicht eingezeichneten O-Atome liegen auf den Linien und ober- sowie unterhalb von Mo bzw. W, wobei die Schichten über gemeinsame O-Atome untereinander verknüpft vorliegen (die Struktur 326a, S. 1592, geht damit in die Formel (a) – ohne M – über; mit voller M-Besetzung repräsentiert (a) den kubischen „*Perowskit-Typ*" $CaTiO_3$). Man kennt darüber hinaus „*Verwachsungsbronzen*". In den Normaldruckmolybdänbronzen findet man auch kantenverknüpfte MoO_6-Oktaeder (vgl. Fig. 326b, c). Die metallische Leitfähigkeit der Bronzen M_xMoO_3 und M_xWO_3 beruht darauf, dass die x Überschusselektronen an ein Leitungsband abgegeben werden, sodass also alle Mo- und W-Atome kristallographisch äquivalent und sechswertig sind.



(a) **kubische Bronze** (b) **tetragonale Bronze** (c) **hexagonale Bronze**

Peroxomolybdate und -wolframate (vgl. S. 1766). Die Einwirkung von *Wasserstoffperoxid* auf wässrige Lösungen von Molybdat- und Wolframat MO_4^{2-} führt analog der Einwirkung von H_2O_2 auf CrO_4^{2-} je nach den Reaktionsbedingungen zu Peroxometallaten $\mathbf{[M(O_2)_4]^{2-}}$ (d) (dodekaedrische Koordination von M mit O-Atomen; tetraedrische Koordination von M mit O_2-Gruppen) oder $\mathbf{[MO(O_2)_2(H_2O)_2]}$ (e) (pentagonal-bipyramidale Koordination von M mit O-Atomen; trigonal-bipyramidale Koordination von M mit 1 O-, 2 H_2O-, 2 O_2-Gruppen). Allerdings wächst die Stabilität von $[M(O_2)_4]^{2-}$ hinsichtlich intramolekularer Redoxdisproportionierungen in Richtung M = Cr, Mo, W, sodass sich $[Mo(O_2)_4]^{2-}$ – anders als $[Cr(O_2)_4]^{2-}$ – bereits als (zersetzliches) *braunrotes* Zinksalz $[Zn(NH_3)_4][Mo(O_2)_4]$ isolieren lässt (Abstände MoO/OO = 1.97/1.55 Å). Auch bedingt die Tendenz von Mo(VI) und W(VI) zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen, dass $[MO(O_2)_2]$ in wässrigem Milieu für M = Cr als Monohydrat, für M = Mo, W aber als Dihydrat vorliegt, wobei sich das komplex gebundene Wasser jeweils durch andere Liganden ersetzen lässt (im Falle von $CrO(O_2)_2$ ergeben nur Chelatliganden die Struktur (e)). Schließlich enthalten H_2O_2/MO_4^{2-}-Lösungen für M = Mo, W gegebenenfalls auch dinukleare Peroxometallate $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (f) und $[M_2O_2(O_2)_4(O_2H)_2]^{2-}$ (g).



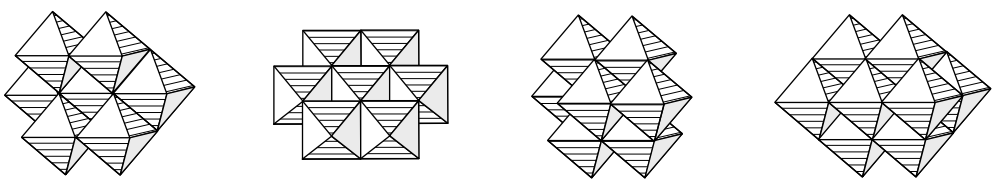
(d) $\mathbf{[M(O_2)_4]^{2-}}$ (e) $\mathbf{[MO(O_2)_2L_2]}$ (f) $\mathbf{[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}}$ (g) $\mathbf{[M_2O_2(O_2)_4(O_2H)_2]^{2-}}$

Isopolymolybdate und -wolframate. Darstellung. Aus angesäuerten wässerigen Molybdat- und Wolframatlösungen (s. oben) lassen sich eine Reihe von „*Isopolymolybdaten*" kristallisieren,

denen *gute Wasserlöslichkeit*, *geringe Basizität*, Strukturen mit *dichten O-Atompackungen* und *Reduzierbarkeit* zu „*Isopolyblau*" mit gemischt-relevantem Mo und W (M^{VI}/M^{V}; vgl. Mo- und W-Blau) gemeinsam sind. Der Kondensationsgrad und die Anordnung der Metallat-Einheiten in den isolierten Isopolymetallaten wird im wesentlichen durch die anwesenden Gegenkationen, die Metallatkonzentration, das Alter der Lösung und die Fällungstemperatur bestimmt. Die Strukturen der gelösten und gefällten Isopolymetallate gleichen sich zum Teil (z. B. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$, $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$), zum Teil aber auch nicht. Die aus organischen Lösungsmitteln oder aus Schmelzen präparierten Isopolymetallate besitzen generell einen anderen Aufbau als die in Wasser gelösten Spezies.

Strukturen. Die Anionen der isolierten Isopolymolybdate bzw. -wolframate bilden sowohl mehr oder weniger ausgedehnte oligomere Inselstrukturen als auch polymere ein-, zwei- bzw. dreidimensionale Ketten-, Schicht- und Raumstrukturen. Die oligomeren Spezies existieren ihrerseits in Form kompakter Anordnungen aus vorrangig *kantenverknüpften* MO_6-Oktaedern, ferner (bei Isopolymolybdaten) in Form weniger dichter Anordnungen aus zusätzlich eckenverknüpften MO_6-Oktaedern (von den sechs mit M verknüpften O-Atomen sind in der Regel maximal zwei O-Atome endständig).

Unter den Isopolymolybdaten kommt dem in Form von Natrium-, Kalium-, Ammonium- und anderen Salzen aus wässriger Lösung isolierbaren *Heptamolybdat* $\mathbf{[Mo_7O_{24}]^{6-}}$ („*Paramolybdat*") die in Fig. 327a wiedergegebene „gewinkelte" Struktur zu, die einen Ausschnitt (7/10) der Struktur des Decavanadats $= [V_{10}O_{28}]^{6-}$ (Fig. 327d) darstellt. Die ursprünglich von Anderson für $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ vorgeschlagene „planare" Struktur (Fig. 327b) erwies sich nur für Heteromolybdate $[EMo_6O_{24}]^{n-12}$ aus E^{n+}-Kationen und dem Hexamolybdat $[Mo_6O_{24}]^{12-}$ (Fig. 327b ohne mittleres Mo(VI)) als zutreffend (s. u.). Das ebenfalls aus Wasser isolierbare *β-Octamolybdat* $\boldsymbol{\beta}$**-**$\mathbf{[Mo_8O_{26}]^{4-}}$ mit der in Fig. 327c wiedergegebenen Struktur kann ebenfalls als Ausschnitt (8/10) aus der Decavanadatstruktur (Fig. 327d) interpretiert werden, während sich das aus nichtwässrigem Milieu isolierte α-Octamolybdat $\boldsymbol{\alpha}$**-**$\mathbf{[Mo_8O_{26}]^{4-}}$ von der in Fig. 327b wiedergegebenen $[Mo_7O_{24}]^{6-}$-Struktur durch Herausnahme des Mo-Atoms aus der Mitte und Hinzufügen zweier MoO_4-Tetraeder ableitet, die oberhalb und unterhalb der Scheibenmitte lokalisiert sind und jeweils drei gemeinsame O-Atome mit der Mo_6O_{24}-Einheit haben.



(a) $\mathbf{[M_7O_{24}]^{6-}}$ (b) $\mathbf{[M_7O_{24}]^{6-}}$ (c) $\mathbf{[M_8O_{26}]^{4-}}$ (d) $\mathbf{[V_{10}O_{28}]^{6-}}$

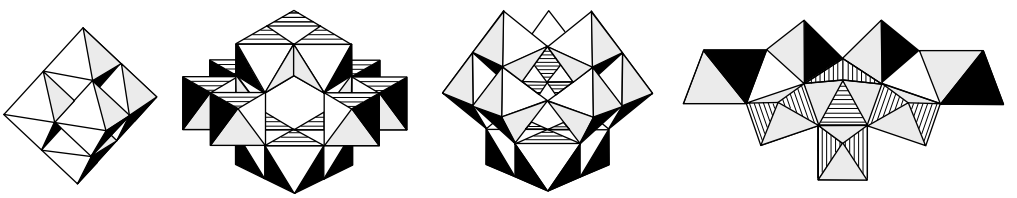
Fig. 327 Polyedermodelle: **(a)** des Heptamolybdats und -wolframats $[M_7O_{24}]^{6-}$, **(b)** des bisher nur als Heteropolymetallat („Anderson-Evans-Ion") nachgewiesenen Heptamolybdats und -wolframats $[M_7O_{24}]^{6-}$, **(c)** des *β*-Octamolybdats $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ und **(d)** des Decavanadats $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Unter nicht-wässrigen Bedingungen lassen sich ferner Mo(VI)-Salze mit dem farblosen *Hexamolybdat-Ion* $\mathbf{[Mo_6O_{19}]^{2-}}$ isolieren, das analog $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ bzw. $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ aufgebaut ist (vgl. Fig. 328a) und zu *gelben* Anionen $[Mo_6O_{19}]^{3-}$ und $[Mo_6O_{19}]^{4-}$ reduziert werden kann. Das aus Wasser kristallisierbare $(NH_4)_2Mo_2O_7$ enthält *polymeres Dimolybdat* $\mathbf{[Mo_2O_7]^{2-}}$, das aus Acetonitril gewonnene $(NBu_4)_2Mo_2O_7$ *monomeres Dimolybdat* $Mo_2O_7^{2-}$ (in ersterem Falle sind Mo_2O_6-Einheiten, bestehend aus zwei kantenverbrückten MoO_6-Oktaedern, mit MoO_4-Tetraeder zu Ketten verbunden, und zwar ist jede Mo_2O_6- mit 4 MoO_4- und jede MoO_4- mit 2 Mo_2O_6-Einheiten eckenverknüpft; die Struktur der *monomeren* $Mo_2O_7^{2-}$-Ionen gleicht der von $Cr_2O_7^{2-}$: 2 MoO_4-Tetraeder mit gemeinsamer Ecke). Das einigen, aus Wasser kristallisierbaren Salzen zugrunde liegende Isopolymolybdat $\mathbf{[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_6]^{8-}}$ enthält neben miteinander kondensierten MoO_6-Oktaedern überraschenderweise auch pentagonale MoO_7-Bipyramiden (Fig. 328d).

Unter den Isopolywolframaten besitzt das in $Na_6[W_7O_{24}] \cdot 21H_2O$ vorliegende *Heptawolframat* $\mathbf{[W_7O_{24}]^{6-}}$ („*Parawolframat A*") die gleiche Struktur wie Paramolybdat $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (Fig. 328a). Es steht in wässeriger Lösung mit *Hexawolframat* $\mathbf{[H_3W_6O_{22}]^{5-}}$ und offensichtlich auch *Pentawolframat* $\mathbf{[HW_5O_{19}]^{7-}}$ im Gleichgewicht. Letztere Ionen kristallisieren aus schwach alkalischen Lösungen mit Na_2WO_4 bzw K_2WO_4 in hoher Konzentration als $Na_5[H_3W_6O_{22}] \cdot 18H_2O$ bzw. $K_7[HW_5O_{19}] \cdot 10H_2O$ aus. Der Bau der Ionen leitet sich von der in Fig. 328a wiedergegebenen Struktur durch Wegfall des linken Oktaeders der mittleren Reihe bzw. zusätzlich des linken Oktaeders der oberen Reihe ab.

Des Weiteren konnten aus wässriger Lösung *Dodecawolframate* als Salze isoliert werden, nämlich **α-** und **β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$** („*Metawolframate*“) und **$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$** („*Parawolframat B*“). Erstere beide Anionen weisen **„Keggin-Strukturen“** auf, d. h. sie bilden eine *Hohlkugel* aus 12 WO_6-Oktaedern, die sich in α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ gemäß Fig. 328c, in vier Gruppen miteinander kantenverknüpfter WO_6-Oktaeder unterteilt, wobei in jeder Gruppe 1 O-Atom allen 3 Oktaedern gemeinsam angehört. Diese vier O-Atome sind an den Ecken eines zentralen *Tetraeders* lokalisiert, in dessen Mitte sich in den Heteropolymetallaten (s. u.) ein zusätzliches Atom befindet. Die Bindung jeder Dreiergruppe mit den anderen Dreiergruppen erfolgt durch gemeinsame *Ecken* jedes Oktaeders (bei jedem Oktaeder bleibt eine Ecke unverbunden). Die zwei (nicht austauschbaren) H-Ionen von α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ befinden sich im zentralen O_4-Tetraeder ($d_{HH} = 1.92$ Å). Im Anion β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ ist eine der Dreiergruppen von α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ um die dreizählige Achse um 60° gedreht, wodurch sich die Gesamtsymmetrie des Ions von T_d auf C_{3v} erniedrigt. Parawolframat-B bildet wie Metawolframat $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ gemäß Fig. 328b eine Hohlkugel aus 12 WO_6-Oktaedern, wobei wiederum 4 Dreiergruppen erkennbar sind, von denen zwei den ringförmigen Bau der Dreiergruppen des Metawolframats (obere und untere Ebene) und zwei einen kettenförmigen Bau aufweisen (mittlere Ebene). Die nicht austauschbaren H-Ionen sind wiederum im Käfiginneren lokalisiert ($d_{HH} = 2.24$ Å).

Weitere, aus wässriger Lösung in Form von Salzen isolierte Dodecawolframate haben die Zusammensetzung **$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$** („*Metawolframate*“) und existieren in einer **α-** und einer **β-Form**. Die Metawolframat-Gruppierungen (nach dem Entdecker auch „*Keggin-Strukturen*“ genannt) stellen hierbei eine hohle „Kugelschale“ aus 12 verknüpften WO_6-Oktaedern dar. Wie Fig. 328c im einzelnen zeigt, lassen sich in α-Metawolframat 4 Gruppen von je 3 WO_3-Oktaedern erkennen. In jeder der vier Gruppen gehört 1 O-Atom allen 3 Oktaedern gemeinsam an, wobei diese 4 O-Atome die Ecken eines zentralen *Tetraeders* bilden, in dessen Mitte sich in Heteropolymetallaten (s. u.) ein zusätzliches Atom befindet. Innerhalb jeder Oktaeder-Dreiergruppe ist jeder Oktaeder durch 2 gemeinsame *Kanten* mit den beiden anderen Oktaedern verbunden, während die Bindung jeder Dreiergruppe mit den 3 anderen Dreiergruppen durch 2 gemeinsame *Ecken* jedes Oktaeders erfolgt, sodass bei jedem Oktaeder eine Ecke unverbunden bleibt. Die zwei (nicht austauschbaren) H-Atome des Ions $[\alpha\text{-}H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ befinden sich im zentralen O_4-Tetraeder (H—H-Abstand 1.92 Å).



(a) **$[M_6O_{19}]^{n-}$** (b) **$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$** (c) **-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$** (d) **$[Mo(MoO_6)_7(MoO_4)_2]$**

Fig. 328 Polyedermodelle: (**a**) des Hexaniobats, -tantalats, -molybdats und -wolframats $[M_6O_{19}]^{n-}$, (**b**) des Dodecawolframats (Parawolframats-B) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, (**c**) des Dodecawolframats (Metawolframats) α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ (gefüllt: „Keggin-Ion“), (**d**) der pentagonal-bipyramidalen MoO_7-Einheit und ihrer Verknüpfung mit MoO_6-Oktaedern in größeren Polymolybdaten.

Schließlich seien noch genannt: das *Hexawolframat* **$[W_6O_{19}]^{2-}$**, dem die Struktur des $[Nb_6O_{19}]^{8-}$-Ions zukommt (Fig. 328a), das *Decawolframat* **$[W_{10}O_{32}]^{4-}$**, das ein Dimeres des um eine WO-Ecke verkleinerten $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ions darstellt (die beiden $W_5O_{18}^{2-}$-Einheiten haben 4 gemeinsame O-Atome; vgl. Fig. 328a und 330b) und das *Tetrawolframat* **$[W_4O_{16}]^{8-}$** (Fig. 330a), dem eine Anordnung von 4 kantenverknüpften WO_6-Oktaedern zugrunde liegt, deren Zentren die Ecken eines Tetraeders einnehmen, und das Diwolframat **$[WO_2O_7]^{2-}$**, dem eine polymere Struktur zukommt.

Reduzierte Isopolymolybdate. Die bisher atomreichsten Polymetallate mit Inselstrukturen stellen Mo^{VI}/Mo^{V}-gemischtvalente Isopolymolybdate dar, die durch mehr oder weniger durchgreifende Reduktion erwärmter und angesäuerter Molybdat-Lösungen, als *blaue, wasserlösliche* (!), meist anionisch geladene Spezies entstehen (ihre Erforschung verdanken wir insbesondere dem Bielefelder Professor Achim Müller). Das auf diese Weise durch Reduktion mit NH_2OH erhältliche *blaue* Isopolymolybdat $[Mo_{154}O_{420}(NO)_{14}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{n-}$ ($n = 25 \pm 5$; isoliert als NH_4^+-Salz mit zusätzlichen ca. 350 Molekülen Hydratwasser) besteht aus 14 pentagonalen $\{MoO_6(NO)\}$-Bipyramiden, welche im Sinne von Fig. 328d über Ecken und Kanten mit 7 MoO_6-Oktaedern zu 14 $\{Mo_8\}$-Fragmenten und letztere über weitere mit O-koordinierte Mo-Zentren zu einem großen, *autoreifenähnlichen* **Rad** („*Bielefelder Rad*“) verknüpft sind (innerer Ringhohlraum: ca. 2 nm; Wulstdurchmesser ca. 1.5 nm). In verwandten Polymolybdaten

sind im Bereich des Hohlraums Mo-Zentren gegen V^{IV}- bzw. Fe^{III}-Zentren ausgetauscht. „*Molybdänblau*" (S. 1591) leitet sich vom besprochenen Isopolymolybdat offensichtlich durch Substitution der 14 $\{Mo(NO)\}^{3+}$- gegen eine entsprechende Zahl an $\{MoO\}^{4+}$-Gruppen ab (formal Ersatz von NO^{3-} = deprotonisiertes NH_2OH gegen O^{2-}). Ein noch *größeres Rad* bildet das Isopolymolybdat $[Mo_{176}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$ (Hohlraum: 2.3 nm; Wulst: 1.3 nm).

Führt man die erwähnte Molybdat-Reduktion in Anwesenheit von Essigsäure CH_3COOH = AcOH durch, so entsteht mit $[Mo_{132}O_{354}(OAc)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ (isoliert als NH_4^+-Salz mit zusätzlichen ca. 300 Molekülen H_2O sowie 10 Molekülen $AcONH_4$) eine von Poren durchsetzte, mit wasserstoffverbrückten H_2O-Molekülen gefüllte, sehr robuste **Hohlkugel**, welche sich im Sinne der Formulierung $\{P_{12}B_{30}\}^{42-}$ aus 12 $\{(Mo^{VI})Mo_5^{VI}O_{21}(H_2O)_6\}$-Einheiten mit zentralem, **p**entagonal-bipyramidal koordiniertem Mo^{VI} und 30 ver**b**rückenden Einheiten $\{Mo_2^{V}O_4(OAc)\}$ aufbaut (bezüglich ersterer Einheiten vgl. die in Fig. 328 d wiedergegebenen Spezies, abzüglich des äußeren linken und rechten MoO_6-Oktaeders; die Poren sind durch große Gegenkationen wie $C(NH_2)_3^+$ „verstöpselbar"). Im Anion $\{P_{12}B_{30}\}^{42-}$ lässt sich Acetat OAc^-, das an der Innenwand der Hohlkugel lokalisiert ist, durch andere ein- bzw. zweiwertige Anionen wie $H_2PO_2^-$, SO_4^{2-} teilweise bis vollständig ersetzen (zweiwertige Anionen erhöhen die Ladung von $\{P_{12}B_{30}\}^{42-}$ und damit die Tendenz Gegenkationen neben H_2O im „Clusterhohlraum" aufzunehmen). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang ein SO_4^{2-}- und $H_2PO_2^-$-haltiges Polymolybdat (Formel: vgl. Legende von Fig. 329), dessen eingechlossene H_2O-Moleküle eine innere $(H_2O)_{20}$-, mittlere $H_2O)_{20}$- und äußere $(H_2O)_{60}$-Schale bilden (O-Atome an den Ecken eines Pentagondodekaeders, Pentagondodekaeders, Rhombicosidodekaeders lokalisiert; vgl. Fig. 329); der sich rasch auf- und abbauende kurzlebige Bestandteil $(H_2O)_{280}$ des flüssigen Wassers (vgl. S. 529) besteht aus fünf Schalen, nämlich den erwähnten drei Schalen, dann einer weiteren $(H_2O)_{60}$-Schale und schließlich einer $(H_2O)_{120}$-Schale ($20 + 20 + 60 + 60 + 120 = 280$).

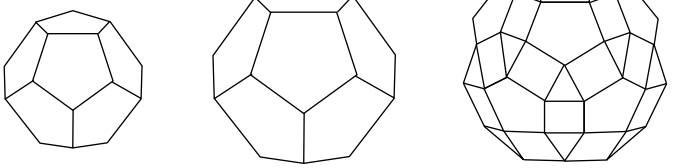


Fig. 329 H_2O-Molekülschalen im Hohlraum von $\{(Mo^{VI})Mo_6^{VI}O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo_2^{V}O_4(SO_4)\}_{10}\{Mo_2^{V}O_4(H_2PO_2)\}_{20} \cdot 100\,H_2O$.

Die Oxoionen-haltigen Polymolybdate (größtes charakterisiertes Ion: $[Mo_{368}O_{1016}(OH)_{16}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{48-}$) stellen – genau genommen – Heteromolybdate dar, auf die nachfolgend näher eingegangen sei.

Heteropolymolybdate und -wolframate. Darstellung. Säuert man wässrige Lösungen von *Molybdat* bzw. *Wolframat* an, die zugleich noch *Element-Kationen* oder *Elementsauerstoffsäuren* enthalten, so entsteht in vielen Fällen unter Einbau der betreffenden Elemente E („*Hetero-Atome*") in die sich bildenden Isopolymolybdate bzw. -wolframate Mischverbindungen, die man als **Heteropolymolybdate** bzw. **-wolframate $[E_aM_bO_c]^{d-}$** bezeichnet. Beispielsweise entsteht aus Molybdat in stark salpetersaurer Lösung mit *Phosphorsäure* H_3PO_4 ein *gelber*, kristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ („*Triammonium-dodecamolybdatophosphat*")[21], der sich von der Heteropolysäure $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ („*Dodecamolybdatophosphorsäure*")[21] ableitet und für den analytischen „*Nachweis von Phosphor bzw. Molybdän*" wichtig ist. In entsprechender Weise bildet sich aus sauren Lösungen von Wolframat und *Phosphorsäure* H_3PO_4 oder *Kieselsäure* H_4SiO_4 das „*Dodecawolframatophosphat*" $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ bzw. „*-silicat*" $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ oder aus sauren Lösungen von Molybdat sowie Wolframat und *Periodsäure* H_5IO_6 oder *Tellursäure* H_6TeO_6 „*Hexamolybdato-*" sowie *Hexa-*

[21] **Nomenklatur.** Bei den *Heteropolysäuren* und *-säureanionen* werden in *einfacher Weise* zuerst die Anzahl und dann die Art der „Polyatome" (Mo, W, V, Nb, Ta) und schließlich das „*Heteroatom*" mit der Endung „at" (deprotonierte Anionen) oder „säure" (protonierte Anionen) genannt. Die exakte, von der IUPAC-Nomenklaturkommission ausgearbeitete Nomenklatur der Verbindungen ist umständlich, lang und wenig durchsichtig.

wolframatoperiodat" $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ sowie $[IW_6O_{24}]^{5-}$ oder „*Hexamolybdato-*" sowie „*Hexawolframatotellurat*" $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ sowie $[TeW_6O_{24}]^{6-}$, z. B.:

$$12\,MO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 24\,H^+ \rightarrow [PM_{12}O_{40}]^{3-} + 12\,H_2O,$$
$$6\,MO_4^{2-} + IO_6^{5-} + 12\,H^+ \rightarrow [IM_6O_{24}]^{5-} + 6\,H_2O.$$

Wie ein Vergleich dieser Heteropolysäure-Anionen mit den entsprechenden Isopolysäure-Anionen $[M_{12}O_{40}]^{8-}$ und $[M_6O_{24}]^{12-}$ zeigt, kommen erstere formal dadurch zustande, dass in das Anion der Isopolysäuren die den genannten Nichtmetallsäuren formal zugrundeliegenden Kationen P^{5+}, Si^{4+}, I^{7+} bzw. Te^{6+} eingebaut werden, z. B.:

$$[Mo_6O_{24}]^{12-} + Te^{6+} \rightarrow [TeMo_6O_{24}]^{6-}; \qquad [W_{12}O_{40}]^{8-} + Si^{4+} \rightarrow [SiW_{12}O_{40}]^{4-}.$$

Rund 70 Elemente des Periodensystems können auf diese Weise in unterschiedlichen Heteropolymolybdaten und -wolframaten als Heteroatome fungieren.

Strukturen. Die Strukturen der Heteropolymolybdate und -wolframate, aber auch der Heteropolyvanadate, -niobate und -tantalate $[E_aM_bO_c]^{d-}$ lassen sich anschaulich durch Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung von MO_6-*Oktaedern* untereinander und mit EO_m-*Polyedern* darstellen, wobei die Heteroatome E *tetraedrisch*, *oktaedrisch*, *quadratisch-antiprismatisch* oder *ikosaedrisch* von Sauerstoff koordiniert sein können ($m = 4, 6, 8, 12$). Es ergeben sich hierbei die nachfolgend näher diskutierten Strukturen, die Fragmenten von dicht oder dichtest gepackten Oxidgittern ähneln. Vielfach enthält ein Isopolysäureanion nur ein einziges Heteroatom; man kennt aber auch Heteropolysäureanionen mit zwei und mehr Heteroatomen[22].

Besonders gut untersucht sind die – meist wasserlöslichen – *Heterododecametallate* $\mathbf{[EM_{12}O_{40}]^{n-8}} \triangleq [(EO_4)M_{12}O_{36}]^{n-8}$ (**„Keggin-Anionen"**; n = Wertigkeit des Heteroatoms) mit tetraedrisch koordiniertem Heteroatom. Dem Isopolysäureanion $[M_{12}O_{40}]^{8-}$ liegt hierbei vielfach die α-Keggin-Hohlkugelstruktur (Fig. 328c) zugrunde, in deren Mitte das Heteroatom lokalisiert ist (vgl. das weiter oben Besprochene). Gelegentlich beobachtet man aber auch die β-Struktur oder davon abgeleitete Strukturen. Unter den *wolframhaltigen* Verbindungen ist die $[\alpha\text{-}EW_{12}O_{40}]^{n-8}$-Struktur für die Heteroatome B^{III}, Al^{III}, Ga^{III}, C^{IV}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V}, As^{V}, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}, Cu^{II} und Zn^{II} gesichert. Wichtige Beispiele sind insbesondere „*α-Dodecawolframatophosphat*" $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, „*-silicat*" $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ und „*-borat*" $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$. Die analogen *molybdänhaltigen* Verbindungen sind für die Heteroatome Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V}, As^{V} und Sb^{V} bekannt[23].

In allen Keggin-Ionen $[EM_{12}O_{40}]^{n-8}$ ist das Heteroatom E vergleichsweise klein und weist daher die Koordinationszahl 4 auf. Ist E größer, so tritt u. a. der *Heterohexametallat-Typus* $\mathbf{[EM_6O_{24}]^{n-12}} \triangleq [(EO_6)M_6O_{18}]^{n-12}$ (**„Anderson-Evans-Anionen"**; n = Wertigkeit des Heteroatoms) auf, dem die in Fig. 327b veranschaulichte Struktur zugrunde liegt und in welchem das zentrale Heteroatom oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben ist. Unter den *molybdänhaltigen* Verbindungen ist die $[EM_6O_{24}]^{n-12}$-Struktur für die Heteroatome Te^{VI}, I^{VII}, Cr^{III} und Ni^{II}, unter den *wolframhaltigen* Verbindungen für Te^{VI}, I^{VII}, Mn^{IV}, Ni^{II}, Ni^{IV}, Pt^{IV} bekannt.

Die Struktur des *Heterodecawolframats* $\mathbf{[EW_{10}O_{36}]^{n-12}} \triangleq [(EO_8)W_{10}O_{28}]^{n-12}$ (**„Weakly-Anionen"**; n = Wertigkeit des Heteroatoms) mit quadratisch-antiprismatisch koordiniertem Heteroatom ist für die *dreiwertigen* Ionen Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb und Am sowie die *vierwertigen* Ionen Zr, Ce, Th, U und Np gesichert. Die Fig. 330b gibt das Polyedermodell des Heteropolyanions wieder, dessen Isopolyanionen-Teil aus zwei $W_5O_{18}^{6-}$-Einheiten aufgebaut ist, die ihrerseits durch Entfernen eines W-Atoms sowie des zugehörigen endständigen Sauerstoffatoms aus $W_6O_{19}^{2-}$ (vgl. Fig. 328a) entstehen.

Die Fig. 330c gibt das Polyedermodell des *Heterododecamolybdats* $\mathbf{[EM_{12}O_{42}]^{n-12}} \triangleq [(EO_{12})Mo_{12}O_{30}]^{n-12}$ (**„Dexter-Silverton-Anionen"**; n = Wertigkeit des Heteroatoms) wieder, in welchem das Heteroatom ikosaedrisch von 12 Sauerstoffatomen umgeben ist und welches *flächenverknüpfte* MoO_6-Oktaeder als Besonderheit aufweist. Dieser mit den Heteroatomen Zr^{IV}, Ce^{IV}, Ce^{III}, Th^{IV}, U^{IV}, U^{V} und Np^{IV} realisierbare Struktur-Typus konnte bisher nicht für Wolfram als Polyatom realisiert werden.

---

[22] Z. B. enthält das cyclisch gebaute Heteropolymolybdat-Anion des Salzes $(NH_4)_{12}[Te_6Mo_{12}O_{60}]\cdot 8H_2O$ neben 12 Mo(VI)-Atomen noch 6 Te(VI)-Atome und lässt sich als Mischkondensat aus cyclisch gebauter Hexatellursäure $(H_4TeO_5)_6$ mit Dimolybdänsäure $H_6Mo_2O_9$ (flächenverknüpfte O_6-Oktaeder mit Mo im Oktaederzentrum) beschreiben. Weitere Heteroatom-reiche Molybdate sind etwa $[Se_2^{IV}MoO_8]_n^{2n-}$ (Kettenstruktur) und $[Se^{IV}S_3^{VI}Mo_6O_{33}]^{8-}$ (Ringstruktur). Vgl. auch Anm.[23].

[23] Aus Wolframatlösungen bilden sich in Anwesenheit eines großen Überschusses an Phosphat oder Arsenat EO_4^{3-} *zitronengelbe* Ionen der Formel $\mathbf{[E_2W_{18}O_{62}]^{6-}}$ (**„Dawson-Ionen"**), die im Sinne der Formulierung $[(EO_4)_2W_{18}O_{54}]^{6-}$ zwei tetraedrisch koordinierte Elementatome enthalten. Das $W_{18}O_{62}$-Teilchen besteht aus zwei identischen Hälften, die sich von $[\alpha\text{-}W_{12}O_{40}]^{8-}$ durch Weglassen je eines WO_6-Oktaeders aus drei der vier Dreiergruppen von Oktaedern ableitet (C_{3v}-Molekülsymmetrie).

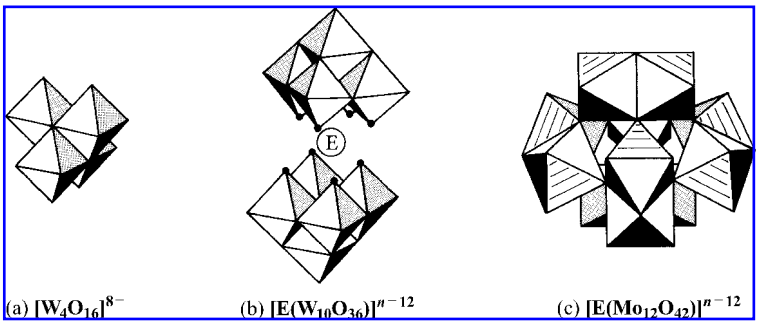


Fig. 330 Polyedermodelle: **(a)** des Tetrawolframats $[W_4O_{16}]^{8-}$, **(b)** des Heterodecawolframats $[EW_{10}O_{36}]^{n-12}$ („Weakly-Ion") und **(c)** des Heterododecamolybdats $[EMo_{12}O_{42}]^{n-12}$ („Dexter-Silverton-Ion"; E im Käfiginneren nicht sichtbar).

Anwendungen. Die Bildung von Heteropolymetallaten wird seit langem zum *qualitativen Nachweis*, zur *quantitativen Bestimmung* und zur *Trennung* von Elementen in der *analytischen Chemie* und *Medizin* genutzt (es können rund 25 Elemente auf gravimetrischem Wege bzw. über die Farbe der Heteropolymetallate oder daraus durch Reduktion hervorgehender „Heteropolyblau-Verbindungen" bestimmt werden). Wegen ihrer Redox- und Säure-Base-Eigenschaften eignen sich die Heteropolymetallate ferner als *Oxidations-* und *Säurekatalysatoren*, wegen ihrer Elektronenleitereigenschaften als *Elektrolyte* in Brennstoffzellen. Unlösliche Molybdatophosphate werden als Materialien für *Ionenaustauscher* verwendet. Schließlich erweisen sich Heteropolymetallate als *biologisch aktiv* (hochselektive Inhibierung von Enzymfunktionen, antitumorale und antivirale Wirkungen z. B. gegenüber den Erregern der Tollwut oder der Traberkrankheit, antiretrovirale Wirkungen z. B. gegen HIV-Erkrankungen).

Sonstige Chalkogenide und Chalkogenidokomplexe

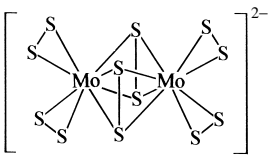
Sechswertige Stufe. Hydratisiertes **Molybdän-** und **Wolframtrisulfid** bzw. **-triselenid MY_3** (M = Mo, W; Y = S, Se; aber nicht Te) entstehen beim Einleiten von H_2S bzw. H_2Se in schwach saure Molybdat- und Wolframat-Lösungen als *braune* Niederschläge, die zu *schwarzen* Trichalkogeniden MY_3 entwässert werden können und sich an der Luft bei erhöhten Temperaturen in MO_3 umwandeln. MoS_3 enthält im Sinne der Formulierung $Mo^{V}S_2(S_2)_{0.5}$ eigentlich *fünfwertiges* Molybdän (Mo trigonal-prismatisch von S-Atomen koordiniert; Mo bildet MM-Bindungen zu benachbarten Mo-Zentren; analog gebaut ist wohl $MoSe_3$). *Sechswertiges* Molybdän enthält offensichtlich **Molybdäntetrasulfid MoS_4** = $MoS_2(S_2)$. In wässrigem Alkalisulfid bzw. -selenid löst sich MY_3 unter Bildung von *braunrotem* **Thio-** bzw. **Selenomolybdat(VI)** und **-wolframat(VI) MY_4^{2-}**, deren Ammoniumsalze $(NH_4)_2MY_4$ ihrerseits zu den Trichalkogeniden MY_3 thermisch zersetzt werden können. Die Metallate MY_4^{2-} neigen anders als MO_4^{2-} nicht zur Bildung von Isopolysäureanionen. Auch enthalten die betreffenden Heterometallate wie z. B. $[Ni^{II}(WS_4)_2]^{2-}$ oder $[Co^{I}(MoS_4)_2]^{3-}$ fast ausschließlich nur einkernige Metallat-Liganden (MS_4^{2-}-Komplexe u. a. mit Kationen von Mo, W, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb; $W_3S_9^{2-} = S_2W(\mu\text{-}S)_2WS(\mu\text{-}S)_2WS_2$ ist ein Beispiel eines Dreikernkomplexes). MY_4^{2-} vermag noch Y unter Bildung von MY_n-Ringen aufzunehmen, z. B. $MoS_4^{2-} + 5S \rightarrow MoS_9^{2-}$ ($= MoS(S_4)_2^{2-}$). MY_4^{2-} geht unter intramolekularer Oxidation von Sulfid bzw. Selenid leicht in niedrigere Wertigkeiten über (z. B. zersetzt sich $W^{VI}S_4^{2-}$ beim Erhitzen in $[W^{IV}S(W^{VI}S_4)_2]^{2-}$). Auch zerfällt MY_3 unter Chalkogenabgabe in der Wärme leicht in MY_2.

Fünf- und vierwertige Stufe. Unter den Schwefelverbindungen des Molybdäns(IV) und Wolframs(IV) sind das *schwarze* **Molybdän-** und **Wolframdisulfid MS_2**, deren weiche, sich fettig anfühlende, auf Papier *grau abfärbende* Blättchen äußerlich dem Graphit ähneln und die in der Natur als „*Molybdänglanz*" (wirtschaftlich bedeutendste Mo-Quelle) bzw. „*Tungstenit*" vorkommen, die wichtigsten und bei höheren Temperaturen beständigsten Verbindungen, in welche die schwefelreichen Sulfide beim Erhitzen im Vakuum übergehen. Man gewinnt sie durch Erhitzen von MoO_2, WO_2, MoO_3, WO_3 bzw. $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ im H_2S-Strom. Darüber hinaus kennt man *schwarzes* blättchenförmiges **Molybdän(IV)-** und **Wolfram(IV)-diselenid MSe_2** sowie **-ditellurid MTe_2** (gewinnbar aus den Elementen) und *dunkelrotes* **Dimolybdän(V)-pentasulfid und -pentaselenid Mo_2Y_5** (gewinnbar durch Einleiten von H_2S bzw. H_2Se in Mo(V)-Lösungen). Man *verwendet* MoS_2 wie Graphit als ausgezeichnetes *Schmiermittel* („*Molykote*") besonders bei hohen Temperaturen, und zwar sowohl im Trockenzustand als auch Suspension

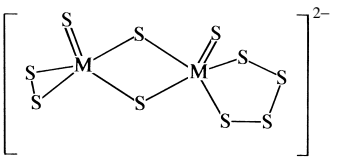
in Öl, ferner als Katalysator bei Hydrierungsreaktionen. Auch $MoSe_2$ dient als Schmiermittel, $MoTe_2$ zur katalytischen Alkylierung von Aromaten.

Strukturen. Die bemerkenswert leichte *Spaltbarkeit* und hohe *Schmierfähigkeit* von MoS_2 ist auf seine *Schichtenstruktur* zurückzuführen, bei der jede Schicht von Mo-Atomen auf beiden Seiten sandwichartig von je einer Schicht aus S-Atomen eingehüllt ist. Längs der Dreierschichten $\cdots$ | SMoS | SMoS | $\cdots$ besteht zwischen den nicht mit Mo-Atomen ausgefüllten, nur durch van-der-Waalssche Kräfte zusammen gehaltenen S-Doppelschichten naturgemäß leichte Spalt- und Verschiebbarkeit, ähnlich wie beim Graphit (vgl. S. 864). Die Schwefelschichtfolge lautet: $\cdots$ AABBAABB $\cdots$; die Mo(IV)-Atome besetzen hierbei trigonal-prismatische Lücken zwischen gleichgelagerten Schichten AA bzw. BB. Entsprechende Strukturen weisen $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 bzw. WTe_2 auf.

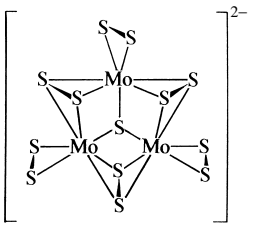
Man kennt eine Reihe kationischer und anionischer Teilchen, die fünf- bzw. vierwertiges Molybdän oder Wolfram neben Schwefel enthalten. Nach ähnlichen Methoden wie die Kationen $Mo_2^{V}O_4^{2+}$ und $Mo_3^{IV}O_4^{4+}$ lassen sich etwa die Thiomolybdän-Kationen $\mathbf{Mo_2^{V}S_4^{2+}}$ (Struktur analog (b) auf S. 1593) sowie $\mathbf{Mo_3^{IV}S_4^{4+}}$ (z. B. $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$; Struktur analog (a) auf S. 1593) synthetisieren. Beispiele für Thiomolybdate(V,IV) bzw. Thiowolframate(V) sind $[Mo_2^{V}(S_2)_6]^{2-}$ (a), $[M_2^{V}S_4(S_2)(S_4)]^{2-}$ (b) mit M = Mo, W und $[Mo_3^{V}S(S_2)_6]^{2-}$ (c):



(a) $\mathbf{[Mo_2^{V}(S_2)_6]^{2-}}$

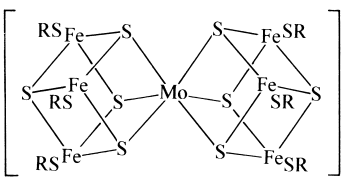


(b) $\mathbf{[Mo_2^{V}S_{10}]^{2-}}$

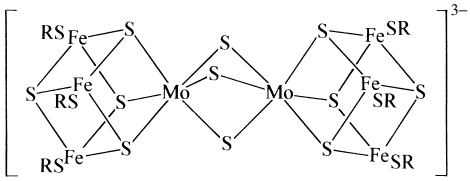


(c) $\mathbf{[Mo_3^{V}S_{13}]^{2-}}$

Auch gemeinsam mit anderen Metallen bildet Molybdän Thiomolybdate. Die Verbindungen $[Mo^{IV}Fe_6S_8(SR)_6]$ (d) und $[Mo_2Fe_6S_{11}(SR)_6]^{3-}$ (e) mit $[MoFe_3S_4]$-Würfeln als Strukturmerkmalen mögen als Beispiele dienen (sind die Fe-Atome in (d) und (e) dreiwertig, so liegt vierwertiges Mo vor).



(d) $\mathbf{[Mo_2^{IV}Fe_6S_8(SR)_6]}$



(d) $\mathbf{[Mo_2^{IV}Fe_6S_{11}(SR)_6]^{2-}}$

In allen Mo-haltigen *Enzymen* spielen Thiomolybdate eine wesentliche Rolle, so in der **Nitrogenase**, welche die Bindung des *Luftstickstoffs* unter Bildung von Ammoniak bewirkt (vgl. S. 1663, 1775):

$$N_2 + 8\ominus + 8H^+ \rightarrow 2NH_3 + H_2\,.$$

Drei- und vierwertige Stufe. Molybdän vereinigt sich bei erhöhten Temperaturen (um 1000 °C) mit Schwefel, Selen bzw. Tellur zu *stahlgrauem* **Dimolybdäntrisulfit $\mathbf{Mo_2S_3}$** (oktaedrische Koordination von Mo mit S; MoMo-Zick-Zack-Ketten) sowie *dunklem* **Trimolybdäntetrasulfid, -tetraselenid** bzw. **-tetratellurid $\mathbf{M_3Y_4}$**. Letztere Chalkogenide setzen sich aus M_6Y_8-Clustern zusammen (vgl. Fig. 325b) und werden zur Gewinnung der „*Chevrel-Phasen*" $M_xMo_6Y_8$ (S. 1589) genutzt.

2.2.4 Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen zugänglichen, sehr stabilen und hochschmelzenden **Molybdän-** und **Wolframnitriden $\mathbf{M_2N/MN}$** (nach Berechnungen sollte WN_2 bei hohem Druck in der Hitze entstehen; vgl. S. 658), **-phosphiden MP** (man kennt auch Mo_3P, MP_2, *Arsenide*; vgl. S. 755, 829), **-carbiden MC** (Smp. 2692/2755 °C; man kennt auch Mo_6C, Mo_4C; vgl. S. 884), **-siliciden $\mathbf{MSi_2}$** (Smp. 2050/2163 °C; man kennt auch M_3Si, M_5Si, M_2Si; vgl. S. 924) und **-boriden α-** bzw. **β-MB** (Smp. 2180/2350 °C bzw. 2600/2800 °C; man kennt auch M_2B, M_4B_3, MB_2, M_2B_5, MB_4; vgl. S. 1048) sind die Nitride, Carbide, Boride

Hartstoffe[24], wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide zu den *Interstitiellen Verbindungen* (S. 282) zählen. Man *verwendet* Mo_2B und MoB als Hartlöte sowie für Schneidwerkzeuge, Mo_2C in Verbindung mit TiC/Ni für Schneidwerkzeuge, feuerfeste Überzüge, WC in Verbindung mit Co für Werkzeuge zur Bearbeitung kurzspanender Werkstoffe, zur spanlosen Formgebung, zur Bearbeitung von Bohrplatten für Schlagbeanspruchung, WC in Verbindung mit Ti, Nb, Ta zur Bearbeitung langspanender Werkstoffe, $Mo_2N/MoN/W_2N/WSi_2$ für feuerfeste Legierungen, $MoSi_2$ für Heizelemente, Thermoelemente. Stähle enthalten Mo-carbide als Mikrobestandteile.

Außer Mo- und W-nitriden existieren auch **Nitridometallate** (S. 1771): $\mathbf{[M^{VI}N_4]^{6-}}$ (*farblos, gelb* bis *rot*; isolierte MN_4-Tetraeder in Sr_3MN_4, Ba_3MN_4, Ca_2SrWN_4, Ba_2CaWN_4; gewinnbar aus Erdalkalimetallnitriden und Mo, W bzw. Mo-, W-nitriden), $\mathbf{[M_2^VN_7]^{9-}}$ (*schwarz*; gestaffelt-konformierte M_2N_7-Einheiten aus eckenverbrückten MN_4-Tetraedern in $LiBa_4Mo_2N_7$, $LiBa_4W_2N_7$ mit fast linearer MNM-Gruppe; gewinnbar aus Li, Ba_2N und Mo/W), $\mathbf{[M^{VI}N_3]^{3-}}$ (*gelb* bis *orangefarben*; Ketten aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern in Na_3MoN_3, Na_3WN_3, Na_2KWN_3, $Na_5Rb(WN_3)_2$, $Na_5Cs(WN_3)_2$, $Na_{11}Rb(WN_3)_4$; gewinnbar aus Mo/W und M^INH_2), $\mathbf{[M_6^{VI}N_{15}]^{9-}}$ (*rot*; Ringe aus sechs über N verbrückten MN_4-Tetraedern – vgl. cyclische Hexasilicate –, die über einige gemeinsame N-Atome zu einem Raumverband verknüpft sind, in $Rb_9M_6N_{15}$, $Cs_9M_6N_{15}$ (die Verbindungen, die im Sinne der Formulierung $M^I_{9+x}M_6N_{15}$ mit $x = 0$ bis 1 zusätzliches Alkalimetall enthalten, sind aus M^INH_2 bzw. M^IN_3 und Mo/W gewinnbar), $\mathbf{[W_7^{VI}N_{19}]^{15-}}$ (*rot*; Schichten aus MN_4-Tetraedern mit gemeinsamen N-Atomen in $Na_2K_{13}W_7N_{19}$; gewinnbar aus M^INH_2 und W), $\mathbf{[W_4^{VI}N_{10}]^{5-}}$ (*rot*; Raumstruktur aus WN_4-Tetraedern mit jeweils drei gemeinsamen N-Atomen in $Cs_5NaW_4N_{10}$; der Verbindungsteil $[NaW_4N_{10}]$ hat Cristobalit-Struktur), $\mathbf{[Mo_2^VN_6]^{8-}}$ (isolierte Mo_2N_6-Einheiten aus kantenverbrückten MoN_4-Tetraedern in $Sr_{10}[Mo_2^VN_6][Mo^{VI}N_4]_2$; gewinnbar aus Sr und Mo in einer NaN_3-haltigen Na/Ga-Schmelze).

Darüber hinaus existieren flüchtige Mo- und W-Verbindungen mit **stickstoffhaltigen Resten.** Hier seien die **Molybdän(VI)-** bzw. **Wolfram(VI)-trihalogenidnitride** $\mathbf{X_3M{\equiv}N}$ mit einer *MN-Dreifachbindung* genannt, die sich u. a. aus $Mo(CO)_6$ und NCl_3 (→ Cl_3MoN), $MoBr_4$ und IN_3 (→ Br_3MoN), WCl_6 und $N(SiMe_3)_3$ (→ Cl_3WN) oder WBr_6 und $[Hg_2N]Br$ (→ Br_3WN) gewinnen lassen und über nahezu lineare $M{\equiv}N\cdots M$-Brücken ($d_{M\equiv N/N\cdots M}$ um 1.65/2.15 Å) zu Trameren verknüpft sind (M an den Quadratecken, N auf den Quadratkanten). Die Trameren sind ihrerseits über Halogenobrücken zu Schichtpolymeren aneinandergelagert (auch andere Übergangsmetalle – insbesondere Ti, V, Nb, Ta, Tc, Re, Ru, Os – bilden Halogenidnitride). *Donoren* vermögen die Verbindungen zu depolymerisieren, z. B.: *polymeres* $Cl_3MoN + Cl_3PO \rightarrow$ *trameres* $(Cl_3PO)Cl_3MoN$ (verzerrt oktaedrisches Mo), *polymeres* $Cl_3MoN + Cl^- \rightarrow$ *kettenpolymeres* Cl_4MoN^-. Das Halogenid X^- kann durch andere Substituenten Y^- wie OR^-, NR_2^-, N_3^- ersetzt werden, wobei die resultierenden Nitride $Y_3M{\equiv}N$ vielfach monomer vorliegen (verzerrt tetraedrisches M = Mo, W). Die **Azide** $\mathbf{(N_3)_3M{\equiv}N}$ stellen hierbei formal „*Decanitride*" $\mathbf{MN_{10}}$, die Azide $\mathbf{M(N_3)_6}$ „*Octanitride*" $\mathbf{MN_{18}}$ des Molybdäns und Wolframs dar. Erstere lassen sich in „*Azidokomplexe*" $[MN(N_3)_4]^-$ (quadratisch-pyramidal) verwandeln (vgl. S. 1590). Sperrige Reste Y (z. B. N*t*BuAr mit Ar = 3,5-$C_6H_3Me_2$) stabilisieren auch (monomere) **Molybdän(VI)-** bzw. **Wolfram(VI)-phosphide** $\mathbf{Y_3M{\equiv}P}$ mit einer MP-Dreifachbindung. Interessanterweise lässt sich sowohl der Nitrid- als auch der Phosphidligand Z in $Y_3M{\equiv}Z$ unter geeigneten Bedingungen auf MY'_3 wie folgt übertragen:

$$Y_3M{\equiv}Z + MY'_3 \leftrightarrows Y_3M{=}Z{=}MY'_3 \leftrightarrows Y_3M + Z{\equiv}MY'_3$$

(die Zwischenprodukte $Y_3M{=}Z{=}MY'_3$ ließen sich in einigen Fällen isolieren). Darüber hinaus sind **Imidoderivate** $\mathbf{[M(N\mathit{t}Bu)_4]^{2-}}$ des Molybdats und Wolframats $[MO_4]^{2-}$ bekannt.

Des weiteren sei auf flüchtige Mo- und W-Verbindungen mit **kohlenstoffhaltigen Resten** hingewiesen (vgl. *Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs*).

2.2.5 Molybdän- und Wolfram-Komplexe

Drei- und *zweiwertiges* Molybdän bzw. Wolfram bilden wie drei- und zweiwertiges Chrom (S. 1573, 1577) *paramagnetische* **klassische Komplexe** (*drei* bzw. *zwei* ungepaarte Elektronen; low-spin im Falle von M(II)), z. B. $[M^{III}Cl_6]^{3-}$ (oktaedrisch), $[M^{III}Cl_3(py)_3]$ (oktaedrisch), $[Mo^{III}(acac)_3]$ (oktaedrisch, flüchtig), $[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$ (pentagonal-bipyramidal), $[M^{II}(CN)_7]^{5-}$ (pentagonal-bipyramidal), $[M^{II}(CNR)_7]^{2+}$ (überkappt-trigonal-prismatisch), *trans*-$[Mo^{II}Cl_2(PR_3)_4]$ (oktaedrisch), $[Mo^{II}H_2(PR_3)_5]$ (pentagonal-bi-

[24] Unter **Hartmetallwerkstoffen** versteht man Sinterlegierungen aus hochschmelzenden metallischen Boriden, Carbiden usw. und niedrig schmelzenden Metallen der Eisengruppe (vor allem Cobalt) als Bindemittel („*Metallkeramiken*" oder „*Kerametalle*"; engl.: **„Cermets"**, von *cer*amics und *met*als). Erstere Bestandteile sorgen für Verschleißfestigkeit, letztere für eine gewisse Zähigkeit und Biegefestigkeit der Werkstoffe. Beispiele sind etwa ZrO_2/Mo, WC/Co, TiC/Fe, TiC/Co, TiC/Ni, TiB_2/Fe, TiB_2/Co, TiB_2/Ni, $MoSi_2$/Fe, $MoSi_2$/Co, $MoSi_2$/Ni, TiN/Ni). Die Cermets ergänzen die bekannten **Hartstoffe** (z. B. Diamant, Bornitrid) in willkommener Weise.

pyramidal), $[W^{II}Br_3(CO)_4]^-$ (überkappt-oktaedrisch), $[W^{II}(CO)_4(diars)]^+$ (überkappt-trigonal-prismatisch).

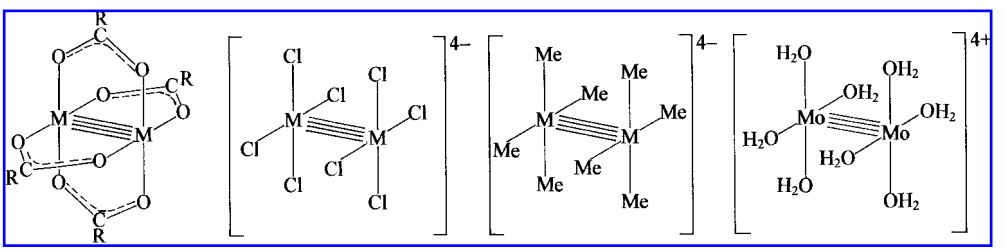
Darüber hinaus kennt man *diamagnetische* **nichtklassische Komplexe** („*Metallcluster*"; vgl. S. 1756) von *dreiwertigem* Mo und W (MM-*Dreifachbindung*; bei dreiwertigem Chrom unbekannt) sowie von *zweiwertigem* Mo und W (MM-*Vierfachbindung*; bei zweiwertigem Chrom ebenfalls bekannt). Die *Bindungsordnungen* der **Dimolybdän-** und **Diwolfram-Clusterionen M_2^{n+}** mit *zwei-* bis *fünfwertigem* M ergeben sich gemäß dem bei den Dichromkomplexen (S. 1580) sowie an anderen Stellen (S. 1603, 1678, 1705, 1736) Besprochenen aus der Zahl der elektronenbesetzten bindenden bzw. antibindenden σ-, π_x-, π_y- und δ-Molekülorbitale der M_2-Gruppen.

Ion (Außenelektronen)	$M_2^{4+}(8e^-)$	$M_2^{5+}(7e^-)$	$M_2^{6+}(6e^-)$	$M_2^{8+}(4e^-)$	$M_2^{10+}(2e^-)$
Elektronenkonfiguration	$\sigma^2\pi^2\delta^2$	$\sigma^2\pi^4\delta^1$	$\sigma^2\pi^4$	$\sigma^2\pi^2$ (od. δ^2)	σ^2
Bindungsordnung	4.0	3.5	3.0	2.0	1.0
Beispiele	$[M_2(O_2CR)_4]$ $[M_2X_8]^{4-}$	$[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$ $[W_2Cl_9]^{2-}$	$M_2(OR)_6$ $M_2(NR_2)_6$	$[Mo_2(OR)_8]$ $[W_2S_2\{S_2P(OR)_2\}_4]$	$[Mo_2X_4(OR)_6]$ $[W_2(OR)_6(O_2C_2R_2)_2]$

Darüber hinaus existieren Komplexe mit **größeren Metallatomclusterzentren** beider Elemente (vgl. z. B. die Komplexe $[M_6X_8]^{4+/6+}$ und $[W_6X_{12}]^{6+}$, S. 1589).

Dimolybdän(II)- und Diwolfram(II)-Cluster[18]. Lässt man Essigsäure HOAc in Diglyme auf $Mo(CO)_6$ (S. 1780) einwirken, so bildet sich in über 80%iger Ausbeute eine *gelbe*, thermisch stabile und praktisch luftunempfindliche Molybdän(II)-Verbindung der Zusammensetzung $Mo_2^{II}(OAc)_4$. Sie enthält gemäß (c) einen Cluster aus zwei Mo-Atomen, die durch eine **Vierfachbindung** und zusätzlich vier zweizähnige Acetatgruppen OAc = O—CMe—O miteinander verknüpft sind (MoMo-Abstand 2.093 Å; zum Vergleich: MoMo-Abstand in $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 2.63 Å; bezüglich der Bindungsverhältnisse vgl. $Cr_2(OAc)_4$ S. 1580). In analoger Weise bilden andere Carbonsäuren Komplexe $Mo_2(O_2CR)_4$ (MoMo-Abstände 2.01–2.24 Å). Die Reaktion von $W(CO)_6$ mit Carbonsäuren führt demgegenüber zu Komplexen $[W_3^{IV}O_2(O_2CR)_6(H_2O)_3]$, die einen W_3-Cluster enthalten (vgl. S. 1593; $Mo(CO)_6/W(CO)_6$-Gemische liefern mit Essigsäure $[MoW(OAc)_4]$). Es sind jedoch Verbindungen des Typus $[W_2(O_2CR)_4]$ bzw. $[W_2(O_2CR)_4L_2]$ (R z. B. Me, Ph, CF_3, *t*Bu) auf anderen Wegen zugänglich (WW-Abstände 2.18–2.25 Å).

Durch Reaktion mit konzentrierter wässriger HCl bzw. HBr können die OAc-Gruppen unter *Erhalt des Mo_2-Clusters* durch *Halogenid* substituiert werden, z. B.: $Mo_2(OAc)_4 + 8\,HCl \rightarrow 4\,HOAc + 4\,H^+ + [Mo_2Cl_8]^{4-}$ (b) (MoMo-Abstand 2.14 Å; gasförmige Halogenwasserstoffe HCl, HBr, HI führen $MO_2(OAc)_4$ bei 300 °C in β-MoX_2 über, das anders als α-MoX_2 ($\triangleq Mo_6X_{12}$, s. oben) keine MoMo-Einfach-, sondern Vierfachbindungen enthält). In analoger Weise gelingt der OAc-Ersatz in $[Mo_2(OAc)_4]$ oder der Chlorid-Ersatz in $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ durch viele andere Liganden wie etwa *Acetylacetonat* ($\rightarrow [Mo_2(OAc)_2(acac)_2]$ mit einem MoMo-Abstand von 2.13 Å), *Sulfat* ($\rightarrow [Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$ mit einem MoMo-Abstand von 2.11 Å; lässt sich zu $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$ mit MoMo-Abstand 2.17 Å oxidieren), *Glycin* ($\rightarrow [Mo_2(gly)_4]^{4+}$), *Methyl* ($\rightarrow [Mo_2Me_8]^{4-}$ (c); MoMo-Abstand 2.15 Å) und Wasser ($\rightarrow [Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$ (d)). An den freien axialen Positionen lässt sich unter Erhalt der *ekliptischen Konformation* jeweils noch ein Ligand wie H_2O, Me_2SO, THF, R_3PO, py, PR_3 ohne wesentliche Verlängerung der MoMo-Bindung addieren. Das dem $[Mo_2Cl_8]^{4-}$-Ion entsprechende, oxidationsempfindlichere Ion $[W_2^{II}Cl_8]^{4-}$ (WW-Abstand 2.25 Å) kann man durch Reduktion von $[W_2Cl_6(THF)_4]$ (s. u.) mit Natriumamalgam darstellen. Es oxidiert sich leicht zu $[W_2^{III}Cl_9]^{3-}$ und kann in Derivate wie $[W_2Cl_4(PMe_3)_4]$ (WW-Abstand 2.26 Å) oder $[W_2Me_8]^{4-}$ (c) (WW-Abstand 2.264 Å), die wiederum 2 zusätzliche Liganden zu addieren vermögen, überführt werden.

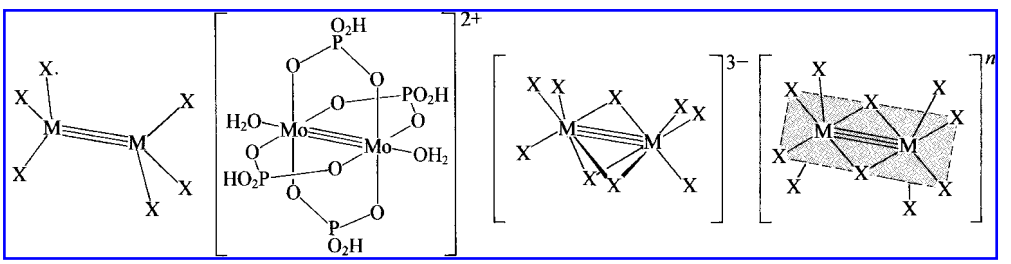


(a) $[M_2^{II}(RCO_2)_4]$ (b) $[M_2^{II}Cl_4]^{4-}$ (c) $[M_2^{II}Me_4]^{4-}$ (d) $[Mo_2^{II}(H_2O)_8]^{4+}$

Einige *dinukleare* Cluster $M_2X_4L_4$ (X = Halogen; L = neutraler Ligand, insbesondere PR_3) dimerisieren sich unter Abgabe von L zu *tetranuklearen* Clustern $M_4X_8L_4$ (z. B. bildet sich $Mo_4Cl_8(PR_3)_4$ durch Erhitzen von $Mo_2Cl_8^{4-}$ und PR_3 in Methanol). Ihnen liegen planare M_4-Ringe zugrunde mit abwechselnd MM-Drei- und -Einfachbindungen (z. B. $M_4Cl_8(PR_3)_4$ mit MoMo- bzw. WW-Abständen

von 2.226 und 2.878 bzw. 2.309 und 2.840 Å; die beiden langen MM-Bindungen werden zusätzlich mit jeweils 2 Cl-Brücken überspannt).

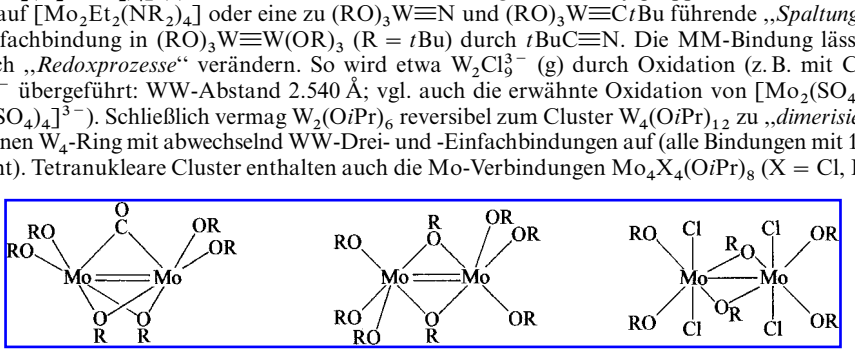
Dimolybdän(III)- und Diwolfram(III)-Cluster[18]. Bei der Umsetzung von $MoCl_3$ bzw. WCl_4 mit $LiNMe_2$ entstehen u.a. Verbindungen der Zusammensetzung $M_2(NMe_2)_6$ (e), die ebenfalls Cluster aus zwei Mo- bzw. W-Atomen enthalten. Für diesen Fall sind die Metallatome jedoch durch eine **Dreifachbindung** miteinander verknüpft (MoMo-/WW-Abstände = 2.214/2.292 Å), wobei die beiden $M(NMe_2)_3$-Verbindungshälften zueinander eine *gestaffelte Konformation* einnehmen. Dies rührt daher, dass die $\sigma^2\pi^4$-Elektronenkonfiguration (S. 1580) der MM-Dreifachbindung – anders als im Falle einer $\sigma^2\pi^4\delta^2$-Elektronenkonfiguration (S. 1580) der MM-Vierfachbindung – eine Rotation der $M(NMe_2)_3$-Hälfte um die MM-Bindung erlaubt, und die gestaffelte Konformation aufgrund sterischer Abstoßung der Aminogruppen am energieärmsten ist. Auch hier lassen sich die M-gebundenen Liganden unter *Erhalt des M_2-Clusters* durch andere Gruppen ersetzen, z.B. durch *Alkoxygruppen* ($\rightarrow [M_2(OR)_6]$; R z.B. ^{t}Bu; MoMo-/WW-Abstände ca. 2.21/2.20 Å), *Chlorid* ($\rightarrow [M_2Cl_2(NMe_2)_4]$; MoMo-/WW-Abstände 2.201/2.285 Å), *Trimethylsilylmethyl* ($\rightarrow [Mo_2(CH_2SiMe_3)_6]$; MoMo/WW-Abstände 2.167/2.255 Å). Die Cluster M_2X_6 mit 12 Valenzelektronen vermögen noch zwei Liganden ohne wesentliche Änderung des MM-Abstandes zu addieren, wobei die *tetraedrische* M-Koordination von (e) (KZ = 4) in eine *quadratisch-pyramidale* M-Koordination (KZ = 5) übergeht (gestaffelte Konformation der beiden MX_3L-Hälften; z.B. $[M^{II}_2(OR)_6(NR_3)_2]$, $[M_2(OR)_6(PR_3)_2]$). Stellen einige Reste X in M_2X_6-Clustern Chelatliganden dar, so kann sich eine *oktaedrische* M-Koordination (KZ = 6) ausbilden. So liegt etwa dem *purpurfarbenen* Ion $[Mo^{II}_2(HPO_3)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (gewinnbar aus wässeriger $[Mo^{II}_2Cl_8]^{4-}$-Lösung mit HPO_4^{2-} an der Luft) die Struktur (f) mit ekliptischer Konformation zugrunde. In den weiter oben erwähnten Halogenokomplexen $[M_2X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br; flächenverknüpfte MX_6-Oktaeder) kommt den *überkappt-oktaedrisch*-koordinierten M-Atomen sogar die Koordinationszahl 7 zu (g). Allerdings sprechen die MM-Abstände in letzteren Ionen nur im Falle M = W für eine *Dreifachbindung* (WW-Abstand in $W_2Cl_9^{3-}$ 2.418 Å), im Falle M = Mo aber für eine *Einfachbindung* (MoMo-Abstand in $Mo_2Cl_9^{3-}$ 2.655 Å), im Falle M = Cr für *keine* MM-Bindung. Mit Pyridin lässt sich in $W_2Cl_9^{3-}$ eine Chlorbrücke aufspalten und es entsteht unter gleichzeitiger Substitution von $3\,Cl^-$ durch Pyridin und WW-Bindungsverlängerung der Komplex $[W_2Cl_6py_4]$ mit der Struktur (h) (2 brücken- und 2 endständige Chlorid-Liganden, 4 endständige Pyridin-Liganden; WW-Abstand 2.737 Å). Strukturen des Typus (h) weisen auch die Komplexe $[W_2Cl_6(PMe_3)_4]$, $[W_2Cl_6(THF)_4]$ und höchstwahrscheinlich $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ auf (OH in Brückenpositionen).



X = OR, NR_2, CH_2R | M = Mo, W | z.B.

(e) $\mathbf{[M^{III}_2X_6]}$ (f) $\mathbf{[M^{III}_2(HPO_4)_4]^{2+}}$ (g) $\mathbf{[M^{III}_2Cl_9]^{3-}}$ (h) $\mathbf{[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}}$

Die Metall-Metall-Mehrfachbindungen gehen ähnliche Reaktionen wie die Mehrfachbindungen zwischen Nichtmetallen ein. So beobachtet man etwa eine zu $[Mo_2(OR)_6(CO)]$ (l) bzw. $[Mo_2(OR)_8]$ (k) bzw. $[Mo_2(OR)_6Cl_4]$ (l) führende „*oxidative Addition*" von CO bzw. ROOR bzw. Cl_2 an $[Mo_2(OR)_6]$, eine zu $[Mo_2(O_2CNR_2)_4]$ (a) führende „*reduktive Eliminierung*" von 2 Ethylgruppen bei der Einwirkung von CO_2 auf $[Mo_2Et_2(NR_2)_4]$ oder eine zu $(RO)_3W{\equiv}N$ und $(RO)_3W{\equiv}C\,t\mathrm{Bu}$ führende „*Spaltung*" der WW-Dreifachbindung in $(RO)_3W{\equiv}W(OR)_3$ (R = *t*Bu) durch $t\mathrm{BuC}{\equiv}N$. Die MM-Bindung lässt sich auch durch „*Redoxprozesse*" verändern. So wird etwa $W_2Cl_9^{3-}$ (g) durch Oxidation (z.B. mit Cl_2) in $[W_2Cl_9]^{2-}$ übergeführt: WW-Abstand 2.540 Å; vgl. auch die erwähnte Oxidation von $[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$ zu $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$). Schließlich vermag $W_2(O\mathit{i}Pr)_6$ reversibel zum Cluster $W_4(O\mathit{i}Pr)_{12}$ zu „*dimerisieren*". Er weist einen W_4-Ring mit abwechselnd WW-Drei- und -Einfachbindungen auf (alle Bindungen mit 1 O*i*Pr überspannt). Tetranukleare Cluster enthalten auch die Mo-Verbindungen $Mo_4X_4(O\mathit{i}Pr)_8$ (X = Cl, Br, I).



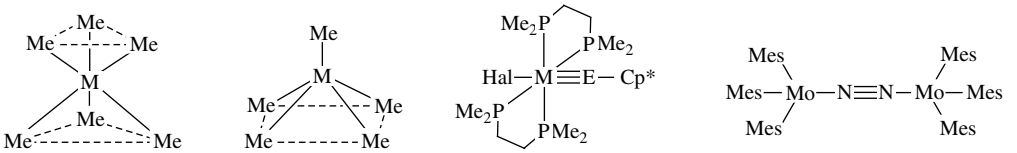
(i) $\mathbf{[Mo^{IV}_2(OR)_6(CO)]}$ (k) $\mathbf{[Mo^{IV}_2(OR)_8]}$ (l) $\mathbf{[Mo^{V}_2(OR)_6Cl_4]}$

2.2.6 Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs[25]

Molybdän- und Wolframorganyle

Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-organyle. Sechswertiges Molybdän und Wolfram bilden anders als sechswertiges Chrom Verbindungen mit einfach gebundenen Kohlenstoffresten. So entstehen durch Methylierung mit $ZnMe_2$ aus MoF_6 in Et_2O bei $-78\,^\circ C$ bzw. aus WF_6 oder WCl_6 bei $-35\,^\circ C$ **Hexamethylmolybdän** bzw. **-wolfram $MoMe_6$/WMe_6**, die sich in Form *dunkelorangebrauner*/*dunkelroter*, sich oberhalb $10\,^\circ C$ unter Methaneliminierung zersetzender, bei Raumtemperatur explodierender Nadeln isolieren lassen (die Methylierung verläuft über Zwischenprodukte Me_nMX_{6-x}, unter denen $MeWX_5$ nachgewiesen (X = F) bzw. isoliert (X = Cl) werden konnten). Anders als der homologen oktaedrisch gebauten Hauptgruppenelementverbindung $TeMe_6$ kommt $MoMe_6$/WMe_6 eine trigonal-prismatische Struktur zu, die allerdings im Sinne von (a) verzerrt ist (C_{3v}- anstelle von D_{3h}-Symmetrie): drei MC-Bindungen zu einer Prismendreiecksfläche/zur anderen Prismendreiecksfläche sind länger/kürzer, die zugehörigen CMC-Winkel kleiner/größer, wobei WMe_6 als Folge relativistischer Effekte weniger verzerrt ist als $MoMe_6$ (die Verzerrungen lassen sich sowohl im Rahmen des VSEPR- als auch LCAO-MO-Modells erklären, vgl. S. 313, 347). Beide Verbindungen addieren Me^- (eingesetzt als LiMe) in Et_2O zu überkappt-oktaedrisch gebauten Komplexen $[MMe_7]^-$ (*hellgelbe* Nadeln/*rubinrote* Plättchen; die Bildung von antikubisch gebautem $[WMe_8]^{2-}$ ist noch unsicher). Mo(VI) und W(VI) bilden darüber hinaus Verbindungen mit mehrfach gebundenen Kohlenstoffresten. Als Beispiele für *Alkyliden-* und *Alkylidinkomplexe* („Carben- und *Carbinkomplexe*") seien $(NpO)_3XM{=}CHtBu$, $Np_3M{\equiv}CtBu$ ($Np = CH_2tBu$), $(tBuO)_3W{\equiv}C\text{-}C{\equiv}W(OtBu)_3$ sowie $(R_3P)_2W(-CH_2tBu)(=CHtBu)(\equiv CtBu)$ genannt. Verbindungen des Typs $X_4M{=}C\lesssim$/$X_3M{\equiv}C-$ sind nach ab initio Berechnungen (sowie einigen experimentell bestimmten Strukturen) trigonal-bipyramidal (äquatoriales $=C\lesssim$) bzw. tetraedrisch (fast linearer Kohlenstoff $\equiv C-$) gebaut. Bis(carbin)-Komplexe $RC{\equiv}M{\equiv}CR$ sind unbekannt. Es existieren Mo-/W-Komplexe mit Carben- bzw. Carbinhomologen (vgl. S. 1829, 1832).

Molybdän(V,IV)- und Wolfram(V,IV)-organyle. Einfach gebundene Kohlenstoffreste. Durch Methylierung von $MeCl_5$ mit $ZnMe_2$ in Et_2O bei $-78\,^\circ C$ bis $-20\,^\circ C$ entsteht **Pentamethylmolybdän $MoMe_5$**, durch Methylierung von WCl_6 mit $AlMe_3$ **Pentamethylwolfram WMe_5**. $MoMe_5$ lässt sich in Form *türkisblauer*, oberhalb $-10\,^\circ C$ zersetzlicher Nadeln isolieren. Anders als die trigonal-bipyramidal gebauten Hauptgruppenelementverbindungen $AsMe_5$ sowie $SbMe_5$ nehmen $MoMe_5$ und wohl auch WMe_5 (analog $NbMe_5$ oder $TaMe_5$) eine quadratisch-pyramidale Struktur ein (b) (vgl. hierzu das auf S. 324 und 1824 Besprochene). Man kennt auch ein $W(C_6F_5)_5$. Die Existenz eines „*Tetramethylwolframs*" als Reaktionszwischenprodukt der Umsetzung von WCl_6 mit $LiCH_2SiMe_3$ ist fraglich. Doch konnten **Tetraarylmolybdän** und **-wolfram** $MoAr_4$ (*rot*) und WAr_4 (*blau*) aus $MoCl_3(THF) + LiAr$ (Ar = 1-Norbonyl), aus $MoCl_4(THF)_2 + LiAr$ (Ar = o-Tol) sowie aus $WCl_6 + LiAr$ (Ar = o-Tol) bzw. ArMgBr (Ar = 2,5-$C_6H_3Me_2$) synthetisiert werden, denen in fester Phase tetraedrischer Bau zukommt. Beispiele für M(V,IV)-organyle mit mehrfach gebundenen Kohlenstoffresten bieten etwa $(Me_3SiCH_2)_3Mo{=}CHSiMe_3$ sowie $(Me_3SiCH_2)_2Mo{\equiv}CSiMe_3$. Wiederum lassen sich auch Verbindungen (c) mit Homologen des Methylen- bzw. Methylin-Rests synthetisieren (Cp* = C_5Me_5 in (c) η^1-gebunden, E = Si—Pb; S. 997, 1037).



(a) **[MMe_6]** (b) **[MMe_5]** (c) **[(diphos)$_2$HalMECp*]** (d) **[($Mes_3Mo)_2N_2$]**

Molybdän(III,II)- und Wolfram(III,II)-organyle stellen etwa die aus $MoCl_3$ bzw. WCl_4 und $LiCH_2SiMe_3$ resultierenden „*Triorganyle*" **Tris(trimethylsilylmethyl)molybdän** bzw. **-wolfram $M(CH_2SiMe_3)_3$** dar, die im Sinne der Formulierung $(Me_3SiCH_2)_3M{\equiv}M(CH_2SiMe_3)_3$ dimer sind, und die „*Diorganyle*" **Dime-**

[25] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Molybdenum*", „*Tungsten*" (vgl. Vorwort); GMELIN: „*Organomolybdenum Compounds*", Syst.-Nr. **53**; HOUBEN-WEYL: „*Organische Molybdän- und Wolframverbindungen*", **13/7** (1975); M.H. Chisholm, D. Clark, M.J. Hampden-Smith, D.M. Hollman: „*Organometallchemie mit Molybdän- und Wolframalkoxidclustern: Vergleich mit Carbonylclustern der späten Übergangsmetalle*", Angew. Chem. **101** (1989) 446–458; Int. Ed. **28** (1989) 432; T. Kauffmann: „*Neue Reaktionen molybdän- und wolframorganischer Verbindungen: additiv-reduktive Carbonyldimerisierung, spontane Umwandlung von Methyl- in μ-Methylen. Liganden und selektive Carbonylmethylenierung*", Angew. Chem. **109** (1997) 1312–1329; Int. Ed. **36** (1997) 1258; D.V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W.A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer: „*Olefin Epoxidation with Inorganic Peroxides. Solutions to Four Long-Standing Controversies on the Mechanism of Oxygen Transfer*", Acc. Chem. Res. **37** (2004) 645–652.

thylmolybdän bzw. **-wolfram** $\mathbf{MMe_2}$, welche nur in Form der Addukte $\mathbf{[MMe_4]^{2-}}$ als Dimere $[Me_4M{\equiv}MMe_4]^{4-}$ existieren (s. weiter oben). Monomer existiert demgegenüber $\mathbf{M(\eta^5\text{-}Cp)_2}$. Auch das in Lösung durch Arylierung von $MoCl_4$ in $MeOCH_2CH_2OMe$ mit MesMgBr entstehende „*Trimesitylmolybdän*" $\mathbf{MoMes_3}$ (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$) verbleibt offensichtlich monomer. Die Lösung absorbiert unter Farbwechsel von *Blaugrün* nach *Rot* molekularen Stickstoff, wobei der isolierbare N_2-Komplex (d) bei Bestrahlung in Benzol in zwei $Mes_3Mo{\equiv}N$-Hälften ($\triangleq M'{\equiv}N$) zerfällt, die mit dem Edukt wie folgt abreagieren: $2\,M'{\equiv}N + M'{=}N{=}N{=}M' \rightarrow M'{=}N{-}M'{=}N{=}N{=}M'{-}N{=}M' \rightarrow 2\,M'{=}N{=}M' + N_2$.

Als **niedrigwertige Molybdän-** und **Wolframorganyle** seien genannt: $[\eta^5\text{-}CpM^{I}(CO)_3]$, $[M^0(CO)_6]$, $[\eta^6\text{-}Mo^0(C_6H_6)_2]$, $[M^{-I}{}_2(CO)_{10}]^{2-}$, $[M^{-II}(CO)_5]^{2-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Mo- und W-organylen[26]

Alkenmetathese[27]**.** Systeme wie $Mo(CO)_6/Al_2O_3$ (heterogene Reaktionsführung) oder WCl_6/R_2AlCl in Alkoholen (homogene Reaktionsführung) katalysieren die „*Alkenmetathese*", worunter man den kreuzweisen Austausch von CR_2- gegen CR'_2-Gruppen in Alkenen $R_2C{=}CR'_2$ versteht[27]:

$$\begin{array}{ccc} R_2C{=}CR'_2 & & R_2C \quad CR'_2 \\ + & \rightleftharpoons & \| \; + \; \| \\ R_2C{=}CR'_2 & & R_2C \quad CR'_2 \end{array}$$

(z. B. lässt sich auf diese Weise Propen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ in Ethen $CH_2{=}CH_2$ und Buten $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ verwandeln). Der eigentliche Katalysator der homogen geführten Reaktion ist ein *Metallcarbenkomplex* (Bildung z. B. gemäß $WCl_6/Me_2AlCl \rightarrow Cl_4WMe_2 \rightarrow Cl_4W{=}CH_2 + CH_4$; vgl. S. 1829), der das Edukt-Alken unter Bildung eines [2 + 2]-Cycloaddukts anlagert. Letzteres spaltet seinerseits das Produkt-Alken unter [2 + 2]-Cycloreversion und Rückbildung des Katalysators ab („*Chauvin-Mechanismus*"; Anlagerung und Abspaltung der Alkene erfolgen jeweils über die Zwischenbildung von π-Alkenkomplexen; vgl. S. 1838), schematisch für $2\,ab \rightleftarrows a_2 + b_2$:

$$M{=}a \xrightleftharpoons{\pm\, a{=}b} \begin{array}{c} M{-}a \\ | \quad | \\ b{-}a \end{array} \xrightleftharpoons{\mp\, a{=}a} \begin{array}{c} M \\ \| \\ b \end{array} \xrightleftharpoons{\pm\, a{=}b} \begin{array}{c} M{-}a \\ | \quad | \\ b{-}b \end{array} \xrightleftharpoons{\mp\, b{=}b} M{=}a\,.$$

In analoger Weise vermögen einige *Metallcarbinkomplexe* die „*Alkinmetathese*" $2\,RC{\equiv}CR' \rightleftarrows RC{\equiv}CR + R'C{\equiv}CR'$ zu katalysieren.

---

[26] **Literatur.** N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy: „*Mechanistische Aspekte der Olefin-Metathese*", Angew. Chem. **88** (1976) 433–442; Int. Ed. **15** (1976) 401; H. Weber: „*Die Olefin-Metathese*", Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 22–27; R. H. Grubbs: „*Alkene and Alkyne Metathesis Reactions*", Comprehensive Organomet. Chem. **8** (1982) 499–551; T. J. Katz: „*The Olefin Metathesis Reaction*", Adv. Organomet. Chem. **16** (1976) 283–317; N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead: *Olefin Metathesis*", Adv. Organomet. Chem. **17** (1977) 449–492.

[27] Unter **Metathese** (vom griech. metathesis = Umstellung, Versetzung) versteht man ganz allgemein einen kreuzweisen Gruppenaustausch: $ab + cd \rightleftarrows ac + bd$. Neben der Alken- und Alkinmetathese sei in diesem Zusammenhang insbesondere noch auf die Bildung von Metallorganylen gemäß der Metathesereaktion: $EX_n + n\,RLi \rightarrow ER_n + n\,LiX$ verwiesen.

Kapitel XXVIII

Die Mangangruppe

Die *Mangangruppe* (VII. Nebengruppe bzw. 7. Gruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente *Mangan* (Mn), *Technetium* (Tc), *Rhenium* (Re) und *Bohrium* (Bh; *Eka-Rhenium*, Element 107). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Mn), auf S. 1620 (Tc, Re) und im Kap. XXXVII besprochen.

Wie im Falle der vorausgehenden Nebengruppen (S. 1520, 1542, 1562) besitzen dabei die beiden *schweren* Glieder Tc und Re wegen der *Lanthanoid-Kontraktion* praktisch gleiche Atom- und Ionenradien (S. 1934) und sind sich daher in ihren – vom *leichten* Gruppenglied Mn deutlich abweichenden – Eigenschaften sehr ähnlich. Die Analogie der Metalle mit den Nichtmetallen der VII. Hauptgruppe beschränkt sich darauf, dass sie wie letztere maximal elektropositiv-siebenwertig aufzutreten vermögen (z. B. $HMnO_4$/$HClO_4$). Im Übrigen ähneln die Metalle der VII. Nebengruppe mehr den Nachbarmetallen der VI. und VIII. Nebengruppe, sodass z. B. das Mangan in der Natur mit dem Eisen, das Rhenium mit dem Molybdän vergesellschaftet ist. Vgl. hierzu auch S. 1623.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle Mn und Re mit 9.1×10^{-2} bzw. $\sim 10^{-7}$ Gew.-% beteiligt, während Tc in der Natur nur in Spuren als radioaktives Spaltprodukt des Urans vorkommt.

1 Das Mangan[1, 2, 3]

1.1 Das Element Mangan[1, 2, 3]

Vorkommen

Mangan ist in der Natur (in **gebundener** Form) recht verbreitet und am Aufbau der Erdhülle mit 0.091 % beteiligt, also etwa ebenso häufig wie Phosphor und Kohlenstoff (dreizehnthäufigstes Element, dritthäufigstes Übergangselement nach Eisen und Titan). Die nutzbaren Manganvorkommen in der **„Lithosphäre"** sind durch Verwitterung primärer Silicatsedimente entstanden und leiten sich im Wesentlichen von **Manganoxiden** ab. Wichtige Manganerze sind: der „*Braunstein*" (z. B. „*Pyrolusit*")[4] $MnO_{1.7-2.0}$, der dem Roteisenstein Fe_2O_3 entsprechende *Braunit* Mn_2O_3 und seine eisenhaltige Abart, der „*Bixbyit*" $(Mn^{III}, Fe^{III})_2O_3$, weiterhin der dem Goethit FeO(OH) entsprechende „*Manganit*" MnO(OH)

---

[1] **Literatur.** R. D. W. Kemmitt: *„Manganese"*, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 772–876; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Manganese*" (vgl. Vorwort); Ullmann: *„Manganese and Manganese Alloys", „Manganese Compounds"* **A16** (1990) 77–143; Gmelin: *„Manganese"*, Syst.-Nr. **56**. Vgl. auch Anm. 7, 10.

[2] **Geschichtliches.** Der *Name* Mangan rührt von Braunstein MnO_2 her, den man früher mit dem bei der kleinasiatischen Stadt Magnesia vorkommenden *Magnetit* Fe_3O_4 oder Magneteisenstein „*Magnes*" (*Lithos magnetis* = Stein aus Magnesia) verwechselte. Der Name Magnes wurde später, als man die Eigenschaften des Braunsteins, eisenhaltiges Glas zu entfärben, erkannte, in *Manganes* umgeändert, wohl in Anklang an das griechische Wort manganizein = reinigen. Als dann C. W. Scheele 1774 nachwies, dass der Braunstein kein Eisenerz sei, sondern ein bis dahin noch unbekanntes Metall enthalte, isolierte im gleichen Jahr Johann Gottlieb Gahn auf Scheeles Anregung erstmals (verunreinigtes) *elementares* Mangan durch Reduktion von MnO_2 mit einer Mischung aus Tierkohle und Öl. Das neue Element erhielt zunächst den Namen „*Manganesium*" (daher französisch heute noch manganèse), der schließlich zur Vermeidung einer Verwechslung mit dem inzwischen entdeckten Magnesium in „*Mangan*" („*Manganium*") umgeändert wurde.

[3] **Physiologisches.** Mangan ist ein *essentielles Spurenelement*, das – in Verbindungsform – in allen lebenden Zellen vorkommt. Der menschliche Körper enthält ca. 0.3 mg pro kg (hauptsächlich in Mitochondrien, Zellkernen, Knochen) und sollte täglich mindestens 3 mg Mn aufnehmen (manganreich sind Vollkornprodukte, Nüsse, Keimlinge, Kakao, manganarm ist z. B. Milch). Das in zahlreichen Enzymen enthaltene Mangan wird im *Menschen* und in *Tieren* zum

(= „$Mn_2O_3 \cdot H_2O$“), der in seiner Zusammensetzung dem Magneteisenstein Fe_3O_4 entsprechende „*Hausmannit*“ Mn_3O_4 (= „$MnO \cdot Mn_2O_3$“), der „*schwarze Glaskopf*“ („*Psilomelan*“[5]; ein Na-, K- und Ba-haltiges, amorphes MnO_2), der mit dem Spateisenstein $FeCO_3$ isomorphe „*Manganspat*“ („*Himbeerspat*“, „*Rhodochrosit*“)[6] $MnCO_3$ und der „*Rhodonit*“[6] $MnSiO_3$. Meist finden sich diese Erze in *Gesellschaft von Eisenerzen*. Reiche Lagerstätten liegen an der Ostküste des Schwarzen Meeres, in Indien, in Brasilien, in Australien, in China und in Südafrika. Deutschland ist arm an Manganerzen. Große Mengen von Mangan finden sich in den Manganknollen der Tiefsee, die durch *Agglomeration von Metalloxidkolloiden* entstanden sind und 15–20% Mn, ferner Fe und kleinere Mengen Co, Ni, Cu enthalten (die Kolloide haben sich ihrerseits bei der Verwitterung primärer Silicatsedimente gebildet und wurden ins Meer gespült. Bezüglich Mangan in der **Biosphäre** vgl. Anm.[3].

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Mangan besteht zu 100% aus dem Nuklid $^{55}_{25}Mn$ (für *NMR-Untersuchungen*). Die *künstlich* gewonnenen Nuklide $^{54}_{25}Mn$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 303$ Tage) und $^{56}_{25}Mn$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.576$ Stunden) dienen als *Tracer*.

Darstellung

Elementares **Mangan** kann nicht wie das im Periodensystem rechts benachbarte Eisen durch Reduktion seiner Oxide mit Kohle gewonnen werden, da man hierbei wie im Falle des Chroms nur zu *Carbiden* kommt. Die beste **technische Darstellungsmethode** ist die *Elektrolyse* von $MnSO_4$-Lösungen (Kathoden aus rostfreiem Stahl):

$$MnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} Mn + H_2SO_4 + \tfrac{1}{2}O_2\,.$$

Weiterhin ist es auf *alumino-* und *silicothermischem* Wege aus Mangan(II)-oxid MnO, das bei den Reduktionstemperaturen aus den höheren Manganoxiden unter O_2-Abgabe entsteht, erhältlich: $3\,MnO + 2\,Al \rightarrow 3\,Mn + Al_2O_3 + 518$ kJ; $2\,MnO + Si \rightarrow 2\,Mn + SiO_2 + 140$ kJ. Beide Verfahren haben aber keine große technische Bedeutung, da das reine Metall nur wenig verwendet wird.

Von technischer Bedeutung sind dagegen die *Eisen-Mangan-Legierungen* mit einem Mangangehalt von 2–5% (**Stahleisen**), 5–30% (**Spiegeleisen**) und 30–80% (**Ferromangan** bzw. bei zusätzlichem Si-Gehalt: **Silicomangan**). Sie werden aus einem Gemisch von *Koks, Mangan-* und *Eisenoxiden* sowie Kalk (zur Schlackenbildung) im Hochofen bzw. elektrischen Ofen gewonnen (vgl. S. 1638, 745).

Physikalische Eigenschaften

Mangan existiert in vier verschiedenen Modifikationen (α-, β-, γ-, δ-**Mangan**), von denen das α-Mangan (*verzerrt-kubisch-dichte* Metallatompackung) die bei Raumtemperatur stabile Form darstellt. Letztere ist *silbergrau*, *hart* und sehr *spröde* und ähnelt im Übrigen weitgehend dem im Periodensystem rechts benachbarten Eisen. Es schmilzt bei 1244 °C, siedet bei 2030 °C und besitzt die Dichte 7.44 g/cm³.

Chemische Eigenschaften

Mangan ist etwas reaktionsfähiger als seine benachbarten Metalle Cr, Tc und Fe im Periodensystem. In *kompakter* Form wird es von *Sauerstoff* nur oberflächlich angegriffen, doch

---

Aufbau von Cholesterin, Mucopolysacchariden und Blutgerinnungsfaktoren sowie für Atmungskettenphosphorylierungen benötigt. *Manganmangel* kann u. a. Sterilität hervorrufen, *Manganüberschuss* (MAK-Wert = 5 mg Mn-Staub pro m³, 0.1 mg pro Liter Trinkwasser) führt zur Reizung der Atemwege und der Haut, zu Bronchitiden und schließlich zu Schädigungen des Nervensystems mit Sprach- und Bewegungsstörungen („*Manganismus*“). In *Pflanzen* spielt Mn eine wichtige Rolle bei der Photosynthese (im Photosystem II wirken vier Mn-Zentren, die möglicherweise eine Anordnung wie in den Formeln auf S. 1616 einnehmen, mit bei der durch Licht ausgelösten Oxidation von Wasser zu Sauerstoff). Manganmangel bewirkt in Pflanzen eine Minderung des Wachstums (Gegenmaßnahmen: Mn-Düngung).

[4] Der Name Braunstein rührt daher, dass das – meist *schwarzgraue* – Mineral auf Tonerden *braune* Glasuren bildet. Die Bezeichnung Pyrolusit leitet sich von seiner Verwendung als „Glasseife“ (Entfärbung eisenhaltiger grüner Gläser, S. 997) ab: pyr (griech.) = Feuer, louein (griech.) = waschen.

[5] Eigentlich: schwarzer Glatzkopf (nach seinem Aussehen): psilos (griech. = kahl; melas (griech.) = schwarz.

[6] rhodeios (griech.) = rosenrot.

reagiert es in *feinverteiltem* Zustand mit *Luft* unter Feuererscheinung zu Mn_3O_4. Auch ist es gegenüber anderen Nichtmetallen bei Raumtemperatur noch einigermaßen inert, setzt sich aber mit diesen Elementen bei erhöhter Temperatur heftig um. So verbrennt es im *Chlor*-Strom zu $MnCl_2$, reagiert mit *Fluor* zu MnF_2 und MnF_3, brennt oberhalb 1200 °C in *Stickstoff* ($\rightarrow Mn_3N_2$) und vereinigt sich ferner mit B, C, Si, P, As, S, dagegen nicht mit H_2.

Da Mangan in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs steht (vgl. Potentialdiagramm, unten), also ein unedles Metall ist, wird es von *Säuren* (langsam auch schon von Wasser) unter *Wasserstoffentwicklung* angegriffen (keine passivierende Oxidhaut wie bei Chrom).

Verwendung, Legierungen

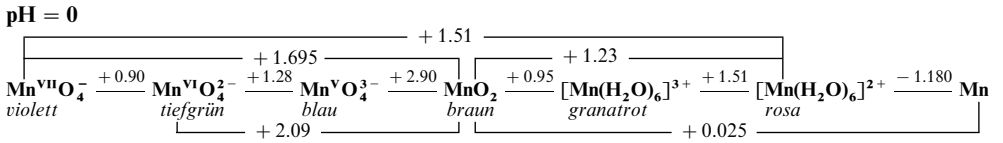
Mangan (Jahresweltproduktion: 10 Megatonnenmaßstab) hat bisher nur in Verbindung mit anderen Elementen größere praktische Bedeutung gefunden. Unter den **Legierungen** dient *Ferromangan, Spiegeleisen* und *Silicomangan* (vgl. Darstellung) als „*Desoxidations*-" und „*Entschwefelungsmittel*" bei der Erzeugung von Stahl, Nickel und Kupfer (Nutzung von 90 % des gewonnenen Mangans), darüber hinaus als *Zusatz zu Stahl* (Erhöhung der Härte; z. B. schlag- und verschleißfester *Hadfield-Stahl* mit 13 % Mn für Baumaschinen, Eisenbahnweichen usw.), *Aluminium*, *Magnesium* (jeweils Erhöhung der Korrosionsbeständigkeiten), *Bronzen*. Da „*Manganin*" (84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni) praktisch keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands aufweist, nutzt man es für *elektrische Instrumente*. Die **Verbindungen** des Mangans (hergestellt werden insbesondere die Oxide MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2, das Permanganat $KMnO_4$, das Chlorid $MnCl_2$ und die Salze $MnSO_4$, $MnCO_3$) finden u. a. Verwendung zur Herstellung von „*Pigmenten*", „*Metallseifen*", „*Magneten*", „*Trockenbatterien*", im „*Korrosionsschutz*" (Manganphosphate), als Zusatz zu „*Futter*-" und „*Düngemitteln*" und als „*Oxidationsmittel*" (org. Synthese, Wasseraufbereitung, Abluftreinigung, Oxidimetrie, Medizin). Bezüglich der *Interstitiellen Verbindungen* vgl. S. 282.

Mangan in Verbindungen

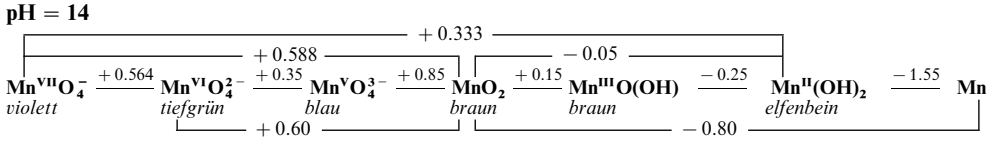
In seinen chemischen Verbindungen tritt Mangan hauptsächlich mit den **Oxidationsstufen** **+2, +3, +4** und **+7** auf (z. B. $MnCl_2$, MnF_3, MnO_2, Mn_2O_7), doch existieren auch Verbindungen mit den Oxidationsstufen **+5** und **+6** (z. B. MnO_4^{3-}, MnO_4^{2-}) sowie **+1, 0, −1, −2** und **−3** (z. B. $Mn^{I}(CN)_6^{5-}$, $Mn_2^{0}(CO)_{10}$, $Mn^{-I}(CO)_5^{-}$, Mn^{-II}(Phthalocyanin)$^{2-}$, $Mn^{-III}(NO)_3(CO)$). Wichtige Oxidationsstufen sind die des zwei- und siebenwertigen Mangans. Die *Basizität* der Oxide in *Wasser* nimmt mit *steigender Wertigkeit* des Mangans ab, ihre *Acidität* zu. So ist das Mangan(II)-oxid ein ausgesprochenes *Base-Anhydrid*, das Mangan(VII)-oxid Mn_2O_7 dagegen ein ausgesprochenes *Säure-Anhydrid*, während das Mangan(IV)-oxid MnO_2 *amphoter* ist. Wie die Acidität nimmt auch die *Oxidationskraft* der Oxide mit steigender Wertigkeit des Mangans zu. Das Mangan(II)-Ion Mn^{2+} (halbbesetzte 3d-Schale), die wichtigste Oxidationsstufe des Mangans (isoelektronisch mit Fe^{3+}), zeichnet sich in saurer Lösung durch besondere *Stabilität* gegen Oxidation und Reduktion aus.

Dieser Sachverhalt lässt sich den nachfolgend wiedergegebenen **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen des Mangans bei pH = 0 und 14 in **wässriger Lösung** entnehmen, wonach Mn(II) keine Neigung zur *Disproportionierung* in eine niedrigere und höhere Oxidationsstufe zeigt, während Mangan(VII) in saurer Lösung hinsichtlich Mangan(IV) bzw. Mangan(II) ein starkes Oxidationsmittel darstellt. Mn^{2+} ist insgesamt oxidationsbeständiger als die Nachbarelemente Cr^{2+} und Fe^{2+} (Folge der halbbesetzten d-Außenschale).

pH = 0



pH = 14



Das Mangan(II) existiert mit den **Koordinationszahlen** *vier* bis *acht* (tetraedrisch in $[\mathbf{Mn}Br_4]^{2-}$, quadratisch-planar in [**Mn**(Phthalocyanin)], trigonal-bipyramidal in [**Mn**Br(pmdta)]$^+$ mit pmdta = $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$, oktaedrisch unter anderem in $[\mathbf{Mn}(H_2O)_6]^{2+}$, überkappt-trigonal-prismatisch in [**Mn**(edta)$(H_2O)]^{2-}$ mit edta = $[(O_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2)_2]^{4-}$, dodekaedrisch in $[\mathbf{Mn}(NO_3)_4]^{2-}$), Mangan(III) u. a. mit den Koordinationszahlen *fünf* bis *sieben* (quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Mn}Cl_5]^{2-}$, oktaedrisch in $[\mathbf{Mn}(CN)_6]^{3-}$, pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{Mn}(NO_3)_3(bipy)]$). Mangan(IV,I,0) tritt im Wesentlichen mit der Koordinationszahl *sechs* auf (oktaedrisch in $[\mathbf{Mn^{IV}}F_6]^{2-}$, $[\mathbf{Mn^{I}}(CN)_6]^{5-}$, $[\mathbf{Mn}_2^0(CO)_{10}]$), Mangan(V,VI,VII) mit der Koordinationszahl *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Mn^{V}}O_4^{3-}$, $\mathbf{Mn^{VI}}O_4^{2-}$, $\mathbf{Mn^{VII}}O_4^-$). Die Koordinationszahl *vier* findet sich auch bei Mangan(−I, −II, −III) (quadratisch-planar in $[\mathbf{Mn}^{-I/-II}$(Phthalocyanin)$]^{1-/2-}$, tetraedrisch in $[\mathbf{Mn}^{-III}(NO)_3(CO)]$), die Koordinationszahl *fünf* bei Mangan(−I) (trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Mn}^{-I}(CO)_5]^-$). Die 4fach koordinierten Mn(−III)-, 5fach koordinierten Mn(−I)- und 6fach koordinierten Mn(I)-Verbindungen haben Kryptonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Manganionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Mangangruppe S. 1309f und 1623.

1.2 Verbindungen des Mangans[1, 7]

1.2.1 Mangan(II)-Verbindungen (d^5)[1, 7, 8]

Wasserstoffverbindungen

Mangan bildet wie einige im Periodensystem benachbarte Elemente (Molybdän, Wolfram, Technetium, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Platin, Silber, Gold) *keine binären Verbindungen* mit Wasserstoff, die unter Normalbedingungen isolierbar wären („*Wasserstofflücke*"). Das **Dihydrid MnH_2** konnte jedoch in einer Ar- bzw. N_2-Matrix bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Auch lassen sich *Donoraddukte* dieses Hydrids (z. B. $MnH_2 \cdot 2BH_3 = \mathbf{Mn(BH_4)_2}$, $MnH_2 \cdot 2AlH_3 = \mathbf{Mn(AlH_4)_2}$) wie auch des **Monohydrids MH** (z. B. $\mathbf{MnH(CO)_5}$), jedoch – anders als beim linken und rechten Periodennachbarn Chrom (vgl. S. 1577) und Eisen (S. 1647) – nicht solche der höheren Manganhydride herstellen (vgl. Tab. 152, S. 1746).

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. S. 1750). Alle vier binären Halogenide des zweiwertigen Mangans sind bekannt (vgl. Tab. 143). **Mangandichlorid $MnCl_2$** kristallisiert aus wässriger Lösung (gewinnbar durch Lösen von Mn oder $MnCO_3$ in Salzsäure) als *blassrotes Tetrahydrat* $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (oktaedrisch; *cis*-ständige H_2O-Moleküle) aus. Es kann zum Dihydrat $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (polymere Ketten aus eckenverknüpften *trans*-$[MnCl_2(H_2O)_4]$-Oktaedern) entwässert werden. Das wasserfreie *rosafarbene* Chlorid $MnCl_2$ („$CdCl_2$-Struktur") lässt sich aus den Hydraten nur durch Erhitzen im HCl-Strom *entwässern*, da sonst Hydrolyse unter Chlorwasserstoffbildung erfolgt. Mit Chloriden bildet $MnCl_2$ *Chlorokomplexe* $MnCl_3^-$ (oktaedrisch mit Cl-Brücken; M^IMnCl_3 kommt „Perowskitstruktur" zu), $MnCl_4^{2-}$ (teils tetraedrisch ohne, teils oktaedrisch mit Cl-Brücken) und $MnCl_6^{4-}$ (oktaedrisch). *Technisch* wird $MnCl_2$ aus *Ferromangan* und *Chlor* bzw. aus *Manganoxiden* MnO, MnO_2 und *Chlorwasserstoff* gewonnen. Es *dient* zur Herstellung von Manganlegierungen, zum Färben von Ziegelsteinen und für Trockenbatterien.

---

[7] **Literatur.** T. A. Zordan, L. G. Hepler: *„Thermochemistry and Oxidation Potentials of Manganese and its Compounds"*, Chem. Rev. **68** (1968) 737–745; M. B. Robin, P. Day: *„Mixed Valence Chemistry – A Survey and Classification"*, Adv. Inorg. Radiochem. **10** (1967) 248–422; R. Colton, J. H. Canterford: *„Manganese"*, in „Halides of the First Row Transition Metals", Wiley 1969, S. 212–270.

[8] Man kennt zudem **niedrigwertige Manganverbindungen** mit Mangan der Wertigkeiten −III, −II, −I, 0, +I (formal d^{10}-, d^9-, d^8-, d^7-, d^6-Elektronenkonfiguration), in welchen Mangan mit Liganden wie *Kohlenoxid* (z. B. $[Mn^{-I}(CO)_5]^-$, $Mn_2^0(CO)_{10}$), *Cyanid* (z. B. $[Mn^{I}(CN)_6]^{5-}$), *Stickoxid* (z. B. $[Mn^{-I}(CN)_4(NO)_2]^{3-}$, $[Mn^{-III}(CO)(NO)_3]$), *Organylgruppen* koordiniert wird. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Tab. 143 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a)] von Mangan[b)].

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**[c)]
Mn(II)	**MnF_2**, *blassrosa* Smp. 920 °C ΔH_f − 791 kJ/mol Rutil-Strukt., KZ6	**$MnCl_2$**, *rosa* Smp. 652 °C ΔH_f − 482 kJ/mol $CdCl_2$-Strukt., KZ6	**$MnBr_2$**, *rosa* Smp. 695 °C ΔH_f − 385 kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ6	**MnI_2**, *rosa* Smp. 613 °C ΔH_f − 331 kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ6	**MnO**, *graugrün* Smp. 1850 °C ΔH_f − 385 kJ/mol NaCl-Strukt., KZ6 **Mn_3O_4**[c)], **Mn_5O_8**[c)]
Mn(III)	**MnF_3**, *rotviolett* ΔH_f − 996 kJ/mol VF_3-Strukt.[d)], KZ6	**$MnCl_3$**, *schwarz* Zers. − 40 °C	–	–	**Mn_2O_3**, *braun* Smp. ca. 880 °C ΔH_f − 960 kJ/mol Raumstrukt.[d)], KZ6
Mn(IV)	**MnF_4**, *blau* Zers. Raumtemp.	–	–	–	**MnO_2**, *grauschwarz*[e)] Zers. > 527 °C ΔH_f − 529 kJ/mol Rutil-Strukt., KZ6
Mn(> IV)	–	–	–	–	**Mn_2O_7**[c)], *grün*

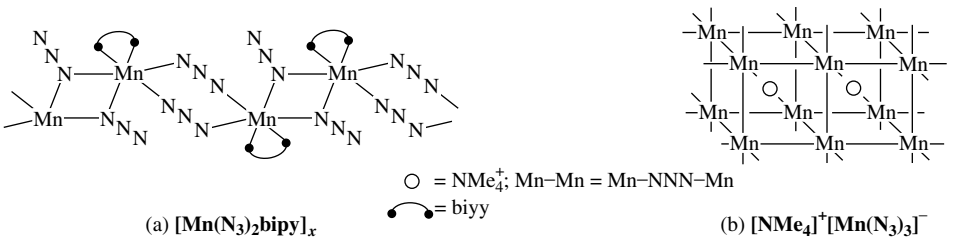
a) Man kennt folgende, molekular gebaute **Manganhalogenidoxide:** *grünes*, oberhalb 0 °C zersetzliches, flüssiges **$Mn^{V}OCl_3$** (C_{3v}-Molekülsymmetrie; MnO/MnCl-Abstände 1.56/2.12 Å); *braunes*, oberhalb − 30 °C zersetzliches, flüssiges **$Mn^{VI}O_2Cl_2$** (C_{2v}-Molekülsymmetrie); *dunkelgrünes*, bei Raumtemperatur zersetzliches, flüssiges **$Mn^{VII}O_3F$** (gewinnbar aus $KMnO_4$ und HF; Smp. − 38.2 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie; MnO/MnF-Abstände 1.586/1.724 Å); *dunkelgrünes*, oberhalb 0 °C zersetzliches, flüssiges **$Mn^{VII}O_3Cl$** (gewinnbar aus $KMnO_4$ und HCl; Smp. ∼ − 68 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie; MnO/MnCl-Abstände 1.586/2.10 Å). – **b**) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide** und **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1613). – **c**) *Rotviolettes* **Mn_3O_4** = $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ (ΔH_f − 1389 kJ/mol; Spinell-Struktur[c)] mit $Mn^{III}O_4$-Tetraedern und $Mn^{II}O_6$-Oktaedern); *schwarzes* **Mn_5O_8** ≙ $Mn^{II}_2Mn^{IV}_3O_8$ (verzerrte $Mn^{IV}O_6$-Oktaeder und trigonale $Mn^{II}O_6$-Prismen); *grünes* **Mn_2O_7** (Smp. 5.9 °C (Zers.), explodiert bei 95 °C; MnO_4-Tetraeder mit gemeinsamer Ecke). – **d**) Jahn-Teller-verzerrt. – **e**) β-Form.

Das **Manganfluorid MnF_2** („Rutilstruktur") fällt aus HF-haltigen Mn(II)-Salzlösungen als *blassrosa*, wasserunlösliches, *antiferromagnetisches* Salz aus (Néel-Temperatur 72 K). Es bildet mit Alkalifluoriden *Fluorokomplexe* $M^{I}MnF_3$ (Perowskitstruktur) und $M^{I}_2MnF_4$. *Pinkfarbenes* **Mangandibromid $MnBr_2$** und **-diiodid MnI_2** (CdI_2-Struktur; vgl. Tab. 143) lassen sich aus den Elementen sowie durch Einleiten von HX in wässrige $MnCO_3$-Lösungen gewinnen (in letzterem Falle entstehen Hydrate, die entwässerbar sind). MnI_2 wird zur Synthese manganorganischer Verbindungen genutzt.

Cyanide (S. 1759). Antiferromagnetisches **Mangandicyanid $Mn(CN)_2$** (Néel-Temperatur 65 K) fällt unmittelbar nach Versetzen einer wässrigen Lösung von $[(Ph_3P)_2N^+]_2[Mn(CN)_4]^{2-}$ mit einer äquimolaren Menge $[Mn(N{\equiv}CMe)_6]^{2+}[BR_4^-]_2$ (R = 3,5-$C_6H_3(CF_3)_2$) als *roter* Niederschlag aus. Der polymeren Verbindung liegt in gewissem Sinne die kubische Diamantstruktur zugrunde: Ersatz von C—C durch Mn—C≡N—Mn; sie ist folglich als $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$ zu formulieren. Mit Donoren lässt sich $Mn(CN)_2$ depolymerisieren. So existiert $Mn(CN)_2$ in Form von $[Mn(CN)_2(OSMe_2)]$. Das der Verbindung $Mn(CN)_2$ zugrundeliegende **Tetracyanomanganat(II) $[Mn(CN)_4]^{2-}$** entsteht aus wässrigen $[(Ph_3P)_2N^+]_2[Mn^{IV}(CN)_6]^{2-}$-Lösungen (vgl. S. 1614) bei Lichteinwirkung auf komplexe Weise neben $[C_{12}N_{12}]^{2-}$ = $[XN{-}CX{=}N{-}CX_2{-}N{=}CX{-}NX]^{2-}$ (X = CN). d^5-$Mn(CN)_4^{2-}$ ist erstmals ein paramagnetisches tetraedrisch-gebautes high-spin Cyanometallat (vgl. hierzu diamagnetisches, tetraedrisches d^8-$M(CN)_4^{2-}$ mit M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} und diamagnetisches, tetraedrisches d^{10}-$M(CN)_4^{2-}$ mit M = Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}. In wässrigen Mn^{2+}-Salzlösungen bildet sich in Anwesenheit überschüssigen Cyanids *gelbes* **Hexacyanomanganat(II) $[Mn(CN)_6]^{4-}$** (oktaedrisch). Es lässt sich in Form von Salzen wie $Na_4[Mn(CN)_6] \cdot 12H_2O$ oder $K_4[Mn(CN)_6]$ isolieren. In Abwesenheit von CN^- setzt sich $[Mn(CN)_6]^{4-}$ in Wasser zu $[Mn(CN)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-2)-}$ (n = 1–5) und $[Mn_2(CN)_{11}]^{7-}$ ($Mn(CN)_6$-Oktaeder mit gemeinsamer Mn—C≡N—Mn-Einheit) um. Das aus derartigen „hydrolysierten" Lösungen auskristallisierende $KMn(CN)_3$ besitzt den Bau $K_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ (Struktur analog $M^{I}_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$, S. 1649). Die Oxidation $[Mn(CN)_6]^{4-} \leftrightarrows [Mn(CN)_6]^{3-} + \ominus$ (ε_0 = − 0.22 V) zu *rotem* **Hexacyanomanganat(III) $[Mn(CN)_6]^{3-}$** erfolgt wesentlich leichter als die Oxidation $[Mn(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrows [Mn(H_2O)_6]^{3+} + \ominus$ (ε_0 = + 1.5 V; vgl. die Verhältnisse bei $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ S. 1332), die Reduktion

$[Mn(CN)_6]^{4-} + \ominus \leftrightarrows [Mn(CN)_6]^{5-}$ zu *gelbem*, stark reduzierend wirkendem **Hexacyanomanganat(I)** $\mathbf{[Mn(CN)_6]^{5-}}$ erfordert starke Reduktionsmittel wie Alkalimetallamalgame.

Azide (S. 1761). Das mit dem Pseudohalogenid $Mn(CN)_2$ verwandte **Mangandiazid** $\mathbf{Mn(N_3)_2}$ ist bisher unbekannt, existiert aber als *gelbes Addukt* $[Mn(N_3)_2(bipy)]$ mit 2,2′-Bipyridyl = bipy (gewinnbar aus $Mn(ClO_4)_2$, NaN_3, bipy in Methanol). Es bildet im Kristall eindimensionale *Ketten* (a), bei denen die Mn(II)-Ionen abwechselnd über zwei α,α- und zwei α,γ-gebundene N_3-Brücken verknüpft sind (die bipy-Liganden vervollständigen die Koordinationsphäre von Mn(II) zu einem verzerrten Oktaeder; die MnNMnN-Ringe stehen senkrecht zueinander). Das in $[NMe_4]^+[Mn(N_3)_3]^-$ vorliegende *farblose* **Triazidomanganat(II)** $\mathbf{[Mn(N_3)_3]^-}$ (gewinnbar aus $Mn(NO_3)_2$, NMe_4N_3 in Wasser) stellt ein weiteres Addukt von $Mn(N_3)_2$ dar. Es bildet im Kristall ein *dreidimensionales* durch NMe_4^+ gefülltes Raumnetz (b) allseitig eckenverknüpfter $Mn(N_3)_6$-Oktaeder,wobei die Mn(II)-Ionen über α,γ-gebundenen N_3-Brücken verknüpft vorliegen (vgl. hierzu $Cu(N_3)_3^-$, das Ketten bildet, in welchen Cu(II)-Ionen über eine α,α- und zwei α,γ-Brücken verknüpft sind, S. 1761). Schließlich entsteht das tetraedrisch gebaute, monomer vorliegende **Tetraazidomanganat(II)** $\mathbf{[Mn(N_3)_4]^{2-}}$ (PPh_4^+-Salz) in Form *hellbrauner*, hydrolysestabiler, nicht explosiver Kristalle durch Umsetzung von $(PPh_4)_2[MnCl_4]$ mit überschüssigem AgN_3 in CH_2Cl_2.



(a) $\mathbf{[Mn(N_3)_2bipy]_x}$ (b) $\mathbf{[NMe_4]^+[Mn(N_3)_3]^-}$

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 143 sowie S. 1762). Das **Manganmonoxid MnO**, das in der Natur als *graugrüner* „*Manganosit*" („Steinsalz-Struktur") vorkommt, hinterbleibt beim Glühen der höheren Manganoxide im H_2-Strom oder bei der thermischen Zersetzung von Mangan(II)-carbonat bzw. -oxalat in H_2- oder N_2-Atmosphäre als *grasgrünes* bis *graues* Pulver $MnO_{1.00-1.15}$ (*antiferromagnetisch*; Néel-Temperatur − 155 °C), welches sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Säuren mit schwacher Rosafarbe unter Bildung von Mangan(II)-Salzen (s. u.) löst und sich beim Erhitzen an der Luft auf 250–300 °C in Mn_2O_3, bei 1000 °C in Mn_3O_4 umwandelt. Man *nutzt* das *technisch* aus *Mangandioxid* und *Koks* bei 400–1000 °C gewonnene MnO zur Herstellung von *Mn(II)-Salzen*, als Zusatz zu *Düngemitteln* sowie zur Herstellung von *Oxidkeramiken*. Das dem Monoxid entsprechende **Mangan(II)-hydroxid** $\mathbf{Mn(OH)_2}$, das man in der Natur als *farblosen*, blättrigen „*Pyrochroit*" (Brucit-Struktur) findet, fällt beim Versetzen von Mangan(II)-Salzlösungen mit Alkalilaugen unter *Luftabschluss* als *elfenbeinfarbener* Niederschlag aus, der sich zum Mangan(II)-oxid MnO entwässern lässt: $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO + H_2O$, während MnO durch Wasseranlagerung nicht umgekehrt wieder in das Hydroxid übergeht. Nimmt man die Fällung des Hydroxids an der *Luft* vor, so färbt sich der weiße Niederschlag infolge Oxidation zu Mangan(III)- und Mangan(IV)-oxid-Hydrat rasch *braun* (vgl. Potentialdiagramm, S. 1609). $Mn(OH)_2$ wirkt *basisch*: $Mn(OH)_2 + 2H^+ + 4H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_6]^{2+}$: Bildung von **Mangan(II)-Salzen** mit dem *blassrosafarbenen*, oktaedrisch gebauten Hexaaqua-Ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (high-spin). Gegenüber sehr starken Basen entwickelt $Mn(OH)_2$ auch *saure* Eigenschaften: $Mn(OH)_2 + OH^- + 3H_2O \rightarrow [Mn(OH)_3(H_2O)_3]^-$ ($K \approx 10^{-5}$): Bildung von **Hydroxomanganaten(II)**.

Mangan(II)-Salze von Oxosäuren. Technisch wichtig ist insbesondere das **Mangan(II)-sulfat** $\mathbf{MnSO_4}$, das beim *Abrauchen aller Manganoxide* mit *Schwefelsäure* bis zur beginnenden Rotglut als *weißer* Rückstand hinterbleibt, der aus wässeriger Lösung je nach der Temperatur als monoklines Heptahydrat („*Mallardit*") $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ (< 9 °C), triklines Pentahydrat („*Manganvitriol*") $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (9–26 °C), rhombisches Tetrahydrat $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (26–27 °C) oder monoklines Monohydrat $MnSO_4 \cdot H_2O$ (> 27 °C) aus kristallisiert und im wasserfreien Zustand, wie andere wasserfreie Mn(II)-Salze, ein Hexaammonia-

kat $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ bildet. Das Mangansulfat des Handels (*technisch* gewonnen u.a. aus MnO und H_2SO_4) stellt ein beim Eindunsten von $MnSO_4$-Lösungen um 35 °C auskristallisierendes, metastabiles, monoklines Tetrahydrat dar. Mangan(II)-sulfat bildet mit den Alkalisulfaten *Doppelsalze* vom Typus $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (= „$K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$"), welche mit den entsprechenden Verbindungen des Magnesiums (S. 1232), Zinks (S. 1492), Eisens (S. 1656) usw. isomorph sind und wie $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ein *blassrosafarbenes* Hexaaqua-Ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ enthalten. Als weiteres wichtiges Mn(II)-Salz sei **Mangan(II)-carbonat $MnCO_3$** genannt, das aus einer wässerigen $MnSO_4$-Lösung durch Fällung mit Na_2CO_3 oder NH_4HCO_3 gewonnen wird. Man *benutzt* Mangansulfat und Mangancarbonat z. B. zum Anreichern manganarmer Böden (*Düngung*) sowie zur Herstellung von elementarem *Mangan* durch Elektrolyse sowie von nahezu allen *Mn-Chemikalien*.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Das beim Versetzen von Mn(II)-Salzlösungen mit Ammoniumsulfidlösung ausfallende, in Säuren leicht lösliche, wasserhaltige **Manganmonosulfid MnS** ($L_{MnS} = 7.0 \times 10^{-16}$; „NaCl-Struktur") besitzt eine charakteristische *Fleischfarbe*, welche sonst keinem anderen Sulfid eigen ist. Es geht sehr langsam in die wasserfreie *grüne* Modifikation („NaCl-Struktur", *antiferromagnetisch*: Néel-Temp. −121 °C) über, die auch beim Erhitzen des aus Mn^{2+} und S_2^{2-}-Ionen zusammengesetzten **Mangandisulfids $Mn^{II}S_2$** („Pyrit-Struktur") entsteht. Daneben existiert noch eine metastabile *orangefarbene* MnS-Form. Von Interesse ist des weiteren der *orangerote* „*Polysulfido-Komplex*" **$[MnS_{11}]^{2-}$** ≙ $[Mn(S_5)(S_6)]^{2-}$ (vgl. hierzu S. 1735). Den Sulfiden vergleichbar sind die Selenide **$Mn^{II}Se_2$** („Pyrit-Struktur") und **MnSe** („NaCl-Struktur"; *antiferromagnetisch*; Néel-Temp. −100 °C) sowie die Telluride **$Mn^{II}Te_2$** („Pyrit-Struktur") und **MnTe** („Nickelarsenid-Struktur").

Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen

Beispiele für einige, u.a. aus den Elementen zugängliche *Pentelide*, *Tetrelide* und *Trielide* sind **Mangannitride** Mn_4N, Mn_2N, Mn_3N_2, Mn_6N_5 (zersetzen sich bei hohen Temperaturen in MnN oder Mn und N_2; vgl. auch S. 658) sowie hochschmelzende **Manganphosphide** Mn_3P, Mn_2P, MnP_3 (S. 755; man kennt auch entsprechende *Arsenide*, *Antimonide*; S. 829), **Mangancarbide** $Mn_{\sim 4}C$, Mn_3C, Mn_5C_2, Mn_7C_3, MnC, MnC_3, Mn_2C_7 (S. 884), **Mangansilicide** Mn_3Si, Mn_5Si_2, Mn_5Si_3, MnSi, $MnSi_2$ (S. 924), **Manganboride** Mn_4B, Mn_2B, Mn_4B_3, MnB_3, MnB, Mn_3B_4, MnB_2 (S. 1048). Die metallreichen, elektrisch leitenden oder halbleitenden Nitride, Carbide und Boride sind **Hartstoffe** (S. 1602) und zu den *Interstitiellen Verbindungen* (S. 282) zu zählen. Allerdings weisen insbesondere die – in Stählen *genutzten* – *Nitride* und *Carbide* wegen der vergleichsweise niedrigen Elektronegativität von Mangan (Mn ist elektropositiver als alle seine Elementnachbarn im Periodensystem) einen deutlichen Salzcharakter auf.

Außer Mn-nitriden existieren – aus Li_3N, M^{II}, Ca_3N_2, Sr_2N, Ba_2N, Mn, Mn_4N (gegebenenfalls in einer N_2-Atmosphäre) zugängliche – **Nitridomanganate** (S. 1771): **$[Mn^{I}N]^{2-}$** (lineare Ketten $\cdots$Mn—N—Mn—N$\cdots$ in $CaLi_2(MnN)_2$), **$[Mn^{I}N_3]^{8-}$** (Ketten aus eckenverknüpften quadratisch-planaren MnN_4-Einheiten in Ce_2MnN_3, Th_2MnN_3, U_2MnN_3), **$[Mn^{III}N_3]^{6-}$** (isolierte trigonal-planare MnN_3-Einheiten in Ca_3MnN_3, Sr_3MnN_3, Ba_3MnN_3), **$[Mn_2^{IV}N_6]^{10-}$** (gestaffelt konformierte Einheiten N_3Mn-MnN_3 ($d_{MnMn} = 2.54$ Å) mit tetraedrisch koordiniertem Mn in $Li_6Ca_2Mn_2N_6$, $Li_6Sr_2Mn_2N_6$), **$[Mn_2^{V}N_4]^{7-}$** (isolierte MnN_4-Tetraeder in Li_7MnN_4). Bezüglich $Li_2[Li_{1-x}Mn_xN]$ vgl. S. 1771.

Darüber hinaus existieren noch viele Mn-Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (z. B. $Mn(N_3)_2$, $Mn(N_3)_3^-$, $Mn(N_3)_4^{2-}$, Ammin-Komplexe) sowie mit *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. Organische Verbindungen des Mangans).

Mangan(II)-Komplexe

Die meisten Mangan(II)-Verbindungen stellen high-spin-Komplexe dar mit 5 ungepaarten Elektronen und einem *magnetischen Moment* von ca. 5.9 BM. Hierbei ergibt sich *keine Kristallfeldstabilisierungsenergie* (vgl. S. 1363), weshalb von Mn^{2+} auch *keine speziellen Koordinationsgeometrien* bevorzugt werden. Die Stereochemie der Mn^{2+}-Ionen ist demzufolge sehr vielfältig. Als Beispiele für Mn(II)-Koordinationsverbindungen seien genannt: $[MX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I; tetraedrischer Bau), $[MnX_2L_2]$ (L = NR_3, PR_3, AsR_3; tetraedrischer bzw. oktaedrischer Bau), [Mn(Phthalocyanin)] (quadratisch-planarer Bau; Manganporphyrine spielen bei der Photosynthese eine wichtige Rolle), $[Mn(S_2CNEt_2)]$ (quadratisch-planarer Bau), $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (oktaedrischer Bau; blassrosa), $[Mn(edta)(H_2O)]^{2+}$ (überkappt-trigonalprismatischer Bau; $edta^{4-} = \{CH_2N(CH_2COO^-)_2\}_2$), $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$ (dodekaedrischer Bau). Die *Farbe* der Mn(II)-Komplexe geht auf d → d-Übergänge in der d-Außenschale zurück. Da diese verboten sind – und zwar im Falle der meist *blassrosafarbenen* oktaedrischen Komplexe strenger als im Falle der meist *grün-gelbfarbenen* tetraedrischen (vgl. S. 1364) – sind die Lichtabsorptionen sehr schwach, die Farben demgemäß sehr blass (die Absorptionen von $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ liegen etwa bei 18600, 22900, 24900, 25150, 27900, 29700 cm^{-1})[9]. Low-spin-Komplexe (μ_{mag} 1.8–2.1 BM; ein ungepaartes Elektron) erhält man nur mit den stärksten Liganden, die wie CN^- oder CNR zu einer hohen Ligandenfeldaufspaltung führen

(z. B. $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(CNR)_6]^{2+}$). Wegen der vorhandenen π-Rückbindungen wirken solche Komplexe als Reduktionsmittel.

1.2.2 Mangan(III)- u. Mangan(IV)-Verbindungen (d^4, d^3)[1,7,8]

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. S. 1750). Entsprechend der in Richtung V, Cr, Mn abnehmenden Tendenz des Mangans zur Ausbildung höherer Elementwertigkeiten, kennt man mit MnF_3 und $MnCl_3$ nur noch *zwei Mangan(III)-halogenide* und mit MnF_4 nur noch *ein Mangan(IV)-halogenid*, während von fünf- bis siebenwertigem Mangan keine binären Halogenide existieren (vgl. Tab. 143). Offensichtlich fehlen Halogenide MnX_5, MnX_6 und MnX_7 aber auch deshalb, weil fünf- bis siebenwertiges Mangan aus sterischen Gründen Koordinationszahlen > 4 nur ungern ausbildet. Demgemäß existieren immerhin einige *Mangan(V)-*, *Mangan(VI)-* und *Mangan(VII)-halogenidoxide* ($MnOCl_3$, MnO_2Cl_2, MnO_3F, MnO_3Cl; vgl. Anm.[a] der Tab. 143), in welchen Mangan jeweils die Zähligkeit *vier* zukommt.

Unter den binären Halogeniden des drei- und vierwertigen Mangans kristallisiert *rotviolettes* **Mangantrifluorid MnF_3** (gewinnbar aus MnF_2 und F_2; Schichten eckenverknüpfter MnF_6-Oktaeder; vgl. Tab. 143) aus wässerigen Lösungen in *rubinroten* Kristallen als Dihydrat aus und bildet mit Fluoriden *dunkelrote Fluorokomplexe* MnF_4^- und MnF_5^{2-} (polymer; oktaedrisch). Das *schwarze*, oberhalb $-40\,^\circ C$ zu $MnCl_2$ und Cl_2 zerfallende **Mangantrichlorid $MnCl_3$** ist nur in Form *dunkelroter Chlorokomplexe* $MnCl_5^{2-}$ stabil (quadratisch-pyramidal mit dem Gegenion $[bipyH_2]^{2+}$). Von *Mangantribromid* und *-iodid* lassen sich selbst Halogenokomplexe nicht gewinnen, da Br^-- und I^--Ionen das Mn^{3+}-Ion zu Mn^{2+} reduzieren. Instabiler als MnF_3 ist das *blaugraue*, feste, sehr reaktionsfreudige, flüchtige, sich bei Raumtemperatur langsam in MnF_3 und F_2 zersetzende **Mangantetrafluorid MnF_4** (gewinnbar aus den Elementen), welches mit Fluoriden stabile *Fluorokomplexe* MnF_6^{2-} (oktaedrisch) bildet. Auch von *Mangantetrachlorid* $MnCl_4$, das wohl als – nicht isolierbares – Zwischenprodukt der Umsetzung von Braunstein mit HCl-Gas entsteht ($MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_4 + 2H_2O$; $MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$; vgl. Deaconverfahren der Chlordarstellung), existieren isolierbare *Chlorokomplexe* wie K_2MnCl_6 ($MnCl_6$-Oktaeder).

Cyanide (vgl. S. 1759). Mangan(III)-cyanid $Mn(CN)_3$ und Mangan(IV)-cyanid $Mn(CN)_4$ sind unbekannt. *Rotes* **Hexacyanomanganat(III) $[Mn(CN)_6]^{3-}$** (oktaedrisch; z. B. isoliert als $K_3Mn(CN)_6$ oder $Cs_2LiMn(CN)_6$) bildet sich leicht beim Einleiten von *Luft* in eine Mn^{2+}- und CN^--haltige wässrige Lösung. Es hydrolysiert u. a. zu $[Mn_2O(CN)_{10}]^{6-}$ ($MnO(CN)_5$-Oktaeder mit gemeinsamem O-Atom; lineare MnOMn-Gruppierung) und bildet in Perchlorsäure das *grüne* Cyanid $Mn(CN)_3 \cdot nH_2O$, das entsprechend der Formulierung $Mn^{II}[Mn(CN)_6] \cdot nH_2O$ (Struktur analog Berliner-Blau; S. 1650) **Hexacyanomanganat(IV) $[Mn(CN)_6]^{2-}$** enthält. Das *gelbe* u. a. als $(Ph_3P)_2N^+$-Salz isolierbare Ion (oktaedrisch; low-spin) bildet sich als solches durch *Oxidation* von $[Mn(CN)_6]^{3-}$ in Dimethylformamid mit NOCl; es hydrolysiert in Wasser rasch zu MnO_2.

Azide des Mangans mit Mn-Oxidationsstufen > 2 sind bisher unbekannt.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (Tab. 143 sowie S. 1762). Darstellung. Sowohl Mangan(III)- als auch Mangan(IV)-oxide werden *technisch* hergestellt. Beim Erhitzen von Braunstein MnO_2 an Luft auf über 550 °C entsteht **Dimangantrioxid Mn_2O_3** (*Mangansesquioxid*) in seiner α-*Form* als *braunes* Pulver und geht – wie alle anderen Manganoxide – bei noch stärkerem Erhitzen auf über 900 °C in das *rotbraune* **Trimangantetraoxid Mn_3O_4** („*Mangan(II, III)-oxid*“ $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$) über, welches sich auch in der Natur als „*Hausmannit*“ findet. Die *schwarze* γ-Form von Mangan(III)-oxid lässt sich durch Oxidation von frisch gefälltem $Mn(OH)_2$ an der Luft mit anschließender Dehydratisierung des gebildeten Hydrats $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ ober-

[9] Die **d → d-Übergänge für high-spin-d^5-Komplexzentren** sind unausweichlich mit einem Multiplizitätswechsel verbunden (führt zu starkem Übergangsverbot), d. h., außer dem nicht aufspaltbaren ^{6}S-Grundterm (liefert im Oktaederfeld den Spaltterm $^6A_{1g}$) existiert kein höherer Term der Multiplizität sechs. Unter Berücksichtigung des aus dem energiereicheren ^{4}G-Term im oktaedrischen Feld hervorgehenden $^4T_{1g}$-, $^4T_{2g}$-, ^4E_g- und $^4A_{1g}$- sowie aus dem energiereicheren ^{4}D-Term hervorgehenden $^4T_{2g}$- und ^4E_g-Spaltermen ergeben sich dann folgende d → d-Übergänge, geordnet nach steigender Energie:

Oktaeder: $^6\mathbf{A}_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$; $\rightarrow {}^4T_{2g}(G)$; $\rightarrow {}^4Eg(G)$; $\rightarrow {}^4A_{1g}(G)$; $\rightarrow {}^4T_{2g}(D)$; $\rightarrow {}^4E_g(D)$.

halb 500 °C gewinnen. Als Dehydratisierungszwischenprodukt bildet sich bei 100 °C **Manganhydroxidoxid MnO(OH)** ($= Mn_2O_3 \cdot H_2O$), das in der Natur als „*Manganit*" vorkommt und als Bestandteil der Malerfarbe „*Umbra*" eine Rolle spielt. Bei 300–500 °C geht MnO(OH) an der Luft in $\mathbf{Mn_5O_8}$ über (auch durch Erhitzen von Mn_3O_4 an Luft auf 250–550 °C erhältlich).

Die beständigste und wichtigste Mangan(IV)-Verbindung ist das **Mangandioxid $\mathbf{MnO_2}$**. Es kommt natürlich in reiner Form als *grauschwarzer* „*Pyrolusit*" (**β-$\mathbf{MnO_2}$**) vor, der auch eine wichtige Komponente der sogenannten „*Braunsteine*" darstellt, welche neben β-MnO_2 u.a. noch wasser- und kationenhaltige „*Manganomelane*" (**„α-$\mathbf{MnO_2}$"**) sowie „*Ramsdellite*" (**„γ-$\mathbf{MnO_2}$"**) enthalten. Die *technische Darstellung* von MnO_2 erfolgt, geordnet nach steigender Bedeutung (i) durch *Nachbehandlung* von *Natur-Braunstein* (Disproportionierung von thermisch aus MnO_2 erhaltenem Mn_2O_3 mit *Schwefelsäure*: $Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$ oder thermische Zersetzung des zunächst aus MnO_2 nach $MnO_2 + N_2O_4 \rightarrow Mn(NO_3)_2$ mit *nitrosen Gasen* gebildeten Nitrats: $Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + N_2O_4$, (ii) durch *Oxidation* von Mangan(II)-carbonat zunächst mit Luft ($\rightarrow MnO_{1.85}$), dann mit Natriumchlorat in H_2SO_4, (iii) durch *anodische Oxidation* von *Mangan(II)-sulfat* in Wasser an Pb-, Ti- oder Graphit-Anoden bei 90–95 °C.

Strukturen. Die strukturellen Beziehungen zwischen Mn_3O_4 und γ-Mn_2O_3 entsprechen denen zwischen Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 (vgl. S. 1653): Dem Mangan(II,III)-oxid $\mathbf{Mn^{II}Mn_2^{III}O_4}$ kommt die normale Spinellstruktur zu (Mn^{2+} auf tetraedrischen Mn^{3+} auf doppelt so vielen „Jahn-Teller"-verzerrt-oktaedrischen Plätzen einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Ionenpackung), dem Mangan(III)-oxid **γ-$\mathbf{Mn_2O_3}$** demgemäß eine hiervon abgeleitete Struktur (statistische Verteilung von $21\frac{1}{3}$ Mn^{3+}-Ionen auf jeweils 8 tetraedrische und 16 oktaedrische, im Falle von Mn_3O_4 mit Mn^{2+} und Mn^{3+} besetzte Lücken). **α-$\mathbf{Mn_2O_3}$** (unterhalb -230 °C *ferromagnetisch*) besitzt – wohl aus Gründen des beim oktaedrisch-koordinierten Mn^{3+}-Ion wirksamen Jahn-Teller-Effekts – nicht die normale Struktur mit regelmäßigen, sondern die C-Sesquioxid-Struktur mit verzerrten MO_6-Oktaedern (vgl. S. 1943; die Struktur lässt sich als kubisch-dichte Mn^{3+}-Ionenpackung mit O-Atomen in $\frac{3}{4}$ der tetraedrischen Lücken beschreiben). Dem u.a. durch sorgfältig kontrollierten Zerfall von $Mn(NO_3)_2$ zugänglichen **β-$\mathbf{MnO_2}$** (Phasenbreite $MnO_{1.93-2.00}$; unterhalb -181 °C antiferromagnetisch) kommt die *Rutilstruktur* zu, wogegen die durch Fällen von Mn(IV) aus wässeriger Lösung und Entwässern der Niederschläge erhältlichen Formen des Mangan(IV)-oxids (Phasenbreite: $Mn_{1.93-2.00}$) offenere Strukturen aufweisen, deren Kanäle durch Wassermoleküle und zusätzlich durch Kationen besetzt sind (Mn(IV)-Niederschläge lassen sich nicht ohne geringen Sauerstoffverlust, d.h. ohne Bildung von Mn^{3+}- bzw. Mn^{2+}-Spuren entwässern; in α-MnO_2 ist Mn^{IV} zum Teil durch $Mn^{2+} + M^{2+}$ (M = 2 K, Ba, Pb, Zn) ersetzt. In $\mathbf{Mn_5O_8} = Mn_2^{II}Mn_3^{IV}O_8$ liegen dicht-gepackte O^{2-}-Schichten mit der Folge $\cdots$ABBAAB$\cdots$ vor. Mn(IV) besetzt hierbei $\frac{3}{4}$ der oktaedrischen Lücken zwischen A und B bzw. B und A, Mn^{2+} $\frac{1}{2}$ der trigonal-prismatischen Lücken zwischen A und A bzw. B und B.

Eigenschaften. Von konz. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure usw. wird **Mangansesquioxid $\mathbf{Mn_2O_3}$** unter Bildung *rotvioletter* leicht hydrolysierender **Mangan(III)-Salze** gelöst:

$$Mn_2O_3 + 6H^+ + 9H_2O \rightleftarrows 2[Mn(H_2O)_6]^{3+}$$

(*granatrotes*, oktaedrisches Hexaaqua-Ion; high-spin), die oxidierend wirken und gemäß

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$

leicht in Mn(II)-Salze und Mn(IV)-oxid disproportionieren (stabiler sind Komplexe des dreiwertigen Mangans z.B. mit O-Donorliganden wie Oxalat, Acetylacetonat, Acetat (s.u.).

Unter den Salzen des dreiwertigen Mangans sei **Mangan(III)-sulfat $\mathbf{Mn_2(SO_4)_3}$** erwähnt, das mit Alkalimetallsulfiden *Alaune* ($M^IMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bildet (besonders stabil $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), die das *granatrote* Hexaaqua-Ion $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ enthalten. Das durch Oxidation von Mangan(II)-acetat mit Permanganat in heißem Eisessig entstehende *dunkelrote*, *hydratisierte* **Mangan(III)-acetat** hat nicht – wie früher angenommen – die Zusammensetzung $Mn(OAc)_3$, sondern **$\mathbf{Mn_3O(OAc)_7}$** (das O-Atom verknüpft in der Verbindung entsprechend der Formulierung $[Mn_3O(OAc)_6]^+OAc^-$ drei Mn-Atome, wobei die OAc-Gruppen paarweise je zwei Mn-Atome überbrücken). Wasserfreies **$\mathbf{Mn(OAc)_3}$** entsteht durch Einwirkung von Acetanhydrid auf hydratisiertes $Mn(NO_3)_3$.

Moosgrüne **Hydroxomanganate(III)** der Zusammensetzung $M_3^IMn(OH)_6$ erhält man, wenn man *Hydroxomanganate(II)* mit *starker Alkalilauge* unter Luftzutritt erwärmt:

$$2\,Na_2Mn(OH)_4 + 2\,NaOH + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \;\rightarrow\; 2\,Na_3Mn(OH)_6\,.$$

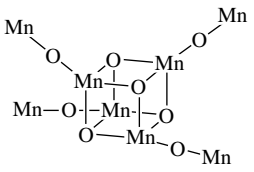
Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Strontium- und Bariumsalzen entstehen die entsprechenden Strontium- und Bariumverbindungen.

Oberhalb 527 °C beginnt **Mangandioxid MnO_2** merklich in Sauerstoff und das Oxid Mn_2O_3 zu dissoziieren, das seinerseits bei höheren Temperaturen unter O_2-Abgabe auf dem Wege über Mn_3O_4 in MnO übergeht (vgl. Darstellung); beim Erhitzen von Mn_3O_4 an Luft entsteht Mn_5O_8:

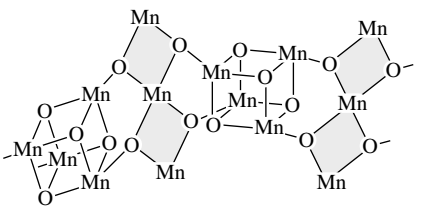
$$MnO_2 \xrightarrow[-\frac{1}{4}O_2]{>527\,^\circ C} \tfrac{1}{2}Mn_2O_3 \xrightarrow[-\frac{1}{12}O_2]{>900\,^\circ C} \tfrac{1}{3}Mn_3O_4 \xrightarrow[-\frac{1}{6}O_2]{>1172\,^\circ C} MnO;\ \tfrac{1}{3}Mn_3O_4 \xrightarrow[+\frac{2}{15}O_2]{>250\,^\circ C} \tfrac{1}{5}Mn_5O_8\,.$$

Als *amphoteres* Oxid setzt sich MnO_2 sowohl mit *Säuren* als auch mit *Basen* um. Im ersteren Falle entstehen sehr unbeständige und daher meist nicht isolierbare **Mangan(IV)-Salze** (z. B. $2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4$ $\{2MnO(SO)_4) + 2\,H_2O\} \rightarrow 2\,MnSO_4 + O_2 + 2\,H_2O$), im letzteren Falle **Manganate(IV)** („*Manganite*"), die sich von einer – für sich nicht existierenden – „*Manganigen Säure*" H_4MnO_4 bzw. H_2MnO_3 ableiten (z. B. $MnO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaMnO_3 + H_2O$).

Manganate(III,IV) vermögen – insbesondere in Anwesenheit von Donoren – zu kationischen, neutralen bzw. anionischen **Isopolyoxosäuren** zu kondensieren. So bilden sich aus $Mn(OAc)_2$ (OAc = Acetat) bei Einwirkung von $NBu_4^+MnO_4^-$ in Ethanol und Anwesenheit von Eisessig sowie Pyridin py bzw. Bipyridyl bippy die (reduzierbaren) Kationen $[Mn_3^{III}O(OAc)_6py_3]^+$ bzw. $[Mn_4^{III}O_2(OAc)_7bipy_2]^+$ mit zentralem Mn_3O-Stern bzw. Mn_2O_4-Ring (jedes Mn ist in letzterem Falle über O mit einem exoständigem Mn-Atom verknüpft). Ein weiteres Beispiel bietet die Verbindung (a) mit zentralem Mn_4O_4-Cubangerüst (jedes Mn-Atom ist über O mit einem exoständigen Mn-Atom verknüpft), die in Methanol bei Einwirkung von $NBu_4^+MnO_4^-$ und Eisessig in die Verbindung (b) übergeht, in welcher sechs Mn_{14}-Einheiten des wiedergegebenen Typs zu einem Reifen verknüpft vorliegen (Durchmesser 4.2 nm, Hohlraum: 1.9 nm, Wulst: 1.2 nm; vgl. Isopolymolybdate, S. 1594). Die Reifen liegen übereinander, wobei die hierbei resultierenden Röhren parallel nebeneinander mit hexagonal-dichtester Packung angeordnet sind. Die Verbindung wirkt bei tiefen Temperaturen als so genannter **s**ingle-**m**olecule-**m**agnet (SMM; Einzelmolekülmagnet).



(a) In $\mathbf{[M_{12}^{III}O_{12}(OAc)_{66}(H_2O)_4]}$



(b) In $\mathbf{[Mn_{84}^{III}O_{72}(OAc)_{78}(OH)_6(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]}$

Verwendung. Die Oxide $\mathbf{Mn_nO_m}$ des zwei- und dreiwertigen Mangans dienen als Ausgangsmaterial für die „*Herstellung von Mangan*" (aluminothermisches Verfahren), „*Magnetwerkstoffen*" (z. B. $Mn^{II}Fe_2O_4$ für Fernsehgeräte) und „*Halbleitern*". **MnO_2** (Jahresweltproduktion: mehrere hundert Kilotonnen) verwendet man zudem als „*Depolarisator*" in *Trockenbatterien* (insbesondere Zink-Mangan-Batterien von Leclanché, S. 1488), als „*Farbmittel*" für Ziegel (*rot* über *braun* bis *grau*), als „*Oxidationsmittel*" (z. B. Gewinnung von Hydrochinon aus Anilin, Herstellung von Polysulfidkautschuken), als „*Katalysator*" zur Sauerstoffübertragung, zur Herstellung von „*Mangan(II)-Salzen*" wie $MnSO_4$ (s. o.) und als „*Glasmacherseife*" (Entfärbung von eisenhaltigem, *grünen* Glas). Die Wirkung als Glasmacherseife beruht darauf, dass MnO_2 mit Glas ein *violettes* Silicat des dreiwertigen Mangans bildet (Absorption im *Grünlichgelb*), das die Komplementärfarbe zum *Grün* von Eisen(II)-silicat (Absorption im *Violettrot*) darstellt, sodass dem durch das Glas hindurchgehenden Licht zwei Komplementärfarben fehlen, was ein *Farblos* ergibt. Im Laufe der Zeit werden die mit MnO_2 entfärbten Gläser infolge Oxidation des grünlichen Eisen(II)-silicats zu schwachgelblichem Eisen(III)-silicat, dessen Farbe sich nicht mehr mit der violetten Farbe des Mangan(III)-silicats auslöscht, *violett*. Man sieht solches schwachviolettes Glas gelegentlich in den Fensterrahmen sehr alter Häuser.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Mangan*sulfide*, -*selenide* und -*telluride* mit Mn-Oxidationsstufen > 2 sind unbekannt. Es existieren aber Halogenid- und Oxidchalkogenide des drei- und vierwertigen Mangans wie z. B. $Mn^{III}SBr$, $Mn^{III}SI$, $Mn^{III}SeCl$, $Mn^{IV}SCl_2$, $Mn^{IV}SeBr_2$(?), $Mn^{IV}OS$.

Mangan(III)- und Mangan(IV)-Komplexe

Die Mangan(III)-Verbindungen enthalten vielfach oktaedrisch-koordiniertes Mangan und stellen wie die Mangan(II)-Verbindungen meistens high-spin-Komplexe dar (4 ungepaarte Elektronen mit einem

magnetischen Moment von ca. 4.9 BM), welche entsprechend der Chrom(II)-Komplexe (4 ungepaarte Elektronen) zu Jahn-Teller-Verzerrungen neigen (z. B. MnF_3, Mn_3O_4, Mn_2O_3, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(acac)_3]$; eine Ausnahme bildet das Kation $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ im Alaun $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, dessen MnO_6-Oktaeder nicht merklich verzerrt ist). Ein Beispiel eines low-spin-Komplexes ist das Ion $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Bezüglich der Peroxokomplexe vgl. S. 1766.

Während eine große Anzahl von Mn(III)-Komplexen bekannt sind, existieren nur verhältnismäßig wenige Mangan(IV)-Komplexe und praktisch keine Komplexe mit Mangan der Wertigkeit > 4. Als Beispiele seien etwa die Komplexe K_2MnX_6 (X = F, Cl, CN, IO_3) genannt. Bezüglich der Nitridomanganate (III) und (IV) vgl. S. 1613.

1.2.3 Mangan(V)-, (VI)-, (VII)-Verbindungen (d^2, d^1, d^0)[1, 7, 8]

Im fünf-, sechs- und siebenwertigen Zustand bildet Mangan nur *Manganate* MnO_4^{n-} ($n = 3, 2, 1$), ein *Manganoxid* Mn_2O_7 sowie *Manganhalogenidoxide* $MnOCl_3$, MnO_2Cl_2, MnO_3F, MnO_3Cl und einige Derivate (z. B. $Mn(NtBu)_3Cl$) (vgl. Tab. 143 auf S. 1611), ferner ein *Nitridomanganat(V)* Li_7MnN_4 und ein *Imidomanganat(VI)* $M^I_2Mn(NtBu)_4$. In jedem Falle ist Mangan *tetraedrisch* von Sauerstoff (bzw. Sauerstoff und Halogen) koordiniert (MnO-Abstand in MnO_4^{2-}: 1.659, in MnO_4^-: 1.629 Å), in MnN_4^{7-}: 1.82 Å). Aus der Gruppe von *Mn(V,VI,VII)-Komplexen* sei auf den Nitridokomplex $(Sal')_2Mn^V{\equiv}N$ mit einer *MnN-Dreifachbindung* verwiesen (Sal' = Iminosalicylatderivat, vgl. S. 1321).

Manganate. Darstellung. Beim Eintragen von *Braunstein* MnO_2 und *Natriumoxid* Na_2O in eine *Natriumnitrit-Schmelze* $NaNO_2$ wird MnO_2 zu *blauem*, paramagnetischem **Manganat(V)** $\mathbf{MnO_4^{3-}}$ („*Hypomanganat*“) in Form von „*Natriumhypomanganat*“ Na_3MnO_4 mit fünfwertigem Mangan *oxidiert:*

$$2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3\,Na_2O \xrightarrow{+O} 2\,Na_3\overset{+5}{Mn}O_4\,.$$

Auch durch *Reduktion* von Manganat(VII) oder Manganat(VI) (s. u.) in 25–30%iger Natronlauge mit Na_2SO_3 bei 0 °C kann Natriumhypomanganat gewonnen werden (vgl. Potentialdiagramm, S. 1609).

Die in wässriger NaOH schwer-, in wässriger KOH leichtlösliche Verbindung kristallisiert aus konzentrierter Natronlauge als NaOH-haltiges Decahydrat $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O \cdot 0.25\,NaOH$ in Form *hellblauer* Prismen aus und bildet mit Na_3PO_4, Na_3AsO_4 und Na_3VO_4 *Mischkristalle*. „*Erdalkalihypomanganate*“ $M^{II}_3(MnO_4)_2$ lassen sich in erdalkalischer Lösung durch vorsichtige *Reduktion* von *Kaliumpermanganat* (s. u.) mit Alkohol oder durch *Oxidation* von *Erdalkalimanganiten* (s. o.) mit Luftsauerstoff gewinnen. Bezüglich eines Nitridomanganats(V) vgl. S. 1613.

Das *tiefgrüne*, paramagnetische **Manganat(VI)** $\mathbf{MnO_4^{2-}}$ („*Manganat*“) wird *technisch* als Zwischenprodukt der Kaliumpermanganatgewinnung (s. u.) durch Erhitzen von Braunstein und Ätzkali an der *Luft* und Behandeln des Produkts mit Wasser oder – besser – durch Erhitzen von MnO_2 in konz. KOH unter Luftzutritt bei 200–260 °C in Form einer *grünen Lösung* von „*Kaliummanganat*“ K_2MnO_4 erhalten:

$$MnO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + 2\,KOH \;\rightarrow\; K_2MnO_4 + H_2O\,.$$

Zur Darstellung im *Laboratorium* fügt man dem Schmelzgemisch zweckmäßigerweise ein geeignetes *Oxidationsmittel* wie Salpeter oder Kaliumchlorat zu (die Grünfärbung dieser „*Oxidationsschmelze*“ ist ein empfindlicher „*Nachweis auf Manganverbindungen*“). Bei Verdunsten der wässrigen Lösungen im Vakuum kristallisiert K_2MnO_4 in Form *dunkelgrüner*, metallglänzender, rhombischer Kristalle aus, welche mit K_2SO_4 oder K_2CrO_4 isomorph sind.

Will man die durch Oxidationsschmelze aus Braunstein gewonnenen grünen K_2MnO_4-Lösungen *quantitativ* in Lösungen des *violetten*, diamagnetischen **Manganats(VII)** $\mathbf{MnO_4^-}$ („*Permanganat*“) überführen, so muss man ein *Oxidationsmittel* zugeben:

$$MnO_4^{2-} \;\rightarrow\; MnO_4^- + \ominus\,.$$

Früher benutzte man *Chlor* ($Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,Cl^-$) oder *Ozon* ($O_3 + 2\,H^+ + 2\ominus \rightarrow O_2 + H_2O$; *Sauerstoff* vermag MnO_4^{2-} nicht in MnO_4^- überzuführen; vgl. Potentialdiagramme; S. 1609).

Heute erfolgt die Oxidation in der *Technik* ausschließlich durch anodische Oxidation an Nickel- oder Monel-Elektroden in ca. 15%iger KOH. Im Zuge der Elektrolyse kristallisiert hierbei „*Kaliumpermanganat*" $KMnO_4$ in Form *tiefpurpurfarbener*, metallisch glänzender, in Wasser mit violetter Farbe löslicher Prismen aus, welche mit $KClO_4$ isomorph sind. Das an der Kathode (Stahl) gleichzeitig gebildete *Ätzkali* ($2H_2O + 2\ominus \rightarrow H_2 + 2OH^-$) wird durch Eindampfen der Lösungen isoliert und dient zu neuem Aufschluss von Braunstein. Auch Mangan(II)-Salze lassen sich (z. B. im *Laboratorium*) in Permanganat überführen, wenn man sie mit konz. Salpetersäure und Bleidioxid kocht; wegen der intensiven *Violettfärbung* ist dies eine „*empfindliche Reaktion auf Manganverbindungen*".

Eigenschaften. Hypomanganat $\mathbf{MnO_4^{3-}}$, von dem auch ein *Nitridoderivat* MnN_4^{7-} bekannt ist (S. 1613), steht mit der *vier-* und *sechswertigen* Stufe des Mangans im „*Disproportionierungs-Gleichgewicht*":

$$2\overset{+5}{Mn}O_4^{3-} \rightleftarrows \overset{+6}{Mn}O_4^{2-} + \overset{+4}{Mn}O_4^{4-} \ (\xrightarrow{+2H_2O} MnO_2 + 4OH^-).$$

Dieses liegt in stark alkalischer Lösung auf der linken Seite und verschiebt sich beim Verdünnen, schwachem Ansäuren oder Erhitzen nach rechts, sodass die *blaue* Farbe der Hypomanganat-Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung von Braunstein in die *grüne* Farbe des Manganats MnO_4^{2-} umschlägt (vgl. Potentialdiagramme, S. 1609).

In analoger Weise schlägt die *grüne* Farbe des Manganats $\mathbf{MnO_4^{2-}}$, von dem auch ein *Imidoderivat* $[Mn(NtBu)_4]^{2-}$ bekannt ist, in die *violette* Farbe des Permanganats MnO_4^- um, wenn man MnO_4^{2-}-Lösungen ansäuert („*mineralisches Chamäleon*"):

$$3\overset{+6}{Mn}O_4^{2-} \rightleftarrows 2\overset{+7}{Mn}O_4^- + \overset{+4}{Mn}O_4^{4-} \ (\xrightarrow{+2H_2O} MnO_2 + 4OH^-).$$

In alkalischer Lösung bleibt die Disproportionierung aus (vgl. Potentialdiagramme, S. 1609), weil das wiedergegebene Gleichgewicht dann auf der linken Seite liegt. Daher sind Manganate in Natrium- oder Kalilauge *unzersetzt* löslich.

Das Permanganat-Ion $\mathbf{MnO_4^-}$ stellt – auch in verdünnter Lösung – ein sehr starkes „*Oxidationsmittel*" dar (wesentlich stärker als $KClO_4$) und geht bei Oxidationsreaktionen in *stark alkalischer* Lösung in *Manganat* MnO_4^{2-}, in *weniger alkalischer* Lösung in *Braunstein* MnO_2 und in *saurer* Lösung bei sehr hoher/nicht zu hoher MnO_4^--Konzentration in *Braunstein* MnO_2/*Mangan(II)-Salze* Mn^{2+} über (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1609); die Braunfärbung der Finger bei Berührung mit einer Permanganatlösung beruht auf einer Reduktion des Permanganats durch die organische Substanz der Haut zu Braunstein; sie kann durch Schweflige Säure leicht wieder beseitigt werden (schematisch: $MnO_2 + SO_2 \rightarrow MnSO_4$):

$$MnO_4^- + \ominus \rightleftarrows MnO_4^{2-} \quad (pH = 14: \varepsilon_0 = +0.564\ V), \tag{1}$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3\ominus \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O \quad (pH = 14: \varepsilon_0 = +0.588\ V), \tag{2}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ominus \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \quad (pH = 0: \varepsilon_0 = +1.51\ V). \tag{3}$$

Da bei Oxidationsreaktionen in *saurer* Lösung (3) die *intensiv violette* Farbe des Permanganats durch die sehr *schwache* Farbe des Mn^{2+}-Ions ersetzt wird, kann man mit Permanganat in saurer Lösung ohne Indikator titrieren (**„Manganometrie"**) und auf diese Weise *Eisen(II)-sulfat* ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \ominus$), *Oxalsäure* ($C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2\ominus$), *Salpetrige Säure* ($HNO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + 2H^+ + 2\ominus$), *Schweflige Säuren* ($H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2\ominus$) oder *Wasserstoffperoxid* ($H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2\ominus$) manganometrisch bestimmen (wegen des langsamen Zerfalls von MnO_4^- in MnO_2 und O_2 an Licht sollten MnO_4^--Normallösungen in dunklen Flaschen aufbewahrt werden). Seltener führt man Titrationen mit Permanganat in neutraler Lösung (2) oder gar stark alkalischer Lösung (1) durch.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, kann das Tetraoxomanganat-Ion in verschiedenen Oxidationsstufen als *Permanganat, Manganat, Hypomanganat* und *Manganit* auftreten:

$\overset{+7}{Mn}O_4^-$	$\overset{+6}{Mn}O_4^{2-}$	$\overset{+5}{Mn}O_4^{3-}$	$\overset{+4}{Mn}O_4^{4-}$
violett	*grün*	*blau*	*braun*

Sehr schön lassen sich diese verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans hintereinander beobachten, wenn man Kaliumpermanganat mit Perborat (S. 1110) reduziert. Innerhalb von 1–2 Minuten werden dann die Farbtöne *rotviolett – tiefgrün – himmelblau – braungelb* durchlaufen. Bei Verwendung geeigneter Redoxsysteme lässt sich Mn(VII) selektiv zu Mn(VI), Mn(V) oder Mn(IV) reduzieren und Mn(IV) umgekehrt selektiv zu Mn(V), Mn(VI) oder Mn(VII) oxidieren (vgl. die Potentiale auf S. 1609). So geht etwa MnO_2 – wie oben erwähnt – beim Verschmelzen mit $NaNO_2$ und Na_2O in Mn(V), beim Verschmelzen mit $NaNO_3$ und NaOH in Mn(VI) und beim Kochen mit konz. HNO_3 und PbO_2 in Mn(VII) über.

Die – zum Unterschied von H_3PO_4, H_2SO_4 und $HClO_4$ in freiem Zustande nicht isolierbaren – „*Säuren*“ H_3MnO_4 („*Hypomangansäure*“), H_2MnO_4 („*Mangansäure*“) und $HMnO_4$ („*Permangansäure*“) wirken *sehr schwach* bis *stark sauer* (pK_S für $HMnO_4$ -2.25). Demgemäß sind die Hypomanganate und Manganate in wässriger Lösung weitgehend *hydrolysiert*, während die Permanganate *neutrale* Reaktionen zeigen. Bei tiefer Temperatur ist die *violette* „Heteropolysäure“ $(H_2O)_2[Mn^{IV}(Mn^{VII}O_4)_6] \cdot 11H_2O$ erhältlich.

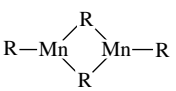
Oxide (vgl. Tab. 143, S. 1611 sowie S. 1762). Anhydride der Hypomangan- bzw. Mangansäure sind unbekannt. Das Anhydrid der Permangansäure, das **Dimanganheptaoxid Mn_2O_7** lässt sich durch vorsichtige Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf trockenes, gepulvertes Permanganat auch bei Raumtemperatur in freiem Zustande gewinnen: $2MnO_4^- + 2H^+ \rightarrow Mn_2O_7 + H_2O$. Es stellt ein flüchtiges, in der Aufsicht *grün-metallisch* glänzendes, in der Durchsicht *dunkelrotes* Öl von eigenartigem Geruch dar (Smp. 5.9 °C; $d = 2.396$ g/cm^3), das molekular aufgebaut ist (MnO_4-Tetraeder mit gemeinsamer Ecke; MnO-Abstände 1.585/1.77 Å; MnOMn-Winkel 120.7 °C), das unterhalb -10 °C im Vakuum sublimiert werden kann und in CCl_4 löslich ist. Beim *Erwärmen* zersetzt sich das Oxid ab -10 °C langsam, ab 95 °C explosionsartig gemäß $2Mn_2O_7 \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2$. Mit überschüssigem *Wasser* bildet es eine Lösung von „*Permanganat*“ MnO_4^- und mit der *starken Säure* H_2SO_4 „*Permanganyl-hydrogensulfat*“ $MnO_3(HSO_4)$ (auch direkt aus $KMnO_4$ und H_2SO_4 zugänglich), das formal ein mit CrO_3 isoelelektronisches, *grünes Trioxomangan-Ion* **MnO_3^+** enthält.

1.2.4 Organische Verbindungen des Mangans[10]

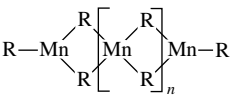
Mangan bildet in den Oxidationsstufen -3 bis $+7$ Verbindungen mit MnC-Bindungen, wobei diese vielfach nur donorstabilisiert zugänglich sind oder nicht ausschließlich MnC-Bindungen enthalten. Unter den Methylverbindungen $MnMe_n$ lässt sich $MnMe_2$ isolieren; darüber hinaus existieren die Anionen $[Mn^{II}Me_4]^{2-}$, $[Mn^{III}Me_4]^-$, $[Mn^{III}Me_5]^{2-}$, $[Mn^{IV}Me_6]^{2-}$.

Mangan(II)-organyle. Gemäß $MnX_2 + 2RMgBr \rightarrow MnR_2 + 2MgBrX$ lassen sich aus *Mangandihalogeniden* MnX_2 (X = Cl, Br, I) und *Grignard-Verbindungen* luft- und hydrolyseempfindliche, mono-, oligo- und polymere *blassgelbe* **Mangandiorganyle MnR_2** (R z. B. Me, Et, Pr, Bu, *i*Pr, *t*Bu, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3, Ph) gewinnen, die – falls möglich – leicht unter β-Eliminierung in MnH-haltige Spezies thermolysieren und nur bei Vorliegen sperriger Reste R stabiler sind (in den oligo-/polymeren Diorganylen liegen wie in Al_2R_6 MRM-Brücken vor). Als Beispiele seien genannt: monomeres „*Bis(trisyl)*“- und „*Bis(disyl)mangan*“ $[Mn\{C(SiMe_3)_3\}_2]$ und $[Mn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ (lineare CMnC-Gruppierung; auch oligo- und polymere Mangandiorganyle liegen in der Gasphase monomer vor, sofern sie unzersetzt verdampft werden können), bis 80 °C stabiles dimeres „*Bis(2,2,2-dimethylphenyl)mangan*“ $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$, trimeres „*Dimesitylmangan*“ $[Mn(2,4,6\text{-}C_6H_2Me_3)_2]_3$, $= [MnMes_2]_3$ (b), tetrameres „*Bis(neopentylmangan)*“ $[Mn(CH_2CMe_3)_2]_4 = [MnNp_2]_4$ (b), polymeres, bei 150 °C im Vakuum sublimierendes „*Bis(monosyl)mangan*“ $[Mn(CH_2SiMe_3)_2]_x = [MnMsi_2]_x$ (b). Die Monomeren weisen high-spin-Mn(II)-Zentren auf ($\mu_{mag.}$ ca. 5.5 BM), die Polymeren antiferromagnetisch gekoppelte Mn(II)-Zentren ($\mu_{mag.}$ ca. 2.4 BM).

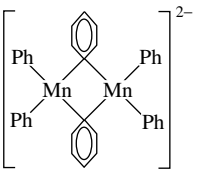
Als weiteres Mn(II)-organyl sei polymeres bei 100–130 °C im Vakuum sublimierbares *braunes* **Dicyclopentadienylmangan $MnCp_2$** (Smp. 172 °C, Halbsandwich mit η^5-CpMn-Einheiten, verbrückt über η^2-gebundene C_5H_5-Reste; aus NaCp und $MnCl_2$ gewinnbar) genannt. Das Mn-Zentrum von $MnCp_2$ weist offensichtlich 5 ungepaarte Elektronen in fester Phase (antiferromagnetisch; Néel-Temperatur 134 °C), aber nur 1 ungepaartes Elektron in verdünnter Lösung auf, d. h. selbst der starke Ligand Cp^- kann in festem Zustand gerade noch keinen low-spin-Mn(II)-Zustand erzeugen. $MnCp_2^*$ mit dem noch stärkeren Liganden $Cp^{*-} = C_5Me_5$ (Sandwich mit zwei η^5-gebundenen Cp*-Resten) enthält in fester Phase low-spin-Mn(II)-Zentren.



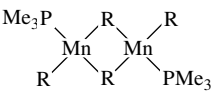
$[Mn^{II}(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$
(a)



$[Mn^{II}Mes]_3$, $(Mn^{II}Np_2]_4$, $[Mn^{II}Msi_2]_x$
(b)



$[Mn_2^{II}Ph_6]^{2-}$
(c)



$[R_2Mn^{II}PMe_3]_2$
(d)

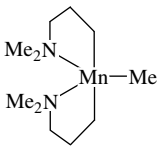
Eine Depolymerisation und Stabilisierung der Diorganyle MnR_2 ist durch *Donoraddition* unter Bildung von **Organomanganaten $R_2Mn(D)_n$** (D = R^-, Neutraldonor; $n = 1, 2$) möglich. Als Beispiele seien genannt: $[MnMes_3]^-$ mit trigonal-planar koordiniertem Mn(II), des weiteren $[MnMe_4]^{2-}$, $[MnPh_3]_2^{2-}$ (c),

[10] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Manganese*“ (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Organische Manganverbindungen*“, **13/9** (1984/86).

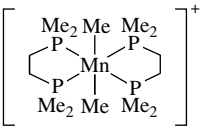
$[R_2Mn(PMe_3)_2]_2 \leftrightarrows [R_2Mn(PMe_3)_2]_2$ (d) + $2PMe_3$ (R = CH_2CMe_2Ph) mit jeweils tetraedrisch koordiniertem Mn(II) und schließlich $[Me_2Mn(diphos)_2]$ (diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$) mit oktaedrisch koordiniertem Mn(II) (Me-Gruppen in *trans*-Stellung).

Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit MnC-Bindungen** sind $[Mn^{I}(CO)_6]^+$, $(Mn^{I}(C_6H_6)(C_6Me_6)]^+$ (η^6-gebundenen Arenreste), $[Mn_2^{0}(CO)_{10}]$, $[Mn^{-I}(CO)_5]^-$, $[Mn^{-III}(CO)_4]^{3-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

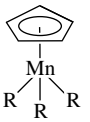
Mangan(III)-organyle vom Typ MnR_3 neigen zum Zerfall in Mn(II)-organyle MnR_2 (Abspaltung von R) oder zur *Disproportion* in Mn(II)- und Mn(IV)-organyle. Durch Addition von Donoren lassen sie sich in Form von **Organomanganaten(III)** stabilisieren. So gewinnt man die high-spin *Anionen* $[MnMe_4]^-$ mit quadratisch-planarem sowie $[MnMe_5]^{2-}$ mit quadratisch-pyramidalem Mn(III) (Gegenion jeweils $Li(tmeda)_2^+$) durch Reaktion von $Mn(acac)_3$ mit LiMe in Et_2O, durch Luftoxidation von $[Mn^{II}Me_4]^{2-}$ in Gegenwart von LiMe bzw. durch Reduktion von $[Mn^{IV}Me_6]^{2-}$ in Et_2O oder Toluol. Anders als $[TcMe_4]^-$ oder $[ReMe_4]^-$ weist $[MnMe_4]^-$ keine Neigung zur Dimerisierung unter Ausbildung einer MM-Vierfachbindung auf (vgl. S. 1632). Als Beispiel für ein *donorstabilisiertes* **Mangantriorganyl MnR_3** sei die *gelbe* trigonal-bipyramidal gebaute Verbindung $MnMe(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ (e) genannt (Me- und NMe_2-Gruppen äquatorial), als Beispiel für eine Verbindung mit *kationischem* **Diorganylmanganyl R_2Mn^+** das *rote*, aus $Mn(acac)_3$ in Gegenwart von Al_2Me_6 und $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ gewinnbare Salz $[Me_2Mn(diphos)_2]^+AlMe_4^-$ (f) mit oktaedrisch koordiniertem Mn(III) genannt (Me-Gruppen in *trans*-Stellung).



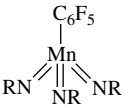
(e) **$[MeMn^{III}(C_3H_6NMe_2)_2]$**



(f) **$[Me_2Mn^{III}(diphos)_2]^+$**



(g) **$[CpMn^{IV}R_3]$**



(h) **$[C_6F_5Mn^{VII}(NtBu)_3]$**

Mangan(IV)-organyle. Anders als Mangantriorganyle lassen sich **Mangantetraorganyle MnR_4** auch donorfrei als monomere, *grüne*, thermolabile Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Mn(IV) u. a. durch Reaktion von $Mn(acac)_3$ mit LiR unter Disproportionierung intermediär gebildeter Triorganyle in Di- und Tetraorganyle gewinnen, z. B.: „*Tetrakis(2,2,2-dimethylphenyl)mangan*“ $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_4]$, „*Tetrakis(neopentyl)-mangan*“ $[Mn(CH_2CMe_3)_4]$, „*Tetrakis(monosyl)mangan*“ $[Mn(CH_2SiMe_3)_4]$. „*Tetrakis(1-norbornyl)-mangan*“ $Mn(C_7H_{11})_4$. Weitere Beispiele bieten die aus Manganocen $MnCp_2$ und Cadmiumdiorganylen synthetisierbaren *orangefarbenen* „*Cyclopentadienyltrialkylmangan*“-Verbindungen $CpMnR_3$ (g) mit R = Me, Et, Pr, Bu, *i*Bu. „*Tetramethylmangan*“ $MnMe_4$ liegt dem **Organomanganat(IV)** $[MnMe_6]^{2-}$ (oktaedrisch) zugrunde. Es bildet sich durch Reaktion des aus $Mn(acac)_3$ und LiMe/PMe_3 zugänglichen Phosphanaddukts $Me_4Mn(PMe_3)_2$ (PMe_3-Gruppen *cis*-ständig) mit LiMe.

Beispiele für **höherwertige Verbindungen mit MnC-Bindung** sind „*Cyclopentadienyl-Mangandioxid*“ $CpMn^{V}O_2$ sowie das *grünbraune* „*Pentafluormangantriimid*“ $C_6F_5Mn(NtBu)_3$ (h), das aus dem Imidoderivat $Mn^{VII}(NtBu)_3Cl$ von MnO_3Cl und AgC_6F_5 zugänglich ist

2 Das Technetium und Rhenium[11, 12, 13]

2.1 Die Elemente Technetium und Rhenium[11, 12, 13]

Vorkommen

Das **Technetium** kommt in der Natur praktisch nicht vor. Es finden sich allenfalls Spuren als kurzlebige Produkte des Spontanzerfalls von Uran (in den Sternen ließ sich Tc als Bestandteil nachweisen). Das **Rhenium** ist in der Natur so häufig wie Rh und Ru, kommt aber stets nur verstreut in sehr geringer Konzentration (< 0.001 %) und ausschließlich **gebunden** vor. Verhältnismäßig *rheniumreich* sind Molyb-

[11] **Literatur.** R. D. Peacock: *„Technetium“, „Rhenium“*, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 877–903, 905–978; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Technetium*“, „*Rhenium*“ (vgl. Vorwort); Ullmann: *„Rhenium and Rhenium Compounds“*, **A23** (1993); Gmelin: *„Technetium“*, Syst.-Nr. **69**; *„Rhenium“*, Syst.-Nr. **70**; R. D. Peacock: *„The Chemistry of Technetium and Rhenium“*, Elsevier, Amsterdam 1966; R. Colton: *„The Chemistry of Rhenium and Technetium“*, Wiley, New York 1966; K. B. Lebedev; *„Chemistry of Rhenium“*, Plenum Press, New York 1962; Vgl. auch Anm. 14, 16.

[12] **Geschichtliches.** Im Jahre 1925 hatten Walther Noddack und Ida Tacke (später Frau Noddack) auf der Suche nach den – bereits früher vorausgesagten – Elementen 43 und 75 in Anreicherungsfraktionen von aufgearbeitetem Columbit

dänerze wie der *Molybdänglanz* MoS_2 (S. 1582). Andere rheniumhaltige Mineralien sind „*Columbit*“ $(Fe,Mn)([NbO_3]_2$, „*Gadolinit*“ („*Ytterbit*“) $Y_2(Fe^{II},Mn^{II})Be_2O_2[SiO_4]_2$ und *Alvit* $ZrSiO_4$. Das einzige Rheniummineral, gefunden am Kudriavy-Vulkan auf der Insel Iturup (Kurilen, Russland), stellt „*Rhenit*“ (oder „Iturupit“?) Re_2S_{3-4} dar.

Isotope (vgl. Anh. III). In der *Natur* treten Nuklide des Technetiums praktisch nicht auf (s. o.). Unter den *künstlich* gewonnenen Nukliden verwendet man das Nuklid $^{99}_{43}Tc$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.12 \times 10^5$ Jahre) für *NMR-Untersuchungen*, das metastabile Nuklid $^{99m}_{43}Tc$ (γ-Strahler; $\tau_{1/2} = 6.049$ Stunden) als *Tracer* und in der *Medizin*. Natürliches Rhenium besteht aus den Isotopen $^{185}_{75}Re$ (37.40 %; für *NMR*) und $^{187}_{75}Re$ (62.60 %; β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 4.3 \times 10^{10}$ Jahre; für *NMR* in der Medizin). Die *künstlich* erzeugten Nuklide $^{186}_{75}Re$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 88.9$ Stunden) und $^{188}_{75}Re$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 16.7$ Stunden) dienen als *Tracer*.

Darstellung

Das **Rhenium** reichert sich beim Rösten von *Molybdänsulfiderzen* (s. dort) in Form von Re_2O_7 in der Flugasche an und wird daraus nach Überführung in NH_4ReO_4 durch *Reduktion* mit H_2 bei höheren Temperaturen gewonnen.

Die längstlebigen Isotope des **Technetiums** sind $^{97}_{43}Tc$ ($\tau_{1/2} = 2.6 \times 10^6$ Jahre), $^{98}_{43}Tc$ ($\tau_{1/2} = 4.2 \times 10^6$ Jahre) und $^{99}_{43}Tc$ ($\tau_{1/2} = 2.12 \times 10^5$ Jahre). Unter ihnen lässt sich das besonders wichtige Nuklid $^{99}_{43}Tc$ industriell als Spaltprodukt des Urans $^{235}_{92}U$ in Kernreaktoren mit über 6%iger Spaltungsausbeute gewinnen (Uraneaktoren mit einer Leistung von 100 MW (~ 100000 kJ/s) produzieren täglich etwa 4 g $^{99}_{43}Tc$). Zu seiner *Isolierung* extrahiert man die durch Oxidation erhaltenen, einige Jahre gelagerten (Abbau hochradioaktiver Spezies), von U und Pu befreiten wässrigen Pertechnat-Lösungen mit Methylpyridinen, wobei TcO_4^- in die organische Phase übergeht, aus der sich die Methylpyridine durch Wasserdampfdestillation abtrennen lassen (eine Isolierung von TcO_4^--Salzen gelingt außer durch *Lösungsmittelextraktionen* auch durch *Ionenaustausch*). Das Metall selbst kann dann durch *Reduktion* von NH_4TcO_4 oder – daraus darstellbarem – Tc_2S_7 mit *Wasserstoff* bei hohen Temperaturen gewonnen werden. Möglich ist ferner die Abscheidung von Tc aus TcO_4^--Lösungen durch *kathodische Reduktion* oder durch *Zink*. $^{99}_{43}Tc$, das sich wegen seiner langen Halbwertszeit wie ein gewöhnliches stabiles Element handhaben lässt, ist käuflich.

Man kennt bis heute bereits 21 künstliche Tc-Nuklide, deren Massenzahlen von 90 bis 110 (je 2 Kernisomere der Massenzahlen 90, 91, 93, 94, 95, 96, 97, 99 und 102) und deren Halbwertszeiten von 0.83 Sekunden bis zu 4.2×10^6 Jahren variieren. Einige von ihnen seien im folgenden angeführt (^{m}Tc = metastabiles Kernisomeres; K = Elektroneneinfang):

$$^{93m}_{43}Tc \xrightarrow[43.5\,m]{\gamma} {}^{93}_{43}Tc \qquad ^{95}_{43}Tc \xrightarrow[20\,h]{K} {}^{95}_{42}Mo \qquad ^{98}_{43}Tc \xrightarrow[4.2\times10^6\,a]{\beta^-} {}^{98}_{44}Ru$$

$$^{93}_{43}Tc \xrightarrow[2.75\,h]{\beta^+} {}^{93}_{42}Mo \qquad ^{96m}_{43}Tc \xrightarrow[52\,m]{\gamma} {}^{96}_{43}Tc \qquad ^{99m}_{43}Tc \xrightarrow[6.01\,h]{\gamma} {}^{99}_{43}Tc$$

$$^{94m}_{43}Tc \xrightarrow[52\,m]{\beta^+} {}^{94}_{42}Mo \qquad ^{96}_{43}Tc \xrightarrow[4.28\,d]{K} {}^{96}_{42}Mo \qquad ^{99}_{43}Tc \xrightarrow[2.13\times10^5\,a]{\beta^-} {}^{99}_{44}Ru$$

$$^{94}_{43}Tc \xrightarrow[4.88\,h]{K} {}^{94}_{42}Mo \qquad ^{97m}_{43}Tc \xrightarrow[90\,d]{\gamma} {}^{97}_{43}Tc \qquad ^{100}_{43}Tc \xrightarrow[15.8\,s]{\beta^-} {}^{100}_{44}Ru$$

$$^{95m}_{43}Tc \xrightarrow[61\,d]{K} {}^{95}_{42}Mo \qquad ^{97}_{43}Tc \xrightarrow[2.6\times10^6\,a]{K} {}^{97}_{42}Mo \qquad ^{101}_{43}Tc \xrightarrow[14.2\,m]{\beta^-} {}^{101}_{44}Ru$$

$(Fe,Mn)[NbO_3]_2$ und Tantalit $(Fe,Mn)[TaO_3]_2$ röntgenstrukturanalytisch nachweisbare Mengen der beiden Elemente erhalten und ihnen nach ihren Heimatländern (Masurenland und Rheinland) die **Namen** „*Masurium*“ (Ma) und „*Rhenium*“ (Re) gegeben. Im Einklang mit der Mattauchschen Isobarenregel (S. 88) gelang es allerdings nicht, das natürliche Vorkommen von Masurium präparativ zu stützen. Das Element 43 („*Eka-Mangan*“) wurde dann im Jahre 1937 von den italienischen Forschern C. Perrier und E. Segré als Reaktionsprodukt der Bestrahlung von Molybdän mit Deuteronen *entdeckt* und erhielt 1947 auf Vorschlag der Entdecker den *Namen* **Technetium** (Tc), da es nur künstlich darstellbar ist (von griech. *technetos* = künstlich). Die Entdeckung des **Rheniums** ließ sich andererseits bestätigen. Bei der Anreichung und *Isolierung* des Elements aus einer Gadolinit-Probe im Jahre 1926 diente W. Noddack, I. Tacke und O. Berg die röntgenspektroskopische Methode als wertvolles Hilfsmittel.

[13] **Physiologisches. Technetium** ist als radioaktives Element mehr oder weniger *giftig* für Organismen. **Rhenium** stellt ein für lebende Organismen *nicht essentielles* Element dar und zählt bisher zu den arbeitshygienisch unbedenklichen Stoffen.

Sie lassen sich hauptsächlich durch Einwirkung von Neutronen, Protonen, Deuteronen oder α-Teilchen auf das Nachbarelement *Molybdän* ($_{42}$Mo) sowie durch die *Urankernspaltung* (S. 1922f) gewinnen und gehen beim radioaktiven Zerfall entweder (niedere Massenzahlen) unter β^+-Strahlung (bzw. *K*-Einfang; S. 1883) in Molybdän ($_{42}$Mo) oder (höhere Massenzahlen) unter β^--Strahlung in Ruthenium ($_{44}$Ru) über.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente **Technetium** und **Rhenium** (*hexagonal-dichteste* Metallatompackungen) stellen *weißglänzende*, *harte*, luftbeständige, im Aussehen dem Palladium und Platin ähnelnde *Metalle* von hohen Dichten (11.49 bzw. 21.03 g/cm^3) und hohen Schmelzpunkten (2172 bzw. 3180 °C) sowie Siedepunkten dar (4700 bzw. 5870 °C). Rhenium besitzt unter den Metallen den *zweithöchsten Schmelzpunkt* nach Wolfram.

Chemische Eigenschaften

Technetium und **Rhenium** sind weniger reaktionsfähig als Mangan und in kompakter Form gegen *Luft* stabil. In *Sauerstoff* verbrennen beide Metalle aber oberhalb 400 ° zu den flüchtigen Oxiden M_2O_7 und bilden beim Erhitzen mit *Fluor, Chlor* bzw. *Schwefel* TcF_5/TcF_6, ReF_6/ReF_7, MCl_6, MS_2. *Oxidierende Schmelzen* führen die Metalle rasch in Technate bzw. Rhenate MO_4^{2-} über. Von *Fluor*- und *Chlorwasserstoff* werden Tc und Re nicht angegriffen. Beide Elemente lösen sich aber leicht in *oxidierenden Säuren* wie HNO_3, konz. H_2SO_4 (für Potentialdiagramme vgl. S. 1632).

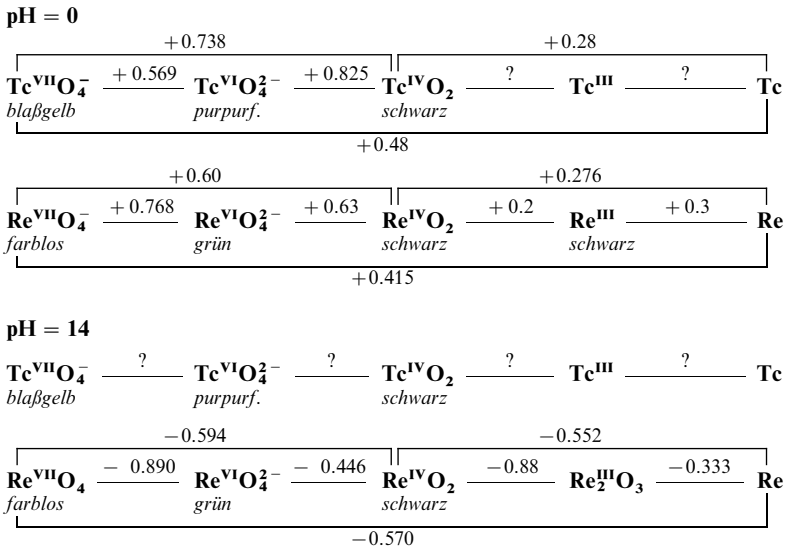
Verwendung, Legierungen

Bisher gibt es für **Technetium** – außer seinem Einsatz in „*Radiopharmaka*" – noch kein besonderes Verwendungsgebiet. Denkbar wäre eine Nutzung als Korrosionsinhibitor für Eisen (einsetzbar in Form von TcO_4^-), als Katalysator für Hydrierungen und Dehydrierungen, als β^--Strahler (zur Eichung von β^--Detektoren), zur Herstellung von Hochtemperatur-Thermoelementen. Als Radionuklid für die medizinische Diagnose ist das kurzlebige $^{99m}_{43}$Tc (γ-Strahler) besonders wichtig geworden. Es entsteht zu 86 % aus dem Mutternuklid $^{99}_{42}$Mo. Für die Anwendung in der Klinik dient eine mit diesem beladene Al_2O_3-Säule als Generator. $^{99m}_{43}$Tc wird daraus jeweils mit einer Natriumchlorid-Lösung als $NaTcO_4$ eluiert. Da **Rheniummetall** (Weltjahresproduktion: um zehn Kilotonnen) im Hochvakuum auch bei hohen Temperaturen keine Neigung zum Zerstäuben zeigt, eignet es sich z. B. als „*Glühkathode*" in elektronenerzeugenden Systemen (z. B. Massenspektrometer). „*Spiegel*" aus Rhenium zeigen große Beständigkeit und hohes Reflexionsvermögen. **Rheniumlegierungen** mit Ta, Nb, W, Fe, Co, Ni, Rh, Ir, Pt und Au sind in Säuren sehr schwer löslich und an der Luft auch beim Erhitzen sehr stabil. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Rhenium bei der Herstellung von „*Thermoelementen*" (z. B. Pt/Re gegen Pt, Pd oder Rh; Rh/Re gegen Pt), die bis nahezu 900 °C anwendbar sind und deren Thermokraft 3–4mal größer als die der gebräuchlichen Edelmetallkombinationen ist; sie finden z. B. Verwendung in der Raumfahrttechnik. Einige **Rheniumverbindungen** eignen sich als „*Katalysatoren*" für Hydrierungen und Dehydrierungen. Vgl. auch *Interstitielle Verbindungen* (S. 282).

Technetium und Rhenium in Verbindungen

Wie Mangan treten Technetium und Rhenium in ihren chemischen Verbindungen mit den **Oxidationsstufen −3 bis +7** auf (z. B. $[M^{-III}(CO)_4]^{3-}$, $[M^{-I}(CO)_5]^-$, $[M_2^0(CO)_{10}]$, $[M^{I}(CN)_6]^{5-}$, $[M^{II}Cl_2(diars)_2]$, $[M^{III}(CN)_7]^{4-}$, $M^{IV}O_2$, $M^{V}F_5$, $M^{VI}F_6$, $M_2^{VII}O_7$), doch sind die *niedrigeren* Oxidationsstufen *unbeständiger* (die beim Mn besonders beständige zweiwertige Stufe ist bei Tc und Re fast unbekannt), die *höheren beständiger* als die entsprechenden des Mangans.

Dies geht aus einer Gegenüberstellung der in nachfolgenden **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen von Tc und Re bei pH = 0 und 14 in **wässriger Lösung** wiedergegeben Normalpotentiale mit entsprechenden Potentialen von Mn (S. 1609) hervor (vgl. Anh. V).



Technetium und Rhenium, deren *wässrige Chemie* weit weniger ausgeprägt ist als die des Mangans (M^{2+}- und M^{3+}-Kationen existieren in Wasser nicht), weisen insgesamt einen edleren Charakter als ihre linken Periodennachbarn, Molybdän und Wolfram, auf (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1584; die Potentiale von Tc und Re sind weniger negativ bzw. positiver als die von Mo und W).

Die drei- bis siebenwertigen Metalle Tc und Re bevorzugen höhere **Koordinationszahlen** als drei- bis siebenwertiges Mangan. Sie reichen von *vier* (tetraedrisch in $[\mathbf{M^{VI}}O_4]^{2-}$, $[\mathbf{M^{VII}}O_4]^-$) über *fünf* (z. B. quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Re^{III}}Cl_5]^{2-}$, $[\mathbf{Re^{V}}OBr_4]^-$, $[\mathbf{Re^{VI}}NCl_4]^-$; trigonal-bipyramidal in $\mathbf{Re^{V}}F_5$, *cis*-$[Me_3\mathbf{Re^{VII}}O_2]$ und *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{M^{III}}Cl_2(diars)_2]^+$, $[\mathbf{M^{IV}}I_6]^{2-}$, $[\mathbf{M^{V}}(NCS)_6]^-$, $[\mathbf{Re^{VI}}OCl_4(H_2O)]$, $[\mathbf{Re^{VII}}O_3Cl_3]^{2-}$; trigonal-prismatisch in $[\mathbf{Re^{VI}}(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[\mathbf{Re^{VII}}(HNC_6H_4S)_3]^+$) bis *sieben* (pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{M^{III}}(CN)_7]^{4-}$, $[\mathbf{Re^{VI}}F_7]^-$, $\mathbf{Re^{VII}}F_7$), *acht* (z. B. dodekaedrisch in $[\mathbf{M^{IV}}Cl_4(diars)_2]$, $[\mathbf{Re^{VI}}Me_8]^{2-}$; quadratisch-antiprismatisch in $[\mathbf{Re^{VI}}F_8]^{2-}$, $[\mathbf{Re^{VII}}F_8]^-$) und *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch in $[\mathbf{M^{VII}}H_9]^{2-}$). In den Wertigkeiten zwei bis null haben Tc und Re die Koordinationszahlen *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{M^{II}}Cl_2(diars)_2]$, $[\mathbf{M^{I}}(CN)_6]^{5-}$, $[\mathbf{M}^0_2(CO)_{10}]$), in den Wertigkeiten kleiner null die Koordinationszahlen *kleiner sechs* (trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{M^{-I}}(CO)_5]^-$, tetraedrisch in $[\mathbf{M^{-III}}(CO)_4]^{3-}$. Die 5fach koordinierten M(−I)-, 6fach koordinierten M(I)-, 7fach koordinierten M(III)-, 8fach koordinierten M(V)- und 9fach koordinierten M(VII)-Komplexverbindungen besitzen Xenon- bzw. Radonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Technetium-** und **Rheniumionen** vgl. Ligandenfeldtheorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Mangangruppe S. 1309f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die Verwandtschaft der VII. Neben- und Hauptgruppe beschränkt sich auf die *maximale Siebenwertigkeit* und den *Säurecharakter* dieser Wertigkeitsstufe. Im Übrigen sind die *Metalle* der Mangangruppe von den Nichtmetallen der Halogengruppe ganz verschieden (vgl. hierzu die entsprechenden Verhältnisse im Falle der VI. Neben- und Hauptgruppe, S. 1562). Tatsächlich ähnelt etwa Mangan mehr dem links benachbarten Chrom und rechts benachbarten Eisen, mit dem Unterschied, dass es über deren Sechswertigkeit hinaus auch in der Oxidationsstufe sieben auftreten kann.

Im Mn-Atom sind die äußeren d-Elektronen infolge ihrer nicht allzu großen Entfernung vom positiven Atomkern fester gebunden als im Tc- bzw. Re-Atom (größere Entfernung der äußeren d-Elektronen vom Atomkern) sowie im Cr-Atom (kleinere Ladung des Atomkerns), sodass sie *schwerer abgegeben* und *leichter aufgenommen* werden als die letzterer Atome. Dem entspricht die große *Stabilität* des zweiwertigen Mangans bzw. siebenwertigen Technetiums und Rheniums und die starke *Oxidationswirkung* des siebenwertigen Mangans bzw. *Reduktionswirkung* des zweiwertigen Technetiums und Rheniums. Auch erniedrigen sich beim Übergang Cr → Mn die Stabilitäten entsprechender Oxidationsstufen (besonders stabil + 3 bei Cr, + 2 bei Mn; höchste Fluoride: CrF_5, MnF_4), ferner die Kräfte, welche die Atome im Metall zusammenhalten (Abnahme von Schmelz- und Siedepunkten, Atomisierungsenergien).

Die zwischen Technetium und Rhenium bei den Elementen La bis Lu erfolgende *Lanthanoid-Kontraktion* bedingt, dass Tc und Re in ihrem physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind (vgl. S. 1607). So kommen etwa Technetium und Rhenium fast gleiche Ionenradien zu; auch lässt sich Technetium analog dem Rhenium und zum Unterschied vom Mangan aus stark salzsaurer Lösung mit H_2S quantitativ fällen.

Die Tendenz zur Bildung von **Metallclustern** wächst mit *zunehmender Ordnungszahl* und *abnehmender Wertigkeit* des Mangangruppenelements (vgl. hierzu das bei den Chromgruppenelementen Gesagte). Element-Element-Vierfachbindungen wurden bisher nur im Falle von Tc und Re, nicht im Falle von Mn aufgefunden. Demgemäß erniedrigt sich also in Übereinstimmung mit der Abnahme der Bindungskräfte im Metall (s. o.) beim Übergang vom Chrom (Vierfachbindungen aufgefunden) zum Mangan die Clusterbildungstendenz, während diese für Tc und Re etwa der von Mo und W entspricht. Die MM-Abstände [Å] betragen rund (Abweichung ± 0.05 bis ± 0.1 Å):

Tc—Tc	2.6 Å	Tc=Tc	2.4 Å	Tc≡Tc	2.1 Å	Tc≣Tc	2.1 Å
Re—Re	2.6 Å	Re=Re	2.4 Å	Re≡Re	2.2 Å	Re≣Re	2.2 Å

2.2 Verbindungen des Technetiums und Rheniums[11, 14]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Überblick. Ähnlich wie von Mangan kennt man von Technetium und Rhenium *keine binären Hydride*. Es existieren aber *Donoraddukte* der betreffenden **Technetium-** und **Rheniumhydride MH_n** ($n = 7, 5, 4, 3, 2, 1$). So bildet sich bei der Hydrierung von Perrhenaten ReO_4^- mit kräftigen Reduktionsmitteln (z. B. Natrium oder Kalium in wässerigem Ethylendiamin) das diamagnetische komplexe Hydrid $\mathbf{[ReH_9]^{2-}}$, dem im Sinne der Formulierung $ReH_7 \cdot 2H^-$ *Rheniumheptahydrid* ReH_7 mit formal siebenwertigem Rhenium zugrunde liegt. Ein analoger Hydridokomplex $\mathbf{[TcH_9]^{2-}}$ wird von Technetium gebildet. Die Salze $K_2[MH_9]$ können ohne Zersetzung auf 200 °C erhitzt werden, zeigen in wässeriger Lösung (in der sehr langsame hydrolytische Zersetzung erfolgt) stark reduzierende Eigenschaften und entwickeln bei der Behandlung mit Säuren unter Metallabscheidung Wasserstoff. Die H^--Ionen können in MH_9^{2-} durch Phosphane PR_3 und Arsane AsR_3 (R = Et, Bu, Ph) substituiert werden. Und zwar entstehen die Komplexe $\mathbf{[ReH_8(PR_3)]^-}$ durch Reaktion von $[ReH_9]^{2-}$ mit PR_3 in 2-Propanol, die Komplexe $\mathbf{[ReH_7(PR_3)_2]}$ u. a. durch Hydrierung von $[ReCl_4(PR_3)_2]$ mit $LiAlH_4$ in Ether. Im Falle des *Rheniums* kennt man ferner Phosphanaddukte $\mathbf{ReH_5(PR_3)_3}$, $\mathbf{ReH_4(PR_3)_2}$ (dimer), $\mathbf{ReH_3(PR_3)_4}$, $\mathbf{ReH_2(PR_3)_3}$ (dimer) und $\mathbf{ReH(PR_3)_5}$ des *Rheniumpenta-*, *-tetra-*, *-tri-*, *-di-* bzw. *-monohydrids* ReH_5, ReH_4, ReH_3, ReH_2 und ReH mit formal *fünf-* bis *einwertigem* Rhenium (vgl. Tab. 152, S. 1744).

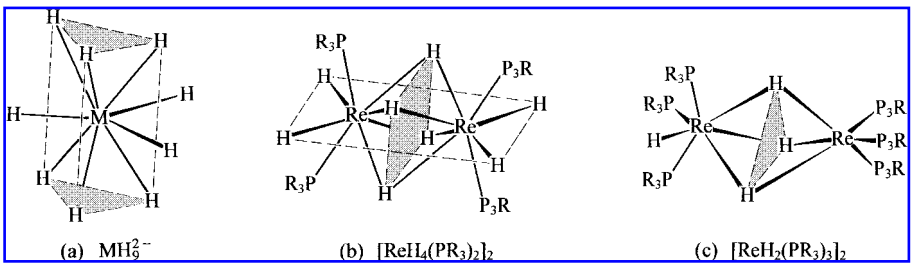
Darstellung. Die Adduktdarstellung erfolgt u. a. durch *Hydrierung* von Rheniumhalogeniden oder -halogenidoxiden mit $LiAlH_4$ (z. B. $ReOCl_3/PR_3 \rightarrow ReH_5(PR_3)_3$, $ReCl_3(PR_3)_3/PR_3 \rightarrow PH_3(PR_3)_4$, $ReCl(PR_3)_5 \rightarrow ReH(PR_3)_5$) oder mit H_2 (z. B. $ReH(PR_3)_5 \rightarrow ReH_3(PR_3)_4$) in An- oder Abwesenheit von PR_3 bzw. durch *thermische Dehydrierung* (z. B. $ReH_7(PR_3)_2 \rightarrow ReH_5(PR_3)_3 \rightarrow ReH_4(PR_3)_2 \rightarrow ReH_3(PR_3)_4$). Ähnlich wie von den Hydriden des Rheniums existieren von einigen Hydriden des *Technetiums* Phosphankomplexe. Ferner lässt sich $Mg_3ReH_7 \triangleq MgH_2 \cdot Mg_5(ReH_6)_2$ *aus den Elementen* bei 150–155 bar und 510–520 °C synthetisieren (enthält formal $\mathbf{ReH_6^{5-}}$). Bezüglich K_2MH_9 s. oben.

Strukturen. In den Ionen $\mathbf{MH_9^{2-}}$ der ternären Hydride K_2MH_9 kommen den Zentralmetallen Xenon- bzw. Radonelektronenkonfigurationen, d. h. 18 Außenelektronen zu, die alle verfügbaren neun Außenorbitale (fünf d-, ein s-, drei p-Orbitale) des Tc- und Re-Atoms besetzen (*Edelgaselektronenkonfiguration*). Entsprechendes gilt für die Addukte $MH_8(PR_3)^-$ und $MH_7(PR_3)_2$ (Substitution von Hydrid H^- in MH_9^{2-} durch PR_3). Sechs der neun H-Atome in MH_9^{2-} befinden sich gemäß Formel (a) an den Ecken eines trigonalen Prismas um das im Mittelpunkt des Prismas lokalisierte M-Atom. Die drei übrigen sind

[14] **Literatur.** J. H. Canterford, R. Colton: „*Technetium and Rhenium*", in „Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Wiley 1968, S. 272–321; R. A. Walton: „*Ligand-Induced Redox Reactions of Low Oxidation State Rhenium Halides and Related Systems in Nonaqueous Solvents*", Prog. Inorg. Chem. **21** (1976) 105–127; K. Schwochau: „*The Analytical Chemistry of Technetium*", Topics Curr. Chem. **96** (1981) 109–147; M. J. Clarke, P. H. Fackler: „*The Analytical Chemistry of Technetium*": *Toward Improved Diagnostic Agents*", Struct. Bond. **50** (1982) 57–78; G. Rouschias: „*Recent Advances in the Chemistry of Rhenium*", Chem. Rev. **74** (1974) 531–566; M. Melnik, J. E. van Liev: „*Analysis of Structural Data of Technetium Compounds*", Coord. Chem. Rev. **77** (1987) 277–324; M. C. Chakravorti: „*The Chemistry of Coordinated Perrhenate* (ReO_4^-)", Coord. Chem. Rev. **106** (1990) 205–225; J. Baldas: „*The Coordination Chemistry of Technetium*", Adv. Inorg. Chem. **41** (1994) 1–123; J. R. Dilworth, S. J. Parrott: „*The biomedical chemistry of technetium and rhenium*", Chem. Soc. Rev. **27** (1998) 43–56; G. Bandoli, A. Domella, M. Porchias, F. Refosco, F. Tisato: „*Structural overviews of technetium compounds*", Coord. Chem. Rev. **214** (2001) 43–90.

senkrecht zu den drei Prismenflächen in äquatorialer Stellung um das M-Atom angeordnet, sodass also M *dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch* von H koordiniert ist. Allerdings verhält sich die Gruppierung MH_9^{2-} nicht starr, sondern *fluktuierend* (S. 782). In $MgH_2 \cdot Mg_5(ReH_6)_2$ sind ReH_6^{5-}-Oktaeder (Edelgaskonfiguration) kubisch von 8 Mg^{2+}-Ionen (vgl. Mg_2MH_6 mit M = Ru, Os; S. 1668) und H^--Ionen trigonal-bipyramidal von 5 Mg^{2+}-Ionen koordiniert.

In den Phosphan-Addukten $[MH_8(PR_3)]^-$ und $[MH_7(PR_3)_2]$ nehmen die Liganden PR_3 mit R = Alkyl äquatoriale Stellungen ein. Analoges gilt für $[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$. Andererseits stellt $[ReH_7(PR_3)_2]$ mit R = Aryl im Sinne der nicht-klassischen Formulierung $[ReH_5(H_2)(PR_3)_2]$ einen Komplex des fünfwertigen Rheniums mit η^2-gebundenem Diwasserstoff dar (HH-Abstand im Bereich 1.3 Å; vgl. S. 1744). Rhenium ist in ihm dodekaedrisch von fünf H-Atomen, einem H_2- und 2 PR_3-Molekülen koordiniert (hierbei zählt der Mittelpunkt des H_2-Liganden als eine Koordinationsstelle). Die ebenfalls fluktuierenden, aber klassisch gebauten Hydride **$ReH_4(PR_3)_3$**, **$ReH_3(PR_3)_4$** und **$ReH(PR_3)_5$** (jeweils Edelgaselektronenkonfiguration des Rheniums) sind wie $MH_7(PR_3)_2$ monomer und weisen *zweifach-überkappt-oktaedrische* (bzw. dodekaedrische), *pentagonal-bipyramidale* und *oktaedrische* Koordination von M auf, während die fluktuierenden Hydride **$ReH_4(PR_3)_2$** und **$ReH_2(PR_3)_2$** über vier bzw. drei Wasserstoffbrücken dimerisiert vorliegen (b, c). Hierdurch erreichen die Re-Atome Schalen von 17 Außenelektronen. Tatsächlich sprechen die ReRe-Abstände in beiden Verbindungen (z. B. 2.538 Å in $Re_2H_8(PEt_2Ph)_4$) für eine zusätzliche ReRe-Bindung. Bezüglich der Carbonyl-Addukte **$MH(CO)_5$** vgl. S. 1804.



2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 1750). Wie aus Tab. 144 folgt, hat man bisher nur *drei* **Technetiumhalogenide**, andererseits aber *dreizehn* **Rheniumhalogenide** charakterisiert. ReF_7 gehört hierbei neben OsF_7 und IF_7 zu den einzigen Elementheptahalogeniden (höchste Mn- und Tc-halogenide: MnF_4 und TcF_6). Elementoctahalogenide existieren nicht. Die Halogenide, deren Kenndaten Tab. 144 wiedergibt (bzgl. Struktur vgl. unten und S. 1750), sind mehr oder minder *hydrolyseempfindlich*, wobei mit *Wasser* auf dem Wege über **Halogenidoxide** (vgl. Tab. 144) letztendlich – und vielfach unter Disproportionierung – Oxide bzw. deren wasserlösliche Formen entstehen (z. B. $3ReF_6 + 10H_2O \rightarrow ReO_2 + 2HReO_4 + 18HF$).

Siebenwertige Stufe (d^0). Das *aus den Elementen* bei 400 °C unter leichtem Druck gebildete **Rheniumheptafluorid ReF_7**, eine *hellgelbe* Substanz (pentagonal-bipyramidal, fluktuierend) bildet mit Fluorid den *gelben* Fluorokomplex ReF_6^- (antikubisch) und mit Fluoridakzeptoren (z. B. SbF_5) das Kation ReF_6^+ (oktaedrisch).

Sechswertige Stufe (d^1). Sehr flüchtiges, oktaedrisch gebautes, *blassgelbes* **Technetium-** bzw. **Rheniumhexafluorid MF_6** bildet sich *aus den Elementen* bei 400 °C bzw. 125 °C (TcF_6 lässt sich nicht weiter zu TcF_7 fluorieren; es bildet wie ReF_6 Fluorokomplexe MF_7^- und MF_8^{2-} mit pentagonal-bipyramidalem und antikubischem Bau; ReF_7^-: *orangefarben*, ReF_8^{2-} *violett*). Das *aus den Elementen* zugängliche *grüngelbe* **Rheniumhexachlorid $ReCl_6$** hat oktaedrischen Bau. Die Existenz von *grün* beschriebenem Technetiumtetrachlorids $TcCl_6$ ist noch nicht ganz gesichert.

Fünfwertige Stufe (d^2). *Gelbes* **Technetium-** bzw. *grünes* **Rheniumpentafluorid MF_5** (jeweils Ketten aus *cis*-eckenverknüpften MF_6-Oktaedern wie in VF_5) entsteht aus Tc und F_2 bzw. durch Reduktion von ReF_6 an 600 °C heißem W-Draht (Bildung von Fluorokomplexen MF_6^-), *dunkelbraunes* **Rheniumpentachlorid $ReCl_6$** und *schwarzes* **Rheniumpentabromid $ReBr_5$** (dimer: kantenverknüpfte ReX_6-Oktaeder *ohne* ReRe-Bindungen) werden *aus den Elementen* bei 500 bzw. 600 °C gewonnen.

Tab. 144 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a)] von Technetium und Rhenium (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[b)]

	Fluoride		Chloride		Bromide, Iodide		Oxide	
M(VII)	–	**ReF_7**, *gelb* 48.3/73.7 °C Monomer D_{5h}-Symm., KZ7	–	–	–	–	**Tc_2O_7**, *gelb* 120/311 °C Monomer, KZ4	**Re_2O_7**, *gelb* 300/360 °C ΔH_f −1128 kJ Schichtstrukt. KZ4,6
M(VI)	**TcF_6**, *gelb* 37.4/55.3 °C Monomer, O_h-Symm. KZ6	**ReF_6**, *gelb* 18.5/33.7 °C Monomer, O_h-Symm. KZ6	**$TcCl_6$**? *grün*	**$ReCl_6$**, *grüngelb* Smp. 29 °C Monomer, O_h-Symmetrie KZ6	–	–	**TcO_3**, *purpur*	**ReO_3**, *rot* Zers. 400 °C ΔH_f − 605 kJ Raumstrukt. KZ6
M(V)	**TcF_5**, *gelb* Smp. 50 °C Zers. 60 °C Kette, KZ6	**ReF_5**, *grün* Smp. 48 °C Sdp. 220 °C Kette, KZ6	–	**$ReCl_5$**, *schwarz* Smp. 261 °C ΔH_f − 373 kJ Dimer, KZ6	–	**$ReBr_5$**, *schwarz* Zers. 110 °C Dimer, KZ6	–	**Re_2O_5**, *dunkelblau* Zers. > 200 °C
M(IV)	– nur TcF_6^{2-}	**ReF_4**, *blau* Smp. 124.5 °C Sblp. > 300 °C Kette ? KZ6	**$TcCl_4$** *rot* Kette, KZ6	**$ReCl_4$**, *schwarz* Zers. 300 °C Kette, KZ6	**$TcBr_4$**?	**$ReBr_4$/ReI_4** *schwarzrot* Kette? KZ6	**TcO_2**, *schwarz* Zers. > 1100 °C Rutilstrukt.	**ReO_2**, *schwarz* Zers. > 900° Rutilstrukt.
M(III)	–	– nur $Re_2F_8^{2-}$	– nur $Tc_2Cl_8^{2-}$	**$(ReCl_3)_3$**, *rot* Sblp. 450° ΔH_f − 264 kJ Schicht, KZ7	– nur $Tc_2Br_8^{2-}$	**$(ReBr_3)_3$/$(ReI_3)_3$** *schwarz* ΔH_f − 167/? kJ Schicht/Kette	–	**$Re_2O_3 \cdot 3H_2O$** *schwarz* Zers. > 500 °C ΔH_f − 621 kJ
M(II)	–	–	–[c)]	–[c)]	–[c)]	–[c)]	–	–

a) Man kennt folgende **Technetium-** und **Rheniumhalogenidoxide: $TcOF_5$** wie TeF_7 unbekannt; **TcO_2F_3**; *gelbes* **TcO_3F** (Smp. 18.3 °C, Sdp. ∼ 100 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie); *farbloses* **TcO_3Cl** (C_{3v}-Molekülsymmetrie); *organgefarbenes* **$ReOF_5$** (Smp. 43.8 °C, Sdp. 73.0 °C; C_{4v}-Molekülsymmetrie; ReO/ReF-Abstände 1.642/1.81 Å; FReO-Winkel 93.1°; bildet den pentagonal-bipyramidal gebauten, starren Komplex $ReOF_6^-$ mit O in axialer Position); *gelbes* **ReO_2F_3** (Smp. 90 °C, Sdp. 185.4 °C; polymer); *weißes* **ReO_3F** (Smp. 147 °C, Sdp. 164 °C; polymer); *orangefarbenes* ReO_2Cl_3 (Smp. 35–38 °C; über 2 Cl-Brücken dimer mit oktaedrischem Re, in CCl_4 monomer mit trigonal-bipyramidalem Re; O-Atome äquatorial); *farbloses* **ReO_3Cl** (Smp. 4.5 °C, Sdp. 131 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie; Bildung des *Chlorokomplexes* $ReO_3Cl_3^{2-}$); *farbloses* **ReO_3Br** (Smp. 39.5 °C). – *Blaues* **$TcOF_4$** (Smp. 134 °C, Sdp. 165 °C; Kettenstruktur); *blaues* **$TcOCl_4$**; *blaues* **$ReOF_4$** (Smp. 107.8 °C; Sdp. 171 °C; Kettenstruktur; Bildung des *Fluorokomplexes* $ReOF_5^-$); *dunkelblaues* **$ReOCl_4$** (Smp. 30.0 °C, C_{4v}-Molekülsymmetrie; Bildung des *Chlorokomplexes* $ReOCl_5^-$); *blauschwarzes* **$ReOBr_4$** (Zers. > 80 °C; C_{4v}-Molekülsymmetrie). – *Schwarzes* **$TcOCl_3$**; **$TcOBr_3$**; *schwarzes* **$ReOF_3$** (polymer; Bildung des *Fluorokomplexes* $ReOF_4^-$), **$ReOCl_3$** (Bildung von quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen *Chlorokomplexen* $ReOCl_4^-$, $ReOCl_5^{2-}$ sowie von *trans*-Addukten $ReOCl_3(PR_3)_2$); **$ReOBr_3$** (Bildung des quadratisch-pyramidalen Bromokomplexes $ReOBr_4^-$). – **b**) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1631). – **c**) Neutrale Tc(II)- und Re(II)-Halogenide sind unbekannt. Es existieren aber *Donoraddukte* von $(MX_2)_2$ (X = Cl, Br), z. B.: $[Tc_2Cl_6]^{2-}$, $[Tc_2Br_6]^{2-}$, $[Re_2Cl_4(PR_3)_2]$, $[Re_2Br_4(PR_3)_2]$.

Vierwertige Stufe (d^3). Von *rotem* **Technetiumtetrachlorid $TcCl_4$** (gewinnbar aus Tc + HCl-Gas, wichtigstes Tc-Halogenid; Kette aus *gauche*-kantenverknüpften $TcCl_6$-Oktaedern *ohne* TcTc-Bindungen), von *blauem* **Rheniumtetrafluorid ReF_4** (gewinnbar durch Reduktion von ReF_6 mit H_2, SO_2, Re, Zn, Al), von *dunkelrotem* bis *schwarzem* **Rheniumtetrachlorid $ReCl_4$**, **-bromid $ReBr_4$** bzw. **-iodid ReI_4** (gewinnbar aus Re + $SbCl_5$ bzw. $HReO_4$ + HBr oder + HI; Ketten aus eckenverknüpften Re_2X_9-Einheiten, welche ihrerseits aus flächenverknüpften ReX_6-Oktaedern (d) bestehen; ReRe-Abstand in $ReCl_4$ 2.728 Å) und von nicht isolierbaren Tetrahalogeniden leiten sich *Halogenokomplexe* MX_6^{2-} (oktaedrisch) (M = Tc, Re; X = F, Cl, Br, I) sowie $Re_2X_9^-$ (flächenverknüpfte ReX_6-Oktaeder, ReRe-Abstand in $Re_2Cl_9^-$ 2.70 Å) ab. Die Tetrahalogenide bilden zudem Phosphanaddukte des Typus $MX_4(PR_3)_2$ (M = Re: X = Cl, Br, I; M = Tc: X = Cl, Br).

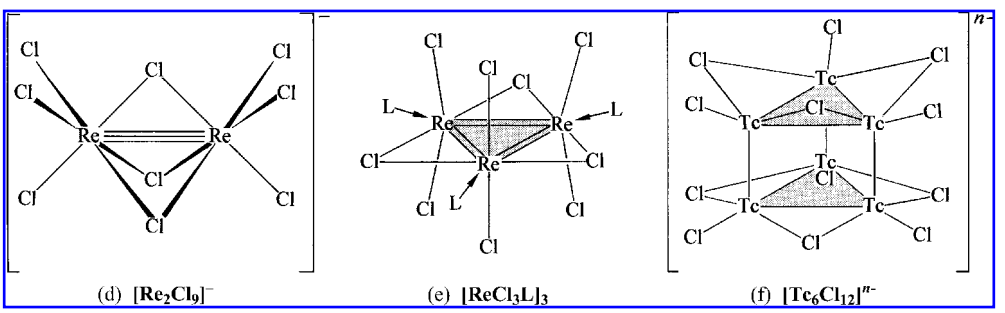
Dreiwertige Stufe (d^4). Besonders interessant sind die Strukturen der durch *thermische Zersetzung* höherer Halogenide ($ReCl_5$, $ReBr_5$, ReI_4) darstellbaren Halogenide **Rheniumtrichlorid $ReCl_3$** (*dunkelrot*), **-bromid $ReBr_3$** und **-iodid ReI_3** (*schwarz*). Gemäß (e) (ohne L) kommt $ReCl_3$ die trimere Formel zu, wobei die Re_3Cl_9-Baueinheiten Metallclusterionen Re_3^{2+} enthalten, in welchen jedes Re-Atom von zwei Re-Atomen, zwei brückenständigen und zwei endständigen Halogenatomen koordiniert ist. Die ReRe-Bindungen

(Abstand 2.489 Å) sind stark und entsprechen „*Zweifachbindungen*“ (s. u.). In analoger Weise liegen das Tribromid und Triiodid in trimerer Form vor. Die sehr beständigen, selbst bei 600 °C in der *Gasphase* noch bestehenden Re_3X_9-Einheiten sind in *fester Phase* über 6 gemeinsame Cl bzw. Br-Atome zu Schichten bzw. über zwei gemeinsame I-Atome zu Ketten verknüpft. Jedes Re-Atom in Re_3X_9 kann noch ein Halogenid X^- unter Bildung von Halogenokomplexen $Re_3X_{10}^-$, $Re_3X_{11}^{2-}$, $Re_3X_{12}^{2-}$ aufnehmen (Formel (e) mit $L = X^-$)[15]. In analoger Weise werden andere Liganden L wie Wasser H_2O, Tetrahydrofuran C_4H_8O, Pyridin C_5H_5N, Phosphane PR_3, Arsane AsR_3 unter Bildung von Komplexen $Re_3X_9L_3$ addiert (e)[15]. Technetium-Komplexe dieses Typus sind bislang unbekannt.

Schmilzt man das *Chlorid* $(ReCl_3)_3$ mit Diethylammoniumchlorid Et_2NH_2Cl zusammen, so entsteht ein Salz des **Octachlorodirhenats(III)** $\mathbf{Re_2Cl_8^{2-}}$, das im Sinne der Formulierung $[Cl_4Re{\equiv}ReCl_4]^{2-}$ ein Re_2^{6+}-Metallclusterion mit einer „*Vierfachbindung*“ enthält (ReRe-Abstand 2.237 Å; ekliptische Konformation; Näheres s. u. bei Komplexen). Es bildet ein Dihydrat (z. B. $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$) und Addukte mit anderen Donoren[15]. Auch ein *Fluorokomplex* $\mathbf{Re_2F_8^{2-}}$ (ReRe-Abstand 2.188 Å), ein *Bromokomplex* $\mathbf{Re_2Br_8^{2-}}$ (ReRe-Abstand 2.228 Å) und ein *Iodokomplex* $\mathbf{Re_2I_8^{2-}}$ (ReRe-Abstand 2.245 Å; Darstellung s. u.) sowie ein analoger Chlorokomplex des Technetiums, **Octachloroditechnetat(III)** $\mathbf{Tc_2Cl_8^{2-}}$ (gewinnbar durch Reduktion von $TcCl_6^{2-}$ mit Zn in Salzsäure; TcTc-Abstand 2.044 Å) sind bekannt. Der Chlorokomplex $Re_2Cl_8^{2-}$ lässt sich elektrochemisch und chemisch *ohne Spaltung* der ReRe-Bindung zu $Re_2Cl_8^{3-}$ „*reduzieren*“ bzw. zu $Re_2Cl_8^-$ „*oxidieren*“, wobei letzteres Ion leicht Chlorid zum – seinerseits zu $Re_2Cl_9^-$ (s. o.) oxidierbarem – Chlorokomplex $Re_2Cl_9^{2-}$ addiert:

$$[\overset{+2.5}{Re_2}Cl_8]^{3-} \xrightarrow{-0.87} \underset{\textit{blau}}{[\mathbf{\overset{+3.0}{Re_2}Cl_8}]^{2-}} \xrightarrow{+1.22} \underset{\textit{dunkelblau}}{[\overset{+3.5}{Re_2}Cl_8]^-} \xrightarrow{+Cl^-} \underset{\textit{violett}}{[\overset{+3.5}{Re_2}Cl_9]^{2-}} \xrightarrow{+0.51} \underset{\textit{dunkelgrün}}{[\overset{+4.0}{Re_2}Cl_9]^-}$$

Noch leichter als $Re_2Cl_8^{2-}$ lässt sich *grünes* $Tc_2Cl_8^{2-}$ zu $Tc_2Cl_8^{3-}$ reduzieren ($\varepsilon_0 = +0.12$ V). Das Halogenid in $Re_2X_8^{2-}$ kann durch andere Gruppen „*substituiert*“ werden, z. B. $Re_2Cl_8^{2-}$ + Fluorid, Bromid, Iodid, Carbonsäuren, Sulfat → $Re_2F_8^{2-}$, $Re_2Br_8^{2-}$, $Re_2I_8^{2-}$, $[Re_2(O_2CR)_4Cl_2]$, $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$. In analoger Weise lässt sich $Tc_2Cl_8^{2-}$ derivatisieren, z. B. $Tc_2Cl_8^{2-}$ + Bromid, Carbonsäuren, Sulfat → $Tc_2Br_8^{2-}$, $[Tc_2(O_2CR)_4Cl_2]$, $[Tc_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$. Unter „*Spaltung*“ der ReRe-Bindung verläuft demgegenüber die Umsetzung mit Acetonitril: $Re_2Cl_8^{2-} + 4\,MeCN \rightarrow 2[ReCl_4(NCMe)_2]^-$. Auch bei der Einwirkung von Phosphanen PR_3 auf $Re_2Cl_8^{2-}$ entstehen (meist untergeordnet) *einkernige Komplexe* $ReCl_3(PR_3)_3$ des Rheniumtrichlorids, die in guter Ausbeute gemäß $ReOCl_3(PR_3)_2 + 2PR_3 \rightarrow ReCl_3(PR_3)_3 + R_3PO$ dargestellt werden können.



(d) $[\mathbf{Re_2Cl_9}]^-$ (e) $[\mathbf{ReCl_3L}]_3$ (f) $[\mathbf{Tc_6Cl_{12}}]^{n-}$

Der Übergang des Clusterions Re_2^{6+} der Komplexe $Re_2X_8^{2-}$ mit $2 \times 4 = 8$ Clusteraußenelektronen in das Clusterion Re_3^{9+} der Komplexe $Re_3X_{12}^{3-}$ mit $3 \times 4 = 12$ Clusteraußenelektronen (jeweils dreiwertiges Rhenium) ist erwartungsgemäß mit einem Erhalt der Zahl 4 der ReRe-Bindungen verbunden, nur dass sich diese Bindungen in letzterem Falle auf zwei Re-Nachbarn verteilen. Entsprechendes ist von einem Übergang der *trigonalen* Clusterionen Re_3^{9+} in *oktaedrische* Clusterionen Re_6^{18+} zu erwarten (jeweils „*Einfachbindungen*“ zu den vier Re-Nachbarn jedes Re-Atoms). Allerdings sind bisher Komplexe der Zusammensetzung $M_6X_{12}^{6+}$ und davon abgeleitete neutrale Trihalogenide $(MX_3)_6 = M_6X_{18}$ unbekannt (M = Tc, Re; vgl. hierzu die hexameren Dihalogenide des Molybdäns und Wolframs, S. 1589). Es existieren jedoch Chalkogenide mit den M_6^{18+}-Clustern (s. u.).

[15] In den **Re_3X_9-Einheiten** erreicht das Rhenium nicht ganz die Radonelektronenkonfiguration von 86 Elektronen: 72 (Re^{3+}) + 4 (zwei doppelt gebundene Re-Atome) + 8 (vier X^--Liganden) = 84 Elektronen. Durch Koordination eines weiteren Liganden :L (z. B. ein :X-Ligand einer anderen Re_3X_9-Einheit oder ein :PR_3-Ligand) werden die zur Vervollständigung der Radonschale je Re-Atom erforderlichen 86 Elektronen geliefert. In analoger Weise erreicht Re in $Re_2X_8^{2-}$ nur 72 (Re^{3+}) + 4 (Vierfachbindung) + 8 ($4X^-$) = 84 Elektronen und bildet dementsprechend Addukte $Re_2X_8L_2^{2-}$.

Zweiwertige Stufe (d^5). Mit überschüssigem Phosphan kann $Re_2Cl_8^{2-}$ gemäß $Re_2Cl_8^{2-} + 5PR_3 \rightarrow Re_2Cl_4(PR_3)_4 + R_3PCl_2 + 2Cl^-$ zu einem Phosphankomplex der in Substanz nicht erhältlichen **Rheniumdihalogenide ReX_2** reduziert werden (der ReRe-*Dreifachbindungsabstand* in $Re_2Cl_4(PR_3)_4$ beträgt ca. 2.24 Å). Auch lassen sich durch Reduktion von TcO_4^- mit Wasserstoff in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren unter geeigneten Bedingungen Halogenokomplexe der Clusterionen $Tc_6^{10+/11+/12+}$, $Tc_8^{12+/13+}$ und Tc_2^{4+} der in Substanz nicht erhältlichen **Technetiumdihalogenide TcX_2** darstellen: $[Tc_6X_{12}]^{2-/1-/0}$, $[Tc_8X_{12}]^{0/1+}$, und $Tc_2X_6^{2-}$ (X = Cl, Br). Die ebenfalls für zweiwertiges Rhenium zugänglichen $[M_6X_{12}]^{n-}$-Cluster enthalten *trigonal-prismatische* Metallcluster-Ionen (f), in welchen jedes M-Atom mit einem exoständigen und zwei μ_2-brückenständigen X-Atomen verknüpft ist. Die TcTc-Abstände betragen in $[Tc_6Cl_{12}]^-$ 2.16 Å für die Bindungen zwischen den Tc_3-Dreiecken bzw. 2.70 Å für die Bindungen innerhalb der Tc_3-Gruppen, was einer Verknüpfung von drei Tc_2-Einheiten mit TcTc-Dreifachbindungen über Einfachbindungen zu $(Tc_2)_3$-Clusterionen entspricht. In analoger Weise lassen sich die Komplexe mit Tc_8-Clusterionen, welche rhombisch-prismatisch strukturiert sind (trigonale Tc_6-Prismen mit gemeinsamer Rechteckfläche) im Sinne der Formulierung $(Tc_2)_4$ interpretieren (TcTc-Abstände 2.14/2.69/2.52 Å für die Rhomboederverknüpfung/Rhomboederkanten/kurze Rhomboederdiagonale). In $Tc_2X_6^{2-}$ liegen über gemeinsame X-Atome verknüpfte Tc_2X_8-Einheiten vor (gestaffelte Konformation), in deren zentralen Metallclusterionen Tc_2^{6+} die Tc-Atome durch eine *Dreifachbindung* miteinander verknüpft sind (TcTc-Abstand in $Tc_2Cl_6^{2-}$ 2.044 Å; Näheres vgl. unten bei Komplexen).

Einwertige Stufe (d^6). Der Phosphankomplex $ReCl(PMe_3)_5$ eines **Rheniummonohalogenids ReX** entsteht durch Reduktion von $ReCl_4(THF)_2$ mit Na/Hg in Anwesenheit von PMe_3.

Cyanide (vgl. S. 1759). Von Technetium und Rhenium existieren keine binären Cyanide, sondern nur Cyanokomplexe (vgl. S. 1759). So reagieren wässerige $ReCl_6^{2-}$-Lösungen mit Cyanid zu *blaßgelbem*, diamagnetischem **Heptacyanorhenat(III) $[Re(CN)_7]^{4-}$** (low-spin d^4; pentagonal-bipyramidal; z. B. isolierbar als $K_4Re(CN)_7 \cdot 2H_2O$), in welchem Rhenium formal eine *Edelgaselektronenkonfiguration* (Radon) zukommt. Es existiert wohl auch ein entsprechendes Technetat $[Tc(CN)_7]^{4-}$, wogegen dem Isothiocyanat die Form $[Tc(NCS)_6]^{3-}$ zukommt. In Anwesenheit von Boranat BH_4^- führt die Umsetzung von $ReCl_6^{2-}$ mit CN^- zu *grünem*, diamagnetischem **Hexacyanorhenat(I) $[Re(CN)_6]^{5-}$** (low-spin d^2; oktaedrisch, z. B. isolierbar als $K_5Re(CN)_6$), das ebenfalls eine Radonelektronenkonfiguration des Zentralmetalls aufweist. Es existieren auch ein analoges *grünes* Technetat **$[Tc(CN)_6]^{5-}$**.

Radonelektronenkonfigurierte Cyanokomplexe der Zusammensetzung $[M^V(CN)_8]^{3-}$ sowie $[M^{VII}(CN)_9]^{2-}$ sind unbekannt. Es lässt sich aber der *orangefarbene* Komplex **$[Re^VO_2(CN)_4]^{3-}$** (oktaedrisch: lineare O═Re═O Gruppierung mit einem ReO-Abstand von 1.78 Å) durch Reduktion von ReO_4^- mit Hydrazin in Anwesenheit von Cyanid gewinnen. In saurem Milieu wandelt sich $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$ auf dem Wege über $[ReO(OH)(CN)_4]^{2-}$ in $[Re_2^VO_3(CN)_8]^{4-}$ um (oktaedrisch koordiniertes Re; lineare Gruppierung O═Re—O—Re═O mit Re═O/Re—O-Abständen von 1.698/1.915 Å). Man kennt ferner schwefelhaltige Cyanokomplexe: *rotbraunes* $[Re_4^{IV}(\mu_3\text{-}S)_4(CN)_{12}]^{4-}$ (vierfach mit S überkapptes Re_4-Tetraeder = Re_4S_4-Würfel; ReRe-Abstand = 2.755 Å) und *blaugrünes* **$[Re_2^{IV}(\mu_2\text{-}S)_2(CN)_8]^{4-}$** ($ReS_2(CN)_4$-Oktaeder mit gemeinsamer Kante; ReRe-Abstand 2.60 Å).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

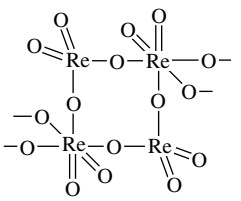
Sauerstoffverbindungen. Gemäß Tab. 144 (S. 1626, vgl. auch S. 1762) kennt man bisher drei **Oxide** des Technetiums (Tc_2O_7, TcO_3, TcO_2) und fünf des Rheniums (Re_2O_7, ReO_3, Re_2O_5, ReO_2, Re_2O_3). Von den isolierbaren und unbekannten Oxiden des sieben-, sechs- und fünfwertigen Technetiums und Rheniums leiten sich **Halogenidoxide** ab (vgl. Tab. 144).

Siebenwertige Stufe. Das *beständigste* Oxid des Rheniums ist das *gelbe*, hygroskopische **Dirheniumheptaoxid Re_2O_7**. Es entsteht beim Erhitzen von Rheniumpulver oder niederen Rheniumoxiden an der Luft, schmilzt bei 300.3 °C und kann unzersetzt destilliert werden (Sdp. 360.3 °C), ist also viel *stabiler* als das *explosive* Mangan(VII)-oxid Mn_2O_7. Das dem Oxid entsprechende *hellgelbe* **Ditechnetiumheptaoxid Tc_2O_7** (Tab. 144) lässt sich wie jenes *verflüchtigen*; dies muss aber – da es beim Erhitzen auf 200–300 °C in niedere Oxide übergeht – im Sauerstoffstrom erfolgen, während für die Überführung von Re_2O_7 in niederwertige Oxide elementares Rhenium benötigt wird. In *Wasser* lösen sich die Heptaoxide unter Bildung der starken **Pertechnetiumsäure $HTcO_4$** bzw. sehr starken **Perrheniumsäure $HReO_4$** (die Lösungen entstehen auch bei der Umsetzung von niedrigwertigen Tc- bzw. Re-Verbindungen mit Oxidationsmitteln wie H_2O_2 oder HNO_3). Die Säuren lassen sich durch vorsichtiges Abkonden-

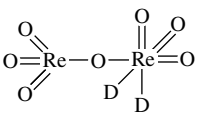
sieren des Wassers in *dunkelrote* Kristalle $HTcO_4$ bzw. *blassgelbe* Kristalle $2HReO_4 \cdot H_2O = O_3Re{-}O{-}ReO_3(H_2O)_2$ isolieren. Durch langsames (monatedauerndes) Auskristallisieren aus einer konz. wässrigen Re_2O_7-Lösung erhält man zudem *farblose* Kristalle $HReO_4 \cdot H_2O = H_3O^+ReO_4^-$. Die durch Neutralisation gebildeten Salze, die **Technate(VII) TeO_4^-** bzw. **Rhenate(VII) ReO_4^-** („*Pertechnetate*“, „*Perrhenate*“), sind, zum Unterschied vom *violetten* und oxidationsfreudigen „*Permanganat*“ MnO_4^-, *blassgelb* bis *farblos* und viel schlechtere Oxidationsmittel. Mit *Tetraphenylarsoniumchlorid* $AsPh_4^+Cl^-$ bilden TcO_4^- und ReO_4^- schwerlösliche Niederschläge $AsPh_4^+MO_4^-$, was zur „*gravimetrischen Bestimmung von Tc oder Re*“ dienen kann, durch konzentrierte *Schwefelsäure* werden sie in Heptaoxide M_2O_7 übergeführt. Man kennt auch ein *Nitridoderivat* ReN_4^{5-} und ein *Imidoderivat* $Re(NtBu)_4^-$ von ReO_4^-.

In *Alkalilauge* lösen sich die Perrhenate unter Bildung von Orthoperrhenaten $(ReO_4(OH)_2]^{3-}$ (vgl. $[IO_4(OH)_2]^{3-}$); dementsprechend kennt man neben den „*Metaperrhenaten*“ **M^IReO_4** auch „*Mesoperrhenate*“ **$M^I_3ReO_5$** und „*Orthoperrhenate*“ **$M^I_5ReO_6$**, die sich durch Zusammenschmelzen von ReO_4^- mit basischen Oxiden gewinnen lassen (Analoges gilt für TcO_4^-). Eine Tendenz zur Bildung von Re(VII)-Isopolysäuren wie bei Mo(VI) und W(VI) besteht nicht. Mit *Wasserstoffperoxid* verwandelt sich die dehydratisierte Perrheniumsäure Re_2O_7 in Et_2O gemäß $Re_2O_7 + 4H_2O_2 \rightarrow H_4Re_2O_{13} + 2H_2O$ in die „*Peroxorheniumsäure*“ **$H_4Re_2O_{13}$** $= (H_2O)(O_2)_2ORe{-}O{-}ReO(O_2)_2(OH_2)$, die sich in Form *orangeroter*, explosiver Kristalle isolieren lässt und in trockenen organischen Medien langsam (in Anwesenheit von Wasser rasch) unter O_2-Eliminierung in Perrheniumsäure zerfällt: $H_4Re_2O_{13} \rightarrow Re_2O_7 \cdot 2H_2O + 2O_2$. Da die Säure organische ungesättigte Verbindungen zu oxidieren vermag und dabei in Perrheniumsäure übergeht, wirkt Re_2O_7/H_2O_2 (bzw. ReO_3/H_2O_2) als Katalysator für derartige Umsetzungen. *Chelatliganden* mit drei Donoratomen wie $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$ = pmdta reagieren mit Re_2O_7 zu $[ReO_3 \cdot 3D]^+ReO_4^-$ (z. B. $[ReO_3(pmdta)]^+ReO_4^-$) mit dem donorstabilisierten „*Perrhenylion*“ **ReO_3^+**.

Strukturen. Das Metapertechnat und -rhenat **MO_4^-** ist wie das Permanganat MnO_4^- tetraedrisch strukturiert (die Meso- und Orthoformen weisen oktaedrisch koordiniertes Tc und Re auf). **Tc_2O_7** liegt in fester Phase in Form von $O_3Tc{-}O{-}TcO_3$-Molekülen mit tetraedrisch koordiniertem Tc vor, während in **Re_2O_7** gemäß (a) abwechselnd ReO_4-Tetraeder und ReO_6-Oktaeder über gemeinsame Ecken zu Doppelschichten verknüpft sind. In der Gasphase bilden sowohl Tc_2O_7 als auch Re_2O_7 Moleküle aus zwei MO_4-Tetraedern mit gemeinsamer Ecke (MOM-Winkel 180°). Durch Einwirkung von Donoren D wie Wasser H_2O, Ether R_2O, Nitrile RCN, Dimethoxyethan $MeOCH_2CH_2OMe$ lässt sich der polymere Re_2O_7-Strukturverband unter Erhalt einer *asymmetrischen* Einheit **$O_3Re{-}O{-}ReO_3(D)_2$** mit tetraedrischer und oktaedrischer Re-Koordination (b) aufbrechen (bzgl. der Spaltung der verbliebenen ReORe-Brücke durch Chelatliganden D—D—D vgl. oben), Wasserstoffperoxid H_2O_2 depolymerisiert Re_2O_7 andererseits unter Bildung einer *symmetrischen* Einheit $H_4Re_2O_{13}$ = **$O[ReO(O_2)_2(H_2O)]_2$** (c) mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem Re (Winkel ReORe ca. 150°).

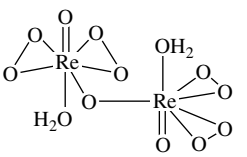


(a) **Re_2O_7** (Ausschnitt)



(D = H_2O, R_2O, RCN)

(b) z.B. **$Re_2O_7{\cdot}2H_2O$** (formal: $HReO_4{\cdot}½H_2O$)



(c) **$H_4Re_2O_{13}$**

Dass sich die auf charge-transfer-Übergänge zurückgehende (S. 1374) *Farbe* von MO_4^- in Richtung MnO_4^-, TcO_4^-, ReO_4^- „aufhellt“, beruht darauf, dass in gleicher Richtung die Oxidationstendenz der siebenwertigen Zentralmetalle abnimmt (Verschiebung des CT-Absorptionsmaximums in den nicht sichtbaren UV-Bereich). Hierbei setzt die CT-Absorption von TcO_4^- in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen (z. B. Lokalsymmetrie) teils vor, teils nach der Grenze des sichtbaren Bereichs ein, sodass Pertechnetium-Verbindungen *rot* (z. B. festes $HTcO_4$) bis *farblos* erscheinen.

Sechswertige Stufe. Noch wenig eingehend charakterisiert ist *purpurrotes* **Technetiumtrioxid TcO_3**, das als Zwischenprodukt der Tc_2O_7-Thermolyse entstehen soll. Beim Schmelzen mit *Alkalihydroxiden* gehen die Perrhenate in *grüne* **Rhenate(VI) ReO_4^{2-}** über, die sich in wässriger Lösung leichter als die Manganate MnO_4^{2-} unter Bildung von Perrhenaten und Rheniger Säure *disproportionieren*: $3Re^{VI}O_4^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows 2Re^{VII}O_4^- + H_2Re^{IV}O_3 + H_2O$. Das den Rhenaten(VI) zugrunde liegende, elekt-

risch leitende *rote* **Rheniumtrioxid ReO_3** (Zersetzung 400 °C), das sich zum Unterschied vom homologen Mangantrioxid isolieren lässt, kann durch Reduktion des *Heptaoxids* mit metallischem *Rhenium* bei 250 °C erhalten werden. Es reagiert nicht mit *Wasser* sowie verdünnten *Säuren* oder *Alkalien*, disproportioniert aber beim Erhitzen in Re(VII)- und Re(IV)-oxid ($3\,ReO_3 \rightarrow Re_2O_7 + ReO_2$ bzw. beim Kochen mit konz. Alkali: $3\,ReO_3 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,ReO_4^- + ReO_2 + H_2O$) und bei noch stärkerem Erhitzen in Re_2O_7 und Re.

Die *Struktur* des Rhenium(VI)-oxids (**ReO_3-Struktur**) ist sehr einfach und besteht aus lauter ReO_6-Oktaedern, die gemäß Fig. 131 b über gemeinsame Ecken nach allen drei Richtungen des Raums hin mit anderen ReO_6-Oktaedern verknüpft sind. Die Struktur geht aus der des Perowskits $CaTiO_3$ hervor, wenn man aus letzterem die Ca^{2+}-Ionen entfernt, die sich jeweils im Mittelpunkt des in Fig. 131 a wiedergegebenen Würfels zwischen den $8\,MO_6$-Oktaedern befinden.

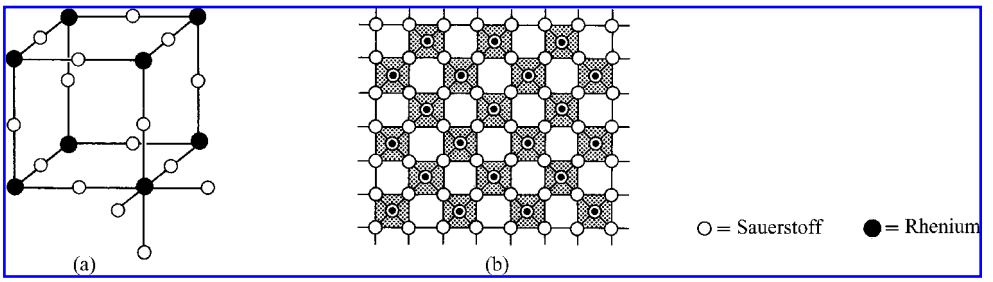


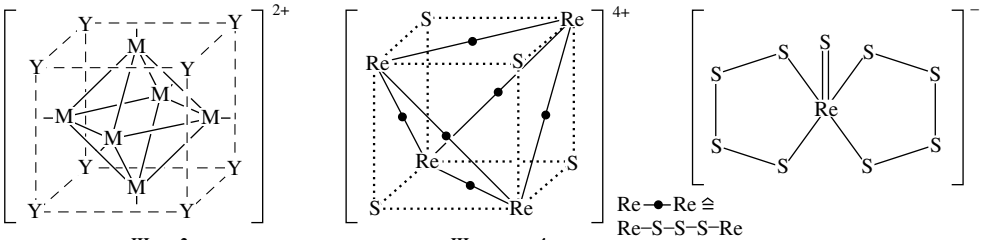
Fig. 331 Rheniumtrioxid-Struktur. (a) Räumlicher Ausschnitt (jedes Re-Atom ist – wie rechts unten angedeutet – oktaedrisch von O-Atomen umgeben). (b) Sicht auf eine Oktaederschicht (entsprechende Schichten liegen unter- und oberhalb der gezeichneten Schicht; die Schichten sind über gemeinsame Oktaederecken verknüpft).

Fünf-, vier- und dreiwertige Stufe. Wenig eingehend untersucht ist *blaues* **Dirheniumpentaoxid Re_2O_5**, das als Zwischenprodukt der elektrolytischen Reduktion von ReO_4^- in saurem Milieu entstehen soll. Das *schwarze* leicht aus TcO_4^- und Zn/HCl zugängliche **Technetiumdioxid TcO_2** entsteht als stabilstes Oxid beim Erhitzen aller Tc-oxide auf genügend hohe Temperaturen an der Luft, wogegen das *braunschwarze*, wasserlösliche, durch Umsetzung von Re_2O_7 mit Re bei 600 °C gewinnbare **Rheniumdioxid ReO_2** beim Erhitzen auf 900 °C in Umkehrung seiner Bildung in Re_2O_7 und Re zerfällt. Beide Oxide weisen analog MoO_2 eine verzerrte Rutilstruktur auf. Beim Schmelzen mit *Alkalihydroxiden* geht ReO_2 in **Rhenate(IV) ReO_3^{2-}** („*Rhenite*“) über. Auch bildet es mit Metalloxiden $M^{II}O$ Doppeloxide $M^{II}ReO_3$ von Perowskitstruktur. Die Hydrolyse von $ReCl_3$ liefert bei 100 °C unter Luftausschluss *schwarzes* **Dirheniumtrioxid Re_2O_3** als *Hydrat*. Das gleiche Produkt entsteht bei der Reduktion von NH_4ReO_4 in Wasser mit $NaBH_4$. Das „getrocknete“ Oxid hat die Formel $Re_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, gibt bei 200 °C ein Molekül H_2O ab und zerfällt bei 500 °C in Re und ReO_2.

Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen. *Technetium* Tc und *Rhenium* Re (M) bilden *schwarze* **Sulfide**, **Selenide** und **Telluride** (Y) der Zusammensetzung **MY_2** (verzerrte $CdCl_2$-Struktur mit M_4-Clustern), **M_2Y_7** (enthält ebenfalls M_4-Cluster) und **Re_2Te_5** (enthält $[R_6Te_8]^{2+}$-Cluster, s. u.). Die Chalkogenide entstehen *aus den Elementen* ($ReTe_2$ unter Druck), durch *Sulfidierung* saurer wässriger MO_4^--Lösungen mit H_2S bzw. H_2Se ($\rightarrow M_2Y_2$) sowie durch *thermische Zersetzung* von M_2Y_7 ($\rightarrow MY_2$).

Darüber hinaus existieren **Chalkogenidometallate**: Leitet man H_2S in neutrale ReO_4^--Lösungen, so bildet sich auf dem Wege über das *gelbe* ReO_3S^--Ion, das *orangefarbene* $ReO_2S_2^-$-Ion und das *rote* $ReOS_3^-$-Ion letztendlich das *rotviolette* **Thiorhenat(VII) ReS_4^-** (analoge Ionen existieren wohl vom siebenwertigen Tc). Von Interesse sind ferner die durch Reaktion von Rhenium mit H_2S bzw. H_2Se in Anwesenheit von $M_2^{I}CO_3$ oder $M^{II}CO_3$ bei 800–900 °C entstehenden *roten* bis *schwarzroten* **Thiorhenate(III) $[Re_6S_n]^{4-}$** ($n = 11, 12, 13, 14$) und **Selenorhenate(III) $[Re_6Se_n]^{4-}$** ($n = 12, 13$). Man kennt auch $[Tc_6S_n]^{4-}$ ($n = 12, 13$). Die betreffenden Anionen enthalten $[M_6Y_8]^{2+}$-Einheiten (a) mit M_6-Oktaedern (ReRe-Abstand um 2.6 Å; vgl. W_6Br_8-Einheit in WBr_3, S. 1588). Letztere sind in $Re_6S_{11}^{4-}$ über gemeinsames Sulfid S^{2-} nach allen drei Raumrichtungen miteinander verknüpft, was der Formulierung $\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8(\mu_2\text{-}S_{6/2})\}^{4-}$ entspricht. Da hierbei der Re_6^{18+}-Metallcluster $6 \times 4 = 24$ Valenzelektronen aufweist, kommen jeder der 12 ReRe-Bindungen 2 Elektronen zu; die Außenelektronenzahl jedes Re-Atoms entspricht dann $4\,(Re^{3+}) + 4$ (vier Re-Nachbarn) $+ 8\,(\mu_3\text{-}S) + 2\,(\mu_2\text{-}S) = 18$. Zwei, vier bzw. alle sechs S^{2-}-Ionen, welche die $[Re_6S_8]$-Einheiten verbinden, lassen sich durch Disulfid S_2^{2-} ersetzen, was zu Formeln $Re_6S_{12}^{4-}$, $Re_6S_{13}^{4-}$ und $Re_6S_{14}^{4-}$ führt (in letzterem Falle lassen sich nur Mischkristalle $Cs_4Re_6S_{14}/Cs_2S$ isolieren). Analogen Bau haben

$Re_6Se_{12}^{4-}$, $Re_6Se_{13}^{4-}$, $Tc_6S_{12}^{4-}$ und $Tc_6S_{13}^{4-}$. Als Beispiele für *polysulfidhaltige Thiorhenate* seien genannt: $[Re_4^{III}S_4(S_3)_6^{4-}$ (b) und $[Re^{V}S(S_4)_2]^-$ (c).



(a) $[M_6^{III}Y_8]^{2+}$ (b) $[Re_4^{III}S_4(S_3)_6]^{4-}$ (c) $[Re^{V}S(S_4)_2]^-$

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Beispiele für einige, u. a. aus den Elementen zugängliche *Pentelide*, *Tetrelide*, *Trielide* sind die **Rheniumnitride** Re_2N, ReN (Zerfall bei Raumtemperatur; S. 658) sowie hochschmelzende **Rheniumphosphide** Re_2P, ReP, Re_3P_7 (S. 755; man kennt auch Arsenide; S. 829), **Rheniumcarbide** ReC (kubische und hexagonale Form; S. 884), **Rheniumsilicide** $ReSi_2$ (S. 924) und **Rheniumboride** Re_3B, Re_7B_3, ReB, ReB_2 (S. 1048). Es sind auch entsprechende *Technetiumverbindungen* zugänglich (z. B. Tc_3B, Tc_7B_3, TcB, TcB_2). Die metallreichen, elektrisch leitenden oder halbleitenden Nitride, Carbide und Boride sind **Hartstoffe** (S. 1602) und zu den *Interstitiellen Verbindungen* (S. 282) zu zählen.

Neben Re-nitriden existieren auch **Nitridorhenate** (S. 1771): $\mathbf{[Re^{V}N_3]^{4-}}$ (isolierte, sehr flache ReN_3-Pyramide in Na_4ReN_3; gewinnbar aus $Re/NaNH_2$; man vergleiche hierzu $M_3^{II}MN_3$ ($M = V^{III}$, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}) mit planaren MN_3^{6-}-Ionen), $\mathbf{[Re^{VII}N_4]^{5-}}$ (isolierte ReN_4-Tetraeder in Li_5ReN_4, $LiSr_2ReN_4$, $LiBa_2ReN_4$; gewinnbar aus Li, M^{II}, Re in N_2-Atmosphäre).

Darüber hinaus existieren viele Tc- und Re-Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten*, z. B. $[O_3Re^{VII}{\equiv}N]^{2-}$ (tetraedrisch; aus Re_2O_7/KNH_2 in fl. NH_3), $[Cl_4Re^{V}N]^{2-}$ (quadratisch-pyramidal; aus $NCl_3/ReCl_5$). In den Komplexen $[O_3M^{VII}N]^{2-}$ ($M = Tc, Re$) weist das Zentralatom wie in $[O_3Mo^{VI}N]^{3-}$ sowie $[O_3Os^{VIII}N]^-$ formal Edelgaskonfiguration auf. Neben letzteren Komplexen mit ReN-*Dreifach*-bindungen kennt man eine Reihe von Verbindungen, in denen Tc und Re *einfach* oder *zweifach* mit *stickstoffhaltigen* Resten verknüpft sind. Beispiele für **Imidorhenate** und **-technetate** sind etwa das PPh_3-Addukt von $Cl_3Re^{V}{=}NAr$ oder die Verbindung $Tc_2^{VI}({=}NAr)_6$ mit TcTc-Bindung, Beispiele letzteren Typs bieten *Ammin-Komplexe*.

Bezüglich Verbindungen mit *kohlenstoffhaltigen Resten* vgl. Organische Verbindungen von Tc und Re (S. 1632).

2.2.5 Technetium- und Rheniumkomplexe

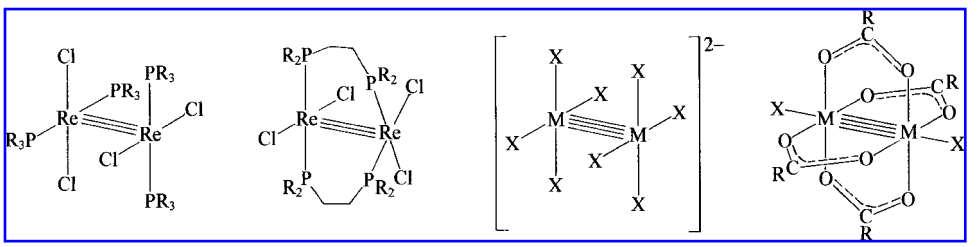
Klassische Komplexe. Komplexe des Technetiums und Rheniums ohne Metallclusterzentren sind nicht sehr zahlreich und beschränken sich bei den *höheren Oxidtionsstufen* (> 3) im wesentlichen auf einige *Hydridokomplexe* (vgl. z. B. $M^{VII}H_9^{2-}$), *Halogenokomplexe* (vgl. z. B. $Re^{VII}F_8^-$, $M^{IV}X_6^{2-}$), *Cyanokomplexe* (vgl. z. B. $Re^{IV}(CN)_7^{3-}$) und *Oxokomplexe* (vgl. MO_4^{n-}). Ferner kennt man gemischte Komplexe wie $[M^{V}OCl_5]^{2-}$ (oktaedrisch), $[M^{V}OX_4]^-$ (quadratisch-pyramidal), $[Cl_5Re^{IV}{-}O{-}Re^{IV}Cl_5]^{4-}$ (ReORe-Winkel = 180 °C). Bemerkenswert ist, dass höherwertiges (insbesondere fünfwertiges) Rhenium zu Sauerstoff vielfach *doppelte* Bindungen ausbildet und in Form der donorstabilisierten linearen Gruppen $[Re{=}O]^{3+}$, $[O{=}Re{=}O]^+$ oder $[O{=}Re{-}O{-}Re{=}O]^{4+}$ vorliegt (Entsprechendes gilt für Technetium). Bezüglich der donorstabilisierten M≡N- und M=N-Gruppen s. oben, bezüglich der Frage der Oxidationsstufe von Re in *Dithiolatkomplexen* $[Re(S_2C_2R_2)_3]$ S. 1322. In den *niedrigeren Oxidationsstufen* (≤ 3) existieren zudem viele *Phosphan-, Arsan-, Isonitril-* und *Cyanokomplexe* (vgl. S. 1622). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang auch Komplexe mit *end-on* gebundenem *molekularem Stickstoff* wie z. B. $[Re^{I}Cl(PR_3)_4(N_2)]$, $[Re^{II}Cl(PR_3)_4(N_2)]^+$ oder $[Re^{III}H_2(PR_3)_4(N_2)]^+$ (vgl. S. 1766).

Nichtklassische Komplexe („*Metallcluster*“, vgl. S. 1756). Von *zwei- bis vierwertigem* Technetium und Rhenium sind viele Komplexe mit **Ditechnetium-** und **Dirhenium-Clusterionen $\mathbf{M_2^{n+}}$** bekannt, wobei beide Elemente ein-, zwei-, drei- oder vierfach aneinander gebunden sein können. Und zwar ergibt sich die *Bindungsordnung* gemäß dem auf S. 1756 und 1581 im Zusammenhang mit der LCAO-Methode und den Dichrom(II)-Komplexen Besprochenen aus der Zahl der besetzten bindenden σ-, π_x-, π_y- und δ- sowie antibindenden σ^*-, π_x^*-, π_y^*- und δ^*-Molekülorbitale der M_2-Gruppe (jedes Elektron in einem bindenden bzw. antibindenden MO führt zu einer halben Bindung bzw. zum Abzug einer halben Bindung).

Es folgt dann für Tc_2- und Re_2-Clusterionen unterschiedlicher Oxidationsstufen (vgl. auch S. 1580, 1603, 1678, 1736):

Ion (Außenelektronen)	$M_2^{4+}(10e^-)$	$M_2^{5+}(9e^-)$	$M_2^{6+}(8e^-)$	$M_2^{8+}(6e^-)$
Elektronenkonfiguration	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	$\sigma^2\pi^4$
Bindungsordnung	3.0	3.5	4.0	3.0
Beispiele	$[Re_2Cl_4(PR_3)_4]$	$[Re_2Cl_5(PR_3)_3]$	$[Re_2Cl_8]^{2-}$	$[Re_2Cl_9]^-$

Die Komplexe des Typs $[Re^{II}_2Cl_4(PR_3)_4]$ bzw. $[Re^{II}_2Cl_4(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2]$ mit einer **Dreifachbindung** weisen hierbei die im Formelbild (a) bzw. (b) wiedergegebene *ekliptische* bzw. *gestaffelte* Konformation auf (bei $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$-Elektronenkonfiguration besteht freie Drehbarkeit um die M≡M-Bindung, sodass sterische Effekte die Konformation bestimmen). Auf Lücke stehen auch die Cl-Atome im Chlorokomplex $Tc^{II}_2Cl^{2-}_6$, der sich aus Tc_2Cl_8-Einheiten mit gemeinsamen Cl-Atomen aufbaut (TcTc-Abstand = 2.044 Å). Bezüglich der Struktur des Komplexes $[Re^{IV}_2X_9]^-$ mit ReRe-Dreifachbindung vgl. Formelbild (d) auf S. 1627. Komplexe des Typs $[M^{III}_2X_8]^{2-}$ (M = Tc, Re; X = Halogen, Methyl) oder $[M^{III}_2(O_2CR)_4X_2]$ mit einer **Vierfachbindung** (ReRe-Abstände ≈ 2.24 Å bzw. TcTc-Abstände ∼ 2.17 Å) haben ausschließlich die ekliptische Konfiguration (c) bzw. (d). Dass sich die Bindungsabstände beim Übergang von M≡M nach M≡M nicht deutlich verkürzen (Re) bzw. sogar verlängern (Tc), hängt damit zusammen, dass die Erhöhung der Metallatomladung (hier von M^{2+} nach M^{3+}) allgemein mit einer Schwächung der σ- und/oder π-Bindungen verbunden ist (vgl. die Länge der ReRe-Bindung in $Re^{IV}_2Cl^-_9$ von 2.70 Å). Eine Schwächung der δ-Bindung ist in der Regel die Folge der Addition zusätzlicher Liganden an $[M_2X_8]^{2-}$ (→ $[M_2X_8L_2]^{2-}$), da deren Elektronenpaare u. a. mit den δ^*-MOs in Wechselwirkung treten und diese mit Elektronen „füllen".



(a) **$[Re^{II}_2Cl_4(PR_3)_4]$** (b) **$[Re^{II}_2Cl_4(diphos)_2]$** (c) **$[M^{III}_2X_4]^{2-}$** (d) **$[M^{III}_2(OAc)_4X_2]$**

Darüber hinaus existieren Komplexe mit **größeren Metallclusterzentren** des Technetiums und Rheniums. Einige M_3-, M_6- und M_8-Clusterverbindungen wurden hierbei im Zusammenhang mit den Halogenverbindungen eingehender besprochen.

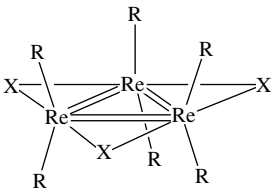
2.2.6 Organische Verbindungen des Technetiums und Rheniums[16]

Technetium- und Rheniumorganyle

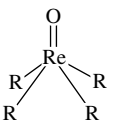
Rhenium bildet wie Mangan in der *minus drei*- bis *plus siebenwertigen* Stufe organische Verbindungen, die vielfach *farbenprächtig* sind. Analoges gilt wohl auch für Technetium, doch wurden dessen organische Verbindungen bisher noch weniger intensiv studiert. Vgl. hierzu S. 1308 f.

[16] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Technetium*", „*Rhenium*" (vgl. Vorwort); GMELIN: „*Organorhenium Compounds*", Syst.-Nr. **70**; HOUBEN-WEYL: „*Organische Rheniumverbindungen*", **13/9** (1984/86); G. Bandoli et al.: „*Crystal Structures of Technetium Compounds*", Coord. Chem. Rev. **44** (1982) 191–227; W.A. Herrmann: „*Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen, eine Herausforderung – das Beispiel Rhenium*", Angew. Chem. **100** (1988) 1269–1286; Int. Ed. **27** (1988) 1297; „*The Methylene Bridge: A Challenge to Synthetic, Mechanistic and Structural Organometallic Chemistry*", Comments on Inorg. Chem. **7** (1988) 73–107; „*Stand und Aussichten der Rhenium-Chemie in der Katalyse*" , J. Organomet. Chem. **383** (1990) 1–18; K.P. Gable: „*Rhenium and Technetium Oxo Complexes in the Study of Organic Oxidation Mechanisms*", Adv. Organomet. Chem. **41** (1997) 127–164; C.C. Romao, F.E. Kühn, W.A. Herrmann: „*Rhenium(VII) Oxo and Imido Complexes: Syntheses, Structures, and Applications*", Chem. Rev. **97** (1997) 3197–3246; W.A. Herrmann, F.E. Kühn: „*Organorhenium Oxides*", Acc. Chem. Res. **30** (1997) 169–180: F.E. Kühn, R.W. Fischer, W.A. Herrmann: „*Methyltrioxorhenium*", Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 192–199; H.J. Espenso: „*Atom-transfer reactions catalyzed by methyltrioxorhenium(VII)-mechanisms and applications*", Chem. Commun. (1999) 479–488.

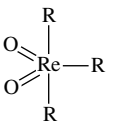
Organische Verbindungen des zweiwertigen Rheniums, die **Rheniumdiorganyle ReR_2**, existieren offensichtlich nur in Form von Addukten mit geeigneten Donoren. Beispielsweise lässt sich ein *Phosphankomplex* $Ph_2Re(PR_3)_2$ (polymer) und ein *purpurfarbener Stickstoffkomplex* $R_2Re{-}N{\equiv}N{-}ReR_2$ ($R = CH_2SiMe_3$) gewinnen. Selbst ein *Cyclopentadienylkomplex* ist bisher nicht als solcher, sondern nur als *purpurfarbenes* Pentamethylderivat **$ReCp_2^*$** isolierbar ($Cp^* = C_5Me_5$; $ReCp_2$ lässt sich in einer Tieftemperaturmatrix bei 20 K isolieren). Sowohl $TcCp_2$ als auch $ReCp_2$ existieren aber in Form der Hydride Cp_2MH mit dreiwertigem Zentralatom (zueinander geneigte η^5-gebundene Cp-Ringe). **Rheniumtriorganyle ReR_3** (z. B. *rotes*, diamagnetisches „*Trimethylrhenium*“ $ReMe_3$) bilden sich auf dem Wege über R_2ReCl (z. B. *blaues*, diamagnetisches „*Dimethylrheniumchlorid*“ Me_2ReCl) durch Reaktion von LiR oder RMgX mit $ReCl_3$. Die Verbindungen liegen ähnlich wie $ReCl_3$ in *trimeren Formen* (a) vor. Das sich von $ReMe_3$ ableitende „*Tetramethylrhenat(III)*“ **$[ReMe_4]^-$** (gewinnbar durch Reaktion von $ReCl_5$ und LiMe) ist analog $[ReCl_4]^-$ dimer: $[Me_4Re{\equiv}ReMe_4]^{2-}$ (*rot*, diamagnetisch vgl. Formel (c) auf S. 1632). Die Einwirkung von MgR_2 auf $ReCl_4(THF)_2$ in organischen Medien führt zu *dunkelbraunen*, schwach paramagnetischen **Rheniumtetraorganylen ReR_4** (trimer) mit vierwertigem Rhenium, die Einwirkung von LiMe in Et_2O auf R_4ReO (s. u.) zu *grünem*, explosivem paramagnetischem **Rheniumhexaorganyl ReR_6** mit R = Me, das eines der wenigen bisher bekannten Elementhexaorganyle darstellt (man kennt auch $TeMe_6$, $MoMe_6$, WMe_6; neutrale Elementorganyle mit mehr als sechs Organylgruppen sind unbekannt). Der Verbindung kommt – anders als verzerrt-trigonal-prismatisch gebautem $MoMe_6$ bzw. WMe_6 (S. 1605) oder oktaedrisch gebautem $TeaMe_6$ – eine regulär-trigonal-prismatische Struktur zu. Das sich von $ReMe_6$ ableitende *braune* „*Octamethylrhenat(VI)*“ **$[ReMe_8]^{2-}$** (als $Li(OEt_2)^+$-Salz) ist antikubisch gebaut. „*Rheniumpenta*“- sowie „*heptaorganyle*“ ReR_5 sowie ReR_7 mit fünf- und siebenwertigen Rhenium sind unbekannt.



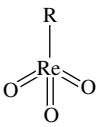
(a) **$[R_2ReCl]_3$, $[ReR_3]_3$**



(b) **$[R_4ReO]$**



(c) **$[R_3ReO_2]$**



(d) **$[RReO_3]$**

Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit TcC- und ReC-Bindungen** sind $[M^I(CN)_5]^{5-}$, $[M^I(CNR)_6]^+$, $[M^I(C_6H_6)_2]^+$, $[M^0_2(CO)_{10}]$, $[Re^0(C_6Me_6)_2]$, $[M^{-I}(CO)_5]^-$, $[M^{-III}(CO)_4]^{3-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Organylrhenium- und -technetiumoxide sowie Derivate. Kinetisch stabiler als die erwähnten rheniumorganischen Verbindungen verhalten sich deren *Oxoderivate*. So ist etwa das Methylderivat unter den **Tetraorganylrheniumoxiden $R_4Re^{VI}O$** (b) (quadratisch-pyramidal mit O in axialer Stellung), das sich vom zersetzlichen $ReMe_6$ durch Ersatz zweier Me-Gruppen gegen ein O-Atom ableitet, bis 200 °C *stabil*; auch lassen sich stabile **Triorganylrheniumdioxide R_3ReO_2** (c) sowie **Organylrhenium-** und **-technetiumtrioxide RMO_3** der in Substanz unbekannten Heptaorganyle ReR_7 und TcR_7 gewinnen (R_3ReO_2 weist trigonal-bipyramidalen Bau auf mit äquatorial gebundenen O-Atomen; ≮ OReO/MeReMe ca. 124/74.3°; $RReO_3$ ist tetraedrisch strukturiert). Die *kinetische Stabilisierung* metallorganischer Verbindungen in hohen Wertigkeiten durch O-Liganden beruht auf deren σ- und π-Donorwirkung: $[M{\leftarrow}\ddot{O}: \leftrightarrow M{\leftarrows}\ddot{O} \leftrightarrow M{\leftarrows}O:]$ (Verringerung der positiven Metallladung). Da die NR-Gruppe einen besseren π-Donor als das O-Atom darstellt: $[M{\leftarrows}\ddot{N}R \leftrightarrow M{\leftarrows}NR]$, ist die kinetische Stabilität von **Iminoderivaten $RRe(NR)_3$** höher als die der Oxoderivate $RReO_3$ (z. B. zerfällt $EtReO_3$ oberhalb 0 °C, $EtRe(NR)_3$ mit R = 2,6-$C_6H_3iPr_2$ bis 200 °C nicht). Eine entsprechende Stabilisierung durch **Methylene CR_2** anstelle von O ist nicht möglich; Verbindungen $RRe(CR_2)_3$ wurden dementsprechend bisher nicht aufgefunden (das Tautomeriegleichgewicht: $H_3C{-}ReO_3 \leftrightarrows H_2C{=}ReO_2(OH)$ liegt auf der linken Seite, stellt sich aber möglicherweise nach Adsorbtion von $MeReO_3$ an Al_2O_3-Pulver ein, s. unten).

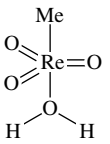
Die Darstellung von **R_4ReO** (R z. B. Me, CH_2tBu, CH_2SiMe_3) kann aus $ReOCl_4$ und LiR, die von R_3ReO_2 (R = Me) durch Oxidation von Me_4ReO mit NO oder von $Me_3Re(O){-}O{-}Re(O)Me_3$ mit Me_3NO erfolgen. Wegen der katalytischen Nutzbarkeit von $RMeO_3$ (R insbesondere Me, aber auch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, η^5-Cyclopentadienyl) wurde die Synthese der Organyltrioxide eingehend studiert. Sie kann – unter Re-Verlust – durch Organylierung von Re_2O_7 mit SnR_4 oder ZnR_4 erfolgen und – ohne Re-Verlust – durch Reaktion von Re_2O_7 in THF zunächst mit Me_3SiCl, dann mit Bu_3SnR, z. B.:

$$Re_2O_7 \xrightarrow[-\,Me_3SnOReO_3]{+\,Me_4Sn} MeReO_3; \qquad 2\,Re_2O_7 \xrightarrow[-\,Zn(ReO_4)_2]{+\,Cp_2Zn} 2(\eta^5\text{-}C_5H_5)ReO_3;$$

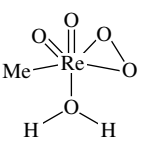
$$Re_2O_7 \xrightarrow[-\,(Me_3Si)_2O]{+\,2\,Me_3SiCl} 2\,ReO_3Cl; \qquad ReO_3Cl \xrightarrow[-\,Bu_3SnCl]{Bu_3SnMe} MeReO_3.$$

Effizient verläuft auch die Umsetzung von Ac^FOReO_3 (aus Re_2O_7 und Ac^F_2O in 99% Ausbeute; $Ac^F = CF_3CO$) mit Zinntetraorganylen: $Ac^FOReO_3 + Bu_3SnR \rightarrow RReO_3 + Ac^FOSnBu_3$. Ein willkommener Zugang zu $MeReO_3$ direkt aus Re-Metall (z. B. aus Katalysatorabfällen) besteht in dessen Oxidation mit H_2O_2 zur Säure $HReO_4$, die nach Überführung in $AgReO_3$ ($HReO_4 + AgNO_3 \rightarrow AgReO_4 + HNO_3$) mit Me_3SiCl in das Oxidchlorid ReO_3Cl und dann mit $SnMe_4$ in $MeReO_3$ überführt wird.

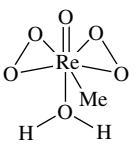
Eigenschaften. „*Methylrheniumtrioxid*“ **$MeReO_3$ (MTO)** ist *farblos*, luftstabil, bei 25°C im Vakuum sublimierbar, in organischen Medien löslich und oberhalb 300°C thermolabil. Aus erwähnten wässrigen $MeReO_3$-Lösungen fällt langsam (in Stunden) *goldfarbenes* polymeres $(MeReO_3)_x$ aus, das sich unter Druckeinwirkung wieder zu $MeReO_3$ depolymerisieren lässt (es entsteht hierbei etwas CH_4 und ReO_3). Als *Lewis-Säure* bildet $MeReO_3$ mit Donoren Addukte $MeReO_3(D)$ und $MeReO_3(D)_2$. So löst sich $MeReO_3$ in *Wasser* mit saurer Reaktion unter Bildung von (e), in *Basen* unter Methanentwicklung ($MeReO_3 + OH^- \rightarrow \{MeReO_3(OH)\}^- \rightarrow MeH + ReO_4^-$), in *Wasserstoffperoxid* unter Bildung eines Mono- und Diperoxids (f) und (g), in *Pyridin* unter Koordination des Donors (h). Weniger Lewis-acid als $MeReO_3$ wirkt *gelbes*, luftstabiles, sublimierbares „*Cyclopentadienylrheniumtrioxid*“ **$CpReO_3$** (i) infolge der π-Donorbindung durch den η^5-gebundenen C_5H_5-Rest.



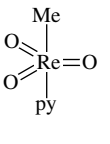
[$MeReO_3(H_2O)$]
(e)



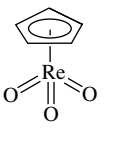
[$MeReO_2(O_2)(H_2O)$]
(f)



[$MeReO(O_2)_2(H_2O)$]
(g)



[$MeReO_3py$]
(h)



[$CpReO_3$]
(i)

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Re-organylen

$MeReO_3$ wirkt in CH_2Cl_2 oder C_6H_5Cl unter milden Bedingungen als *Katalysator* bei der *Olefinmetathese* (1), der *Olefinepoxidation* (2) und der *Aldehydolefinierung* (3), z. B.:

$$2\,H_2C{=}CHX \underset{COOR,\ CN}{\overset{X\ z.B.\ R,\ CH_2Hal,\ CH_2OR}{\rightleftharpoons}} H_2C{=}CH_2 + XHC{=}CHX; \qquad (1)$$

$$R_2C{=}CR_2 \xrightarrow{(H_2O_2)} R_2C(O)CR_2 \xrightarrow{(H_2O)} HO{-}CR_2{-}CR_2{-}OH; \qquad (2)$$

$$RHC{=}O + N{=}N{=}CR'_2 \xrightarrow[-\,N_2,\ -\,R''_3PO]{+\,PR''_3} RHC{=}CR'_2. \qquad (3)$$

Für die **Olefinmetathese** (1) muss der Katalysator auf sauren Trägern verankert sein, wobei möglicherweise aus $MeReO_3$ zunächst die – katalytisch wirksame – Spezies $CH_2{=}ReO_2(OH)$ entsteht (bzgl. des Metathesemechanismus vgl. S. 1606). Die **Olefinepoxidation** (2) verläuft über den Diperoxo-Komplex (g), der ein Sauerstoffatom direkt auf $R_2C{=}CR_2$ überträgt und hierbei zu einem – seinerseits mit H_2O_2 in (g) zurückverwandelbaren – Monoperoxo-Komplex (f) abreagiert. Die erhältlichen Epoxide lassen sich in *trans*-1,2-Dihydroxyalkane umwandeln (das mit $MeReO_3$ isovalenzelektronische OsO_4 verwandelt demgegenüber Olefine im Zuge eines Cycloadditionsmechanismus in *cis*-1,2-Dihydroxyalkane; vgl. S. 1673). Im Zuge der **Aldehydolefinierung** (3) wird $MeReO_3$ durch das Phosphan zunächst in ein ligandenstabilisiertes Dioxid verwandelt ($MeReO_3 + 3\,PPh_3 \rightarrow MeReO_2(PPh_3)_2 + Ph_3PO$), das mit der Diazoverbindung zu einem Alkylenderivat von $MeReO_3$ reagiert ($MeReO_2(PPh_3)_2 + R'_2C{=}N{=}N \rightarrow MeReO_2(=CR'_2) + 2\,PPh_3 + N_2$). Durch Metathese entsteht dann aus letzterem Produkt mit dem Aldehyd $RHC{=}O$ unter Rückbildung von $MeReO_3$ der olefinierte Aldehyd ($MeReO_2(=CR'_2) + RHC{=}O \rightarrow MeReO_3 + RHC{=}CR'_2$).

Kapitel XXIX

Die Eisengruppe

Die *Eisengruppe* (8. Gruppe bzw. 1 Spalte der VIII. Nebengruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente *Eisen* (Fe), *Ruthenium* (Ru), *Osmium* (Os) und *Hassium* (Hs; *Eka-Osmium*, Element 108). Sie werden zusammen mit ihren Verbindung unten (Fe), auf S. 1666 (Ru, Os) und im Kap. XXXVII (Hs) behandelt. Am Aufbau der *Erdhülle* sind die Metalle Fe, Ru und Os mit 4.7 bzw. 1×10^{-6} bzw. 5×10^{-7} Gew.-% beteiligt (Massenverhältnis rund $10^7 : 2 : 1$).

Man fasst die auf die Mangangruppe (Mn, Tc, Re, Bh) folgenden drei vertikalen Spalten der Elemente, nämlich die *Eisengruppe* (Fe, Ru, Os, Hs; *ohne* Hs: *Eisentriade*), *Cobaltgruppe* (Co, Rh, Ir, Mt; *ohne* Mt: *Cobalttriade*) und *Nickelgruppe* (Ni, Pd, Pt, Ds; *ohne* Ds: *Nickeltriade*) zur **VIII. Nebengruppe** des Periodensystems zusammen und ordnet sie damit der **VIII. Hauptgruppe** zu. Allerdings haben VIII. Haupt- und Nebengruppe nur noch insofern eine gewisse Beziehung zueinander, als erstere die *Edelgase* (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), letztere die *Edelmetalle* (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthält. Im übrigen sind aber die Eigenschaften der beiden Elementfamilien ganz *verschieden*, da es sich bei der VIII. Hauptgruppe um gasförmige *Nichtmetalle*, bei der VIII. Nebengruppe um feste *Metalle* handelt, unter denen die jeweiligen Kopfelemente sogar *unedlen Charakter* aufweisen (das Kopfelement der VIII. Hauptgruppe, Helium, ist besonders edel!).

Wegen vieler Ähnlichkeiten der Elemente in den horizontalen Reihen der VIII. Nebengruppe (z. B. Dichten, Smp., Sdp., Radien, Atomisierungsenergien; vgl. Tafel IV) fasst man vielfach auch diese zu Elementgruppen zusammen und bezeichnet sie als *Eisengruppe* (Fe, Co, Ni), Gruppe der *leichteren Platinmetalle* (Ru, Rh, Pd; Dichte ca. 12 g/cm^3) und Gruppe der *schwereren Platinmetalle* (Os, Ir, Pt; Dichte ca. 22 g/cm^3). Die sechs Edelmetalle Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt werden in ihrer Gesamtheit zu den *Platinmetallen* gezählt (der sinnvollere Name „Eisenmetalle" für die drei Elemente Fe, Co, Ni ist unüblich; die senkrechten Gruppen der Platinmetalle werden auch als Osmium-, Iridium- und Platingruppe bezeichnet).

	Eisengruppe (bzw. **-triade**)	**Cobaltgruppe** (bzw. **-triade**)	**Nickelgruppe** (bzw. **-triade**)	
Eisengruppe	Fe	Co	Ni	**Eisenmetalle**
Leichte Platinmetalle	Ru	Rh	Pd	**Platinmetalle**
Schwere Platinmetalle	Os	Ir	Pt	**Platinmetalle**
„*Hassiumgruppe*"	Hs	Mt	Ds	„*Hassiummetalle*"
	8. Gruppe	**9. Gruppe**	**10. Gruppe**	
	(VIII. Nebengruppe)			

1 Das Eisen[1,2,3]

1.1 Das Element Eisen[1,2,3]

1.1.1 Vorkommen

Das Eisen ist nach dem Aluminium das *zweithäufigste Metall* und am Aufbau der *Erdhülle* als *vierthäufigstes Element* überhaupt mit 4.7 Gew.-% beteiligt (S. 78). Es tritt in der **„Lithosphäre"** meist **gebunden** in Form von **Oxiden, Sulfiden** und **Carbonaten** auf. Und zwar enthalten die aus dem *Magma* (S. 1929) abgeschiedenen Gesteine das Eisen in der Regel in *zweiwertiger Form*, während die *Verwitterungsprodukte* meist *dreiwertiges* Eisen aufweisen. Die *roten*, *braunen* und *gelben* Farbtöne des Erdbodens rühren von Fe_2O_3 bzw. $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ her. In **gediegenem** Zustande findet sich Eisen auf der Erde nur selten (z. B. in „*Eisenmeteoriten*" neben etwas Ni und anderen Metallen). Dagegen besteht der „*Erdkern*" (S. 79) mit einem Radius von 3500 km (mehr als die Hälfte des gesamten Erdradius) aus etwa 86 % Fe (besonders beständiges Element nach der Kernbindungsenergie-Kurve, S. 1893) neben 7 % Ni, 1 % Co, 6 % S. Ebenso enthalten die „*Fixsterne*" nach ihren Spektren viel Eisen, und auch die vielen Eisenmeteoriten zeugen davon, dass das Metall im gesamten Sonnensystem häufig vorkommt. Wichtig ist ferner das Vorkommen des Eisens in der **„Biosphäre"** (vgl. Anm.[3]).

Die **wichtigsten Eisenerze** auf der Erde (abbauwürdig ca. 85 Milliarden Tonnen, und zwar in Asien/Südamerika/Nordamerika/Europa ca. 28/20/14/16 Milliarden Tonnen) sind: (i) Der dem Chromeisenstein $FeCr_2O_4$ (= „$FeO \cdot Cr_2O_3$") entsprechende **Magneteisenstein Fe_3O_4** (= „$FeO \cdot Fe_2O_3$"; „*Magnetit*"). Er enthält bei den wirtschaftlich nutzbaren Erzen 45–70 % Eisen und kommt in riesigen Lagern in Nord- und Mittelschweden, in Norwegen, im Ural, in Nordafrika und in den Vereinigten Staaten vor. Da die Bundesrepublik Deutschland nur wenig Magneteisenstein besitzt, führt sie große Mengen aus Schweden ein. – (ii) Der **Roteisenstein Fe_2O_3** enthält bei den wirtschaftlich genutzten Erzen 40–65 % Eisen und kommt in verschiedenen Erscheinungsformen als „*Eisenglanz*", „*roter Glaskopf*"[4], „*Hämatit*" und eigentlicher „*Roteisenstein*" vor. Das größte Roteisensteinlager findet sich am Oberen See in Nordamerika und liefert $\frac{3}{4}$ des Erzbedarfs für die amerikanische Eisenerzeugung. In der Bundesrepublik Deutschland kommen größere Roteisensteinlager in den Gebieten an der Lahn und Dill vor. Größere Mengen exportieren auch Spanien und Nordamerika. Der **Brauneisenstein $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$** (x ca. 1.5) ist das verbreitetste Eisenerz und enthält bis zu 60 % Eisen. Wichtige Brauneisensteinlager liegen in Lothringen in der Gegend von Metz und Diedenhofen und zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an *Phosphor* aus (in der „*Minette*" z. B. enthalten als „*Vivianit*" $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$). Zwei deutsche Lager liegen bei Salzgitter und Peine in der Gegend von Hildesheim. Hüttenmännisch wichtige Abarten des Brauneisensteins sind z. B. der „*Limonit*"[5] und der „*braune Glaskopf*"[4]. – (iii) Der **Spateisenstein $FeCO_3$** („*Siderit*") enthält 25–40 % Eisen und findet sich in Deutschland vor allem im Siegerland. Eine Besonderheit bildet

---

[1] **Literatur.** D. Nicholls: „*Iron*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 979–1051; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Iron*" (vgl. Vorwort); Gmelin: „*Iron*", Syst.-Nr. **59**; Gmelin-Durrer: „*Metallurgy of Iron*"; Ullmann: „*Iron Compounds*", **A14** (1989) 461–610; „*Ferroalloys*", **A10** (1987) 305–307; „*Steel*", **A25** (1994). Vgl. auch Anm. 10, 15, 17.

[2] **Geschichtliches.** Das Eisen war schon in den ältesten historischen Zeiten (vor ca. 6000 Jahren) als Meteoreisen *bekannt* und wird schon seit 3000 v. Chr. wie heute durch Erhitzen von Eisenerzen mit Kohle dargestellt (erste Hochöfen im 14. Jahrhundert). Die Kunst des Eisenschmelzens und der Eisenverarbeitung war den Hethitern in Kleinasien wohl seit 3000 v. Chr. bekannt und wurde als Geheimnis gehütet. Mit dem Verfall des hethitischen Reichs ab ca. 1200 v. Chr. konnte sich das Wissen über Eisen ausbreiten; es begann die „*Eisenzeit*". Der **Name** Eisen leitet sich von der gotischen Bezeichnung „isarn" für festes Metall (im Gegensatz zur weichen Bronze) ab, das *Symbol* Fe vom lateinischen Namen „ferrum" für Eisen.

[3] **Physiologisches.** Eisen ist als Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} *essentiell* für *alle Organismen*. Der *Mensch* enthält ca. 60 mg pro kg (täglicher Bedarf 5–9 mg für Männer, 14–28 mg für Frauen im gebärfähigen Alter). Die tägliche Aufnahme über die Nahrung beträgt um 20 mg (besonders reich an Fe sind Schnittlauch, Kakao, Kaviar mit ca. 12 mg/100 g, durchschnittlichen Fe-Gehalt weisen Eier, Teigwaren, Nüsse, Spinat, Fleisch mit ca. 3 mg/100 g auf, arm an Fe sind Fette und Milchprodukte mit ca. 0.3 mg/100 g). Das Eisen wird aus der Nahrung durch die Magensäure herausgelöst (HCl-Mangel kann daher zu Bleichsucht führen), teilweise durch den Darm resorbiert, dann als „*Plasmaeisen*" („*Transferrin*") ins Blut transportiert und zum Aufbau von *Hämoglobin* (Bildung im Knochenmark; enthält 75 % des menschlichen Eisens), *Ferritin* (in der Leber; 16 % des Gesamteisens), *Myoglobin* (im Muskel; 3 % des Gesamteisens), *Cytochrom* (im Muskel; 0.1 % des Gesamteisens), *Catalase* (0.1 % des Gesamteisens) und anderen Enzymen genutzt, die wichtige Funktionen in *Atmungs-* und anderen *Sauerstofftransport-Vorgängen* ausüben (vgl. S. 1661). In *Pflanzen* beeinflussen Fe-haltige Enzyme die *Photosynthese* sowie die *Chlorophyllbildung* (vgl. S. 1232). Wichtig ist Fe neben Mo auch in der für die *Stickstoffixierung* verantwortlichen Nitrogenase (vgl. S. 1663).

[4] Traubenförmige Aggregate mit glatter Oberfläche. Daher der Name *roter* sowie *brauner* Glaskopf (verballhornt zu Glatzkopf). „*Schwarzer Glaskopf*" ist *kein Eisenerz*, sondern ein *Manganmineral*, das auch als *Psilomelan* (S. 1608) bezeichnet wird.

[5] Hauptbestandteile des Limonits sind der nadelige *Goethit* (*Nadeleisenerz*) FeO(OH) und der tafelige *Rubinglimmer* (*Lepidokrokit*) von gleicher Formel (vgl. S. 1654).

der Erzberg bei Eisenerz in der Obersteiermark, an dem ein Spateisenstein mit 40 % Eisen im Tagebau gewonnen wird. Abarten des Spateisensteins sind der „*Toneisenstein*“ (Gemenge von Spateisenstein, Ton und Mergel) und der „*Kohleneisenstein*“ (kohlendurchsetzer Spateisenstein). – (iv) Der **Eisenkies FeS_2** („*Schwefelkies*“, „*Pyrit*“) wird bei uns namentlich aus Spanien eingeführt und dient hauptsächlich zur Gewinnung von Schwefelsäure (S. 584). Die dabei anfallenden, 60–65 % Eisen enthaltenden „*Kiesabbrände*“ stellen ein Material zur Eisengewinnung dar. Eine seltenere FeS_2-Form ist der unbeständigere „*Markasit*“, der sich an der Luft verhältnismäßig leicht zu $FeSO_4$ oxidiert. – (v) Der **Magnetkies $Fe_{1-x}S$** („*Pyrrhotin*“, vgl. „*Wüstit*“ $Fe_{1-x}O$, S. 1652), der fast immer Cobalt- und Nickel-haltig ist und daher für die Cobalt und Nickelgewinnung von Bedeutung ist. – (vi) Die kupferhaltigen Eisenerze **Kupferkies $CuFeS_2$** („*Chalkopyrit*“) und **Buntkupfererz Cu_3FeS_3** („*Bornit*“).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Eisen besteht aus den Isotopen $^{54}_{26}Fe$ (5.8 %), $^{56}_{26}Fe$ (91.7 %), $^{57}_{26}Fe$ (2.2 %; für *NMR-Mößbauer-Untersuchungen*) und $^{58}_{26}Fe$ (0.3 %). Die *künstlichen* Nuklide $^{52}_{26}Fe$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang: $\tau_{1/2} = 8.2$ Stunden), $^{55}_{26}Fe$ (Elektroneneinfang: $\tau_{1/2} = 2.6$ Jahre), $^{59}_{26}Fe$ (β^-Strahler, $\tau_{1/2} = 45.1$ Tage) werden als *Tracer*, $^{55}_{26}Fe$ und $^{59}_{26}Fe$ zudem in der *Medizin* genutzt.

1.1.2 Darstellung

Die **technische Darstellung** von Eisen ist im Prinzip einfach und besteht in der *Reduktion von oxidischen Eisenerzen mit Koks* im Hochofen (die von A. Darby 1773 durch Koks ersetzte Holzkohle verbilligte die Stahlerzeugung und eröffnete das Zeitalter der modernen Eisenindustrie; die Reduktion kann auch im *Wirbelschichtofen* mit H_2, CO, CH_4 oder Erdgas erfolgen). Das durch Reduktion entstehende Eisen enthält durchschnittlich 4 % *Kohlenstoff* und wird „*Roheisen*“ genannt, wobei man ganz allgemein unter der Bezeichnung Roheisen Eisensorten mit einem Kohlenstoffgehalt > 1.7 % versteht. Roheisen ist spröde, daher nicht schmiedbar und schmilzt beim Erhitzen plötzlich. Durch Verringerung seines Kohlenstoffgehaltes kann man es in den schmiedbaren und beim Schmelzen allmählich erweichenden „*Stahl*“ (< 1.7 % C) überführen. Dementsprechend unterscheidet man bei der Eisengewinnung die Erzeugung von *Roheisen* (> 1.7 % C) und die Gewinnung von *Stahl* (< 1.7 % C).

Erzeugung von Roheisen

Die Roheisenerzeugung durch Reduktion *oxidischer Eisenerze* (bzw. *sulfidischer Eisenerze* nach ihrer „*Röstung*“ mit Luftsauerstoff) mit Koks erfolgt nahezu ausschließlich in hohen *Gebläse-Schachtöfen* („*Hochöfen*“). Lediglich in Ländern mit billigen Wasserkräften und teurer Kohle spielt die Erzeugung in elektrischen Öfen eine begrenzte Rolle.

Hochofen. Ein Hochofen (Fig. 332) besitzt im Allgemeinen eine Höhe von 25–30 m bei einem Durchmesser von rund 10 m und einem Rauminhalt von 500–800 m^3 und vermag jährlich etwa 1 Million Tonnen Eisen aus durchschnittlich 3.5 Millionen Tonnen festem Rohmaterial zu erzeugen (täglich über 10000 t Eisen; s. u.). Er besteht im Prinzip aus zwei mit den breiten Enden zusammenstoßenden, abgestumpften Kegeln (von kreisrundem Querschnitt) aus feuerfesten, dichten Schamottesteinen). Der *obere Kegel* („*Schacht*“), der etwa drei Fünftel der gesamten Höhe ausmacht und dessen oberes Ende „*Gicht*“ genannt wird, ruht getrennt vom unteren auf einem Tragring, der von einer Stahlkonstruktion gehalten wird. Der *untere Kegel* („*Rast*“) sitzt auf einem 3 m hohen und 4 m weiten zylindrischen Teil („*Gestell*“) auf, das seinerseits auf einer aus feuerfestem Material bestehenden Unterlage („*Bodenstein*“) ruht. Die Wandstärke der beiden Kegel beträgt etwa 70 cm, die des Gestells 100–150 cm. Der breiteste Teil des Ofens („*Kohlensack*“) hat einen Durchmesser von rund 10 m; der „Rastwinkel“ (gemessen gegen eine im Kohlensack gedachte Horizontale) beträgt durchschnittlich 75°, der „Schachtwinkel“ 85°. Eine gerade Zylinderform (Winkel von 90°) ist für den Hochofen nicht möglich, weil die Beschickung während des Niedergehens (Zunahme der Temperatur) anschwillt und ein „*Hängen*“ des Hochofens verursachen würde, falls man nicht durch Verbreiterung des Durchmessers nach unten dieser Volumenvergrößerung Rechnung trüge. Im unteren Teil des Hochofens ist wiederum eine Verkleinerung des Durchmessers möglich, da hier wegen der noch höheren Temperatur die Beschickung unter Volumenverminderung zum Schmelzen kommt. Rast und Gestell werden mit *Wasser*, der Schacht dagegen nur mit *Luft gekühlt*.

Hochofenprozess. Die **Beschickung** des Hochofens erfolgt in der Weise, dass man das mittels eines Schrägaufzugs nach oben beförderte Ausgangsmaterial durch die Gicht in den Ofen

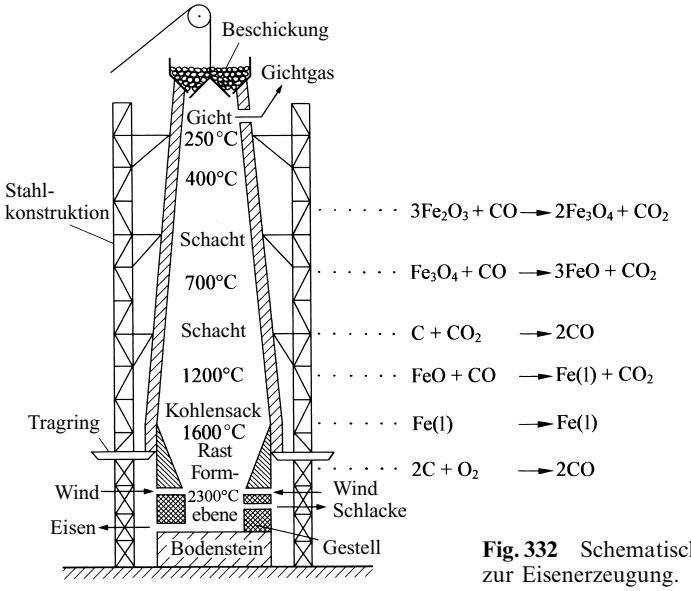


Fig. 332 Schematische Darstellung eines Hochofens zur Eisenerzeugung.

einfüllt, und zwar wird zuerst – ohne strenge Schichtung – eine Schicht *Koks* („*Koksgicht*"), dann eine Schicht *Eisenerz mit Zuschlag* („*Erzgicht*", „*Möller*"), dann wieder eine Schicht Koks, darauf wieder eine Schicht Eisenerz mit Zuschlag usw. eingebracht. Die mit dem Erz aufgegebenen „*Zuschläge*" dienen dazu, die Beimengungen des Erzes („*Gangart*") während des Hochofenprozesses in leicht schmelzbare *Calcium-aluminium-silicate* $x\mathrm{CaO} \cdot y\mathrm{Al_2O_3} \cdot z\mathrm{SiO_2}$ („*Schlacke*") überzuführen. Handelt es sich z. B. um *Tonerde-* und *Kieselsäure-haltige* Gangarten ($\mathrm{Al_2O_3} + \mathrm{SiO_2}$), was meist der Fall ist, so schlägt man dementsprechend *kalkhaltige*, d. h. basische Bestandteile (z. B. Kalkstein, Dolomit) zu; im Falle kalkhaltiger Gangarten (CaO) werden umgekehrt *Tonerde-* und *Kieselsäure-haltige*, d. h. saure Zuschläge (z. B. Feldspat, Tonschiefer) zugegeben.

Um die **Eisenreduktion** in Gang zu setzen, wird die *unterste Koksschicht entzündet*. Die erforderliche, zweckmäßig mit Sauerstoff angereicherte Verbrennungsluft („*Wind*"), die man in „*Winderhitzern*" auf 900–1300 °C vorgewärmt hat und deren Menge durchschnittlich 5400 t je 1000 t Eisen beträgt, wird durch 6–12 in einer waagerechten Ebene („*Formebene*") über den oberen Umfang des Gestells gleichmäßig verteilte „*Windformen*" mit leichtem Überdruck eingeblasen (vgl. Fig. 332). Durch die *Verbrennung der Kohle* gemäß

$$2\,\mathrm{C} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\,\mathrm{CO} + 221.2\,\mathrm{kJ}$$

steigt die *Temperatur* im unteren Teil des Hochofens bis auf 1600 °C (an der Einblasstelle sogar bis auf 2300 °C). Das gebildete heiße *Kohlenstoffmonoxid* gelangt, da der angeblasene Hochofen wie ein Schornstein zieht, in die darauffolgende *Eisenoxidschicht*, die an dieser Stelle (s. unten) neben kleineren Anteilen Hämatit $\mathrm{Fe_2O_3}$ und Magnetit $\mathrm{Fe_3O_4}$ hauptsächlich Wüstit FeO enthält, *reduziert dort das Oxid zum Metall* und wird dabei selbst zu *Kohlenstoffdioxid* oxidiert:

$$3\,\mathrm{Fe_2O_3} + \mathrm{CO} \rightarrow 2\,\mathrm{Fe_3O_4} + \mathrm{CO_2} + 47.3\,\mathrm{kJ}\,, \qquad (1\mathrm{a})$$

$$36.8\,\mathrm{kJ} + \mathrm{Fe_3O_4} + \mathrm{CO} \rightarrow 3\,\mathrm{FeO} + \mathrm{CO_2}\,, \qquad (1\mathrm{b})$$

$$\mathrm{FeO} + \mathrm{CO} \rightarrow \mathrm{Fe} + \mathrm{CO_2} + 17.2\,\mathrm{kJ}\,. \qquad (1\mathrm{c})$$

In der anschließenden heißen Koksschicht wandelt sich das *Kohlenstoffdioxid* gemäß dem *Boudouard-Gleichgewicht* (S. 897) wieder in *Kohlenstoffmonoxid* um (2), das von neuem ge-

mäß (1a–c) als Reduktionsmittel wirkt usw. In summa erfolgt somit eine *Reduktion* der Eisenoxide durch den *Kohlenstoff* (stark endotherme „*direkte Reduktion*"), wobei sich Eisen als Endprodukt bildet, z. B. (analoge Gleichungen gelten für die Fe_2O_3- und Fe_3O_4-Reduktion):

$$\begin{aligned} 172.6\,\text{kJ} + CO_2 + C \quad &\rightarrow \quad 2\,CO \\ 2\,FeO + 2\,CO \quad &\rightarrow \quad 2\,Fe + 2\,CO_2 + 34.4\,\text{kJ} \\ \hline 138.2\,\text{kJ} + 2\,FeO + C \quad &\rightarrow \quad 2\,Fe + CO_2\,. \end{aligned} \tag{2}$$

In den *weniger heißen*, höheren Schichten (500–900 °C) der „*Reduktionszone*" stellt sich das Boudouard-Gleichgewicht nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit ein, sodass die Reduktion der Eisenoxide nur durch das im aufsteigenden CO/CO_2-Gasgemisch enthaltene Kohlenstoffmonoxid erfolgt (schwach exotherme bis endotherme „*indirekte Reduktion*" mit Kohlenstoff). Hierbei bildet sich FeO gemäß (1a) und (1b), welches sich nur zum kleinen Teil nach (1c) in Eisen verwandelt, bevor es in die heißeren, tieferen Schichten (> 900 °C) gelangt, um dort durch direkte Reduktion in Eisen verwandelt zu werden. Durch zusätzliche *Aufnahme von Kohlenstoff in Eisen sinkt der Schmelzpunkt des reduzierten Eisens*, der beim reinen Eisen 1535 °C beträgt, bis auf 1100–1200 °C, sodass das Eisen in der unteren heißen „*Schmelzzone*" (1300–1600 °C) tropfenförmig durch den glühenden Koks läuft und sich im Gestell *unterhalb* der spezifisch leichteren, aus Gangart und Zuschlag entstandenen *flüssigen Schlacke ansammelt* (vgl. Fig. 332). Auf diese Weise wird es durch die Schlacke gegen die oxidierende Einwirkung der Gebläseluft geschützt. In den oberen *kälteren* Teilen des Schachts (250–400 °C) erfolgt *keine Reduktion* mehr. Das Kohlenstoffoxid-Kohlenstoffdioxid-Gemisch wärmt hier nur die frische Beschickung vor („*Vorwärmzone*") und entweicht durch die Gicht als „*Gichtgas*" (vgl. Fig. 332).

Hochofenprodukte. Die Erzeugnisse des Hochofenprozesses sind: *Roheisen*, *Schlacke* und *Gichtgas*. Und zwar erhält man durchschnittlich auf 1 t Eisen (zu deren Gewinnung 2 t Erz, 1 t Koks, $\frac{1}{2}$ t Zuschlag und $5\frac{1}{2}$ t „Wind" erforderlich sind) 1 t Schlacke und 7 t Gichtgas.

Das sich im Gestell ansammelnde flüssige **Roheisen** wird von Zeit zu Zeit durch ein „*Stichloch*" abgestochen und entweder flüssig dem Stahlwerk (s. unten) zugeführt oder zu Roheisenblöcken vergossen. Es enthält im Allgemeinen 2.5–4 % *Kohlenstoff*, sowie wechselnde Mengen *Silicium* (0.5–3 %), *Mangan* (0.5–6 %), *Phosphor* (0–2 %) und Spuren *Schwefel* (0.01–0.05 %). Nimmt man die *Abkühlung* des Roheisens *sehr langsam*, z. B. in Sandformen („*Masselbetten*") vor, so scheidet sich der gelöste Kohlenstoff als *Graphit* aus und man erhält das so genannte „*graue Roheisen*" mit grauer Bruchfläche (Smp. ~ 1200 °C). Mitbedingend für diese Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit ist ein *Überwiegen des Siliciumgehalts* gegenüber dem Mangangehalt (> 2 % Si; < 0.2 % Mn). Bei *rascherer Abkühlung*, z. B. in Eisenschalen („*Kokillen*"), verbleibt der Kohlenstoff als *Eisencarbid* Fe_3C („*Cementit*"), sodass ein „*weißes Roheisen*" mit weißer Bruchfläche (Smp. ~ 1100 °C) entsteht. Hier ist ein *Überwiegen des Mangangehalts* (< 0.5 % Si; > 4 % Mn) mitbedingend, der der Graphitausscheidung entgegenwirkt. Dass in ersterem Falle der Cementit nicht erhalten wird, beruht darauf, dass er als endotherme Verbindung ($21.8\,\text{kJ} + 3\,Fe + C \rightarrow Fe_3C$) nur bei hoher Temperatur stabil ist und bei ausreichend langsamem Abkühlen dementsprechend in seine Bestandteile Eisen und Graphit zerfällt. Das siliciumhaltige *graue Roheisen* wird wegen seiner dünnflüssigen Beschaffenheit vorzugsweise zu *Gusswaren* verarbeitet und zu diesem Zwecke nochmals umgeschmolzen („*Gusseisen*"). Das manganhaltige *weiße Roheisen* dient zu über 80 % zur Herstellung von *Stahl* (s. unten).

Stark manganhaltiges Eisen kann besonders viel Kohlenstoff aufnehmen und heißt bei 2–5 % Mn „*Stahleisen*" (3.5–4.5 % C), bei 5–30 % Mn „*Spiegeleisen*" (4.5–5.5 % C) und bei 30–80 % Mn „*Ferromangan*" (6–8 % C; vgl. S. 1608). Solche Eisenmangane dienen als Zusatz zu anderen Eisensorten, als Desoxidationsmittel und zur Rückkohlung von entkohltem Eisen (s. unten).

Die **Schlacke** fließt durch eine unterhalb der Formebene befindliche wassergekühlte Öffnung („*Schlackenform*“) ständig ab. Sie stellt ein Calcium-aluminium-silicat dar und wird je nach ihrer Zusammensetzung als *Straßenbaumaterial* oder zur Herstellung von *Mörtel*, *Bausteinen* bzw. *Eisenportlandzement* oder *Hochofenzement* (S. 1258) verwendet. Die anfallende Menge ist etwa so groß wie die des Roheisens.

Das aus dem Hochofen kommende **Gichtgas** wird vom mitgeführten Staub befreit und dient zum Betrieb der für das Hochofenverfahren erforderlichen Winderhitzer, Gebläse, Pumpen, Beleuchtungs-, Gasreinigungs- und Transportvorrichtungen. Der Überschuss wird für den Stahlwerksbetrieb oder sonstige industrielle Zwecke verwendet. Die Zusammensetzung des Gases schwankt in den Grenzen 50–55 % N_2, 25–30 % CO, 10–16 % CO_2, 0.5–5 % H_2, 0–3 % CH_4 (Heizwert etwa 4000 kJ/m^3). Der Staub besteht im Wesentlichen aus den Umsetzungsprodukten des Kokses mit dem Wind („*Heizkohlenstoff*“, „*Heizkoks*“) sowie mit den Eisenoxiden („*Reduktionskohlenstoff*“).

Gewinnung von Stahl

Das *Roheisen* ist wegen seines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehaltes (bis 4 %) *spröde* und erweicht beim Erhitzen nicht allmählich, sondern plötzlich. Es kann daher *weder geschmiedet noch geschweißt* werden. Um es in schmiedbares Eisen (**„Stahl“**) überzuführen, muss man es bis zu einem Gehalt von < 1.7 % C „*entkohlen*“.

Beträgt der Kohlenstoffgehalt 0.4–1.7 %, so lässt sich das Eisen durch Erhitzen auf etwa 800 °C und darauffolgendes sehr rasches Abkühlen („*Abschrecken*“) „*härten*“. Solchen *härtbaren Stahl* nennt man auch „*Werkzeugstahl*“ („*Stahl*“ im engeren Sinne), während der *nichthärtbare Stahl* mit < 0.4 % C häufig als „*Baustahl*“ („*Schmiedeeisen*“) davon unterschieden wird. Die Härtung beruht darauf, dass die im gewöhnlichen Stahl vorliegende *feindisperse Mischung von α-Eisen und Cementit* Fe_3C beim Erhitzen in eine *feste Lösung von Kohlenstoff in γ-Eisen* („*Austenit*“) übergeht, die bei sehr raschem Abkühlen unter Umwandlung von γ- in α-Eisen als *metastabile Phase* großenteils erhalten bleibt („*Martensit*“) und in dieser Form die im Vergleich mit Schmiedeeisen erhöhte *Härte* und *Elastizität* des Stahls bedingt, während sie sich bei *langsamem Abkühlen* unter Ausscheidung von Cementit wieder *entmischt*, wodurch der Stahl seine ursprüngliche Härte und Schmiedbarkeit zurückerlangt.

Durch Erhitzen des gehärteten Stahls auf verschiedene Temperaturen („*Anlassen*“) können *Zwischenzustände* zwischen dem *stabilen* und *metastabilen* Zustand des Stahls erhalten werden („*Sorbit*“), denen ganz bestimmte Härte- und Zähigkeitseigenschaften zukommen („*Vergüten*“). Durch Zulegierung kleiner Mengen Ni, Mn, Cr, Mo oder W kann die kritische Abkühlgeschwindigkeit darüber hinaus so stark herabgesetzt werden, dass bereits bei normaler Luftabkühlung der Austenit-Zerfall (Fe_3C-Ausscheidung) unterbleibt, sodass der metastabile Martensit („*martensitischer Stahl*“) oder sogar der metastabile Austenit („*austenitischer Stahl*“) erhalten wird (in letzterem Falle unterbleibt auch die Umwandlung von γ- in α-Eisen).

Die *Entkohlung* des Roheisens bis zum Kohlenstoffgehalt des Stahls („*Frischen*“) kann entweder so erfolgen, dass man zuerst vollkommen entkohlt und dann nachträglich wieder rückkohlt, oder so, dass man gleich von vornherein bis zum gewünschten Kohlenstoffgehalt entkohlt. Der erste Weg wird beim „*Windfrischverfahren*“, der zweite beim „*Herdfrischverfahren*“ eingeschlagen.

Windfrischverfahren. Beim Windfrischverfahren wird der Kohlenstoff des Eisens zusammen mit den übrigen Verunreinigungen (Silicium, Phosphor, Mangan) durch *Einpressen von Luft* in das geschmolzene Roheisen (u. a. **Thomas**[6]**-Verfahren**) und neuerdings durch *Aufblasen von Sauerstoff* mit 7–10 bar auf das geschmolzene Roheisen (u. a. „**L**inz-**D**onauwitzer-(**LD**-) **Verfahren“**) oxidiert, wobei man eine *Oxidschlacke* und *reines Eisen* erhält, da die Verunreinigungen rascher verbrennen als das Eisen. Man erhält auf diese Weise den **„Thomas-Stahl“** bzw. den **„Blasstahl“**.

[6] **Thomas-Verfahren** (entwickelt 1879): Benannt nach Sidney Gilchrist Thomas (1850–1885), einem Gerichtsschreiber, der nebenher Chemie studierte und mit 35 Jahren an Tuberkulose starb. **Bessemer-Verfahren** (entwickelt 1855): Benannt nach Sir Henry Bessemer (1813–1898), dem Begründer des „Iron and Steel Institute“.

Für das Windfrischverfahren verwendet man große, kippbare, feuerfest ausgekleidete eiserne Gefäße (**„Konverter“** von lat. convertere = umwenden, umkippen; auch als „*Birnen*“, „*Tiegel*“ bezeichnet; vgl. Fig. 333a). Bei *phosphorhaltigen* Eisensorten muss die feuerfeste Auskleidung aus *basischen* Stoffen wie Calcium- und Magnesiumoxid bestehen („*basisches Futter*“) und mit dem Roheisen ein *Kalkzuschlag* zugegeben werden, um das beim Frischen gebildete Phosphorpentaoxid als Calciumphosphat zu binden und so vor der Rückreduktion durch Eisen zu Phosphor zu bewahren. *Phosphorfreie* Eisensorten dagegen können auch in Konvertern mit „*saurem Futter*“ (Quarz-Ton-Material) verblasen werden (heute kaum noch praktiziertes **„Bessemer“-Verfahren**[6]).

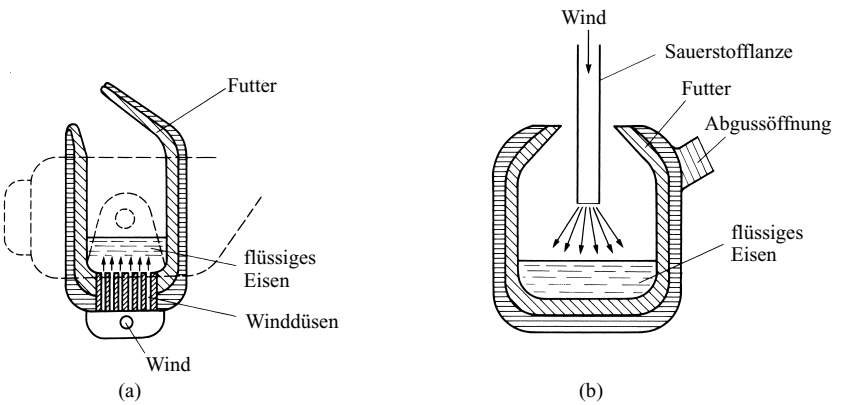


Fig. 333 Schematische Darstellung der Tiegel zur Stahlerzeugung: (a) Thomas-Verfahren, (b) LD-Verfahren.

Das Füllen der Konverter erfolgt durch Eingießen des (gegebenenfalls vorentschwefelten) flüssigen, 1300 °C heißen Roheisens (bis zu 400 t im Falle des LD-Verfahrens). Der Füllungsgrad liegt etwa bei $\frac{1}{7}$. Dann wird *Luft* entweder durch hunderte von *Bodenöffnungen* (Thomas-Verfahren; Fig. 304a) oder durch eine in ihrer Höhe verstellbare *Sauerstofflanze* (LD-Verfahren; Fig. 333b) eingepresst. Die bei der Verbrennung von Silicium, Phosphor, Kohlenstoff, Mangan, Eisen, Schwefel *freiwerdende Wärme*:

$$\begin{aligned} Si + O_2 &\rightarrow SiO_2 + 911.6\,kJ, & Mn + \tfrac{1}{2}O_2 &\rightarrow MnO + 385.5\,kJ,\\ P + 1\tfrac{1}{4}O_2 &\rightarrow \tfrac{1}{2}P_2O_5 + 746.5\,kJ, & Fe + \tfrac{3}{4}O_2 &\rightarrow \tfrac{1}{2}Fe_2O_3 + 412.4\,kJ,\\ C + O_2 &\rightarrow CO_2 + 393.8\,kJ, & S + O_2 &\rightarrow SO_2 + 297.0\,kJ \end{aligned}$$

gleicht den durch das Einblasen des kalten Windes auftretenden *Wärmeverlust* mehr als aus und verhindert so ein *Erstarren* des flüssigen Eisens. Die Hauptwärmelieferanten sind *Silicium* und *Phosphor*. Daher ist ein ausreichender Siliciumgehalt (1.5–2 %) und/oder Phosphorgehalt (1.0–2.5 %) erforderlich. Der *Eisenabbrand* beträgt etwa 10–12 %.

Zuerst verbrennen *Silicium* und *Mangan*, dann folgt der *Kohlenstoff*. Die Verbrennung des Kohlenstoffs macht sich durch eine lange, blendend weiße, mit donnerndem Geräusch brennende Flamme bemerkbar. *Phosphor* und *Schwefel* verbrennen in Gefäßen mit alkalischer Auskleidung nach dem Kohlenstoff („*Nachblasen*“), in Gefäßen mit saurer Auskleidung nicht. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist der Prozess beendet. Man kippt dann die Birne und fügt nach Abgießen der Schlacke zur „*Rückkohlung*“ eine entsprechende Menge kohlenstoffhaltiges *Spiegeleisen* oder *Ferromangan* zu. Der Mangangehalt des Spiegeleisens (Ferromangan) wirkt dabei gleichzeitig als *Desoxidationsmittel* zur Entfernung des im Eisen gelösten Eisenoxids ($FeO + Mn \rightarrow Fe + MnO$), welches den Stahl brüchig machen würde (Desoxidationsmittel sind auch Aluminium bzw. Ferrotitan, -zirconium, -chrom, -silicium).

Die beim Windfrischen phosphorhaltiger Eisensorten anfallende „*Thomas-Schlacke*“, die wegen ihres *hohen Phosphorgehalts* (10–25 %) ein wichtiges *Düngemittel* darstellt, kommt in feingemahlenem Zustande („*Thomas-Mehl*“) direkt in den Handel. Ihr Hauptbestandteil ist das – eine erhebliche Phasenbreite aufweisende – Phosphatsilicat $Ca_5(PO_4)_2[SiO_4]$ (= „$5\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$“).

Herdfrischverfahren. Beim Herdfrischverfahren (**„Siemens-Martin-Verfahren“**)[7] erfolgt die Oxidation des Kohlenstoffs im Roheisen wesentlich *langsamer* als beim Windfrischverfahren, sodass man durch Unterbrechung des Prozesses zu gegebener Zeit bereits während des Fri-

schens auf einen gewünschten Kohlenstoffgehalt des Stahls (**„Siemens-Martin-Stahl“**) hinarbeiten kann.

Die Oxidation wird in diesem Falle durch *sauerstoffhaltige*, über das 1500 °C heiße flüssige Roheisen streichende *Flammengase* bewirkt und durch den *Sauerstoffgehalt* von gleichzeitig zugegebenem „*Schrott*“, d. h. altem verrostetem Eisen, das dabei zu metallischem Eisen regeneriert wird („*Schrott-Verfahren*“), oder von oxidischem Eisenerz („*Roheisen-Erzprozess*“) unterstützt. Als Ofen dient beim Siemens-Martin-Verfahren ein basisch gefütterter, kippbarer, 100–500 t fassender, eiserner Trog (**„Herd“**). In diesen kommen als Ausgangsmaterial beim „*Schrottverfahren*“ Roheisen (20–35 %) und Schrott (80–65 %), beim „*Roheisen-Erzprozess*“ Roheisen (80 %), Schrott und Rot- oder Magneteisenstein (20 %), sowie in beiden Fällen – zur Beseitigung des Phosphorgehaltes – Kalk.

Zum Unterschied vom Windfrischverfahren setzt man beim Herdfrischverfahren nicht flüssiges, sondern *festes* Eisen ein, welches zunächst *geschmolzen* werden muss. Um die für diesen Schmelzprozess erforderlichen *hohen Temperaturen* zu erzielen, müssen Heizgas (Generatorgas, Erdgas, Erdöl) und Verbrennungsluft, die zur Erzeugung der Flammengase dienen, vor ihrer Vereinigung und Verbrennung hoch erhitzt werden. Dies geschieht in „*Wärmeaustauschern*“ (S. 664), in denen die *Verbrennungsgase* jeweils ihre Wärme auf die frischen *Ausgangsgase* übertragen (**„Siemens'sche Regenerativfeuerung“**[7]. Der hierdurch gewonnenne Stahl heißt **„Flussstahl“**. Statt durch chemische Verbrennung kann die Wärme auch auf elektrischem Wege erzeugt werden (u. a. „*Elektrolichtbogenverfahren*“). Der in diesem Falle gewonnene Stahl wird als **„Elektrostahl“** bezeichnet.

Außer dem Windfrisch- und Herdfrischverfahren gibt es noch eine Anzahl seltener angewandte Methoden zur Entkohlung von Roheisen. Erwähnt sei hier z. B. der **„Puddelprozess“**, bei dem das Roheisen in mit Eisenoxid gefütterten Flammöfen bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzt und durch Umrühren mit Stangen der Einwirkung des Sauerstoffs der Verbrennungsgase und des Ofenfutters ausgesetzt wird. Das in dieser Weise im *halbfesten Zustande* entkohlte Eisen heißt **„Schweißstahl“**.

Weiterhin kann man aus kohlenstoffreichem Eisen gegossene Gegenstände wie Schlüssel, Fenster- und Türbeschläge usw. nachträglich durch **„Tempern“** in kohlenstoffarmen schmiedbaren Stahl verwandeln, indem man sie mit *Eisenoxid umpackt* und 4–6 Tage bei 850–1000 °C in besonderen Öfen glüht, wobei der *Kohlenstoff verbrennt*. Auf diese Weise wird bei Massenartikeln die mühsame Einzelschmiedung von Hand vermieden. Die *Umkehrung* des Temperns ist die **„Cementation“**, bei der kohlenstoffarmes Eisen durch *Erhitzen in Kohlepulver* oberflächlich oder vollkommen in Stahl verwandelt wird (gleichzeitiges „Aufkohlen“ und „Nitrieren“ durch Kohlenwasserstoff- und ammoniakhaltige Gase härtet die Oberfläche in besonderem Maße).

Ähnliche Eigenschaften wie Stahl besitzt das **„Sphäroeisen“** (Gusseisen mit Kugelgraphit = „*Sphärographit*“ im Gefüge).

1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Chemisch reines Eisen ist ein *silberweißes*, verhältnismäßig *weiches*, *dehnbares*, recht reaktionsfreudiges *Metall* der Dichte 7.873 g/cm³, welches bei 1535 °C schmilzt und bei 3070 °C siedet (für weitere Eigenschaften vgl. Tafel IV). Es kommt in drei enantiotropen Modifikationen als **α-** (*kubisch-raumzentriert*, *ferromagnetisch*), **γ-** (*kubisch-dichtest*, *paramagnetisch*) und **δ-Eisen** (*kubisch-raumzentriert*, *paramagnetisch*) vor, deren Umwandlungspunkte bei 906 °C und 1401 °C liegen:

$$\alpha\text{-Eisen} \xrightleftharpoons{906\,^\circ\mathrm{C}} \gamma\text{-Eisen} \xrightleftharpoons{1401\,^\circ\mathrm{C}} \delta\text{-Eisen} \xrightleftharpoons{1535\,^\circ\mathrm{C}} \text{geschmolzenes Eisen}.$$

Bei 768 °C („*Curie-Temperatur*“) verliert α-Eisen seine ferromagnetischen Eigenschaften und wird *paramagnetisch*. Früher nahm man irrtümlich an, dass sich bei 768 °C eine andere Modifikation des Eisens („*β*-Eisen“) bilde. Der Magnetismus des *reinen* α-Eisens verliert sich wieder bei Entfernung des äußeren magnetischen Feldes, ist also nur *temporär*; dagegen besitzt *kohlenstoffhaltiges* Eisen, besonders Stahl, *permanenten* Magnetismus, der auch nach Entfernung des magnetischen Feldes erhalten bleibt.

Die *Löslichkeit* von **Kohlenstoff** in *α-Eisen* ist sehr gering und beträgt maximal 0.018 % (bei 738 °C), wie aus dem in Fig. 305 wiedergegebenen Ausschnitt aus dem **Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff** hervorgeht (schraffiertes Gebiet links unten). Wesentlich mehr Kohlenstoff (bis zu 2.1 % bei 1153 °C) vermag sich in *γ-Eisen*, der zweiten festen Fe-Modifikation, zu lösen (gerastertes Gebiet, Mitte links). In *geschmolzenem Eisen* beträgt die Löslichkeit von Kohlenstoff bei 1153 °C ca. 4.3 %. Sie nimmt mit steigender Temperatur noch zu (gestrichelte Linie rechts oben).

[7] Friedrich und Wilhelm Siemens lösten 1856 das Problem der Erzeugung hoher Temperaturen durch ihre „*Regenerativfeuerung*“, die Gebrüder Emile und Pierre Martin wandten diese Regenerativfeuerung erstmals 1864 zur Stahlerzeugung an.

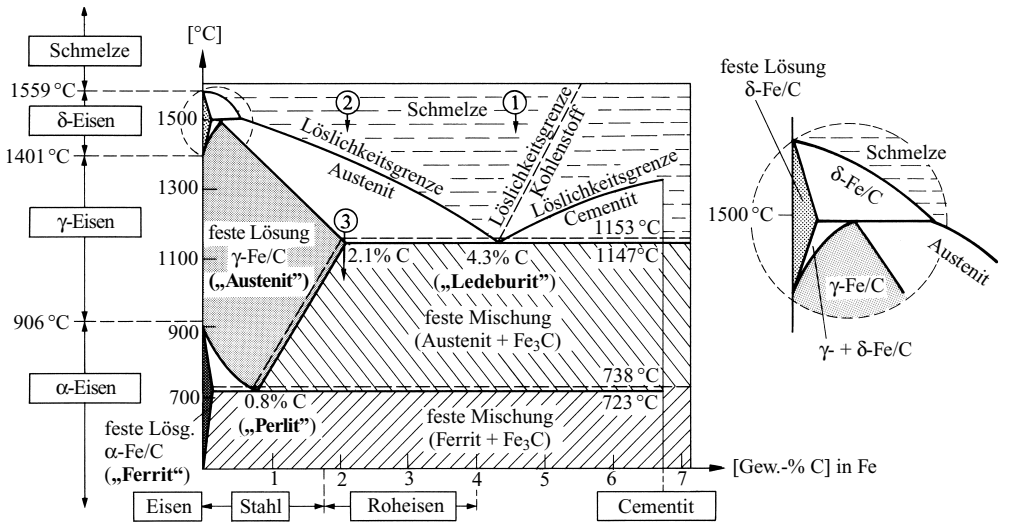


Fig. 334 Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff (die ausgezogenen Linien gelten für die Fe_3C-Ausscheidung, die gestrichelten für die C-Ausscheidung).

Kühlt man eine *Eisenschmelze* mit einem C-Gehalt *über* 4.3 % (Punkt 1 in Fig. 334) *sehr langsam* ab, so scheidet sich aus ihr bis zu einem C-Gehalt von 4.3 % *Graphit* aus (Fig. 334, gestrichelte Linie rechts oben). Dann erstarrt sie bei 1153 °C unter Bildung eines Eutektikums aus C-haltigem γ-Eisen und Kohlenstoff (gestrichelte Linie bei 1153 °C). Allerdings ist die *Kohlenstoffausscheidung* mit Annäherung an den Erstarrungspunkt des Eutektikums zunehmend *gehemmt*, sodass sich leicht C-übersättigte Eisenlösungen bilden, aus denen neben oder statt Kohlenstoff **Cementit** Fe_3C ausfällt (Fig. 334; ausgezogene Linie rechts oben)[8]. Eine *nicht zu langsam abgekühlte* Fe/C-Schmelze (C-Gehalt > 4.3 %) liefert demgemäß Cementit, und zwar so lange, bis sie einen C-Gehalt von 4.3 % aufweist. Dann erstarrt sie unter Bildung eines als **„Ledeburit"** bezeichneten Eutektikums aus C-haltigem γ-Eisen und Cementit (Fig. 334, ausgezogene Linie bei 1147 °C). Kühlt man andererseits eine Eisenschmelze mit einem C-Gehalt *unter* 4.3 % (Punkt 2 in Fig. 334) ab, so kristallisiert aus ihr so lange eine *feste Lösung* von γ-Eisen und Kohlenstoff (**„Austenit"**), bis sie wiederum 4.3 % C enthält und dann bei 1147 °C in Ledeburit übergeht (Fig. 334).

Kühlt man andererseits C-gesättigten, 2.1 % C enthaltenden *Austenit* unter 1147 °C ab, so kristallisiert gemäß Fig. 334 (Punkt 3) Cementit unter Erniedrigung des C-Gehalts von Austenit aus. Beträgt der C-Gehalt nur noch 0.8 %, so wandelt sich Austenit in eine feste lamellenartig strukturierte, perlmuttglänzende und deshalb als **„Perlit"** bezeichnete Mischung von C-haltigem α-Eisen (**„Ferrit"**) und Cementit um (vgl. Fig. 334; ausgezogene Linie bei 723 °C). Bei sehr *raschem Abkühlen* (100 °C pro Sekunde) lässt sich die Fe_3C-Ausscheidung aus Austenit verhindern, sodass Austenit unter Umwandlung von γ- in tetragonal-verzerrtes α-Eisen (vgl. S. 1642) in eine metastabile, als **„Martensit"** bezeichnete feste Lösung von Kohlenstoff in α-Eisen übergeht[9].

[8] **Cementit Fe_3C** ist als endotherme Verbindung bei hohen Temperaturen stabil, bei mittleren instabil und bei niedrigen metastabil. Das Carbid wird infolgedessen zweckmäßig durch Eingießen einer mit Kohlenstoff gesättigten Eisenschmelze in Wasser und anschließendem Weglösen des überschüssigen Eisens von der verfestigten Schmelze mittels verdünnter Säuren gewonnen.

[9] **Austenit** besteht aus γ-Eisen, in welchem die oktaedrischen Lücken teilweise durch C-Atome besetzt sind. Bei langsamem Abkühlen diffundiert Kohlenstoff aus lamellenartigen Austenitbereichen in benachbarte lamellenartige Bereiche; erstere gehen hierbei in Ferrit, letztere in Cementit über. Bei raschem Abkühlen unterbleibt die C-Diffusion wegen der hohen Geschwindigkeit der Umwandlung von kubisch-flächenzentriertem γ-Eisen in kubisch-raumzentriertes α-Eisen (der Übergang einer kubisch-flächen- in eine -innenzentrierte Kugelpackung ist, wie auf S. 118 erläutert, nur mit einer geringen Kugelverschiebung verbunden; nach Bildung eines **Martensit**keims wächst dieser in ca. 10^{-7}s zum endgültigen Kristall). Man nennt Festkörperreaktionen wie die besprochene **„martensitische Umwandlungen"**. Da eine kubisch-raumzentrierte Kugelpackung nur „gestauchte" oktaedrische Lücken enthält, und der in diese Lücken eingelagerte Kohlenstoff eine unverzerrte oktaedrische Koordination mit Fe-Atomen anstrebt, liegt dem Martensit eine tetragonal-verzerrte kubisch-innenzentrierte Fe-Packung zugrunde.

1.1.4 Chemische Eigenschaften

An *trockener Luft* und in *luft-* und *kohlendioxidfreiem Wasser* sowie auch in *Laugen* verändert sich kompaktes Eisen nicht. Diese Beständigkeit rührt wie im Falle etwa des Aluminiums oder Chroms von der Anwesenheit einer zusammenhängenden *Oxid-Schutzhaut* her. Die Bildung einer derartigen dünnen Deckschicht bedingt auch die Unangreifbarkeit des Eisens durch konzentrierte *Schwefelsäure* und konzentrierte *Salpetersäure* („*Passivität*"; vgl. S. 233), sodass man zum Transport konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure eiserne Gefäße verwenden kann. An *feuchter*, *kohlendioxidhaltiger Luft* oder in *kohlendioxid-* und *lufthaltigem Wasser* wird Eisen unter Bildung von *Eisen(III)-oxidhydroxid* FeO(OH) angegriffen (**„Rosten"**), indem sich zunächst Eisencarbonate bilden (formal: $Fe + 2H_2CO_3 \rightarrow Fe^{2+} + 2HCO_3^- + H_2$), die dann der Oxidation unterliegen (formal: $2Fe^{2+} + 4OH^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2FeO(OH) + H_2O$; besonders aggressiv verhält sich elektrolythaltiges Meerwasser oder SO_2-haltiges Wasser in Industriegebieten). Die auf diesem Weg gebildete Oxidschicht stellt keine zusammenhängende festhaftende Haut dar, sondern springt in Schuppen ab und legt dabei frische Metalloberflächen frei, sodass der *Rostvorgang* weiter in das Innere des Eisens fortschreiten kann.

Der durch Rosten eisenhaltiger Materialien verursachte Schaden stellt ein weltweites Problem, der **Rostschutz** somit ein allgemeines Anliegen dar. Die Haltbarkeit des Eisens gegenüber feuchter Luft lässt sich durch *Anstriche* (z. B. eine Mennige-Grundierung mit 1 oder 2 Deckanstrichen) oder durch *Überziehen* mit Zink („*verzinktes Eisenblech*") oder Zinn („*Weißblech*") erhöhen. Die rostschützende Wirkung der *Mennige* Pb_3O_4 beruht auf Passivierung durch oxidative Bildung eines Eisenoxid-Überzuges. Das unedlere *Zink* bildet mit dem edleren Eisen ein galvanisches Element, bei welchem das Eisen Kathode ist, sodass kein Rost gebildet wird (S. 1487). Das edlere *Zinn* schützt das Eisen vor dem Rosten, solange der Überzug unverletzt ist; tritt allerdings an einer Stelle erst einmal das Eisen zutage; so erfolgt infolge der Ausbildung eines Lokalelements (S. 1487) eine rasche oxidative Zerstörung des als Anode fungierenden Eisens. Eiserne Kochtöpfe können durch einen Überzug von *Emaille* (S. 978) vor dem Rosten geschützt werden. Ein weiteres Oberflächenschutzverfahren besteht im Einbringen von Al in die Stahloberfläche („*Alitieren*"), z. B. durch Glühen der Eisengegenstände, die in flüssiges Al eingetaucht oder mit pulverförmigem Al behandelt werden. Stahllegierungen mit einem Gehalt an *Chrom* und *Nickel* rosten nicht (s. u.).

Als unedles Metall *verbrennt* Eisen in *fein verteiltem* Zustand beim Einblasen in eine Bunsenbrennerflamme zu Oxid. In *gittergestörter Form* wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den *Sauerstoff* der Luft unter lebhafter Wärmeentwicklung und Verglimmen oxidiert („*pyrophores Eisen*"; vgl. S. 1430). In *nichtoxidierenden Säuren* wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst sich Eisen entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($\varepsilon_0 = -0.440$ V) leicht unter *Wasserstoff*entwicklung und Bildung von Fe(II) (bei Abwesenheit von Luftsauerstoff):

$$Fe + 2HCl \rightleftarrows FeCl_2 + H_2 .$$

Auch von *Wasser* wird es oberhalb von 500 °C, ebenso von heißen Laugen in umkehrbarer Reaktion zersetzt:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2 ; \qquad Fe + 4OH^- + 2H_2O \rightleftarrows [Fe(OH)_6]^{4-} + H_2 .$$

(Bezügl. der Reaktivität gegen Wasser bei Normaltemperatur, gegen Laugen sowie gegen oxidierende Säuren s. o.) Beim Erhitzen vereinigt es sich leicht mit *Chlor* und vielen anderen *Nichtmetallen* wie S, P, C, Si, B (vgl. S. 1659). Trockenes Chlor greift Eisen bei Raumtemperatur zum Unterschied von feuchtem Chlor nicht an, sodass man zum Aufbewahren von flüssigem Chlor Stahlflaschen verwenden kann.

1.1.5 Verwendung, Legierungen

Chemisch **reines Eisen** besitzt im Gegensatz zum kohlenstoffhaltigen Eisen (s. u.) nur eine untergeordnete technische Bedeutung und wird etwa als Material für *Katalysatoren* u. a. des *Haber-Bosch-Verfahrens*

oder der *Fischer-Tropsch-Synthese* genutzt (die Weltjahresproduktion von C-freiem und C-haltigem Eisen beträgt zusammengenommen über 1000 Megatonnen). Viele **Verbindungen** des Eisens haben etwa als *Arzneimittel* („Eisenpräparate"), *chemische Reagenzien* (s. u.), *Pigmente* (bezüglich der „Magnetpigmente" vgl. bei Eisenoxiden, bezüglich der „Buntpigmente" bei Eisenoxiden und -cyaniden) erhebliche Bedeutung.

Wichtige **kohlenstoffhaltige Eisensorten** sind: das spröde, gießbare, aber nicht schmiedbare, beim Erstarren sich nicht zusammenziehende **Gusseisen** (graphithaltiger „*Grauguss*"; cementithaltiger „*Weiß-*" bzw. „*Hartguss*"; im Kern graphithaltiger, in der Schale graphitfreier „*Schalenguss*") mit 2–4 % Kohlenstoff (vgl. S. 1639), welches sich zur Herstellung maßgenauer *Formguss-Stücke* eignet (Ofen- und Herdplatten, Maschinenteile, Rohre, Kessel usw.), sowie die mehr oder weniger elastisch harten und schmiedbaren **Eisenstähle** mit < 1.7 % Kohlenstoff (vgl. S. 1640), nämlich die **Werkzeugstähle** mit 0.4–1.7 % (für *Werkzeuge* zum Sägen, Spanen, Bohren, Fräsen, zur Kalt- und Warmverformung, zur Kunststoffverarbeitung) und die **Baustähle** mit < 0.4 % C. Beispiele aus letzterer Stahlgruppe sind (i) *Grund-* und *Qualitätsstähle* als *allgemeine Baustähle* mit mehr oder minder großer Zugfestigkeit, Zähigkeit, Schweißeignung; (ii) *Vergütungs-*, *Nitrier-*, *Einsatzstähle* für Maschinen-, Getriebe-, Automobilbau usw.; (iii) *Sonderstähle* für *Walzlager* (in Fahrzeugen, Triebwerken, Steuer- und Messgeräten), *Federn, schwere Schmiedestücke* (wie Wellen, Achsen, Stangen, Zahnkränze, Walzen, Apparate in der Kerntechnik) oder mit anderen *Sondereigenschaften* (nichtmagnetisierbar, weichmagnetisch, geringe Wärmeausdehnung); (iv) *Nichtrostende Stähle* für Anwendungen im Haushalt, Behälterbau, Bauwesen, Chemie; (v) *Schienen-*, *Schiffsbau-*, *Automatenstähle* (letztere sind leicht spanbar und eignen sich deshalb für automatisch arbeitende Drehbänke).

Im Allgemeinen verwendet man keine **„unlegierten Stähle"**, mit einem Gehalt an Si/Mn/Al/Ti/Cu/S/P von höchstens 0.5/0.8/0.1/0.1/0.25/0.06/0.09 %, sondern **„legierte Stähle"**, die durch Metall- oder Nichtmetallzusätze zum Stahl gewonnen werden und deren Eigenschaften in gewünschter Weise positiv verändern. Zusätze sind in alphabethischer Reihenfolge: Al, Cr, Mn, Mo, N, Nb, Ni, S, Si, Ti, V, W.

Ein Zusatz von Nickel erweitert den Austenitbereich und verzögert die Umwandlungsgeschwindigkeit, sodass Austenit vor dem Abschrecken (es genügt Luftkühlung) länger im unterkühlten Bereich gehalten werden kann, wodurch thermische Spannungen beim Abschmelzen vermindert werden. Auch sind **Nickelstähle** sehr *zäh* (Stücke einer Legierung mit 25 % Ni können, ohne zu zerreißen, auf die doppelte Länge ausgezogen werden). Nickelstahl mit 36 % Ni („*Invarstahl*") dehnt sich beim Erwärmen praktisch nicht aus und wird daher vielfach für Präzisionsinstrumente benutzt.

Ein Zusatz von Chrom unterdrückt als starker Carbidbildner die Ausscheidung von Cementit mehr oder minder stark. Die anstelle von Fe_3C gebildeten Cr-carbide setzen die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit herab (Lufthärtung möglich), die Anlassbeständigkeit herauf; ferner erhöhen sie die Härte, die Warmfestigkeit und die Resistenz des Stahls gegenüber korrosiv wirkenden Stoffen. **Chromstähle** mit 6–20 % Cr sind bis 1000 °C, solche mit 20–28 % bis 1200 °C hitzebeständig (Bildung einer nicht abplatzenden Schutzschicht). Die Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien kann durch Nickelzusatz zum Chromstahl wesentlich gesteigert werden. Der **Chromnickelstahl** mit 18 % Cr und 8 % Ni (aus der Gruppe der „*Nirosta*"-Stähle) stellt einen besonders wichtigen rost- und säurebeständigen Stahl (s. o.) dar. Zusätze von Mangan zu Stahl führen zu besonders hoher Festigkeit bei gleichzeitiger Gewichtsreduktion. Auch lassen sich derartige *austenitische* **Manganstähle** (15 % Mangan und mehr) bis zu 90 % dehnend verformen, bevor sie reißen (zum Vergleich Gold: 60 %). Dies macht sie für die Herstellung von Automobil-Karosserieblechen nach Tief- und Streckziehungsverfahren bedeutungsvoll. Die Eigenschaft des Blechmaterials, sich Sekunden nach einem „Crash" durch Verfestigung einer weiteren Verformung zu widersetzen (Verhinderung der Einklemmung der Insassen eines Unfallautos), kommt noch hinzu.

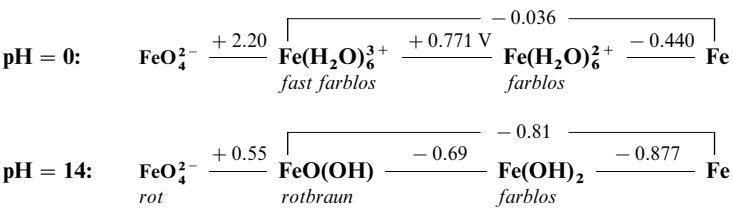
Die Zusätze von Vanadium, Molybdän und Wolfram schränken das Austenitgebiet ein und bilden beständige, sehr harte Carbide. Vanadium wird deshalb in Bau- und Werkzeugstählen zur Verbesserung der Zähigkeit, Molybdän in Stählen für den Dampfkessel- und Turbinenbau, Wolfram in Schnelldrehstählen verwendet. Als Zusatz zu nichtrostenden Stählen erhöht Molybdän die Korrosionsbeständigkeit. Gewisse Wolframstähle mit Zusatz von Cobalt zeichnen sich durch besonders gute *magnetische* Eigenschaften aus und dienen daher zur Herstellung von Permanentmagneten. Ein Zusatz von Silicium dient als Desoxidationsmittel und ist deshalb in vielen Stählen mit 0.2–0.5 % enthalten. Er führt (wie *Aluminium* oder *Chrom*) zu festhaftenden Zunderschichten und ist deshalb in hitzebeständigen Stählen mit bis zu 3 % enthalten.

1.1.6 Eisen in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Eisen hauptsächlich mit den **Oxidationsstufen + 2**, **+ 3**, ferner **+ 6** auf (z. B. $FeCl_2$, FeF_3, FeO, Fe_2O_3, FeO_4^{2-}), doch existieren auch Verbindungen mit den Oxidationsstufen **− 2, − 1** und **0** (z. B. $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$,

$Fe(CO)_5$) sowie **+1**, **+4** und **+5** (z. B. $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, $[FeCl_2(diars)_2]^{2+}$, FeO_4^{3-}). In keiner Verbindung tritt das Eisen – zum Unterschied vom homologen Ruthenium und Osmium – in der seiner Nebengruppennummer VIII entsprechenden Oxidationsstufe +8 auf (in Richtung Sc → Zn der ersten Übergangsreihe erreicht erstmals Fe nicht die Gruppenwertigkeit). Selbst Verbindungen mit Eisen der Oxidationsstufe +7 sind unbekannt. Die Verbindungen des (*sauer* und *stark oxidierend* wirkenden) *sechswertigen* Eisens, die in KOH-Schmelze bei 300–400 °C in Gegenwart von Sauerstoff die stabilsten Phasen darstellen, sich aber in Wasser zersetzen, sind von geringer praktischer Bedeutung. Wichtig sind demgegenüber die – leicht ineinander überführbaren – auch in *wässrigem Milieu* beständigen *zwei-* und *dreiwertigen* Stufen, in welchen Eisenverbindungen vorwiegend *basischen Charakter* aufweisen ($Fe(OH)_2$ basischer als $Fe(OH)_3$); Salze des dreiwertigen Eisens sind demnach stärker hydrolytisch gespalten als solche des zweiwertigen Eisens.

Wie aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen des Eisens bei pH = 0 und 14 **in wässriger Lösung** hervorgeht, liegt ε_0 für das Redoxsystem Fe^{2+}/Fe^{3+} so, dass molekularer Sauerstoff in *saurer* Lösung (ε_0 für $O_2/H_2O = +1.229$ V) Fe(II)- in Fe(III)-Salze überführen kann. So oxidiert sich z. B. eine $FeSO_4$-Lösung an Luft leicht zu $Fe(OH)SO_4$, und Eisensäuerlinge scheiden ihr gelöstes $Fe(HCO_3)_2$ mit der Zeit als FeO(OH) aus. Viel leichter erfolgt die Oxidation in *alkalischer* Lösung (ε_0 für $O_2/OH^- = +0.401$ V), sodass z. B. frisch gefälltes, weißes $Fe(OH)_2$ an der Luft rasch in rotbraunes FeO(OH) übergeht. Schneller als mit O_2 erfolgt die Oxidation mit *Oxidationsmitteln* wie Cl_2, Br_2, HNO_3. Umgekehrt kann Fe(III) durch geeignete *Reduktionsmittel* leicht zu Fe(II) reduziert werden. So erhält man aus sauren Fe(III)-Lösungen mit Sn(II), Fe, Mg oder Zn Lösungen von Fe(II), die frei von Fe(III) sind (keine Rotfärbung mit SCN^-), was man zur „*quantitativen Bestimmung von Eisen(III)*" verwenden kann (Titration von gebildetem Fe^{2+} mit MnO_4^-). Zweiwertiges Eisen ist in saurem, luftfreiem Wasser stabil, da weder Oxidation unter H_2-Entwicklung ($\varepsilon_0 = 0.414$ V) noch Reduktion unter O_2-Entwicklung ($\varepsilon_0 = +0.815$ V) möglich ist.



Die Größe des Redox-Potentials für den Übergang Fe^{3+}/Fe^{2+} hängt entscheidend vom pH-Wert der wässerigen Lösung ab, wobei die beim Übergang von pH = 0 zu pH = 14 zu beobachtende besonders starke *Verschiebung zu negativen Werten* auf die vergleichsweise *geringe Löslichkeit* der Fe(III)-hydroxide in alkalischem Milieu zurückgeht. Darüber hinaus beeinflussen anwesende *Liganden* die Lage des Fe^{3+}/Fe^{2+}-Redoxpotentials entscheidend. So wirken etwa die Systeme $[Fe(phen)_3]^{3+/2+}$ ($\varepsilon_0 = +1.12$ V; phen = o-Phenanthrolin) und $[Fe(bipy)_3]^{3+/2+}$ ($\varepsilon_0 = +0.96$ V; bipy = 2,2′-Bipyridyl) *stärker oxidierend* als $[Fe(H_2O)_6]^{3+/2+}$, die Systeme $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ($\varepsilon_0 = +0.361$ V), $[Fe(ox)_3]^{3-/4-}$ ($\varepsilon_0 = 0.02$ V; ox = Oxalat) und $[Fe(edta)]^{1-/2-}$ ($\varepsilon_0 = -0.12$ V; $edta^{4-}$ = Ethylendiamintetraacetat) *schwächer*.

Das Eisen(II) weist insbesondere die **Koordinationszahlen** *vier* bis *sechs* auf (z. B. tetraedrisch in $[\mathbf{Fe}Cl_4]^{2-}$, quadratisch-planar in $[\mathbf{Fe}porPh_4]$, trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Fe}Br(N_4)]^+$ mit $N_4 = N(CH_2CH_2NMe_2)_3$, oktaedrisch in $[\mathbf{Fe}(H_2O)_6]^{2+}$), Eisen(III) die Koordinationszahlen *drei* bis *acht* (z. B. trigonal-planar in $[\mathbf{Fe}(NR_2)_3]$ mit R = $SiMe_3$, tetraedrisch in $[\mathbf{Fe}Cl_4]^-$, quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Fe}Cl(acac)_2]$ bzw. $[\mathbf{Fe}Cl(S_2CNR_2)]$, oktaedrisch in $[\mathbf{Fe}(H_2O)_6]^{3+}$, pentagonal-bipyramidal in $[\mathbf{Fe}(edta)(H_2O)]^-$, dodekaedrisch in $[\mathbf{Fe}(NO_3)_4]^-$). Eisen(-II) besitzt die Zähligkeit *vier* (z. B. tetraedrisch in $[\mathbf{Fe}(CO)_4]^{2-}$, $[\mathbf{Fe}(CO)_2(NO)_2]$), Eisen(0) die Zähligkeiten *fünf* bis *sieben* (z. B. trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Fe}(CO)_5]$, $[\mathbf{Fe}(PF_3)_5]$, oktaedrisch in $[\mathbf{Fe}(bipy)_3]$, überkappt-oktaedrisch in $[\mathbf{Fe_2}(CO)_9]$), Eisen(I,IV) meist die Zähligkeit *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{Fe^{I}}(H_2O)_5(NO)]^{2+}$, $[\mathbf{Fe^{IV}}Cl_2(diars)_2]^{2+}$), Eisen(V,VI) die Zähligkeit *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Fe}O_4^{3-}$, $\mathbf{Fe}O_4^{2-}$). Die 4fach koordinierten Fe(-II)-, 5fach koordinierten Fe(0)- und 6fach koordinierten Fe(II)-Verbindungen besitzen Kryptonelektronenkonfiguration. Hinsichtlich der Elektronenkonfiguration von Fe-Ionen unterschiedlicher Oxidationsstufe und Koordinationsgeometrie s. S. 1660.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Eisenionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Eisengruppe S. 1309f und 1668.

1.2 Verbindungen des Eisens[1, 10]

1.2.1 Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen (d^6,d^5)[1, 10, 11]

Wasserstoffverbindungen

Eisen bildet als Element der „*Wasserstofflücke*" ähnlich wie Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pt, Ag, Au *keine* unter Normalbedingungen stabilen *binären Hydride*, wirkt aber als *Hydrierungskatalysator* (vgl. z. B. NH_3-Synthese nach Haber-Bosch) und bekundet damit eine Affinität zu Wasserstoff. Es existieren demgemäß – wie bei vielen anderen Elementen der Wasserstofflücke – *ternäre Hydride* wie $\mathbf{Mg_2FeH_6} = 2\,MgH_2 \cdot FeH_2$ und *Donoraddukte* wie $\mathbf{[FeHL_4]}$, $\mathbf{[FeH_2L_4]}$, $\mathbf{[FeH_4L_3]}$ sowie ein *Bis(boranat)* $\mathbf{Fe(BH_4)_2}$, welche Eisenwasserstoffe der Zusammensetzung **FeH, $\mathbf{FeH_2}$** und $\mathbf{FeH_4}$ enthalten. Vgl. hierzu Tab. 152, S. 1744.

Das aus den Elementen zugängliche *dunkelgrüne* ternäre Hydrid Mg_2FeH_6 kristallisiert im K_2PtCl_6-Typ, wobei oktaedrisch gebaute FeH_6^{4-}-Komplexanionen (Fe im Oktaederzentrum) die Positionen einer kubisch dichtesten Kugelpackung, die Mg^{2+}-Kationen die Positionen aller tetraedrischen Lücken besetzen. Die Mg^{2+}-Ionen sind hiernach wie die F^--Ionen im CaF_2 („Fluorit-Struktur") bzw. die Na^+-Ionen im Na_2O („Antifluorit-Struktur") kubisch-einfach gepackt. Das formal *zweiwertige* Eisen (d^6-Elektronenkonfiguration; low-spin) weist im Komplexanion $6\,(Fe^{2+}) + 12\,(6\,H^-) + 2$ (Komplexladung) $= 18$ Elektronen auf und hat mithin Edelgaskonfiguration (Krypton). In entsprechender Weise kommt dem Eisen der oktaedrisch gebauten Phosphan-Addukte $[FeH_2(PR_3)_4]$ (R z. B. F, Me) Edelgaskonfiguration zu (Ersatz von $4\,H^-$ in FeH_6^{4-} durch $4\,PR_3$). Andererseits stellen die Komplexe $[FeH_4(PR_3)_3]$ im Sinne der Formulierung $[FeH_2(H_2)(PR_3)_3]$ nicht solche des vier-, sondern des *zweiwertigen* Eisens dar, das oktaedrisch von zwei H^--Ionen, einem η^2-gebundenen H_2-Molekül und drei Phosphanliganden koordiniert ist und $6(Fe^{2+}) + 4(2\,H^-) + 2(H_2) + 6(3\,PR_3) = 18$ Außenelektronen (Kryptonschale) aufweist (vgl. S. 1744). Kein Oktadezett kommt dem Eisen im Phosphanaddukt $[FeH(dppe)_2]$ mit dppe $= Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ sowie im Boran-Addukt $Fe(BH_4)_2$ zu. Bezüglich des Carbonyl-Addukts $FeH_2(CO)_4$ vgl. S. 1804.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 1750). Eisen bildet gemäß Tab. 145 binäre **Halogenide** der Formeln $\mathbf{FeX_2}$ und $\mathbf{FeX_3}$ (X = F, Cl, Br, I). Wichtiger unter ihnen sind insbesondere $FeCl_2$ und $FeCl_3$. Überraschenderweise kennt man von Eisen keine Halogenide (selbst keine Fluoride) der Oxidationsstufen größer $+3$. Tab. 145 informiert ferner über **Halogenidoxide** des Eisens.

Darstellung. Beim Auflösen von *Eisen* in *Salzsäure* entsteht **Eisendichlorid $\mathbf{FeCl_2}$** ($Fe + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$). Es kristallisiert aus der Lösung als *Hexahydrat* $FeCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Form *blassgrüner* monokliner Prismen aus, die kein Hexaaqua-Ion $Fe(H_2O)_6^{2+}$, sondern den *trans*-Chlorokomplex $[FeCl_2(H_2O)_4] \cdot 2\,H_2O$ enthalten. Das *wasserfreie* Salz erhält man als weiße, sublimierbare Masse beim Erhitzen von *Eisen* in *trockenem Chlorwasserstoff* (mit Cl_2 entsteht $FeCl_3$, s. u.) oder durch Reduktion von $FeCl_3$ mit H_2 oder Fe. In analoger Weise gewinnt man $\mathbf{FeF_2}$ und $\mathbf{FeBr_2}$ aus Fe und HX, während $\mathbf{FeI_2}$ aus Fe und I_2 zugänglich ist. Offensichtlich

---

[10] **Literatur.** R. Colton, J. H. Canterford: „*Iron*" in „Halides of the First Row Transition Metals", Wiley 1969, S. 271–326; A. Ludi: „*Berliner Blau*", Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 123–127; K. S. Murray: „*Binuclear Oxo-bridged Iron(III) Complexes*", Coord. Chem. Rev. **12** (1974) 1–35; B. Krebs, G. Henkel: „*Übergangsmetallthiolate – Von molekularen Fragmenten sulfidischer Festkörper zu Modellen aktiver Zentren in Biomolekülen*", Angew. Chem. **103** (1991) 785–804; Int. Ed. **30** (1991) 769; P. Zanello: „*Electrochemistry of Metal-Sulfur Clusters: Stereochemical Consequences of Thermodynamically Characterized Redox Changes. Part I. Homometal Clusters. Part II. Heterometal Clusters*", Coord. Chem. Rev. **83** (1988) 190–275, **87** (1988) 1–54; P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering: „*Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe*", Angew. Chem. **106** (1994) 2109–2141; Int. Ed. **33** (1994) 2024; J. A. Olabe: „*Redox Reactivity of Coordinated Ligands in Pentacyano(L)Ferrate Complexes*", Adv. Inorg. Chem. **55** (2004) 61–127; J.-P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc: „*Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks*", Chem. Commun. (2004) 481–487.

[11] Man kennt zudem eine Reihe **niedrigwertiger Eisenverbindungen**, in welchen Eisen der Wertigkeiten -2, -1, 0, $+1$ (d^{10}-, d^9-, d^8-, d^7-Elektronenkonfiguration) mit Liganden koordiniert, ist wie *Kohlenoxid* (z. B. $[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$, $[Fe_2^{-I}(CO)_8]^{2-}$, $Fe^0(CO)_5$), *Cyanid* (z. B. $[Fe^{I}(CN)_5]^{4-}$, *Stickoxid* (z. B. $[Fe^{II}(CO)_2(NO)_2]$, $[Fe^{I}(CN)_5(NO)]^{3-}$, $[Fe^{I}(H_2O)_5(NO)]^{2+}$), *α,α-Bipyridyl* (z. B. $[Fe^{-I}(bipy)_3]^-$, $[Fe^0(bipy)_3]$), *Phosphanen* (z. B. $[Fe^0(PF_3)_5]$, $[Fe^0(CO)_3(PR_3)_2]$, $[Fe^{I}X(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ mit X = H, Cl, Br, I), *Organylgruppen* (z. B. $[(C_5H_5)(C_6Me_6)Fe^{I}]$) koordiniert ist. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Tab. 145 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Eisen[b].

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**
Fe(II)	**FeF_2**, *weiß* Smp. 1020 °C Rutil-Strukt., KZ6	**$FeCl_2$**, *weiß* Smp./Sdp. 676/1012 °C ΔH_f − 342 kJ/mol $CdCl_2$-Strukt., KZ6	**$FeBr_2$**, *gelbbraun* Smp. 684 °C ΔH_f − 250 kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ6	**FeI_2**, *dunkelviolett* Smp. 177 °C ΔH_f − 113 kJ/mol CdI_2-Strukt., KZ6	**FeO**, *schwarz*[c] Smp. 1368 °C ΔH_f − 266.4 kJ/mol NaCl-Strukt., KZ6 **Fe_3O_4**, *schwarz*[d]
Fe(III)	**FeF_3**, *blassgrün* Smp. 1000 °C VF_3-Strukt., KZ6[f]	**$FeCl_3$**, *dunkelgrün* Smp. 306 °C ΔH_f − 400 kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ6	**$FeBr_3$**, *rotbraun* Zers. Fe(II) > 120 °C ΔH_f − 268 kJ/mol BiI_3-Strukt., KZ6	**FeI_3**, *schwarz* zersetzlich	**Fe_2O_3**, *rotbraun*[e] Smp. 1565 °C ΔH_f − 824.8 kJ/mol Korund-Str., KZ6

a) *Rotes* **FeOCl** (aus $FeCl_3 + Fe_2O_3$; ΔH_f − 377 kJ/mol; Schichtstruktur); **FeOF** (Rutil-Struktur). – **b**) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1659). – **c**) Nichtstöchiometrisch: $Fe_{0.84-0.95}O$. – **d**) Zers. 1538 °C in Fe_2O_3; ΔH_f − 1119 kJ/mol; inverse Spinell-Struktur., KZ6 – **e**) α-Form (rhomboedrisch); γ-**Fe_2O_3** (kubisch) geht bei 300 °C/O_2-Druck, β-**Fe_2O_3** bei 500 °C in α-Fe_2O_3 über. – **f**) Auch als FeF_3-Struktur bezeichnet.

spielt FeI_2 eine Rolle beim Transport von Eisen mit Iod in die heiße Zone (800 → 1000 °C; *Reinigung von Eisen* nach van Arkel und de Boer): I_2 (g) ⇄ 2 I (g); Fe (f) + 2 I (g) ⇄ FeI_2 (g). Das **Eisentrichlorid $FeCl_3$** entsteht beim Einleiten von *Chlor* in eine wässrige *Eisendichlorid-Lösung* ($2\,FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3$) oder bei der *Oxidation* von $FeCl_2$ mit *Schwefeldioxid* in Salzsäure ($4\,FeCl_2 + SO_2 + 4\,HCl \rightarrow 4\,FeCl_3 + 2\,H_2O + \frac{1}{8}S_8$) und kristallisiert aus den Lösungen je nach der Temperatur in Form verschiedener isomerer Hydrate $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit den Strukturen $[FeCl_n(H_2O)_{6-n}]Cl_{3-n} \cdot n\,H_2O$ (*farblos* für $n = 0$, intensiv *gelb* für $n = 1, 2, 3$) aus. Beim *Entwässern* durch Erhitzen zersetzen sich die Hydrate großenteils unter HCl-Abgabe und Zwischenbildung von FeOCl (*rote* Nädelchen; vgl. Tab. 126). *Wasserfreies* $FeCl_3$ erhält man durch Erhitzen von *Eisen-* oder *Eisen(III)-oxid* im *Chlorstrom* in Form *grünlich metallglänzender* (*rotbraun* durchscheinender) Kristalle. Analog $FeCl_3$ sind **FeF_3** und **$FeBr_3$** aus den Elementen zugänglich (mit Br_2-Unterschuss entsteht **Fe_3Br_8** ≙ $FeBr_2 \cdot 2\,FeBr_3$; bildet tieffarbige Bromokomplexe $Fe_3Br_9^-$), während **FeI_3** aufgrund seiner Zersetzlichkeit ($2\,FeI_3$ ⇄ $2\,FeI_2 + I_2$) nicht auf diese Weise, sondern aus $Fe(CO)_5$ und I_2 durch Bestrahlung bei − 20 °C gewonnen wird. In *wässriger* Lösung reagieren Fe^{3+} und I^- demgemäß *quantitativ* nach

$$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}I_2,$$

was man zur „*Bestimmung von Eisen(III)*" verwenden kann (Titration des ausgeschiedenen Iods mit Thiosulfat; vgl. Fe-Potentialdiagramme auf S. 1646; ε_0 für $I^-/I_2 = +0.5355$ V).

Eigenschaften. Einige Kenndaten und die Strukturen der Eisenhalogenide gibt Tab. 145 wieder (vgl. auch S. 1750). Die Thermostabilität der Verbindungen ist bis auf die von $FeBr_3$ (Zerfall oberhalb 200 °C in $FeBr_2$) und FeI_3 (nicht rein erhältlich) recht groß. $FeCl_3$ lässt sich schon oberhalb 120 °C sublimieren. Bei 400 °C entspricht die Dampfdichte der Formel Fe_2Cl_6 (vgl. Al_2Cl_6, S. 1152); oberhalb 800 °C sind nur $FeCl_3$-Moleküle stabil. Die Löslichkeit der Halogenide in Wasser ist bis auf die von FeF_3 (auch als *blaßrosafarbenes* Hydrat $FeF_3 \cdot 4.5\,H_2O$ erhältlich) gut. Mit Donoren bilden die Eisenhalogenide eine Reihe von **Fe(II)-** und **Fe(III)-Komplexen**. Z. B. entstehen aus **$FeCl_2$** mit KCl, NH_4Cl oder NMe_4Cl gut kristallisierende *Chlorokomplexe* $[FeCl_4]^{2-}$ (z. B. $K_2[FeCl_4(H_2O)_2]$: oktaedrische Fe-Koordination, $(NMe_4)_2[FeCl_4]$: tetraedrische Koordination), mit NH_3 das *Hexaammoniakat* $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$ ≙ $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ (s. u.), mit Phosphanen PR_3 oder $R_2PCH_2CH_2PR_2$ (= diphos) *Phosphankomplexe* $[FeCl_2(PR_3)_4]$ oder *trans*-$[FeCl_2(diphos)_2]$. Aus letzteren lassen sich etwa durch Hydrierung mit $LiAlH_4$ in THF die *Hydridokomplexe trans*-$[FeHCl(diphos)_2]$ und *trans*-$[FeH_2(diphos)_2]$ gewinnen (s. o.), welche durch Luft *nicht oxidiert* werden und gute *thermische* Beständigkeit besitzen. Ähnlich wie $FeCl_2$ bildet **$FeCl_3$** wasserunbeständige *Chlorokomplexe* u. a. des Typus $[FeCl_4]^-$ (tetraedrisch; aus konz. HCl in Anwesenheit von NR_4^+ isolierbar), $[Cl_3Fe{-}O{-}FeCl_3]^{2-}$ (tetraedrisch koordiniertes Fe(III); ∢ FeOFe 140–180° je nach Gegenion), $[FeCl_4(H_2O)_2]^-$ (oktaedrisch), $[FeCl_6]^{3-}$ (oktaedrisch) und $[Fe_2Cl_9]^{3-}$

(zwei $FeCl_6$-Oktaeder mit gemeinsamer Fläche; vgl. die analogen Chlorokomplexe von Cr(III), S. 1573). Der aus $FeCl_3$ und diars zugängliche Komplex $[Fe^{III}Cl_2(diars)_2]^+$ lässt sich mit HNO_3 zu $[Fe^{IV}Cl_2(diars)_2]^{2+}$, einem der seltenen Komplexe mit Eisen in einer Oxidationsstufe größer + 3, oxidieren. Die von **FeF_3** abgeleiteten *Fluorokomplexe* sind in Wasser recht beständig, wobei $[FeF_6]^{3-}$ in diesem Medium überwiegend als $[FeF_5(H_2O)]^{2-}$ vorliegt.

Verwendung. $FeCl_3$ ist ein wichtiges *Ätzmittel* (u. a. zur *Kupferätzung* bei der Herstellung gedruckter elektronischer Schaltkreise) und wird als *Koagulationsmittel* bei der Wasseraufbereitung genutzt.

Cyanide (vgl. S. 1759). Unter den *komplexen Eisenverbindungen* gehören die *Cyanokomplexe* („*Hexacyanoferrate*") zu den beständigsten. Sie entstehen beim Zusammengeben von *Eisen-* und *Cyanid-Ionen* und haben je nach der Oxidationsstufe des Eisen-Ions die Formel $M^I_4[Fe^{II}(CN)_6]$ bzw. $M^I_3[Fe^{III}(CN)_6]$:

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + 359\ kJ\ ,$$
$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + 293\ kJ\ .$$

$Fe(CN)^{4-}_6$ ist dabei thermodynamisch und auch kinetisch stabiler als $Fe(CN)^{3-}_6$, da es zum Unterschied von letzterem eine Edelgaskonfiguration aufweist (vgl. S. 1351). Besonders charakteristische Vertreter der beiden Verbindungstypen sind das „*gelbe*" und das „*rote Blutlaugensalz*" (zum Namen vgl. unten).

Darstellung, Eigenschaften. Versetzt man eine *Eisen(II)-Salzlösung mit einer Kaliumcyanid-Lösung*, so bildet sich – wohl auf dem Wege über **Eisendicyanid $Fe(CN)_2$** ($= Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$, das in Form eines *blassgrünen* Feststoffs durch Thermolyse von $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ bei 320 °C gewonnen werden kann (zur Struktur siehe unten) – *blassgelbes* **Kaliumhexacyanoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$** („*gelbes Blutlaugensalz*"; oktaedrisches $Fe(CN)^{4-}_6$-Ion):

$$Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$\overline{Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}\ .}$$

Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert das Salz in Form großer, *schwefelgelber*, monokliner Kristalle der Formel $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ aus. Sein Name rührt daher, dass es früher u. a. durch Erhitzen von *Blut* (Fe-, C- und N-haltig) mit Kaliumcarbonat und Auslaugen der dabei erhaltenen Schmelze mit Wasser gewonnen wurde. Zu einer Erzeugung kann man von verbrauchter *Gasreinigungsmasse* („*Luxmasse*", „*Lautamasse*" der Kokereigasreinigung = getrockneter „Rotschlamm", S. 1138) ausgehen, welche infolge des Cyanwasserstoffgehaltes des rohen Heizgases bereits Eisencyanide enthält. Heute gewinnt man die Verbindung *technisch* aus $Ca(OH)_2$, HCN und $FeCl_2$ gemäß $FeCl_2 + 6HCN + 3Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_2[Fe(CN)_6] + CaCl_2 + 6H_2O$ als Calciumsalz, aus dem durch Umsetzung mit Alkalicarbonat die Alkalisalze entstehen.

Die „*Dissoziation*" des Komplex-Ions $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Kryptonschale des Eisens von 36 Elektronen) in wässeriger Lösung gemäß $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$ ist so *gering*, dass alle gewöhnlichen Fe^{2+} und CN^--*Reaktionen ausbleiben*. So gibt die Lösung z. B. mit Natronlauge oder Ammoniumsulfid keine Fällung von $Fe(OH)_2$ bzw. FeS und mit Silbernitrat keine Fällung von AgCN, sondern von $Ag_4[Fe(CN)_6]$. Bei Zugabe *verdünnter* Salzsäure entsteht unter „*Assoziation*" eine *wässrige Lösung* der starken, vierbasigen „*Hexacyanoeisen(II)-Säure*" $H_4Fe(CN)_6 = [Fe(CN)_2(CNH)_4]$, die beim Kochen *Cyanwasserstoff* entwickelt ($4HCN + Fe(CN)_2$) und sich durch Zugabe von Ether R_2O als R_2OH^+-Salz ausfällen lässt, das bei Entfernung des Ethers die freie Säure $H_4[Fe(CN)_6]$ als *weißes* wasserlösliches, sich an Luft *blaufärbendes* Pulver hinterlässt (Bindung der Protonen an die Stickstoffatome der CN-Gruppen). Die Säure löst sich in flüssigem Fluorwasserstoff unter Bildung des Protonenaddukts $[Fe(CNH)_6]^{2+}$. Die *elektrolytische* „*Reduktion*" einer wässrigen $Fe(CN)^{4-}_6$-Lösung in Anwesenheit von CN^- ergibt *farbloses* „*Pentacyanoferrat(I)*" **$[Fe(CN)_5]^{4-}$** bzw. $[HFe(CN)_5]^{3-}$, die „*Oxidation*" *rotes* „*Hexacyanoferrat(III)*" **$[Fe(CN)_6]^{3-}$** (s. u.).

Mit Fe^{2+} setzt sich gelbes Blutlaugensalz zu **$K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$** um, mit Cu^{2+} reagiert es unter Bildung eines *Kupfersalzes* $Cu_2Fe(CN)_6 =$ **$Cu[CuFe(CN)_6]$** (s. unten). Die durch Fällung von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mit Fe^{2+} enthaltene weiße Masse („*Weißteig*") wird in der Technik durch *Oxidation* mit Chloraten oder Dichromaten in *Eisen-Blaupigmente* übergeführt (s. u., Berliner Blau).

Behandelt man eine Lösung von *gelbem Blutlaugensalz* mit *Chlor-* oder *Bromwasser* oder *oxidiert* man eine solche Lösung *anodisch* ($\varepsilon_0 = +0.361$ V), so entsteht eine rötlichgelbe Lösung, aus der sich *dunkelrote* Prismen von **Kalium-hexacyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$** („*rotes Blutlaugensalz*“; oktaedrisches $Fe(CN)_6^{3-}$-Ion) gewinnen lassen:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + Cl^-,$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + \ominus .$$

Mit Fe^{3+} reagiert $[Fe(CN)_6]^{3-}$ unter Bildung von *braunem* **Eisentricyanid $Fe(CN)_3$** $= Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$. Es lässt sich leicht in *grünes* „$Fe(CN)_3$“ („*Berlinergrün*“) verwandeln, welches sich von der braunen Form durch den Gehalt einer geringen Menge an Fe^{2+} unterscheidet und als „*Reagens auf Reduktionsmittel*“ dienen kann (Bildung von „*Berliner-Blau*“, s. u.).

Die wässrige Lösung von $Fe(CN)_6^{3-}$, die mit SCN^- keine Rotfärbung und mit Ag^+ kein AgCN, sondern $Ag_3[Fe(CN)_6]$ ergibt, ist viel *unbeständiger* als die von $Fe(CN)_6^{4-}$ und wirkt zum Unterschied von letzterer infolge spurenweiser Abgabe von Blausäure HCN (Übergang von $Fe(CN)_6^{3-}$ in $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{2-}$) *giftig*, weil sich CN^- an Schwermetallzentren von Enzymen addiert und diese dadurch unwirksam macht. Die Lösung wird bisweilen als *Oxidationsmittel* benutzt, da das Eisen im $Fe(CN)_6^{3-}$-Ion (effektive Elektronenzahl 35) durch Aufnahme eines Elektrons die beständige Edelgasschale des Kryptons (effektive Elektronenzahl 36) zu erreichen sucht (vgl. S. 1351, 1759):

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + \ominus \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

($\varepsilon_0 = +0.361$ V). Die dem Salz zugrunde liegende freie „*Hexacyanoeisen(III)-säure*“ $H_3Fe(CN)_6$ kristallisiert in *braunen* Nadeln und ist sehr *unbeständig*.

Versetzt man eine Lösung des *gelben Blutlaugensalzes* mit *Eisen(III)-Salz* oder eine Lösung des *roten Blutlaugensalzes* mit *Eisen(II)-Salz*, so entsteht in beiden Fällen bei Anwendung eines Molverhältnisses 1 : 1 infolge des ganz auf der rechten Seite liegenden Gleichgewichts $Fe^{2+} + Fe^{III}(CN)_6^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ das gleiche, *kolloid gelöste* **lösliche Berliner-Blau $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$** („*lösliches Turnbullsblau*“; K^+ kann durch Na^+ oder Rb^+, nicht aber durch Li^+ oder Cs^+ ersetzt werden):

$$K^+ + Fe^{3+} + Fe^{II}(CN_6)^{4-} \rightarrow K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6] .$$

Die *intensive Farbe* ist dabei hier wie in vielen anderen Fällen (z. B. rote Mennige, Molybdän- und Wolframblau, blaues Cer(III, IV)-hydroxid, blauschwarzes Cäsium-antimon(III,V)-chlorid, schwarzgrünes Eisen(II, III)-hydroxid) auf die gleichzeitige Anwesenheit *zweier Wertigkeitsstufen des gleichen Elements* in ein und demselben komplexen Molekül zurückzuführen (vgl. hierzu *farbloses* $K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ sowie S. 176).

Bei Zugabe *überschüssiger* Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-Ionen zu Hexacyanoferrat(II bzw. III) $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ bzw. $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ entstehen *blaue Niederschläge*, die als **unlösliches Berliner-Blau** $Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$ („*unlösliches Turnbulls-Blau*“) bezeichnet werden:

$$4\,Fe^{3+} + 3\,Fe^{II}(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3 .$$

Strukturen. Die Strukturen der $[FeFe(CN)_6]$-Gruppierungen in den verschiedenen Verbindungen $[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]^{2-}$ (*farblos*), $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^-$ (*blau*) und $[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6]$ (*braun*) leitet sich von einem einfachen *Würfelgitter* ab, in welchem die *Würfelecken* von Fe-Ionen und die *Würfelkanten* zwischen den Fe-Ionen von längs dieser Kante angeordneten CN-Ionen $[:C{\equiv}N:]^-$ besetzt sind. Letztere sind mit den beiden Fe-Ionen auf der *einen* Seite über C (stärkere Bindung), auf der *anderen* Seite über N (schwächere Bindung) verknüpft, sodass jedes Fe-Ion oktaedrisch von sechs CN und jedes CN digonal von zwei Fe-Ionen umgeben ist (Fig. 335), was einer Zusammensetzung $Fe(CN)_{6/2} = Fe(CN)_3$ bzw. $\frac{1}{2}[FeFe(CN)_6]$ entspricht. Im Falle des Vorhandenseins von Fe(II) und Fe(III) ist das weichere Lewis-basische Kohlenstoffende von CN^- mit dem weicheren Lewis-sauren Fe^{2+}, das härtere Lewis-basische Stickstoffende mit dem härteren Lewis-sauren Fe^{3+} verknüpft.

Allerdings findet sich die besprochene Struktur im Falle der *komplexen Eisencyanide* – wenn überhaupt – nur bei Eisen(II)-cyanid $Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ ideal verwirklicht, in welchem die *Hälfte* aller ku-

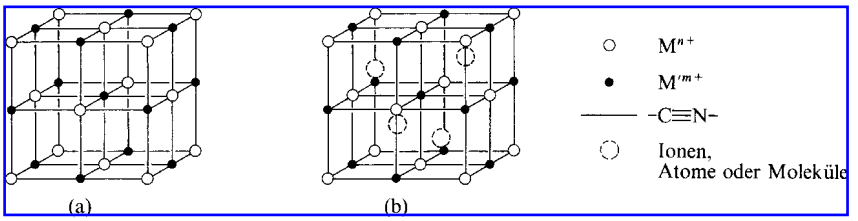


Fig. 335 Zur Struktur komplexer Cyanide des Eisens und anderer Metalle: (a) „Leere" kubische Elementarzelle. (b) Halbbesetzte kubische Elementarzelle.

bischen Lücken der $[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$-Teilstruktur (Fig. 335a) durch Fe^{2+}-Ionen besetzt sind (Fig. 335b). Vielen *anderen komplexen Cyaniden* liegt demgegenüber, wie sich durch Röntgenstrukturanalyse beweisen ließ, die ideale in Fig. 335a veranschaulichte Struktur zugrunde, z. B. den eisenhaltigen Cyanokomplexen $Cs_2[MgFe^{II}(CN)_6]$ und $Cs_2[LiFe^{III}(CN)_6]$ (○ = Fe; ● = Mg oder Li in Fig. 335a; *alle kubischen Lücken* sind mit Cs-Ionen *besetzt*) oder den Hexacyanopalladaten bzw. -platinaten $[M^{II}Pd^{IV}(CN)_6]$ bzw. $[M^{II}Pt^{IV}(CN)_6]$ (○ = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg und ● = Pd, Pt in Fig. 335a; die *kubischen Lücken* sind *leer*, können aber von Fremdatomen oder -molekülen besetzt werden; vgl. S. 1731).

Die Struktur des *unlöslichen Berliner-Blaus*, das immer als Hydrat $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 14$ bis $16\,H_2O$ erhalten wird, leitet sich von der in Fig. 335a veranschaulichten Struktur dadurch ab, dass $\frac{1}{4}$ der Fe^{2+}-Plätze (gefüllte Kreise) – also etwa das Zentrum der wiedergegebenen Elementarzelle – frei bleiben und dass darüber hinaus $\frac{3}{4}$ der Fe^{3+}-Ionen (leere Kreise) – also etwa alle Flächenmitten der wiedergegebenen Elementarzelle – von nur 4 Cyanogruppen und dafür 2 Wassermolekülen koordiniert sind: $[Fe^{III}(NC)_4(H_2O)_2]$, wobei die H_2O-Moleküle in das (leere) Innere der Elementarzellen weisen. Die verbleibenden Fe^{3+}- und alle Fe^{2+}-Ionen haben die erwartete Koordination: $[Fe^{III}(NC)_6]$ und $[Fe^{II}(CN)_6]$. Die Oktanden der Elementarzellen sind zusätzlich mit Wassermolekülen gefüllt. Analoge Strukturen kommen auch den anderen komplexen Eisencyaniden zu.

Verwendung. „*Eisen-Blaupigmente*" $M^I[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ (früher auch als „Berliner-", „Turnbulls-", „Preussisch-", „Milori-Blau" bezeichnet; M^I = Na, K, NH_4) sind extrem *farbstark* (fast schwarz bis hellblau je nach Partikeldurchmesser im Bereich 0.01 bis 0.20 μm) und kurzfristig bis 180 °C *thermostabil*. Man nutzt sie für *Druckfarben* (insbesondere Tiefdruck), *Lacke* (insbesondere Automobile), *Buntpapiere* (u. a. auch Blaupausen), *Tinten*. In Form von „Wäscheblau" dienen sie zum Weißen von Wäsche, da ihre Farbe als Komplementärfarbe den oft gelblichen Ton der Wäsche zu Weiß ergänzt. Mischungen von Eisen-Blaupigmenten mit Chromgelb oder Zinkgelb finden als „*Chromgrün*" oder „*Zinkgrün*" in Lacken und Druckfarben Verwendung. Hexacyanoferrate dienen darüber hinaus als milde „*Sauerstoffüberträger*", vor allem in der Farbstoffchemie. $K_4[Fe(CN)_6]$ ist zur „*Weinschönung*" zugelassen, da es durch Ausfällung von Eisen-Ionen deren Farbe und Aussehen verbessert. $K_3[Fe(CN)_6]$ hat ein spezifisches Einsatzgebiet bei der „*Farbfilmentwicklung*" gefunden. $Cu_2Fe(CN)_6$ kann zur Herstellung von „*semipermeablen Membranen*" in osmotischen Zellen dienen.

Prussiate. Komplexionen $\mathbf{[Fe(CN)_5X]^{n-}}$, bei denen eine Cyanogruppe des $Fe(CN)_6$-Ions durch andere Gruppen ersetzt ist, heißen „*Prussiate*" (rationell: *Pentacyanoferrate*). Erwähnt seien hier zum Beispiel: das „*Natrium-nitrosyl-prussiat*" $Na_2[Fe^{II}(CN)_5NO]$ (NO ist in dieser aus HNO_3 und $Fe(CN)_6^{4-}$ zugänglichen Verbindung als Kation $:N{\equiv}O:^+$ enthalten), das „*Natrium-carbonyl-prussiat*" $Na_3[Fe^{II}(CN)_5CO]$, das „*Natrium-ammin-prussiat*" $Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3]$, das „*Natrium-nitro-prussiat*" $Na_4[Fe^{II}(CN)_5NO_2]$, das „*Natrium-sulfito-prussiat*" $Na_5[Fe^{II}(CN)_5SO_3]$ sowie das „*Natrium-thionitro-prussiat*" $Na_4[Fe^{II}(CN)_5NOS]$. Die Bildung letzterer *roten* Verbindung aus wässerigen Nitro-prussiat-Lösungen und Sulfid dient zum „*qualitativen Nachweis für Schwefel*". Bei der Oxidation mit *Brom* gehen die Eisen(II)-prussiate in Eisen(III)-prussiate über: $[Fe^{II}(CN)_5X]^{n-} + \frac{1}{2}Br_2 \rightarrow [Fe^{III}(CN)_5X]^{(n-1)-} + Br^-$. Es lassen sich auch mehrere CN^--Ionen in $Fe(CN)_6^{4-}$ durch andere Liganden ersetzen. Z. B. entsteht aus einer wässerigen $FeCl_2$-Lösung in Anwesenheit von CN^- und CO leicht der low-spin-Komplex *trans*-$[Fe(CN)_2(CO)_2]^{2-}$ (*farblos*). Da CO einen besseren π-Akzeptor als CN^- darstellt, erniedrigt sich die Reduktionskraft von $[Fe^{II}(CN)_{6-n}(CO)_n]^{(4-n)-}$ mit wachsendem *n* (vgl. hierzu Ersatz von CO in $Fe^0(CO)_5$ durch CN^-, S. 1759).

Rhodanide. Beim Zusammengeben einer *Eisen(III)*- und *Thiocyanat-Salzlösung* wird **Eisentrithiocyanat $\mathbf{Fe(SCN)_3}$** („*Eisentrirhodanid*") in Form einer *blutroten Lösung* erhalten:

$$\underset{\textit{schwachgelb}}{[Fe(H_2O)_6]^{3+}} + 3\,SCN^- \rightleftarrows \underset{\textit{farblos}}{[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]} + 3\,H_2O\,.$$
$$\qquad\qquad\qquad

Die von den Komplexen $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^{+}$ und $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]$ herrührende Farbe ist so intensiv, dass selbst „*geringste Spuren von Eisen(III)-Ionen*" auf diese Weise „*analytisch nachgewiesen*" werden können. Bei Verdünnen der Lösung (Zunahme der elektrolytischen Dissoziation; Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach links) geht die *blutrote* in eine *schwachgelbe* Lösung über, welche sich bei Zusatz von Fe^{3+}- oder SCN^--Ionen (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach rechts) wieder *blutrot* färbt (vgl. S. 198). Auch durch Zusatz von F^--Ionen (Bildung von farblosem $[FeF_6]^{3-}$ bzw. $[FeF_5(H_2O)]^{2-}$) lässt sich eine Eisen(III)-thiocyanat-Lösung entfärben, was zum „*Nachweis von Fluorid*" dienen kann.

Azide (S. 1761). Das mit dem Pseudohalogenkomplex verwandte, oktaedrisch gebaute high-spin **Hexaazidoferrat(III) $[Fe(N_3)_6]^{3-}$** entsteht als *rotes* Salz $[NMe_4]_3[Fe(N_3)_6]$ (Smp. 270–280 °C) durch Umsetzung von $NMe_4^+Br^-$ mit $FeCl_3$ in Anwesenheit von NaN_3. Unter den Azidogruppen-ärmeren Verbindungen $[Fe(N_3)_{6-n}]^{(3-n)-}$ lässt sich das trigonal-bipyramidal gebaute **Pentaazidoferrat(III) $[Fe(N_3)_5]^{2-}$** als *rotes* Salz $[NEt_4]_2[Fe(N_3)_5]$ (Smp. 135 °C) aus $NEt_4^+FeBr_4^-$ und AgN_3 in Aceton gewinnen (man kennt auch $[AsPh_4]_2[Fe(N_3)_5]$). Im Salz $[Fe^{II}(bpym)_3]_2[Fe^{II}_2(N_3)_{10}]$ mit dem sehr raumerfüllenden Kation $[Fe(bpym)_3]^{2+}$ (bpym = 2,2′-Bipyramidyl) liegt $Fe(N_3)_5^{2-}$ dimer als $[Fe_2(N_3)_{10}]^{4-}$ mit oktaedrisch koordiniertem Fe(III) vor (mit zwei end-on gebundenen N_3-Gruppen verbrückte $(N_3)_4$Fe(III)-Einheiten; vgl. hierzu $[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$, S. 1446). Binäre *Eisen(II)- und Eisen(III)-azide* $Fe(N_3)_2$ und $Fe(N_3)_3$ sind bisher unbekannt. In $[Fe(N_3)_2]_2 \cdot$ bpym sind $Fe_2(N_3)_4$-Einheiten (mit zwei end-on gebundenen N_3-Gruppen verbrückte $Fe(N_3)_4$-Einheiten) über bpym zu Schichten verknüpft.

Chalkogenverbindungen

Eisen bildet die drei (nicht stöchiometrisch zusammengesetzten) „*Oxide*" **FeO**, **Fe_3O_4** ($\triangleq FeO \cdot Fe_2O_3$) und **$Fe_2O_3$**, ferner die „*Hydroxide*" **$Fe(OH)_2$**, **$Fe(OH)_3$** und **FeO(OH)**. Sie wirken *basisch* und nur hinsichtlich sehr starker Basen auch *sauer* (Bildung von „*Eisensalzen*" und „*Ferraten*"). Auch existieren „*Sulfide*", „*Selenide*" und „*Telluride*" der Zusammensatzung **FeY**, **FeY_2** sowie **Fe_2S_3**.

Eisenoxide (Tab. 145 sowie S. 1762). Darstellung, Eigenschaften. *Reduziert* man Eisen(III)-oxid mit trockenem *Kohlenoxid* bzw. *Wasserstoff* ($Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\,FeO + H_2O$) oder *oxidiert* man Eisen mit *Sauerstoff* unter vermindertem Partialdruck ($Fe + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeO + 266$ kJ) bzw. mit *Wasserdampf* oberhalb 560 °C (s. u.), so erhält man **Eisenmonoxid FeO** („*Eisen(II)-oxid*") als *schwarzes* Produkt $Fe_{1-x}O$ („*Wüstit-Phase*"; *antiferromagnetisch*, Neél-Temperatur 198 K), das einen mehr oder minder großen *Eisenunterschuss* gegenüber der Formel FeO aufweist (normale Zusammensetzung $Fe_{0.84}O$ bis $Fe_{0.95}O$; stöchiometrisch zusammengesetztes FeO bildet sich aus $Fe_{1-x}O$ und Fe bei 770 °C und einem Sauerstoffdruck von 50 kbar; es ist um ca. 0.4 % weniger dicht als „normales" $Fe_{1-x}O$). FeO ist nur oberhalb 560 °C stabil; unterhalb dieser Temperatur neigt es zur *Disproportionierung* gemäß $4\,FeO \rightleftarrows Fe + Fe_3O_4$, sodass man es nur durch *Abschrecken* der Hochtemperaturprodukte oder durch Synthese bei nicht allzu hohen Temperaturen (z. B. Thermolyse von Eisen(II)-oxalat im Vakuum: $FeC_2O_4 \rightarrow FeO + CO + CO_2$) als bei Raumtemperatur *metastabiles* Oxid erhalten kann. Wegen seiner *leichten Oxidierbarkeit* (das durch FeC_2O_4-Pyrolyse gewonnene FeO-Pulver ist pyrophor) kommt FeO in der Natur nicht vor.

Oxidiert man Eisen mit *Wasserdampf* nicht oberhalb, sondern unterhalb 560 °C, so entsteht anstelle von Eisenmonoxid **Trieisentetraoxid Fe_3O_4** („*Eisen(II, III)-oxid*"), als *schwarzes*, thermostabiles Oxid (*ferrimagnetisch*):

$$(\Delta H_r = +60\,\text{kJ})\ \mathbf{3\,FeO} \xleftarrow[>560\,^\circ\text{C}]{+3\,H_2O(g),\ -3\,H_2} \boxed{\mathbf{3\,Fe}} \xrightarrow[<560\,^\circ\text{C}]{+4\,H_2O(g),\ -4\,H_2} \mathbf{Fe_3O_4}\ (\Delta H_r = +151\,\text{kJ}).$$

Es findet sich in der Natur als „*Magneteisenstein*" („*Magnetit*") und entsteht u. a. beim kräftigen Glühen von α-Fe_2O_3 sowie als „*Hammerschlag*" beim Verbrennen der beim Schmieden von glühendem Eisen abspringenden Eisenteilchen ($3\,Fe + 2\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 1119$ kJ). Das Oxid zeichnet sich durch große *Säure-* und *Base-* sowie *Chlor-Beständigkeit* aus.

Das in der Natur in verschiedenen Formen vorkommende **Dieisentrioxid Fe_2O_3** („*Eisen(III)-oxid*“, vgl. S. 1636) existiert in *drei Modifikationen*, und zwar als *rotbraunes*, rhomboedrisches **α-Fe_2O_3** („*Hämatit*“; *antiferromagnetisch*, Neél-Temp. 955 K; vgl. S. 1419), das durch *Oxidation* von Eisen mit *Sauerstoff* unter Druck ($2\,Fe + 1\frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 825\,kJ$), durch *Erhitzen* von Eisen(III)-Salzen flüchtiger Säuren oder durch *Entwässern* von Eisen(III)-hydroxid oberhalb 200 °C gewinnbar ist, ferner als *paramagnetisches*, kubisches **β-Fe_2O_3**, das man durch *Hydrolyse* von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ oder bei der chemischen Gasabscheidung von Fe_2O_3 erhält, und schließlich als *ferromagnetisches*, kubisches *schwarzes* **γ-Fe_2O_3**, das bei vorsichtigem *Oxidieren* von Fe_3O_4 mit Sauerstoff entsteht. Letztere (metastabile) γ-Form lässt sich bei 200 °C im Vakuum wieder in Fe_3O_4 zurückverwandeln und geht beim Erhitzen auf über 300 °C unter Sauerstoffdruck in die stabile α-Form über, welche sich ihrerseits beim Erhitzen auf 1000 °C im Vakuum oder auf über 1200 °C an der Luft unter O_2-Abspaltung in Fe_3O_4 umwandelt (metastabiles β-Fe_2O_3 verwandelt sich bei 500 °C in α-Fe_2O_3):

$$\tfrac{2}{3}\,Fe_3O_4 \xleftarrow[200\,^\circ C,\ Vakuum]{-\frac{1}{6}O_2} \gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3\,.$$
$$\uparrow \qquad\qquad -\tfrac{1}{6}O_2,\ 1200\,^\circ C \qquad\qquad \downarrow$$

Die „*Säurebeständigkeit*“ und die „*Härte*“ des durch Entwässerung von $Fe(OH)_3$ gebildeten α-Eisen(III)-oxids hängt wie die des Aluminium(III)-oxids (S. 1160) weitgehend von der *Vorbehandlung* ab. So löst sich z. B. sehr *schwach* erhitztes α-Fe_2O_3 schon bei Raumtemperatur langsam in *verdünnten* Säuren, wogegen sehr *stark* geglühtes α-Fe_2O_3 auch in *heißen konzentrierten* Säuren nahezu unlöslich ist. Während sich *frisch gefälltes* Oxid-Hydrat *schwammig* und *weich* anfühlt, ist das geglühte Oxid *hart*. Je nach der Korngröße des Materials kann man dabei Farben erzielen, die zwischen *Hellrot* und *Purpurviolett* variieren.

Strukturen. Die *Struktur* des idealen stöchiometrischen *Eisen(II)-oxids* **FeO** entspräche einer kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen mit Fe^{2+}-Ionen in allen oktaedrischen Lücken („NaCl-Struktur“). Ersetzt man in diesem FeO je drei Fe^{2+}-Ionen durch die ladungsäquivalente Zahl von zwei Fe^{3+}-Ionen und verteilt jeweils $21\frac{1}{3}$ Fe^{3+}-Ionen auf alle in Spinellen besetzten 8 tetra- und einen Teil der 16 oktaedrischen Lücken, so kommt man zur Struktur des **Eisen(III)-oxids γ-Fe_2O_3** (≙ „$Fe_{0.67}O$“). Nimmt man diesen Austausch von je drei Fe^{2+} gegen zwei Fe^{3+} nur mit $\frac{3}{4}$ der Fe^{2+}-Ionen vor, so gelangt man zum Eisen(II,III)-oxid **Fe_3O_4** (≙ „$Fe_{0.75}O$“ ≙ „$Fe^{II}_{0.25}Fe^{III}_{0.50}O$“), dem eine *inverse Spinell-Struktur* zukommt (kubisch-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen; Fe^{2+} in oktaedrischen, Fe^{3+} zur Hälfte in oktaedrischen, zur Hälfte in tetraedrischen Lücken; vgl. S. 1162 und wegen des Grundes für die inverse Spinellstruktur Anm.[14]). Die Neigung aller drei Oxide FeO, Fe_3O_4 und Fe_2O_3 zu nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung ist auf diese enge Verwandtschaft ihrer Struktur zurückzuführen: (i) So entspricht etwa die oben erwähnte Zusammensetzung $Fe_{0.95}O$ des Eisen(II)-oxids einem Zwischenzustand zwischen FeO und Fe_2O_3, bei dem nicht wie im Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4 75 %, sondern nur 15 % der Fe^{2+}-Ionen des Eisen(II)-oxids durch eine ladungsäquivalente Zahl von Fe^{3+}-Ionen ersetzt sind („$Fe_{0.95}O$“ ≙ „$Fe^{II}_{0.85}Fe^{III}_{0.10}O$“). (ii) Bei der vorsichtigen Oxidation von Fe_3O_4 mit O_2 lagern sich neue kubisch-dichtest gepackte Sauerstoffschichten unter Elektronenaufnahme aus Fe^{2+} an die Fe_3O_4-Kristalle, in die dann Eisenionen aus dem Kristall einwandern. Die Struktur des Eisen(III)-oxids **α-Fe_2O_3** leitet sich schließlich vom *Korund* ab (hexagonal-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen mit Verteilung der Fe^{3+}-Ionen auf $\frac{2}{3}$ der vorhandenen oktaedrischen Lücken). Vgl. hierzu auch S. 1762f.

Verwendung. *Eisenoxide* (Weltjahresproduktion an natürlichem bzw. synthetischem Material: über 500 bzw. 100 Kilotonnen) sind ein wichtiges Ausgangsmaterial für die „*Eisengewinnung*“ und stellen die mit Abstand wichtigste und billigste Gruppe der **„Buntpigmente“** („*Eisenoxid-Pigmente*“) dar, welche im wesentlichen die Farben *Rot* (α-Fe_2O_3), *Braun* (γ-Fe_2O_3), *Schwarz* (Fe_3O_4), *Gelb* (α-FeOOH) und *Orangegelb* (γ-FeOOH) sowie *Braun* (Eisenoxid-Mischungen) umfasst (natürliche Eisenoxid-Pigmente für Gelb: „*Limonit*“, „*gelber Ocker*“; für Rot: „*Persischrot*“, „*Spanischrot*“, „*Venezianischrot*“, „*Pompejanischrot*“, „*roter Ocker*“, „*Siderit*“, „*Siene*“; Braun: „*Umbra*“, „*Siderit*“, „*Siena*“; für Schwarz: „*Magnetit*“). Das *Deckvermögen* (Streuvermögen) und der *Farbton* der durch „Echtheit“ ausgezeichneten Farben (farbige Höhlenmalereien von 15000 v. Chr. bestehen noch heute) lässt sich durch die Teilchengröße der Oxide variieren (Teilchendurchmesser um 0.02 μm: Deckkraft der Pigmente am größten; Durchmesser < 0.01 μm: Pigmente werden transparent, vgl. S. 1432). In der *Technik* gewinnt man die Eisen-Pigmente hauptsächlich durch *oxidative Abröstung* oder durch *Hydrolyse* von *Eisen(II)-sulfat* ($6\,FeSO_4 + \frac{3}{2}\,O_2 \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + 6\,SO_3$; $2\,FeSO_4 + 4\,NaOH + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,FeOOH + 2\,Na_2SO_4 + H_2O$), durch *Oxidation* von Eisen mit Nitrobenzol (z. B. $4\,PhNO_2 + 9\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow 4\,PhNH_2 + 3\,Fe_3O_4$; zu-

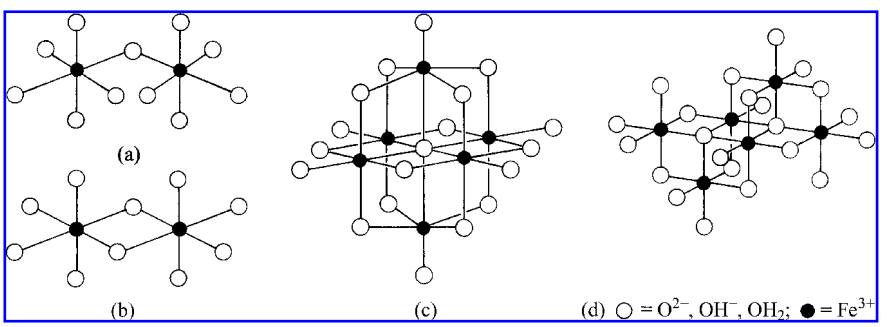
gleich zur Anilinerzeugung) sowie durch *Calcinieren* von FeOOH oder Fe_3O_4. Man nutzt sie für Baustoffeinfärbungen (Beton-, Pflastersteine, Dachpfannen, Asbestzement, Mörtel, Bitumen, Fassadenputze), *Kunststoffeinfärbungen*, zur Herstellung von *Farben* und *Lacken* (transparente Pigmente für Metallic-Lacke; billige natürliche Pigmente für Grundierungen, Schiffs- und Hausanstriche).

Die Eisenoxide γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4 werden darüber hinaus als **„Magnetpigmente“** in Audiocassetten, Ton- und Videobändern, sowie als Edukte für die Herstellung von ferrimagnetischen *Hart-* und *Weichferriten* (vgl. S. 1419) verwendet. Geglühtes Fe_2O_3 dient wegen seiner Härte zum **„Polieren“** („*Polierrot*“, „*Englischrot*“) von Glas, Metallen und Edelsteinen, Fe_3O_4 wegen seiner Säure-, Base- und Chlor-Beständigkeit zur Herstellung von **„Elektroden“** („*Magnetitelektroden*“; die elektrische Leitfähigkeit von Fe_3O_4 ist millionenmal größer als die von Fe_2O_3).

Eisenhydroxide. Darstellung. Aus Eisen(II)-Salzlösungen fällt auf Zusatz von Alkalilauge bei *Luftausschluss* **Eisendihydroxid Fe(OH)$_2$** („*Eisen(II)-hydroxid*“, „Brucit-Struktur“ ≙ „CdI_2-Struktur“) als *weißer*, flockiger Niederschlag aus: $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$. Bei *Lufteinwirkung* ($\varepsilon_0$ für $O_2/OH^- = +0.401$ V) oxidiert sich dieser Niederschlag außerordentlich leicht und geht dabei über *graugrüne*, *dunkelgrüne* und *schwärzliche* Fe^{2+}- und Fe^{3+}-haltige Zwischenstufen schließlich in *rotbraunes* **Eisentrihydroxid Fe(OH)$_3$** („*Eisen(III)-hydroxid*“) über: $2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$ (vgl. Potentialdiagramm, S. 1646). Langsam oxidiert sich $Fe(OH)_2$ in Anwesenheit von Wasser auch bei O_2-Ausschluss unter H_2-Entwicklung. Letztere Reaktion erfolgt rasch unter *Lichteinwirkung*: $2Fe^{2+}_{aq} + 2H^+ + h\nu \rightarrow 2Fe^{3+}_{aq} + H_2$. Auch wirkt *Ozon* stark oxidierend: $Fe^{2+}_{aq} + O_3 \rightarrow Fe^{IV}O^{2+}_{aq} + O_2$; u. a. $Fe^{IV}O^{2+}_{aq} + Fe^{2+}_{aq} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+}_{aq} + H_2O$ (vgl. S. 1665). Eisen(III)-hydroxid fällt beim Versetzen einer Eisen(III)-Salzlösung mit Alkalilauge als wasserreiches *Hydrogel* der Formel $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ („*Eisen(III)-oxid-Hydrat*“) aus. Durch *Trocknen* bei Raumtemperatur geht es allmählich – schneller beim Erwärmen – in kristallisierten „*Hämatit*“ α-Fe_2O_3 (s. o.) über. Die Existenz eines definierten Trihydroxids lässt sich bei dieser Entwässerung nicht erkennen.

Beim Behandeln des frisch gefällten „Eisen(III)-hydroxids“ mit überhitztem Wasserdampf bildet sich die α-Form von **Eisenhydroxidoxid FeO(OH)** („*Goethit*“, „*Rubinglimmer*“), die sich auch in der Natur als *dunkelbraunes* „*Nadeleisenerz*“ findet. Beim Erhitzen von α-FeO(OH) auf 220 °C entsteht infolge weiterer Wasserabspaltung *rotbraunes* α-Fe_2O_3 („*Hämatit*“; s. o.). Eine unbeständige γ-Form des Hydroxidoxids ist der *rote* „*Lepidokrokit*“, der bei der Wasserabspaltung zunächst in das γ-Fe_2O_3 und dann in das beständigere α-Fe_2O_3 übergeht (s. o.). Der bei der Oxidation des Eisens an feuchter Luft sich bildende „*Rost*“ (S. 1644) besteht aus solchem γ-FeO(OH).

Der *Mechanismus* der Niederschlagsbildung von Eisenhydroxidoxid („Schichtstruktur“) ist noch weitgehend ungeklärt. Aus Studien der Kondensation von ligandenstabilisiertem $Fe(OH)_3$ folgt jedoch, dass die Kondensation von $Fe(OH)_3$ über kugelförmige Teilchen aus ecken- und kantenverknüpften FeO_6-Oktaedern wie (a), (b), (c), (d) erfolgt, in welchen Sauerstoff von einem, zwei, drei, vier oder gar sechs Eisenatomen koordiniert wird.



Eigenschaften. Bezüglich des *Redoxverhaltens* der Eisenhydroxide $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$ vgl. das oben Besprochene. Beide Verbindungen sind vorwiegend *basisch* und lösen sich leicht in *Säuren* unter Bildung von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Salzen mit dem *blassblauen* „*Hexaaquaeisen(II)-Ion*“ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ bzw. dem fast *farblosen* „*Hexaaquaeisen(III)-Ion*“ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (jeweils oktaedrisch), während die *sauren*

Eigenschaften der Hydroxide wenig ausgeprägt sind, sodass sie sich in siedenden konzentrierten Laugen nur geringfügig unter Bildung von *blaugrünem* „*Hexahydroxoferrat(II)*“ $[Fe(OH)_6]^{4-}$ bzw. farblosem „*Tetra-*“ sowie „*Hexahydroxoferrat(III)*“ $[Fe(OH)_4]^-$ und $[Fe(OH)_6]^{3-}$ lösen (beim Kochen von Fe^{3+}-Salzen in konzentrierter $Sr(OH)_2$- bzw. $Ba(OH)_2$-Lösung entstehen die Hexahydroxoferrate(III) $M^{II}_3[Fe(OH)_6]_2$ als kristalline Pulver):

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + 2H_2O, \qquad Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + 3H_2O;$$
$$Fe(OH)_2 + 4OH^- \rightleftarrows [Fe(OH)_6]^{4-}, \qquad Fe(OH)_3 + 3OH^- \rightleftarrows [Fe(OH)_6]^{3-}.$$

Eisen(III)-hydroxid ist deutlich weniger sauer als Aluminium(III)-hydroxid (amphoter) und löst sich daher zum Unterschied von diesem nicht in konzentrierten Laugen, was man zur Trennung von Fe und Al bei der Gewinnung von Al_2O_3 aus eisenhaltigem Bauxit ausnutzt (S. 1138).

Das Ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (pK_S 3.05) ist nur bei pH-Werten < 0 stabil und geht bei pH = 0–2 in *gelbbraunes* $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ (pK_S 3.26) bzw. $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ über:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \overset{\mp H^+}{\rightleftarrows} [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \overset{\mp H^+}{\rightleftarrows} [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+,$$

bei pH = 2–3 in den *gelbbraunen* zweikernigen Eisenkomplex $[(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + H_2O \rightleftarrows [(H_2O)_5Fe{-}O{-}Fe(H_2O)_5]^{4+}$ (Gleichgewicht rechts; das Nitrat enthält oktaedrisch koordiniertes Fe(III) und eine lineare FeOFe-Brücke) und bei pH = 3–5 in mehrkernige Isopolyoxo-Kationen (vgl. S. 1159). Es lassen sich auf diese Weise ziemlich konzentrierte *kolloide* „Fe(III)-hydroxid-Lösungen“ mit hochmolekularen Isopolyoxo-Kationen gewinnen (das kolloide Fe(III)-hydroxid bleibt bei der Dialyse zurück). Schließlich – bei weiterer Zugabe von Base – fällt amorphes „*Eisen(III)-hydroxid*“ $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ in Form einer *rotbraunen*, gallertartigen Masse aus. Durch Zusatz von Salpetersäure wird das Kondensationsgleichgewicht nach links verschoben, sodass die *braune* Farbe wieder verschwindet. Beim *Kochen* der Fe(III)-Lösung vertieft sich andererseits die Farbe infolge Zunahme der endothermen Hydrolyse und Kondensation (Umkehrung der Neutralisation von $Fe(OH)_3$ mit Säuren); beim *Abkühlen* hellt sie sich wieder auf.

Mit O- und N-haltigen Donoren bilden Fe^{2+} und Fe^{3+} **Komplexe**. In *konzentriertem Ammoniak* verwandelt sich etwa der „*Hexaaquakomplex*“ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ von Eisen(II) in das „*Hexaammineisen(II)-Ion*“: $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Fe(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$. Die Reaktion ist umkehrbar, sodass beim Verdünnen der betreffenden Lösungen mit Wasser wieder $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ entsteht. Stabilere Komplexe bilden sich mit mehrzähnigen Aminliganden wie Ethylendiamin (en) oder o-Phenanthrolin (phen) als **stickstoffhaltige Liganden:** $[Fe(en)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Fe(en)_3]^{2+}$, $[Fe(phen)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$ mit oktaedrisch koordiniertem Fe(II). Geeignete Komplex-Liganden stabilisieren auch niedrigere Koordinationszahlen von Fe(II) (z. B. dreizähniges Fe^{2+} in $[(N\cap N)FeCl]$ mit $N\cap N = \beta$-Diketiminat $ArN{\cdots}CMe{\cdots}CH_2{\cdots}CMe{\cdots}NAr^-$, Ar = 2,6-$C_6H_3i\text{Pr}_2$). Vergleichsweise stabil ist auch der *braune*, aus $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ und NO leicht entstehende und zum „*Nachweis von Nitrit und Nitrat*“ genutzte Komplex $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ (vgl. S. 708), der allerdings kein *zwei-*, sondern *einwertiges* Eisen enthält (NO ist als NO^+ gebunden; μ_{mag} = 3.9 BM entsprechend 3 ungepaarten Elektronen).

Die Affinität von Eisen(III) für *Ammoniak* ist gering, sodass sich beim Versetzen von $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ mit NH_3 *kein* „*Hexaammineisen(III)-Ion*“ $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$, sondern nur Fe(III)-hydroxid bildet. Sind stickstoffhaltige Liganden aber *mehrzähnig*, so vermögen sie auch Fe^{3+} zu koordinieren. So bildet sich mit zweizähnigen o-Phenanthrolin das *tiefblaue* Komplexion $[Fe(phen)_3]^{3+}$, das allerdings in Wasser langsam zu hydroxogruppenhaltigen Fe(III)-Spezies hydrolysiert (*tiefrotes* $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ist demgegenüber in Wasser unbegrenzt haltbar). Das System $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (*rot*) $\rightleftarrows$ $[Fe(phen)_3]^{3+}$ (*blau*) + $\ominus$ („*Ferroin*“) findet als „*Redoxindikator*“ Verwendung. Besonders stabil ist der mit dem sechszähnigen Liganden $edta^{4-}$ gebildete, pentagonal-bipyramidale Fe(III)-Komplex $[Fe(edta)(H_2O)]^-$ mit der Koordinationszahl 7 des Eisens (man vgl. hierzu auch das Hämoglobin, S. 1663).

Eine große Affinität zeigt Fe^{3+} außer für F^-, SCN^- und CN^- (s. o.) insbesondere für **sauerstoffhaltige Liganden** (z. B. Bildung von stabilem *tiefrotem* oktaedrischem $[Fe(acac)_3]$, *grünem* oktaedrischem $[Fe(ox)_3]^{3-}$ bzw. analog $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ gebautem $[Fe_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ mit acac = Acetylacetonat, ox = Oxalat, OAc = Acetat). Bei dem mit Fe^{3+} verwandten Cr^{3+} ist die Affinität für N- und O-Donatoren vergleichbar groß. Man hat auch die Bildung einiger Fe(III)-Komplexe mit η^2-Peroxo- und η^1-Hydroperoxo-Liganden nachgewiesen (vgl. hierzu S. 1688 und 1766).

Eisensalze von Oxosäuren. Zwei- und dreiwertiges Eisen bilden fast mit jeder Oxosäure Salze, von denen die Fe^{2+}-Salze (*grünlich*) den Mg^{2+}-, die Fe^{3+}-Salze (*gelblich*) den Al^{3+}-Salzen ähneln und mit ihnen isomorph sind (vgl. häufige Vergesellschaftung von Al^{3+} und Fe^{3+} z. B. in Bauxit). Entsprechend dem leicht erfolgenden Übergang $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$ wirken die Fe(II)-Salze als *Reduktions-*, die Fe(III)-Salze als *Oxidationsmittel*. Entsprechend der Zu-

nahme der *Hydrolyseneigung* mit wachsender Wertigkeit eines Metalls sind die Fe(III)-Salze stärker hydrolytisch gespalten als die Fe(II)-Salze[12]. Nachfolgend seien nur die Sulfate und Carbonate eingehender besprochen.

Unter den Fe(II)-Salzen wird **Eisen(II)-Sulfat $FeSO_4$** *technisch* durch Lösen von *Eisenabfällen* in *Schwefelsäure* ($Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$) oder durch *Oxidation* von teilweise geröstetem *Pyrit* an der *Luft* ($FeS + 2O_2 \rightarrow FeSO_4$) oder als *Nebenprodukt* bei der Fällung von *Zementkupfer* (S. 1435) aus *Kupfersulfatlösungen* ($CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$) gewonnen. Es kristallisiert aus wässriger Lösung in Form großer, *hellgrüner*, monokliner Prismen der Zusammensetzung $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ („*Eisenvitriol*"), welche mit den entsprechenden Vitriolen des Magnesiums, Mangans, Cobalts, Nickels und Zinks isomorph sind und das (*blassgrüne*) Hexaaqua-Ion $Fe(H_2O)_6^{2+}$ enthalten. An trockener Luft verwittert Eisenvitriol, das man zur *Tintenfabrikation*, in der *Färberei* und zur *Unkrautvernichtung* nutzt, unter Verlust von Wasser und Gelbbraunfärbung (Oxidation zu Fe(III)). Die infolge Hydrolyse sauer reagierende Lösung *oxidiert* sich an der Luft leicht unter teilweiser Abscheidung von basischem Eisen(III)-sulfat: $2FeSO_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)SO_4$.

Wesentlich luftbeständiger ist das *Doppelsalz* mit *Ammoniumsulfat* $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ („*Mohr'sches Salz*"). Es eignet sich daher zum Unterschied von $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ gut zur Herstellung von Fe(II)-Normallösungen und zur Einstellung von Permanganatlösungen: $2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$. Beim Erhitzen von $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ auf 300 °C unter Luftabschluss hinterbleibt das wasserfreie, weiße Sulfat $FeSO_4$. Mit NO bildet $FeSO_4$ in wässriger Lösung ein *braunes Addukt* $[Fe(H_2O)_5NO]SO_4$, was man u. a. zum „*Nachweis von Salpetersäure*" verwendet (Reduktion von HNO_3 zu NO durch Fe^{2+}, S. 708).

Das **Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$** entsteht beim Abrauchen von *Eisen(III)-oxid* mit konzentrierter *Schwefelsäure* als *weißes*, wasserfreies Salz: $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$. In Wasser löst es sich unter *starker Hydrolyse* mit *gelbbrauner* Farbe (Bildung u. a. von $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(H_2O)_4]^{2+}$, s. o.). Beim Kochen wässriger Lösungen fallen demgemäß *basische Sulfate* aus. Die gelbbraunen wässrigen $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen werden beim Versetzen mit *Phosphorsäure* aufgrund der Bildung stabiler *Phosphatokomplexe* $[Fe(PO_4)_3]^{6-}$ und $[Fe(HPO_4)_3]^{3-}$ *entfärbt*. Bei niedrigen pH-Werten lässt sich das Fe(III)-sulfat in Form fast *farbloser Hydrate* $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 3, 6, 7, 9, 10, 12$) auskristallisieren. Mit *Alkalisulfaten* bildet es *blassrotviolette* „*Eisenalaune*" $M^IFe^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, die mit den entsprechenden Alaunen von Al und Cr isomorph sind und das nahezu *farblose* Hexaaqua-Ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ enthalten (s. o.). Man *verwendet* $Fe_2(SO_4)_3$ als „*Koagulationsmittel*" u. a. bei der *Trinkwasseraufbereitung* und der *Industriewasserentsorgung*. Die Eisenalaune dienen wie die Chromalaune als „*Beizmittel*" bei *Färbeprozessen*.

Das **Eisen(II)-carbonat $FeCO_3$** kommt in der Natur als „*Eisenspat*"(„*Siderit*") vor (S. 1636) und fällt aus *Eisen(II)-Salzlösungen* beim Versetzen mit *Alkalicarbonat* unter *Luftabschluss* als *weißer*, amorpher Niederschlag aus, der sich an der Luft infolge Oxidation unter Abgabe von Kohlendioxid bald in rotbraunes Eisen(III)-hydroxid verwandelt. Ähnlich den Erdalkalicarbonaten löst sich auch Eisen(II)-carbonat in kohlendioxidhaltigem Wasser unter Bildung von „*Eisen(II)-hydrogencarbonat*" auf: $FeCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_2$. Als solches kommt es in manchen *Mineralwässern* („*Eisensäuerlinge*", „*Eisenwässer*") vor, die zur *Bekämpfung der Anämie* Verwendung finden, sowie in *Mooren* (als „*Weißeisenerz*"). An der Luft scheiden solche Eisenwässer *Eisen(III)-oxid-Hydrat* aus. In dieser Weise sind die als „*Eisenocker*" (in Form von „*Ocker*" als billige *gelbbraune Maler-* und *Anstrichfarbe* viel verwendet), „*Raseneisenerz*" und „*Sumpferz*" bekannten Ablagerungen entstanden, aus denen wohl auch das *Brauneisenerz* hervorgegangen ist. Die *Reinigung* von eisenhaltigen Wässern für *Trink-* und *Waschzwecke* erfolgt durch Sättigung der Lösungen mit *Luft* oder *Ozon* (Ausfällung des Eisens als Eisen(III)-hydroxid).

Ein **Eisen(III)-carbonat $Fe_2(CO_3)_3$** ist wegen der geringen Basizität des dreiwertigen Eisens *instabil*: $Fe_2(CO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3CO_2$.

Ferrate. Beim Vereinigen der *Hydroxide* $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ mit Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden entstehen – wie oben bereits angedeutet wurde – „*Hydroxoferrate(II)*" $[Fe(OH)_6]^{4-}$ und „*Hydroxoferrate(III)*" $[Fe(OH)_6]^{3-}$, beim Zusammenschmelzen von Metalloxiden M^I_2O oder $M^{II}O$ **„Ferrate(II)"** wie z. B. Na_4FeO_3 mit trigonal-planaren FeO_3^{4-}-Ionen und **„Ferrate(III)"** (**„Ferrite"**) wie z. B. α-/β-$NaFeO_2$ mit FeO_2^--Cristobalit-/Tridymitstruktur. Ein *granatrotes* **„Ferrat(I)"** K_3FeO_2 entsteht beim 40-tägigen Tempern von

[12] Von der leichteren Hydrolysierbarkeit der höheren Wertigkeitsstufe macht man bei der „*Natriumacetatmethode zur* **Trennung zwei- und dreiwertiger Metalle**" Gebrauch. Beim Kochen eines solchen Salzgemisches mit neutraler Natriumacetatlösung fallen die dreiwertigen Metalle als Oxid-Hydrate aus, während die zweiwertigen in Lösung bleiben.

$K_6CdO_4/CdO = 1:1.16$ in verschlossenen Eisenzylindern auf 450°C (enthält in K^+-Ionen eingebettete lineare Ionen $[O{=}Fe{=}O]^{3-}$). Bezüglich der **Ferrate(IV,V,VI)** vgl. S. 1665.

Strukturen. Ferrite enthalten vielfach FeO_4-*Tetraeder*, welche entsprechend den Silicaten (S. 962) und Aluminaten (S. 1162) isoliert vorkommen oder über gemeinsame Sauerstoffecken zu Anionen mit begrenzter sowie unbegrenzter Größe verknüpft sein können. Hiervon abweichend existieren aber auch Ferrite mit kantenverknüpften FeO_4-Tetraedern sowie mit ecken-, kanten- und flächenverknüpften FeO_6-Oktaedern. Beispiele für **Ferrite vom Silicat-Typ** stellen etwa die Verbindungen Na_5FeO_4 (isoliert FeO_4^{5-}-Tetraeder), $Na_8Fe_2O_7$ (Gruppen aus zwei eckenverknüpften FeO_4-Tetraedern), K_3FeO_3 (Ketten aus unendlich vielen eckenverknüpften FeO_4-Tetraedern), $Na_{14}Fe_6O_{16}$ (zwei so über FeO_4-Tetraederecken verknüpfte $[FeO_3]$-Ketten, dass ein Band aus anellierten $[FeO_3]_n$-Ringen entsteht, wobei *n* abwechselnd gleich 4 und 6 ist), $Na_4Fe_2O_5$ (Schichten aus unendlich vielen eckenverknüpften FeO_4-Tetraedern). Als Beispiele für **Ferrite mit silicatfremden Strukturen** seien genannt: $K_3FeO_3 \triangleq K_6Fe_2O_6$ (Gruppen aus zwei kantenverknüpften FeO_4-Tetraedern), $Ca_2Fe_2O_5$ (Raumstruktur; Fe-Ionen teils in Oktaeder-, teils in Tetraederlücken einer O^{2-}-Ionenpackung), $M^{III}_3Fe_5O_{12}$ (**„Eisengranate"**, M^{III} z. B. Y; Raumstruktur vom Typ des auf S. 963 besprochenen „Granats" mit Fe-Ionen teils in Oktaeder-, teils in Tetraederlücken einer O^{2-}-Ionenpackung[13]).

Vielen Ferriten kommen darüber hinaus Strukturen vom Typ des auf S. 1162 besprochenen Spinells $M^{II}M^{III}_2O_4$ mit $M^{III} = Fe$ zu, die man ebenfalls nicht bei Silicaten, wohl aber bei den Aluminaten ($M^{III} = Al$) auffindet. Einige unter diesen **Ferritspinellen** nehmen hierbei die *normale Spinellstruktur* ein (z. B. $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$), die meisten haben jedoch die *inverse Spinellstruktur* (z. B. $FeFe_2O_4 = Fe_3O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$)[14].

Eine weitere technisch wichtige und deshalb gut untersuchte Gruppe von Ferriten stellen die **„hexagonalen Ferrite"** wie $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{15}O_{23}$, $BaFe_{18}O_{27}$ dar. In ihnen liegt eine hexagonal-dichteste O^{2-}Ionenpackung vor, in welcher in einigen Schichten (z. B. jeder fünften Schicht in $BaFe_{12}O_{19}$) $\frac{1}{4}$ der O^{2-}-Ionen durch Ba^{2+}-Ionen ersetzt sind, und in der die Fe^{3+}-Ionen tetraedrische O_4- und oktaedrische O_6-Lücken besetzen.

Verwendung. Die „*ferrimagnetischen Ferritspinelle*" und „*hexagonalen Ferrite*" (s. o.) werden als „*Magnete*" („*Hart*"- und „*Weichferrite*") u. a. in der Radio-, Fernseh- und Fernmeldetechnik, ferner als Klebemagneten, in Dynamos, in Gleichstrommotoren und in Hochfrequenz-Öfen sowie -Transformatoren verwendet. Der „*Yttriumeisengranat*" $Y_3Fe_5O_{12}$ (s. o.) dient u. a. als Mikrowellenfilter in Radarsystemen).

Eisensulfide, -selenide, -telluride. Darstellung, Eigenschaften. Die schweren Eisen-chalkogenide erhält man sowohl *aus den Elementen* als auch durch Chalkogenidierung von Eisenverbindungen. So entsteht beim Versetzen einer Fe(II)-Salzlösung mit $(NH_4)_2S$ **Eisenmonosulfid FeS** („*Eisen(II)-sulfid*"; natürlich in Form von Magnetkiesen wie „*Troilit*", „*Mackinawit*", „*Pyrrhotin*") als *grünlich-schwarzer*, in Säure leicht löslicher Niederschlag, der sich im feuchten Zustande an der Luft zu Fe(III)-hydroxid und Schwefel oxidiert. In analoger Weise fällt man aus gekühlten, wässrigen Fe(III)-Salzlösungen bei Zusatz von Na_2S *schwarzes*, in Wasser unlösliches und in Säure lösliches **Dieisentrisulfid Fe_2S_3** („*Fe(III)-sulfid*") aus, das oberhalb 20°C in FeS und S_8 bzw. FeS_2 zerfällt ($Fe_2S_3 \rightarrow 2FeS + \frac{1}{8}S_8$ bzw. $\rightarrow FeS + FeS_2$). *Technisch* wird FeS durch Zusammenschmelzen von *Eisenabfällen mit Schwefel* ($Fe + \frac{1}{8}S_8 \rightarrow FeS$) oder *Pyrit* ($Fe + FeS_2 \rightarrow 2FeS$) als kristalline, *braunschwarz-glänzende*, bei 195°C schmelzende Masse erhalten, während man **Eisendisulfid FeS_2** („*Fe(II)-disulfid*"; natürlich in Form von „*Pyrit*", „*Markasit*") durch Abbau natürlicher Vorkommen gewinnt. Synthetisch lässt sich Fe(II)-disulfid, das beim Erhitzen im Vakuum in FeS und S_8, beim Erhitzen an der Luft in Fe_2O_3 und SO_2 übergeht, durch Erhitzen von Fe_2O_3 im H_2S-Strom erzeugen. Darüber hinaus existiert *pinkfarben-metallglänzendes* **Trieisentetrasulfid Fe_3S_4** („*Fe(II,III)-sulfid*") das bei 282°C im Vakuum in FeS übergeht (natürlich in Form von „*Greigit*", „*Melnikovit*", „*Smythit*"). Analog FeS lassen sich luftstabiles, wasserlösliches, *schwarz-metallglänzendes*, halbleitendes **Eisen-**

---

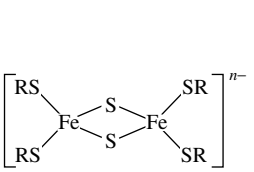
[13] Wie auf S. 963 besprochen, stellen **Granate** Orthosilicate $M^{II}_3M^{III}_2(SiO_4)_3$ mit M^{II} z. B. Mg, Ca, Fe und M^{III} z. B. Al, Cr, Fe dar, in welchen M^{II}, M^{III} bzw. Si dodekaedrische, oktaedrische bzw. tetraedrische Lücken einer O-Atompackung besetzen (jeder $M^{III}O_6$-Oktaeder ist hierbei über SiO_4-Tetraeder mit sechs $M^{III}O_6$-Oktaedern, jeder SiO_4-Tetraeder über $M^{III}O_6$-Oktaeder mit vier SiO_4-Tetraedern verknüpft). Analogen Granataufbau haben Oxide, in welchen Si durch M^{III} und dafür M^{II} durch ein anderes M^{III}-Ion ersetzt ist, z. B. $Mg^{II}_3Fe^{III}_2Si^{IV}_3O_{12} \rightarrow Y^{III}_3Fe^{III}_5O_{12}$.

[14] Wie im Zusammenhang mit der Ligandenfeldstabilisierungsenergie auf S. 1363 sowie den **Spinellen** auf S. 1162 auseinandergesetzt wurde, führt eine *hohe* Oktaederplatzstabilisierungsenergie OPSE für M^{III} (z. B. Mn^{3+}; low-spin-Co^{3+}) bei gleichzeitig *kleiner* OPSE für M^{II} (z. B. Mn^{2+}, Co^{2+}) zur *normalen* Spinellstruktur (z. B. Mn_3O_4, Co_3O_4), eine *kleine* OPSE für M^{III} (z. B. Fe^{3+}) und *größere* OPSE für M^{II} (z. B. Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}) zur inversen Spinellstruktur (z. B. Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$). *Verschwindet* die OPSE für M^{III} und M^{II}, so bilden sich sowohl normale Strukturen (z. B. $MgAl_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$) als auch inverse Strukturen (z. B. $MgFe_2O_4$). Aus elektrostatischer Sicht alleine ist die normale Spinellstruktur $M^{II}M^{III}_2O_4$ stabiler.

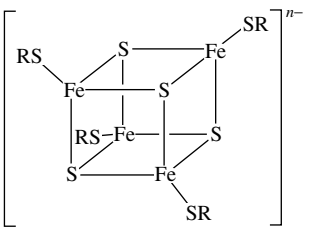
monoselenid bzw. **-tellurid FeY** („*Fe(II)-selenid*“, -„*tellurid*“) aus den Elementen bei erhöhter Temperatur synthetisieren. **Eisendiselenid** bzw. **-ditellurid FeY_2** gewinnt man aus $FeCl_3$ und H_2Se bei 500 °C sowie aus Fe und Selen bzw. Tellur bei erhöhter Temperatur. Man kennt auch ein **Trieisentetraselenid Fe_3Se_4** („*Fe(II,III)-selenid*“) sowie ein **Trieisenmonosulfid Fe_3S**.

Strukturen. **FeY** (Y = S, Se, Te) kristallisieren mit „*Nickelarsenid-Struktur*“, wobei wie im Falle von FeO (s. o.) bei „irdischem“ FeS (Analoges gilt für FeSe, FeTe) entsprechend der Formulierung $Fe_{1-x}S$ ein Unterschuss an Fe gegenüber der Formel FeS beobachtet wird (10 % im Mineral Pyrrhotin), während „kosmisches FeS („Troilit“) in Steinmeteoriten stöchiometrisch zusammengesetzt ist und „Mackinawit“ sogar einen 10 %igen Überschuss an Fe (z. T. substituiert durch Ni) aufweist. **FeY_2** kristallisiert mit verzerrter „*Natriumchlorid-Struktur*“ (Fe^{2+}- und S_2^{2-}/Se_2^{2-}/Te_2^{2-}-Ionen anstelle von Na^+ und Cl^-; diamagnetisch, low-spin-d^6). Im Falle des Fe(II)-disulfids existiert neben dieser **„Pyrit“-** noch eine **„Markasit-Form“** mit verzerrter „*Rutil-Struktur*“ (enthält S_2^{2-}-Ionen; durch gegenläufige Rotation der kantenverknüpften FeS_6-Oktaeder ≙ TiO_6-Oktaeder in TiO_2 (S. 1527) verkürzen sich die SS-Abstände innerhalb der parallel verlaufenden Ketten auf 2.21 Å). Als Folge der strukturellen Verwandtschaft von FeS und FeS_2 wirkt FeS formal als *Akzeptor für Schwefel*: $Fe^{II}S\,(f) + \frac{1}{8}S_8\,(f) \rightarrow Fe^{II}S_2\,(f) + 78\,kJ$ und vermag z. B. H_2S zu Wasserstoff zu desulfurieren: $FeS\,(f) + H_2S(aq) \rightarrow FeS_2\,(f) + H_2\,(g)$ ($\Delta G = -38.6\,kJ/mol$). Da das Sulfid zugleich die NH_3-Bildung aus N_2 und H_2 katalysiert, entsteht beim Durchleiten von N_2 durch eine mit H_2SO_4 angesäuerte, auf 80 °C erwärmte wässerige *schwarze* FeS-Suspension ($pH = 3-4$; $FeS + 2H^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + H_2S$) Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Die Reaktion stellt eine **präbiotische Bildungsmöglichkeit für Ammoniak** aus molekularem Stickstoff auf FeS-Oberflächen dar (S. 915).

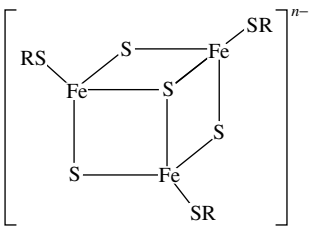
Sulfido-Komplexe. Des Weiteren wirkt FeS formal als *Akzeptor für Sulfid bzw. Mercaptiden S^{2-} bzw. SR^-*. Behandelt man etwa $FeCl_4^-$ mit S_2^- und SR^-, so bilden sich unter bestimmten Bedingungen **Eisen-Schwefel-Cluster** u. a. der Typen (a), (b) und (c):



(a) **$[Fe_2S_2(SR)_4]^{n-}$**



(b) **$[Fe_4S_4(SR)_4]^{n-}$**



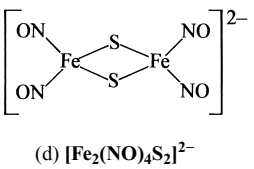
(c) **$[Fe_3S_4(SR)_3]^{n-}$**

Sie lassen sich unter Erhalt der Clusterstrukur leicht reversibel oxidieren, z. B.:

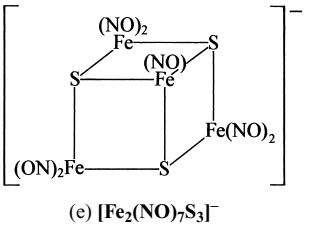
$$[Fe_4^{II}S_4(SR)_4]^{4-} \underset{+\ominus}{\overset{-\ominus}{\rightleftharpoons}} [Fe_4^{II/III}S_4(SR)_4]^{3-} \underset{+\ominus}{\overset{-\ominus}{\rightleftharpoons}} [Fe_4^{II/III}S_4(SR)_4]^{2-} \underset{+\ominus}{\overset{-\ominus}{\rightleftharpoons}} [Fe_4^{II/III}S_4(SR)_4]^{-},$$

wobei auch in Clustern mit formal zwei- und dreiwertigem Eisen alle Fe-Atome *gleichartig* sind („*Elektronendelokalisation*“ infolge von FeFe-Wechselwirkungen). Sie ähneln strukturell den aktiven Zentren vieler Redoxenzyme in lebenden Organismen (vgl. S. 1661).

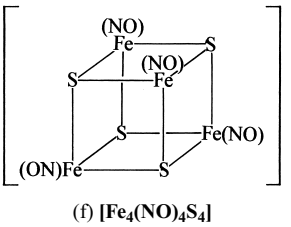
Als weitere Eisen-Schwefel-Cluster seien das beim Durchleiten von NO durch eine Suspension von Eisen(II)-sulfid in verdünnter Alkalisulfidlösung entstehende „*rote Roussin'sche Salz*“ $M^I_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ (d) sowie das „*schwarze Roussin'sche Salz*“ $M^I[Fe_4(NO)_7S_3]$ (e) und die Verbindung $[Fe_4(NO)_4S_4]$ (f) genannt, in welchem die Fe-Atome tetraedrisch von NO und S koordiniert sind (diamagnetisch mit FeFe-Wechselwirkungen).



(d) **$[Fe_2(NO)_4S_2]^{2-}$**



(e) **$[Fe_2(NO)_7S_3]^-$**



(f) **$[Fe_4(NO)_4S_4]$**

Verwendung. **FeS** dient u. a. zur Herstellung von *Keramiken*, *Pigmenten* sowie *Elektroden*, ferner zur Erzeugung von *Schwefelwasserstoff* in Laboratorien, **FeS_2** findet u. a. Verwendung für *Batterien*, *Kathoden*, *Solarzellen* und wird zur technischen Gewinnung von *Schwefelsäure* eingesetzt.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Anders als mit Wasserstoff bildet Eisen mit *Pentelen*, *Tetrelen* und *Trielen binäre* Verbindungen. So entstehen durch Einwirkung von *elementarem Stickstoff* auf Eisen bei erhöhter Temperatur bis auf FeN eine Reihe *dunkelfarbiger* **Eisennitride Fe_nN** ($n = 10, 8, 4, 3, 2, 1$) vom Typus der *Interstitiellen Verbindungen* (S. 282), und zwar besetzen die Stickstoffatome oktaedrische Lücken einer *kubisch dichtesten* ($n = 10, 4, 1$) bzw. *hexagonal-dichtesten* ($n = 3, 2$) Eisenatompackung. Die Phasen bilden sich bei der zur „*Stahlhärtung*" durchgeführten Nitridierung von Eisen; sie dienen zudem als „*Magnetmaterial*" für Tonbänder (wichtig: Fe_8N). Führt man die Nitridierung von Eisen in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallnitriden unter Druck in der Hitze durch, so bilden sich **Nitridoferrate** mit zwei- und dreiwertigem Eisen: $\mathbf{[Fe^{II}N_2]^{4-}}$ (isolierte Hanteln N═Fe═N$^-$ in Li_4FeN_2; isolierte N—Fe(μ-N)$_2$Fe—N-Einheiten mit trigonal-planar koordiniertem Fe in Ca_2FeN_2, dazu noch isolierte lineare FeN_2-Einheiten in $Sr_2FeN_2 \triangleq Sr_6(Fe_2N_4)_2(FeN_2)$), $\mathbf{[Fe_2^{II}N_3]^{5-}}$ (Ketten ···N—Fe(μ-N)$_2$Fe—N—Fe(μ-N$_2$)Fe··· mit trigonal-planar koordiniertem Fe in $LiM^{II}Fe_2N_3$, M^{II} = Sr, Ba), $\mathbf{[Fe^{III}N_2]^{3-}}$ (Ketten aus kantenverknüpften FeN_4-Tetraedern in Li_3FeN_2), $\mathbf{[Fe^{III}N_3]^{6-}}$ (isolierte trigonal-planare FeN_3-Einheiten in $M_3^{II}FeN_3$, M^{II} = Ca, Ba). Bzgl. $Li_2[Li_{1-x}Fe_x^{I}N]$ vgl. S. 1771, bzgl. der **Azidoferrate** $[Fe^{III}(N_3)_5]^{2-}$ und $[Fe^{III}(N_3)_6]^{3-}$ S. 1652. Darüber hinaus bildet Eisen viele Verbindungen mit *stickstoffhaltigen Resten* (vgl. hierzu Komplexe mit N-haltigen Donoren, S. 1655). Als Beispiele der zu den Nitriden homologen **Eisenphosphide**, **-arsenide** und **-antimonide** (S. 755, 829) seien genannt: $\mathbf{Fe_3P/Fe_2P}$ (dienen als Stahlzusatz), $\mathbf{FeP/FeAs/FeSb}$ („NiAs-Struktur") und $\mathbf{FeP_2/FeAs_2/FeSb_2}$ („Markesit-(FeS_2-)Struktur). Die **Eisencarbide**, **-silicide** und **-boride** (vgl. S. 884, 924, 1048) haben große Bedeutung für die „*Stahlherstellung*". Bezüglich des *dunkelgrauen*, luftempfindlichen „*Cementits*" $\mathbf{Fe_3C}$ (Smp. 1837°C; C in verzerrt trigonal-prismatischen Lücken einer stark verzerrten hexagonal-dichtesten Fe-Atompackung) und seiner Lösungen in Eisen („*Austenit*", „*Martensit*", „*Sorbit*", „*Pearlit*"), vgl. S. 1643. Die **„Cementit-Struktur"** ist verbreitet und wird u. a. von *Boriden* (Cr_3B, Fe_3B, Ni_3B, Pd_3B), *Carbiden* (Cr_3C, Mn_3C, Fe_3C, Co_3C), *Siliciden* (z. B. Pt_3Si), *Phosphiden* (z. B. Sc_3P, Pd_3P), *Sulfiden* (z. B. Fe_3S) und vielen Lanthanoid-Legierungen MLn_3 des Nickels sowie der Platinmetalle eingenommen. Man kennt ferner die Carbide $Fe_{10}C$, Fe_4C, Fe_5C_2, Fe_7C_3, $Fe_{20}C_9$ Fe_2C, auch bildet Eisen viele Verbindungen mit *kohlenstoffhaltigen* Resten (vgl. Organische Verbindungen des Eisens, S. 1666). Verbindungsbeispiele für Boride und Silicide sind: Fe_3B (Fe_3C-Struktur), Fe_2B (Smp. 1390°C), Fe_4B_3, FeB (1540°C; hydrolyselabil; Hydrierungskatalysator), FeB_2 (1410°C), Fe_3Si (Fe_3Al-Struktur; im Stahl zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit, Komponente in Magnetbändern), FeSi (1410°C; in Keramiken), $FeSi_2$ (in Feuchtigkeitssensoren). Die Silicide Fe_2Si („*Hapheit*"), Fe_3Si („*Grupeeit*"), Fe_5Si_3 („*Xifengit*") finden sich als Meteoriteneinschlüsse.

Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe

Die **Elektronenkonfiguration** von komplexgebundenem Eisen ist *sehr variabel*. So existieren neben Komplexen mit *keinem ungepaarten Fe-Elektron* (low-spin-Fe(II) z. B. in $[Fe(CN)_6]^{4-}$, vgl. Fig. 336a) solche mit *einem* bis *fünf ungepaarten Fe-Elektronen*, und zwar (↑): low-spin-Fe(III) z. B. in $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und low-spin-Fe(I) z. B. in $[FeI(CO)_2(diars)]$ (Fig. 336a); (↑↑): low-spin-Fe(IV) z.B. in $[FeCl_2(diars)_2]^{2+}$, intermediate-spin-Fe(II) z. B. in $[Fe(porPh_4)]$ (Fig. 336d); (↑↑↑): intermediate-spin-Fe(III) bei quadratisch-pyramidalem Ligandenfeld z. B. in $[FeCl(S_2CNR_2)_2]$ (vgl. Fig. 336d); (↑↑↑↑): high-spin-Fe(II) z. B. in $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (vgl. Fig. 336b).; (↑↑↑↑↑): high-spin-Fe(III) z. B. in $[Fe(acac)_3]$ (vgl. Fig. 336b).

Wie aus dem vorangegangenen Unterabschnitten u. a. über Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen hervorgeht, weisen Fe(III) und Fe(II) eine **hohe Komplexbildungstendenz** auf. Demgemäß sind von *drei-* und *zweiwertigem* Eisen viele *klassische Koordinationsverbindungen* bekannt, und selbst die *lebende Natur* bedient sich vielfach komplexierter Eisenionen als *Wirkstoffzentren* (vgl. nachfolgendes Unterkapitel). Bezüglich der *nichtklassischen Koordinationsverbindungen* des Eisens („Eisenclusterverbindungen") vgl. S. 1756, bezüglich der π-*Komplexe* des Eisens S. 1837f.

Eisen(III)-Komplexe (d^5) enthalten in der Regel *high-spin-Metallzentren*, die eine stabile halbbesetzte d-Unterschale aufweisen ($t_{2g}^3e_g^2$-Elektronenkontiguration; *fünf* ungepaarte Elektronen mit $\boldsymbol{\mu}_{mag}$ um 5.9 BM; vgl. S. 1415 und Fig. 336b). Die *oktaedrische* Koordination stellt hierbei die häufigste Anordnung dar, es werden aber auch viele *andere Koordinationsgeometrien* angetroffen (KZ = 3 bis 8; vgl. S. 1646). Nur mit den stärksten Liganden wie CN^-, o-Phenanthrolin (= phen), 2,2′-Bipyridyl (= bipy) bilden sich *oktaedrisch* gebaute Komplexe mit *low-spin-Metallzentren* (t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration; *ein* ungepaartes Elektron mit $\boldsymbol{\mu}_{mag}$ um 2.3 BM; vgl. S. 1415 und Fig. 336a). Bei anderen Koordinationsgeometrien (z. B. *quadratisch-pyramidal*) kann der *intermediate-spin* Zustand mit *drei* ungepaarten Elektronen auftreten (vgl. Fig. 336d).

Komplexstabilitäten. Eine *high-spin* d^5-Elektronenkonfiguration liefert unabhängig von der Zahl und Anordnung der Liganden *keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie* (S. 1363), sodass auch keine spezielle Komplexgeometrie bevorzugt ist, sofern andere Einflüsse unberücksichtigt bleiben, und es erklärt sich

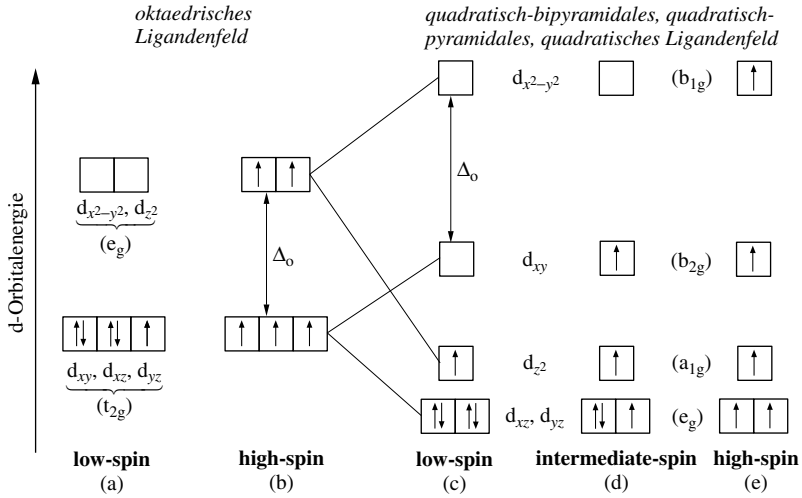


Fig. 336 d^5-Elektronenkonfiguration von Übergangsmetallionen (hier d^5-Fe^{3+}) im oktaedrischen, quadratisch-bipyramidalen, quadratisch-pyramidalen und quadratischen Ligandenfeld. Hierbei beträgt die Zahl der ungepaarten Elektronen bei *low-spin* 1 (a, c), bei *intermediate-spin* 3 (d) und bei *high-spin* 5 (b, e). Analoges gilt für d^6-Fe^{2+} bzw. d^4-Fe^{4+}: anstelle von 1, 3, 5 nun mehr 0 (a, c), 2 (d), 4 (b, e) bzw. 2 (a) oder 0 (c), 2 (d), 4 (b, e) ungepaarte Elektronen (für d^7-Fe(I) und d^3-Fe(V) entfällt der nunmehr mit (e) identische Zustand (d)). Bei den intermediate-spin Komplexen ist das magnetische Moment von Komplex zu Komplex zum Teil sehr unterschiedlich, sodass kein begrenzter Bereich für $\boldsymbol{\mu}_{mag}$ angegeben werden kann. Vgl. hierzu auch S. 1362.

so die Vielfältigkeit der Stereochemie von Fe(III). High-spin-Fe^{3+} ist eine härtere Lewis-Base als high-spin-Fe^{2+} und koordiniert deshalb lieber härtere Lewis-Basen (u. a. sauerstoffhaltige, weniger stickstoffhaltige Liganden). Anders als die high-spin- liefert die low-spin-d^5-Elektronenkonfiguration Ligandenfeldstabilisierungsenergie (S. 1363), sodass Fe(III)-Komplexe mit „starken", einen low-spin-Zustand ermöglichenden Liganden eine zusätzliche Stabilisierung erfahren. Demgemäß bildet dreiwertiges Eisen zwar nicht mit einzähnigen, wohl aber mit mehrzähnigen stickstoffhaltigen Liganden noch vergleichsweise stabile oktaedrische Komplexe.

Magnetisches Verhalten. Im Falle *oxoverbrückter* high-spin-Komplexe des dreiwertigen Eisens (z. B. $[Fe_3O(OAc)_6(H_2O)_3]$) liegen die magnetischen Momente vielfach deutlich unterhalb des erwarteten Wertes von 5.9 BM, da zum Teil eine Kopplung des Eisen-Elektronenspins in mehrkernigen Komplexen über das Brückensauerstoffatom erfolgt („*Superaustausch*") oder $\boldsymbol{\mu}_{mag}$ aus anderen Gründen zufälligerweise im mittleren Bereich zwischen high- und low-spin liegt (z. B. Fe(III) im *Dialkylthiocarbamato-Komplexen* $[Fe(S_2CNR_2)_3]$).

Bei einigen Fe(III)-, aber auch anderen Übergangsmetallkomplexen (z. B. Fe(II)-, Co(III)-Komplexen) führen die Feldstärken der Liganden gerade noch zu einem low-spin-Zustand des Zentralmetalls. Dieser liegt aber energetisch so wenig (um einige hundert Wellenzahlen) unterhalb des high-spin-Zustands, dass bereits geringe Wärmeenergien genügen, um die Komplexmoleküle in den angeregten high-spin-Zustand zu überführen. Dieses als **„Spincrossover"** bezeichnete Phänomen („*thermischer Spinübergang*") führt bei einer Vielzahl von Komplexen ab einer gewissen Temperatur zu einem vollständigen Spinübergang (tiefe Temperatur = low-spin, höhere Temperatur = high-spin). Bei einigen Verbindungen ist dieser Spinübergang bei Raumtemperatur noch unvollständig und man beobachtet **„Spingleichgewichte"** mit gemittelten magnetischen Momenten (siehe auch Fe(II)-Komplexe).

Optisches Verhalten. Weil die Anregung von d → d-Übergängen durch Licht im Falle von high-spin-Fe^{3+} ähnlich wie die von isoelektronischem high-spin-Mn^{2+} streng verboten ist, da er nur unter Spinumkehr eines Elektrons erfolgen kann, sollten die *Farben* von high-spin-Fe(III)-Komplexen ähnlich blass wie die von high-spin-Mn(II)-Komplexen sein. Tatsächlich ist das Ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ *fast farblos*. Dass andererseits hydroxo- und oxogruppenhaltige Fe(III)-Komplexe anders als entsprechende Mn(II)-Komplexe *kräftige Farben* aufweisen (*rot* bis *braun*; vgl. Verwendung von Fe_2O_3 oder FeOOH als Farbpigmente), geht auf die Erhöhung der positiven Ladung beim Übergang von Mn^{2+} nach Fe^{3+} und der damit verbundenen bathochromen Verschiebung von Ligand → Metall-CT-Absorptionen in den sichtbaren Bereich zurück.

Eisen(II)-Komplexe (d^6) enthalten in der Regel *oktaedrisches*, seltener *tetraedrisches* und nur ausnahmsweise *quadratisch-planares* (mit vierzähnigen makrocyclischen Liganden) oder *fünfzähliges* Eisen (S. 1646). Die oktaedrisch gebauten Fe^{2+}-Komplexe stellen häufig, die tetraedrisch gebauten durchwegs high-spin-Komplexe dar ($t_{2g}^4 e_g^2$- bzw. $e^3 t_2^3$-Elektronenkonfiguration mit *vier* ungepaarten Elektronen und μ_{mag} um 5.2 BM; vgl. S. 1415). Beispiele für oktaedrisch gebaute low-spin-Komplexe von Fe(II) (t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration; *kein* ungepaartes Elektron) sind $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CNR)_6]^{2+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ (phen = o-Phenanthrolin; bipy = 2,2′-Bipyridyl).

Komplexstabilitäten. High-spin-Fe^{2+} ist eine weichere Lewis-Base als high-spin-Fe^{3+} und koordiniert deshalb lieber weichere Lewis-Basen (u.a. stickstoffhaltige, weniger sauerstoffhaltige Liganden). Da die *Ligandenfeldstabilisierungsenergie* im oktaedrischen Falle für die *low-spin*-d^6-Elektronenkonfiguration wesentlich größer ist als für die *high-spin*-d^6-Elektronenkonfiguration, erfahren oktaedrische Fe(II)-Komplexe mit „starken", zum low-spin-Zustand führenden Liganden eine zusätzliche Stabilisierung. Demgemäß bildet sich etwa bei der Zugabe von o-Phenanthrolin zu einer $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$-haltigen Lösung auf dem Wege über $[Fe(H_2O)_4(phen)]^{2+}$ (high-spin) und $[Fe(H_2O)_2(phen)_2]^{2+}$ (high-spin) direkt $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (low-spin).

Magnetisches Verhalten. Ähnlich wie im Falle oktaedrischer Fe(III)-Komplexe (s.o.) liegt der low-spin-Zustand auch im Falle einer Reihe von Fe(II)-Komplexen energetisch nur wenig unterhalb des high-spin-Zustandes, sodass bereits geringe Änderungen im Ligandenbereich einen Übergang vom low- zum high-spin-Zustand herbeiführen können. Substituiert man etwa o-Phenanthrolin in low-spin-$[Fe(phen)_3]^{2+}$ durch 2-Methylphenanthrolin, so erhält man bereits einen high-spin-Komplex, da sich letzterer Ligand dem Fe^{2+} aus räumlichen Gründen weniger annähert und infolgedessen eine etwas kleinere d-Orbitalenergieaufspaltung bewirkt. In analoger Weise führt der Ersatz von einem phen in $[Fe(phen)_3]^{2+}$ durch weniger „starke" H_2O-Liganden zum Multiplizitätswechsel des Komplexes (s.o.). Auch weist der Komplex $[Fe(phen)_2(ox)]$ (ox = Oxalat) mit einem verzerrt-oktaedrischen Ligandenfeld (S. 1361) einen intermediaten Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen auf ($\mu_{mag} = 3.90$ BM). Und schließlich beobachtet man bei einer Reihe von oktaedrischen Fe(II)-Komplexen (z.B. $[Fe(phen)_2X_2]$ mit X = NCS, NCSe) wie im Falle einiger oktaedrischer Fe(III)-Komplexe (s.o.) **„Spincrossover-Phänomene"** (s. oben; bei tieferen Temperaturen: diamagnetisch ≙ low-spin-Zustand; bei höheren Temperaturen: paramagnetisch ≙ high-spin-Zustand).

Optisches Verhalten. Die für oktaedrische bzw. tetraedrische high-spin-Fe(II)-Komplexe jeweils mögliche *eine* d → d-Absorption ($^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ bzw. $^5E_g \rightarrow {}^5T_2$; vgl. S. 1372), liegt in ersterem Falle im gerade noch sichtbaren Bereich um 11 000 cm^{-1} (*blaugrün*; z.B. *blassblaugrünes* $Fe(H_2O)_6^{2+}$) und in letzterem Falle im unsichtbaren Bereich um 4000 cm^{-1}. Bei zusätzlich auftretenden Metall → Ligand-CT-Übergängen sind allerdings auch Fe(II)-Komplexe kräftig farbig (vgl. z.B. *rotes* Hämoglobin, *blaues* $[Fe(phen)_3]^{2+}$). Die beiden möglichen d → d-Absorptionen der oktaedrischen low-spin-Fe(II)-Komplexe ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ bzw. $^1T_{2g}$ vgl. S. 1372) finden sich im nichtsichtbaren ultavioletten Bereich. Allerdings sind etwa $[Fe(phen)_3]^{2+}$ und $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ aufgrund von zusätzlichen Metall → Ligand-CT-Übergängen *prächtig rot*. Eine besonders interessante Rolle spielen *„Fe(II)-Spincrossover-Komplexe"*, in denen der Spinübergang durch Bestrahlung in fester Phase mit Licht bestimmter Wellenzahl vom low- zum high-spin-Zustand erfolgt. Dieser kann als metastabiler Zustand bei ausreichend tiefen Temperaturen eine nahezu unendlich lange Lebensdauer haben (**L**ight-**i**nduced **e**xcited **s**pin **s**tate **t**rapping = LIESST) und lässt sich gegebenenfalls durch Bestrahlung mit einer anderen Wellenzahl wieder in den low-spin-Zustand zurückschalten (z.B. low-spin-$\{Fe^{II}L_6\}^{2+}[BF_4^-]_2 \leftrightarrows$ high-spin-$[Fe^{II}L_6]^{2+}[BF_4^-]_2$ (mit L = Propyltetrazol): Hinreaktion mit *grünem* Licht eines Ar^+-Lasers (514.5 nm), Rückreaktion thermisch oberhalb 40 K oder durch *rotes* Licht). Die Möglichkeit des Schaltens zwischen zwei Phasen mit stark voneinander abweichenden magnetischen und optischen Eigenschaften legen Anwendungen von low-spin-Komplexen, deren nur wenig energiereicherer high-spin-Zustand bei Raumtemperatur metastabil ist, in der optischen Informationstechnik nahe.

Eisen in der Biosphäre[1,15]

Eisen übt unter allen Elementen besonders viele Funktionen in der lebenden Natur aus und ist in Organismen in Form von *„Eisenproteinen"* wesentlich am **Sauerstofftransport** sowie an **Elektronenübertragungsreaktionen** (*„Elektronentransfer"*) beteiligt. Man unterteilt die Eisen-

[15] **Literatur.** Bücher. H. Sigel (Hrsg.): *„Iron in Model and Natural Compounds"*, Dekker, New York 1978; J. Chatt, L.M. da Pina, R.L. Richards: *„New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation"*, Acad. Press, London 1980; vgl. auch Chem. Rev. **78** (1978) 589–652; J.R. Postgate: *„The Fundamentals of Nitrogen Fixation"*, Cambridge University Press 1982; A. Müller, W.E. Newton (Hrsg.): *„Nitogen Fixation – The Chemical-Biochemical-Genetic Interface"*, Plenum Press, New York 1983; R.J. Gallon, A.E. Chaplin: *„An Introduction to Nitrogen Fixation"*, Cassell Education Limited, London 1987; ULLMANN: *„Nitrogen Fixation"*, **A17** (1991) 471–484. – Reviews. H.

Tab. 146 Eisenhaltige Wirkstoffe der Biosphäre (T = tierisch, B = bakteriell, P = pflanzlich).

Hämproteine		Nichthämoproteine	
Eisenporphinproteine	**Funktion**	**Eisenschwefelproteine**	**Funktion**
Hämoglobin	O_2-Transport (T)	Rubridoxine	Elektronentransfer (B)
Myoglobin	O_2-Speicherung (T)	Ferredoxine[a)]	Elektronentransfer (T, B, P)
Cytochrome	Elektronentransfer (T, B, P)	Nitrogenasen	N_2-Redukt. zu NH_3 (B, P)
Oxygenasen	Oxygenierungen mit O_2[b)]	**Eisenproteine**	**Funktion**
Oxidasen	O_2-Redukt. zu O_2^-, O_2^{2-}, O^{2-}		
Peroxidasen	Oxidation mit H_2O_2	Transferrine	Eisentransport (T)
Catalasen	H_2O_2-Dispr. zu H_2O/O_2	Ferritine	Eisenspeicherung (T, B, P)

a) Ferredoxine sind in Kombination mit anderen Enzymen u.a. an der „*Stickstoffixierung*“, der „*Photosynthese*“, der „*Atmung*“ in den Zellmitochondrien, der „*Kohlendioxidfixierung*“ beteiligt. – **b**) Einführung von O-Atomen aus O_2-Molekülen in Biosubstrate (Monooxygenierungen: $O_2 \rightarrow O$ (inkorporiert) + H_2O; Dioxygenierungen: $O_2 \rightarrow 2O$ (inkorporiert).

proteine in „*Hämproteine*“, welche Eisen-Porphin-Komplexe enthalten (vgl. Chlorophyll, S. 1233), sowie in „*Nichthämproteine*“, welche Eisen-Schwefel-Cluster (S. 1658) oder reine Eisen-Protein-Komplexe aufweisen. Die *Wirkstoffe* (*Enzyme* bei katalytischer Funktion) aus der Häm- und Nichthämreihe haben die in Tab. 146 wiedergegebenen Funktionen. Nachfolgend sei auf *Hämoglobin, Cytochrome, Ferredoxine, Nitrogenasen, Transferrine* und *Ferritine* kurz eingegangen:

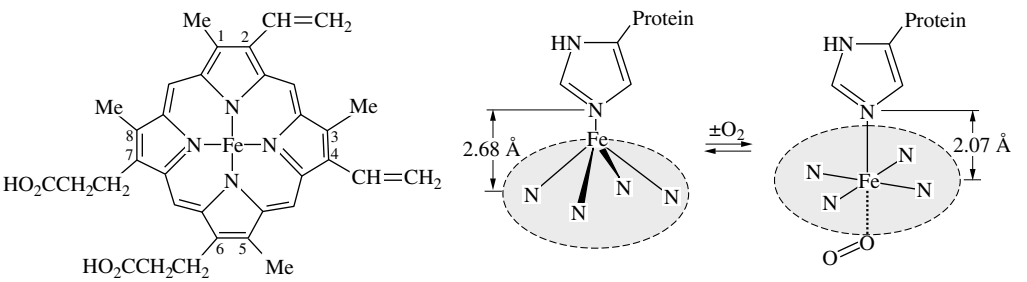
Hämoglobin der *roten Blutkörperchen* („*Erythrocyten*“) bewerkstelligt den *Sauerstofftransport* von der Lunge zum ortsfesten „*Myoglobin*“ in den Muskeln, das den Sauerstoff bei Bedarf zur *Energiegewinnung* durch metabolische Oxidation von Glucose freisetzt (**„Atmung“**). Das im Zuge letzteren Prozesses gebildete CO_2 wird durch Hämoglobin umgekehrt vom Muskel zur Lunge befördert. In *sauerstofffreiem* Hämoglobin (**„Desoxyhämoglobin“**) ist high-spin-Fe^{2+} *quadratisch-pyramidal* mit einem Porphinliganden („*Protoporphyrin*“; Fig. 337a) und einem Imidalzolrest aus dem zugehörigen Protein („*Globin*“; M_r rund 64 500 g) gebunden, wobei das Eisen ca. 0.8 Å oberhalb der Porphinebene lokalisiert ist (Fig. 337b):

$$\text{Hämoglobin} = \text{Häm} + \text{Globin} = Fe^{2+} + \text{Protoporphyrin} + \text{Globin}\,.$$

Die Porphine der verschiedenen Eisenporphinproteine unterscheiden sich in der Art der in Position 1–8 gebundenen Reste (Fig. 337) und sind anders als Protoporphyrin im Hämoglobin zum Teil auch direkt über eine derartige Position mit dem Protein verknüpft.

Rüdiger: „*Die biologische Fioxierung von Stickstoff*“, Chemie in unserer Zeit **6** (1972) 59–64; H. Vahrenkamp: „*Metalle in Lebensprozessen*“, Chemie in unserer Zeit **7** (1973) 97–103; D.O. Hall, R. Cammack, K.K. Rao: „*Chemie und Biologie der Eisen-Schwefel-Proteine*“, Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 165–173; A.V. Xavier, J.J. Moura, I. Moura: „*Novel Structures in Iron Sulfur Proteins*“, Struct. Bond. **43** (1981) 187–213; B.A. Averill: „*Fe—S and Mo—Fe—S Clusters as Models for the Active Site of Nitrogenase*“, Struct. Bond. **53** (1983) 59–104; R.H. Holm: „*Metal Clusters in Biology: Quest for a Synthetic Representation of the Catalytic Site of Nitrogenase*“, Chem. Soc. Rev. **10** (1981) 455–490; J. Erfkamp, A. Müller: „*Die Stickstofffixierung – Aktuelle chemische und biologische Aspekte*“, Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 267–278; R.R. Eady: „*The Mo-, V-, and Fe-Based Nitrogenase Systems of Azobacter*“, Adv. Inorg. Chem. **36** (1991) 77–102; Mehrere Autoren: „*Iron-Sulfur Proteins*“, Adv. Inorg. Chem. **38** (1992) 1–470 sowie **47** (1999) 1–498; D.C. Rees, M.K. Chan, J. Kim: „*Structure and Function of Nitrogenase*“, Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 89–119; A. Müller, E. Krahn: „*Zur Bildung des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase in der Natur und im Reagensglas – ein Zusammenspiel von Genetik und Chemie*“, Angew. Chem. **107** (1995) 1172–1179; Int. Ed. **34** (1995) 1071; Mehrere Autoren: „*Nitrogen Fixation in Solution*“, Coord. Chem. Rev. **144** (1995) 69–146; I. Dance: „*Understanding structures and reactivity of new fundamental inorganic molecules: metal sulfides, metallocarbohedranes, and nitrogenase*“, Chem. Commun. (1998) 523–530; D. Sellmann, J. Otz, N. Blum, F.W. Heinemann: „*On the Formation of Nitrogenase FeMo cofactors and competive catalysts: chemical principles, structural blue-prints and the relevance of iron complexes for N_2 fixation*“, Coord. Chem. Rev. **190–192** (1999); S.M. Malissak: „*The Chemistry of the Synthetic Fe—Mo—S Clusters and Their Relevance to the Structure and Function of the Fe—Mo—S Cluster in Nitrogenase*“, Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 599–662; Ch.M. Kozak, P. Mountford: „*Distickstoffaktivierung und -funktionalisierung durch Metallkomplexe: ein Durchbruch*“, Angew. Chem. **116** (2004) 1206–1209; Int. Ed. **43** (2004) 1186; D.M. Kurtz, Jr.: „*Microbial Detoxification of Superoxide: The None-Heme Iron Reductive Paradigm for Combating Oxidative Stress*“, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 902–908; F. Barrière: „*Modeling of the molybdenum center in the nitrogenase FeMo-cofactor*“, Coord. Chem. Rev. **236** (2003) 71–89.

Mit der „end-on-Addition" von molekularem Sauerstoff an Eisen(II) (Bildung von **„Oxyhämoglobin"**) geht letzteres unter Verkleinerung des Ionenradius in einen *oktaedrischen* low-spin-Zustand über und ist nunmehr in der Porphinebene lokalisiert (Fig. 337c)[16]. In der Lunge mit einem O_2-Partialdruck von ca. 100 mbar tritt fast vollständige, in den Muskelzellen mit einem O_2-Partialdruck von ca. 40 mbar etwa 60%ige Sättigung des Hämoglobins mit O_2 ein (die Sättigung von Myoglobin beträgt unter Zellbedingungen über 90%). Das Globin umhüllt die Häm-Gruppierung[16] und schützt Fe(II) vor der Oxidation mit O_2 zu Fe(III) (andere Mittel vermögen Desoxyhämoglobin allerdings zu Fe(III)-haltigem „*Methämoglobin*" zu oxidieren, während Fe^{2+}-haltiges proteinfreies Häm andererseits auch durch O_2 zu „*Hämatin*" oxidiert wird und deshalb keine O_2-Transportfähigkeit besitzt). Die *Giftwirkung* von Substanzen wie CN^-, CO, PF_3 beruht u.a. auf ihrer starken Bindung an das Hämoglobineisen, wodurch ein O_2-Transport unmöglich wird.



(a) **Häm** (b) **Hämoglobin** (c) **Oxyhämoglobin**

Fig. 337 Struktur von Hämoglobin. (a): Häm-Gruppe; (b, c): Hämoglobin in O_2-unbeladenem (b) und -beladenem (c) Zustand (der Übersichtlichkeit halber ist die Häm-Gruppe in (b, c) nur angedeutet).

Cytochrome (Tab. 146) existieren in zahlreichen, meist nur wenig voneinander unterschiedenen Arten und dienen der Elektronen- und damit der Energieübertragung in lebenden Zellen. Beispielsweise wird die Energie aus der Glucoseoxidation über Cytochrome letztendlich in Form von Adenosintriphosphat (vgl. S. 808) gespeichert. Als gemeinsames Merkmal weisen Cytochrome ein low-spin-Fe(II)- bzw. -Fe(III)-Atom auf, das oktaedrisch an einen Porphinliganden sowie an ein Imidazol-N- und ein Methionin-S-Atom des zugehörigen Proteins (Molmasse rund 12400 g) gebunden ist, wobei der Elektronentransfer über den leicht erfolgenden Übergang $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$ bewerkstelligt wird. Das sechszählige Eisen weist keine Sauerstoffaffinität auf, sodass Cytochrome keinen O_2-Transport übernehmen können, aber auch nicht durch CN^-, CO, PF_3 „vergiftbar" sind. Eine Ausnahme bildet nur „*Cytochromoxidase*", die neben Fe auch Cu enthält, und deren Eisen O_2 anlagert und demgemäß auch CN^-, CO, PF_3 (die Giftigkeit von CN^- geht wesentlich auf eine Blockierung von Cytochromoxidase zurück).

Ferredoxine (Tab. 146) sind wie die Cytochrome an Elektronentransferreaktionen beteiligt, z.B. im Zusammenhang mit der Stickstoffixierung (s.u.), Photosynthese (S. 1232), Glucoseoxidation (hier: den Cytochromen vorangesetzt). In ihnen liegen Eisen-Schwefel-Cluster vom bereits erwähnten Typus $Fe_2S_2(SR)_2$ und $Fe_4S_4(SR)_4$ vor (vgl. Formeln (a) sowie (b) auf S. 1658), in welchen high-spin-Fe(II,III) tetraedrisch von Sulfid-Schwefel („säurelabiler Schwefel", da zu H_2S protonierbar) und Schwefel aus Cystein (SR in (a), (b) = $SCH_2CH(NH_2)COOH$) des zugehörigen Proteins koordiniert ist (Rubridoxine enthalten gemäß der Formulierung $Fe(SR)_4$ keinen labilen Schwefel). Die Eisen-Schwefel-Cluster fungieren als Einelektronenüberträger, z.B. $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-} \rightleftarrows [Fe_4S_4(SR)_4]^{2-} + \ominus$.

Nitrogenasen (Tab. 146) bewirken die Reduktion von *Luftstickstoff* zu *Ammoniak*, wobei die N_2-Reduktion in Anwesenheit der – besonders eingehend untersuchten – **„FeMo-Nitrogenase"** (man kennt auch

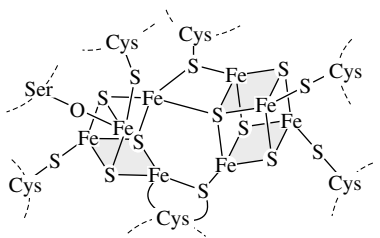
[16] Hämoglobin setzt sich aus vier tetraedrisch angeordneten und durch Ionenbindungen verknüpften Untereinheiten zusammen, von denen jede Einheit aus einer gefalteten, an der Außenseite hydrophilen Polypeptidhelix aus kondensierten Aminosäuren mit einer taschenartigen hydrophoben Öffnung besteht, in der die Häm-Gruppe gehalten wird. Die Anlagerung eines O_2-Moleküls und die damit verbundene Störung der Salzbrücken bewirkt eine Öffnung der Taschen der drei verbleibenden Untereinheiten, verbunden mit einer Affinitätszunahme der betreffenden Häm-Gruppen für O_2 (Verschiebung des O_2-Additionsgleichgewichts auf die Sättigungsseite durch das Phänomen der „*Kooperativität*"). Umgekehrtes gilt für die O_2-Abspaltung, wobei das durch Muskeltätigkeit freigesetzte CO_2 und die damit verbundene pH-Erniedrigung die O_2-Abgabetendenz zusätzlich erhöht, sodass also mit der Muskelaktivität auf dem Wege einer erhöhten CO_2-Freisetzung die zur Deckung des Energiebedarfs notwendige O_2-Übertragung von Oxyhämoglobin auf Myoglobin (besteht nur aus einer Eisenporphinprotein-Einheit) unterstützt wird.

eine FeV- sowie FeFe-Nitrogenase) stets „obligatorisch" zur Bildung von 1 mol H_2 pro 1 mol NH_3 führt. Diese u. a. durch Bakterien an Wurzelknöllchen von Hülsenfrüchten betriebene **„Stickstofffixierung"** („*Stickstoffassimilation*"; vgl. S. 654) ist neben der „Photosynthese" („Kohlendioxidassimilation"; vgl. S. 1232) der wichtigste Elementarprozess für das Leben auf der Erde (biologische Jahresweltproduktion von NH_3 aus N_2: im Bereich von 100 Kilotonnen).

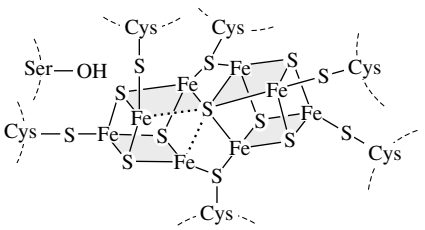
Die FeMo-Nitrogenase besteht aus dem „*Fe-Protein*" sowie aus dem „*FeMo-Protein*", welches sich seinerseits aus dem ausschließlich Eisen enthaltenden „*P-Cluster*" sowie dem „*FeMo-Cofaktor*" zusammensetzt. Im Zuge der Mg^{2+}-katalysierten, enzymatischen Hydrolyse von zwei Adenosintri- zu Adenosindiphosphaten (S. 808) wird ein Elektron auf das Fe-Protein übertragen und über den P-Cluster auf den FeMo-Cofaktor weitergeleitet. Letzerer bindet molekularen Stickstoff, aktiviert diesen und reduziert ihn sukzessive (s. u.) zu Ammoniak. Der Vorgang lässt sich wie folgt summarisch formulieren:

$$N_2 + 8\,H^+ + 8\ominus \xrightarrow[-\,16ADP^{3-},\ -\,16H_2PO_4^-]{+\,16ATP^{4-},\,+\,16H_2O} 2\,NH_3 + H_2.$$

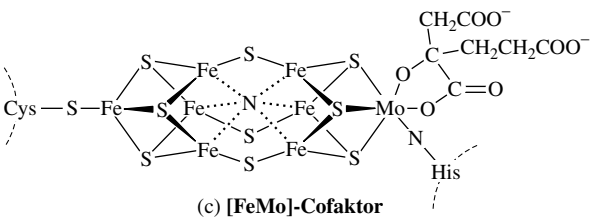
Das Fe-Protein ist ein Dimer aus identischen Untereinheiten, die über Cysteinschwefel des Proteins (Molmasse rund 60000 g) durch einen $[F_4S_4]$-Kubancluster verbrückt werden (bzgl. Fe_4S_4 vgl. S. 1658). Zur Elektronenweitergabe lagert sich das Fe-Protein an das FeMo-Protein, um sich anschließend wieder von diesem zu trennen. Zur Gesamtreduktion von einem Molekül N_2 muss diese (geschwindigkeitsbestimmende) Addition und Dissoziation mehrmals ablaufen. Das *braune* Fe-Mo-Protein (Molmasse rund 220000 g) besteht im Sinne der Formulierung $(\alpha\beta)_2$ aus zwei identischen, unabhängig N_2-reduzierenden Paaren $\alpha\beta$. Der P-Cluster, ein $[Fe_8S_7]$-Cluster, besteht in seiner oxidierten Form **$[P^{ox}]$** gemäß Fig. 338a aus einem Fe_4S_3-Untercluster, der über Cystein-Schwefel und einer FeS-Bindung mit einem Fe_4S_4-Untercluster verknüpft ist, wobei Fe_4S_3 an die α- und Fe_4S_4 an die β-Untereinheit gebunden vorliegt. Die reduzierte, nur Fe(II) enthaltende „**n**ative" Form **$[P^N]$** des P-Clusters besteht gemäß Fig. 338b demgegenüber aus zwei Fe_4S_4-Untereinheiten mit gemeinsamem – oktaedrisch von Fe koordiniertem – Schwefelatom. Die im Zuge der Oxidation $[P^N{=}] \leftrightarrows [P^{ox}] + 2\ominus$ bei gleichzeitigem Ersatz zweier zentraler FeS-Bindungen (punktiert) durch eine FeO(Serin)- und eine FeN(Cystin)-Bindung freigesetzten Elektronen und Protonen werden auf den FeMo-Cofaktor, ein Fe_7MoS_9-Cluster, weitergegeben. Der – in oxidierter und reduzierter Form gleich strukturierte – Cofaktor **[FeMo]** enthält wie der P-Cluster nur vier-zählige Eisenatome, dazu ein sechszähliges Molybdänatom. Im Sinne der Fig. 338c besteht er aus einem Fe_4S_3-Untercluster, der über 3 S-Atome mit einem Fe_3MoS_3-Untercluster verbunden ist, wobei ein durch 6 Fe- und 3 S-Atome begrenzter Hohlraum entsteht, der mit einem sechsfach koordiniertem Atom, vermutlich Stickstoff, zentriert ist.



(a) **$[P^{ox}]$-Cluster**



(b) **$[P^N]$-Cluster**



(c) **[FeMo]-Cofaktor**

HOSer = Serin = $HOCH_2CH(NH_2)COOH$
HSCys = Cystein = $HSCH_2CH(NH_2)COOH$
NHis = Histidin = $(C_3N_2H_3)CH_2CH(NH_2)COOH$
Mo-Ligand = Homocitronensäure =
$CH_2(COOH)CHOH(COOH)CH_2CH_2(COOH)$

Fig. 338 Struktur des P-Clusters und FeMo-Cofaktors des FeMo-Proteins (jeweils oxidierte und native reduzierte Form).

Der Ort der N_2-Koordination (vermutlich Mo nach Abdissoziation von Homocitrat und/oder Histiden), die Art der N_2-Koordination (vermutlich einfach- und nicht zweifach-*end-on*) sowie der Weg der Reduktion koordinierten Stickstoffs zu Ammoniak (z. B. über M═N—NH_2 oder M—NH—NH—M) bei „obligatorischer" Wasserstoffbildung ist bisher ungeklärt (vgl. S. 1779).

Transferrine (Tab. 146) stellen Proteine für den Transport von Fe(III) dar. Sie enthalten in der Regel zwei für den Einbau von Eisen geeignete Zentren, in welchen Fe(III) oktaedrisch von zwei Tyrosinat- und zwei Imidazol-Liganden aus dem Protein (Molmasse rund 80000) sowie Carbonat (bzw. Hydrogencarbonat) und Wasser (bzw. Hydroxid) koordiniert vorliegt. Das durch den Zwölffingerdarm in die Blutbahn gelangende Fe(II) muss hierbei vor seinem Einbau in das „*Serumtransferrin*" enzymatisch oxidiert werden (die Stabilität der Transferrin-Eisen-Komplexe ist hoch, sodass Transferrin selbst Fe(III) aus Phosphat- oder Citratkomplexen im Blutplasma wirkungsvoll abfängt). Eisenbeladene Transferrine geben ihr Eisen an vielen Stellen im Organismus wieder ab, insbesondere an Ferritin (im Knochenmark).

Ferritine (Tab. 146) bestehen aus Proteinen („*Apoferritine*", Molmasse rund 450000 g) sowie gespeichertem Fe(III). Die Apoferritine bewahren das schlecht lösliche aber unentbehrliche dreiwertige Eisen davor, auszuflocken, und bestehen aus 24 nicht notwendigerweise identischen Untereinheiten, die sich zu einer Kugelschale zusammenlagern. In dem dadurch entstehenden, durch Kanäle von außen erreichbaren Hohlraum können bis zu 4500 Fe(III)-Ionen in Form von übereinander liegenden, am Rande miteinander verknüpften und teilweise mit Phosphaten veresterten FeO(OH)-Schichten gespeichert werden (oktaedrische Koordination von Fe(III) mit O-Atomen). Die Eisenspeicherung erfolgt auf dem Wege über Fe(II), welches sich auf der Oberfläche des Ferritin-gebundenen FeO(OH)-Kristalls anlagert und dann durch O_2 oxidiert wird. In analoger Weise erfolgt eine Reduktion von Ferritin-gebundenem Fe(III) zu Fe(II) vor seiner Freisetzung, z. B. für die Synthese von Hämoglobin im Knochenmark.

1.2.2 Eisen(VI)-, (V)-, (IV)-Verbindungen (d^2, d^3, d^4)[1,10]

Eisen(VI). Durch *Oxidation* von Eisen(III)-hydroxid mit *Chlor* in konzentrierter Alkalilauge oder durch *elektrochemische Oxidation* von metallischem Eisen entstehen *purpurrote*, mit den entsprechenden Sulfaten SO_4^{2-} und Chromaten CrO_4^{2-} isomorphe, *paramagnetische* (2 ungepaarte Elektronen) **Ferrate(VI)** $\mathbf{FeO_4^{2-}}$ (tetraedrisch) wie Na_2FeO_4, K_2FeO_4 und $BaFeO_4$ (vgl. Potentialdiagramme, S. 1646):

$$Fe^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3\ominus \qquad (\varepsilon_0 = +2.20\,V);$$
$$Fe \quad + 4H_2O \rightleftarrows FeO_4^{2-} + 8H^+ + 6\ominus \qquad (\varepsilon_0 = +1.08\,V).$$

Sie sind in *alkalischer* Lösung einigermaßen *beständig*, zerfallen aber in *neutraler* oder *saurer* Lösung unter Oxidation von *Wasser* zu Sauerstoff und Bildung von Fe(III):

$$2FeO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + \tfrac{3}{2}O_2 + 5H_2O.$$

In analoger Weise oxidieren sie *Ammoniak* zu Stickstoff. Ihre Oxidationskraft übertrifft selbst die der Permanganate MnO_4^- (s. dort).

Eisen(IV) und (V). Auch **Ferrate(V)** $\mathbf{FeO_4^{3-}}$ (tetraedrisch) sind bekannt. Dagegen enthalten die **Ferrate(IV)** wie Sr_2FeO_4 und Ba_2FeO_4 kein isoliertes FeO_4^{4-}-Ion, sondern sind *Doppeloxide* von „Spinell-Struktur" (tetraedrische Koordination von Fe^{IV}). *Fünfwertiges* Eisen stellt in Form des hydratisierten „*Oxoeisen(V)-Ions*" $\mathbf{FeO^{3+}}$ (**„Ferryl(V)"**) möglicherweise ein Zwischenprodukt der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Fe^{3+} in H_2O und O_2 dar ($Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeO^{3+} + H_2O$; vgl. S. 536); *vierwertiges* Eisen ist in Form des hydratisierten „*Oxoeisen(IV)-Ions*" $\mathbf{FeO^{2+}}$ (**„Ferryl(IV)"**) ein Zwischenprodukt der katalytischen Zersetzung von Ozon ($Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2$). Der Zerfall von FeO^{2+} erfolgt in Anwesenheit von *überschüssigem Eisen(II)* nach $FeO^{2+} + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$, in Anwesenheit von *überschüssigem Ozon* nach: $FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$; $FeO^{2+} + OH + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$; $FeO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2 + OH^-$; $FeO^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2 + OH^-$. Die Oxidation von Fe^{2+} mit H_2O_2 führt nicht zu Fe(IV), sondern gemäß $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + OH$ („*Fentons Reagens*") zu Fe(III)). Erwähnenswert sind auch die durch Oxidation von $[Fe(diars)_2X_2]^+$ (X = Cl, Br; diars = o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$) mit konz. HNO_3 erhältlichen *Komplexe* $[Fe(diars)_2X_2]^{2+}$ mit vierwertigem Eisen (*trans*-ständige X-Liganden; tetragonal-verzerrt-oktaedrisch) sowie der mit $\{N_2S_2\}^{4-}$ erhältliche Komplex $[Fe^V\{N_2S_2\}I]$ mit fünfwertigem Eisen (quadratisch-pyramidal mit axialem I; $\{N_2S_2\}^{4-} = ArNCH_2CH_2NAr^{4-}$ mit Ar = 2-$C_6H_4S^-$). **„Ferrate(VII)** $\mathbf{Fe^{VII}O_4^-}$**"** sind wie „*Eisentetraoxid*" $\mathbf{Fe^{VII}O_4}$ *unbekannt* (vgl. hierzu RuO_4 und OsO_4).

1.2.3 Organische Verbindungen des Eisens[17]

Von Eisen sind bisher nur vergleichsweise wenige „einfache", unter Normalbedingungen metastabile Organylverbindungen FeR_n ($n = 2, 3, 4$) mit σ-gebundenen organischen Resten R bekannt, aber eine große Anzahl von Verbindungen FeR_n mit *donorstabilisiertem* Fe, mit π-gebundenen Resten bzw. mit *anorganischen neben organischen* Resten.

Eisen(II)-organyle. Vergleichsweise stabil ist das aus $FeHal_2$ und MesMgBr gewinnbare **Eisendiorganyl** „*Dimesityleisen*" $FeMes_2$ (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$), dessen magnetisches Moment von 2.69 BM für eine Konfiguration des Eisens mit 2 ungepaarten Elektronen spricht. Als weiteres Fe(II)-organyl sei das sehr stabile **Bis(cyclopentadienyl)eisen(II) $FeCp_2$** („*Ferrocen*") mit η^5-gebundenen C_5H_5-Resten genannt, das als solches sowie in Form von Derivaten eines der meist untersuchten metallorganischen Spezies darstellt (Näheres S. 1850; mit $FeCp_2$ wurde erstmals die Existenz von „Sandwich-Komplexen" bewiesen: E.O. Fischer, G. Wilkinson, Nobelpreis 1973. „*Dimethyleisen*" $FeMe_2$ entsteht offensichtlich in Lösung durch Reaktion von $FeCl_2$ mit LiMe bei tiefen Temperaturen als Zwischenprodukt des – nur bis ca. $-20\,^\circ C$ metastabilen – Addukts $[FeMe_4]^{2-}$. Stabilere **Organoferrate(II)** stellen $[Fe(Mes)_3]^-$, $[Fe(Naphthyl)_4]^{2-}$, $[FePh_6]^{4-}$ dar. Letzteres Anion zerfällt bei $20\,^\circ C$ unter Abspaltung von Diphenyl Ph_2 in $[FePh_4]^{4-}$, das H_2 unter Bildung von $[FeH_2Ph_4]^{4-}$ aufnimmt ($[FeH_2Ph_4]$ zerfällt seinerseits in $[Ph_3Fe(\mu\text{-}H)_3FePh_3]^{5-} + Ph_2$). Isolierbare Donoraddukte von FeR_2 sind etwa $[Mes_2FeD_2]$ (D = Pyridin, PhCN; D_2 = Bipyridyl) oder $[R_2Fe(diphos)]$ (diphos = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ und R = CH_2Ph, CH_2CMe_2Ph, CH_2tBu, CH_2SiMe_3), ferner von $Fe{=}CR_2$ etwa $(CO)_4Fe{=}C(OEt)R$ mit R = Me, Bu, *t*Bu, Ph.

Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit FeC-Bindungen** sind $[Fe^0(CO)_5]$, $[Fe^0(C_6H_6)_2]$ (instabil), $[Fe^{-II}(CO)_4]_2^-$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Eisen(III)-organyle vom Typ FeR_3 neigen zum Zerfall in Fe(II)-organyle (Abspaltung von R). Durch Addition von Donoren lassen sie sich in Form von **Organoferraten(III)** stabilisieren. So entsteht $[FeR_6]^{3-}$ (R = C≡CPh) durch Oxidation von $[Fe(C{\equiv}CPh)_6]^{4-}$ mit Sauerstoff.

Eisen(IV)-organyle. Eine höhere Oxidationsstufe als +3 kommt Eisen in dem aus 1-Norbornyllithium LiC_7H_{11} und $FeCl_3$ in Pentan erhältlichen diamagnetischen (!), *purpurfarbenen*, tetraedrisch gebauten, monomeren **Eisentetraorganyl** „*Tetranorbonyleisen*" $Fe(C_7H_{11})_4$ (low-spin-d^4-Elektronenkonfiguration) zu. Es zerfällt bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2} = 30$ h bei $23\,^\circ C$) und reagiert langsam mit Sauerstoff sowie verdünnter Säure.

2 Das Ruthenium und Osmium[18, 19, 20]

2.1 Die Elemente Ruthenium und Osmium[18, 19, 20]

Vorkommen

Die Edelmetalle **Ruthenium** und **Osmium** werden in der Regel vergesellschaftet mit den übrigen „*Platinmetallen*" Rhodium, Iridium, Palladium und Platin aufgefunden, und zwar sowohl in **gediegener** Form als auch in **gebundenem** Zustand (hier zusammen mit Fe-, Cr-, Ni- und Cu-Erzen; Näheres siehe bei Platin, dem häufigsten Platinmetall). Ruthenium findet sich in der Natur zudem als „*Laurit*" RuS_2, dem Homologen des Pyrits FeS_2.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Ruthenium besteht aus den 7 Isotopen $^{96}_{44}Ru$ (5.52 %), $^{98}_{44}Ru$ (1.88 %), $^{99}_{44}Ru$ (12.7 %; für *NMR-Untersuchungen*), $^{100}_{44}Ru$ (12.6 %), $^{101}_{44}Ru$ (17.0 %; für *NMR-Untersuchungen*), $^{102}_{44}Ru$ (31.6 %), $^{104}_{44}Ru$ (18.7 %), *natürliches* Osmium aus den 7 Isotopen $^{184}_{76}Os$ (0.020 %), $^{186}_{76}Os$ (1.58 %;

---

[17] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Iron*" (vgl. Vorwort); GMELIN: „*Organoiron Compounds*", Syst.-Nr. **59**; HOUBEN-WEYL: „*Organoiron Compounds*" **13/9** (1984/86); P.J. Verganini, G.J. Kubas: „*Synthesis, Structure and Properties of Some Organometallic Sulfur Cluster Compounds*", Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 261–282.

[18] **Literatur.** S.E. Livingstone: „*The Platinium Metals*", „*Ruthenium*", „*Osmium*", Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1163–1189, 1189–1209, 1209–1233; COMPR. CORD. CHEM. I/II: „*Ruthenium*", „*Osmium*" (vgl. Vorwort); GMELIN: „*Ruthenium*", Syst.-Nr. **63**; „*Osmium*", Syst.-Nr. **66**; W.P. Griffith: „*The Chemistry of the Rarer Platinum Metals: Os, Ru, Ir, Rh*", Wiley, New York 1968. Vgl. Anm. 19, 21.

[19] **Geschichtliches.** Das **Ruthenium** wurde als letztes Glied aller Platinmetalle im Jahre 1844 durch den russischen Chemiker Carl E. Claus *entdeckt* und **Osmium** 1804 durch den Engländer Smithon Tennant. Ru erhielt seinen **Namen** nach Russland (lat. Ruthenia), dem Lande des Entdeckers, Os nach dem stark riechenden Tetraoxid OsO_4: osme (griech.) = Geruch.

[20] **Physiologisches. Ruthenium** ist weder *essentiell* noch toxisch (giftiges RuO_4 bildet sich unter normalen Bedingungen nicht), **Osmium** *nicht essentiell*, aber etwas *toxisch* (Bildung von giftigem OsO_4 aus feinverteiltem Os bereits bei Raumtemperatur in Spuren).

sehr schwach radioaktiv), $^{187}_{76}$Os (1.6%; für *NMR-Untersuchungen*), $^{188}_{76}$Os (13.3%), $^{189}_{76}$Os (16.1%; für *NMR-Untersuchungen*), $^{190}_{76}$Os (26.4%), $^{192}_{76}$Os (41.0%). Die *künstlich* gewonnenen Nuklide $^{97}_{44}$Ru (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 2.88$ Tage), $^{103}_{44}$Ru (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 39.6$ Tage), $^{106}_{44}$Ru (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 367$ Tage), $^{185}_{76}$Os (Elektroneneinfang: $\tau_{1/2} = 96.6$ Tage), $^{191}_{76}$Os (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 15.0$ Tage) nutzt man für *Tracerexperimente*, das Nuklid $^{106}_{44}$Ru dient zudem in der *Medizin*.

Darstellung

Die **technische Gewinnung** der einzelnen Platinmetalle ist eine schwierige, zeitraubende Operation, die sich zur Hauptsache auf unterschiedliche *Oxidierbarkeit*, *Flüchtigkeit*, *Löslichkeit*, und *Beständigkeit* der verschiedenen Wertigkeiten gründet.

Im Einzelnen *gewinnt* man beide Elemente wie folgt: (i) Darstellung des *Rohplatins* (= *Platinkonzentrat* der Elemente Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt und gegebenenfalls Ag, Au) u.a. aus den Anodenschlämmen der elektrolytischen Reinigung des Nickels oder Goldes (Näheres S. 1722) und *Abtrennung* zunächst von Ag, Au, Pt sowie Pd (Näheres S. 1723), dann von Rh und Ir (Näheres S. 1696). – (ii) *Verflüchtigung* der verbliebenen Mischung aus **Ru(VI)** und **Os(VIII)** durch *chlorierende Röstung* als $\mathbf{RuO_4}$ und $\mathbf{OsO_4}$. – (iii) *Trennung* des Oxidgemischs $\mathbf{MO_4}$ durch Behandlung mit *Salzsäure* (→ $\mathbf{H_3RuCl_6}$-Lösung) sowie alkoholischer *Natronlauge* (→ $\mathbf{OsO_2(OH)_4^{2-}}$-Lösung). – (iv) *Komplexierung* der gebildeten **Metallate** mit *Ammoniumchlorid* (→ $\mathbf{(NH_4)_3[RuCl_6]}$ bzw. $\mathbf{[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2}$). – (v) *Reduktion* der **Komplexe** mit *Wasserstoff* zu **metallischem Ruthenium** bzw. **Osmium**. – Das mit hoher Ausbeute bei der Uranspaltung (S. 1922f) neben Plutonium auftretende „*Spaltruthenium*" stellt ein lästiges, schwer von Pu abzutrennendes Beiprodukt dar.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente **Ruthenium** und **Osmium** stellen *spröde*, *silberweiße* (Ru) bzw. *graublaue Metalle* der Dichten 12.45 bzw. 22.61 g/cm^3 dar, die bei 2310 bzw. 3045°C schmelzen sowie bei 4150 bzw. 5020°C sieden und mit *hexagonal-dichtester* Metallatompackung kristallisieren. Für weitere Eigenschaften vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Die Elemente **Ruthenium** und **Osmium** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich vom leichteren Homologen Eisen und sind als typische Vertreter der *edlen* Metalle vergleichsweise *reaktionsträge*. So werden sie von *Mineralsäuren* (einschließlich Königswasser) unterhalb 100°C nicht angegriffen; beste *Lösungsmittel* sind für beide Elemente *alkalische Oxidationsschmelzen* (z. B. NaOH-Schmelze mit Na_2O_2). Sauerstoff greift Ru und Os bei Rotglut unter Bildung von RuO_2 und OsO_4 an (feinverteiltes Os riecht an Luft nach OsO_4, das sich in Spuren bildet). Auch *Fluor* und *Chlor* reagieren mit beiden Metallen (Bildung von MF_6, MCl_3).

Verwendung, Legierungen

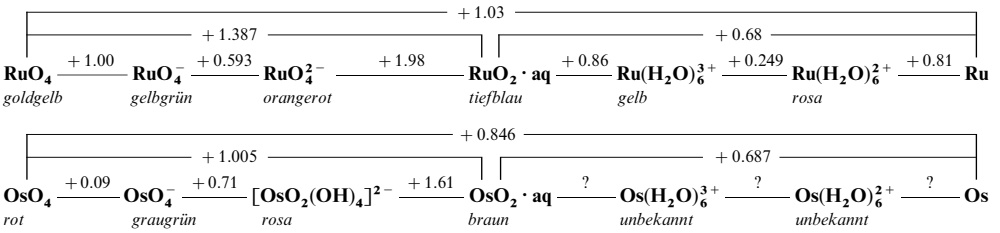
Ruthenium, das seltenste unter den Platinmetallen, dient zum *Härten* von Platin und Palladium; ebenso wird **Osmium** zur Herstellung harter **Legierungen** genutzt (z. B. für Gelenke und Lager von Instrumenten). Beide Elemente (Jahresweltproduktion: einige Tonnen) sowie geeignete **Verbindungen** vermögen als „*Hydrierungskatalysatoren*" zu wirken und werden hierzu bisweilen verwendet. Osmium diente wegen seines *hohen Schmelzpunktes* früher zur Herstellung von *Glühlampenfäden* (zunächst durch Ta, dann durch W verdrängt; der aus *Os*mium und Wolf*ram* gebildete Name „*Osram*" deutet auf diese Entwicklung hin).

Ruthenium und Osmium in Verbindungen

Die maximale **Oxidationsstufe** von Ru und Os beträgt in Verbindungen $+\mathbf{8}$ (z. B. MO_4). Als Beispiele für Verbindungen mit den Oxidationsstufen $+\mathbf{7}$ bis $-\mathbf{2}$ von Ru und Os seien genannt: $[Ru^{VII}O_4]^-$, $Os^{VI}F_6$, $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$, $[Os^{VI}NCl_4]^-$, $[M^{V}Cl_6]^-$, $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[M^{III}Cl_6]^{3-}$, $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Os^{I}(NH_3)_6]^+$, $[M^0(CO)_5]$, $[M^{-II}(CO)_4]^{2-}$. Die am häufigsten angetroffenen Oxidationsstufen sind für Ru + **3** und für Os + **4**.

Während *Ruthenium* in seinen *niedrigen* Oxidationsstufen analog Eisen eine *Kationenchemie* **in wässriger Lösung** aufweist, findet sich keine entspr. Chemie des Osmiums. In den *höheren* Oxidationsstufen

existiert im Gegensatz zu Eisen von *beiden Elementen* gleichermaßen eine wässrige *Anionenchemie*. Vgl. die **Potentialdiagramme** für Ru und OS bei **pH = 0**:



Hiernach kann sich M in saurem Milieu nicht auflösen; auch vermag sich M(IV) wie auch M(VI) nicht zu disproportionieren (Analoges gilt für Ru^{3+}).

Die **Koordinationszahlen** von zwei- bis siebenwertigem Ru und Os liegen im Bereich von *vier* bis *sechs* (z. B. tetraedrisch in $[\mathbf{Ru^{VI}}O_4]^{2-}$, $[\mathbf{Ru^{VII}}O_4]^-$, $\mathbf{M^{VIII}}O_4$; quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Ru^{II}}Cl_2(PR_3)_3]$, $[\mathbf{Os^{VI}}NCl_4]^-$; oktaedrisch in $[\mathbf{M^{II}}(CN)_6]^{4-}$, $[\mathbf{M^{III}}Cl_6]^{3-}$, $[\mathbf{M^{IV}}Cl_6]^{2-}$, $[\mathbf{M^{V}}Cl_6]^-$, $[\mathbf{Os^{VI}}O_2(OH)_4]^{2-}$, $[\mathbf{Os^{VII}}OF_5]$, $[\mathbf{Os^{VIII}}O_4(OH)_2]^{2-}$). Osmium strebt häufig höhere Koordinationszahlen an als Ruthenium (z. B. $[RuO_4]^{2-}$ und $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$) und vermag sogar siebenzählig aufzutreten (pentagonal-bipyramidal in $\mathbf{Os^{VII}}F_7$). 4fach koordinierte M(-II)-, 5fach koordinierte M(0)- sowie 6fach koordinierte M(II)-Komplexe haben Edelgaselektronenkonfiguration (Xe bzw. Rn).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Ruthenium**- und **Osmiumionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Eisengruppe S. 1309f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Im Fe-Atom sind die äußeren d-Elektronen fester an den Atomkern gebunden als im homologen größeren Ru- oder noch größeren Os-Atom bzw. im benachbarten Mn-Atom mit geringerer Kernladung. Infolgedessen erniedrigt sich die *maximal erreichbare Wertigkeit* beim Übergang von Ru/Os/Mn zu Fe von VIII/VIII/VII nach VI. Auch sinkt die Zahl der maximal gebundenen F-Atome in gleicher Richtung ($OsF_7 \rightarrow RuF_6 \rightarrow FeF_3 \leftarrow MnF_4$). Die am *häufigsten angetroffenen Oxidationsstufen* sind + 2/+ 3 für Fe, + 3/+ 4 für Ru und + 4 für Os. Demgemäß bilden sich beim Erhitzen der Eisengruppenmetalle mit Sauerstoff Fe_3O_4/Fe_2O_3, RuO_2 bzw. OsO_4. Dass die Schmelzpunkte und damit die Bindungskräfte der Metalle in Richtung Mn → Fe bzw. Tc → Ru nicht abnehmen, sondern zunehmen (vgl. Tafel IV), hängt möglicherweise mit der besonderen Stabilität der d^5-Elektronenkonfiguration (halbbesetzte d-Außenschale) zusammen und der Delokalisation von nur 2 Elektronen im Falle von metallischem Fe, Ru. In der Reihe W → Re → Os nimmt der Schmelzpunkt einsinnig ab.

Ähnlich wie die Nebengruppenmetalle bis zur 7. Gruppe zeigen auch die der 8. Gruppe eine Tendenz zur Bildung von **Metallclustern**. Von Ruthenium und Osmium sind z. B. Dimetallcluster M_2^{n+} mit Bindungen der Ordnung 2 ($n = 4$), 2.5 ($n = 5$) und 3 ($n = 6$) und Bindungsabständen von 2.3 Å (± 0.05 bis 0.1 Å) bekannt.

2.2 Verbindungen des Rutheniums und Osmiums[18, 21]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Ähnlich wie von Eisen kennt man von Ruthenium und Osmium, die beide als Hydrierungskatalysatoren fungieren, *keine binären Hydride*, wohl aber *ternäre Hydride* wie $\mathbf{Mg_2RuH_6}$ (analog: Ca_2RuH_6, Sr_2RuH_6, Ba_2RuH_6), $\mathbf{Mg_2RuH_4}$, $\mathbf{Mg_3RuH_3}$, $\mathbf{Mg_2OsH_6}$, wobei die komplexen Hexahydride im Sinne der Formu-

[21] **Literatur.** P. A. Lay, W. D. Harman: „*Recent Advances in Osmium Chemistry*", Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 219–380; Ch.-M. Che., V. W.-W. Yam: „*High-Valent Complexes of Ruthenium and Osmium*", Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 233–325; F. Bottomley: „*Nitrosyl Complexes of Ruthenium*", Coord. Chem. Rev. **26** (1978) 7–32; P. J. Dyson: „*Chemistry of Ruthenium-Carbide Clusters $Ru_5C(CO)_{15}$ and $Ru_6C(CO)_{17}$*", Adv. Organomet. Chem. **43** (1998) 44–124; G. Lavigne: „*Effect of Halides and Related Ligands on Reactions of Carbonylruthenium Complexes (Ru^0–Ru^{II})*", Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 917–930; E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage: „*From Ru(II) to Ir(III): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes*", Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 147–155; H. Hofmeier, U. S. Schubert: „*Recent developments in the Supramolecular chemistry of terpyridine-metal complexes*", Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 373–399; E. A. Medlycott, G. S. Hanan: „*Designing tridentate Ligands for Ru(II) complexes with prolonged room temperature luminescence Lifetimes*", Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 133–142; G. Malliares et al.: „*Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes*", Chem. Commun. (2003) 2392–2399.

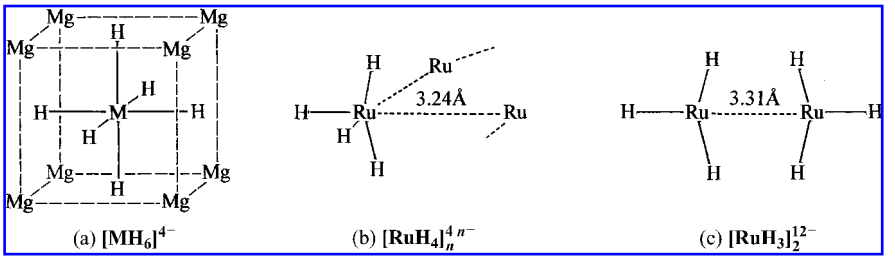


Fig. 339 Ternäre Ruthenium- und Osmiumhydride.

lierung $2\,MgH_2 \cdot MH_2$ *Dihydride* $\mathbf{MH_2}$ mit formal *zweiwertigem* Ruthenium und Osmium (d^6-Elektronenkonfiguration) enthalten. Es existieren darüber hinaus *Donoraddukte* des Dihydrids sowie auch des *Tetra-* und *Hexahydrids* $\mathbf{MH_4}$ und $\mathbf{MH_6}$ mit formal *vier-* und *sechswertigen Metallen* (d^4- und d^2-Elektronenkonfiguration, z. B. $[MH_2(PR_3)_4]$, $[MH_4(PR_3)_3]$, $[MH_6(PR_3)_2]$; vgl. hierzu Tab. 152, S. 1746).

Strukturen. Die aus den Elementen zugänglichen ternären Hydride Mg_2MH_6, Ca_2RuH_6, Sr_2RuH_6 und Ba_2RuH_6 kristallisieren wie Mg_2FeH_6 im K_2PtCl_6-Typ, wobei oktaedrisch gebaute MH_6^{4-}-Anionen (O_h-Symmetrie: M im Oktaederzentrum mit insgesamt 18 Außenelektronen) die Position einer kubisch-dichtesten Packung einnehmen. Die Erdalkalimetall-Kationen besetzen hierin alle tetraedrischen Lücken. Die Struktur lässt sich gemäß Fig. 339a auch ausgehend vom „Flussspat" CaF_2 beschreiben, in welchem man die F^--Positionen durch Erdalkalimetallkationen, die Ca^{2+}-Positionen durch MH_6^{4-}-Anionen substituiert. Die Baueinheit RuH_4^{4-} und RuH_3^{6-} der ternären Hydride Mg_2RuH_4 (*dunkelrot*) und Mg_3RuH_3 (*dunkelgrau*) leiten sich von der Gruppierung RuH_6^{4-} gemäß Fig. 339b und c durch Entfernen zweier *cis-* bzw. dreier *mer*-ständiger H-Atome ab und weisen demgemäß näherungsweise wippen- bzw. T-förmigen Bau auf (C_{2v}-Symmetrie). Die Rutheniumzentren, denen in RuH_4^{4-} und RuH_3^{6-} 16 bzw. 17 Außenelektronen zukommen, vervollständigen offensichtlich über lange RuRu-Wechselwirkungen ihr Elektronenoktadezett. Demgemäß liegen in Mg_2RuH_4 polymere Einheiten $[RuH_4]_n^{4n-}$ mit $\cdots$ RuRuRu $\cdots$-Zick-Zack-Ketten (Fig. 339b), in Mg_3RuH_3 dimere Einheiten $[RuH_3]_2^{12-}$ (Fig. 339c) vor.

Unter den Phosphan-Addukten haben die Komplexe $[MH_2(PR_3)_4]$ der Dihydride (gewinnbar durch Hydrierung von $MCl_2(PR_3)_4$) oktaedrischen Bau mit (meist) *cis*-ständigen H-Atomen. Sie *dissoziieren* in Lösung teilweise in PR_3 und $[MH_2(PR_3)_3]$ (dimer über zwei H-Bindungen), lassen sich zu $[MH_3(PR_3)_4]^+ = [MH(H_2)(PR_3)_4^+]$ mit η^2-gebundenen H_2-Molekülen protonieren (vgl. S. 1744) und können mit starken Basen zu $[MH(PR_3)_4]^+$ *deprotoniert* werden. Die Tetrahydride $[MH_4(PR_3)_3]$ haben für M = Ru im Sinne der Formulierung $[RuH_2(H_2)(PR_3)_3]$ wohl vielfach oktaedrischen Bau (zwei η^1-gebundene H-Atome, ein η^2-gebundenes H_2-Molekül, drei Phosphanliganden; formal zweiwertiges Ruthenium mit 18 Valenzelektronen; vgl. S. 1744), für M = Os pentagonal-bipyramidalen Bau (vier η^1-gebundene H-Atome in äquatorialen Positionen, drei Phosphanliganden in einer äquatorialen und beiden axialen Positionen; formal vierwertiges Osmium mit 18 Valenzelektronen). Unter den Hexahydriden $[MH_6(PR_3)_2]$ nimmt nach Berechnungen die Ru-Verbindung eine nicht-klassische Struktur mit η^2-gebundenen H_2-Molekülen, die Os-Verbindung die klassische Struktur mit sechs η^1-gebundenen H^--Ionen ein (vgl. S. 1744). Bezüglich der Carbonyl-Addukte $MH_2(CO)_4$ vgl. S. 1780.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Tab. 147 gibt alle von Ruthenium und Osmium gebildeten *binären* **Halogenide**, nachfolgende Zusammenstellung die höchst- und niedrigstwertigen Halogenide beider Elemente wieder (Zwischenglieder jeweils bekannt):

RuF_6	$RuCl_4$	$RuBr_3$	RuI_3		OsF_7	$OsCl_5$	$OsBr_4$	OsI_3
RuF_3	$RuCl_2$	$RuBr_2$	RuI		OsF_4	$OsCl_3$	$OsBr_3$	OsI

Hiernach nimmt die *Stabilität* der Verbindungen mit Metallen hoher Oxidationsstufen in Richtung Ru → Os sowie I → Br → Cl → F zu und in umgekehrter Richtung ab. Die fehlenden *Hepta-, Hexa-, Penta-* und *Trihalogenide* existieren selbst als *Halogenokomplexe* nicht, während von den unbekannten *Tetrahalogeniden* ($RuBr_4$, RuI_4, OsI_4) derartige Komplexe

bekannt sind ($RuBr_6^{2-}$, OsI_6^{2-}). Die *Di-* und *Monohalogenide* sind schlecht bis nicht charakterisiert. Man kennt jedoch viele Donoraddukte der Dihalogenide, z. B. oktaedrische Phosphankomplexe $[MX_2(PR_3)_4]$ (oktaedrisch), in welchen M ein Elektronenoktadezett zukommt. Die Tab. 147 informiert ferner über die von Ru und Os gebildeten **Halogenidoxide.**

Wichtiger unter den in Tab. 147 aufgeführten Verbindungen ist insbesondere „*Rutheniumtrichlorid*" $RuCl_3$, das in Form des handelsüblichen, in Wasser, Alkohol, Aceton usw. löslichen, *dunkelroten* Komplexes $RuCl_3 \cdot 3H_2O = [RuCl_3(H_2O)_3]$ (oktaedrisch) als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Ru-Verbindungen und -Komplexe dient.

Darstellung. Ruthenium sowie Osmium gehen bei der *Fluorierung* unter Druck und erhöhter Temperatur in *braunes* **Ruthenium-** sowie *zitronengelbes* **Osmiumhexafluorid MF_6** (d^2-Elektronenkonfiguration) über. OsF_6 lässt sich unter *drastischen* Bedingungen (400 bar, 600 °C) darüber hinaus zu *gelbem*, unter Normalbedingungen zersetzlichem **Osmiumheptafluorid OsF_7** (d^1) fluorieren (ReF_7 und instabileres OsF_7 stellen die *höchstwertigen* Halogenide der Übergangselemente dar; vgl. IF_7 bei den Hauptgruppenele-

Tab. 147 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Ruthenium und Osmium[b] (ΔH_f in kJ/mol).

	Fluoride		Chloride		Bromide		Iodide		Oxide	
M(VIII)	–		–	–			–	–	**RuO_4**[c] *gelb* 25 °C − 239 kJ T_d (4)	**OsO_4**[c] *gelb* 40 °C − 386 kJ T_d (4)
M(VII)	–	**OsF_7** *gelb* Zers. D_{5h} (7)	–	–	**Verbindung** Farbe Smp.*) ΔH_f Struktur (KZ)*		–	–		
M(VI)	**RuF_6**[c] *braun* 54 °C O_h (6)	**OsF_6**[c] *gelb* 34 °C O_h (6)	–	–	*) Z = Zersetzung Tetr. = Tetramer Dim. = Dimer		–	–	**RuO_3** nur in Gasphase	**OsO_3** nur in Gasphase
M(V)	**RuF_5**[c] *grün* 86.5 °C Tetr. (6)	**OsF_5**[c] *braun* 70 °C Tetr. (6)	–	**$OsCl_5$** *schwarz* 160 °C Dim. (6)	–	–	–	–	–	–
M(IV)	**RuF_4** *rot* ? VF_4 (6)	**OsF_4** *gelb* 230 °C IrF_4 (6)	**$RuCl_4$** *rot* − 30 °C ? (6)	**$OsCl_4$**[c] *rot* ? ? (6)	– nur $RuBr_6^{2-}$	**$OsBr_4$** *schwarz* 350 °C ? (6)	–	– nur OsI_6^{2-}	**RuO_2** *blau* − 305 kJ TiO_2 (6)	**OsO_2** *gelb* ? TiO_2 (6)
M(III)	**RuF_3** *braun* 650 °C ? VF_3 (6)	–	**$RuCl_3$**[d] *dunkel* 730° (Z) − 250 kJ $CrCl_3$ (6)	**$OsCl_3$** *dunkel* 450° (Z) − 190 kJ $CrCl_3$ (6)	**$RuBr_3$** *dunkel* 500° (Z) − 184 kJ ZrI_3 (6)	**$OsBr_3$** *dunkel* 340 °C − 98 kJ ZrI_3 (6)	**RuI_3** *schwarz* ? (Z) − 159 kJ ZrI_3 (6)	**OsI_3** *schwarz* ? ? ZrI_3 (6)	**Ru_2O_3** nur als Hydrat	–
M(II)	–	–	**$(RuCl_2)$**[e] *braun*	–[e]	**$(RuBr_2)$**[e] *schwarz*	–[e]	**(RuI_2)**[e] *dunkel*	**OsI_2** *dunkel*	–	–
M(I)	–	–	–[e]	–	–[e]	–	–[e]	**OsI**[f]	–	–

a) Von den **Halogenidoxiden** seien genannt: *orangefarbenes* **$Os^{VIII}O_3F_2$** (molekulare α-Form mit D_{3h}-Symmetrie; polymere *β*-Form; Smp. 170 °C); *burgunderrotes* **$Os^{VIII}O_2F_4$**; (C_{2v}-Symmetrie, Smp. 90 °C); **$Os^{VIII}OF_6$**; *gelbgrünes* **$Os^{VII}O_2F_3$** (D_{3h}-Symmetrie; Zers. 60 °C); **$Ru^{VI}OF_4$** (schlecht charakterisiert); *blaugrünes* **$Os^{VI}OF_4$** (C_{4v}-Symmetrie; Smp. 82 °C); *dunkelbraunes* **$Os^{VI}OCl_4$** (Smp. 32 °C, Sdp. 200 °C; schwach assoziierte quadratische $OsOCl_4$-Pyramiden). – **b**) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1676). – **c**) **RuO_4**/**OsO_4**: Sdp. 40/130 °C; **RuF_6**: Zers. 200 °C in RuF_5; **OsF_6**: Sdp. 47.5 °C; **RuF_5**: Sdp. 227 °C, ΔH_f − 843 kJ/mol; **OsF_5**: Sdp. 233 °C; **$OsCl_4$**: ΔH_f: − 255 kJ/mol. – **d**) α-Form; *β*-**$RuCl_3$** (*dunkelbraun*, „ZrI_3-Struktur"; Zers. 450 °C in α-$RuCl_3$). – **e**) Die Halogenide **RuX_2** und **RuX** (X = Cl, Br, I) sollen sich als Zwischenprodukte der Reduktion von RuX_3 mit H_3PO_2 bilden. **MX_2** existiert in Form vieler Donoraddukte wie $[MX_2(PR_3)_4]$; einfache **MX**-Donoraddukte sind unbekannt. – **f**) Metallisch grau.

menten). Unter normalen oder leicht erhöhtem Druck werden Ru und Os in der Hitze nur zu *dunkelgrünem* **Ruthenium-** sowie *blaugrünem* **Osmiumpentafluorid MF_5** (d^3) fluoriert (die Pentafluoride entstehen auch als Produkte der thermischen Zersetzung der Hexafluoride). Sie lassen sich mit *Iod* bzw. *Wasserstoff* bzw. *Wolframhexacarbonyl* zu *ockergelbem* **Ruthenium-** sowie *gelbem* **Osmiumtetrafluorid MF_4** (d^4), RuF_5 mit I_2 bei 250 °C zudem zu *braunem* **Rutheniumtrifluorid RuF_3** (d^5) *reduzieren*.

Unter den übrigen *dunkelroten* bis *schwarzen* Halogeniden (Tab. 147) entsteht sehr zersetzliches **Osmiumpentachlorid $OsCl_5$** (d^3) durch Einwirkung von *Bortrichlorid* auf OsF_6 bei −196 °C, **Ruthenium-** sowie **Osmiumtetrachlorid MCl_4** bzw. **Osmiumtetrabromid $OsBr_4$** (d^4) *aus den Elementen* unter Druck bei erhöhter Temperatur. **Rutheniumtrichlorid $RuCl_3$** (d^5) ist ebenfalls aus den Elementen darstellbar, und zwar bildet sich aus metallischem Ruthenium und *Chlor* (mit CO verdünnt) bei 330 °C *dunkelbraunes* β-$RuCl_3$, das beim Erhitzen in einer Cl_2-Atmosphäre bei 450 °C in *schwarzes* α-$RuCl_3$ übergeht. Andererseits erhält man beim Eindampfen einer Lösung von RuO_4 in Salzsäure *dunkelrotes* $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (s. o.). *Schwarzes* **Rutheniumtribromid $RuBr_3$** bzw. **-triiodid RuI_3** (d^5) bildet sich wie $RuCl_3$ aus den Elementen bzw. aus RuO_4 und HX. Die in Tab. 147 zudem aufgeführten Halogenide **OsX_3** (X = Cl, Br, I; gewinnbar durch thermische Zersetzung von $OsCl_4$, $OsBr_4$ bzw. $(H_3O)_2OsI_6$), **RuX_2** (X = Cl, Br, I) und **OsI**, stellen schlecht charakterisierte, *graue* bis *schwarze* Feststoffe dar.

Reduziert man salzsaure Lösungen von $RuCl_3$ *elektrochemisch* oder *chemisch* (mit Ti^{3+} oder H_2/Pt-Schwamm), so entstehen *tintenblaue* Lösungen, die zweiwertiges Ruthenium in Form hydratisierter Chlorokomplexe enthalten und zur Präparation von Ru(II)-Komplexen genutzt werden. Sie lassen sich durch Zugabe von $AgBF_4$ (Fällung von Cl^- als AgCl) in Lösungen des *rosafarbenen* Ions $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ verwandeln (s. u.).

Strukturen (vgl. Tab. 147 sowie S. 1750). Während die Halogenide **MX_7** und **MX_6** auch in kondensierter Phase als *Monomere* vorliegen (D_{5h}- bzw. O_h-Molekülsymmetrie), bilden die Halogenide **MX_5** *Tetramere* bzw. *Dimere* (Tab. 147), die Halogenide **MX_4** *Raumstrukturen* (OsF_4 mit „IrF_4-Struktur"), *Schichtstrukturen* (RuF_4 mit „VF_4-Struktur") bzw. *Kettenstrukturen* ($OsCl_4$ mit *trans*-kantenverknüpften $OsCl_6$-Oktaedern; Strukturen von $RuCl_4$ und $OsBr_4$ unbekannt) und die Halogenide **MX_3** *Raumstrukturen* (RuF_3 mit „VF_3-Struktur"), *Schichtstrukturen* (α-$RuCl_3$, $OsCl_3$ mit „$CrCl_3$-Struktur") und *Kettenstrukturen* (β-$RuCl_3$, $RuBr_3$, RuI_3 mit nicht zentrierter „ZrI_3-Struktur" und abwechselnd kurzen sowie langen RuRu-Bindungen von ca. 2.7 und 3.1 Å; Strukturen von $OsBr_3$ und OsI_3 wohl analog).

Eigenschaften. Einige Kenndaten der Ruthenium- und Osmiumhalogenide sind in der Tab. 147 wiedergegeben. – Die Thermostabilität von MX_n sinkt, wie oben bereits erwähnt, mit wachsendem *n* und in Richtung X = F > Cl > Br > I. Demgemäß geht das Heptafluorid OsF_7 leicht in das Hexafluorid OsF_6 über, und selbst die Hexafluoride MF_6 zerfallen beim gelinden Erwärmen noch leicht in die Pentafluoride MF_5, welche ihrerseits aber unzersetzt verdampfbar sind (die farblosen Dämpfe enthalten monomere, trigonal-bipyramidale Moleküle MF_5). Die höchsten Chloride, $RuCl_4$ bzw. $OsCl_5$, zersetzen sich bereits bei tiefen Temperaturen in $RuCl_3$ bzw. $OsCl_4$, die Tetrahalogenide $OsCl_4$, $OsBr_4$ bzw. OsI_4 (nur als OsI_6^{2-} bekannt) beim mehr oder minder starken Erwärmen in OsX_3. Die Hydrolyseneigung ist bei den höherwertigen Halogeniden MF_5 und insbesondere MF_6 sehr groß, während die dreiwertigen Halogenide – aus kinetischen Gründen – wasserbeständiger sind. So enthält eine frisch bereitete Lösung von $[RuCl_3(H_2O)_3]$ kein freies Chlorid (keine Fällung von AgCl bei Zusatz von Ag^+). Mit der Zeit – insbesondere in verdünnter Salzsäure – erfolgt jedoch Hydrolyse unter Bildung von Chlorid sowie der *gelben* Komplexe *cis*- und *trans*-$[RuCl_2(H_2O)_4]^+$, $[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$ und schließlich $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ (bezüglich des Substitutionsmechanismus vgl. S. 1385). Aufgrund der nur sehr langsam erfolgenden Substitution von Halogenid gegen Wasser ist die Löslichkeit von RuX_3 (X = Cl, Br, I; Analoges gilt für OsX_3) „augenscheinlich" gering.

Komplexe der Ru- und Os-Halogenide. In *konzentrierter Salzsäure* bildet sich aus $[RuCl_3(H_2O)_3]$ auf dem Wege über *dunkelgrünes trans*-$[RuCl_4(H_2O)_2]^-$ und *rotes* $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ der *rote* M(III)-Komplex $[RuCl_6]^{3-}$ (die Hydrolysegeschwindigkeit der *Chlorokomplexe* $[RuCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ nimmt mit *n* zu und beträgt für $RuCl_6^{3-}$ in H_2O nur wenige Sekunden, für $RuCl(H_2O)_5^{2+}$ ca. 1 Jahr). Die erwähnten Chlororuthenate(III) *katalysieren* die Reduktion von Fe^{3+} durch H_2O_2 und die Wasseranlagerung an Acetylen. Als weitere *Halogenokomplexe* der Ruthenium(III)- und Osmium(III)-halogenide seien genannt: $[RuF_6]^{3-}$, $[MCl_6]^{3-}$, $[MBr_6]^{3-}$ und $[OsI_6]^{3-}$. Man kennt auch das Ion $[Ru_2^{III}X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br; RuX_6-Oktaeder mit gemeinsamer Fläche und kurzem, für eine RuRu-Bindung sprechenden RuRu-Abstand von 2.72 bzw. 2.86 Å, das zu $Ru_2^{II/III}Cl_9^{4-}$ reduzierbar und zu $Ru_2^{III/IV}Cl_9^{2-}$ sowie $Ru_2^{IV}Cl_9^-$ oxidierbar ist, ferner das Ion $[Os_2^{III}X_8]^{2-}$ (X = Cl, Br) mit einer OsOs-Dreifachbindung (s. u.). Es ist auch eine Reihe von Addukten der Trihalogenide mit neutralen Donoren, z. B. $[MX_3(PR_3)_3]$ (X = Cl, Br, I) bekannt. Beispiele für M(V)- und M(IV)-Komplexe sind die von MX_5 sowie MX_4 abgeleiteten oktaedrischen *Halogenokomplexe* $[MF_6]^-$, $[OsCl_6]^-$ sowie $[MF_6]^{2-}$, $[MCl_6]^{2-}$, $[MBr_6]^{2-}$, $[OsI_6]^{2-}$ ($RuBr_4$ und OsI_4 existieren nur in Form derartiger Komplexe, welche sich durch Oxidation HX-saurer MX_3-Lösungen mit Halogen gewinnen lassen).

Von Ru- und Os-Halogeniden sind darüber hinaus sehr viele M(II)-Komplexe bekannt. So setzt sich etwa $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ mit *Triphenylphosphan* in Ethanol zur *rotbraunen* Verbindung $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (quadratisch-pyramidal) um, die mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von PPh_3 in den Komplex $[RuH_2(PPh_3)_4]$ (oktaedrisch; nimmt N_2 zu $[RuH_2(N_2)(PPh_3)_3]$ auf), mit H_2 in den Komplex $[RuHCl(PPh_3)_3]$ (trigonal-bipyramidal) überführbar ist. Letzterer Komplex ist einer der aktivsten *Hydrierungskatalysatoren* (vgl. S. 1706). Behandelt man andererseits eine alkoholische $RuCl_3 \cdot 3H_2O$-Lösung mit PPh_3 in Anwesenheit von CO, so entsteht die Verbindung $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]$, die sich mit Zink in Anwesenheit von CO zu $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ reduzieren lässt. Aus der Reihe der Os(II)-Komplexe seien genannt: $[OsCl_2(PR_3)_4]$, $[OsCl_2(PPh_3)_3]$, $[OsCl_2(N_2)(PR_3)_2]$, $[OsH_2(PR_3)_4]$.

Cyanide (vgl. S. 1759). *Binäre* Cyanide sind nur von Ruthenium bekannt, und zwar soll sich bei Zugabe von KCN zur oben erwähnten „*blauen* $RuCl_2$-Lösung" das Dicyanid **$Ru(CN)_2$**, bei der Oxidation von $[Ru(NH_2Me)_6]^{2+}$ mit Luftsauerstoff das hydratisierte Tricyanid **$Ru(CN)_3$** bilden. Ruthenium und Osmium bilden ferner *farblose* **Hexacyanometallate(II)** **$[M(CN)_6]^{4-}$** und *gelbe* **Hexacyanometallate(III)** **$[M(CN)_6]^{3-}$** (jeweils oktaedrisch; mit 18- bzw. 17-Außenelektronen für M; vgl. hierzu S. 1759). Die Verbindungen $K_4[Ru(CN)_6]$ und $K_4[Os(CN)_6]$ entstehen etwa beim Kochen wässriger Lösungen von K_2RuO_4, $K_2[OsO_2(OH)_4]$ oder von $RuCl_3$ mit KCN, die Verbindungen $K_3[Ru(CN)_6]$ und $K_3[Os(CN)_6]$ bei der Oxidation von $K_4[M(CN)_6]$ mit MnO_4^-, H_2O_2 oder Ce(IV). Die Redoxsysteme $[M(CN)_6]^{4-}/[M(CN)_6]^{3-}$ wirken hierbei *stärker oxidierend* (ε_0 für die Ru- bzw. Os-Verbindungen $= +0.860$ bzw. $+0.634$ V) als das vergleichbare System $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($\varepsilon_0 = +0.361$ V; vgl. S. 1650). Analog $[Fe(CN)_6]^{4-}$ lassen sich die Cyanoruthenate(II) und -osmate(II) $[M(CN)_6]^{4-}$ zu $H_4M(CN)_6$ *protonieren* (enthalten MCNH-Gruppen) und zu $[M(CNMe)_6]^{2+}$ *methylieren*. Auch führt die Einwirkung von Fe(III) ebenfalls zu *farbigen* Produkten („*Ruthenium-Purpur*" $Fe_4^{III}[Ru^{II}(CN)_6]_3$, $Fe^{III}[Os^{II}(CN)_6]^-$; vgl. „Berliner Blau"). Schließlich lassen sich Prussiat-analoge Komplexe wie $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$, $[Ru(CN)_5NO_2]^{4-}$ synthetisieren. Durch Röntgenbestrahlung von $K_4[Rn(CN)_6]$ bzw. Elektronenbeschuss von $K_4[Os(CN)_6]$ sollen **Pentacyanometallate(I)** **$[M(CN)_5]^{4-}$** entstehen.

Azide (S. 1761). Analog $[M(CN)_6]^{3-}$ bildet Ru(III) ein *ziegelrotes*, sehr explosives **Hexazidoruthenat(III)** **$[Ru(N_3)_6]^{3-}$** (wohl oktaedrisch, aus $RuCl_3$ mit überschüssigem N_3^-).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Ruthenium und Osmium bilden die *binären* „*Oxide*" **MO_4**, **MO_3** und **MO_2** (MO_3 nur in der Gasphase; vgl. Tab. 147, S. 1670, sowie S. 1762), Ruthenium ferner ein „*Hydroxid*" **$Ru_2O_3 \cdot xH_2O$**. Auch existieren von einigen Oxidationsstufen beider Elemente „*Salze*" bzw. „*Metallate*" (formal Produkte der Umsetzung von isolierten bzw. nicht isolierbaren Oxiden mit Säuren bzw. Basen). Schließlich kennt man *binäre* „*Sulfide*", „*Selenide*" und „*Telluride*" **MY_2**.

Ruthenium- und Osmiumoxide. Darstellung. Starke *Oxidationsmittel* wie HNO_3, $KMnO_4$, HIO_4, Ce(IV) oder Cl_2 oxidieren zwei- bis siebenwertiges, in Wasser gelöstes Ruthenium bzw. Osmium zu *goldgelbem* **Ruthenium-** bzw. **Osmiumtetraoxid MO_4**. Die (flüchtigen) Verbindungen, welche die *höchstwertigen* Oxide der Übergangselemente darstellen (vgl. XeO_4 bei den Hauptgruppenelementen), lassen sich durch Absublimieren, Ausblasen mit inerten Gasen oder Extrahieren mit CCl_4 von der wässrigen Lösung trennen. Auch beim Erhitzen von metallischem Ru und Os im Sauerstoffstrom auf 800 bzw. 300 °C verflüchtigen sich die Metalle als MO_4, während bei höheren Temperaturen (1200 °C) und niedrigem Sauerstoffdruck die Verflüchtigung im wesentlichen als **Ruthenium-** bzw. **Osmiumtrioxid MO_3** (nur in der Gasphase stabil) erfolgt. Beim Erhitzen von Ru mit Sauerstoff im abgeschlossenen System auf 1000 °C bzw. von Os mit OsO_4 oder NO auf 600–650 °C entsteht andererseits *tiefblaues* **Ruthenium-** bzw. *dunkelbraunes* **Osmiumdioxid MO_2** (die *blaue* Farbe von RuO_2 geht möglicherweise auf Spuren $Ru^{3+/2+}$ zurück). Hydratisiertes, nicht entwässerbares **Diruthenium-trioxid $Ru_2O_3 \cdot xH_2O$** bildet sich beim Versetzen einer wässerigen $RuCl_3 \cdot 3H_2O$-Lösung mit NaOH als *schwarzes* Produkt (vgl. $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$).

Eigenschaften. Die Tab. 147 (S. 1670) gibt einige *Kenndaten* der Ru- und Os-Oxide wieder. Die Dioxide **MO_2** („Rutil-Struktur") verflüchtigen sich erst bei hohen Temperaturen und

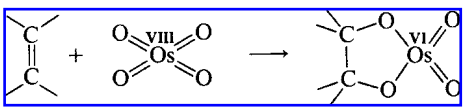
sind *wasser*- und *säureunlöslich*. Die *gelben* flüchtigen Tetraoxide **MO_4** (tetraedrisch; RuO/OsO-Abstände = 1.705/1.711 Å) *riechen* nach Ozon (Ru) bzw. Chlordioxid (Os), *lösen* sich in *Wasser* mäßig, in verdünnten *Säuren* (H_2SO_4) gut (Ru) bzw. mäßig (Os), in *Alkalilaugen* gut (Bildung von Metallaten, s. u.), in CCl_4 sehr gut, *schmelzen* bei niedrigen Temperaturen (25 bzw. 40 °C) und *sieden* bei 40 bzw. 130 °C unter Bildung *gelber*, die Atmungsorgane empfindlich angreifender *giftiger* Dämpfe (OsO_4 verursacht gefährliche Augenerkrankungen). Beide Tetraoxide besitzen *saure* Eigenschaften und wirken als sehr kräftige (Ru) bzw. kräftige *Oxidationsmittel* (vgl. Potentialdiagramm, S. 1668).

Demgemäß zerfällt RuO_4 beim gelinden Erhitzen – zum Teil explosionsartig – in RuO_2 und O_2, wogegen OsO_4 gegen Zerfall thermostabiler ist. Auch löst sich RuO_4 in verdünnter bzw. konzentrierter KOH-Lösung bei 0 °C unter Reduktion zu Ruthenat(VII) bzw. Ruthenat(VI):

$$4\,RuO_4 \xrightarrow[-2H_2O,\ -O_2]{+4OH^-} 4\,RuO_4^- \xrightarrow[-2H_2O,\ -O_2]{+4OH^-} 4\,RuO_4^{2-},$$

während sich OsO_4 in Alkalilaugen ohne Reduktion zu Osmat(VIII) unter Bildung von $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ auflöst. Verdünnte HCl reduziert RuO_4 zu *tiefrotem* $[Ru^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ bzw. zu $[Ru_2^{IV}OCl_{10}]^{4-}$ (lineare RuORu-Gruppe), konzentrierte HCl greift auch OsO_4 an (Bildung von $[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$).

Verwendung. Osmiumtetraoxid dient in der organischen Chemie als Oxidationsmittel. Und zwar reagiert es in organischen Lösungsmitteln (Ether, Benzol) mit Olefinen unter Bildung von 1,2-Diolato-Komplexen, z. B.:



die hydrolytisch in organische *cis*-Diole >COH—COH< und Osmat(VI) gespalten werden können. Da sich letzteres durch H_2O_2 oder ClO_3^- wieder zu OsO_4 oxidieren lässt, können Alkene in Anwesenheit von H_2O_2 oder ClO_3^- durch OsO_4 als Katalysator in *cis*-Diole überführt werden.

Ruthenate und Osmate (Oxokomplexe von Ru, Os). Aus den beim Auflösen von OsO_4 in starken *Alkalilaugen* entstehenden *roten* Lösungen des diamagnetischen **Hydroxoosmats(VIII) $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$** (d^0-Elektronenkonfiguration; „*Perosmat*“) lassen sich *rote* Alkalimetallsalze wie $M^I_2[OsO_4(OH)_2]$ (M^I = Alkalimetall oder $\frac{1}{2}$ Erdalkalimetall; oktaedrisches Anion mit *cis*-ständigen OH-Gruppen) isolieren. In *Fluorid*-haltigem Wasser entsteht analog gebautes, *gelbes* „*Fluoroosmat(VIII)*“ *cis*-$[OsO_4F_2]^{2-}$. Bei Einwirkung von konzentriertem *Ammoniak* geht Osmat(VIII) andererseits in *orangefarbenes* „*Nitridoosmat(VIII)*“ $[OsO_3N]^-$ (tetraedrisch; isolierbar z. B. als Kaliumsalz) über, das eine kovalente Os≡N-Dreifachbindung enthält (OsO-/OsN-Abstände 1.78/1.63 Å; vgl. S. 1352).

Die Reduktion von $[OsO_3N]^-$ mit HX (X = Cl, Br, I) führt zu *roten* diamagnetischen „*Halogenonitrido-osmaten(VI)*“: $[OsNX_5]^{2-}$ (oktaedrisch; isolierbar mit kleinen Kationen; X *trans*-ständig zu N schwächer gebunden: OsN-/$OsCl_{cis}$-/$OsCl_{trans}$-Abstände = 1.614/2.361/2.605 Å) und $[OsNX_4]^-$ (quadratisch-pyramidal; isolierbar mit großen Kationen; OsN-/OsCl-Abstände = 1.604/2.310 Å). Man kennt auch entsprechende Ionen $[RuNX_5]^{2-}$ und $[RuNX_4]^-$.

Den Osmaten(VIII) analoge „*Ruthenate(VIII)*“ sind unbekannt (es soll Donoraddukte $RuO_4 \cdot D$ mit D = Amin geben, die möglicherweise analogen Bau wie $OsO_4 \cdot D$ (trigonal-bipyramidal) aufweisen). Wie oben bereits angedeutet, bildet sich beim Auflösen von RuO_4 in *Alkalilaugen* das mit Permanganat MnO_4^- formelgleiche **Ruthenat(VII) RuO_4^-** (d^1; „*Perruthenat*“; *paramagnetisch*, tetraedrisch gebautes Ion), das auch beim Behandeln von Ruthenium mit einer Salpeter-haltigen Alkalischmelze sowie durch Oxidation von Ruthenat(VI)-Lösungen mit der stöchiometrischen Menge Chlor ($RuO_4^{2-} + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow RuO_4^- + Cl^-$) und anderen starken Oxidationsmitteln (z. B. ClO^-, Br_2) entsteht. Es wirkt wie RuO_4 stark oxidierend und wird z. B. von *Alkalilauge* (s. o.) oder *Iodid* ($RuO_4^- + I^- \rightarrow RuO_4^{2-} + \frac{1}{2}I_2$) zu *orangefarbenem* alkalistabilem **Ruthenat(VI) RuO_4^{2-}** (d^2, *paramagnetisches*, tetraedrisches Ion), wel-

ches in Form von Salzen wie $M^I_2[RuO_4]$ oder $Ba[RuO_3(OH)_2]$ (trigonal-bipyramidales Ion mit *trans*-ständigen OH-Gruppen) isolierbar ist.

Anders als bei Ru(VIII) lässt sich die Reduktion von Os(VIII) nur schwer auf der siebenwertigen Stufe aufhalten. *Graugrünes* **Osmat(VII) OsO_4^-** (d^1, *paramagnetisch*) lässt sich etwa aus OsO_4 durch Reduktion mit I^- in Anwesenheit großer Kationen gewinnen (Bildung von $Ph_4As[OsO_4]$; man kennt auch $M^I_5[OsO_6]$ mit M^I = Li, Na). Die meisten Reduktionsmittel wie Nitrit oder Alkohol führen Osmat(VIII) in wässriger Lösung in *diamagnetisches rosafarbenes* **Osmat(VI) $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$** (d^2, oktaedrisch; *trans*-ständige O-Atome) über, das sich z. B. in Form des *dunkelvioletten*, diamagnetischen Salzes $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O = K_2[OsO_2(OH)_4]$ auskristallisieren lässt. Das Kaliumosmat(VI) entsteht auch aus metallischem Osmium beim Schmelzen mit KOH/KNO_3. Die OH^--Gruppen in $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ lassen sich durch andere Donatoren (z. B. Cl^-, Br^-, CN^-, NO_2^-, $\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$) unter Bildung *orangefarbener* bis *roter* Komplexionen $[OsO_2X_4]^{2-}$ („*Osmyl(VI)-Verbindungen*“ mit linearer O═Os═O-Gruppe; OsO-Abstände um 1.75 Å) austauschen. Auch Ethylendiamin wirkt substituierend ($\rightarrow [OsO_2(en)_2]^{2+}$). Man kennt darüber hinaus einige wenige analog gebaute *rotviolette* Ruthenium(VI)-Komplexe wie $[RuO_2Cl_4]^{2-}$ (aus $RuO_4 + HCl$, s. o.).

Oxometallate mit Ru und Os in den Oxidationsstufen V (d^3) und IV (d^4) (**Ruthenate(V, IV)** bzw. **Osmate (V, IV))** lassen sich offensichtlich in Mischoxiden stabilisieren (z. B. $M^I_2Ln^{III}Ru^VO_5$, $M^{II}Ru^{IV}O_3$; Ln = Lanthanoid). Ferner existieren *diamagnetische rote* „*Halogenooxometallate(IV)*“ des Typus $[M^{IV}_2OX_{10}]^{4-} = [X_5M{-}O{-}MX_5]^{4-}$ (X = Cl, Br; oktaedrische M-Koordination, lineare MOM-Gruppierung; MO-/MX_{cis}-/M_{trans}-Abstände z. B. 1.778/2.370/2.433 Å), die aus HX-sauren Lösungen in Anwesenheit von Alkalimetallhalogenid MX entstehen (im Falle M = Os muss $FeSO_4$ als Reduktionsmittel zugegeben werden). Man kennt auch entsprechende diamagnetische **Nitridokomplexe** $[M^{IV}_2NX_{10}]^{5-} = [X_5M{\cdots}N{\cdots}MX_5]^{5-}$ (Ersatz von O^{2-} durch N^{3-}), in welchen der Unterschied der MX_{cis}-/MX_{trans}-Abstände größer ist und die demgemäß leicht zu $[(H_2O)X_4M{\cdots}N{\cdots}MX_4(H_2O)]^{3-}$ hydrolysiert werden (hiervon abgeleitete NH_3-Komplexe: $[(NH_3)_4XM{\cdots}N{\cdots}MX(NH_3)_4]^{3+}$ mit vierwertigem M).

Aqua- und verwandte Komplexe von Ru, Os. Aqua-Komplexe. „*Hexaaquaruthenium(IV)*“- und „*-osmium(IV)-Ionen*“ $[M(H_2O)_6]^{4+}$ sind unbekannt. Es sollte sich jedoch ein Hexahydroxo-Komplex $[Os(OH)_6]^{2-}$ des *vierwertigen* Osmiums gewinnen lassen.

Wässrige $RuCl_3 \cdot 3H_2O$-Lösungen lassen sich elektrochemisch oder chemisch (z. B. H_2/Pt) in Lösungen des oktaedrischen, *rosafarbenen* **Hexaaquaruthenium(II)-Ions $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$** (d^6, *diamagnetisch*) überführen, welches an Luft rasch zum oktaedrischen, *gelben* **Hexaaquaruthenium(III)-Ion $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$** (d^6, *paramagnetisch*) oxidiert wird. In Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt die Oxidation langsam bereits durch Wasser (H_2-Entwicklung). Ru(II) ist damit in wässeriger Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als das leichtere Homologe Fe(II) (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1646 und 1668). Die Aquaionen lassen sich z. B. als Tosylate oder Perchlorate $[Ru(H_2O)_6]X_n$ ($X^- = TolSO_3^-$, ClO_4^-; n = 2, 3) isolieren. Entsprechende „*Hexaaquaosmium-Ionen*“ $[Os(H_2O)_6]^{n+}$ sind unbekannt, doch sollte sich ein „*Hexahydroxoosmat(III)*“ $[Os(OH)_6]^{3-}$ darstellen lassen.

Bei Einwirkung von Liganden mit π-Akzeptoreigenschaften unter mehr oder minder hohem Druck geht $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ in oktaedrische Komplexe $[Ru(H_2O)_5L]^{2+}$ über (die $Ru(H_2O)_5^{2+}$-Gruppe ist ein guter π-Donor). So führt etwa die Einwirkung von *Kohlenoxid* CO zu $[Ru(H_2O)_5(CO)]^{2+}$ (lineare RuCO-Gruppierung), von *Distickstoff* N_2 zu $[Ru(H_2O)_5(N_2)]^{2+}$ (lineare RuNN-Gruppierung), von *Ethylen* C_2H_4 zu $[Ru(H_2O)_5(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^{2+}$ (Ligand *side-on* gebunden) und ferner von *Wasserstoff* H_2 zu $[Ru(H_2O)_5(\eta^2\text{-}H_2)]^{2+}$ (Ligand *side-on* gebunden; erster „Dihydrogen-aqua-Komplex“; zu $[Ru(H_2O)_5H]^+$ deprotonierbar).

Als weitere M(II,III)-Komplexe mit **sauerstoffhaltigen Liganden** seien erwähnt: $[Ru^{II}(OSMe_2)_6]^{2+}$, $[Ru^{III}(ox)_3]^{3-}$, $[Ru^{III}(acac)_3]$, $[Ru^{III}_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$, $[Os^{II}(SO_3)_3]^{4-}$, $[Os^{III}(SO_3)Cl(NH_3)_4]$. Vgl. hierzu auch die Carboxylato-Komplexe $[M_2(OAc)_4]^{n+}$ mit MM-Bindungen (S. 1678).

Ammin-Komplexe. Ähnlich wie von Fe^{2+} und im Gegensatz zu Fe^{3+} (S. 1655) lassen sich sowohl von Ru^{2+} sowie Ru^{3+} als auch von Os^{2+} sowie Os^{3+} Hexaammoniakate gewinnen. Das *orangefarbene*, oktaedrische **Hexammin-ruthenium(II)-Ion $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$** (d^6, *diamagnetisch*) bildet sich bei der Reduktion einer stark ammoniakalischen, NH_4Cl-haltigen Ruthenium(III)-chlorid-Lösung mit Zinkstaub (isolierbar als Dichlorid). Es wird von Wasser langsam unter Bildung des „*Pentaammin-aquaruthenium(II)-Ions*“ $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ angegriffen, welches seinerseits Ausgangsprodukt für die Gewinnung vieler Komplexe des Typs $[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$ ist (die $Ru(NH_3)_5^{2+}$-Gruppe ist ein guter π-Donor). So führt etwa die Einwirkung von *Distickstoffoxid* N_2O zu $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+}$ (lineare RuNNO-Gruppierung),

von *Cyaniden* RCN zu $[Ru(NH_3)_5(NCR)]^{2+}$, von *Kohlenoxid* CO zu $[Ru(NH_3)_5(CO)]^{2+}$ und ferner von *Stickstoff* zu $[Ru(NH_3)_5(N{\equiv}N)]^{2+}$ und weiter zu $[(NH_3)_5Ru{-}N{\equiv}N{-}Ru(NH_3)_5]^{4+}$. Mit $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ wurde 1965 erstmals ein „*Distickstoffkomplex*" aufgefunden (vgl. S. 654). Er lässt sich, außer wie erwähnt, auch durch Reduktion von $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+}$ mit Cr^{2+}, durch thermische Zersetzung von $[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$ sowie durch Einwirkung von NO auf eine alkalische $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$-Lösung gewinnen:

$$[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} + 2Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + 2Cr^{3+} + H_2O\,,$$
$$[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+} \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + \tfrac{1}{2}N_2\,,$$
$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + NO + OH^- \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + 2H_2O\,.$$

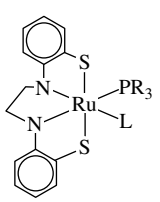
$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ lässt sich leicht zum *farblosen* **Hexaamminruthenium(III)-Ion $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$** (d^5, *paramagnetisch*) oxidieren (vgl. Potentialdiagramm, S. 1668), das ähnlich wie $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ unter NH_3/L-Austausch in Komplexe des Typs $[Ru(NH_3)_5L]^{3+}$ übergeführt werden kann (die $Ru(NH_3)_5^{3+}$-Gruppe ist ein guter π-Akzeptor). So entsteht etwa mit *Wasser* (sehr langsam) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, mit *Azid* N_3^- $[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$, mit *Cyaniden* RCN $[Ru(NH_3)_5(NCR)]^{3+}$ und mit *Stickstoffmonoxid* NO in saurer Lösung $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{2+}$ (ganz allgemein bildet Ru gerne NO-Kompexe, z. B. zu $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ homologes $[Ru(H_2O)_5(NO)]^{2+}$, ferner $[RuCl_5(NO)]^{2-}$, $[RuCl(NH_3)_4(NO)]^{2+}$). Setzt man eine ammoniakalische Ru(III)-Lösung mehrere Tage der Luft aus, so bildet sich eine rote Lösung, aus welcher der Komplex $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ („*Ruthenium Rot*") auskristallisiert werden kann. Er enthält das Kation $[(NH_3)_5Ru^{III}{-}O{-}Ru^{IV}(NH_3)_4{-}O{-}Ru^{III}(NH_3)_5]^{6+}$ mit linearer RuORuORu-Gruppierung, das sich mit Ce^{4+} zum Kation $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{7+}$ oxidieren lässt und als empfindlicher „*Indikator für Oxidationsmittel*" Verwendung findet.

Auch aromatische Amine werden von Ru^{2+} bzw. Ru^{3+} komplex gebunden. So kennt man etwa Komplexe mit Pyridin wie $[Ru(py)_6]^{2+}$ und mit 2,2′-Bipyridyl wie $[Ru(bipy)_3]^{2+}$. Der Komplex $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, der sich zu $[Ru^0(bipy)_3]$ reduzieren lässt (Elektronen möglicherweise in Lücken der dichtestgepackten $Ru(bipy)_3$-Kugeln) und zu $[Ru^{III}(bipy)_3]^{3+}$ oxidiert werden kann, vermag im photochemisch angeregten Zustand, in welchem ein Elektron von Ru^{2+} auf den Liganden bipy übertragen vorliegt, seine Energie an andere Moleküle (z. B. $[Ni(CN)_4]^{2-}$) abzugeben bzw. andere Ionen zu reduzieren (z. B. $[Co(NH_3)_5py]^{3+}$) oder zu oxidieren (z. B. Eu^{2+}). Es wird untersucht, ob entsprechende Derivate möglicherweise Wasser zu H_2 reduzieren und damit Sonnenenergie in Wasserstoff umwandeln können.

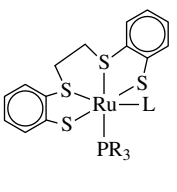
Das *farblose* **Hexaamminosmium(III)-Ion $[Os(NH_3)_6]^{3+}$** (d^5, *paramagnetisch*) bildet sich etwa durch Reduktion von $[OsCl_6]^{2-}$ in wässrigem Ammoniak mit Zinkstaub und setzt sich mit Donoren L unter NH_3/L-Substitution zu $[Os(NH_3)_5L]^{3+}$ um (L z. B. H_2O, Cl^-, Br^-, I^-, H_2). Es lässt sich zum **Hexaamminosmium(II)-Ion $[Os(NH_3)_6]^{2+}$** (d^6, *diamagnetisch*) reduzieren, von dem sich ebenfalls Substitutionsprodukte wie die Stickstoffkomplexe $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ und *cis*-$[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+}$ ableiten.

Ruthenium- und Osmiumsulfide, -selenide, -telluride haben die Zusammensetzung $\mathbf{MY_2}$ und weisen wie Pyrit eine verzerrte „NaCl-Struktur" mit M^{2+}- und Y_2^{2-}-Ionen auf. Sie sind aus den Elementen als *dunkle*, halbleitende, diamagnetische Feststoffe zugänglich.

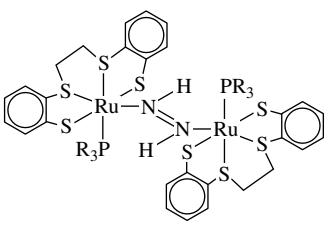
Ähnlich wie von zwei- und dreiwertigem Eisen sind auch von zwei- und dreiwertigem Ruthenium und Osmium eine Reihe von **Sulfido-Komplexen** bekannt. Der aus $[RuCl_2(NCMe)_4]$ und $Li_2\{N_2S_2\}$ in Anwesenheit von $PiPr_3$ gewinnbare Komplex (a) tauscht unter Normalbedingungen reversibel Acetonitril (L = MeCN) gegen molekularen Stickstoff aus (jeweils lineare RuNCMe-, RuNN-Gruppierung). Der aus $[RuCl_2(OSMe_2)_4]$ und $Li_2\{S_4\}$ in Anwesenheit von $P(C_6H_{11})_3$ gebildete Komplex (b) fängt andererseits intermediär durch Ansäuern von $[O_2C{-}N{=}N{-}CO_2]^{2-}$ (K^+-Salz) erzeugbares Diimin (S. 687) unter Bildung des Komplexes (c) ab (es lässt sich auch ein entsprechender Eisenkomplex mit PPr_3 synthetisieren). Interessanterweise vermag (c) in CH_2Cl_2 bei Einwirkung von Deuterium seinen stickstoffgebundenen Wasserstoff leicht gegen das schwerere Isotop austauschen.



(a) **$[Ru^{II}\{\text{„}N_2S_2\text{"}\}(PR_3)L]$**



(b) **$[Ru^{II}\{\text{„}S_4\text{"}\}(PR_3)L]$**



(c) **$[\{Ru^{II}\{\text{„}S_4\text{"}\}(PR_3)\}_2(N_2H_2)]$**

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Bisher kennt man *keine* „*Ruthenium*"- und „*Osmiumnitride*" M_nN bzw. „*Nitridoruthenate*" und „*-osmate*" MN_m^{p-}, wohl aber **Nitridokomplexe**, die neben Nitridoliganden noch andere anorganische Reste enthalten, z. B. $[O_3Os^{VII}{\equiv}N]^-$, $[Hal_5M^{VI}{\equiv}N]^{2-}$, $[Hal_4M^{VI}{\equiv}N]^-$ (vgl. S. 1771). Ferner existieren der **Azidokomplex** $[Ru(N_3)_6]^{3-}$ (S. 1672) sowie binäre Verbindungen mit Stickstoffhomologen, z. B.: M_2P, RuP, MAsY (Y = S, Se, Te), MSbS. Die **Ruthenium-** und **Osmiumboride** (z. B. Ru_7B_3, $Ru1_4B_8$, RuB, Ru_2B_3, MB_2) sowie -carbide und -silicide (z. B. RuC, OsC, Ru_2Si, Ru_4Si_3, RuSi, Ru_2Si) sind weit weniger eingehend untersucht als die des Eisens. Bezüglich der Ru- und Os-Verbindungen mit *stickstoff-* oder *kohlenstoffhaltigen Resten* vgl. Ammin-Komplexe bzw. Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums (S. 1674, 1679).

2.2.5 Ruthenium- und Osmiumkomplexe

Die Elemente Ruthenium und Osmium zeichnen sich durch eine besonders große *Vielfalt an Oxidationsstufen* aus, die sie bei Koordination mit geeigneten Liganden in Komplexen erreichen können (**Oxidationsstufenspannweite** -2 bis $+8$ mit Elektronenkonfigurationen d^{10} bis d^0; Oxidationsstufenvielfalt findet man unter den Übergangselementen zudem bei Mn, Tc, Re (VII. Nebengruppe) und – weniger ausgeprägt – bei Cr, Mo, W (VI. Nebengruppe)). Hierbei sind Komplexe beider Elemente in *hohen* und *niedrigen Oxidationsstufen* (> 4 und < 2) *nicht sehr zahlreich*. Zur Stabilisierung der betreffenden Wertigkeiten bedarf es kleiner π-*Donorliganden* wie F^-, O^{2-} und N^{3-} in ersteren und starker π-*Akzeptorliganden* wie NO^+, PR_3, CO, CN^-, CNR in letzteren Fällen. Eine *reichhaltige Komplexchemie* beobachtet man insbesondere für Ru und Os in *mittleren Oxidationsstufen* (2 bis 4), wobei Komplexe sowohl *ohne* als auch *mit Metallcluster-Zentren* existieren, wie nachfolgend nun erläutert sei (bezüglich der π-Komplexe vgl. S. 1837).

Anwendungen haben Ru- und Os-Verbindungen bisher nur vereinzelt gefunden. Erwähnt sei die Verwendung von Oxokomplexen insbesondere des Osmiums in hohen Oxidationsstufen als *Oxidationskatalysator* (S. 1673), ferner einige katalytische Prozesse mit Ammin- und -Phosphorkomplexen von Ru(II) (hierzu sind etwa Studien zur Photochemie und -physik von $[M(bipy)_3]^{2+}$ und verwandten Systemen mit dem Ziel zu zählen, Katalysatoren für die sonnenlichtenergetische *Freisetzung von Wasserstoff* aus Wasser aufzufinden; vgl. S. 1674).

Klassische Komplexe wurden in den vorstehenden Unterkapiteln bereits besprochen (vgl. *Hydrido-*, *Cyano-*, *Oxo-*, *Aqua-*, *Amminkomplexe* usw.). Folgendes sei hierzu noch nachgetragen:

Metall(VIII,VII)-Komplexe (d^0, d^1) beschränken sich, wie oben angedeutet, auf einige Fluoro-, Oxo- und Nitridokomplexe, z. B. $[M^{VIII}O_4]$ (tetraedrisch, MO-Doppelbindungen), $[Os^{VIII}O_3N]^-$ (tetraedrisch; MN-Dreifachbindung), $[Os^{VIII}O_4F_2]^{2-}$ (oktaedrisch; *cis*-ständige F-Atome), $Os^{VII}F_7$ (pentagonal-bipyramidal), $[M^{VII}O_4]^-$ (tetraedrisch), $Os^{VII}OF_5$ (oktaedrisch). Die M(VIII)-Komplexe sind *diamagnetisch*, die M(VII)-Komplexe *paramagnetisch* (ein ungepaartes Elektron).

Metall(VI)-Komplexe (d^2). Sechswertiges Ru und Os bilden *paramagnetische tetraedrische* und *regulär-oktaedrische* Komplexe (RuO_4^{2-}, MF_6; zwei ungepaarte Elektronen) sowie diamagnetische *tetragonal-verzerrt-oktaedrische* Komplexe ($[MO_2X_4]^{2-}$, $[MNX_5]^{2-}$ mit MO-Doppel- bzw. MN-Dreifachbindungen), ferner einen *trigonal-bipyramidalen* Rutheniumkomplex ($[RuO_3(OH)_2]^{2-}$ mit *trans*-ständigen OH-Gruppen, nur in Salzen) sowie *quadratisch-pyramidale* Komplexe ($[MOX_4]$, $[MNX_4]^-$ mit MO-Doppel- bzw. MN-Dreifachbindungen).

Als charakteristische Strukturmerkmale enthalten die diamagnetischen „*Ruthenyl(VI)-Komplexe*" $[RuO_2X_4]^{2-}$ (nicht sehr zahlreich; X^- z. B. Cl^-, $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$) und „*Osmyl(VI)-Komplexe*" $[OsO_2X_4]^{2-}$ (zahlreich; X^- z. B. Cl^-, Br^-, CN^-, OH^-, $\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$, NO_2^-, en) *linear gebaute* **Ruthenyl-** bzw. **Osmyl-Dikationen MO_2^{2+}**, die entsprechend der Formulierung O═M═O kurze, für Doppelbindungen sprechende MO-Abstände aufweisen (z. B. 1.75 Å in $K_2OsO_2Cl_4$ und 1.77 Å in $K_2OsO_2(OH)_4$; zum Vergleich: 1.72 Å in OsO_4) und von vier weiter entfernten X-Liganden so umgeben werden, dass eine *gestauchte oktaedrische* M-Koordination resultiert. Analog koordiniert ist Re(V) in den mit $[OsO_2X_4]^{2-}$ isoelektronischen Komplexen $[ReO_2X_4]^{3-}$ (X^- z. B. Hal^-, CN^-, NH_3, en, py, PR_3). Auch einige andere Nebengruppenelemente enthalten Kationen MO_2^{n+} mit doppelt gebundenen, aber *cis*-ständig orientierten O-Atomen, nämlich fünfwertiges Vanadium in „*Vanadyl-Komplexen*" wie $[VO_2(H_2O)_4]^+$ sowie sechswertiges Chrom und Molybdän in „*Chromyl*"- und „*Molybdänyl-Komplexen*" wie CrO_2X_2 (X = Halogen, Oxosäureanion), $[MoO_2(H_2O)_4]^{2+}$.

Der aufgefundene Diamagnetismus der Komplexe erklärt sich hierbei wie folgt: Die *Streckung* oder *Stauchung* eines Ligandenoktaeders führt gemäß dem auf S. 1361 Besprochenen zu einer energetischen Aufspaltung der im *regulär-oktaedrischen* Ligandenfeld entarteten d_{xy}-, d_{xz}- sowie d_{yz}-Orbitale einerseits

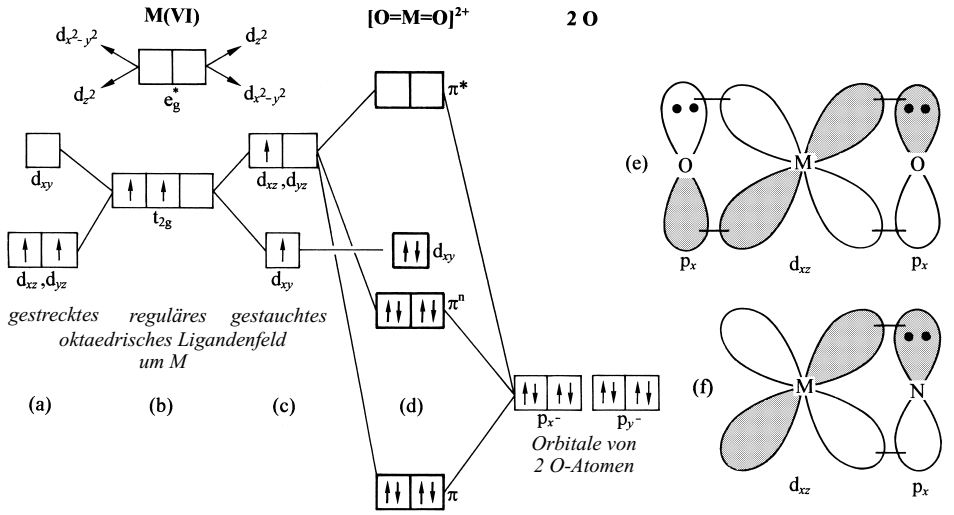


Fig. 340 Bindung in MO_2^{2+}- und MN^{3+}-haltigen Komplexen (M = Ru, Os). (a, b, c, d): Ausschnitt des MO-Schemas für $[MO_2X_4]^{2-}$ (*z*-Achse gleich OMO-Achse; vgl. Fig. 288, 289 auf S. 1361, 1363). (e, f): π-Bindungen der MO_2- und MN-Gruppe in $[MO_2X_4]^{2-}$, $[MNX_5]^{2-}$, $[MNX_4]^-$ (entsprechende Wechselwirkungen von p_y mit d_{yz} führen zu einer weiteren π-Bindung; *z*-Achse = OMO- bzw. MN-Achse).

und $d_{x^2-y^2}$- sowie d_{z^2}-Orbitale andererseits in energieärmere und -reichere Orbitale (vgl. Fig. 340a, b, c). Wegen des nicht ausreichenden Energieabstandes des d_{xy}-Orbitals von den entarteten d_{xz}-/d_{yz}-Orbitalen bei Vorliegen eines gestaucht-oktaedrischen Ligandenfelds müssten diese von den beiden d-Elektronen der Ru(VI)- bzw. Os(VI)-Zentren wie bei regulär-oktaedrischen Ligandenfeldern einzeln mit je einem ungepaarten Elektron besetzt werden (Fig. 340b, c). Tatsächlich führt die π-Wechselwirkung der p_x- und p_y-Orbitale beider an M(VI) geknüpften O-Atome mit den energiereichen d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale von M(VI) zu einer so beachtlichen Anhebung der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale, dass nunmehr das eine Elektron aus letzteren Orbitalen unter Spinpaarung in das energieärmere d_{xy}-Orbital wandert (Fig. 340d). Insgesamt führt die betreffende Wechselwirkung zu jeweils zwei bindenden π, nichtbindenden π^n- und antibindenden π^*-MOs, von denen die π- und π^n-MOs entsprechend dem Vorliegen von zwei $d_\pi p_\pi$-Dreizentren-Vierelektronenbindungen vollständig mit Elektronen besetzt sind (Fig. 340d, e). Gemäß dem MO-Schema enthält somit das Kation MO_2^{2+} zwei π-Bindungen: O═M═O. Entsprechende Überlegungen gelten für Komplexe des Typus $[MNX_5]^{2-}$ (oktaedrisch) und $[MNX_4]^-$ (quadratisch-pyramidal) und erklären den Diamagnetismus sowie die Dreifachbindung der Komplexe (vgl. Fig. 340f; MN-Abstände z. B. 1.614/1.604 Å in $K_2[OsNCl_5]/(Ph_4As)[OsNCl_4]$). Auf die vergleichsweise schwache Bindung des *trans* zu N stehenden Liganden X in $[MNX_5]^{2-}$ („statischer *trans*-Effekt") wurde bereits hingewiesen (S. 1384).

Metall(V)-Komplexe (d^3) sind in Lösung wenig stabil und werden nur selten angetroffen, z. B. MF_6^- (*oktaedrisch*; *paramagnetisch* mit drei ungepaarten Elektronen; $\mu_{mag.}$ um 3.2 BM).

Metall(IV)-Komplexe (d^4) spielen insbesondere beim Osmium eine größere Rolle. Sie besitzen meist *oktaedrische* bzw. *verzerrt-oktaedrische* Strukturen (z. B. $[MX_6]^{2-}$ bzw. $[M_2OX_{10}]^{4-}$, $[M_2NX_{10}]^{5-}$ mit X z. B. Halogen). Die *paramagnetischen* Hexahalogenometallat(IV)-Ionen $[MX_6]^{2-}$ (low-spin[22]; zwei ungepaarte Elektronen) weisen andererseits ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten auf. Ihre mag-

[22] Die Tendenz zur **Bildung von low-spin-Komplexen** wächst mit zunehmender Ordnungszahl eines Elements einer Nebengruppe (vgl. S. 1357), weil in gleicher Richtung die Kernladung und die d-Orbitalausdehnung der Elemente zunimmt (stärkere Anziehung der Liganden führt zu stärkerem Ligandenfeld; größerer Aufenthaltsraum der Elektronen führt zu geringerer interelektronischer Abstoßung nach Spinpaarung). – Die low-spin-Konfiguration von **M(IV)** (d^4) mit gestaucht-oktaedrischem Ligandenfeld lautet gemäß Fig. 340c: $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1$. Die Wechselwirkung von zwei d_{xz}- bzw. d_{yz}-Orbitalen (jedes M(IV) steuert ein d_{xz}- und ein d_{yz} bei) mit dem p_x- bzw. p_y-Orbital vom Sauerstoff führt wieder zu jeweils zwei π-, π^n- und π^*-MOs (vgl. Fig. 340d), wobei die π- und π^n-MOs paarweise mit 4 (ungepaarte Elektronen von M(IV)) + 4 (p_x- und p_y-Elektronen von O) = 8 Elektronen besetzt werden (die elektronenbesetzten d_{xy}-AOs der beiden Metallzentren gehen gemäß Fig. 310 keine Wechselwirkungen mit den Sauerstofforbitalen ein).

netischen Momente verringern sich mit abnehmender Temperatur sehr stark. Die Ursache sind Spin-Bahn-Kopplungen, die für Elemente innerhalb einer Nebengruppe allgemein mit wachsender Ordnungszahl zunehmen und bei low-spin-d^4-Ionen besonders stark sind (vgl. S. 1415). Die entgegengesetzte Kopplung der etwa gleich großen Gesamtspin- mit den Gesamtbahnmomenten führt in letzteren Fällen zu einem Verschwinden des nach außen wirksamen Paramagnetismus bei sehr tiefen Temperaturen. Mit der bei der Temperaturerhöhung erfolgenden Entkopplung beider Momente wächst das magnetische Moment an und erreicht schließlich bei erhöhten Temperaturen (im Falle von Ru(IV) früher als im Falle von Os(IV)) den für zwei ungepaarte Elektronen zu erwartenden Wert von rund 3.6 BM, der sich aus dem spin-only-Wert (2.83 BM) und einem bestimmten Bahnmomentbeitrag zusammensetzt (gefunden bei Raumtemperatur für Ru(IV)-/Os(IV)-Komplexe: $\mu_{mag} = 2.9/1.5$ BM; für d^4-Cr^{2+}/d^4-Mn^{3+} ca. 3.6 BM; vgl. S. 1416).

Anders als die besprochenen paramagnetischen Komplexe $[MX_6]^{2-}$ verhalten sich die Komplexe $\mathbf{[X_5M{\cdots}O{\cdots}MX_5]^{4-}}$ und $\mathbf{[X_5M{\cdots}N{\cdots}MX_5]^{5-}}$ (lineare MOM- bzw. MNM-Gruppierungen, vgl. S. 1674) *diamagnetisch*, ein Sachverhalt, der sich ähnlich wie im Falle von $[MO_2X_4]^{2-}$-Komplexen durch die Ausbildung von π-Bindungen zwischen M(IV) und Sauerstoff erklärt (vgl. Fig. 340 sowie Anm. [22]) und der dem Phänomen des **Superaustauschs** zugerechnet wird.

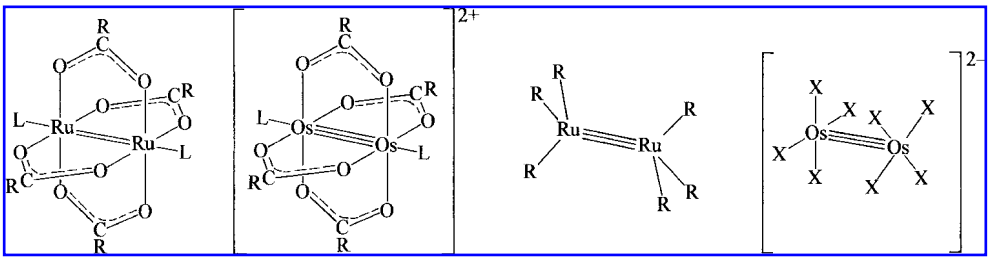
Metall(III,II)-Komplexe enthalten fast ausschließlich *oktaedrisch* koordinierte low-spin-Zentren und sind im Falle von M(III) *paramagnetisch* mit einem Elektron, im Falle von M(II) *diamagnetisch*. Für Beispiele vgl. u. a. bei Halogen-, Cyano- und Sauerstoffverbindungen, oben.

Niedrigwertige M-Komplexe. Als Beispiel für Komplexe von Ruthenium und Osmium mit Wertigkeiten *kleiner zwei* seien genannt *Kohlenoxid-Komplexe* (z. B. $[M^{-II}(CO)_4]$, $[M^0(CO)_5]$), *Stickoxid-Komplexe* (Os- und insbesondere Ru bilden mehr NO-Komplexe als alle anderen Übergangsmetalle, z. B. $[M^{-II}(NO)_2(PR_3)_2]$, $[M^{-I}(NO)(depe)_2]$, $[M^0Cl(NO)(PR_3)_2]$), *Bipyridyl-Komplexe* (z. B. $M(bipy)_3^{-/0/+}$), *Phosphan-Komplexe* (z. B. $[M^0(PF_3)_5]$, $[M^0\{P(OMe)_3\}_5]$), *Organyl-Komplexe* (s. u.). Näheres vgl. Kap. XXXII.

Nichtklassische Komplexe („*Metallcluster*“; vgl. S. 1756). Von *ein- bis dreiwertigem* Ruthenium und Osmium kennt man eine Reihe von Komplexen mit **Diruthenium-** und **Diosmium-Clustern** $\mathbf{M_2^{n+}}$, deren Stabilitäten in Richtung $Ru_2^{5+} > Ru_2^{4+} > Ru_2^{6+}$ bzw. $Os_2^{6+} > Os_2^{5+} > Os_2^{4+}$ abnehmen (Ru_2^{2+} tritt selten, Os_2^{2+} nicht auf) und die gemäß folgender Zusammenstellung *Einfach-* bis *Dreifachbindungen* enthalten (vgl. hierzu S. 1580, 1603, 1705, 1736):

Ion (Außenelektronen)	M_2^{2+} ($14e^-$)	M_2^{4+} ($12e^-$)	M_2^{5+} ($11e^-$)	M_2^{6+} ($10e^-$)
Elektronenkonfiguration	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*\pi^*)^3$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$
Bindungsordnung	1.0	2.0	2.5	3.0
Beispiele	$[Ru_2Cl_2(PMe_3)_4]$	$[Ru_2(O_2CR)_4]$	$[Ru_2(O_2CR)_4]^+$	Ru_2R_6
	–	$[Os_2(porph)_2]$	$[Os_2(O_2CR)_4]^+$	$[Os_2X_8]^{2-}$

Erwärmt man etwa eine Lösung von $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ mit AcOH/Ac_2O (Ac = Acylrest RCO mit R z. B. Me, Et, Pr), so bilden sich *rot-* bis *dunkelbraune paramagnetische* Verbindungen $Ru_2(OAc)_4Cl$, in welchen $Ru_2(OAc)_4^+$-Ionen (vielfach ekliptisch, aber auch gestaffelt) mit Ru_2^{5+}-Clustern (Bindungsordnung BO = 2.5; RuRu-Abstände 2.24–2.30 Å; drei ungepaarte Elektronen) über gemeinsame Chlorid-Ionen zu Ketten verknüpft sind (≙ (a) mit 2.5fach Bindung und positiver Ladung, $L = \frac{1}{2}Cl^-$; die Cl^--Ionen lassen sich durch andere schwach gebundene Liganden L wie THF ersetzen). Die Reduktion der Cluster $[Ru_2(OAc)_4]^+$ führt zu ligandenstabilisierten *paramagnetischen* Komplexen $[Ru_2(OAc)_4]$ (a) mit Ru_2^{4+}-Clustern (BO = 2.0; zwei ungepaarte Elektronen). Daß sich hierbei die RuRu-Abstände nur wenig ändern; lässt sich damit erklären, dass im Zuge der Reduktion von $Ru_2(OAc)_4^+$ ein δ^*-Elektron eingebaut wird. Eine Oxidation von $[Ru_2(OAc)_4]^+$ zu $[Ru_2(OAc)_4]^{2+}$ gelingt nicht. Man kennt jedoch ligandenstabilisierte *paramagnetische*, *purpurfarbene* bis *dunkelblaue* Os-Komplexe des Typus $[Os_2(OAc)_4]^{2+}$ (b) mit Os_2^{6+}-Clustern (BO = 3; Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}$ bei OsOs-Abständen von 2.35–2.47 Å und Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ bei OsOs-Abständen von 2.27–2.31). Die Komplexe lassen sich durch Umsetzung von $[OsCl_6]^{2-}$ mit AcOH/Ac_2O gewinnen und zu ligandenstabilisierten *paramagnetischen* Komplexen $[Os_2(OAc)_4]^+$ mit Os_2^{5+}-Clustern (BO = 2.5) reduzieren. Von Ru (nicht aber Os) existieren darüber hinaus gestaffelt konformierte, *dunkelblaue* Cluster des Typus Ru_2R_6 (c) (R z. B. CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3; BO = 3, RuRu-Abstände 2.31 Å; s. u.), von Os (nicht aber Ru) gestaffelt konformierte, *grüne* bis *dunkelgrüne*, *diamagnetische* Cluster des Typus $[Os_2X_8]^{2-}$ (d) (X = Halogen; BO = 3; OsOs-Abstände um 2.20 Å). Letztere bilden sich u. a. aus $Os_2(OAc)_4^{2+}$ und gasförmigem HX (X = Cl, Br, I). Schließlich liegen auch einigen mehrkernigen Ru- und Os-Komplexen mit kanten- oder flächenverknüpften ML_6-Baueinheiten (z. B. $[Ru_2Cl_9]^{3-}$) M_2-Cluster zugrunde. Vgl. hierzu Ruthenium- und Osmiumcarbonyle (S. 1780).

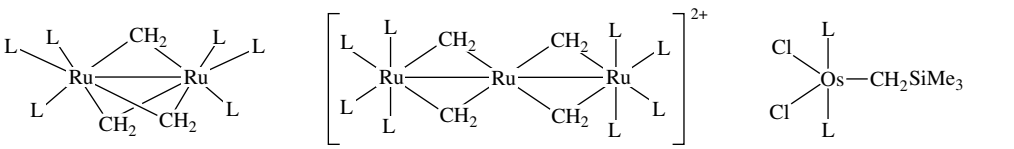


(a) **$[Ru_2(OAc)_4L_2]$** (b) **$[Os_2(OAc)_4L_2]^{2+}$** (c) **$[Ru_2R_6]$** (d) **$[Os_2X_8]^{2-}$**

Ru_2^{2+}-Cluster (BO = 1.0) liegen Komplexen wie $[Ru_2Cl_2(PMe_3)_4]$ (Ligandenanordnung wie in (c) mit tetraedrischem Ru) und $[Ru_2(OAc)_2(CO)_6]$ (Ligandenanordnung wie in (a); 2 OAc und 2 L durch 6 CO ersetzt; oktaedrisches Ru) zugrunde. Letztere Verbindung bildet sich aus $Ru_3(CO)_{12}$ in siedenden Carbonsäuren unter CO-Druck (50 bar) und stellt einen *Katalysator* z. B. für die „*Isomerisierung von Alkenen*" dar. Von Ruthenium und Osmium existieren darüber hinaus Komplexe mit **größeren Metallclusterzentren** (vgl. hierzu bei Pd, Pt; S. 1737).

2.2.6 Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums[23]

Ruthenium- und Osmiumorganyle. Homoleptische Organyle RuR_n und OsR_n mit *acht-*, *sieben-*, *sechs-* und *fünfwertigem* Ruthenium und Osmium (n = 8, 7, 6, 5) sind unbekannt. Es existieren aber sowohl **Ruthenium-** als auch **Osmiumtetraorganyle MR_4** mit tetraedrischem Bau. Beispielsweise bilden sich „*Tetracyclohexylruthenium*" und „*-osmium*" MCy_4 durch Reaktion von $K[RuCl_5(THF)]$ bzw. $[Os(\mu\text{-}OAc)_4Cl_2]$ mit CyMgCl. Erhältlich sind auch Tetraorganyle MAr_4 mit Arylgruppen wie Phenyl, o-Tolyl, Mesityl. Die bereits erwähnten *dunkelblauen*, luftstabilen **Rutheniumtriorganyle RuR_3** (R = CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3; gewinnbar aus $Ru_2(OAc)_4Cl_2 + 6\,RMgCl$) weisen dimeren Bau auf (vgl. Formel (c), vorstehendes Kapitel). „*Osmiumtriorganyle*" OsR_3 sind bisher unbekannt, doch existieren heteroleptische Organylverbindungen des dreiwertigen Osmiums wie etwa $[OsR_2(OAc)]$, oder $[OsR_2[\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ (R = CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3). Als homoleptische **Ruthenium- und Osmiumdiorganyle MR_2** sind die Verbindungen **MCp_2** („*Ruthenocen*", „*Osmocen*") und deren Derivate zugänglich (η^5-gebundene C_5H_5-Reste; Näheres S. 1850), doch keine Dialkyle oder Diaryle. Es existieren jedoch eine große Zahl *donorstabilisierter*, oktaedrisch gebauter heteroleptischer Ru(II)- und Os(II)-organyle des Typs **$[MR_2(D)_4]$** und **$[MXR(D)_4]$** (X = H, Hal usw.), z. B.: *cis*-$[MMe_2(CO)_4]$, *cis*-$[MMe_2(PMe_3)_4]$, *cis*-$[MMe_2(diphos)_2]$, *trans*-$[MMe_2(PPh_3)_4]$, *cis*-$[MClMe(PMe_3)_4]$, *cis*-$[MHMe(CO)_4]$, *cis*-$[MHR(PMe_3)_4]$ mit R = Me, CH_2tBu, CH_2SiMe_3, CH_2Ph, Ph. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die Verbindungen (e) mit Ru(III) sowie (f) mit Ru(II)/Ru(IV) (*orange bis dunkelrot*), die sich u. a. bei der Einwirkung von $MgMe_2$ auf $[Ru_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ in Anwesenheit von PMe_3 bilden und kurze, für Einfachbindungen sprechende RuRu-Abstände aufweisen (2.650/2.637 Å), ferner die Verbindung (g) mit Os(III). Des weiteren existieren heteroleptische Komplexe, in welchen Kohlenstoffreste doppelt oder dreifach an geeignete Ruthenium- bzw. Osmiumfragmene L_nM gebunden sind, z. B.: $[Cp^*(ClCH_2)(NO)Ru{\equiv}CH_2]^+$, $[(PPh_3)_2(NO)ClIOs{=}CF_2]^+$, $[(PPh_3)_2Cl_3Os{\equiv}CMe]$ (die Gruppen CH_2 in Ethylen/CH in Acetylen bzw. Aromaten/C in Arinen können durch 16-/15-/14-Elektronenübergangsmetallfragmente $[L_nM]$ ersetzt werden).



(e) **$[Ru_2(CH_2)_3(PMe_3)_6]$** (e) **$[Ru_3(CH_2)_4(PMe_3)_8]^{2+}$** (g) **$[OsCl_2(CH_2SiMe_3)(PMe_3)_2]$**

[23] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Ruthenium*", „*Osmium*" (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: „*Ruthenium*", „*Osmium*", **13/9** (1984/86); A. J. Deeming: „*Triosmium Clusters*", Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 1–96; B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd: „*Ruthenium-katalysierte Reaktionen – eine Schatzkiste für atomökonomische Umwandlungen*", Angew. Chem. **117** (2005) 6788–6825; Int. Ed. **44** (2005) 6630.

Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit RuC- und OsC-Bindungen** sind $[M^{I}(CN)_5]^{4-}$, $[M^{I}(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]^{+}$, $[M^{0}(CO)_5]$, $[M^{0}(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)]$, $[M^{-II}(CO)_4]^{2-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Organylruthenium- und -osmiumoxide sowie Derivate. In Anwesenheit von Oxo-, Imido-, oder Nitridoliganden lassen sich auch organische Verbindungen mit höheren Oxidationsstufen von Ruthenium und Osmium stabilisieren (vgl. entsprechende Technetium- und Rheniumverbindungen, S. 1633). Als Beispiele für M^{IV}-Verbindungen seien genannt: $[R_4M{=}O]$ (quadratisch-pyramidal; R = Me, Et, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3), *cis cis trans*-$[Me_2(py)_2OsO_2]$ (oktaedrisch mit linearer O=Os=O-Gruppe), $[R_4M{\equiv}N]^{-}$ (quadratisch-pyramidal; R = Me, CH_2Ph, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3), $[Me_4Os{=}NMe]$ (quadratisch-pyramidal), $[(Me_3SiCH_2)_3Os{\equiv}N]$ (tetraedrisch), $[Me_2(PMe_2Ph)Os(NAr)_2]$ (trigonal-bipyramidal mit Me und PMe_2Ph in axialer Stellung, Ar = 2,6-$C_6H_3iPr_2$).

Kapitel XXX

Die Cobaltgruppe

Die *Cobaltgruppe* (9. Gruppe bzw. 2. Spalte der VIII. Nebengruppe des Periodensystems; vgl. S. 1504) umfasst die Elemente *Cobalt* (Co), *Rhodium* (Rh), *Iridium* (Ir) und *Meitnerium* (Mt; *Eka-Iridium*, Element 109. Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Co), auf S. 1696 (Rh, Ir) und im Kap. XXXVII (Mt) behandelt. Am Aufbau der *Erdhülle* sind die Metalle Co, Rh und Ir mit 2.4×10^{-3} bzw. 5×10^{-7} bzw. 1×10^{-7} Gew.-% beteiligt (Massenverhältnis rund $10^4 : 5 : 1$).

1 Das Cobalt[1, 2, 3]

1.1 Das Element Cobalt[1, 2, 3]

Vorkommen

Cobalt findet sich **gediegen** (legiert mit Eisen) in „*Eisenmeteoriten*“ (zu ca. 0.6 %) sowie im „*Erdkern*“ (zu ca. 1 %) und kommt in der **„Lithosphäre“ gebunden** in Form von **Cobalterzen** sowie **cobalthaltigen Erzen** vor. Ferner spielt es in der **„Biosphäre“** eine bedeutende Rolle.[3]

Der größte Teil der Weltproduktion an Cobalt wird aus den in Katanga (Zaire) vorkommenden Kupfererzen und aus dem in Ontario (Kanada) gefundenen kupferhaltigen *Magnetkies* (*Pyrrhotin*) $Fe_{1-x}S$ (S. 1505) gewonnen. Die bekanntesten Cobalterze sind der „*Speiscobalt*“ („*Smaltit*“) $CoAs_{2-3}$, der „*Cobaltglanz*“ („*Cobaltit*“) CoAsS und der „*Cobaltkies*“ („*Linneit*“) Co_3S_4. Sie finden sich u. a. in geringeren Mengen im sächsischen Erzgebirge. Ganz allgemein kommt das Cobalt in der Natur als *Begleiter des Nickels* vor (es ist etwa dreimal weniger häufig als dieses, S. 78).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Cobalt besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{59}_{27}Co$, das für *NMR-Untersuchungen* dient. Die *künstlich* hergestellten Nuklide $^{56}_{27}Co$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 77$ Tage), $^{57}_{27}Co$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 270$ Tage), $^{58}_{27}Co$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 71.3$ Tage) und $^{60}_{27}Co$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 5.26$ Jahre) werden als *Tracer* und bis auf $^{56}_{27}Co$ auch in der *Medizin* genutzt.

Darstellung

Zur **technischen Darstellung** von Cobalt werden die Nickel-Cobalt-Kupfer-Erze in der beim Nickel (S. 1710) geschilderten Weise aufgearbeitet, wobei man einen **Rohstein** („*Speise*“) er-

---

[1] **Literatur.** D. Nicholls: „*Cobalt*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1052–1107; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Cobalt*“ (vgl. Vorwort); Gmelin: „*Cobalt*“, Syst.-Nr. **58**, bisher 8 Bände; Ullmann (5. Aufl.): „*Cobalt and Cobalt Compounds*“ **A7** (1986) 281–313; D. Buckingham, C. R. Clark: „*Cobalt*“, Comprehensive Coord. Chem. **4** (1987) 635–900. Vgl. auch Anm. 4, 7, 10.

[2] **Geschichtliches.** Das Metall **Cobalt** wurde zum ersten Mal 1735 von dem schwedischen Chemiker Georg Brandt *dargestellt* und als neues Element erkannt. Cobalt und Nickel verdanken ihre **Namen** den bösen Erdgeistern Kobold und Nickel, die man dafür verantwortlich machte, dass die zugehörigen Erze (z. B. CoAs, NiAs), die ein schönes, vielversprechendes Aussehen besaßen, beim Rösten einen üblen, Knoblauch-ähnlichen Geruch entwickelten (Arsengehalt!) und dass sich aus den Rückständen in den damaligen Zeiten kein wertvolles Metall – etwa Kupfer – gewinnen ließ.

[3] **Physiologisches.** Cobalt ist ein *essentielles* Spurenelement für den Menschen, der ca. 0.03 mg pro kg enthält (Tagesbedarf ca. 0.1 µg). Es wird hauptsächlich zur Bildung von Vitamin B_{12} benötigt (vgl. S. 1560), das seinerseits an der Erneuerung roter Blutkörperchen beteiligt ist. Widerkäuer in Regionen mit Co-armen Böden werden von Mangelkrankheiten wie der Hinsch-Krankheit befallen (Gegenmaßnahme: Gabe von Co(II)-Salzen). Kleine Dosen von Co-Verbindungen sind für den Menschen nur wenig giftig, größere Dosen (25–30 mg pro Tag) führen zu Haut- und Lungenerkrankungen, Magenbeschwerden, Leber-, Herz-, Nierenschäden, Krebsgeschwüren.

hält, der das Nickel, Cobalt und Kupfer in Form von *Sulfiden* und *Arseniden* enthält. Dieses Rohmaterial wird dann mit *Soda* und *Salpeter* abgeröstet, wobei Schwefel und Arsen teils entweichen, teils zusammen mit den Oxiden von Kupfer, Nickel und Cobalt als Sulfat und Arsenat im Röstgut zurückbleiben. Sulfat und Arsenat lassen sich mit Wasser auslaugen. Die beim Auslaugen ungelöst bleibenden *Metalloxide* werden in heißer Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und mit *Kalkmilch* und *Chlorkalk* fraktionierend gefällt. Hierbei resultiert schließlich **Cobalt(II,III)-oxid Co_3O_4**, das mit *Koks* oder *aluminothermisch* zu **metallischem Cobalt** reduziert wird.

Physikalische Eigenschaften

Cobalt ist ein *stahlgraues*, *glänzendes*, *ferromagnetisches* (Curie-Temperatur 1150 °C) bei 1495 °C schmelzendes und bei 3100 °C siedendes, *hartes Metall* (härter als Fe) der Dichte 8.89 g/cm^3 (α-Co: *hexagonaldichteste*, β-Co: *kubisch-dichteste* Metallpackung; der Übergang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ erfolgt – langsam – bei 450 °C). Durch *Thermolyse* von $[Co_2(CO)_8]$ in Toluol und Gegenwart von viel Phosphorsäureestern $PO(OR)_3$ oder durch *Reduktion* von Co-Salzen in Lösung und Gegenwart von Alkylphosphanen erhält man *nanokristallines* ε-Co, das weniger dicht ist als α- und β-Co, strukturelle Verwandtschaft mit β-Mn aufweist und bei ca. 500 °C in β-Co übergeht. Bezüglich weiterer Eigenschaften vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Cobalt ist *oxidationsbeständiger als Eisen* und unterscheidet sich in seiner Reaktionsfähigkeit weniger deutlich von den schwereren Homologen als dieses. Wie Nickel wird es von feuchter *Luft* nicht, *von nichtoxidierenden Säuren* nur langsam, von *verdünnter Salpetersäure* leicht angegriffen, während es von *konzentrierter Salpetersäure* analog Eisen und Nickel passiviert wird. In der Hitze setzt es sich mit *Sauerstoff* (Bildung von Co_3O_4, bei 900 °C von CoO), mit *Halogenen, Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Bor*, aber nicht mit *Wasserstoff* oder *Stickstoff* um.

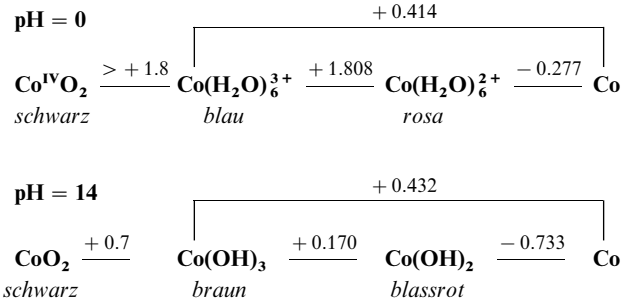
Verwendung, Legierungen

Ein Teil des Cobalts (Weltjahresproduktion: einige Kilotonnen) wird zu **Verbindungen** verarbeitet. So dient es in Form von „*Smalte*“ (gepulvertes Kalium-cobaltsilicat) zur *Blaufärbung* farbloser Glasflüsse (→ „*Cobaltblau*“, „*Cobaltglas*“) oder zur *Entfärbung* eisenhaltiger und deshalb *gelber* Glasflüsse in der *Keramik-* und *Glasindustrie*. Einige Verbindungen des Cobalts wirken als *Katalysatoren* für die *Oxosynthese* (z. B. Hydroformylierung) oder für *Hydrierungs-* und *Dehydrierungsreaktionen*. Einen weiteren Teil von Cobalt nutzt man als **Legierungsbestandteil**, z. B. zur Herstellung *korrosionsbeständiger* Legierungen oder von Legierungen für *Permanentmagnete* (z. B. Al- und Ni-haltiges „*Alnico*“ sowie Y/Co- und La/Co-Legierungen). Eine Legierung von 50–60 % Co, 30–40 % Cr und 8–20 % W („*Stellit*“) wird zur Herstellung von Meißelspitzen benutzt, da sie wie der Schnelldrehstahl (s. d.) ihre Härte bis über 600 °C beibehält, eine entsprechende Legierung mit 65 % Co und 25 % Cr („*Vitallium*“) zur Herstellung von Endprothesen. Ein Sinterwerkstoff aus Wolframcarbid WC und 10 % Co dient als „*Wiedia*“ (hart *wie Dia*mant) zur Herstellung von Schneidwerkzeugen und anstelle von Diamanten für Gesteinbohrer. Das **Nuklid** $^{60}_{27}$Co wird als *Quelle für γ-Strahlen* in der *Medizin* genutzt.

Cobalt in Verbindungen

In seinen Verbindungen tritt Cobalt hauptsächlich mit den **Oxidationsstufen +2** und **+3** auf (z. B. $CoCl_2$, CoF_3, CoO, Co_2O_3; Co^{2+} ist das einzige häufiger vorkommende d^7-Ion). Darüber hinaus sind aber auch Verbindungen von Cobalt der Oxidationsstufen **−1**, **0**, **+1**, **+4** und **+5** bekannt (z. B. $[Co(CO)_4]^-$, $[Co_2(CO)_8]$, $[Co(NCMe)_5]^+$, $[CoF_6]^{2-}$, $[CoO_4]^{3-}$). Im Gegensatz zum homologen Rhodium und Iridium und zum linken Periodennachbarn Eisen tritt Cobalt in keiner Verbindung mit der Oxidationsstufe +6 auf (die maximale Oxidationsstufe des rechten Periodennachbarn Nickel beträgt +4).

Die *zweiwertige* Stufe ist **in wässriger Lösung** wesentlich beständiger als die *dreiwertige*, wie sich aus nachfolgenden **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen des Cobalts für pH = 0 und 14 ergibt (Entsprechendes gilt für den Periodennachbarn Ni (S. 1711), nicht aber für den Periodennachbarn Fe (S. 1646):



Hiernach lassen sich Co^{3+}-Salze mit dem low-spin-Ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ nur durch starke Oxidationsmittel (Ozon, elektrochemisch) aus Co^{2+}-Salzen mit den high-spin Ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ darstellen und oxidieren Wasser in saurer Lösung unter Übergang in Co^{2+}-Salze zu O_2 (ε_0 für $H_2O/O_2 = +1.229$ V). Wie im Falle des Redoxsystems Fe(III)/Fe(II) verschiebt sich das Potential auch für das Redoxsystem Co(III)/Co(II) beim Übergang von pH = 0 zu pH = 14 auffallend zu weniger positiven Werten wegen der geringen Löslichkeit der dreiwertigen Stufe im alkalischen Milieu, sodass frisch mit NaOH gefälltes *blassrosa* $Co(OH)_2$ an der Luft analog $Fe(OH)_2$ zu *braunem* CoO(OH) oxidiert wird (ε_0 für $O_2/OH^- = +0.401$ V). Viele Komplexpartner wie Ammoniak, mehrzähnige Liganden oder Liganden mit π-Akzeptorcharakter stabilisieren die dreiwertige low-spin-Stufe zusätzlich, sodass etwa die – aus entsprechenden Co^{2+}-Komplexen durch Oxidation leicht gewinnbaren – Ammoniak- und Cyanokomplexe von Co^{3+} weniger oxidierend und in Wasser beständig sind (ε_0 für $[Co(ox)_3]^{3-/4-} = +0.57$ V; für $[Co(edta)]^{1-/2-} = +0.37$ V; für $[Co(bipy)_3]^{3+/2+} = +0.31$ V; für $[Co(en)_3]^{3+/2+} = +0.18$ V; für $[Co(NH_3)_6]^{3+/2+} = +0.058$ V; für $[Co(CN)_6]^{3-}/[Co(CN)_5]^{3-} = -0.83$ V; jeweils pH = 0).

Das Cobalt(II) betätigt in seinen Verbindungen hauptsächlich die **Koordinationszahlen** *vier* bis *sechs* (z. B. tetraedrisch in $[\mathbf{Co}Cl_4]^{2-}$, quadratisch-planar in [**Co**(Phthalocyanin)], quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Co}(CN)_5]^{3-}$, trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Co}Br(N_4)]^{+}$ mit $N_4 = N(CH_2CH_2NMe_2)_3$, oktaedrisch in $[\mathbf{Co}(H_2O)_6]^{2+}$), selten die Koordinationszahlen *zwei*, *drei* und *acht* (linear in $[\mathbf{Co}(NR_2)_2)]$, trigonal-planar in $[\mathbf{Co}(NR_2)_2(PR_3)]$ mit R jeweils $SiMe_3$, dodekaedrisch in $[\mathbf{Co}(NO_3)_4]^{2-}$). Cobalt(III) ist insbesondere *sechs*-zählig (oktaedrisch in $[\mathbf{Co}(H_2O)_6]^{3+}$ und unzähligen anderen Komplexen), selten *vier*-zählig (z. B. tetraedrisch in $[\mathbf{Co}W_{12}O_{40}]^{5-}$. Cobalt(-I) existiert mit der Zähligkeit *vier* (tetraedrisch in $[\mathbf{Co}(CO)_4]^-$, $[\mathbf{Co}(CO)_3(NO)]$), Cobalt(0) mit *vier* und *sechs* (tetraedrisch in $[\mathbf{Co}(PMe_3)_4]$, oktaedrisch in $[\mathbf{Co}_2(CO)_8]$), Cobalt(I) mit *fünf* bis *sechs* (tetraedrisch in $[\mathbf{Co}(CN)_3(CO)]^{2-}$, trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Co}(CNMe)_5]^{+}$, oktaedrisch in $[\mathbf{Co}(bipy)_3]^{+}$), Cobalt(IV) mit *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{Co}F_6]^{2-}$, Cobalt(V) mit *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{Co}O_4^{3-}$). Die 4fach koordinierten Co(-I)-, 5fach koordinierten Co(I)- und 6fach koordinierten Co(III)-Komplexe haben Kryptonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Cobaltionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Cobaltgruppe S. 1309 f und 1698.

1.2 Verbindungen des Cobalts[1, 4]

1.2.1 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen (d^7, d^6)[1, 4, 5]

Wasserstoffverbindungen

Cobalt bildet ähnlich wie eine Reihe benachbarter Metalle (Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au) unter Normalbedingungen *keine binäre Wasserstoffverbindung* (*„Wasserstofflücke“*), vermag aber Hydrierungen zu katalysieren. Auch existieren – wie bei den

[4] **Literatur.** T. D. Smith, J. R. Pilbrow: *„Recent Developments in the Studies of Molecular Oxygen Adducts of Cobalt(II) Compounds and Related Systems“*, Coord. Chem. Rev. **39** (1981) 295–383; A. G. Sykes, J. A. Weil; *„The Formation, Structure and Reactions of Binuclear Complexes of Cobalt“*, Progr, Inorg. Chem. **13** (1970) 1–106; R. Colton, J. H. Canterford: *„Cobalt“* in „Halides of First Row Transition Metals, Wiley 1969, S. 327–405.

[5] Man zählt Verbindungen mit ein-, null- und minus-einwertigem Cobalt (d^8-, d^9-, d^{10}-Elektronenkonfiguration) zu den **niedrigwertigen Cobaltverbindungen** (vgl. Kap. XXXVII). Da Co unter den Metallen der ersten Übergangsperiode noch vergleichsweise leicht einwertige Komplexverbindungen bildet (z. B. durch Reduktion von Co(II)-Verbindungen; noch leichter entstehen Cu(I)-Verbindungen), werden die betreffenden Komplexe (z. B. $[(R_3P)_3CoCl]$, $[(R_3P)_4CoH]$, $[(R_3P)_4CoMe]$, $[(R_3P)_2(CO)_2CoCl]$, $[(R_3P)_3(N_2)CoH]$, $[(R_3P)_5Co]^+$, $[(RNC)_5Co]^+$ zum Teil zusammen mit den Co(II)- und Co(III)-Verbindungen abgehandelt. Die Zahl der Co(I)-Verbindungen ist – verglichen mit den M(I)-Kom-

benachbarten Metallen – *Donoraddukte* einiger Hydride, nämlich des Mono-, Di- und Trihydrids **CoH, CoH_2** und **CoH_3** (vgl. S. 1744).

So lässt sich von Cobalt – wie im Falle von Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt (vgl. S. 1744) mit **Mg_2CoH_5** ein ternäres Hydrid synthetisieren, welches analog der Eisenverbindung Mg_2FeH_6 (S. 1647; K_2PtCl_6-Struktur) aufgebaut ist. Statt der FeH_6^{4-}-Oktaeder sind allerdings tetragonale CoH_5^{4-}-Pyramiden (Co(I) mit low-spin d^8-Konfiguration in der Pyramidenbasis) in die kubisch-einfache Mg^{2+}-Ionenpackung eingelagert (CoH_5^{4-} kommt in CoH_5^{4-}-Edelgaskonfiguration zu; anders als von den Elementen Fe, Rh und Ir ließ sich von Co bisher kein ternäres Hydrid mit MH_6-Baueinheiten synthetisieren).

Gemäß der Formulierung $2MgH_2 \cdot CoH$ stellt Mg_2CoH_5 ein Hydrid-Addukt des *Cobaltmonohydrids* dar, von dem darüber hinaus viele Addukte mit neutralen Donoren existieren, z. B. Phosphan-Addukte **$[CoH(PR_3)_4]$** (R u. a. F, Alkyl, Aryl, OR; verzerrtes CoP_4-Tetraeder mit Co im Tetraederzentrum und H fluktuierend über den Tetraederflächen). $CoH(PR_3)_4$ lässt sich zu Kationen $[CoH_2(PR_3)_4]^+$ protonieren, in welchen die beiden H-Atome in Abhängigkeit vom Phosphan und vom Gegenion teils η^1 als H^- teils η^2 als H_2-Molekül gebunden vorliegen (vgl. S. 1744). Beispiele für Addukte des *Cobaltdihydrids* und *-trihydrids* sind: **$[CoH_2(PPh_3)_2]$**, **$[CoH_3(PR_3)_3]$** (R = Et, Ph, O*i*Pr). Bezüglich des Boran-Addukts **$Co(BH_4)_2$** = $CoH_2 \cdot 2BH_3$ vgl. S. 1071, bezüglich des Carbonyl-Addukts $CoH(CO)_4$ S. 1804.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 1750). Cobalt bildet die *binären* **Halogenide CoX_2** (X = F, Cl, Br, I) und **CoF_3** (vgl. Tab. 148). Die Trihalogenide CoX_3 (X = Cl, Br, I) existieren nicht, da *dreiwertiges* Cobalt aufgrund seiner hohen *Oxidationskraft* (vgl. Potentialdiagramm) die Halogenid-Ionen mit Ausnahme von F^- zu elementaren Halogenen zu oxidieren vermag. Auch Monohalogenide CoX sind unbekannt. Es lassen sich aber *Donoraddukte* von CoX (X = Cl, Br, I), z. B. Phosphankomplexe $[CoX(PR_3)_3]$ (d^8, tetraedrisch, 16-Außenelektronen) gewinnen. **Halogenidoxide** konnten bisher nicht eindeutig charakterisiert werden.

Tab. 148 Halogenide und Oxide von Cobalt[a] (ΔH_f in kJ/mol).

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**
Co(I)	–	–[b]	–[b]	–[b]	–
Co(II)	**CoF_2**, *rosa* Smp. ~1200 °C ΔH_f −692 kJ Rutil-Strukt., KZ6	**$CoCl_2$**, *blau* Smp. 724 °C ΔH_f −313 kJ $CdCl_2$-Strukt., KZ6	**$CoBr_2$**, *grün* Smp. 678 °C ΔH_f −221 kJ CdI_2-Strukt., KZ6	**CoI_2**, *dunkelblau* Smp. 515 °C ΔH_f −89 kJ CdI_2-Strukt., KZ6	**CoO**, *olivgrün* Smp. 1935 °C ΔH_f −238 kJ NaCl-Strukt., KZ6
Co(>II)	**CoF_3**, *hellbraun* Zers. 350 °C ΔH_f −811 kJ VF_3-Schicht, KZ6	–	–	–	**Co_3O_4**, *schwarz*[c] Smp. 895 °C ΔH_f −892 kJ Spinell-Strukt., KZ6
					Co_2O_3[d], **CoO_2**[d]

a) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1690). – **b)** Man kennt von **CoX** (X = Cl, Br, I) u. a. Phosphan-Komplexe $[CoX(PR_3)_3]$ tetraedrisch. – **c)** $Co_3O_4 \triangleq Co^{II}Co_2^{III}O_4$. – **d)** Nur in unreiner, hydratisierter Form bekannt.

plexen der homologen Elemente Rh und Ir im einwertigen Zustand – allerdings eher bescheiden. Verbindungsbeispiele für Null-, minus-ein- und minus-zweiwertige Komplexverbindungen sind etwa die *Carbonyle* $[Co_2^0(CO)_8]$, $[Co^{-I}(CO)_4]^-$, die *Cyanide* und *Nitrosyle* $[Co_2^0(CN)_8]^{8-}$, $[Co^{-I}(CN)_3(NO)]^{3-}$, die *Amine* $[Co^0(terpy)_3]^-$ und $[Co^{-I}(terpy)_3]$, die *Phosphane* $[Co^0(PMe_3)_4]$, $[\{P_3\}Co^0{-}N{\equiv}N{-}Co^0\{P_3\}]$ ($P_3 = MeC(CH_2PPh_2)_3$; $d_{NN} = 1.18$ Å), $[Co^{-I}(PMe_3)_4]^{-1}$, $[Co^{-II}(N_2)(PMe_3)_4]^{2-}$ sowie $[Co_2^0\{P(OMe)_3\})_8]$, $[Co^0\{P(OiPr)_3\}_4]$ und die *organische Verbindung* $[Co^0(C_6Me_6)_2]_x$ (vgl. hierzu auch das *superreduzierte* Carbonylat $[Co(CO)_3]^{3-}$, S. 1799.

Darstellung. *Blaues* **Cobaltdichlorid $CoCl_2$** lässt sich *aus den Elementen* und durch *Entwässerung* von *blassrosafarbenem „Hexaaquacobalt(II)-chlorid"* $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ gewinnen. Die Wasserabspaltung gelingt schon bei 35 °C, und die Farbe einer wässrigen $CoCl_2$-Lösung variiert demgemäß mit steigender Temperatur und Konzentration von *Rosa* nach *Blau*.

Schreibt man daher mit einer verdünnten Cobalt(II)-chlorid-Lösung einen Brief, so sind die Schriftzüge bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht zu sehen, während sie bei leichtem Erwärmen schön blau erscheinen („*sympathetische Tinte*", von griech. Sympatheia = Zuneigung, Sympathie). An feuchter Luft färbt sich das wasserfreie blaue Cobalt(II)-Salz infolge Wasseraufnahme wieder rosa. Auf dem gleichen Vorgang beruht der Farbumschlag von blauem Silicagel („*Blaugel*"), der anzeigt, dass das Trocknungsvermögen des Silicagels erschöpft ist und das nunmehr rosafarbene Trockenmittel durch Erhitzen (Wasserabgabe unter Rückkehr der blauen Farbe) wieder regeneriert werden muss.

Rosafarbenes **CoF_2** bildet sich bei der Fluoridierung von $CoCl_2$ mit HF und *grünes* **$CoBr_2$** sowie *blauschwarzes* **CoI_2** ebenso wie *braunes* **CoF_3** durch direkte Vereinigung der Elemente (in letzterem Falle muss auf 300–400 °C erhitzt werden). Die *Hydrate* der Dihalogenide lassen sich besonders bequem durch Reaktion von *Cobalt, Cobaltoxid* bzw. *Cobaltcarbonat* mit den entsprechenden *Halogenwasserstoffsäuren* gewinnen (aus den Lösungen kristallisieren die Hexahydrate).

Eigenschaften. Einige Kenndaten und die Strukturen der Cobalthalogenide gibt Tab. 148 wieder. Die Wasserlöslichkeit von CoF_2 ist schlecht, die der übrigen Halogenide gut. Das Trifluorid CoF_3, eines der wenigen einfachen Co(III)-Salze, stellt ein starkes Oxidationsmittel dar und wird demgemäß von *Wasser* augenblicklich unter O_2-Entwicklung zu Co(II) reduziert (vgl. hierzu die Nichtexistenz von $CoCl_3$, $CoBr_3$ und CoI_3, oben). Es dient in der organischen Chemie als *Fluorierungsmittel*.

Während vom Co(III)-halogenid CoF_3 außer einem *paramagnetischen*, oktaedrischen high-spin-*Fluorokomplex* $[CoF_6]^{3-}$ (μ_{mag} ca. 5.8 BM) nur noch wenige **Komplexe** bekannt sind (z. B. *diamagnetisches* low-spin-$[CoF_3(H_2O)_3]$), bilden die Co(II)-halogenide eine große Zahl von Donoraddukten (vgl. S. 1691). So entstehen aus $CoCl_2$ mit Chloriden tetraedrisch gebaute, *blaue Chlorokomplexe* $[CoCl_4]^{2-}$. Neutrale Donatoren D bilden tetraedrische *Addukte* $CoCl_2 \cdot 2D$, die sich in Anwesenheit von D leicht zu – ihrerseits chemisch umwandelbaren – Addukten $CoCl \cdot 3D$ von Cobaltmonochlorid CoCl *reduzieren* lassen (z. B. $[CoCl(PR_3)_3]$, $[CoH(PR_3)_4]$, $[CoMe(PR_3)_4]$, $[CoCl(CO)_2(PR_3)_2]$, $[CoH(N_2)(PR_3)_3]$, $[Co(PR_3)_5]^+$, $[Co(CNR)_5]^+$). Ammoniak schließlich addiert sich leicht zum *Hexaammoniakat* $CoCl_2 \cdot 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+}\,2Cl^-$ (d^7, oktaedrisch), das leicht zu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (d^6) *oxidiert* werden kann (s. u.).

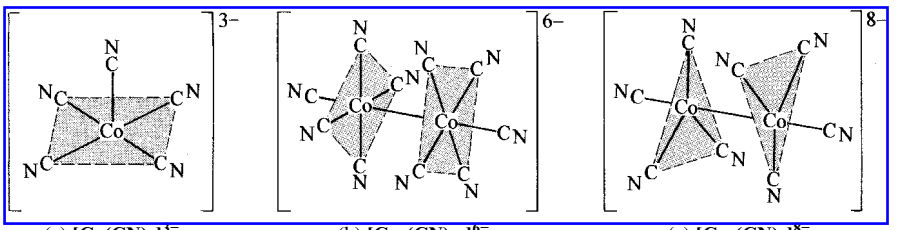
Cyanide (S. 1759). Versetzt man eine Cobalt(II)-Salzlösung mit der doppelt äquivalenten Menge an Kaliumcyanid, so fällt hydratisiertes **Cobaltdicyanid $Co(CN)_2$** aus, das sich zu einer *blauen*, polymeren Verbindung entwässern lässt. Mit einem Überschuss von KCN bildet sich eine *grüne* Lösung des *paramagnetischen*, hydratisierten Ions **Pentacyanocobaltat(II) $[Co(CN)_5]^{3-}$**, aus der das *rotviolette* Komplexsalz $K_6[Co^{II}_2(CN)_{10}]$ ausfällt (vgl. hierzu auch S. 1687; ein dem gelben Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]$ entsprechendes Cyanid $K_4[Co(CN)_6]$ existiert nicht). Das Kaliumsalz enthält wie das Bariumsalz $Ba_3[Co_2(CN)_{10}] \cdot 13H_2O$ das zweikernige, diamagnetische Metallclusterion **Decacyanodicobaltat(II) $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$** $= [(CN)_5CoCo(CN)_5]^{6-}$ (oktaedrische Koordination (b) des Cobalts; D_{4d}-Symmetrie). Die CoCo-Bindung ist nicht sehr stark (CoCo-Abstand 2.794 Å im Ba-Salz) und fehlt im *gelben* Komplexsalz $[NEt_2iPR_2]_3[Co(CN)_5]$ vollständig (quadratisch-pyramidale Koordination (a) des Cobalts; C_{4v}-Symmetrie; low-spin, ein ungepaartes Elektron). $[Ph_3PNPPh_3]_2[Co(CN)_4] \cdot DMF$ enthält das CN^--ärmere quadratisch-planar gebaute, paramagnetische **Tetracyanocobalt(II) $[Co(CN)_4]^{2-}$** (low-spin, ein ungepaartes Elektron; Dimethylformamid ist nur schwach an Co^{2+} gebunden). Die gebildete *grüne* Lösung von $[Co(CN)_5]^{3-}$ vermag *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Ethylen* und viele andere kleinere Moleküle unter *Oxidation* des Cobalts(II) zu Cobalt(III) zu addieren:

$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightarrow 2[Co^{III}(CN)_5H]^{3-},$$
$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + O_2 \rightarrow [(NC)_5Co^{III}—O—O—Co^{III}(CN)_5]^{6-},$$
$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + C_2H_4 \rightarrow [(NC)_5Co^{III}—CH_2—CH_2—Co^{III}(CN)_5]^{6-}.$$

KCN-haltige $[Co(CN)_5]^{3-}$-Lösungen gehen bei Luftabschluss unter Wasserstoffentwicklung und an der Luft ohne eine solche in die mit dem roten Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ isomorphe, extrem stabile, *hellgelbe* Verbindung $K_3[Co(CN)_6]$, die das *gelbe diamagnetische* Ion **Hexacyanocobaltat(III) $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$** (oktaedrisch, O_h-Symmetrie) enthält, über:

$$[Co_2(CN)_{10}]^{6-} + 2CN^- + 2H^+ \rightarrow 2[Co(CN)_6]^{3-} + H_2\,,$$
$$[Co_2(CN)_{10}]^{6-} + 2CN^- + 2H^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2[Co(CN)_6]^{3-} + H_2O\,.$$

(letztere Reaktion verläuft über das oben wiedergegebene peroxogruppenhaltige Ion $[(NC)_5Co{-}O{-}O{-}Co(CN)_5]^{6-}$). Die Stabilitätsverhältnisse liegen also im Falle der *Cyanocobaltate* gerade umgekehrt (Co^{III}-Komplexe beständiger als Co^{II}-Komplexe) wie bei den entsprechenden *Cyanoferraten* (Fe^{II}-Komplexe beständiger als Fe^{III}-Komplexe), was durch die unterschiedliche Elektronenkonfiguration [Fe^{2+} und Co^{3+}: gerade, Fe^{3+} und Co^{2+}: ungerade Elektronenzahlen) bedingt wird (S. 1352).



(a) $[Co(CN)_5]^{3-}$ (b) $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ (c) $[Co_2(CN)_8]^{8-}$

Die *Reduktion* von $K_3[Co(CN)_6]$ mit Kalium in flüssigem Ammoniak führt zum luftempfindlichen, *braunvioletten* Komplex $K_8[Co_2^0(CN)_8]$, welcher das Ion **Octacyanodicobaltat(0)** $[Co_2(CN)_8]^{8-}$ (trigonal-bipyramidale Koordination (c) des Cobalts; D_{3d}-Symmetrie) aufweist. Das Ion **Pentacyanocobaltat(I)** $[Co(CN)_5]^{4-}$, in welchem dem Co^I ein Elektronenoktadezett zukommt, ist als Zwischenprodukt der elektronischen Reduktion von $[Co(CN)_5]^{3-}$ beobachtbar. Es wird von *Wasser* zu $[CoH(CN)_5]^{3-}$ protoniert.

Azide (S. 1761). Neutrale Cobaltazide zählen zu den höchstexplosiven Verbindungen und wurden aus diesem Grunde bisher noch nicht charakterisiert. Mit **Tetraazidocobalt(II)** $[Co(N_3)_4]^{2-}$ und **Hexazidocobalt(III)** $[Co(N_3)_6]^{3-}$ ließen sich aber den Cyanokomplexen $[Co(CN)_4]^{2-}$ und $[Co(CN)_6]^{3-}$ (s. oben) entsprechende Pseudohalogenkomplexe des Cobalts synthetisieren. Ein weiteres komplexes Azid $[Co_3(N_3)_8]^{2-}$ (Cs^+-Salz) besitzt einen polymeren Bau (enthält endständig und α,α- sowie α,γ-brückenständig gebundenes Azid).

Chalkogenverbindungen

Cobalt bildet gemäß Tab. 129 die „*Oxide*“ **CoO, Co_3O_4** $\triangleq CoO \cdot Co_2O_3$, Co_2O_3 (nicht rein erhältlich) und CoO_2 (Existenz der nicht rein erhältlichen Verbindung noch unsicher), ferner die „*Hydroxide*“ **$Co(OH)_2$, $Co(OH)_3$** und **CoO(OH)**. Sie wirken wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Eisens *basisch* und nur hinsichtlich starker Basen auch *sauer* (Bildung von „*Cobaltsalzen*“ und „*Cobaltaten*“). Auch existieren „*Sulfide*“, „*Selenide*“ und „*Telluride*“ der Zusammensetzung **CoY**, CoY_2 sowie Co_3S_4.

Cobaltoxide (Tab. 129 sowie S. 1762). Darstellung, Eigenschaften. Beim starken Erwärmen von *Cobalt*(*II*)*-hydroxid, -nitrat* oder *-carbonat* sowie beim kräftigen Erhitzen von *Cobalt* in *Luft* auf 1100 °C entsteht **Cobaltmonoxid CoO** („*Cobalt(II)-oxid*“; unterhalb 16 °C *antiferromagnetisch*) *als olivgrünes*, in trockenem Zustande beständiges Pulver. In feuchtem Zustande oxidiert es sich leicht zu *braunem* CoO(OH) (s. u.), beim Erhitzen mit Sauerstoff auf 400–500 °C zu *schwarzem* **Tricobalttetraoxid Co_3O_4** („*Cobalt(II,III)-oxid*“).

Letztere Verbindung vermag noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen, wobei das in reiner Form unbekannte, auch durch sanftes Erhitzen von Cobalt(II)-nitrat ($2Co(NO_3)_2 \rightarrow Co_2O_3 + 4NO_2 + \frac{1}{2}O_2$) als *braunschwarzes* Pulver gewinnbare **Dicobaltrioxid Co_2O_3** („*Cobalt(III)-oxid*“) entsteht. Es geht bei stärkerem Glühen in das *schwarze* Oxid Co_3O_4 und schließlich oberhalb 900 °C in das *olivfarbene* Oxid CoO über. Bezüglich **Cobaltdioxid CoO** vgl. S. 1762).

Strukturen. Cobalt(II)-oxid **CoO** (d^7-Elektronenkonfiguration) kristallisiert wie FeO (S. 1652) mit „NaCl-Struktur“; auch weist es wie FeO meist einen geringen Co-Unterschuss auf. Cobalt(II,III)-oxid **Co_3O_4**

kommt anders als Fe_3O_4 (inverse Spinell-Struktur) eine „normale Spinell-Struktur" zu, da die Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie des vorliegenden low-spin-Co(III) vergleichsweise hoch ist (vgl. hierzu Anm.[19] auf S. 1366), sodass Co^{3+} anstelle der Al^{3+}-Ionen auf oktaedrische, Co^{2+} anstelle der Mg^{2+}-Ionen auf tetraedrische Plätze des gewöhnlichen Spinells $MgAl_2O_4$ (S. 1162) tritt.

Cobalthydroxide. Darstellung. Beim Versetzen einer Co(II)-Salzlösung mit Alkalilauge bei 0 °C entsteht **Cobaltdihydroxid Co(OH)$_2$** („*Cobalt(II)-hydroxid*") zuerst als unbeständiger *blauer* Niederschlag, der beim Erwärmen in eine beständigere *blassrote* Form übergeht ($L_{Co(OH)_2} = 2.5 \times 10^{-6}$). Letztere oxidiert sich bei Luftzutritt langsam zu *braunem* „*Cobalt(III)-oxid-Hydrat*" $Co_2O_3 \cdot xH_2O$ (vgl. $Fe(OH)_2$-Oxidation). Schneller erfolgt die Oxidation bei Zugabe von starken Oxidationsmitteln wie ClO^-, Cl_2, Br_2, H_2O_2, wobei sie teilweise bis zu *schwarzem* „*Cobalt(IV)-oxid-Hydrat*" $CoO_2 \cdot xH_2O$ fortschreitet (S. 1694). **Cobalttrihydroxid Co(OH)$_3$** („*Cobalt(III)-hydroxid*") fällt beim Versetzen von Co(III)-Salzlösungen mit Laugen als *brauner* Niederschlag aus, der sich nur unter besonderen Bedingungen bei 150 °C – ähnlich wie das oben erwähnte Cobalt(III)-oxid-Hydrat – auf dem Wege über **Cobalthydroxidoxid CoO(OH)** zum Co(III)-oxid Co_2O_3 entwässern lässt, wobei vor der völligen Abgabe des Wassers schon Sauerstoffabspaltung unter Bildung von sauerstoffärmeren Produkten (vielfach Co_3O_4) erfolgt.

Strukturen. Dem Hydroxid **Co(OH)$_2$** kommt wie anderen Dihydroxiden $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cd) die „Brucit-Struktur" = „CdI_2-Struktur" zu (S. 126, 1229). Auch dem Hydroxid CoO(OH) liegt eine Schichtstruktur zugrunde, und zwar lautet die Folge dichtest-gepackter Oxidionen-Schichten: AABBCCAA…, wobei die Co^{3+}-Ionen alle oktaedrischen Lücken zwischen den Schichtpaaren AB, BC und CA besetzen, während die Protonen zwischen den übereinanderliegenden O-Atomen der Schichtpaare AA, BB, CC asymmetrisch lokalisiert sind (OHO-Abstände 2.47 Å). In entsprechender Weise ist CrO(OH) gebaut.

Eigenschaften. Bezüglich des *Redoxverhaltens* der Cobalthydroxide $Co(OH)_2/Co(OH)_3$ vgl. das im Zusammenhang mit den Co-Potentialdiagrammen (S. 1683) und das oben bei der Darstellung der Oxide und Hydroxide Besprochene. Beide Hydroxide verhalten sich vorwiegend *basisch* (vgl. $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$). $Co(OH)_2$ bildet mit Säuren Cobalt(II)-Salze mit dem *roten*, oktaedrischen „*Hexaaquacobalt(II)-Ion*" $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (high-spin), welches in geringem Ausmaß mit dem tetraedrischen „*Tetraaquacobalt(II)-Ion*" $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ (high-spin) im Gleichgewicht steht. Das als Produkt der Umsetzung von $Co(OH)_3$ mit Säuren zu erwartende *blaue*, oktaedrische „*Hexaaquacobalt(III)-Ion*" $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (low-spin), das in wässriger Lösung teilweise gemäß $[Co(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Co(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$ dissoziiert ist, lässt sich – wie erwähnt – durch elektrolytische oder O_3-Oxidation von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ gewinnen. Die *sauren* Eigenschaften der Hydroxide sind weniger ausgeprägt, doch bildet $Co(OH)_2$ in starken Basen *tiefblaue* „*Cobaltate(II)*" $[Co(OH)_4]^{2-}$ und $[Co(OH)_6]^{4-}$:

$$Co(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Co^{2+} + 2H_2O, \qquad Co(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Co^{3+} + 3H_2O;$$
$$Co(OH)_2 + 4OH^- \rightleftarrows [Co(OH)_6]^{4-}, \qquad Co(OH)_3 + 3OH^- \rightleftarrows [Co(OH)_6]^{3-}.$$

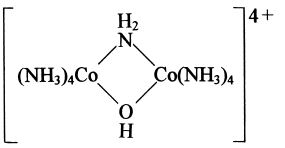
Mit O- oder N-haltigen Donoren bilden Co^{2+} und Co^{3+} **Komplexe**. Während sich das *Hexaaquacobalt(III)-Ion*" $[Co(H_2O)_6]^{3+}$. in Wasser unter Sauerstoffentwicklung zum „*Hexaaquacobalt(II)-Ion*" $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ *reduziert*, wird das in konzentriertem *Ammoniak* aus $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ hervorgehende *rote*, oktaedrische Co(II)-haltige Komplex „*Hexaammincobalt(II)-Ion*" $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ mit dem **stickstoffhaltigen Liganden** NH_3 von Sauerstoff umgekehrt zum *orangefarbenen*, oktaedrischen „*Hexaammincobalt(III)-Ion*" $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ *oxidiert*. Hierbei ist $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ *thermodynamisch* wesentlich instabiler ($K_B = 10^{4.4}$) als der Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($K_B = 10^{35.1}$) und hydrolysiert in Wasser in Umkehrung seiner Bildung zu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (auch in ammoniakalischer Lösung liegen in gewissem Ausmaß $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ und $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ vor). Stabilere Komplexe bilden sich erwartungsgemäß mit mehrzähnigen stickstoffhaltigen Liganden wie Ethylendiamin (en), 2,2′-Bipyridyl (bipy), o-Phenanthrolin (phen) oder Ethylendiamintetraacetat ($edta^{4-}$), sodass etwa die oktaedrischen Komplexe $[Co(en)_3]^{2+}$, $[Co(bipy)_3]^{2+}$, $[Co(phen)_3]^{2+}$ und $[Co(edta)(H_2O)]^{2-}$ ($edta^{4-}$ hier ausnahmsweise nur 5zählig) sogar weniger leicht oxidierbar sind als $[Co(NH_3)_6]^{2+}$.

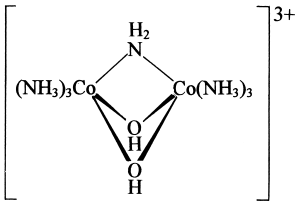
Der Co(III)-haltige Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ wird erst in *stark saurem* Milieu, in welchem abhydrolysiertes NH_3 als NH_4^+ gebunden wird, *thermodynamisch instabil*. Da sich aber oktaedrische Co(III)-Zentren analog oktaedrischen Cr(III)-, Ru(II)-, Ru(III)-, Rh(III)-, Ir(III)- und Pt(IV)-Zentren auffallend *substitutionsinert* verhalten (vgl. S. 1386), ist $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ auch unter sauren Bedingungen *kinetisch* vergleichsweise stabil. So verwundert es nicht, dass von Co(III) eine reichhaltige wässrige Komplexchemie bekannt ist und sich etwa amidogruppenhaltige zweikernige Komplexe wie (a), (b), (c) oder der

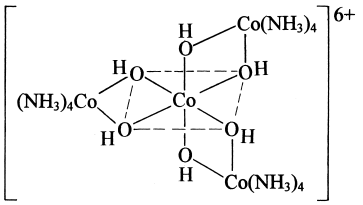
Vierkernkomplex (d) in Wasser synthetisieren lassen (vgl. hierzu auch S. 1690). Demgemäß lässt sich auch im „*Pentaamminaquacobalt(III)-Ion*“ $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, das durch Oxidation ammoniakalischer $[Co(H_2O)_6]^{2+}$-Lösungen mit H_2O_2 gewinnbar ist, das H_2O-Molekül durch andere Liganden X^- wie Cl^-, Br^-, SCN^-, N_3^-, NO_2^- unter Bildung stabiler „*Acidopentaammincobalt(III)-Ionen*“ $[CoX(NH_3)_5]^{2+}$ substituieren.

$[(NH_3)_5Co\text{-}NH_2\text{-}Co(NH_3)_5]^{5+}$

(a) **$[Co_2(\mu\text{-}NH_2)(NH_3)_{10}]^{5+}$**







(b) **$[Co_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}OH)(NH_3)_8]^{4+}$** (c) **$[Co_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}OH)_2(NH_3)_6]^{3+}$** (d) **$[Co\{(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]^{6+}$**

Die Co(III)-Komplexe mit **sauerstoffhaltigen Liganden** sind thermodynamisch vielfach weniger stabil als analog gebaute Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden (die Affinität von Cr(III) ist für O- und N-Donatoren vergleichbar groß, die von Fe(III) für O-Donatoren größer als für N-Donatoren). Stabiler sind wiederum oktaedrische Komplexe mit mehrzähnigen Liganden wie Acetylacetonat ($acac^-$) oder Oxalat (ox^{2-}): Bildung von *dunkelgrünem* $[Co(acac)_3]$ bzw. $[Co(ox)_3]^{3-}$. Analoges gilt für Co(II)-Komplexe: Bildung von *orangefarbenem* $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ mit *trans*-ständigen H_2O-Molekülen, das sich zu $[Co(acac)_2]_4$ entwässern lässt (vgl. $[Ni(acac)_2]_3$, S. 1718).

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang **Superoxo-** („*Hyperoxo*-“) und **Peroxo-Cobaltkomplexe** (vgl. hierzu S. 1766). So erfolgt die Oxidation von $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ mit Sauerstoff auf dem Wege einer reversiblen Addition von O_2 an Co(II) unter Bildung eines (nicht isolierbaren) η^1-*Superoxokomplexes* mit der Gruppierung (e), welcher unter Addition eines weiteren $Co(NH_3)_5$-Komplexions in einen *braunen* zweikernigen $\eta^1:\eta^1$-*Peroxokomplex des dreiwertigen Cobalts* mit der Gruppierung (f) übergeht:

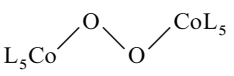
$$2[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+} \underset{\mp NH_3}{\overset{\pm O_2}{\rightleftharpoons}} [(NH_3)_5Co^{III}\text{—}O\cdots O]^{2+} + [Co^{II}(NH_3)_6]^{2+} \xrightarrow[-NH_3]{} [(NH_3)_5Co^{III}\text{—}O\text{—}O\text{—}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+}$$

(OO-Abstand in letzterem Komplex 1.473 Å; CoOOCo-Diederwinkel 146°). In analoger Weise entsteht aus $[Co^{II}(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ auf dem Wege über den isolierbaren Superoxokomplex $[(NC)_5Co^{III}\text{—}O\cdots O]^{3-}$ (OO-Abstand = 1.240 Å; CoOO-Winkel 120°) der Peroxokomplex $[(NC)_5Co^{III}\text{—}O\text{—}O\text{—}Co^{III}(CN)_5]^{6-}$ (OO-Abstand = 1.447 Å; CoOOCo-Diederwinkel 180°). Beide Peroxokomplexe lassen sich durch Oxidation in *grüne* $\eta^1:\eta^1$-*Superoxokomplexe* $[L_5Co^{III}\text{—}O\cdots O\text{—}Co^{III}L_5]^{5+/5-}$ (L = NH_3 bzw. CN^-; OO-Abstand 1.317 bzw. 1.26 Å; CoOOCo-Diederwinkel 180 bzw. 166°) mit der Gruppierung (g) umwandeln. Bei einigen Co-Komplexen mit geeigneten Liganden erfolgt nur die reversible O_2-Aufnahme unter Bildung von η^1-Superoxo-Verbindungen, sodass diese als O_2-Speicher zu wirken vermögen. Als Beispiele seien genannt: $[Co^{II}(salen)]$ mit salen = Bis(salicylat)ethylendiamin (vgl. S. 1210) und $[Co^{II}(his)_2]$ mit his = Histidin (letzterer Komplex absorbiert O_2 in wässeriger Lösung und gibt O_2 bei Temperaturerhöhung oder Druckerniedrigung wieder ab).



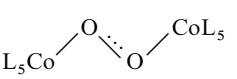
η^1-Superoxo

(e) **$[Co(O_2)L_5]$**



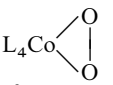
$\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$-Peroxo

(f) **$[Co_2(\mu\text{-}O_2)L_{10}]$**



$\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$-Superoxo

(g) **$[Co_2(\mu\text{-}O_2)L_{10}]$**



η^2-Peroxo

(h) **$[Co(O_2)L_4]$**

$\eta^1:\eta^1$-Peroxo- und Superoxogruppen verknüpfen in vielen Fällen zwei Co-Atome neben einer weiteren Brücke. So entsteht etwa bei der Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf den Peroxokomplex $[(NH_3)_5Co(\mu\text{-}O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}$ der *braune* Peroxokomplex $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}O_2)(\mu\text{-}NH_2)Co(NH_3)_4]^{n+}$ ($n = 3$), der sich zu einem analog gebauten *grünen* Superoxokomplex ($n = 4$) oxidieren lässt. Letzterer Komplex entsteht neben *rotem* $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}NH_2)Co(NH_3)_4]^{4+}$ auch bei der Oxidation ammoniakalischer Lösungen von Cobalt(II)-nitrat mit Luftsauerstoff und nachträglicher Neutralisation mit Schwefelsäure als Sulfat („*Vortmann'sche Sulfate*“). In der Regel ist die Disauerstoffgruppe an Cobalt end-on und nur sehr selten side-on-gebunden. Als Beispiel für letzteren Fall sei der η^2-Peroxo-Komplex *cis*-$[Co(diars)_2(O_2)]^+$ mit der Gruppierung (h) genannt (anders als an Co ist O_2 an Cr in der Regel side-on gebunden).

Cobaltsalze von Oxosäuren. *Zweiwertiges* Cobalt bildet mit praktisch allen Oxosäuren einfache Salze, die als Hydrate leicht aus wässriger Lösung auskristallisieren und das *rosarote* Ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ enthalten, während *dreiwertiges* Cobalt, das wegen seiner hohen Oxidationskraft in Wasser instabil ist (s. o.), nur mit einigen, hinsichtlich einer Oxidation stabilen Oxosäuren wie H_2SO_4-Salze mit dem *blauen* Ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ liefert.

Unter den Sulfaten bildet **Cobalt(II)-sulfat $CoSO_4 \cdot 7H_2O$** *dunkelrote* Prismen, die mit Eisen(II)-sulfat und anderen *Vitriolen* isomorph sind und mit Alkalisulfaten *Doppelsalze* des Typus $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ergeben. *Blaues* **Cobalt(III)-sulfat $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$** entsteht in der Kälte bei anodischer oder chemischer Oxidation (mit O_3 oder F_2) von Co(II)-sulfat in konz. Schwefelsäure: $2CoSO_4 + SO_4^{2-} \rightleftarrows Co_2(SO_4)_3 + 2\ominus$. Es wird von Wasser unter O_2-Entwicklung zersetzt und ergibt mit Kaliumsulfat einen den anderen Alaunen (s. dort) entsprechenden *dunkelblauen*, *diamagnetischen*, ebenfalls wasserzersetzlichen „*Cobaltalaun*" $KCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Unter den Nitraten kristallisiert **Cobalt(II)-nitrat $Co(NO_3)_2 \cdot 12H_2O$** aus wässriger Lösung in Form *roter* monokliner Tafeln. Einwirkung von N_2O_3 auf CoF_3 bei $-70\,^\circ C$ führt zu **Cobalt(III)-nitrat $Co(NO_3)_3$**. Zur „*Abtrennung des Cobalts vom Nickel*" sowie zum „*Nachweis von Cobalt*", ferner zur „*quantitativen*" *Fällung von Kalium*" eignet sich das *orangegelbe*, kristalline, schwerlösliche **Kalium-hexanitrocobaltat(III) $K_3[Co(NO_2)_6]$**, das beim Versetzen essigsaurer Co(II)-Salzlösungen mit überschüssigem Nitrit in Anwesenheit von K^+ ausfällt: $Co^{2+} + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow Co^{3+} + NO + H_2O$; $Co^{3+} + 6NO_2^- \rightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-}$ (beim Versetzen mit Fluorid verwandelt sich $K_3[Co(NO_2)_6]$ in $K_3[CoF_6]$). *Rotes*, aus $Co(OH)_2$ und Essigsäure zugängliches **Cobalt(II)-acetat $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$** ($Ac = CH_3CO$) verwendet man zur Herstellung von *Katalysatoren* für Oxidationen in der organischen Chemie und ferner als *Trockenmittel* für Ölfarben und Lacke.

Grenzfälle von Cobaltsalzen stellen die aus Cobaltoxid mit *sauren* Oxiden wie SiO_2, B_2O_3 bzw. Al_2O_3 erhältlichen Verbindungen dar. So löst sich CoO in Phosphat-, Silicat-, Borat- und Aluminat-Schmelzen mit schön *blauer* Farbe unter Bildung derartiger „Salze". Auch *blaues Glas* ist gewöhnlich durch CoO gefärbt. Da solches **Cobaltglas** sehr stark *gelbes Licht* absorbiert, verwendet man es in der „*Spektroskopie*" zum Erkennen der „*Flammenfärbung des Kaliums neben der des Natriums*". In gepulvertem Zustande dient Cobaltglas als *blaue Malerfarbe*.

Cobaltate. Erhitzt man CoO mit der doppelt äquivalenten Menge Na_2O im abgeschlossenen Rohr auf $550\,^\circ C$, so bildet sich das leuchtend *rote* **Cobaltat(II) Na_4CoO_3**, welches trigonal-planare, carbonatähnliche Ionen CoO_3^{4-} mit kurzem CoO-Abstand von 1.86 Å enthält (vgl. das analog gebaute Ferrat(II) Na_4FeO_3). Es lässt sich ferner ein *rotglänzendes* „*Tetracobaltat(II)*" $Na_{10}Co_4O_9$ mit dem Ion $O_2Co—O—CoO—O—CoO—O—CoO_2^{10-}$ (jeweils trigonal-planares Co) gewinnen. Glüht man andererseits Co(II)-nitrat mit Zinkoxid in Gegenwart von *Sauerstoff* bei 800–900 °C, so entsteht ein *grüner* **Zink-Cobaltatspinell $ZnCo_2O_4$**, der formal „Cobaltat(III)" CoO_2^- enthält. Man *nutzt* die beim Schmelzvorgang auftretende *Grünfärbung* zum „*Nachweis von Zink*".

Erhitzt man Co(II)-nitrat mit Aluminiumsulfat, so entsteht aus den den beiden Salzen zugrundeliegenden Oxiden ein *blauer* **Cobalt(II)-aluminatspinell $CoAl_2O_4$** („*Thenards Blau*"), der weniger zu den Salzen als vielmehr zu den Mischoxiden des Cobalts zu zählen ist. Seine *Blaufärbung* ist so intensiv, dass man sie zum „*Nachweis von Aluminium*" *verwenden* kann. Co(II)-haltige Spinelle dienen wegen ihrer kräftigen Farbe zudem als *Buntpigmente* (*blau:* $CoAl_2O_4$; *grünstichig blau:* $Co(Al,Cr)O_4$; *grün:* $(Co,Ni,Zn)_2TiO_4$).

Dunkelrote **Cobaltate(I)** Na_3CoO_2, K_3CoO_2 sowie CsK_2CoO_2 entstehen bei längerem Tempern von Mischoxiden aus M_2O und CdO in verschiedenen Co-Zylindern auf rund $500\,^\circ C$ (enthalten lineare Ionen $[O{=}Co{=}O]^{3-}$, eingebettet in Na^+, K^+ bzw. K^+/Cs^+).

Cobaltsulfide, -selenide, -telluride. Darstellung, Eigenschaften. Die *aus den Elementen* oder durch Einwirkung von *Schwefelwasserstoffgas* auf *Co-Pulver* bei erhöhten Temperaturen gewinnbaren binären **Sulfide**, **Selenide** und **Telluride** des Cobalts haben die Zusammensetzung **CoS** (*rot*, nicht stöchiometrisch; Smp.: > 1116 °C), **CoS_2** (*metallisch glänzend*; in der Natur als „*Linneit*") und **Co_3S_4** (*metallisch glänzend*; nicht stöchiometrisch; Zerfall ab 650 °C in CoS_2 und CoS), **CoSe**, **$CoSe_2$**, **CoTe**, **$CoTe_2$**. *Schwarzes, amorphes* **Hydrogensulfid $Co(OH,SH)_2$** („α-CoS"; OH/SH-Verhältnis variabel) bildet sich andererseits durch Zugabe von ammoniakalischer *Ammoniumsulfid-Lösung* zu Co(II)-Salzlösungen unter *Luftabschluss*. Es löst sich im frisch gefällten Zustande in kalter verdünnter Salzsäure leicht unter H_2S-Entwicklung:

$$\alpha\text{-CoS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{S},$$

in gealtertem Zustande jedoch nicht mehr. Im Zuge der Alterung geht es in *kristallines*, teils aus $Co_{1-n}S$, teils aus $Co_{1+x}S$ (Co_9S_8) bestehendes Co(II)-sulfid „*β*-CoS" über. Unter *Luftzutritt* oxidiert sich α-CoS in alkalischem Milieu rasch zu *säurelöslichem* basischem Co(III)-sulfid Co(OH)S:

$$2\,\alpha\text{-CoS} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\,\text{Co(OH)S},$$

das bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniumsulfid in *säureunlösliche*, Co(III)-haltige Sulfide übergeht.

Strukturen. Dem Sulfid **$Co^{II}S$** mit Co-*Unterschuss* kommt wie **$Co^{II}Se$** und **$Co^{II}Te$** die „NiAs-Struktur" zu, während **$Co^{II}S_2$** sowie **$Co^{II}Se_2$** und **$Co^{II}Te_2$** mit „Pyrit-Struktur" kristallisieren und **$Co_3^{II,III}S_4$** eine „Spinel-Struktur" mit großer Phasenbreite aufweist, da die Möglichkeit zum Ersatz von $3Co^{2+}$ durch $2Co^{3+}$ und umgekehrt wie im Falle von Fe_3O_4 besteht. Die untere Grenzstöchiometrie liegt bei **Co_9S_8** ($\frac{8}{9}$ der Co-Atome auf tetraedrischen, $\frac{1}{9}$ auf oktaedrischen Plätzen der kubisch-dichtesten S-Atompackung), die obere nahezu bei **Co_2S_3**.

Verwendung. (i) Auf dem Übergang des säurelöslichen in das oxidierte säureunlösliche Cobaltsulfid in alkalischer Lösung (Analoges gilt für das Nickel, S. 1716) beruht die Möglichkeit der analytischen „*Abtrennung des Cobalts und Nickels von den Elementen der Schwefelwasserstoff- und Ammoniumsulfidgruppe*" (S. 560), indem CoS und NiS beim Fällen der Schwefelwasserstoffgruppe aus *saurer Lösung* infolge ihrer Leichtlöslichkeit nicht ausfallen, während sie beim Fällen der Ammoniumsulfidgruppe aus *ammoniakalischer Lösung* infolge des Übergangs in säureunlösliche Sulfide leicht von den säurelöslichen übrigen Sulfiden dieser Gruppe zu trennen sind (Behandlung des Ammoniumsulfid-Niederschlags mit verdünnter Salzsäure). – (ii) Das oben erwähnte *basische* Cobalt(III)-sulfid Co(OH)S (Analoges gilt vom basischen Nickel(III)-sulfid Ni(OH)S ist ein Oxidationsmittel und vermag im feuchten Zustande beispielsweise CO zu CO_2 zu oxidieren ($2\text{Co(OH)S} + \text{CO} \rightarrow 2\alpha\text{-CoS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Ist dem Kohlenstoffoxid Luft oder Sauerstoff beigemischt, so geht die Reaktion infolge dauernder Regeneration des basischen Sulfids weiter, sodass feuchtes Co(OH)S die Oxidation des CO zu CO_2 durch Luftsauerstoff *katalysiert*. Die Katalyse ist nicht unbegrenzt fortsetzbar, da das Cobaltsulfid CoS infolge teilweiser Selbstoxidation zu Cobaltsulfat $CoSO_4$ allmählich verbraucht wird.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Anders als mit Wasserstoff bildet Cobalt mit *Pentelen*, *Tetrelen* und *Trielen* binäre Verbindungen. So entstehen durch Einwirkung von *Ammoniak* auf Cobalt bei erhöhten Temperaturen *dunkle* **Cobaltnitride Co_nN** ($n = 1, 2, 3, 4$; vgl. S. 658) vom Typ der *Interstitiellen Verbindungen* (S. 282); *Azide* $Co(N_3)_2$ bzw. $Co(N_3)_3$ sind wegen ihrer Explosivität bisher nicht näher charaktrisiert worden). Führt man die Nitrierung von Cobalt mit Stickstoff in Gegenwart von Erdalkali- und gegebenenfalls Alkalimetallen durch, so bilden sich **Nitridocobaltate** mit formal ein- bzw. dreiwertigem Co (vgl. S. 1771), z. B. **$[Co^{I}N]^{2-}$** (gewinkelte Ketten $\cdots$Co—N—Co—N$\cdots$ in BaCoN), **$[Co^{I}N_2]^{5-}$** (isolierte lineare Anionen in $LiSr_2CoN_2$), **$[Co^{III}N_3]^{6-}$** (isolierte, planare Anionen in Ca_3CoN_3). Bzgl. $Li_2[Li_{1-x}Co_x^{I}N]$ vgl. S. 1771, bzgl. der **Azidocobaltate** $[Co(N_3)_4]^{2-}$, $[Co(N_3)_6]^{3-}$, $[Co_3(N_3)_8]^{2-}$ S. 1686, 1761. Als Beispiele der zu den Nitriden homologen **Eisenphosphide** und **-arsenide** seien genannt: **Co_2P/Co_2As**, **CoP**, **$CoP_3/CoAs_3$** (vgl. S. 755, 829; „*Safflorit*" $CoAs_2$ und – meist Ni-haltiger – „*Skutterudit*" („*Smaltin*", „*Speiscobalt*") $CoAs_3$ finden sich in der Natur als Minerale). Unter den **Cobaltcarbiden** (bisher Co_2C, Co_3C; vgl. S. 884) hat Co_3C Cementitstruktur. Die **Cobaltboride** (bisher Co_3B, Co_2B, Co_4B_3, CoB, CoB_2; S. 1048) haben Bedeutung als Katalysatoren für Hydrierungen von Olefinen und Acetylenen.

Darüber hinaus bildet Cobalt viele Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen* Resten (vgl. hierzu Komplexe mit N-haltigen Donoren sowie Organische Verbindungen des Cobalts, S. 1687, 1694).

Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe

Zwei- und *dreiwertiges* Cobalt weisen ähnlich wie zwei- und dreiwertiges Eisen (s. dort) eine hohe *Komplexbildungstendenz* auf und treten auch in der *lebenden Natur* als Wirkstoffzentren in *klassischen Komplexen* auf (S. 1576). Bezüglich der niedrigwertigen Cobalt-Komplexe ohne oder mit Metallcluster-Zentren vgl. Anm.[5] bezüglich der π-Komplexe S. 1837f).

Cobalt(III)-Komplexe (d^6). Die Zahl der *kationischen, neutralen* sowie *anionischen ein-* und *mehrkernigen Ammin-, Aqua-* und *Acido-Komplexe* von Co^{3+}, von denen einige in den vorstehenden Unterkapiteln über Halogen- und Sauerstoffverbindungen des dreiwertigen Cobalts besprochen wurden, ist außerordentlich groß. Man kennt allein etwa 2000 Ammoniak-Komplexe („*Cobaltammine*", „*Cobaltiake*"). Ein

Großteil unseres Wissens über Isomerieverhältnisse, allgemeine Eigenschaften und Reaktionsweisen sowie -mechanismen oktaedrischer Komplexe fußt auf Untersuchungen an Co^{3+}-Komplexen (vgl. Grundlagen der Komplexchemie, S. 1315). Co^{3+} (isoelektronisch mit Fe^{2+}) bildet in der Regel *oktaedrische low-spin*-Komplexe (*kein* ungepaartes Elektron; t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration), da nur so eine besonders hohe *Ligandenfeldstabilisierungsenergie* erzielbar ist. Oktaedrische *high-spin*-Komplexe sind die Ausnahme; sie entstehen nur mit den „schwächsten" Liganden (Fluorid): $[CoF_6]^{3-}$, $[CoF_3(H_2O)_3]$ (dem Ion $[Co(H_2O)_6^{3+}]$ liegt bereits ein low-spin-Zustand zugrunde). Die Co(III)-Komplexe sind also hinsichtlich Geometrie und Elektronenkonfiguration eher eintönig.

Wie oben bereits erwähnt wurde, stellt die kinetische Stabilität der oktaedrischen Co(III)-Komplexe hinsichtlich eines Ligandenersatzes ein Charakteristikum der Verbindungsklasse dar. Sie beruht u. a. auf dem Verlust von Ligandenstabilisierungsenergie im Zuge assoziativ- bzw. dissoziativ-aktivierter Substitutionsreaktionen (Übergang vom sechszähligen Co^{3+} in sieben- bzw. fünfzähliges Co^{3+}; vgl. S. 1385). Die Synthese der Co(III)-Komplexe erfolgt deshalb mit Vorteil durch Oxidation geeigneter Co(II)-Salze in Gegenwart der erwünschten Liganden (Co(II)-Komplexe sind wesentlich substitutionslabiler als Co(III)-Komplexe). Oxidationsmittel ist häufig Sauerstoff; schneller wirken allerdings andere Reaktanden wie etwa Wasserstoffperoxid. Dass oktaedrische Co^{3+}-Komplexe in magnetischer Sicht meist im low-spin-Zustand vorliegen, während oktaedrische Komplexe des isoelektronischen Fe^{2+}-Ions meist den high-spin-Zustand bevorzugen, beruht auf der mit der Ladungszunahme beim Übergang $Fe^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ einhergehenden Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 (S. 1355). In optischer Sicht beeindrucken die Co(III)-Komplexe durch ihre *Farbenvielfalt*, und in der Tat wurden die betreffenden Komplexe früher häufig nach ihren Farben *benannt* (vgl. S. 1316). Die Farben der oktaedrischen low-spin-Co(III)-Komplexe gehen im wesentlichen auf die zwei möglichen, dem d → d-Übergang $t_{2g}^6 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1$ zuzuordnenden Absorptionen in den Wellenzahlenbereichen 16000–33000 cm^{-1} bzw. 23000–39000 cm^{-1} zurück ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$; vergleiche S. 1370f. Eine gelegentlich zu beobachtende Bande bei 11000–14000 cm^{-1} geht auf den spinverbotenen Übergang $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ zurück. Auch spalten die entarteten Zustände $^1T_{1g}$ und $^1T_{2g}$ bei der mit der teilweisen Substitution von L in CoL_6-Oktaedern durch andere Liganden L′ einhergehende Symmetrieerniedrigung energetisch in zwei bzw. drei Zustände auf. Die Absorptionen überdecken den Farbbereich von *Blau* (z. B. $[Co(H_2O)_6]^{3+}$), *Dunkelgrün* (z. B. $[Co(ox)_3]^{3-}$, *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$) und *Blauviolett* (z. B. *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$) über *Rot* (z. B. $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$) und *Orangegelb* (z. B. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$) bis *Gelb* (z. B. $[Co(CN)_6]^{3-}$).

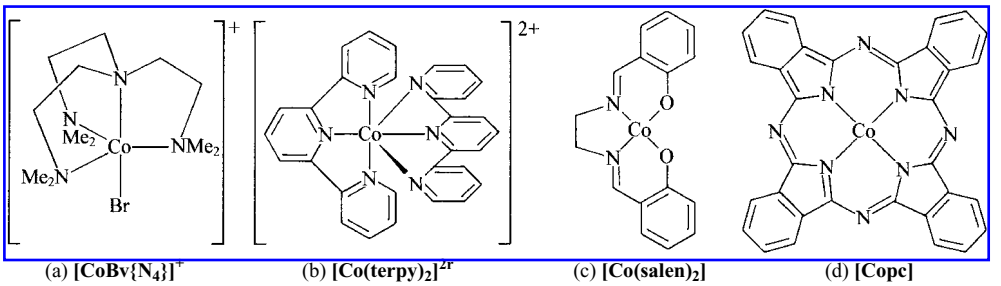
Cobalt(II)-Komplexe (d^7). Die Zahl der Co^{2+}-Komplexe ist geringer als die der Co^{3+}-Komplexe. Da jedoch in ersteren Fällen bei oktaedrischer Koordination nur viel geringere Ligandenfeldstabilisierungsenergien als in letzten Fällen erzielt werden können, sind die (bei Koordination mit „starken" Liganden *oxidationsempfindlichen*) Co(II)-Komplexe zwar *substitutionslabiler* als die Co(III)-Komplexe, weisen aber zugleich eine größere Vielfalt hinsichtlich ihrer Geometrien und Elektronenkonfigurationen auf. Besonders häufig findet man *oktaedrische high-spin*-Co(II)-Komplexe (*drei* ungepaarte Elektronen mit $\mu_{mag} = 4.8–5.2$ BM). Nur mit den stärksten Donatoren wie CN^- oder mehrzähnigen Liganden (diars, salen usw.) entstehen auch *low-spin* Co(II)-Komplexe (*ein* ungepaartes Elektron mit $\mu_{mag} = 2.1–2.9$ BM), die allerdings aufgrund des wirksamen starken Jahn-Teller-Effekts (S. 1367) *verzerrt-oktaedrisch, quadratisch-pyramidal* oder *quadratisch-planar* gebaut sind (s. u.). *Tetraedrische high-spin*-Co(II)-Komplexe (*drei* ungepaarte Elektronen) findet man demgegenüber fast so häufig wie entsprechende oktaedrische Komplexe.

Tatsächlich sind von Co^{2+} mehr tetraedrische Komplexe als von jedem anderen Übergangselement mit einer von 0, 5 und 10 verschiedenen Zahl an d-Elektronen bekannt, da die Oktaederplatzstabilisierungsenergie (S. 1365) im Falle von high-spin-d^7-Ionen vergleichsweise klein ist. Nur unter besonderen Koordinationsbedingungen bilden sich Co(II)-Komplexe mit anderen als den aufgeführten Geometrien (z. B. *trigonal-bipyramidales* Cobalt(II) in $[CoBr\{N_4\}]^+$ (a) mit $\{N_4\} = N(CH_2CH_2NMe_2)_3$).

Komplexstabilitäten. Weniger polarisierbare Liganden mit Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff als Donoratomen führen in der Regel zu oktaedrischen, polarisierbare Liganden wie Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, PR_3, AsR_3 zu tetraedrischen high-spin-Co(II)-Komplexen. Demgemäß ist die Substitution von Wasser im *rosafarbenen* $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ durch Chlorid (Bildung von *blauem* $[CoCl_4]^{2-}$) mit einem Wechsel von der oktaedrischen zur tetraedrischen Co(II)-Koordination verbunden:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O.$$

Gelegentlich existieren Co(II)-Komplexe sowohl mit oktaedrischem als auch tetraedrischem Bau. So wurde bereits erwähnt, dass neben $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ in Wasser in geringer Gleichgewichtskonzentration auch $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ vorliegt; ferner kristallisiert $[CoCl_2(py)_2]$ in einer *blauen* Form mit tetraedrischem Co^{2+} und einer (stabileren) *violetten* Form mit oktaedrischem Co^{2+} (Chlorid-Brücken).



(a) **[CoBv{N$_4$}]$^+$** (b) **[Co(terpy)$_2$]^{2r}** (c) **[Co(salen)$_2$]** (d) **[Copc]**

Magnetisches Verhalten. μ_{mag} liegt für oktaedrische high-spin- bzw. low-spin-Co^{2+}-Komplexe (drei bzw. ein ungepaartes Elektron) im Bereich 4.8–5.2 BM bzw. 2.1–2.9 BM, für tetraedrische high-spin-Co^{2+}-Komplexe (drei ungepaarte Elektronen) im Bereich 4.4–4.8 BM. Dass die μ_{mag}^{eff}-Werte für die oktaedrischen high-spin-Komplexe deutlich höher als für die tetraedrischen high-spin-Komplexe liegen, rührt daher, dass der Bahnmomentbeitrag zum „spin-only-Wert" in ersterem Falle wegen des dreifach entarteten Grundzustandes ($^4T_{2g}$) groß, in letzterem Falle wegen des nicht entarteten Grundzustandes ($^4A_2$) klein ist. In ersteren Fällen ist demzufolge auch die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments deutlich (vgl. S. 1416).

Während der *zweizähnige* Ligand 2,2′-Bipyridyl einen *high-spin*-Co(II)-Komplex $[Co(bipy)_3]^{2+}$ bildet (μ_{mag} um 5.0 BM), führt die Koordination von Co^{2+} mit dem *dreizähnigen Liganden Terpyridyl* zum Komplex $[Co(terpy)_2]^{2+}$ (b), dessen Zentralion bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Gegenion teils im high-, teils im low-spin-Zustand existiert (vgl. „*Spingleichgewichte*", S. 1660; μ_{mag} bei Anwesenheit der Gegenionen $ClO_4^-/Cl^-/NCS^-/Br^-$ = 4.65/4.49/4.00/2.96 BM). Anders als bipy und terpy addiert sich der stärkere Ligand Cyanid an Co^{2+} nicht mehr unter Bildung eines 6-, sondern maximal unter Bildung eines 5zähligen, *paramagnetischen*, low-spin-Komplexes $[Co(CN)_5]^{3-}$ (abhängig vom Gegenion quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal). Er bindet in wässriger Lösung noch ein H_2O-Molekül schwach und steht zudem im Gleichgewicht mit seinem *diamagnetischen* Dimeren $[(CN)_5Co—Co(CN)_5]^{6-}$ (Paarung des *einen* ungepaarten low-spin-Co(II)-Elektrons durch Ausbildung einer CoCo-Bindung; vgl. S. 1686). In analoger Weise bildet Co^{2+} mit Isonitrilen quadratisch-pyramidale Komplexe $[Co(CNR)_5]^{2+}$. In Komplexen [Co(salen)] (c) und [Co(pc)] (d) mit den ebenfalls sehr starken, vierzähnigen Liganden Bis(salicylat)ethylendiamin und Phthalocyanin ist Co^{2+} sogar nur 4zählig (quadratisch-planar; Analoges gilt für den *tiefroten* Dimethylglyoxim-Komplex, S. 1715). Letztere Komplexe vermögen Sauerstoff unter gleichzeitiger Addition eines basischen Lösungsmittelmoleküls L mehr oder minder reversibel unter Ausbildung oktaedrischer low-spin-Superoxo-Komplexe [(salen)LCo—O⋯O] und [(pc)LCo—O⋯O] aufzunehmen (S. 1688, 1766; in den Komplexen liegt O_2 in der Singulettform und Co – entsprechend dem durch L geregelten Ausmaße des Transfers eines Elektrons auf O_2 – als Co(II) bzw. Co(III) vor). Die Addition von NO an [Co(salen)] unter Bildung des *schwarzen*, *diamagnetischen*, quadratisch-pyramidalen Komplexes [(salen)Co—N=O] (CoNO-Winkel 127°) führt ebenfalls zu einer Oxidation von Co(II) zu Co(III) (NO als NO^- gebunden).

Optisches Verhalten. Oktaedrische high-spin-Co(II)-Komplexe wie $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ oder $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ erscheinen vielfach *rosa* bis *violett*, tetraedrische Co(II)-Komplexe wie $[CoCl_4]^{2-}$ oder $[Co(NCS)_4]^{2-}$ *blau*. Die Farben gehen in ersteren Fällen auf eine Hauptabsorption um 20000 cm^{-1} ($^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (P)) mit einer Schulter bei kleineren Wellenzahlen zurück $^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (F)), in letzteren Fällen auf eine Absorption um 13000 cm^{-1} ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P))[6]. Ist allerdings der Ligand vergleichsweise schwach wie Cl^- in $CoCl_2$ („$CdCl_2$-Struktur", *blau*), so verschiebt sich die farbgebende Absorption oktaedrischer Co(II)-Komplexe bis in den für tetraedrische Co(II)-Komplexe typischen Wellenzahlenbereich, sodass sie dann analog letzteren *blaue* Farbe annehmen.

[6] Die energetische Reihenfolge der aus einem Grundterm (für d^7-Co^{2+}:^{4}F-Grundterm) hervorgehenden **Spaltterme** vertauscht sich gemäß dem auf S. 1372 Besprochenen beim Übergang vom Oktaederfeld (für d^7-Co^{2+}:$^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, $^4A_{2g}$) zum Tetraederfeld (für d^7-Co^{2+}:$^4A_2$, $^4T_2$, $^4T_1$). Unter Berücksichtigung des aus dem energiereicheren ^{4}P-Term von d^7-Co^{2+} im oktaedrischen und tetraedrischen Feld hervorgehenden $^4T_{1g}$- bzw. $^4T_1$-Term ergeben sich folgende d→d-Übergänge, geordnet nach steigender Energie (Fettdruck = λ_{max} im sichtbaren Bereich; Normaldruck = λ_{max} im infraroten Bereich):

Oktaeder: **$^4T_{2g}$ (F):** → $^4T_{2g}$ (F); → **$^4A_{2g}$ (F);** → **$^4T_{1g}$ (P)**

Tetraeder: **$^4A_2$ (F):** → $^4T_2$ (F); → $^4T_1$ (F); → **$^4T_1$ (P)**

Cobalt in der Biosphäre[1, 7]

Spuren von Cobalt (2.5 mg im erwachsenen Menschen) haben im lebenden Organismus in Form des mit verschiedenen Apoenzymen gekoppelten Coenzyms[8] „*Adenosylcobalamin*“ (s. u.), einem dem Chlorophyll (Mg-Komplex, S. 1233) oder Hämoglobin (Fe-Komplex, S. 1663) verwandten Co(III)-Komplex mit hydriertem, leicht verändertem Porphin-Liganden („*Corrin-Ligand*“) eine Reihe von Funktionen bei der **Erythrocytenbildung** im Knochenmark, ferner bei der **Nervenleitung** und beim **Wachstum**. Da das Cobalaminsystem von Menschen und Tieren nicht selbst erzeugt werden kann, muss es u. a. in Form von „*Vitamin* B_{12}“ (s. u.) von außen zugeführt werden (zur Synthese von Vitamin B_{12} sind nur Mikroorganismen, z. B. die der Darmflora von Wildtieren, in der Lage). Der Mangel an Cobalt (menschlicher Tagesbedarf rund 0.1 µg) führt beim Menschen zur „*perniziösen Anämie*“, verbunden mit einer zu nervösem Kribbeln, zu Gefühlsstörungen und Lähmungen führenden Rückenmarksveränderung (da Pflanzen so gut wie kein Vitamin B_{12} enthalten, können Cobalamin-Mangelerscheinungen u. a. bei Vegetariern sowie auch bei Rindern und Schafen auftreten).

Nachfolgend sei kurz auf die Struktur, Reaktivität und Wirkungsweise von Cobalamin und Modellverbindungen des Cobalamins eingegangen.

Struktur von Cobalaminen. Im *orangefarbenen*, diamagnetischen **Adenosylcobalamin** ist low-spin-Cobalt(III) oktaedrisch von 5 N- und einem C-Atom umgeben (vgl. Fig. 341 a, b). Und zwar ist Co^{3+} in der Mitte eines vierzähnigen Makrocyclus (substituiertes Corrin) quadratisch-planar an vier N-Atome koordiniert, die gemäß —N=C—C=C—N=C—C=C—N=C—C=C—$N^{\ominus}$— miteinander *elektronisch konjugiert* sind. In den axialen Positionen dieses quadratisch-planaren Komplexes koordiniert Co(III) zusätzlich ein Benzimidazol einer Corrin-Seitenkette (Fig. 341b), ferner ein Ribosekohlenstoffatom von 5′-Desoxyadenosin (Fig. 341c). Letzteres Teilchen spielt – in einer in 5-Stellung hydroxylierten Form – als **Adenosintriphosphat** (**ATP**; Fig. 341d) eine große Rolle in Organismen als Energiespeicher (vgl. S. 808)[9]. Das **Vitamin B_{12}** leitet sich von Adenosylcobalamin (Fig. 341b) durch Ersatz des Restes R^- gegen CN^- ab. Man erhält es bei den üblichen Isolierungstechniken des Coenzyms im Zuge mikrobiologischer Gewinnungsmethoden.

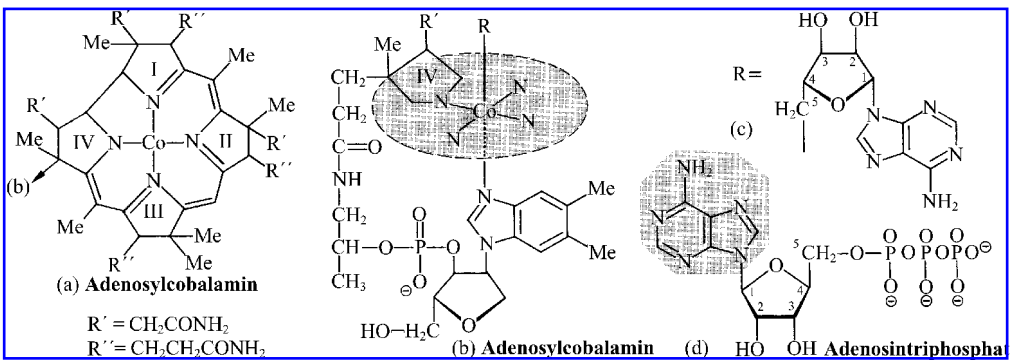


Fig. 341 Strukturen von Adenosylcobalamin (a, b), 5′-Desoxyadenosin (c) und Adenosintriphosphat (d) (der Übersichtlichkeit halber ist in (a) der oberhalb/unterhalb von Co^{3+} koordinierte R-Ligand/Corrin-Seitenkettenligand weggelassen, in (b) der Corrin-Ligand nur angedeutet).

---

[7] **Literatur.** M. V. Hughes: „*The Biochemistry of Cobalt*“, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 637–643; G. N. Schrauzer: „*Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des Vitamins* B_{12}*: Reaktionen am Cobaltatom in Corrin-Derivaten und Vitamin* B_{12}*-Modell-Verbindungen*“, Angew. Chem. **88** (1976) 465–475; Int. Ed. **15** (1976) 417; R. S. Young: „*Cobalt in Biology and Biochemistry*“, Acad. Press, London 1979.

[8] Die als spezifische „*Biokatalysatoren*“ zur Umwandlung von „*Substraten*“ in der Biosphäre wirksamen **Enzyme** (von griech. en zyme = in der Hefe, im Sauerteig) stellen „*Proteine*“ dar, die teils als solche wirken, teils als „*Apoenzyme*“ (von griech. apo = entstehend aus) nur in Anwesenheit von „*Cofaktoren*“ (chemisch an das Protein gebundene „*prosthetische Gruppen*“ bzw. nicht chemisch an das Protein gebundene „*Coenzyme*“ bzw. „*Metallionen*“) aktiv werden: Cofaktor + Apoenzym = „*Holoenzym*“.

[9] **ATP** stellt einen Adenosinester des Triphosphats (S. 806) dar, wobei *Adenosin* seinerseits aus *Adenin* (gerasterter Teil von Fig. 341 d; mit H abgesättigt) und *Ribose* (zwischen Adenin und Triphosphat; in 1- und 5-Stellung des Rings jeweils OH) besteht. Desoxyribose leitet sich von Ribose durch Ersatz von OH in 2- oder 5-Stellung des Rings gegen H ab (2′- bzw. 5′-Desoxyribose).

Reaktivität von Cobalaminen. Der Rest R in Adenosylcobalamin lässt sich leicht gegen andere organische Gruppen wie den Methylrest („*Methylcobalamin*“; bewirkt Methylierungen von Schwermetallen in Organismen) oder die Cyanogruppe („*Cyanocobalamin*“ = Vitamin B_{12}), ferner gegen anorganische Gruppen wie das Wassermolekül („*Aquacobalamin*“; wirkt z. B. als Mittel gegen Cyanidvergiftungen) ersetzen. Auch können die Cobalamine (R = variabel; z. B. *pupurfarbenes* Hydroxycobalamin) zu analog gebauten, aber R-freien Komplexen des Cobalts(II) (*braunes* Vitamin B_{12r}) oder sogar des Cobalts(I) (*blaugrünes* Vitamin B_{12s}, starkes Reduktionsmittel und starkes Nucleophil, das etwa von MeX unter Übergang von Co(I) nach Co(III) methyliert wird) reduziert werden. Überraschend ähnlich verhalten sich chemisch einfach gebaute Modellverbindungen der Cobalamine wie etwa [Co(salen)] (c) oder $[Co(glyoxymato)_2]$ mit einem axial gebundenen Organylrest R (z. B. Me) und einer Base (z. B. H_2O).

Wirkungsweise von Adenosylcobalamin. Adenosylcobalamin [Co^{III}—R] ist in vivo wesentlich an Redoxreaktionen sowie insbesondere Gruppenaustauschreaktionen beteiligt. Erstere Reaktionen werden mithilfe des Ferrodoxins bewerkstelligt. Letztere Reaktionen des allgemeinen Typus



(z. B. Isomerisierung der Glutaminsäure: HOOC—$CH(NH_2)$—CH_2—CH_2—X → HOOC—$CH(NH_2)$—CHX—CH_3 mit X = COOH) werden wohl durch eine homolytische CoC-Bindungsspaltung, gesteuert durch das Apoenzym und das Substrat, eingeleitet: [Co^{III}—R] → [Co^{II}] + ·R. Das gebildete Adenosyl-Radikal ·R entreißt dann dem Substrat unter Bildung von R—H ein H-Atom. Schließlich sättigt sich das Substrat-Radikal nach seiner Umlagerung durch H-Abstraktion aus R—H und Rückbildung des Adenosyl-Radikals, das sich mit [Co(II)] vereinigt, ab.

1.2.2 Cobalt(IV)- und Cobalt(V)-Verbindungen (d^5, d^4)[1,4]

Cobalt(IV). *Vierwertiges* Cobalt findet sich z. B. im *paramagnetischen* **Hexafluorocobaltat(IV) CoF_6^{2-}** (Cs^+-Salz; oktaedrisch, ein ungepaartes Elektron mit $\mu_{mag} = 2.46$ BM, gewinnbar durch Fluorierung von $CoCl_4^{2-}$). Ferner liegt es im *paramagnetischen* **Tetraoxocobaltat(IV) CoO_4^{4-}** (z. B. Na^+- oder Ba^{2+}-Salz; tetraedrisch; gewinnbar durch Oxidation von Co_3O_4 mit Na_2O_2 bzw. $Co(OH)_2/Ba(OH)_2$ mit Sauerstoff bei 1050 °C) vor. Auch das durch Oxidation alkalischer Co^{2+}-Lösungen mit Cl_2 oder O_3 erhältliche, wasserhaltige *schwarze* Produkt enthält offensichtlich Cobalt in der Oxidationsstufe +4 („*Cobaltdioxid*“ CoO_2?). Schließlich seien **CoO_6^{8-}** (Li^+-Salz; oktaedrisch), **$Co_2O_7^{6-}$** (K^+-Salz; eckenverknüpfte CoO_4-Tetraeder) und **CoO_3^{2-}** (K^+-Salz; Ketten eckenverknüpfter CoO_4-Tetraeder) erwähnt.

Cobalt(V). Erhitzt man die Cobaltoxide CoO bzw. Co_3O_4 zusammen mit Alkalimetalloxiden M^I_2O und mit Sauerstoff unter erhöhtem Druck, so bilden sich Oxokomplexe $M^I_3CoO_4$ des *fünfwertigen Cobalts*, die das stark oxidierend wirkende tetraedrische **Tetraoxocobaltat(V) CoO_4^{3-}** enthalten.

1.2.3 Organische Verbindungen des Cobalts[10]

Cobaltorganyle

„Einfache“ Organylverbindungen CoR_n (n = 2, 3, 4) mit σ-gebundenen organischen Resten existieren in der Regel nicht als solche, man kennt aber zahlreiche Verbindungen CoR_n mit *donorstabilisiertem* Co, mit *π-gebundenen* Liganden bzw. mit *anorganischen neben organischen* Resten.

Cobalt(I,II)-organyle. So kennt man eine Reihe von *gelben* bis *orangefarbenen* Komplexen **$RCoD_4$** des **Cobaltmonoorganyls CoR** (D z. B. CO, PR_3, D_2 z. B. diphos, D_4 z. B. $N(CH_2CH_2PR_2)_3$; vgl hierzu auch die weiter unten beschriebene Hydroformylierung). Des weiteren existieren Komplexe des **Cobaltdiorganyls CoR_2** so die **Organocobaltate(II)** $[CoMe_4]^{2-}$ (*blau*, aus $CoCl_2$ und LiMe in Anwesenheit von tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$), **$[Co(C{\equiv}CR)_6]^{4-}$** (*orangefarben*) sowie *Donoraddukte* **$[CoR_2(D)_3]$** (z. B. $[CoMe_2(PMe_3)_3]$) sowie **$[CoR_2(D_2)]$** z. B. $[Co(CH_2tBu)_2(tmeda)]$, $[Co(CH_2SiMe_3)_2(tmeda)]$, $[Co(C_6F_5)_2D_2]$; teils tetraedrisch, teils planar). Als weiteres Co(II)-organyl sei *purpurschwarzes*, *paramagnetisches*, luftempfindliches **Bis(cyclopentadienyl)cobalt(II) $CoCp_2$** („*Cobaltocen*“) mit η^5-gebundenen C_5H_5-Resten genannt, das als solches sowie in Form von Derivaten existiert und leicht zum *gelbgrünen* Kation $CoCp_2^+$ oxidiert werden kann, ferner das **„Bis(hexamethylbenzol)cobalt(II)-Dikation“ $[Co(C_6Me_6)_2]^{2+}$**. Beispiele

[10] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Cobalt*“ (vgl. Vorwort); GMELIN: „*Organocobalt Compounds*“, Syst.-Nr. **58**; HOUBEN-WEYL: „*Organocobalt Compounds*“ **13/9** (1984/1986).

für **niedrigwertige Verbindungen mit CoC-Bindungen** sind $Co_2^0(CO)_8$, $[Co^0(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

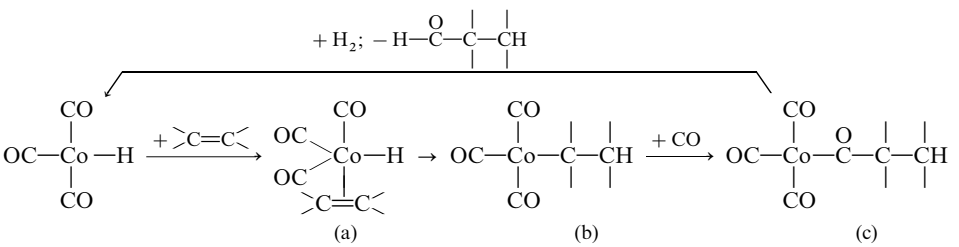
Cobalt(III,IV)-organyle. Beispiele für donorstabilisiertes **Triorganylcobalt CoR_3** bieten $[Co(C{\equiv}CR)_6]^{3-}$ (*gelb* bis *grün*), $[CoMe_3(PMe_3)_3]$ (*orangegelb*, aus $Co(acac)_3 + LiMe$ in Anwesenheit von PMe_3), η^5-$CpCoR_2$(D), Beispiele für Co(III)-Verbindungen, die weniger als drei Organylgruppen aufweisen, $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$, $[CoMe_2X(PR_3)]$ (*rot*; X = Hal), [Methylcobalamin] (s. oben). Mit *rotbraunem*, *paramagnetischem* „*Tetrakis(1-norbornyl)cobalt*" $Co(C_7H_{11})_4$ konnte schließlich ein Beispiel eines homoleptischen **Cobalttetraorganyls CoR_4** gewonnen werden (Oxidation zu *grünem* $CoR_4^+BF_4^-$ mit fünfwertigem Co möglich). Die Verbindung ist der erste aufgefundene low-spin-Komplex (ein ungepaartes Elektron, $\mu_{mag} = 2.00$ BM) mit tetraedrischem Bau.

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Co-organylen

Hydroformylierung (Oxosynthese) mit $Co_2(CO)_8$ als Katalysator. Unter der katalytischen Wirkung von $Co_2(CO)_8$ lassen sich H_2 und CO in Form von Formaldehyd H—CHO an Alkene bei 90–250 °C und 100–400 bar Druck addieren:

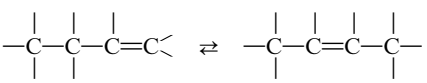
$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O.$$

Durch die von O. Roelen im Jahre 1938 entdeckte „*Hydroformylierung*" („*Oxosynthese*") werden in der *Technik* Aldehyde $C_nH_{2n+1}CHO$ ($n = 3$–15) produziert, welche Edukte für die Erzeugung technisch wichtiger Amine, Alkohole (insbesondere Butanol und 2-Ethylhexanol) sowie Carbonsäuren darstellen (Weltjahresproduktion an Aldehyden: über 5 Megatonnen). Im Zuge der Katalyse lagert sich Alken an den aus $Co_2(CO)_8$ gemäß $\frac{1}{2}Co_2(CO)_8 + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow HCo(CO)_4 \rightleftarrows HCo(CO)_3 + CO$ in situ gebildeten eigentlichen Katalysator $HCo(CO)_3$ zu einem π-Alkenkomplex (a) an. Dieser verwandelt sich dann in einen Alkylkomplex (b), welcher CO in die CoC-Bindung unter Bildung des Acylkomplexes (c) einschiebt. Letzterer wird von H_2 unter Bildung von Aldehyd und Rückbildung des Katalysators $HCo(CO)_3$ hydrierend gespalten (die Insertion von Kohlenoxid sowie die hydrierende Spaltung erfolgt wohl auf dem Wege einer Addition von CO bzw. H_2 an das Co-Atom, verbunden mit einer Erhöhung der Co-Koordinationszahl von 4 auf 5 bzw. von 4 auf 6; die Addition von H_2 ist offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse); schematisch:



Nachteile des Verfahrens sind (i) die drastischen Reaktionsbedingungen, (ii) Verluste des leicht flüchtigen Katalysators $HCo(CO)_4$, (iii) Alkenverluste aufgrund der hydrierenden CoC-Spaltung von $RCo(CO)_3$ vor der CO-Insertion, (iv) die Bildung von verzweigten Aldehydmolekülen (vgl. hierzu Hydroformylierung mit $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ als Katalysator; S. 1707).

Alkenisomerisierungen (Olefinisomerisierung) mit $CoH(CO)_4$ als Katalysator. Ligandenstabilisierte *Cobalt*- oder auch *Nickelmonohydride* wie $CoH(CO)_4$ oder $NiH(PR_3)_2$ *katalysieren die Alken-Doppelbindungsverschiebung* unter Bildung der thermodynamisch stabilsten Alkene (bevorzugt: Alkene mit nicht-terminalen oder mit konjugierten Doppelbindungen):



Die Reaktionen verlaufen auf dem Wege einer *β-Addition* von L_nM—H an die Doppelbindung (H addiert sich gemäß Markownikow an das H-reichere ungesättigte C-Atom). Das Addukt unterliegt anschließend einer β-Eliminierung von L_nM—H und Bildung des Alkenisomerisierungsprodukts, z. B.: Allylalkohol $CH_2{=}CH{-}CH_2OH + HCo(CO)_3$ (aus $HCo(CO)_4$) $\rightarrow CH_3{-}CH\{Co(CO)_3\}{-}CH_2OH \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}OH + HCo(CO)_3 \rightarrow$ Propionaldehyd $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O + HCo(CO)_3$.

Bezüglich eines *weiteren Isomerisierungsmechanismus* vgl. S. 1847.

2 Das Rhodium und Iridium[11, 12, 13]

2.1 Die Elemente Rhodium und Iridium[11, 12, 13]

Vorkommen

Analog Ruthenium und Osmium sowie Palladium und Platin werden die Elemente **Rhodium** und **Iridium** meist zusammen mit den anderen „*Platinmetallen*" angetroffen und zwar sowohl **gediegen** als **gebunden** in Cr-, Fe-, Ni- und Cu-Erzen (Näheres siehe bei Pt, dem häufigsten Platinmetall). Allerdings enthalten die einzelnen Vorkommen unterschiedliche Mengen der einzelnen Metalle. Relativ *Rhodium-reich* sind einige *Nickelkupfersulfide* in Südafrika und Kanada (bei Sudbury), relativ *Iridium-reich* gediegenes, in Südafrika und Alaska aufgefundenes „*Osmiridium*" (∼ 50 % Ir) und „*Iridosmium*" (∼ 70 % Ir).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Rhodium besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{103}_{45}$Rh, *natürliches* Iridium aus den Isotopen $^{191}_{77}$Ir (37.3 %) und $^{193}_{77}$Ir (62.7 %). Alle drei Nuklide können für *NMR-Untersuchungen* genutzt werden. Die *künstlich* gewonnenen Nuklide $^{105}_{45}$Rh (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 35.88$ Stunden) und $^{192}_{77}$Ir (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 74.2$ Tage) werden als *Tracer*, letzteres Nuklid zudem in der *Medizin* genutzt.

Darstellung

Zur Isolierung der einzelnen, miteinander im **„Rohplatin"** (= *Platinkonzentrate* der Elemente **Ru**, **Os**, **Rh**, **Ir**, **Pd**, **Pt** und gegebenenfalls **Ag**, **Au**) vergesellschafteten „*Platinmetalle*" in der **Technik** (zur Gewinnung des Rohplatins vgl. S. 1722) nutzt man die unterschiedliche *Oxidierbarkeit* der einzelnen Metalle sowie die unterschiedliche *Löslichkeit* geeigneter Komplexsalze aus. Ausgangsmaterial für Rhodium sind häufig Nickelkupfersulfide (s. o.), für Iridium Iridosmium oder Osmiridium (s. o.).

Im Einzelnen *gewinnt man Rhodium und Iridium* wie folgt: (i) Nach *Herauslösen* von Pt, Pd, Ag und Au aus dem Rohplatin (das hierbei gebildete unlösliche AgCl wird nach Erhitzen mit $PbCO_3$ (→ $PbCl_2$) mit HNO_3 (→ $AgNO_3$) weggelöst; die verbleibende Lösung dient zur Gewinnung von Pd und Pt, S. 1723) *schmilzt* man den Ru-, Os-, Rh-, Ir und auch noch Pd- sowie Pt-haltigen Rückstand mit *Natriumhydrogensulfat* $NaHSO_4$ und trennt durch *Auslaugen* des Schmelzkuchens mit Wasser lösliches $\mathbf{Rh_2(SO_4)_3}$ ab. – (ii) Der verbleibende Ru-, Os-, Ir-, Pd- und Pt-haltige Rückstand wird mit *Natriumperoxid* Na_2O_2 *verschmolzen*. Nach Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser (RuO_4^- und $OsO_4(OH)_2^{2-}$ gehen in Lösung und werden zu Ru und Os weiterverarbeitet, S. 1667) verbleibt unlösliches $\mathbf{IrO_2}$. – (iii) Gelöstes $\mathbf{Rh_2(SO_4)_3}$ wird auf dem Wege über unlösliches $Rh(OH)_3$ (Zugabe von NaOH zur Lösung), lösliches H_3RhCl_6 (Aufnehmen des Hydroxids in Salzsäure), unlösliches $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ (Versetzen des Chlorokomplexes mit $NaNO_2$ und NH_4Cl) in *lösliches* $\mathbf{(NH_4)_3[RhCl_6]}$ überführt (Digerieren des Nitrokomplexes mit Salzsäure). $\mathbf{IrO_2}$ wird andererseits in Königswasser gelöst und anschließend durch Zugabe von NH_4Cl zur Lösung in *unlösliches* $(NH_4)_3[IrCl_6]$ verwandelt. – (iv) Die *Reduktion* beider Komplexe $(NH_4)_3[MCl_6]$ mit *Wasserstoff* liefert **metallisches Rhodium** bzw. **Iridium.**

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente **Rhodium** und **Iridium** stellen *silberweiße*, *dehnbare* (Rh) bzw. *spröde* (Ir) Metalle der Dichten 12.41 bzw. 22.65 g/cm^3 dar (Ir besitzt die *größte Dichte* aller Elemente), die sehr *hart* sind (härter als Co), bei 1966 bzw. 2410 °C schmelzen sowie bei 3670 bzw. 4530 °C sieden und mit *kubisch-dichtester* Metallatompackung kristallisieren (bezüglich weiterer Eigenschaften von Rh und Ir vgl. Tafel IV).

---

[11] **Literatur.** S. E. Livingstone: *„The Platinum Metals", „Rhodium", „Iridium"*, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1163–1189, 1233–1253, 1254–1274; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Rhodium*", „*Iridium*" (vgl. Vorwort); Gemlin: *„Rhodium"*, Syst.-Nr. **64**; *„Iridium"*, Syst.-Nr. **67**; W. P. Griffith: *„The Chemistry of the Rarer Platinum Metals: Os, Ru, Ir, Rh"*, Wiley, New York 1968. Vgl. auch Anm. 14, 15.

[12] **Geschichtliches.** Die *Entdeckung* von **Rhodium** erfolgte 1803 durch die Engländer William Hyde Wollaston, die von **Iridium** 1804 durch den Engländer Smithon Tennant. Rhodium enthielt seinen **Namen** von der rosaroten Farbe vieler seiner Verbindungen: rhodeos (griech.) = rosenrot, Iridium nach der Vielfarbigkeit seiner Verbindungen: iridios (griech.) = regenbogenfarbig.

[13] **Physiologisches. Rhodium** und **Iridium** sind für Lebewesen *nicht essentiell*, aber in gewissem Umfange *toxisch*.

Chemische Eigenschaften

Ähnlich wie Ruthenium und Osmium sind auch **Rhodium** und **Iridium** (das *chemisch inaktivste Platinmetall*) in *kompakter* Form gegen *Säuren* beständig (*Königswasser* sowie *konzentrierte Schwefelsäure* vermögen allerdings *feinstgepulvertes* Rh und Ir sehr langsam zu lösen). Die Auflösung beider Metalle erfolgt am Besten in konzentrierter $NaClO_3$-haltiger *Salzsäure* bei 125–150 °C. Möglich ist auch eine Auflösung von Rh bzw. Ir in konzentrierter Salzsäure unter O_2-Druck, sowie von Rh in einer *Natriumhydrogensulfatschmelze* $NaHSO_4$ bzw. von Ir in einer *alkalischen Oxidationsschmelze* (z. B. Na_2O_2 oder KOH/KNO_3). *Sauerstoff* greift Rh und Ir bei Rotglut unter Bildung von Rh_2O_3 und IrO_2 an (geschmolzenes Rhodium löst Sauerstoff, der beim Erstarren unter Spritzen wieder abgegeben wird). *Fluor* reagiert in der Hitze zu RhF_6 und IrF_6, *Chlor* zu $RhCl_3$ und $IrCl_3$ bzw. $IrCl_4$.

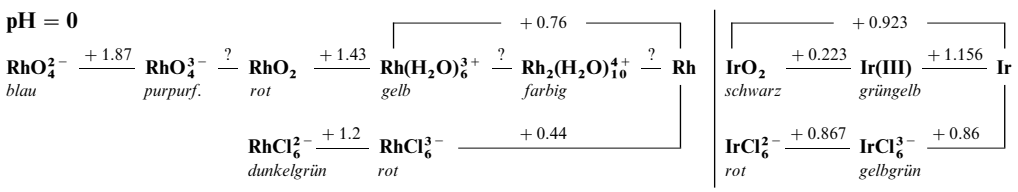
Verwendung, Legierungen

Sowohl **Rhodium** als auch **Iridium** (Weltjahresproduktion: einige Tonnen) finden vorwiegend in Form von **Legierungen** Anwendung. Wichtig sind *Platinlegierungen* mit einem Gehalt von 1–10 % Rh als *Katalysatoren* bei der *Ammoniakverbrennung* (s. dort; Rh/Pt zeichnet sich vor Pt durch erhöhte NO-Ausbeute und gute Haltbarkeit aus), bei der *Autoabgasreinigung* (s. dort) und bei *Hydrierungs-* sowie *Hydroformylierungsreaktionen*. Erwähnt sei auch die Verwendung von Rh/Pt-Legierungen in „*Thermoelementen*" (Rh/Pt-Plusschenkel, Pt-Minusschenkel). Platinlegierungen mit 10–20 % Ir dienen wegen ihrer großen *Härte* und chemischen Widerstandsfähigkeit zur Herstellung „*chemischer Geräte*" (Tiegel, Schalen, Instrumentenzapfen), langlebigen „*Elektroden*" (z. B. für Zündkerzen). Auch der in Sèvres bei Paris aufbewahrte Normalstab („*Urmeter*") und Normalzylinder („*Urkilogramm*") bestehen aus einer Legierung mit 10 % Ir/90 % Pt. **Rhodiummetall** kann wegen seiner Korrosionsbeständigkeit zum Überzug von *Gewichtssätzen*, wegen seines hohen Reflexionsvermögens als Belagmaterial hochwertiger *Spiegel* genutzt werden. Geeignete **Rhodiumverbindungen** (Phosphankomplexe) katalysieren *Hydrierungen* und *Hydroformylierungen* wirksamer als Cobaltverbindungen.

Rhodium und Iridium in Verbindungen

Die maximale **Oxidationsstufe** von Rh und Ir beträgt in Verbindungen **+6** (z. B. MF_6; maximale Oxidationsstufen der linken und rechten Periodennachbarn +8 (Ru, Os), +5 (Pd) und +6 (Pt), des leichteren Homologen +5 (Co)). Die der Nebengruppennummer VIII entsprechende Wertigkeit wird also von Rh und Ir nicht erreicht (vgl. hierzu auch S. 1308). Als Beispiel für Verbindungen mit Rh und Ir in den Oxidationsstufen **+5** bis **−1** seien genannt: $[M^{V}F_6]^-$, $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[M^{III}Cl_6]^{3-}$, $[Rh^{II}Cl_2(PR_3)_2]$, $[Rh^{I}Cl(PR_3)_3]$, $[Ir^{I}Cl(CO)(PR_3)_2]$, $[M^{0}_4(CO)_{12}]$, $[Rh^{-I}(CO)_4]^-$, $[Ir^{-I}(CO)_3(PR_3)_3]^-$. Die am häufigsten angetroffenen Oxidationsstufen sind für Rh **+3** und für Ir **+3** sowie **+4**.

Rhodium weist analog Cobalt und im Gegensatz zu *Iridium* **in wässriger Lösung** in seinen wichtigsten Oxidationsstufen eine *Kationen-* und *Anionenchemie* auf. Über die Potentiale einiger Redoxvorgänge des Rhodiums und Iridiums bei **pH = 0** in nicht-komplexierenden Säuren bzw. in Salzsäure informieren folgende **Potentialdiagramme**:



Während bei Cobalt in Wasser die zweiwertige Stufe als stabilste Wertigkeit nur durch starke Oxidationsmittel in die dreiwertige Stufe übergeführt werden kann und Co(III) Wasser unter O_2-Entwicklung zersetzt, ist umgekehrt dreiwertiges Rhodium aufgrund der viel größeren Ligandenfeldaufspaltung im oktaedrischen Feld und der somit gewinnbaren hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie viel beständiger als zweiwertiges Rhodium, das als starkes Reduktionsmittel leicht mit Luftsauerstoff reagiert (Rh(III) ist wasserstabil).

Die **Koordinationszahlen** von *zwei-* und *dreiwertigem* Rh und Ir liegen im Bereich *vier* bis *sechs* (z. B. quadratisch-planar in $[\mathbf{Rh^{II}}Cl_2(PR_3)_2]$, quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Rh^{II}}(O_2CMe)_4]$, trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Ir^{III}}H_3(PR_3)_2]$, oktaedrisch in $[\mathbf{M}Cl_6]^{3-}$). Die *einwertigen* Metalle weisen Zähligkeiten im Bereich von *drei* bis *fünf* auf (z. B. T-förmig in $[\mathbf{Rh^{I}}(PR_3)_3]^+$, quadratisch-planar in $[\mathbf{Rh^{I}}Cl(PR_3)_3]$, $[\mathbf{Ir^{I}}Cl(CO)(PPh_3)_2]$, trigonal-biypramidal in $\mathbf{Rh^{I}}H(PF_3)_4]$, $[\mathbf{Ir^{I}}H(CO)(PR_3)_3]$), die *nullwertigen* Metalle die Zähligkeiten *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{M}^0_4(CO)_{12}]$), die negativ einwertigen Metalle die Zähligkeiten *vier* auf (tetraedrisch in $[\mathbf{Rh^{-I}}(CO)_4]^-$, $[\mathbf{Ir^{I}}(CO)_3(PPh_3)]$). Die Metalle im *vier-* bis *sechswertigen* Zustand (z. B. $[\mathbf{M^{IV}}Cl_6]^{2-}$, $[\mathbf{M^{V}}F_6]^-$, $[\mathbf{M^{VI}}F_6]$) sind oktaedrisch gebaut.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Rhodium-** und **Iridiumionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Cobaltgruppe S. 1309f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die wachsende Bindung der d-Außenelektronen an die Atomkerne der Übergangsmetalle innerhalb einer Periode aufgrund der zunehmenden Kernladung führt selbst in der zweiten und dritten Periode ab Ru und Os zu einer Erniedrigung der *maximal erreichbaren Oxidationsstufe* beim Übergang zu den rechten Periodennachbarn (innerhalb der Gruppe erhöht sich die maximal erreichbare Oxidationsstufe wegen des zunehmenden Abstands der d-Außenelektronen vom Kern):

Mn +7	**Fe** +6	**Co +5**	**Ni** +4	Cu +4
Tc +7	**Ru** +8	**Rh +6**	**Pd** +5	Ag +4
Re +7	**Os** +8	**Ir** +6(+7)	**Pt** +6	Au +5

Aus gleichem Grunde sind die Oxidationsstufen +4 bei Co, +4 und +5 bei Rh sowie +5 bei Ir selten. Auch sinken die *Schmelz- und Siedepunkte* beim Übergang von Fe, Ru, Os zu Co, Rh, Ir als Folge der Abnahme der Bindungstendenz der d-Elektronen, und es nimmt die Tendenz der Metalle zur Bildung von Oxokomplexen ab (die Stärke von MO-Bindungen beruht auf der π-Rückkoordination seitens des Sauerstoffs; man kennt zwar $[Co^{II}O_3]^{4-}$, $[Co^{V}O_4]^{3-}$, aber keine Oxokomplexe von Rh und Ir).

Die Metalle Co, Rh und Ir tendieren wie die vorangehenden Elemente zur Bildung von **Metallatomclustern.** Von Co, Rh bzw. Ir sind Dimetallclusterionen M_2^{4+} (Bindungsordnung BO = 1) und Bindungsabständen von rund 2.3, 2.4 bzw. 2.8 Å bekannt, von Rh auch Clusterionen Rh_2^{5+} (BO = 1.5).

2.2 Verbindungen des Rhodiums und Iridiums[11, 14]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Rhodium und Iridium bilden wie das leichtere Homologe Cobalt *keine* unter Normalbedingungen isolierbaren *binären Hydride*, obwohl beide Metalle Hydrierungen katalysieren. Man kennt jedoch *ternäre Hydride* der Zusammensetzung $\mathbf{Li_3RhH_4}$, $\mathbf{Ca_2MH_5}$ (M = Rh, Ir; analog: Sr_2MH_5) und $\mathbf{Na_3MH_6}$ (M = Rh, Ir; analog: Li_3IrH_6), die im Sinne der Formulierungen 3LiH·RhH, $2CaH_2$·MH, $2SrH_2$·MH, 3LiH·IrH_3, 3NaH·MH_3 *Mono-* und *Trihydride* **MH** und $\mathbf{MH_3}$ des Rhodiums und Iridiums enthalten. Es existieren von beiden Hydriden mit *ein-* und *dreiwertigen Metallen* (d^8- und d^6-Elektronenkonfiguration) zudem *Addukte* mit neutralen Donoren wie $\mathbf{[MH(PR_3)_4]}$ (R = F, OR′, Organyl) und $\mathbf{[MH_3(PR_3)_3]}$ (vgl. Tab. 152, S. 1744). Von Rh ist ein Komplex $[RhH_3(triphos)]$ mit dem Chelatliganden triphos = $MeC(CH_2PPh_2)_3$ bekannt, der erwähnenswerterweise mit P_4 unter PH_3-Eliminierung zu $[RhP_3(triphos)]$ mit RhP_3-Tetraeder reagiert. $IrH_3(PMe_2Ph)_3$ lässt sich zum „*Tetrahydrid*“ $[IrH_4(PMe_2Ph)_3]^+$ protonieren. Mit $\mathbf{[IrH_5(PR_3)_2]}$ (R z. B. Me, Cy = C_6H_{11}) kennt man darüber hinaus die Addukte des Pentahydrids $\mathbf{IrH_5}$ mit fünfwertigem Ir(d^4). Die Verbindung $[IrH_5(PCy_3)_2]$ lässt sich zum „*Hexahydrid*“ $[IrH_2(H_2)_2(PCy_3)_2]^+$ protonieren.

Strukturen. Die aus den Elementen zugänglichen ternären Hydride enthalten im Falle der *farblosen* Verbindungen Li_3IrH_6 und Na_3MH_6 MH_6^{3-}-Oktaeder (M im Oktaederzentrum), im Falle der *farblosen* Verbindungen Ca_2MH_5 und Sr_2MH_5 tetragonale MH_5^{4-}-Pyramiden und im Falle der *metallisch-glänzenden* Verbindungen Li_3RhH_4 planare RhH_4^{3-}-Einheiten. Unter den Phosphan-Addukten sind die Verbindungen $[MH(PR_3)_4]$ analog $[CoH(PR_3)_4]$ struktuiert (MP_4-Tetraeder mit M im Tetraederzentrum und H fluktuierend über den Tetraederflächen), die Verbindungen $[IrH_3(PR_3)_3]$ mit *mer-* und *fac*-ständigen H-Atomen (z. Teil dimer). $[IrH_5(PMe_3)_2]$ stellt ein fluktuierendes Molekül dar. Bezüglich der Carbonyl-Addukte vgl. S. 1804.

[14] **Literatur.** T. R. Felthouse: „*The Chemistry, Structure, and Metal-Metal-Bonding in Compounds of Rhodium(II)*“, Prog. Inorg. Chem. **29** (1982) 73–166; J. H. Canterford, R. Colton: „*Rhodium and Iridium*“ in „Halides of the Second and Third Row Transition Metals“, Wiley 1968, S. 346–357.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 1750). Wie aus Tab. 149 hervorgeht, existieren als *binäre* **Halogenide** von *sechs-*, *fünf-* und *vierwertigem* Rhodium und Iridium ausschließlich Fluoride $\mathbf{MF_6}$, $\mathbf{MF_5}$ und $\mathbf{MF_4}$ (die Existenz von $IrCl_4$ ist unsicher; man kennt jedoch die Halogenokomplexe $\mathbf{MCl_6^{2-}}$ und $\mathbf{IrBr_6^{2-}}$ der unbekannten Tetrahalogenide MCl_4 und $IrBr_4$). RhF_6 und RhF_5 stellen die einzigen binären sechs- und fünfwertigen Rh-Verbindungen dar. Andererseits kennt man *alle dreiwertigen* Halogenide $\mathbf{MX_3}$ der Elemente, während *Di-* und *Monohalogenide* $\mathbf{MX_2}$ und **MX** nur in Form von Donoraddukten wie $[RhX_2(PR_3)_2]$ und $[MX(PR_3)_3]$ isolierbar sind (jeweils quadratisch; X = Cl, Br, I; die Existenz von IrBr und IrI ist unsicher). Wie von Co sind auch von Rh und Ir keine **Halogenidoxide** eindeutig charakterisiert. Wichtige Ru- und Os-Halogenide stellen insbesonders $RhCl_3$ und $IrCl_3$ in Form der Trihydrate $\mathbf{MCl_3 \cdot 3H_2O}$ $\triangleq [M(H_2O)_3Cl_3]$ dar. Sie dienen für die Darstellung vieler Rh- und Ir-Verbindungen.

Darstellung. Erhitzt man Rhodium und Iridium in einer *Fluoratmosphäre*, so gehen sie in schwarzes **Rhodium-** sowie *gelbes* **Iridiumhexafluorid** $\mathbf{MF_6}$ (d^3-Elektronenkonfiguration) über. Beide Fluoride müssen wegen ihrer Zersetzlichkeit aus dem Reaktionsgas „ausgefroren" werden und lassen sich durch kontrollierten *thermischen Abbau* in *dunkelrotes* **Rhodium-** sowie *gelbes* **Iridiumpentafluorid** $\mathbf{MF_5}$ (d^3) überführen, welche ihrerseits durch Rh- oder Ir-Schwarz bei erhöhter Temperatur (400 °C) zu *purpurrotem* **Rhodium-** sowie *braunem* **Iridiumtetrafluorid** $\mathbf{MF_4}$ (d^5) reduzierbar sind (RhF_4 wird auch durch Fluorierung von $RhBr_3$ mit BrF_3, MF_4 aus den Elementen bei 250 °C gewonnen). Alle **Rhodium-** sowie **Iridiumtrihalogenide** $\mathbf{MX_3}$ (d^6) bilden sich *aus den Elementen* (RhI_3 durch Einwirkung wässriger KI-Lösungen auf $RhBr_3$). Die Hydrate $\mathbf{MX_3 \cdot 3H_2O}$ (M = Rh, X = Cl, Br; M = Ir, X = Cl, Br, I) erhält man durch Lösen von M_2O_3 in den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren; sie verbleiben beim Eindunsten der Lösungen.

Tab. 149 Halogenide und Oxide von Rhodium und Iridium.[a)]

	Fluoride		Chloride		Bromide		Iodide		Oxide	
M(VI)	**RhF_6** *schwarz* 70 °C O_h (6)	**IrF_6**[b)] *gelb* 44 °C O_h (6)	–	–	**Verbindung** Farbe Smp. Struktur (KZ)*) —— *) Tetr. = Tetramer		–	–	**RhO_3** nur in Gasphase	**IrO_3** nur in Gasphase
M(V)	**RhF_5** *rot* 95,5 °C Tetr. (6)	**IrF_5** *gelb* 104,5 °C Tetr. (6)	–	–			–	–	–	
M(IV)	**RhF_4** *rot* IrF_4 (6)	**IrF_4** *braun* IrF_4 (6)	– nur $RhCl_6^{2-}$	**$IrCl_4$**? sicher $IrCl_6^{2-}$	–	– nur $IrBr_6^{2-}$	–	–	**RhO_2** *schwarz* TiO_2 (6)	**IrO_2**[c)] *schwarz* TiO_2 (6)
M(III)	**RhF_3** *rot* RhF_3 (6)	**IrF_3** *schwarz* RhF_3 (6)	**$RhCl_3$**[d)] *braun* $CrCl_3$ (6)	**$IrCl_3$**[d)] *rot* $CrCl_3$ (6)	**$RhBr_3$** *rotbraun* $CrCl_3$ (6)	**$IrBr_3$** *rotbraun* $CrCl_3$ (6)	**RhI_3** *dunkel* $CrCl_3$ (6)	**IrI_3** *dunkel* $CrCl_3$ (6)	**Rh_2O_3**[c)] *dunkel* Al_2O_3 (6)	**Ir_2O_3** *dunkel* [e)]
M(II,I)	–	–	–[f]	–	–[f)]	**IrBr**[g)]	–[f)]	**IrI**[g)]	–	–

a) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1704). – **b)** $\mathbf{IrF_6}$: Sdp. 53.6 °C; ΔH_f −580 kJ/mol; $\mathbf{IrF_7}$ soll nach Berechnungen existieren. – **c)** Nicht wasserfrei isolierbar. – **d)** ΔH_f für $\mathbf{IrO_2/Rh_2O_3}$ = −274/−343 kJ/mol. – **e)** ΔH_f für $\mathbf{RhCl_3/IrCl_3}$ = −299/−246 kJ/mol. Nicht wasserfrei isoliert. – **f)** Man kennt von $\mathbf{MX_2}$ und **MX** (X = Cl, Br, I) u.a. Phosphankomplexe $RhX_2(PR_3)_2$ und $MX(PR_3)_3$. – **g)** *Rotbraunes* **IrBr** und **IrI** sollen sich beim Erhitzen von IrX_3 auf 440 bzw. 330 °C im HX-Strom bilden.

Strukturen (vgl. Tab. 149 sowie S. 1750). Rh und Ir weisen in den Halogeniden MX_n oktaedrische X-Koordination auf. Während die Halogenide $\mathbf{MF_6}$ auch in kondensierter Phase als *Monomere* vorliegen (O_h-Symmetrie), bilden die Halogenide $\mathbf{MF_5}$ *Tetramere*, die Halogenide $\mathbf{MF_4}$ und $\mathbf{MF_3}$ *Raumstrukturen* (s.u.) und die Halogenide $\mathbf{MCl_3}$, $\mathbf{MBr_3}$, $\mathbf{MI_3}$ *Schichtstrukturen* mit „$CrCl_3$-Struktur" (s. dort). Mit der Struktur von IrF_4, die auch RhF_4 zukommt, wurde erstmals für ein Tetrafluorid eine „Raumstruktur" aufgefunden. Die **„IrF_4-Struktur"** unterscheidet sich von der auf S. 1550 besprochenen „SnF_4"- und „VF_4"-Struktur durch eine Verknüpfung der MF_6-Oktaeder mit vier benachbarten MF_6-Oktaedern in der Weise, dass nicht zwei *trans-*, sondern zwei *cis*-ständige Fluorid-Ionen unverbrückt bleiben. Es resultiert näherungsweise eine Raumstruktur vom Rutil-Typ (vgl. S. 125), wobei alternierende M-Positionen der

Bänder aus kantenverbrückten TiO_6-Oktaedern unbesetzt bleiben. In der auch für IrF_3 zutreffenden **„RhF_3-Struktur"** besetzen die Rh-Ionen $\frac{1}{3}$ der oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten Fluorid-Packung.

Eigenschaften. Einige Kenndaten der Rhodium- und Iridiumhalogenide sind in der Tab. 149 wiedergegeben. – Die Thermostabilität der Halogenide MX_n von Rh und Ir nimmt ähnlich wie die der Halogenide von Ru und Os (S. 1699) beim Übergang vom schwereren zum leichteren Element sowie mit wachsendem *n* ab. Demgemäß zerfallen die *Hexafluoride* (und hier hauptsächlich RhF_6) leicht unter *Fluorabgabe* in die *Pentafluoride*, welche einigermaßen thermostabil sind. Flüchtiges IrF_5 (doch nicht RhF_5) entsteht sogar bei 400 °C als Folge der Disproportionierung: $2MF_4 \rightarrow MF_3 + MF_5$. Entsprechend der geringen Thermostabilität haben IrF_6 und insbesondere RhF_6 eine hohe Oxidationskraft (in H_2O entwickelt RhF_6 Sauerstoff). Die Hydrolyseneigung der *höherwertigen* Rh- und Ir-Halogenide ist wie die der höherwertigen Ru- und Os-Halogenide groß, sodass es sich bei den Penta- und insbesondere Hexafluoriden um äußerst *reaktionsfähige*, ätzende Verbindungen handelt. RhF_6 setzt sich als instabiles Halogenid selbst mit sorgfältig getrocknetem Glas um. Demgegenüber sind die *dreiwertigen* Rh- und Ir-Halogenide – aus kinetischen Gründen – *wasserbeständig* und weisen demgemäß nur geringe Löslichkeiten auf. Man gewinnt die leichter löslichen Trihydrate $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (*dunkelrot*) und $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (*dunkelgrün*) aus diesem Grunde durch direkte Methoden („Naßmethoden"; s. o.). Darüber hinaus lässt sich das Hydrat $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ durch Erhitzen in trockenem HCl-Strom auf 180 °C zu einem reaktionsfähigen, in Wasser und Tetrahydrofuran löslichen Produkt $RhCl_3$ entwässern.

Komplexe der Rh- und Ir-Halogenide. Behandelt man die M(III)-Komplexe $MCl_3 \cdot 3H_2O \triangleq [MCl_3(H_2O)_3]$ (M = Rh bzw. Ir; d^6-Elektronenkonfiguration) mit kochendem *Wasser* oder *Mineralsäuren*, so bilden sich auf dem Wege über $[MCl_2(H_2O)_4]^+$ und $[MCl(H_2O)_5]^{2+}$ die *„Hexaaquametall(III)-Ionen"* $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (*gelb* bzw. *grüngelb*), digeriert man sie mit *Alkalilauge*, so fallen *dunkelfarbige „Metall(III)-Oxid-Hydrate"* $M_2O_3 \cdot xH_2O$ (nicht entwässerbar) aus, versetzt man sie mit *konzentrierter Salzsäure*, so entstehen auf dem Wege über $[MCl_4(H_2O)_2]^-$ und $[MCl_5(H_2O)]^{2-}$ die *„Hexahalogenokomplexe"* $[MCl_6]^{3-}$ (*rot* bzw. *olivgrün*). Letztere bilden gut kristallisierende Alkalimetall- sowie Ammoniumsalze ($(NH_4)_3[RhCl_6]$ lässt sich zur *Abscheidung* von Rh(III) nutzen). Die Komplexe $[MCl_6]^{3-}$ hydrolysieren in Wasser langsam über *„Aquachlorokomplexe"* $[MCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ ($n = 5, 4, 3, 2, 1$) zu $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (es wird jeweils Cl^- in *cis*-Stellung zu H_2O leichter substituiert, sodass die Hydrolyse über *cis*-$[MCl_4(H_2O)_2]^-$ und *fac*-$[MCl_3(H_2O)_3]$ führt; Ligandensubstitutionen verlaufen aber an Ir(III)-Komplexen erheblich langsamer ab als an Rh(III)-Komplexen; vgl. S. 1386). In analoger Weise reagiert *Ammoniak* mit $[MCl_6]^{3-}$ bzw. $[MCl_3(H_2O)_3]$ zu *„Amminchlorokomplexen"* $[MCl_n(NH_3)_{6-n}]^{(3-n)+}$ (die Unlöslichkeit von $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ nutzt man zur *Abtrennung* des dreiwertigen Rhodiums von Ir(III)). Man kennt auch analog $[MCl_6]^{3-}$ gebaute Halogenokomplexe $[RhF_6]^{3-}$, $[RhF_5]^{2-}$, $[MBr_6]^{3-}$ und $[IrI_6]^{3-}$ (jeweils ein ungepaartes Elektron; μ_{mag} 1.6–1.7 BM). Typische Formeln für weitere, häufig *gelb*- bis *orangefarbene* Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe sind $[MCl_3L_3]$ (L z. B. = py, PR_3, AsR_3, SR_2, CO usw.), $[MCl_4L_2]^-$ (L z. B. py = Pyridin), $[MCl_2L_4]^+$ (L_2 z. B. en = Ethylendiamin).

Beispiele für M(V)-Komplexe von Rh und Ir sind die *Halogenokomplexe* $[MF_6]^-$ (d^4; oktaedrisch; 2 ungepaarte Elektronen; μ_{mag} 1.25 BM) z. B. mit Na^+ bis Cs^+, XeF^+ als Gegenionen. Noch unbekanntes $KrF^+IrF_6^-$ soll nach Berechnungen in exothermer Reaktion in Kr und (isolierbares) IrF_7 übergehen (pentagonal-bipyramidaler Bau). Beispiele für M(IV)-Komplexe bieten die Verbindungen $[MX_6]^{2-}$ (d^5; X = F, Cl, Br; oktaedrisch; ein ungepaartes Elektron; μ_{mag} 1.6–1.8 BM). Die zuletzt angesprochenen Hexahalogenometallate(IV) lassen sich durch Oxidation von MX_6^{3-} mit Chlor bzw. von $[IrBr_6]^{3-}$ mit Brom bei 0 °C gewinnen. Besondere Bedeutung kommt dem **Hexachloroiridat(IV) $[IrCl_6]^{2-}$** zu. Man stellt es bequem durch Chlorierung von Ir-Pulver oder Eintragen von IrO_2 in konzentrierte Salzsäure jeweils in Anwesenheit von Alkalimetallchlorid dar. *„Natrium-hexachloroiridat(IV)"* Na_2IrCl_6 wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Ir(IV)-Verbindungen wie etwa $[IrCl_3(H_2O)_3]^+$, $[IrCl_4(H_2O)_2]$, $[IrCl_5(H_2O)]^-$ (vgl. Tab. 149 sowie S. 1702) genutzt. $[IrCl_6]^{2-}$ zersetzt sich in alkalischer Lösung unter O_2-Entwicklung: $2[IrCl_6]^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2[IrCl_6]^{3-} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$. In starker Säure wird $[IrCl_6]^{3-}$ umgekehrt durch Sauerstoff zu $[IrCl_6]^{2-}$ oxidiert. $[IrCl_6]^{2-}$ wirkt nicht nur bezüglich OH^-, sondern auch bezüglich Iodid, Oxalat, Ethanol und einer Reihe organischer Substanzen als Oxidationsmittel.

Die M(II)-Komplexe des Rhodiums und Iridiums sind im Gegensatz zu den Co(II)-Verbindungen sehr selten (deutliche Abnahme der Tendenz zur Bildung von Komplexen der zweiwertigen Metalle in Richtung Co(II) > Rh(II) > Ir(II)). Isolierbar sind im Falle der Rhodiumdihalogenide *paramagnetische*, quadratische Komplexe des Typs $[RhX_2(PR_3)_2]$ mit sperrigen Phosphanliganden (z. B. R = Cyclohexyl C_6H_{11}) sowie *diamagnetische* Komplexe mit RhRh-Clustern (s. u.). Andererseits deuten ESR-Studien an einem durch Elektronenbestrahlung von $[IrCl_6]^{3-}$ in Kochsalz erhältlichen Produkt auf die Anwesenheit des paramagnetischen Chlorokomplexes $[IrCl_6]^{4-}$.

Die M(I)-Komplexe des Rhodiums und Iridiums enthalten in der Regel immer π-Akzeptor-Liganden. So existiert das *„Rhodium(I)-chlorid"* RhCl bzw. *„Iridium(I)-chlorid"* IrCl nicht als solches, sondern nur in Form *gelber* bis *roter* Addukte mit Triphenylphosphan, Ethylen, Kohlenoxid usw. Besondere Bedeutung hat hier das *diamagnetische* **Chloro-tris(triphenylphosphan)rhodium(I) $[RhCl(PPh_3)_3]$** (*rotvio-*

lette sowie *orangefarbene* Kristalle; *rote* Benzollösung; 16 Außenelektronen) als Katalysator für *Hydrierungen* sowie *Hydroformylierungen* von Alkenen in homogener Lösung erlangt (**„Wilkinsons Katalysator"**, s. u.). Es lässt sich durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ in Anwesenheit von PPh_3 gewinnen und ist quadratisch gebaut (geringfügige Verzerrung in Richtung tetraedrischer Koordination). Man kennt auch einen entsprechenden Iridiumkomplex $[IrCl(PPh_3)_3]$. In Benzol beobachtet man im Falle der Rhodium-, nicht jedoch der Iridium-Verbindung das Dissoziationsgleichgewicht:

$$RhCl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons RhCl(PPh_3)_2 + PPh_3,$$

das allerdings weitgehend auf der linken Seite liegt ($K = 1.4 \times 10^{-4}$, stabiler ist $[RhCl(PR_3)_2]$ mit sperrigen PR_3-Liganden). Das Spaltungsprodukt „*Chlorobis(triphenylphosphan)rhodium*" (KZ = 3, nur 14 Außenelektronen!), das zum Teil über Chlorbrücken dimer vorliegt ($2RhCl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons (Rh_3P)_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2Rh(PPh_3)_2 + 2PPh_3$; $K = 3 \times 10^{-4}$), vermag seinerseits eine Reihe von π-Akzeptorliganden L wie Kohlenoxid, Sauerstoff, Ethylen zu addieren, sodass sich also $RhCl(PPh_3)_3$ mit den betreffenden Liganden insgesamt wie folgt umsetzt:

$$RhCl(PPh_3)_3 + L \rightleftharpoons \textit{trans}\text{-}RhClL(PPh_3)_2 + PPh_3.$$

Die Phosphangruppen stehen in $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ (*gelb*; quadratischer Bau) in *trans*-Stellung. Die Verbindung, die auch aus $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ und Formaldehyd (Lsm.: Alkohol), sowie $[RhCl(CO)_2]_2$ und PPh_3 zugänglich ist, lässt sich mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von PPh_3 in den gelben, kristallinen Hydridokomplex $RhH(CO)(PPh_3)_3$ (trigonal-bipyramidal) verwandeln. Behandelt man $RhCl(PPh_3)_3$ mit Thalliumperchlorat in Aceton, so lässt sich statt des Triphenylphosphanliganden Chlorid unter Bildung des T-förmig gebauten Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-Ions $Rh(PPh_3)_3^+$ abspalten (entsprechende Komplexe des Iridiums haben die Zusammensetzung $[Ir(PR_3)_4]^+$):

$$RhCl(PPh_3)_3 + TlClO_4 \rightarrow Rh(PPh_3)_3^+ClO_4^- + TlCl.$$

Wasserstoff wird von $RhCl(PPh_3)_3$ unter oxidativer Addition (S. 387) addiert. Das hierbei entstehende „*Chlorodihydridotris(triphenylphosphan)rhodium(III)* $RhH_2Cl(PPh_3)_3$ (oktaedrisch; *mer*-$(PPh_3)_3$- sowie *cis*-H_2-Anordnung) vermag reversibel Triphenylphosphan unter Bildung von „*Chloro-dihydridobis(triphenylphosphan)rhodium(III)*" $RhH_2Cl(PPh_3)_2$ (trigonal-bipyramidal; Cl sowie 1 H axial gebunden) abzuspalten:

$$Rh^{I}Cl(PPh_3)_3 + H_2 \rightleftharpoons Rh^{III}H_2Cl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons Rh^{III}H_2Cl(PPh_3)_2 + PPh_3.$$

Auch $[IrCl(PPh_3)_3]$ addiert Wasserstoff unter Bildung von $[IrClH_2(PPh_3)_3]$. Da letztere Verbindung nicht unter Abspaltung von PPh_3 zerfällt, eignet sie sich im Gegensatz zu $[RhClH_2(PPh_3)_3]$ nicht als Katalysator für Hydrierungen von Alkenen (vergleiche S. 1706). Besonders bekannt geworden ist unter den Ir(I)-Verbindungen *gelbes*, *diamagnetisches* ***trans*-Carbonylchlorobis(triphenylphosphan) $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ („Vaskas Komplex"**; 16 Außenelektronen), das man durch Rückflusskochen einer Lösung von Triphenylphosphan und Hexchloroiridat(III) $IrCl_6^{3-}$ in Diethylenglycol in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre darstellen kann. Es addiert in einem vom CO-Druck abhängigen Gleichgewicht

$$\textit{trans}\text{-}[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [IrCl(CO)_2(PPh_3)_2]$$

ein weiteres Molekül Kohlenstoffmonoxid unter Bildung des Komplexes $[IrCl(CO)_2(PPh_3)_2]$ (trigonal-bipyramidal; 18 Außenelektronen), der von $NaBH_4$ in Alkohol in das Hydrid $[IrH(CO)_2(PPh_3)_2]$ überführt wird. Letztere Verbindung wirkt – wie die weniger stabile Rhodiumverbindung $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$ – als Katalysator für die *Alkenformylierung*. Besonders charakteristisch für Vaskas Komplex ist seine Neigung zur oxidativen Addition von Molekülen wie H_2, O_2, N_2, SO_2, Alkenen, z. B.:

$$\textit{trans}\text{-}[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \rightarrow \textit{trans}\text{-}[IrClH_2(CO)(PPh_3)_2].$$

Weitere Ir(I)-Halogenokomplexe sind etwa: $[IrCl(C_2H_4)_4]$, $[IrCl(CNR)_4]$, $[IrCl(NO)(PPh_3)_2]^+$.

Besondere Bedeutung haben „*Wilkinsons Katalysator*" $[RhCl(PPh_3)_3]$ bzw. „*Vaskas Komplex*" *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ als Katalysatoren für *Hydrierungen* und *Hydroformylierungen* von Alkenen in homogener Lösung erlangt (vgl. S. 1706, 1707).

Cyanide (S. 1759). *Binäre Cyanide* existieren nur von Rh(III) und Ir(III): **$M(CN)_3$** (gewinnbar durch Einwirkung von KCN auf $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ bzw. durch Thermolyse von $(NH_4)_3[Ir(CN)_6]$). Von ihnen leiten sich die *diamagnetischen*, oktaedrischen **Hexacyanometallate(III) $[M(CN)_6]^{3-}$** ab (vgl. $Co(CN)_6^{3-}$), die bei Zugabe von Kaliumcyanid zu einer $RhCl_3 \cdot 3H_2O$- bzw. $(NH_4)_3[IrCl_6]$-Lösung als *diamagnetische, farblose* Teilchen (18 Außenelektronen; vgl. S. 1759) entstehen und in Form von $K_3[M(CN)_6]$ auskristallisieren. Durch Photolyse lassen sich die Komplexe $[M(CN)_6]^{3-}$ in Wasser in die Ionen $[M(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ überführen, die ihrerseits leicht in $[M(CN)_5X]^{n-}$ (X = Halogenid, OH^-, NCR) um-

wandelbar sind. **Tetracyanorhodat(I)** $[Rh(CN)_4]^{3-}$ (16 Außenelektronen; vgl. S. 1759) bildet sich als Produkt der Reaktion von CN^- mit $[RhCl(CO)_2]_2$; es addiert leicht HCN zum „*Pentacyanohydridorhodat(III)*" $[RhH(CN)_5]^{3-}$.

Azide (S. 1761). Die dem Pseudohalogeno-Komplex $[M(CN)_6]^{3-}$ entsprechenden **Hexaazidometallate(III)** $\mathbf{[M(N_3)_6]^{3-}}$ sind als NBu_4^+-Salze auch ersteren zugänglich ($NBu_4^+N_3^-$ anstelle von K^+Cu^-).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Rhodium und Iridium bilden die *binären „Oxide"* $\mathbf{MO_3}$, $\mathbf{MO_2}$ und $\mathbf{M_2O_3}$ (MO_3 nur in der Gasphase, vergleiche Tabelle 149 sowie S. 1762, ferner schlecht charakterisierte „*Hydroxide*" $M_2O_3 \cdot xH_2O$. Auch existieren von einigen Oxidationsstufen beider Elemente „*Salze*" und „*Metallate*" (formal Umsetzungsprodukte der isolierten bzw. nicht isolierten Oxide mit Säuren bzw. Basen). Darüber hinaus existieren „*Sulfide*", „*Selenide*" und „*Telluride*" der Zusammensetzung **MY**, $\mathbf{M_2Y_3}$, $\mathbf{MY_2}$, $\mathbf{M_2Y_5}$ und $\mathbf{MY_3}$.

Rhodium- und Iridiumoxide. Im Gegensatz zu Ru und Os bilden Rhodium und Iridium *keine* flüchtigen „*Tetraoxide*" MO_4. Ein *grünes*, durch Oxidation von Rh(III)-sulfat z. B. mit O_3 oder mit elektrischem Strom erhältliches Hydrat $RhO_2 \cdot xH_2O$ des **Rhodiumdioxids** $\mathbf{RhO_2}$ („*Rhodium(IV)-oxid*") zersetzt sich beim Entwässern unter Sauerstoffabgabe zu Rh_2O_3. Das wasserfreie, *schwarze* Dioxid lässt sich aber durch Erhitzen von Rh_2O_3 in Sauerstoff unter erhöhtem Druck gewinnen. Andererseits lässt sich das beim vorsichtigen Versetzen einer $IrCl_6^{2-}$-Lösung mit Alkali ausfallende *blauschwarze* Hydrat $IrO_2 \cdot xH_2O$ des **Iridiumdioxids** $\mathbf{IrO_2}$ („*Iridium(IV)-oxid*") in wasserfreies – auch direkt durch Erhitzen von Iridium in Sauerstoff erhältliches – Dioxid verwandeln. Beide Verbindungen („Rutil-Struktur") verflüchtigen sich bei hohen Temperaturen als *Rhodium-* und *Iridiumtrioxide* $\mathbf{MO_3}$ (RhO_3: Bildung bei 850 °C, Zerfall bei 1050 °C in Rh und O_2; IrO_3: Bildung aus Ir und O_2 bei 1200 °C), die sich allerdings nicht in die kondensierte Phase überführen lassen. Versetzt man andererseits eine wässrige Rh(III)-Salzlösung mit Alkali, so fällt ein *gelbes*, nicht entwässerbares Hydrat $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ des **Dirhodiumtrioxids** $\mathbf{Rh_2O_3}$ („Rhodium*(III)-oxid*") aus. Es entsteht in wasserfreier, *dunkelgrauer* Form („Korund-Struktur") beim Erhitzen von Rh oder $RhCl_3$ in Sauerstoff auf 600 °C bzw. durch thermisches Zersetzen von Rh(III)-sulfat. Das *grüne* bis *blauschwarze* Hydrat $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ des **Diiridiumtrioxids** $\mathbf{Ir_2O_3}$ („*Iridium(III)-oxid*") fällt langsam aus einer alkalischen Lösung von $[IrCl_6]^{3-}$ aus. Es soll in wasserfreier Form beim Erhitzen von $K_3[IrCl_6]$ mit Na_2CO_3 entstehen.

Rhodate, Iridate (Oxokomplexe von Rh, Ir). Bei der Oxidation alkalischer Lösungen von Rh(III)-Salzen mit ClO^-, BrO^-, $S_2O_8^{2-}$ bzw. von RhO_2 in konz. KOH-Lösung mit Cl_2 oder in verdünnter $HClO_4$-Lösung mit elektrischem Strom bilden sich *brilliant-blaue* Lösungen des **Rhodats(VI)** $\mathbf{RhO_4^{2-}}$ (wohl tetraedrisch). Der Paramagnetismus des Ba^{2+}-Salzes entspricht einem ungepaarten Elektron, wonach RhO_4^{2-} (d^3) eine – bei Vorliegen eines tetraedrischen Ligandenfeldes – ungewöhnliche low-spin-(e^3-)Elektronenkonfiguration besäße. Gibt man zu alkalischen Rh(III)-Salzlösungen weniger Oxidationsmittel, so erhält man *orangegelbe* Lösungen des **Rhodats(V)** $\mathbf{RhO_4^{3-}}$, das in saurer Lösung gemäß $3RhO_4^{3-} + 5H^+ \rightarrow 2RhO_4^{2-} + Rh(OH)_3 + H_2O$ disproportioniert (ε_0 für $RhO_4^{2-}/RhO_4^{3-} = 1.87$ V). Analoge „*Iridate(IV,V)*" sind bisher unbekannt. Beim Schmelzen von Rhodium bzw. Iridium mit Natriumcarbonat an Luft entstehen andererseits sowohl **Rhodat(IV)** als auch **Iridat(IV)** $\mathbf{MO_3^{2-}}$ in Form der Natriumsalze („Na_2SnO_3-Struktur" im Falle von Na_2RhO_3).

Aqua- und verwandte Komplexe von Rh, Ir. Aqua-Komplexe. „*Hexaaquarhodium(IV)*"- und „*-iridium(IV)*"-Ionen $[M(H_2O)_6]^{4+}$ sind unbekannt. Es existieren nur die hydratisierten Metalldioxide $MO_2 \cdot xH_2O$ (s. o.) sowie von Iridium ein durch Behandlung von $Na_2[IrCl_6]$ mit KOH gewinnbares **Hexahydroxoiridat(IV)** $\mathbf{[Ir(OH)_6]^{2-}}$ (isolierbar als Zn^{2+} bzw. Cd^{2+}-Salz).

Beim Kochen einer wässrigen $RhCl_3 \cdot 3H_2O$-Lösung bildet sich das *gelbe* – auch beim Auflösen von $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ in Mineralsäure erhältliche – **Hexaaquarhodium(III)-Ion** $\mathbf{[Rh(H_2O)_6]^{3+}}$, welches als Säure wirkt:

$$\text{„}Rh(OH)_3\text{"} + 3H^+ + 3H_2O \rightleftarrows [Rh(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Rh(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$

(pK_S ca. 3.3; undissoziiertes $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ existiert nur bei pH-Werten < 1). Beim Versetzen einer Lösung des Hexaaquarhodium(III)-Ions, das auch im wasserhaltigen Perchlorat $Rh(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (*gelb*), im Sulfat $Rh_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (*gelb*: $n = 12$; *rot*: $n = 6$) sowie im Alaun $M^IRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ vorliegt, mit Alkali fällt $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ aus (s. o.). Weniger leicht bildet sich das **Hexaaquairidium(III)-Ion $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$**; es liegt in Lösungen von $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ in starken Mineralsäuren sowie analog $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ in Form von Perchlorat, Sulfat und Alaunen vor.

Wie im Falle des Rutheniumkomplexes $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ lässt sich auch im Falle des Rhodiumkomplexes $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ ein Wassermolekül durch andere Liganden L ersetzen:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} + L^{0/-} \rightleftarrows [Rh(H_2O)_5L]^{3+/2+} + H_2O\,.$$

Derartige „*Anationen*" (L z. B. Cl^-, Br^-, NCS^-, NH_3) verlaufen allerdings langsam (vgl. S. 1388). Das „*Pentaaquachlororhodium(III)-Ion*" kann seinerseits durch das Hexaaquachrom-(II)-Ion zum *blauen* **Decaaquadirhodium(II)-Ion $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$** reduziert werden (vgl. S. 1705):

$$2[Rh(H_2O)_6Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow[-3H_2O]{} [Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}\,.$$

Die Isolierung eines Salzes dieses Kations mit einer RhRh-Bindung (s. u.) scheiterte bisher. Ein analoger Aquakomplex von Ir(II) ist unbekannt.

Als weitere *Rh(III)*- und *Ir(III)-Komplexe* mit **sauerstoffhaltigen Liganden** seien die sehr stabilen, aus Rh(III)-Salzen bzw. dem Iridium(III)-Komplex $[IrCl_6]^{3-}$ mit Oxalat oder Acetylacetonat gewinnbaren *roten* Verbindungen $[M(ox)_3]^{3-}$ sowie $[M(acac)_3]$ genannt. Ir(III) bildet auch mit vielen Oxosäureanionen Komplexe wie $[Ir(SO_4)_3]^{3-}$, $[Ir(NO_3)_6]^{3-}$. Beispiele für *Rh(II)-Komplexe* mit O-haltigen Liganden sind etwa die durch Erhitzen von $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ mit Carbonsäure-Salzen (z. B. Natriumacetat) in Methanol zugänglichen Ionen $[Rh_2(O_2CR)_4]^+$ bzw. die aus $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ und Sulfat sowie Carbonat erhältliche Ionen $[Rh_2(SO_4)_4]^{4-}$ sowie $[Rh_2(CO_3)_4]^{4-}$ (jeweils RhRh-Bildung; s. u.). Von Ir(II) sind keine einfachen Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden bekannt. Als Beispiele für *Ir(IV)-Komplexe* mit sauerstoffhaltigen Liganden seien genannt: $[Ir_3O(O_2CR)_6(py)_3]^{2+}$, $[Ir_3O(SO_4)_9]^{10-}$ und $[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ genannt, die durch Kochen von Na_2IrCl_6 mit Pyridin in Essigsäure oder mit K_2SO_4 bzw. $(NH_4)_2SO_4$ in konz. H_2SO_4 entstehen und Strukturen analog $[Cr_3O(O_2CR)_6(H_2O)_3]^+$ (S. 1451) aufweisen (Kanten eines O- bzw. N-zentrierten Ir_3-Rings jeweils doppelt mit RCO_2^- oder SO_4^{2-} überbrückt; jedes Ir-Atom koordiniert zusätzlich py, SO_4^{2-} bzw. H_2O als exocyclischen Liganden). Rein formal enthält der erste und zweite Komplex 1 Ir(IV) und 2 Ir(III), der dritte Komplex 2 Ir(IV) und 1 Ir(III). Der erste Komplex lässt sich leicht zu $[Ir_3O(O_2CR)_6(py)_3]^+$ reduzieren (in $[M_3O(O_2CR_2)_6L_3]^+$ sind die Zentralmetalle M = Cr, Fe, Ru, Ir ausschließlich dreiwertig). Entsprechende *Rh(IV)-Komplexe* sind unbekannt.

Ammin-Komplexe. Erhitzt man $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ bzw. $Na_3[IrCl_6]$ in konzentriertem Ammoniak mehrere Tage im abgeschlossenen Rohr auf 100 bzw. 140 °C, so bilden sich die Komplexe $[M(NH_3)_6]Cl_3$, welche das *farbige* **Hexaamminrhodium(III)-Ion $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$** bzw. **Hexaammiriridium(III)-Ion $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$** (oktaedrisch) enthalten. In beiden Ionen lässt sich – in langsamen Reaktionen bei Raumtemperatur – ein NH_3-Molekül gegen Chlorid unter Bildung von „*Pentaamminchlorometall(III)-Ionen*" $[MCl(NH_3)_5]^{2+}$ ersetzen, welche auch aus $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ bzw. $[IrCl_6]^{3-}$ und Ammoniak direkt zugänglich sind und in Komplexe des Typus $[ML(NH_3)_5]^{n+}$ (L z. B. Br^-, I^-, NCS^-, $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, N_3^-, $\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$, H_2O) überführbar sind (vgl. bezüglich des Substitutionsmechanismus S. 1385). $[RhCl(NH_3)_5]^{2+}$ lässt sich im wässrigen Medium durch Zink in „*Pentaamminhydridorhodium*" $[RhH(NH_3)_5]^{2+}$ verwandeln, das als *farbiges*, luftstabiles Sulfat isolierbar ist und Alkene wie $CH_2{=}CH_2$ unter Bildung stabiler Alkylrhodiumverbindungen (z. B. $[Rh(C_2H_5)(NH_3)_5]^{2+}$) addiert.

Superoxo- und Peroxokomplexe (vgl. S. 1766). Ähnlich wie von Co(III) sind auch von Rh(III) und Ir(III) eine Reihe von Komplexen mit *Disauerstoff-Liganden* bekannt. Alle Ir-Komplexe enthalten O_2 als side-on- (η^2-)gebundenen Peroxo-Rest mit OO-Abständen von 1.4–1.5 Å (vgl. Formel (h) auf S. 1388; Co(III)-Komplexe mit side-on gebundenem O_2-Rest stellen die Ausnahme dar). Sie bilden sich u. a. durch Addition von O_2 an Vaskas und ähnliche Komplexe (S. 1701) sowie den Komplex $[Ir(PR_3)_4]^+$: *trans*-$[IrX(CO)(PR_3)_2] + O_2 \rightarrow$ *trans*-$[IrX(CO)(O_2)(PR_3)_2]$; $[Ir(PR_3)_4]^+ + O_2 \rightarrow [Ir(O_2)(PR_3)_4]^+$. Die O_2-Aufnahme ist vielfach *reversibel*. Z. B. nimmt der Vaska-Komplex $[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ Sauerstoff reversibel unter Farbwechsel von *gelb* nach *orangefarben* auf, während der verwandte Komplex $(IrI(CO)(PR_3)_2]$ Sauerstoff irreversibel addiert, was man durch den geringeren Elektronenzug des Iods

hinsichtlich Iridium erklären kann, das seine Elektronen deshalb bereitwilliger für die IrO_2-Bildung zur Verfügung stellt und diese Bindung dadurch stärkt. Ähnlich gebaute Komplexe existieren auch von Rh(III), das aber zudem auch Superoxokomplexe sowie Komplexe mit end-on-(η^1-)gebundenem Sauerstoff bildet (zum Beispiel $[(porph)Rh^{III}\text{-}O\text{-}O]$, $[(py)_4ClRh\text{—}O\text{—}O\text{—}RhCl(py)_4]^{n+}$ ($n = 3, 2$).

Rhodium- und Iridiumsulfide, -selenide, -telluride sind *aus den Elementen* bzw. durch *Sulfidierung* von Rh- und Ir-Salzen mit H_2S als meist *dunkelfarbige* elektrisch halbleitende oder leitende Feststoffe **MY** (RhS, IrS, RhTe; Tellurid mit „NiAs-Struktur"), $\mathbf{M_2Y_3}$ (Rh_2S_3, Ir_2S_3, Ir_2Se_3, Rh_2Te_3; Sulfide bilden Einheiten aus zwei flächenverknüpften MS_6-Oktaedern, die über gemeinsame S-Atome zu Schichten verknüpft sind), $\mathbf{MY_2}$ (RhS_2, IrS_2, $RhSe_2$, $IrSe_2$, $RhTe_2$, $IrTe_2$: verzerrte FeS_2-Strukturen), $\mathbf{M_2Y_5}$ (Rh_2S_5) und $\mathbf{MY_3}$ (IrS_3, $IrSe_3$, $RhTe_3$; reaktionsträge, lösen sich selbst in Königswasser nicht) zugänglich.

Neben den erwähnten Sulfiden und Seleniden sind einige **Polysulfido-** und **-selenido-Komplexe** des Rhodiums und Iridiums durch Reaktion von Ir(III)-Salzen mit $(NH_4)_2S_n$ und $(NH_4)_2Se_n$ zugänglich: $\mathbf{[Rh^{III}S_{15}]^{3-}} \triangleq [Rh(S_5)_3]^{3-}$, $\mathbf{[Ir^{III}S_{16}]^{3-}} \triangleq [Ir(S_4)(S_6)_2]^{3-}$, $\mathbf{[Ir^{III}S_{18}]^{3-}} \triangleq [Ir(S_6)_3]^{3-}$ und $\mathbf{[Ir^{III}Se_{12}]^{3-}} \triangleq [Ir(Se_4)_3]^{3-}$ (vgl. hierzu Formeln auf S. 1735).

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Bisher sind noch *keine Nitride* sowie *Nitridokomplexe* bzw. *Carbide* des *Rhodiums* und *Iridiums* bekannt. Entsprechendes gilt für *Azide* $M(N_3)_n$, doch existieren **Azidokomplexe** $\mathbf{[M(N_3)_6]^{3-}}$ (S. 1702) und Verbindungen von Rh und Ir mit den Stickstoff- und Kohlenstoffhomologen sowie Bor: die **Phosphide**, **Arsenide**, **Antimonide** MZ_3 („$CoAs_3$-Struktur" mit 4 As-Atomen in einem Ring; S. 755, 829), die **Silicide** M_3Si, MSi, M_2Si_3, $RhSi_2$, $IrSi_3$ (S. 924), die **Boride** Rh_7B_3, Rh_5B_4, $MB_{1.1}$, MB_2 (S. 1048; einige Boride werden für Hydrierungen von Nitrilen genutzt).

Darüber hinaus bilden Rhodium und Iridium viele Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen* Resten (vgl. hierzu Ammin- und verwandte Komplexe sowie Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums; S. 1703, 1706).

2.2.5 Rhodium- und Iridiumkomplexe

Das Ausmaß der mit geeigneten Liganden erreichbaren **Oxidationsstufen-Spannweite** nimmt beim Übergang von Ruthenium und Osmium (-2 bis $+8$) zu Rhodium und Iridium deutlich ab (-1 bis $+6$ mit Elektronenkonfigurationen d^{10} bis d^3). Zudem beschränken sich die Komplexe der *sechs-* und *fünfwertigen* Metalle im wesentlichen auf MF_6, RhO_4^{2-}, MF_5 und RhO_4^{3-}. Eine reichhaltige Komplexchemie weisen demgegenüber die *drei-* und *einwertigen* Metalle auf (die Tendenz zur Bildung einwertiger Verbindungen des Gruppenhomologen (Cobalt) bzw. der Periodennachbarn Ru und Os ist geringer bzw. sehr klein), ferner – weniger ausgeprägt – *zweiwertiges* Rhodium und *vierwertiges* Iridium. Von beiden Elementen kennt man hierbei Komplexe *ohne* und *mit Metallclusterzentren* wie nachfolgend kurz erläutert wird (bezüglich der π-Komplexe vgl. S. 1837).

Anwendungen haben insbesondere Rh(I)-Komplexe als *Hydrierungs-* und *Formylierungskatalysatoren* gefunden (vgl. S. 1706f).

Klassische Komplexe fanden bereits in den vorstehenden Unterkapiteln Erwähnung (vgl. *Hydrido-, Halogeno-, Cyano-, Oxo-, Aqua-, Amminkomplexe* usw.).

Metall(IV)-Komplexe (d^5). Vierwertiges Rh und Ir bilden *paramagnetische, oktaedrische* low-spin-Komplexe (t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration; ein ungepaartes Elektron mit μ_{mag} von 1.8 BM; vgl. S. 1415).

Metall(III)-Komplexe (d^6). Den zahlreichen Komplexen des dreiwertigen Rh und Ir liegt im Allgemeinen ein *oktaedrischer* Bau zugrunde. Meist handelt es sich dabei um *diamagnetische* low-spin-Komplexe mit der stabilen t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration (hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie, vgl. S. 1363; beim leichteren Homologen Co sind in der dreiwertigen Stufe vereinzelt noch high-spin-Komplexe bekannt, z. B. CoF_6^{3-}). Die „*Farbe*" der Komplexe geht wie die der analogen Co(III)-Komplexe auf zwei, am hochfrequenten Ende des sichtbaren Spektrums liegende Absorptionsbanden zurück, die $t_{2g}^6e_g^0 \rightarrow t_{2g}^5e_g^1$-Übergängen zuzuordnen und für die *gelben* bis *roten* Komplexfarben verantwortlich sind ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ bzw. $^1T_{2g}$; vgl. S. 1372). CT-Banden führen insbesondere bei Ir(III)-Komplexen auch zu anderen Farben. Die Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe zeichnen sich wie die Co(III)-Komplexe durch mehr oder minder große „*Stabilität*" in *kinetischer* Sicht aus; in *thermodynamischer* Sicht erhöht sich die Stabilität der M(III)-Komplexe hinsichtlich weicher Donoren (z. B. CO, PR_3, AsR_3, SR_2) in Richtung Co(III), Rh(III), Ir(III), während sie bezüglich harter Liganden in gleicher Richtung abnimmt (SCN^- ist etwa an Co(III) über N, an Rh(III) und Ir(III) über S koordiniert; unter den Halogenokomplexen MX_6^{3-} bildet Co ausschließlich Fluorokomplexe, Rh alle bis auf den Iodokomplex und Ir keine Fluorokomplexe).

M(II)-Komplexe (d^7). Die Tendenz zur Bildung von M(II)-Komplexen nimmt in Richtung Co(II), Rh(II), Ir(II) stark ab und ist bei Rh und Ir zudem an die Anwesenheit von Liganden mit π-Akzeptorcharakter gebunden. Demgemäß lassen sich von den – in Substanz unbekannten – Dihalogeniden nur die Rh, nicht jedoch die Ir-Verbindungen durch Phosphanaddition stabilisieren (Bildung von $RhX_2(PR_3)_2$). Einkernige Ir(II)-Komplexe sind in der Tat nur in Ausnahmefällen gewinnbar. Man findet in der Regel *paramagnetische quadratisch-planare* low-spin-M(II)-Komplexe (ein ungepaartes Elektron, μ_{mag} 2.0–2.3 BM), deren „*Farbe*" variabel ist (*grün, rot, blau*).

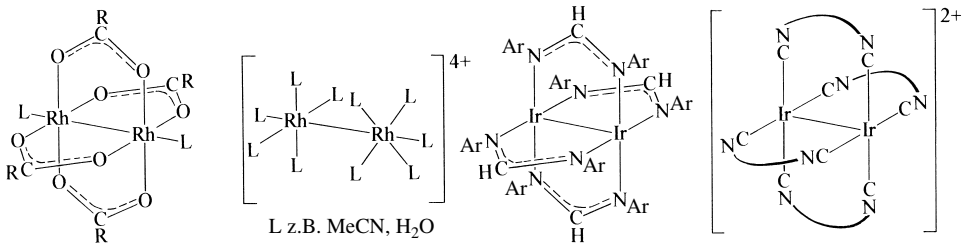
Niedrigwertige M-Komplexe. Komplexe mit Rh und Ir in Oxidationsstufen kleiner + II enthalten immer π-Akzeptorliganden wie CO, PR_3, AsR_3, aromatische Systeme. Rh und Ir bilden hierbei vergleichsweise viele, häufig *quadratisch-planare* (z. B. $MX(PR_3)_3$; Analoges gilt für andere d^8-Ionen wie Co^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}, selten *trigonal-bipyramidale*, aber immer *diamagnetische* M(I)-Komplexe. In den quadratischen Komplexen kommen Rh und Ir – einschließlich der Ligandenelektronenpaare – 16 Außenelektronen, in der trigonal-bipyramidalen 18 Außenelektronen (Edelgasschale) zu. Als Beispiele für M(0)- und M(–I)-Komplexe seien genannt: *Kohlenoxid-Komplexe* (z. B. $M_4^0(CO)_{12}$, $[Rh^{-I}(CO)_4]^-$, $[Ir^{-I}(CO)_3(PPh_3)]^-$), *Stickoxid-Komplexe* (z. B. $[Ir^0(NO)(CO)(PPh_3)_2]^+$, $[Ir^{-I}(NO)(PPh_3)_3]$), *Phosphan-Komplexe* (z. B. $[Rh^0(diphos)_2]$, $[Rh^{-I}(PF_3)_4]$), *Organyl-Komplexe* (s. u.). Vgl. auch *superreduziertes* $[M(CO)_3]^{3-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Nichtklassische Komplexe („*Metallcluster*"; vgl. S. 1756). Von *ein-* bis *dreiwertigem* Rhodium und Iridium kennt man eine Reihe von Komplexen mit **Dirhodium-** und **Diiridium-Clusterionen M_2^{n+}** (M = Rh: $n = 4$, 5, 6; M = Ir: $n = 2$, 4; vgl. S. 1580, 1603, 1678, 1736):

Ion (Außenelektronen)	M_2^{2+} (16e$^-$)	M_2^{4+} (14e$^-$)	M_2^{5+} (13e$^-$)	M_2^{6+} (12e$^-$)
Elektronenkonfiguration	?	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*4}$	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*3}$	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*2}$
Bindungsordnung		1.0	1.5	2.0

Darüber hinaus existieren Komplexe mit **größeren Metallclusterzentren** beider Elemente (vgl. hierzu bei Pd und Pt, S. 1737).

Beispiele für Verbindungen mit M_2^{4+}-Zentren sind die bereits erwähnten, u. a. aus $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ und $RCOO^-$ in Alkoholen zugänglichen, *diamagnetischen grünen* Komplexe $[Rh_2(O_2CR)_4]$ mit einer RhRh-Einfachbindung (RhRh-Abstände = 2.35–2.45 Å). Sie enthalten immer im Sinne der Formulierung $[Rh_2(O_2CR)_4L_2]$ (a) zwei zusätzliche Liganden L wie H_2O, THF, py, PR_3, DMF, Me_2SO, S_8 in axialen Positionen (in ligandenfreien $[Rh_2(O_2CR)_4]$ übernehmen O-Atome benachbarter Moleküle die Funktionen der Liganden). Entsprechende Carboxylate des zweiwertigen Cobalts enthalten keine Co_2^{4+}-Cluster. Carboxylate des zweiwertigen Iridiums ließen sich bisher nicht synthetisieren. Liganden-brückenfreies $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ bildet sich bei der Reduktion von $[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$ mit Cr^{2+}; es lässt sich mit Sulfat bzw. Carbonat in $[Rh_2X_4(H_2O)_2]^{4-}$ verwandeln (anstelle von $RCOO^-$ in (a) SO_4^{2-} bzw. CO_3^{2-}). Bei Einwirkung von Acetonitril auf den Sulfatokomplex wird dieser in das Ion $[Rh_2(NCMe)_{10}]^{10+}$ (b) mit gestaffelter L-Konformation umgewandelt (L = NCMe; analog gebaut ist wohl der Aquakomplex, L = H_2O). Die Oxidation der Dirhodiumkomplexe führt unter Erhöhung der Bindungsordnung um 0.5 Einheiten zu Komplexen des Typs $[Rh_2(O_2CR)_4L_2]^+$, $[Rh_2X_4(H_2O)_2]^{3-}$ (Abstandskürzung im Falle der Oxidation von $[Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2]$ z. B. um 0.103 Å von 2.419 Å auf 2.316 Å). Einige Studien weisen auf die Möglichkeit einer weiteren Oxidation der oxidierten Spezies zu solchen mit Rh_2^{6+}-Clustern (RhRh-Bindungsordnung 2.0).



(a) $[Rh_2^{II}(OAc)_4L_2]$ (b) $[Rh_2^{II}L_{10}]^{4+}$ (c) $[Ir_2^{II}(form)_4]$ (d) $[Ir_2^{I}(CN\frown NC)_4]^{2+}$

Weniger eingehend untersucht sind bisher die Ir_2-Clusterkomplexe. Beispiele für Ir-Komplexe, die analog $[Rh_2(O_2CR)_4]$ vier gleichartige Bindungsliganden aufweisen, sind der Komplex $[Ir_2(form)_4]$ (c) mit form = (p-Tol)N⋯CH⋯N(p-Tol)$^-$ (IrIr-Einfachbindung; IrIr-Abstand 2.524 Å) sowie der Octaiso-

nitrilkomplex $[Ir_2L_4X_2]^{2+}$ mit L = 2.5-Diisonitrilcyclohexan ($\cap = C_6H_{10}$), der durch Oxidation von $[Ir_2L_4]^{2+}$ (d) (einwertiges Iridium) mit X_2 (X = Cl, Br, I) entsteht.

2.2.6 Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums[15]

Rhodium- und Iridiumorganyle

Homoleptische Organyle RhR_n und IrR_n mit σ-gebundenen organischen Resten existieren ähnlich wie die Organyle CoR_n in der Regel nicht als solche; doch existieren zahlreiche Verbindungen RhR_n und IrR_n mit *donorstabilisiertem* Rh und Ir mit *π-gebundenen Liganden* bzw. mit *anorganischen neben organischen Resten*. Ihre *Darstellung* erfolgt (i) durch *Metathese* (M—X + LiR → M—R + LiX; X = Hal), gegebenenfalls in Anwesenheit von Donatoren, (ii) durch *oxidative Addition* (M + RX → RMX; X = Hal, H) und (iii) durch *Kohlenoxid-* oder *Alkeninsertion* (M—R + CO → M—COR; M—H + CH_2=CHR → M—CH_2—CH_2R), wobei letztere Reaktionen von einiger Bedeutung für die weiter unten besprochenen *technischen Prozesse* sind. Während von Rh(VI) und Ir(VI) bisher keine Derivate der Hexaorganyle MR_6 bekannt sind, existieren solche der **Rhodium-** und **Iridiumpentaorganyle** sowie **-tetraorganyle MR_5** sowie **MR_4**, z. B.: [η^5-$C_5Me_5Rh^{V}I_4$] (aus [$C_5Me_5Rh^{III}I_2$]$_2$ und I_2), [η^5-$C_5Me_5Ir^{V}H_4$] (aus [$C_5Me_5Ir(\mu$-H)$_3$IrC_5Me_5]$^+$ und LiH · BEt_3), Np_3Rh—O—$RhNp_3$ (aus $RhCl_3(THF)_3$/$LiCH_2tBu$ = LiNp in Anwesenheit von Sauerstoff). Im Falle der **Rhodium-** und **Iridiumtriorganyle MR_3** konnte z. B. mit $RhMes_3$ (aus $RhCl_3(THF)_3$/LiMes, Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$) ein homoleptisches Rhodiumorganyl synthetisiert werden, das als Lewis-Säure leicht Donoren wie PR_3 addiert (→ $RhMes_3(PR_3)_3$). Als weitere Beispiele donorstabilisierter Triorganyle seien genannt: **Organometallate(III)** wie $[RhMe_6]^{2-}$ (Li(tmeda)$^+$-Salz, oktaedrisch; aus $RhCl_3(THF)_3$/LiMe in Anwesenheit von $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ = tmeda), $[Rh(C_6F_5)_5]^{2-}$ (Ph_3Bz^+-Salz, quadratisch-pyramidal; aus $RhCl_3(THF)_3$/LiC_6H_5; addiert CO unter Bildung von oktaedrisch gebautem $[Rh(C_6H_5)_5(CO)]^{2-}$), ferner *Donoraddukte* wie *fac*-$[RhMe_3(PMe_3)_3]$ (oktaedrisch; aus $Rh_2(OAc)_4$/$MgMe_2$/PMe_3), *fac*-$[IrMe_3(PEt_3)_3]$ (oktaedrisch; aus $IrCl_3(PEt_3)_3$/MeMgBr). Dreiwertiges Iridium enthält auch das Kation $[Ir(C_5Me_5)(C_6Me_6)]^{2+}$ mit η^5- sowie η^6-gebundenen C_5Me_5- und C_6Me_6-Resten. Als homoleptische **Rhodium-** und **Iridiumdiorganyle MR_2** sind die Cyclopentadienylverbindungen **MCp_2** („*Rhodocen*“, „*Iridocen*“; unter Normalbedingungen dimer; leicht zu MCp_2^+ oxidierbar) und deren Derivate zugänglich. Es existieren darüber hinaus donorstabilisierte Diorganyle, z. B. $[Ir(Mes)_2(PMe_3)_2]$ (aus $IrCl_3(SEt)_3$/$MgMes_2$/PMe_3). Zweiwertiges Rhodium liegt auch dem Dikation $[Rh(C_6Me_6)_2]^{2+}$ zugrunde (η^6-gebundene Hexamethylbenzolliganden; Näheres S. 1863). **Rhodium-** und **Iridiummonoorganyle MR** treten nur donorstabilisiert auf. Als Beispiele aus dieser großen Verbindungsklasse seien genannt: *orangefarbenes*, luft- und wasserstabiles $[RhMe(PPh_3)_3]$ (quadratisch-planar; aus $IrCl(PPh_3)_3$/MeMgBr) sowie $[IrMe(CO)(PPh_3)_2]$ (quadratisch-planar aus $IrCl(CO)(PPh_3)_2$/LiMe). Einwertiges Ir liegt auch in $[Ir(\eta^6$-$C_6Me_6)(\eta^4$-$C_8H_{12}]^+$ vor.

Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit RhC- und IrC-Bindungen** sind $[Rh_2^0(CO)_8]$, $[Ir_4^0(CO)_{12}]$, $[M^{-III}(CO)_3]^{3-}$.

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Rh-organylen

Alken- und Alkinhydrierungen mit Rh(I) als Katalysator. Da das aus **$[RhCl(PPh_3)_3]$** („*Wilkinsons Katalysator*“) durch H_2-Addition und PPh_3-Abspaltung hervorgehende $[RhH_2Cl(PPh_3)_2]$ (trigonal-bipyramidal; vgl. S. 1701) *Alkene* unter Übergang in $[RhCl(PPh_3)_2]$ zu *Alkanen hydriert* (1) und das gebildete $[RhCl(PPh_3)_2]$ seinerseits leicht H_2 unter Rückbildung zu $[RhH_2Cl(PPh_3)_2]$ oxidativ addiert (2), wirkt $[RhH_2Cl(PPh_3)_2]$ bzw. dessen Vorstufe $[RhCl(PPh_3)_3]$ insgesamt als *Hydrierungskatalysator* (wirksam bei 25°C und 1 bar H_2):

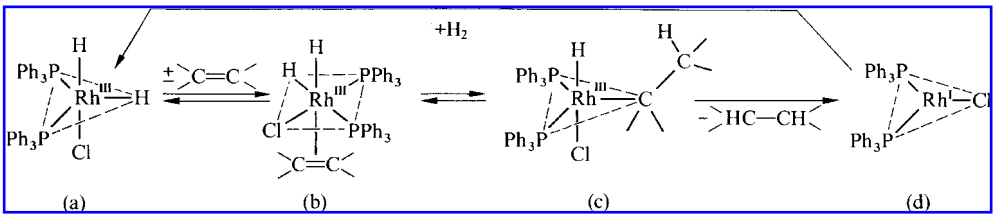
$$[RhH_2Cl(PPh_3)_2] + \rangle C{=}C\langle \rightarrow [RhCl(PPh_3)_2] + \rangle HC{-}CH\langle \quad (1)$$

$$[RhCl(PPh_3)_2] + H_2 \rightarrow [RhH_2Cl(PPh_3)_2] \quad (2)$$

$$\rangle C{=}C\langle + H_2 \rightarrow \rangle HC{-}CH\langle \quad (3)$$

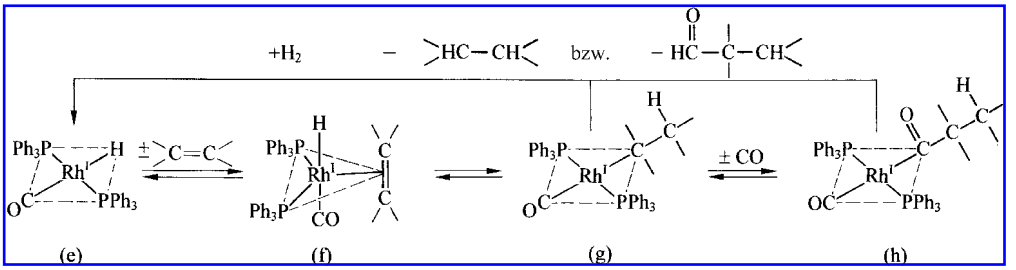
Die Wasserstoffübertragung vom Hydridokomplex (a) auf das Alken (Analoges gilt für Alkine) erfolgt auf dem Wege über einen π-Alken-Komplex (b), der sich unter Wanderung eines H-Atoms in einen Alkylkomplex (c) verwandelt. Letzterer zerfällt unter *reduktiver Eliminierung* von Alkan in den Komplex (d), welcher wiederum unter *oxidativer Addition* von H_2 in den Ausgangskomplex (a) zurückverwandelt wird (bezüglich der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung vgl. S. 387):

[15] **Literatur.** Compr. Organomet. Chem. I/II/III: „*Rhodium*“, „*Iridium*“ (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: „*Rhodium,Iridium*“, **13/9** (1984/1986); B. R. James: „*Hydrogenation Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes*“, Adv. Organomet. Chem. **17** (1979) 319–405; R. L. Pruett: „*Hydroformylation*“, Adv. Organomet. Chem. **17** (1979) 1–60.



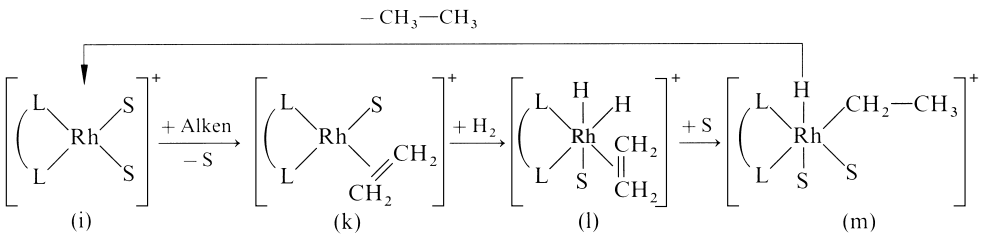
Da die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung wesentlich von den räumlichen Verhältnissen der Alkene abhängt, verlaufen die *homogenen* Hydrierungen bei Verbindungen mit mehreren hydrierfähigen Doppelbindungen in einem Molekül *selektiv* an einer Doppelbindung (es werden sowohl 1- als auch 2-Alkene hydriert).

Außer $RhH_2Cl(PPh_3)_2$ kennt man eine Reihe anderer Verbindungen, welche die Hydrierung von Alkenen katalysieren. Man benötigt hierzu ganz allgemein koordinativ ungesättigte Komplexe, welche unter Erhöhung der Koordinationszahl und gegebenenfalls Erhöhung der Oxidationsstufe um *zwei* Einheiten Liganden addieren können. So wirkt etwa das Hydrid **[RhH(CO)(PPh$_3$)$_3$]** (trigonal-bipyramidal) über das mit ihm im Gleichgewicht stehende PPh_3-ärmere $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$(e) auf dem Wege über einen π-Alken-Komplex (f) und dem hieraus unter Wanderung eines H-Atoms entstehenden Alkylkomplex (g), der seinerseits von Wasserstoff unter Bildung von Alkan und Rückbildung des Ausgangskomplexes (e) gespalten wird, als Hydrierungskatalysator:



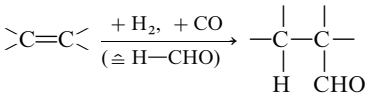
Es werden hierbei – sterisch bedingt – nur 1-Alkene CH_2═CHR, nicht dagegen 2-Alkene CH_3—CH═CHR hydriert.

Weitere Katalysatoren für die Alkenhydrierung sind Rh(I)-Komplexe des Typus $[RhL_2S_2]^+$(i) (L_2 = Diphosphan wie $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), die in situ aus $[(COD)RhL_2]^+$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) in Solvenzien S wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril gebildet werden. Die Katalyse verläuft hierbei auf folgendem Wege: Alkenaddition an den Katalysator (k); oxidative Addition von H_2 (l); Insertion des Alkens in eine RhH-Bindung (m); Eliminierung von Alkan mit Rückbildung des Katalysators:



Verwendet man chirale Phosphane wie „diop“ (vgl. S. 1320), so lassen sich prochirale Alkene zu chiralen Produkten hoher optischer Reinheiten hydrieren (z. B. wichtig für die Synthese der bei der Parkinson'schen Krankheit verwendeten Aminosäure L-Dopa).

Hydroformylierung (Oxosynthese) mit [RhH(CO)(PPh$_3$)$_3$] als Katalysator. Arbeitet man im Falle der Hydrierung von 1-Alkenen in Anwesenheit von $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ als Hydrierungskatalysator mit einem äquimolaren Gemisch von Wasserstoff und Kohlenstoffoxid, so lagert das Reaktionszwischenprodukt (g) zunächst CO in die RhC-Bindung unter Bildung des Acylkomplexes (h) ein, ehe dieser in den Ausgangskomplex (e) und H—CO—CH_2CH_2R hydrierend gespalten wird. Insgesamt haben sich somit – unter der katalytischen Wirkung von $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ – Wasserstoff und Kohlenoxid in Form von Formaldehyd H—CHO an das Alken addiert („*Hydroformylierung*“ oder „*Oxosynthese*“):

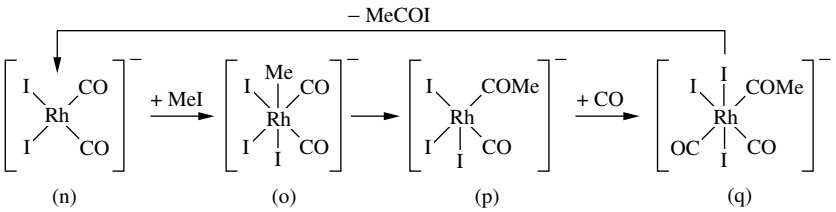


Die Oxosynthese mit dem Rh(I)-Katalysator umgeht einige Nachteile der Hydroformylierung mit dem Co(I)-Katalysator (S. 1695). So arbeitet das Verfahren bei milden Bedingungen (100 °C, 10–20 bar); auch entstehen nur unverzweigte Aldehyde, die sich in einer Folgereaktion zu technisch vielseitig nutzbaren unverzweigten Alkoholen reduzieren lassen (hydriert werden vielfach langkettige 1-Alkene).

Methanolcarbonylierung mit $[RhI_2(CO)_2]^-$ als Katalysator. Methanol lässt sich mit Kohlenstoffoxid in Anwesenheit von *cis*-$[RhI_2(CO)_2]^-$ (n) als Katalysator bei 180 °C und 30 bar in Essigsäure umwandeln, welche sich ihrerseits nach Überführung in den Methylester katalytisch weiter zu Acetanhydrid carbonylieren lässt (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab):

$$CH_3OH \xrightarrow[[Kat]]{+CO} CH_3COOH \xrightarrow[-HOH]{+MeOH} CH_3COOCH_3 \xrightarrow[[Kat]]{+CO} (CH_3CO)_2O\,.$$

Die Essigsäurebildung verläuft hierbei wie folgt: oxidative Addition von MeI, gebildet nach $MeOH + HI \rightarrow MeI + H_2O$, an den Katalysator (o); Insertion von CO in die RhC-Bindung (p); Addition von CO an das Rhodium (q); Rückbildung des Katalysators unter Abspaltung von Acetyliodid, das gemäß $CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI$ zu Essigsäure und Iodwasserstoff hydrolysiert:



Kapitel XXXI

Die Nickelgruppe

Die *Nickelgruppe* (10. Gruppe bzw. 3. Spalte der VIII. Nebengruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente *Nickel* (Ni), *Palladium* (Pd), *Platin* (Pt) und *Darmstadtium* (Ds; *Eka-Platin*, Element 110). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Ni), auf S. 1722 (Pd, Pt) und im Kap. XXXVII (Ds) behandelt. Am Aufbau der *Erdhülle* sind die Metalle Ni, Pd und Pt mit 7.2×10^{-3}, 1×10^{-6} und 1×10^{-6} Gew.-% beteiligt (Massenverhältnis rund 1000 : 1 : 1).

1 Das Nickel[1, 2, 3]

1.1 Das Element Nickel[1, 2, 3]

Vorkommen

Nickel findet sich wie Cobalt **gediegen** (legiert mit Eisen) in „*Eisenmeteoriten*" (zu ca. 9%) und im „*Erdkern*" (zu ca. 7%) und kommt in der **„Lithosphäre" gebunden** in **Nickelerzen** sowie **nickelhaltigen Erzen** vor. Ferner spielt es in der **„Biosphäre"** eine wichtige Rolle[3].

Etwa 70% der Weltproduktion an Nickel werden aus dem insbesondere in Kanada, aber auch in der Russland, Skandinavien, Simbabwe und Australien vorkommenden kupfer- und nickelhaltigen *Magnetkies* (*Pyrrhotin*) $Fe_{1-x}S$ erzeugt. Er enthält Kupfer als *Kupferkies* $CuFeS_2$ und Nickel als eisenhaltigen „*Pentlandit*" $(Ni,Fe)_9S_8$ sowie Spuren von *Gold, Silber* und *Platinmetallen*. Weiterhin ist für die Nickelgewinnung das Nickelerz *Garnierit* $(Mg, Ni^{II})_3(OH)_4[Si_2O_5]$ wichtig, das sich vor allem in *lateritischen Nickelerzen*[4] findet. Von sonstigen Nickelerzen sind zu erwähnen: der „*Gelbnickelkies*" („*Nickelblende*", „*Millerit*") NiS, der „*Rotnickelkies*" („*Nickelit*") NiAs, der „*Weißnickelkies*" („*Chloanthit*") $NiAs_{2-3}$, der „*Arsennickelkies*" („*Gersdorffit*") NiAsS, der „*Breithauptit*" („*Antimonnickel*") NiSb und der „*Antimonnickelglanz*" („*Ullmannit*") NiSbS. Insgesamt ist Nickel in der Erdrinde etwa 3-mal häufiger als Cobalt.

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Nickel besteht aus den 5 Isotopen $^{58}_{28}Ni$ (68.27%), $^{60}_{28}Ni$ (26.10%), $^{61}_{28}Ni$ (1.13%; für *NMR-Untersuchungen*), $^{62}_{28}Ni$ (3.59%) und $^{64}_{28}Ni$ (0.91%). Das *künstlich* gewonnene Nuklid $^{63}_{28}Ni$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 92$ Jahre) dient als *Tracer*.

---

[1] **Literatur.** D. Nicholls: „*Nickel*", Compr. Inorg. Chem. (1973) 1109–1161; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Nickel*" (vgl. Vorwort); Gmelin: „*Nickel*", Syst.-Nr. **57**; Ullmann: „*Nickel Alloys*", „*Nickel Compounds*", **A17** (1991) 157–249. Vgl. auch Anm. 5, 9, 10.

[2] **Geschichtliches. Nickel** wurde erstmals 1751 von dem Schweden Alexander F. Cronsted als neues Metall *aufgefunden* (isoliert aus schwedischen Erzen) und 1775 von dem Schweden Tornbern Bergmann (1735–1784) näher charakterisiert. Zum **Namen** vgl. bei Cobalt (S. 1682).

[3] **Physiologisches.** Nickel ist für den Menschen und viele andere Lebewesen *essentiell*. Der Mensch enthält ca. 0.014 mg Ni pro kg (Blut ca. 0.003 mg/l, Haare ca. 0.22 mg/kg). Es scheint am Kohlenhydrat-Stoffwechsel beteiligt zu sein. Stäube mit Nickel oder Nickelverbindungen sind stark *toxisch* sowie *krebserzeugend* und lösen bei empfindlichen Personen Dermatitis aus. Schwefelbakterien tolerieren andererseits Konzentrationen bis 50 g Ni pro Liter. Manche Pflanzen reichern Ni aus dem Boden an (Kiefern z. B. bis auf das 700fache).

[4] Unter **„Lateriten"** (von lat. later = Ziegelstein) versteht man *ziegelrote*, *rotbraune* bis *schwarze* Rückstandsgesteine aus Eisenoxiden bzw. -hydroxiden (Farbe!) sowie Aluminiumhydroxiden und Kaoltnit, aus denen die Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie SiO_2 abtransportiert worden sind; überwiegen die Al-Verbindungen, so spricht man von *Bauxit* (S. 1137). Zur Gruppe der Rückstandslagerstätten gehören *lateritische Golderze* (z. B. in West-Australien), *lateritische Eisen-/Nickel-/Cobalterze* (Albanien, Guinea, Kuba, Philippinen) und wirtschaftlich bedeutende *lateritische Nickelerze* (Neukaledonien, Philippinen, Kuba, Brasilien). Letztere Erze enthalten etwa $\frac{3}{4}$ der terristischen Nickelvorkommen.

Darstellung

Die **technische Darstellung** des Nickels aus den kanadischen Magnetkiesen erfolgt analog der Kupfergewinnung (S. 1434) in der Weise, dass man das – zur Entfernung eines Teils des Schwefels vorgeröstete – Material, das zur Hauptsache aus NiS, Cu_2S, FeS und Fe_2O_3 besteht, mit *kieselsäurehaltigen* Zuschlägen und *Koks* verschmilzt. Hierbei verschlackt das *Eisenoxid* nach Reduktion zu FeO großenteils zu *Eisensilicat*, welches ständig aus dem Ofen abfließt, während der gleichzeitig gebildete, hauptsächlich aus NiS, Cu_2S und FeS bestehende, spezifisch schwerere **Kupfer-Nickel-Rohstein** periodisch abgestochen wird und zur weiteren Abtrennung des Eisens in den *Konverter* gelangt. Hier wird das *Eisensulfid* durch eingeblasene Luft *oxidiert* und mit zugesetztem SiO_2 *verschlackt*. Zurück bleibt der zur Hauptsache aus NiS und Cu_2S bestehende **Kupfer-Nickel-Feinstein** mit 80 % Cu + Ni und 20 % S. Er wird in Formen gegossen und zerkleinert. Die *Konvertergase* dienen zur Schwefelsäuregewinnung.

Die Weiterverarbeitung des zerkleinerten *Kupfer-Nickel-Feinsteins* kann in verschiedener Weise erfolgen. Entweder verzichtet man auf eine Trennung von Kupfer und Nickel und röstet den Feinstein bei etwa 1100 °C zu einem Gemisch von Nickel- und Kupferoxid ab, welches sich mit Kohlenstoff in Flammöfen zu einer *Kupfer-Nickel-Legierung* mit durchschnittlich 70 % Ni und 30 % Cu (**Monelmetall**) reduzieren lässt, oder man verschmilzt den Feinstein mit *Natriumsulfid* Na_2S (Natriumsulfat und Koks), wobei nur das Kupfersulfid ein leicht schmelzendes Doppelsulfid bildet, sodass sich das flüssige Schmelzgemisch in *zwei scharf* getrennte *Schichten* – den aus *Nickelsulfid* bestehenden „*Boden*“ und den das *Kupfersulfid* enthaltenden „*Kopf*“ – trennt; die „*Böden*“ werden dann zu **Nickeloxid** geröstet und mit *Kohlenstoff* zu metallischem Nickel (**Rohnickel**) reduziert, das zur weiteren Reinigung schließlich noch (unter gleichzeitiger Gewinnung von Silber, Gold und Platinmetallen, s. dort) *elektrolytisch* zu **Reinnickel** *raffiniert* wird.

Ein wesentlich *reineres Nickel* (**Reinstnickel**; 99.90–99.99 %) lässt sich aus dem Feinstein nach dem **„Mond-Verfahren“**, einem Transportprozess (S. 1409, gewinnen; es beruht auf der *Bildung und Zersetzung von Nickeltetracarbonyl* (S. 1780):

$$Ni + 4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4 + 162\ kJ.$$

Dieser „*Mond'sche Nickelprozess*“ verläuft im Einzelnen so, dass man den bei 700 °C totgerösteten *Feinstein* in 10 m hohen und 2 m weiten Türmen bei etwa 400 °C mit *Wassergas reduziert* ($NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2$) und das reduzierte Material in ähnlichen Türmen („*Verflüchtiger*“) bei 80 °C einem von unten aufsteigenden *Kohlenstoffoxidstrom* entgegengeführt. Das hierbei gebildete und anschließend von Flugstaub befreite *Nickeltetracarbonyl* gelangt dann in gusseiserne, übereinander angeordnete, mit Nickelkügelchen von 2–5 mm Durchmesser gefüllte und auf 180 °C angeheizte Zersetzungskammern („*Zersetzer*“), in welchen sich *Nickel* auf den Kugeln mit einer Reinheit von 99.9 % abscheidet. Das freigewordene *Kohlenstoffoxid* kehrt wieder in den Prozess zurück. Etwa vorhandenes *Cobalt* gibt mit CO schwerflüchtige, leichter zerfallende Carbonyle.

Physikalische Eigenschaften

Nickel ist ein *silberweißes*, *zähes*, *dehnbares*, bei 1453 °C schmelzendes und bei 2730 °C siedendes schwach *ferromagnetisches* (Curie-Temp. 375 °C), passivierbares *Metall* (*kubisch-dichtest*) der Dichte 8.908 g/cm³, das sich ziehen, walzen, schweißen und schmieden lässt und die *Wärme* und den *elektrischen Strom gut leitet* (etwa 15 % der Leitfähigkeit des Silbers). Wegen seiner Polierbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Luft und Wasser (Passivität) werden Haus- und Küchengeräte vielfach *galvanisch vernickelt* oder mit *Nickelblech verschweißt* („*Plattierung*“).

Chemische Eigenschaften

Von *nichtoxidierenden Säuren* wird Nickel bei Raumtemperatur nur langsam, von *verdünnter Salpetersäure* leicht gelöst, während es von *konzentrierter Salpetersäure* wegen Passivierung nicht angegriffen wird. Gegenüber *Alkalihydroxiden* ist Nickel selbst bei 300–400 °C beständig; deshalb lassen sich Nickeltiegel in Laboratorien gut zum Schmelzen von Natrium- und

Kaliumhydroxid gebrauchen. *Luft* macht *kompaktes* Nickel beim Erhitzen matt. Bei erhöhter Temperatur verbrennt es in *Sauerstoff*; allerdings kann *feinverteiltes* Nickel sogar *pyrophor* sein, weshalb man feinkörnige Nickelkatalysatoren von Luft fernhalten sollte. In der Hitze reagiert Nickel auch mit anderen *Nichtmetallen*, so mit *Halogenen, Schwefel, Phosphor, Silicium, Bor*, allerdings setzt sich *Fluor* mit Nickel langsamer als mit vielen anderen Metallen um.

Verwendung, Legierungen, Nickel-Batterien

Die Hauptmenge des erzeugten Nickels (Weltjahresproduktion: einige Megatonnen) findet in Form von **Legierungen** Anwendung und wird insbesondere von der Stahlindustrie verbraucht, da durch Zusatz einiger Prozente Nickel zum Stahl dessen *Härte, Zähigkeit* und *Korrisionsbeständigkeit* stark erhöht wird (**Nickelstahl**), insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Chrom* (**Chromnickelstahl**: siehe bei Eisen). Die **Kupfernickel**-Legierungen zeichnen sich durch große *Korrosionsbeständigkeit* aus und werden deshalb in Form von „*Monelmetall*" (68 % Ni, 32 % Cu, Spuren Mn, Fe) für Apparaturen zum *Arbeiten mit Fluor*, in Form von „*Neusilber*" (10–35 % Ni, 55–65 % Cu, Rest Zn) für *Essbestecke* und in Form von „*Cupronickel*" (bis 80 % Cu) für *Münzen* genutzt. Für die **Nickelchrom**-Legierung „*Nichrom*" ist wie für das „*Konstantan*" (40 % Ni, 60 % Cu) ein sehr *kleiner Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands* charakteristisch. Erwähnenswert ist schließlich die **Nickeltitan**-Legierung NiTi („*Nitinol*"), die z. B. als Draht in beliebige Formen gebogen und zu wirren Knäueln zusammengerollt werden kann und beim Eintauchen in heißes Wasser wieder in ihre ursprüngliche, gestreckte Form zurückschnellt („*Memory-Effekt*"; kann u. a. zur Aufweitung = *Dilatation* von Herzkranzgefäßen genutzt werden, in die man – sich bei Körpertemperatur aufweitende – Spiralen = „Stents" kleineren Durchmessers einführt. **Reines Nickel** dient in *feinverteilter Form* als technischer „*Hydrierungs-Katalysator*" (z. B. bei der Fetthärtung), in kompakter Form zur Herstellung von *Gebrauchsgegenständen* und *Münzen*.

Erwähnt seien des weiteren die **Nickelbatterien** (vgl. S. 239). Man nutzt den Übergang $Ni(OH)_2 \rightarrow NiO(OH) + H^+ + \ominus$ zur Stromerzeugung in Sekundärbatterien (S. 239). Und zwar bestand der alte **„Eisen-Nickel-Akkumulator"** („*Edison-Akkumulator*") aus einer Fe- und einer NiO(OH)-Elektrode in Kalilauge als Elektrolyt (wässrige KOH hat eine höhere Leitfähigkeit als wässrige NaOH). Die Energielieferung erfolgt unter diesen Bedingungen gemäß: $Fe + 2NiO(OH) + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 +$ Energie (vereinfacht: $Fe + 2Ni^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2Ni^{2+}$ oder, da NiO(OH) wohl als $NiO_2 \cdot Ni(OH)_2$ zu formulieren ist (S. 1715): $Fe + Ni^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni^{2+}$). Der Vorgang kehrt sich beim Aufladen wieder um. Die Eigenschaften konnten 1899 durch den Schweden Waldemar Jungner (1869–1924) dadurch verbessert werden, dass Fe durch Cd ersetzt wurde (**„Cadmium-Nickel-Akkumulator"**; „*Jungner-Akkumulator*"): $Cd + 2NiO(OH) + 2H_2O \leftrightarrows Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 +$ Energie (Redoxteilreaktion: $Cd + 2OH^- \leftrightarrows Cd(OH)_2 + 2\ominus$; $2NiO(OH) + 2H_2O + 2\ominus \leftrightarrows 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$). Beim Aufladen des Akkumulators erfolgen die Reaktionen in der umgekehrten Richtung. Die Ni/Cd-Zelle wird bevorzugt für Hochstrom-Anwendungen genutzt (Akkubohrer, Autobatterie, Notstrom, Raum- und Luftfahrt). Die kinetische Hemmung für die Wasserelektrolyse an den Elektroden der Ni/Cd-Batterien ist deutlich niedriger als beim Pb-Akku (15–30 % Selbstentladung im Monat bei 20 °C). Durch eine Reihe von „Tricks" lässt sich die Elektrolyse aber weitestgehend unterdrücken. Der Cd/Ni-Akkumulator wurde 1990 nochmals durch Tausch des giftigen Cadmiums gegen weniger giftiges Metallhydrid verbessert (**„MH/Ni-Akkumulator"**, vgl. S. 296).

Nickel in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen betätigt Nickel hauptsächlich die **Oxidationsstufe +2** (z. B. $NiCl_2$, NiO). Man kennt jedoch auch Verbindungen mit Nickel der Oxidationsstufen **−1, 0, +1** (z. B. $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{4-}$, $[NiCl(PR_3)_3]$), ferner **+3**, **+4** (z. B. NiO(OH), NiO_2). Die *wässrige Chemie* des Nickels beschränkt sich im Wesentlichen auf die *zweiwertige* Stufe.

Dieser Sachverhalt folgt auch aus **Potentialdiagrammen** einiger Oxidationsstufen des Nickels bei pH = 0 und 14 **in wässriger Lösung**, wonach sich Ni(II) in *saurer Lösung* sowohl aus Ni(0) unter *Wasserstofffreisetzung* (ε_0 für $H_3O^+/H_2 = 0$ V) als auch aus Ni(IV) (Entsprechendes gilt für Ni(III)) unter *Sauerstofffreisetzung* aus dem Wasser (ε_0 für $H_3O^+/O_2 = +1.229$ V) bilden kann:

pH = 0

$$\underset{\textit{schwarz}}{\mathbf{NiO_2 \cdot aq}} \xrightarrow{+1.678} \underset{\textit{grün}}{\mathbf{Ni(H_2O)_6^{2+}}} \xrightarrow{-0.257} \mathbf{Ni}$$

pH = 14

$$\underset{\textit{schwarz}}{\mathbf{NiO_2}} \xrightarrow{+0.490} \underset{\textit{grün}}{\mathbf{Ni(OH)_2}} \xrightarrow{-0.72} \mathbf{Ni}$$

In alkalischer Lösung ist die Oxidationskraft von Ni(IV) (Analoges gilt für Ni(III)) kleiner, doch kann Wasser auch unter diesen Bedingungen oxidiert werden (ε_0 für $OH^-/O_2 = +0.401$ V). Bei Gegenwart von Komplexbildnern wie Ammoniak, die stärker basisch als Wasser sind, ist das Potential Ni^{2+}/Ni, wie zu erwarten, negativer (ε_0 für $[Ni(NH_3)_6]^{2+}/Ni = -0.476$ V).

Das Nickel(II) weist in seinen Verbindungen im Wesentlichen die **Koordinationszahlen** *vier* (z. B. tetraedrisch in $[\mathbf{Ni}Cl_4]^{2-}$, quadratisch-planar in $[\mathbf{Ni}(CN)_4]^{2-}$), *fünf* (z. B. quadratisch-pyramidal in $[\mathbf{Ni}(CN)_5]^{3-}$, trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Ni}(CN)_2(PR_3)_3]$), *sechs* (z. B. oktaedrisch in $[\mathbf{Ni}(H_2O)_6]^{2+}$, trigonal-prismatisch in **Ni**As) auf. Nickel(0) existiert mit den Koordinationszahlen *drei* und *vier* (trigonal-planar in $[\mathbf{Ni}(PR_3)_3]$ mit sperrigem Rest R, tetraedrisch in $[\mathbf{Ni}(CO)_4]$, $[\mathbf{Ni}(CN)_4]^{4-}$, $[\mathbf{Ni}(PF_3)_4]$), Nickel(I) mit der Zähligkeit *vier* (tetraedrisch in $[\mathbf{Ni}Br(PR_3)_3]$) und *fünf* (trigonal-bipyramidal in $\mathbf{Ni}I(np_3)$ mit $np_3 = N(CH_2CH_2PR_2)_3$), Nickel(III) mit den Zähligkeiten *fünf* und *sechs* (trigonal-bipyramidal in $[\mathbf{Ni}Br_3(PR_3)_2]$, oktaedrisch in $[\mathbf{Ni}F_6]^{3-}$), Nickel(IV) mit der Zähligkeit *sechs* (oktaedrisch in $[\mathbf{Ni}F_6]^{2-}$). Die 4fach koordinierten Ni(0)-, 5fach koordinierten Ni(II)- und 6fach koordinierten Ni(IV)-Komplexe besitzen Kryptonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Nickelionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Nickelgruppe S. 1309f und 1725.

1.2 Verbindungen des Nickels[1,5]

1.2.1 Nickel(II)- und Nickel(III)-Verbindungen (d^8, d^7)[1,5,6]

Wasserstoffverbindungen

Nickel *absorbiert* Wasserstoff bei Raumtemperatur nur unter hohem Druck (3400 bar und darüber) bis zur Grenzstöchiometrie eines **Nickelhydrids NiH** (Struktur wohl analog PdH_x mit Wasserstoff in tetraedrischen und oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Ni-Atompackung; vgl. S. 282). Eine weitere H_2-Aufnahme unter Bildung von NiH_2 wird *nicht* beobachtet. Das (nichtstöchiometrische) binäre Hydrid $\mathbf{NiH_x}$ ist wesentlich instabiler als das – unter Normalbedingungen erhältliche – Hydrid PdH_x des Palladiums (vgl. S. 1726; H_2-Dissoziationsdruck für PdH_x rund 10^5-mal geringer als für NiH_x).

Nickel bildet – wie Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt (vgl. S. 1744) – ein ternäres Hydrid, $\mathbf{Mg_2NiH_4}$, das analog der Eisenverbindung Mg_2FeH_6 und der Cobaltverbindung Mg_3CoH_5 (S. 1647, 1684; jeweils K_2PtCl_6-Struktur) aufgebaut ist, wobei anstelle der FeH_6^{4-}-Oktaeder bzw. tetragonalen CoH_5^{4-}-Pyramiden allerdings NiH_4^{4-}-Tetraeder in die kubischen Lücken einer verzerrt-kubisch-einfachen Mg^{2+}-Ionenpackung eingelagert sind (Ni kommt in NiH_4^{4-}, einem Hydridaddukt von $\mathbf{NiH_2}$, Edelgaselektronenkonfiguration zu). Wie Mg_2FeH_6 und Mg_2CoH_6 stellt Mg_2NiH_4 somit eine „salzartige Verbindung" (mit Halbleitereigenschaften) dar; doch nimmt der salzartige Charakter in gleicher Richtung ab, wie u. a. daraus folgt, dass die Energielücken zwischen Valenz- und Leitungsband abnehmen (1.8, 1.92 bzw. 1.36 eV), und dass der Wasserstoff des Hydrids Mg_2NiH_4 bereits wie bei typischen metallartigen Hydriden reversibel abgespalten werden kann, weshalb das (vergleichsweise leichte) Hydrid als potentieller Wasserstoffspeicher (z. B. für H_2-getriebene Automobile) gilt.

Von den Hydriden des Nickels existieren ferner – wie von den Hydriden benachbarter Elemente (vgl. Tab. 150, S. 1744) – einige Addukte mit *Neutraldonatoren*, z. B. Boran- und Phosphan-Addukte. So enthält der aus $[NiCl_2(PR_3)_2]$ (R = Cyclohexyl C_6H_{11}) und $NaBH_4$ zugängliche Komplex $[NiH(\mu_2\text{-}BH_4)(PR_3)_2]$ (trigonal-bipyramidal; PR_3 axial) im Sinne der Formulierung $NiH_2 \cdot BH_3 \cdot 2PR_3$ Nickeldihydrid $\mathbf{NiH_2}$. Als erste Produkte der Hydrierung von $[NiX_2(PR_3)_2]$ (X = Halogen, R variabel) ent-

---

[5] **Literatur.** R. Colton, J. H. Canterford: „*Nickel*" in „Halides of the First Row Transition Metals", Wiley, London 1969, S. 406–484.

[6] Man kennt zudem eine Reihe **niedrigwertiger Nickelverbindungen**, in welchen Nickel mit Liganden koordiniert ist wie *Kohlenoxid* (z. B. $[Ni^0(CO)_4]$), *Cyanid* (z. B. $[Ni^0(CN)_4]^{4-}$), *Stickoxid* (z. B. $[Ni^0(CN)_3(NO)]^{2-}$), *Amine* (z. B. $[Ni^I(bipy)_3]^+$), *Phosphane, Arsane* und *Stibane* (z. B. $Ni^0(ER_3)_4$ und $Ni^IX(ER_3)_3$ mit X = Halogen, E = P, As, Sb und R = Halogen, Organyl, OR), *Sauerstoff* (z. B. $[NiO_2]^{3-}$), *Organylgruppen* (z. B. $[Ni^0(C_2H_4)(PR_3)_2]$). Einen besonderen Fall stellt das aus $NiCl_2 + P_3tBu_3$ zugängliche „*Cyclohexaphosphannickel(0)*" $Ni(P_6tBu_6)$ dar, in welchem Nickel der Koordinationszahl 6 in der Mitte eines leicht gewellten, sechsgliedrigen P_6tBu_6-Rings lokalisiert ist. In einigen Fällen enthalten niedrigwertige Ni-Komplexe **Metall-Metall-Bindungen**, so Ni(I) in $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ (S. 1714; formal $\mathbf{Ni_2^{2+}}$-Zentren) und Ni(−I) in $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ (S. 1799; formal $\mathbf{Ni_2^{2-}}$-Zentren). Ferner bildet Ni(II) schwache NiNi-Bindungen, z. B. in festem Bis(dimethylglyoximato)nickel (vgl. (a) auf S. 1715) oder in $[Ni_2(S_2CMe)_4]$ bzw. $[Ni_2(form)_4(H_2O)_2]$ mit form = (p-Tol)N ≒ CH ≒ N(p-Tol)$^-$. Die in letzteren Komplexen enthaltenen $\mathbf{Ni_2^{4+}}$-Ionen mit sehr schwachen NiNi-Beziehungen (2.564 bzw. 2.485 Å) lassen sich zu Komplexen $[Ni_2(S_2CMe)_4]^+$ bzw. $[Ni_2(form)_4]^+$, die $\mathbf{Ni_2^{5+}}$-Ionen mit etwas stärkeren NiNi-Beziehungen (NiNi-Abstände 2.514 bzw. 2.418 Å; 0.5fache Bindung) enthalten, oxidieren.

stehen hierbei Hydride des Typs $[NiHX(PR_3)_2]$ (*diamagnetisch*; quadratisch-planar). Als Beispiele für Addukte des Nickelmonohydrids **NiH** seien genannt: $[Ni(BH_4)(PPh_3)_3]$, [NiH(dppe)] mit dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ (beide Komplexe dimer).

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 1750). Nickel bildet gemäß Tab. 150 die binären **Halogenide NiX_2** (X = F, Cl, Br, I) **NiF_3** und **NiF_4**. Trihalogenide NiX_3 (X = Cl, Br, I) sowie Monohalogenide NiX (X = F, Cl, Br, I) sind wie im Falle des linken Periodennachbarn, Cobalt, unbekannt. Es existieren aber Donoraddukte von NiX_3 (X = Cl, Br; vgl. S. 1719) und NiX (X = Cl, Br, I), z. B. *dunkelfarbige* Phosphankomplexe $[NiX_3(PR_3)_2]$ (d^7; trigonal-bipyramidal; 17 Außenelektronen) und *gelbe* bis *orangefarbene* Komplexe $[NiX(PR_3)_3]$ (d^9; tetraedrisch; 17 Außenelektronen). **Halogenidoxide** des Nickels sind unbekannt.

Tab. 150 Halogenide und Oxide von Nickel[a] (ΔH_f in kJ/mol).

	Fluoride	**Chloride**	**Bromide**	**Iodide**	**Oxide**
Ni(II)	**NiF_2**, *gelb* Smp. 1450 °C ΔH_f −652 kJ ≈ Rutilstr., KZ 6	**$NiCl_2$**, *gelb* Smp. 1001 °C ΔH_f −305.5 kJ $CdCl_2$-Strukt., KZ 6	**$NiBr_2$**, *gelb* Smp. 963 °C ΔH_f −212 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	**NiI_2**, *schwarz* Smp. 797 °C ΔH_f −78 kJ CdI_2-Strukt.? KZ 6	**NiO**, *grün* Smp. 1984 °C ΔH_f −240 kJ NaCl-Strukt., KZ 6
Ni(III)	**NiF_3**, *schwarz*[b]	–[c]	–[c]	–	**Ni_2O_3**, *schwarz*[d]
Ni(IV)	**NiF_4**, *schwarz*[b]	–	–	–	**NiO_2**, *schwarz*[d]

a) Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1716). – **b)** **NiF_4** zersetzt sich in fester Phase oberhalb −55 °C und in HF-Lösung oberhalb 0 °C in **NiF_3** (Bildung der *P*- und *R*-Form). **NiF_3** thermolysiert in fester Phase oberhalb 39 °C (*R*-Form) und in Lösung oberhalb 20 °C (*R*- und *P*-Form) in **NiF_2**. – **c)** Ni(I)- und Ni(III)-Halogenide **NiX** (X = Cl, Br, I) und **NiX_3** (X = Cl, Br) sind u. a. in Form von Phosphanaddukten $NiX(PR_3)_3$ (tetraedrisch) und $NiX_3(PR_3)_2$ (trigonal-bipyramidal) bekannt. – **d)** **Ni_2O_3:** $\Delta H_f = -490$ kJ/mol. Es soll auch ein schwarzes **Ni_3O_4** existieren. **NiO_2:** nur als Hydrat erhältlich.

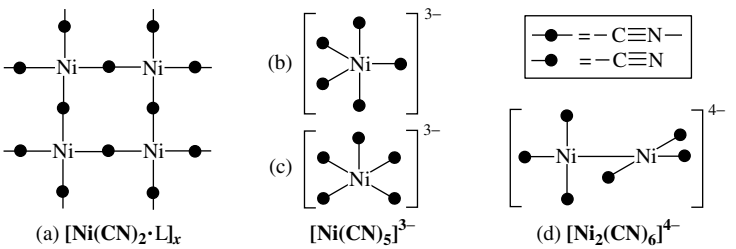
Darstellung. Das Hexahydrat $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ = *trans*-$[NiCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ kristallisiert aus wässrigen $NiCl_2$Lösungen (gewinnbar z. B. aus $Ni(OH)_2$ + Salzsäure) in Form *grüner*, monokliner Prismen aus und lässt sich nur im Chlorwasserstoffstrom zu wasserfreiem, *gelbem* **Nickeldichlorid $NiCl_2$** entwässern. Es kann wie *gelbes* **NiF_2** und *gelbes* **$NiBr_2$** auch *aus den Elementen* in der Hitze synthetisiert werden (z. B. NiF_2 bei 550 °C; NiF_2 wird auch aus Ni + HF sowie $NiCl_2 + F_2$ gewonnen). Zur Darstellung von **NiI_2** *iodiert* man $NiCl_2$ mit Natriumiodid.

Durch Umsetzung von K_2NiF_6 (S. 1720) mit AsF_5 in wasserfreiem, flüssigem Fluorwasserstoff bei 0 °C erhält man auf dem Wege über NiF_4 (S. 1720) hexagonales **Nickeltrifluorid NiF_3** als *schwarzen* Niederschlag ($NiF_6^{2-} + 2AsF_5 \rightarrow NiF_4 + 2AsF_6^-$, $2NiF_4 \rightarrow 2NiF_3 + F_2$). Ihm kommt die allgemein für Trifluoride der 1. Übergangsreihe aufgefundene verzerrte ReO_3-Struktur = „VF_3-Struktur" (S. 1551) zu. Zwei andere – geringfügig K^+-haltige – NiF_3-Formen werden durch Thermolyse von – geringfügig K^+-haltigem – NiF_4 in fester Phase oder in fl. HF bei 20 °C gebildet, nämlich *braunschwarzes* rhomboedrisches NiF_3 in ersterem Falle (Raumnetz aus eckenverknüpften NiF_6-Oktaedern mit K^+ in Lücken) und *schwarzes* hexagonales NiF_3 in letzterem Falle (hexagonale Na_xWO_3-Struktur; S. 1595). NiF_3 enthält wohl in geringem Umfange Ni^{2+}/Ni^{4+} anstelle von Ni^{3+}/Ni^{3+}. Es *zersetzt* sich in fl. HF oberhalb 20 °C in NiF_2 ($2NiF_3 \rightarrow 2NiF_2 + F_2$; in fester Phase ist NiF_3 etwas stabiler) und wirkt als *starkes Oxidationsmittel* und *Fluorierungsmittel* (z. B.: $+Cl^- \rightarrow Cl_2$; $+Xe \rightarrow XeF_2$, XeF_4, XeF_6).

Eigenschaften. Über einige Kenndaten und Strukturen der Nickel(II)-halogenide, die bis auf NiF_2 (bildet ein Trihydrat) in Wasser gut als Hexahydrate löslich sind, informiert Tab. 150 (vgl. auch S. 1750). Von den Dihalogeniden sind viele Komplexe bekannt (vgl. S. 1717). So bildet etwa $NiCl_2$ mit Chloriden *Chlorokomplexe* $NiCl_3^-$ (stabil mit großen Kationen wie Cs^+; flächenverknüpfte $NiCl_6$-Oktaeder wie im Falle von ZrI_3, S. 1537), NiF_2 mit Fluoriden *Tetrafluorokomplexe* **NiF_4^{2-}** (eckenverknüpfte NiF_6-Oktaeder

wie im Falle von SnF_4: **„K_2NiF_4-Struktur“**; vgl. S. 1756). Ammoniak führt es – wie der deutsche Chemiker Heinrich Rose (1795–1864) bereits 1830 feststellte – in das *blauviolette Ammoniakat* $NiCl_2 \cdot 6NH_3$ (oktaedrisches $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$-Ion; d^8) über. Andere neutrale Donatoren D wie PR_3, AsR_3, OPR_3, $OAsR_3$ bilden mit den Dihalogeniden tetraedrisch und zum Teil auch quadratisch-planar konformierte Addukte $NiX_2 \cdot 2D$, z. B. $[NiX_2(PR_3)_2]$ (vgl. hierzu S. 1717). Das Trihalogenid NiF_3 lagert *Alkalifluoride* zum stark oxidierend wirkenden, *violetten Fluorokomplex* $\mathbf{NiF_6^{3-}}$ (oktaedrisch, Jahn-Teller-verzerrt) an. Man erhält M_3NiF_6 zweckmäßig durch Fluorierung von Ni(II)-Salzen bei 350–400 °C in Anwesenheit von Alkalimetallchloriden.

Cyanide (S. 1759). Beim Versetzen einer Ni(II)-Salzlösung mit Cyanid fällt *graublaues*, *polymeres*, *hydratisiertes* **Nickeldicyanid $Ni(CN)_2$** aus, in welchem Ni(II) gemäß (a) an den Schnittpunkten eines quadratischen Netzes lokalisiert ist und durch Cyanid verbrückt vorliegt (quadratische $Ni(CN)_4$- und oktaedrische $Ni(NC)_4(OH_2)_2$-Gruppen, $L = H_2O$). In *Ammoniak* bildet sich ein analoges Ammoniakat des Nickeldicyanids ($L = NH_3$ in (a)). $Ni(CN)_2$ löst sich im Überschuss von KCN unter Bildung der *gelben* Komplexverbindung $K_2[Ni(CN)_4]$ (Komplexbildungskonstante ca. 10^{30}). Das in ihr enthaltene *diamagnetische*, quadratisch-planare Ion **Tetracyanonickelat(II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$** (16 Außenelektronen; vgl. S. 1759) wird schon durch Salzsäure unter Wiederabscheidung von$Ni(CN)_2$ zerlegt und mit konzentrierter Cyanidlösung in das *diamagnetische rote* Ion **Pentacyanonickelat(II) $[Ni(CN)_5]^{3-}$** (18 Außenelektronen; vgl. S. 1759) überführt, das im Salz $[Cr(NH_3)_6][Ni(CN)_5]$ quadratisch-pyramidal gebaut ist (b) und im hydratisierten Salz $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ sowohl mit quadratisch-pyramidaler als auch trigonal-bipyramidaler Struktur (c) vorliegt (vgl. S. 1759). $K_2[Ni(CN)_4]$ lässt sich mit Kalium in flüssigem Ammoniak zum *diamagnetischen*, *dunkelroten* Ion **Hexacyanodinickelat(I) $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$** ≙ $[(CN)_3Ni{-}Ni(CN)_3]^{4-}$ (Ni-Ni-Abstand 2.32 Å; quadratisch-ebene Ni-Koordination; vgl. (d)) und darüber hinaus zum luft- und wasserlabilen *diamagnetischen gelben* Ion **Tetracyanonickelat(0) $[Ni(CN)_4]^{4-}$** (tetraedrisch; 18 Außenelektronen; in Wasser H_2-Entwicklung) *reduzieren*. Hydrazin führt $[Ni(CN)_4]^{2-}$ in stark alkalischem Milieu in das sehr reaktive *paramagnetische* Ion **Tetracyanonickelat(I) $[Ni(CN)_4]^{3-}$** (17 Außenelektronen; vgl. S. 1759) über.



Azide (S. 1761). Analog $Ni(CN)_2$ bildet Ni(II) das Pseudohalogenid **Nickeldiazid $Ni(N_3)_2$**, das mit überschüssigem Azid in **Hexaazidonickelat(II) $[Ni(N_3)_6]^{4-}$** übergeht (*grüne* K^+; Cs^+; Ba^{2+}-Salze). Auch lässt sich **$[Ni(NCS)_6]^{4-}$** gewinnen.

Chalkogenverbindungen

Gemäß Tab. 150 bildet Nickel ähnlich wie Cobalt die „*Oxide*“ **NiO, Ni_3O_4** (nicht rein erhältlich), **Ni_2O_3** (nicht rein erhältlich) und **NiO_2** (Existenz der als Hydrat erhältlichen Verbindungen noch unsicher), ferner die „*Hydroxide*“ **$Ni(OH)_2$** und **NiO(OH)**. Sie wirken wie die analogen Cobaltoxide und -hydroxide *basisch* und nur bezüglich sehr starker Basen auch *sauer* (Bildung von „*Nickel-Salzen*“ und „*Nickelaten*“). Auch existieren „*Sulfide*“, „*Selenide*“ und „*Telluride*“ der Zusammensetzung **MY**, **NiS_2**, **Ni_3S_4** und **Ni_3S_2**. Nachfolgend werden Ni(II)- und Ni(III)-Oxide, auf S. 1720 Ni(IV)-Oxide besprochen.

Nickeloxide und -hydroxide (vgl. Tab. 150 sowie S. 1762). Darstellung, Eigenschaften. Beim Glühen von *Nickel(II)-hydroxid*, *-nitrat*, *-carbonat*, *-oxalat* hinterbleibt **Nickelmonoxid NiO** („*Nickel(II)-oxid*“; *antiferromagnetisch*; „NaCl-Struktur“, nicht stöchiometrisch) als *grünlich-graues*, in Wasser unlösliches, in Säure leicht lösliches, thermisch stabiles Pulver (vgl. Tab. 150; NiO ist in reiner Form aus den Elementen schlecht zugänglich). Es wird – in feinverteilter Form – von *Sauerstoff* in der Hitze zu „*höheren Oxiden*“ variabler Zusammensetzung *oxidiert* (vgl. unten) und beim Überleiten von *Wasserstoff* bei 200 °C zu *feinverteiltem Nickel*

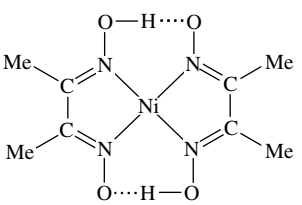
reduziert. Als ein Produkt der Oxidation von NiO soll das *schwarze* Oxid **Ni_3O_4** („Spinellstruktur?“), als Produkt der Thermolyse von *Nickeldinitrat* $Ni(NO_3)_2$ bei 250 °C das *schwarze* Oxid **Ni_2O_3** entstehen. Beide Oxide wirken stark oxidierend und setzen z. B. aus Chlorwasserstoff Chlor wieder in Freiheit. *Grünes* **Nickeldihydroxid Ni(OH)$_2$** („*Nickel(II)-hydroxid*“; „CdI_2-Struktur“) fällt aus Ni(II)-Salzlösungen bei Zusatz von Alkalilauge als voluminöser, an der Luft beständiger Niederschlag aus, der bei längerem Stehen kristallisiert. Bei der *Oxidation* mit BrO^- im alkalischen Milieu (Brom + Kalilauge) geht $Ni(OH)_2$ in *schwarzes*, säureunlösliches **Nickelhydroxidoxid NiO(OH)** über (β-/γ-Form mit „CdI_2“-/„$CdCl_2$“-Struktur; enthält möglicherweise Ni(II) und Ni(IV) in gleichen Anteilen: $2\,NiO(OH) \triangleq NiO_2 \cdot Ni(OH)_2$). Die Oxidation mit ClO^- oder $S_2O_8^{2-}$ führt darüber hinaus zu *schwarzem* hydratisiertem **Nickeldioxid NiO_2** (vgl. S. 1720). Das Dihydroxid wirkt als *Base* und löst sich leicht in Säuren unter Bildung des *grünen* „*Hexaaquanickel(II)-Ions*“, das – bei nicht allzu kleinem pH-Wert – mit dem „*Isopolyoxo-Kation*“ $[Ni(OH)]_4^{4+}$ (Ni und OH besetzen abwechselnd die Ecken eines Würfels) im Gleichgewicht steht. Die *sauren* Eigenschaften von $Ni(OH)_2$ sind nur sehr schwach ausgeprägt; sodass nur im äußerst basischen Medium „*Hydroxokomplexe*“ entstehen (im alkalischen Milieu ist $Ni(OH)_2$ unlöslich):

$$4\,Ni(OH)_2 \underset{\mp 4H_2O}{\overset{\pm 4H^+}{\rightleftharpoons}} [NiOH]_4^{4+} \underset{\mp 4H_2O}{\overset{\pm 4H^+}{\rightleftharpoons}} 4\,Ni^{2+}; \qquad Ni(OH)_2 \overset{\pm 4OH^-}{\rightleftharpoons} [Ni(OH)_6]^{4-}.$$

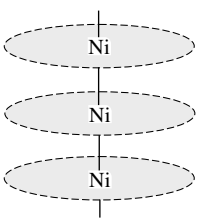
NiO(OH) oxidiert in saurem Milieu Wasser zu Sauerstoff; ein denkbares „*Hexaaquanickel(III)-Ion*“ sowie „*Nickel(III)-Salze*“ existieren demgemäß nicht ($[Ni(H_2O)_6]^{3+}$ wirkt wohl stärker oxidierend als $[Co(H_2O)_6]^{3+}$). Man kennt jedoch „*Nickelate(III)*“ (s. u.).

Man verwendet NiO zur Herstellung von *Keramiken*, *Gläsern*, *Elektroden* sowie – nach Reduktion mit H_2 – als *Katalysator für Hydrierungen* organischer Verbindungen. Bezüglich NiO(OH) in Ni-Batterien vgl. S. 1711.

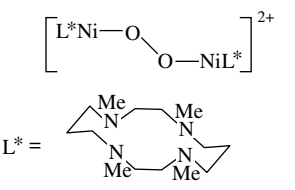
Mit O- und N-haltigen Donoren bildet Ni^{2+} zahlreiche **Komplexe**. *Grünes* $Ni(OH)_2$ bzw. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ löst sich in wässerigem Ammoniak mit *blauer* Farbe unter Bildung des Ammoniakats $Ni(OH)_2 \cdot 6NH_3$ mit dem *blauen* „Hexaamminnickel(II)-Ion“ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (oktaedrisch). In analoger Weise verdrängen andere neutrale oder anionische **stickstoffhaltige Liganden** wie Ethylendiamin (en), 2,2′-Bipyridyl (bipy), Phenanthrolin (phen), Rhodanid SCN^-, Azid N_3^- oder Nitrit NO_2^- Wassermoleküle in $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, unter Bildung *paramagnetischer* (2 ungepaarte Elektronen), oktaedrischer Komplexe: $[Ni(bipy)_3]^{2+}$, $[Ni(phen)_3]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(NCS)_6]^{4-}$, $[Ni(N_3)_6]^{4-}$, $[Ni(NO_2)_6]^{4-}$. Zu einem *diamagnetischen*, quadratisch-planaren, *scharlachroten* Komplex (a), „*Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)*“, führt demgegenüber die Umsetzung von $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ mit Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim; „*Tschugaeffs Reagens*“) HON═CMe—CMe═NOH. Er dient als schwerlösliche, im Festzustand über NiNi-Bindungen (Abstände 3.25 Å) zu Molekülstapeln (a′) verknüpfte Chelatverbindung zur „*analytischen Bestimmung von Nickel*“ und zu seiner „*Abtrennung von Cobalt(II)*, das einen analogen, aber löslichen Komplex bildet. Im kristallinen Komplex (a′) ist hiernach die Koordination von Nickel eher als oktaedrisch anzusehen; in festem Bis(diethylglyoximato)nickel(II), das sich von (a) durch Ersatz der Methyl- gegen Ethylgruppen ableitet, liegen aber auch in fester Phase isolierte quadratisch-planare Moleküle vor (NiNi-Abstände 4.75 Å). Ein aus Ni^{2+} und N-Methylsalicylaldimin gebildeter *roter* Komplex (vgl. (a) auf S. 1718) stellt ein weiteres Beispiel für quadratisch-planare Ni-Koordination dar.



(a) **$[Ni(dmg)_2]$**



(a′) **$[Ni(dmg)_2]_x$**



(b) **$[(L^*Ni)_2O_2]^{2+}$**

Ni(II)-Komplexe mit **sauerstoffhaltigen Liganden** sind vielfach thermodynamisch weniger stabil als analog gebaute Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden (man vergleiche $Ni(H_2O)_6^{2+}$ und $Ni(NH_3)_6^{2+}$). Höhere Stabilitätskonstanten haben insbesondere Komplexe mit mehrzähnigen O-haltigen Liganden (vgl. entsprechende Co(II)-Komplexe). So bildet sich etwa mit Acetylaceton in wässerigem Ethanol der *pa-*

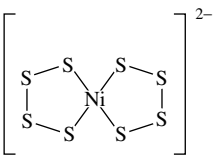
ramagnetische Komplex $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$ mit *trans*-ständigen H_2O-Molekülen, der sich zu paramagnetischem *grünen* $[Ni(acac)_2]_3$ entwässern lässt (jeweils oktaedrische Koordination; vgl. Formel (f) auf S. 1718). Bezüglich eines *diamagnetischen*, quadratisch-planaren O-haltigen Komplexes vgl. Formel (c) auf S. 1718. Die Existenz von *Superoxo-* bzw. *peroxogruppenhaltigen* Ni(II,III)-Verbindungen (vgl. S. 1688) ist bisher in einem Falle, dem *grünen* Komplex (b) sicher nachgewiesen (Bildung aus *blauem* L^*Ni^+ und O_2 in Acetonitril bei Raumtemperatur).

Nickelsalze von Oxosäuren. *Zweiwertiges* Nickel bildet mit praktisch allen Oxosäuren einfache Salze, die aus Wasser als Hydrate auskristallisieren und das *grüne* Ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ enthalten. Als typisches Salz sei das **Nickel(II)-sulfat $NiSO_4$** genannt, das sich aus wässrigen Lösungen in Form eines *smaragdgrünen* Heptahydrats $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ („*Nickelvitriol*“) gewinnen lässt. Letzteres ist mit Vitriolen analoger Zusammensetzung isomorph, bildet wie diese *Doppelsalze*, wie etwa $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Weitere Beispiele für Ni(II)-Salze sind; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Vom *dreiwertigen* Nickel sind bisher keine Salze bekannt.

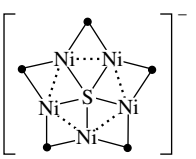
Nickelate. Während beim Kochen von $Ni(OH)_2$ mit $Sr(OH)_2$- bzw. $Ba(OH)_2$-Lösungen „*Hexahydroxonickelate(II)*“ $M_2[Ni(OH)_6]$ entstehen (man kennt auch $Na_2[Ni(OH)_4]$), bildet sich beim Zusammenschmelzen von NiO mit BaO das **Nickelat(II)** Ba_3NiO_4. Von Ni_2O_3 leiten sich andererseits **„Nickelate(III)** $MNiO_2$ (M = Li, Na) ab, die aus MOH, Ni und O_2 bei 800 °C gewinnbar sind ($LiNiO_2$ hat „α-$NaFeO_2$-Struktur“). *Rote* **Nickelate(I)** K_3NiO_2, KNa_2NiO_2, $RbNa_2NiO_2$ entstehen aus K_6CdO_4/CdO in Nickelzylindern bzw. $NaNiO_2$ und K_2O oder Rb_2O bei 600 °C (enthalten in M^+-Ionen eingebettete lineare Ionen $[O{=}Ni{=}O]^{3-}$). Bezüglich der **Nickelate(IV)** vgl. S. 1720.

Nickelsulfide, -selenide, -telluride. *Schwarzes*, säurelösliches **Nickelmonosulfid NiS** („NiAs-Struktur“, nicht stöchiometrisch) lässt sich aus Ni(II)-Salzlösungen nicht in saurer, sondern nur in *ammoniakalischer Lösung* mit H_2S (liegt als $(NH_4)_2S$ vor) niederschlagen und löst sich dann nach *Alterung* in verdünnter Säure nicht mehr auf. Wie CoS kann man auch NiS mit Sauerstoff in Anwesenheit von Polysulfid auf dem Wege über Ni(OH)S zu säureunlöslichen, Ni(III)-haltigen Sulfiden oxidieren. Ein *dunkelgraues*, *antiferomagnetisches* **Nickeldisulfid NiS_2** („Pyrit-Struktur“) mit Ni^{2+} und S_2^{2-}-Ionen bildet sich aus $NiCO_3$, K_2CO_3 und Schwefel, das *grauschwarze* **Trinickeltetrasulfid Ni_3S_4** („Spinell-Struktur“) findet sich in der Natur als „*Polydymit*“, das aus $NiSO_4$ und H_2S/H_2 zugängliche *bronzefarbene* **Trinickeldisulfid Ni_3S_2** als Mineral „*Heazlewoodit*“ (Ni_3S_2 ist die handelsübliche Form von Nickelsulfid). Es existieren darüber hinaus viele metallische Phasen im Bereich NiS bis Ni_3S_2. *Dunkelgraues* **Nickelmonosulfid** und **-tellurid MY** („NiAs-Struktur“) sind aus den Elementen gewinnbar.

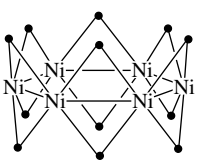
Zweiwertiges Nickel bildet zudem **Sulfidokomplexe**. So führt die Einwirkung von $(PhCH_2)_2S_3$ auf $[Ni(SPh)_4]^{2-}$ zu *braunrotem* **$[NiS_8]^{2-}$** = $[Ni(S_4)_2]^{2-}$ (c) (quadratisch-planar). Als weitere Verbindungsbeispiele seien die Komplexe $[NiS(StBu)_5]^-$ (d) (pentagonale Ni_5S-Pyramide mir NiNi-Bindungen und fünfzähligem Sulfidion) und $[Ni_6(SR)_{12}]$ (e) (R = CH_2CH_2OH; Doppelkronenform) genannt.



(c) **$[NiS_8]^{2-}$**
(NEt_4^+, PPh_4^+ -Salz)



(d) **$[Ni_5S(SR)_5]^-$**
(SR = S*t*Bu = •)



(e) **$[Ni_6(SR)_6]$**
(SR = SCH_2CH_2OH = •)

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Ähnlich wie mit Wasserstoff, Halogenen und Chalkogenen bildet Nickel mit *Pentelen*, *Tetrelen* und *Trielen* binäre Verbindungen. Allerdings kennt man mit **Ni_3N** und **Ni_3C** nur ein einziges gut charakterisiertes **Nickelnitrid** und **-carbid** (vgl. S. 658, 884), ferner ein **Azid $Ni(N_3)_2$** (S. 1714), doch existieren eine Reihe „schwererer“ Pentelide: die **Nickelphosphide, -arsenide, -antimonide, -bismutide NiP_2** und **NiP_3** (enthalten P_2- bzw. P_4-Struktureinheiten), *rotes* **NiAs** (Smp. 968 °C; in der Natur als „*Rotnickelkies*“, „*Nickelit*“), *kupferrotes* **NiSb** (Smp. 1158 °C; in der Natur als „*Breithauptit*“) und **NiBi** (S. 755, 829). Letzteren Verbindungen kommt **„Nickelarsenid-Struktur“** (S. 126) zu, die sehr weit verbreitet ist und von vielen Chalkogeniden MY (M = Ti—Ni, Y = S, Se Te) sowie intermetallischen Phasen MM′ (z. B. MSn mit M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au; MSb mit M = Cr, Mn, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu) eingenommen wird. Beispiele

für „schwerere" Tetrelide sind **Nickelsilicide Ni_nSi** (Ni_2Si, NiSi und $NiSi_2$), Beispiele für Trielide **Nickelboride Ni_nB** (Ni_3B mit Fe_3C-Struktur, Smp. 1165°C; Ni_2B: *schwarz*, Smp. 1230°C; Ni_4B_3: 2 Formen mit Smp. 1025/1900°C; NiB Smp. 1080°C; NiB_2; vgl. S. 1048).

Durch *Nitrierung* von Ni oder Ni-Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalinitriden bzw. mit N_2 in Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallen bei erhöhten Temperaturen sind eine Reihe von **Nitridonickelaten** mit formal *ein-* oder *zweiwertigem* Ni zugänglich (S. 1771), nämlich **$[Ni^{I}N]^{2-}$** (lineare Ketten ···N—Ni—N—Ni··· in CaNiN; planare Zickzackketten mit einem Richtungswechsel an den Endstickstoffatomen linearer NNiNNiNNiN-Einheiten in SrNiN und BaNiN ($Li_3Sr_3(NiN)_4$ mit Ni der Oxidationsstufe +0.75 weist lineare NiN-Ketten auf), **$[Ni^{II}N]^{-}$** (lineare Ketten ···NiNNiN··· in LiNiN), **$[Ni^{II}N_2]^{4-}$** (lineare NNiN-Einheiten in Sr_2NiN_2), **$[Ni_3N_2]^{4-}$** (Oxidationsstufe von Ni formal +0.67; NiNNiN-Zickzackketten (Richtungswechsel an jedem N-Atom), zu Schichten verbrückt über ebenfalls 2fach-koordiniertes Ni in $Ba_2Ni_3N_2$). Bzgl. $Li_2[Li_{1-x}Ni^{I}_xN]$ vgl. S. 1771, bzgl. des **Azidonickelats** $[Ni(N_3)_6]^{4-}$ S. 1714.

Darüber hinaus bildet Nickel viele Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. hierzu Komplexe mit N-haltigen Donoren sowie Organische Verbindungen des Nickels, S. 1715, 1720).

Nickel(II)- und Nickel(III)-Komplexe

Zweiwertiges Nickel (isoelektronisch mit Co^+) bildet eine *sehr große*, *dreiwertiges* Nickel (isoelektronisch mit Co^{2+}) nur eine *bescheidene* Zahl von *klassischen Komplexen*; auch ist die Vielfalt der Geometrien der Nickel(II)-Komplexe viel größer als die von Nickel(III)-Komplexen, wie nachfolgend demonstriert sei. Beide Wertigkeiten treten auch in der *lebenden Natur* als Komplexzentren von Wirkstoffen auf. Bezüglich der *niedrigwertigen Nickel-Komplexe* sowie der *nicht-klassischen Komplexe* mit Metallclusterzentren vgl. Anm.[6] (*diamagnetische* und *paramagnetische* **Ni(0)- und Ni(I)-Komplexe** (d^{10}, d^9) mit null und einem ungepaarten Elektron (**$\mu_{mag} = 1.7–2.48$**) sind häufig *tetraedrisch*, im Falle von Ni(I) zudem *trigonal-bipyramidal* gebaut).

Nickel(II)-Komplexe (d^8). Besonders zahlreich findet man *paramagnetische* Ni(II)-Komplexe, und zwar *oktaedrische high-spin* Ni(II)-Komplexe (zwei ungepaarte Elektronen; **$\mu_{mag.}$** 2.9–3.3 BM) mit der Koordinationszahl $KZ_{Ni} = 6$ des Nickels, ferner *quadratisch-pyramidale* und – in Anwesenheit geeigneter mehrzähniger Liganden – *trigonal-bipyramidale high-spin*-Ni(II)-Komplexe (*zwei* ungepaarte Elektronen; **μ_{mag}** 3.2–3.4 BM) mit $KZ_{Ni} = 5$ sowie – seltener – *tetraedrische high-spin*-Ni(II)-Komplexe (*zwei* ungepaarte Elektronen; **μ_{mag}** 3.3–4.0 BM)[7] mit $KZ_{Ni} = 4$. Nur mit den stärkeren Donatoren oder mit mehrzähnigen Liganden bildet Ni(II) *diamagnetische low-spin*-Komplexe, in denen Nickel ausschließlich die Koordinationszahl 5 (*quadratisch-pyramidal* und *trigonal-bipyramidal*) sowie 4 (*quadratisch-planar*), aber nicht 6 besitzt.

Komplexstabilitäten, Spinmultiplizitäten. Unter den einzähnigen Liganden führen die Halogenid-Anionen sowie solche mit N- oder O-Donoratomen (Ligatoren) zu high-spin, solche mit C-, P-, As-, S-, Se-Ligatoren zu low-spin-Komplexen, wobei die größeren oder sperriger substituierten Ligatoren – insbesondere wenn sie negativ geladen sind – niedrige Koordinationszahlen des Nickels bedingen. Demgemäß ist die Substitution von Wasser in *grünem* high-spin-$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ durch Trimethylarsanoxid bzw. Chlorid-Ionen mit einem *Wechsel* der oktaedrischen zur quadratisch-pyramidalen bzw. zur tetraedrischen Ni(II)-*Koordination* verbunden (ein Multiplizitätswechsel erfolgt hierbei nicht):

$$\underset{(quadratisch\text{-}pyramidal)}{\text{high-spin-}[Ni(OAsMe_3)_5]^{2+}} \underset{\mp 6H_2O}{\overset{\pm 5Me_3AsO}{\rightleftharpoons}} \underset{(oktaedrisch)}{\textbf{high-spin-}[\textbf{Ni}(\textbf{H}_2\textbf{O})_6]^{2+}} \underset{\mp 6H_2O}{\overset{\pm 4Cl^-}{\rightleftharpoons}} \underset{(tetraedrisch)}{\text{high-spin-}[NiCl_4]^{2-}}.$$

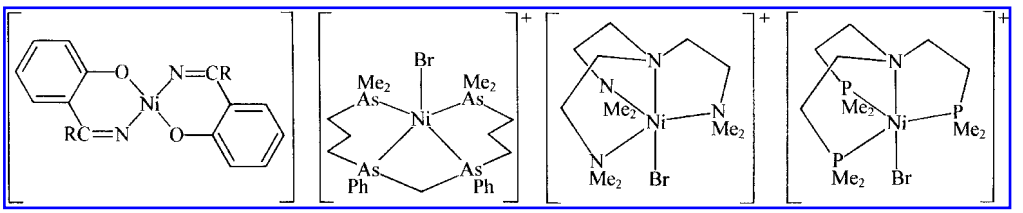
Andererseits führt der Ersatz von Wasser im Hexaaquanickel(II) durch Cyanid zu einem *Wechsel* sowohl der *Spinmultiplizität* (paramagnetisch → diamagnetisch) als auch der oktaedrischen in die quadratische bzw. – bei CN^--Überschuß – in die quadratisch-pyramidale Ni(II)-*Koordinationsgeometrie*:

$$\underset{(oktaedrisch)}{\textbf{high-spin-}[\textbf{Ni}(\textbf{H}_2\textbf{O})_6]^{2+}} \underset{\mp 6H_2O}{\overset{\pm 4CN^-}{\rightleftharpoons}} \underset{(quadratisch\text{-}planar)}{\text{low-spin-}[Ni(CN)_4]^{2-}} \overset{\pm CN^-}{\rightleftharpoons} \underset{(quadratisch\text{-}pyramidal)}{\text{low-spin-}[Ni(CN)_5]^{3-}}$$

[7] Dass die **μ_{mag}**-Werte für die tetraedrischen high-spin-Komplexe deutlich höher als die für die oktaedrischen high-spin-Komplexe liegen, rührt daher, dass der Bahnbeitrag zum „spin-only-Wert" des magnetischen Moments in ersterem Falle wegen des dreifach entarteten Grundzustandes ($^3T_1$) groß, in letzterem Falle wegen des nicht entarteten Grundzustandes ($^3A_{2g}$) klein ist. In ersteren Fällen ist demzufolge auch die Temperaturabhängigkeit von **μ_{mag}** deutlich (vgl. S. 1415).

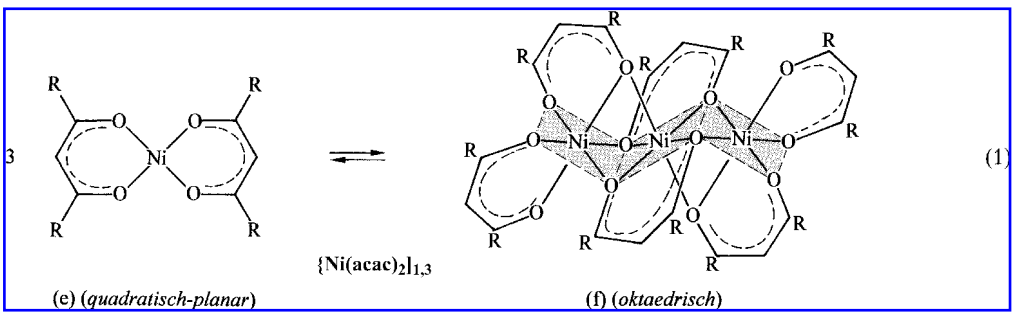
(in $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ liegt das Pentacyanonickelat(II) mit quadratisch-pyramidalem und trigonal-bipyramidalem Bau vor; S. 1714). Der Übergang vom oktaedrischen high-spin-Zustand des zweiwertigen Nickels zum quadratisch-pyramidalen bzw. tetraedrischen high-spin-Zustand ist hierbei mit einem *Verlust*, der vom oktaedrischen high-spin-Zustand zum quadratisch-pyramidalen bzw. quadratisch-planaren low-spin-Zustand mit einem *Gewinn* an *Ligandenfeldstabilisierungsenergie* verbunden (vgl. S. 1354).

Unter den mehrzähnigen Liganden bewirken solche, die eine quadratisch-planare Koordination des Metallzentrums ermöglichen, einen low-spin-Zustand von Ni(II) (vgl. (a) mit R = Me, (e) mit R = CMe_3, sowie Glyoximato-Komplexe, S. 1715), während solche, die zu quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal gebauten Ni(II)-Komplexen führen, teils einen high-spin-, teils einen low-spin-Zustand bedingen, je nachdem, ob die Liganden harte oder weiche Ligatoren aufweisen. So liegt etwa $[NiBrL]^+$ mit L = $Me_2AsCH_2CH_2CH_2As(Ph)CH_2As(Ph)CH_2CH_2CH_2AsMe_2$ in der quadratisch-pyramidalen low-spin-Form (b), mit L = $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$ in der trigonal-bipyramidalen high-spinForm (c) und mit L = $N(CH_2CH_2PMe_2)_3$ in der trigonal-bipyramidalen low-spin-Form (d) vor:



(a) **[Ni(saliminato)$_2$]** (b) **[NiBr{As$_4$}]$^+$** (c) **[NiBr{N$_4$}]$^+$** (d) **[NiBr{NP$_3$}]$^+$**

In einer Reihe von Fällen beobachtet man Ni(II)-Komplexe mit variablen Geometrien. So existiert etwa im Falle der „*β-Ketoenolatkomplexe*“ NiL_2 mit L = $[O{\cdots}CR{\cdots}CH{\cdots}CR{\cdots}O]^-$ ein *Gleichgewicht* (1) zwischen den *diamagnetischen roten* NiL_2-Monomeren (e) (*quadratisch-planare* Ni(II)-Koordination) und seinen **Polymerisations-Isomeren**, den *paramagnetischen grünen* NiL_2-Trimeren (f) (*oktaedrische* Ni(II)-Koordination). Das Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur, falls R sperrig ist (z. B. CMe_3), vollständig auf der linken Seite (e), falls R jedoch klein ist (z. B. H, Me), vollständig auf der rechten Seite (f). Stellt R einen Substituenten mittlerer Sperrigkeit dar, so beobachtet man in *unpolaren Lösungsmitteln* ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht (e) ⇄ (f) zwischen der *roten* monomeren und *grünen* dimeren Form (in sehr verdünnter Lösung ist selbst $Ni(acac)_2$ (R = Me) gemäß (e) monomer). In analoger Weise liegt das *diamagnetische* „*Bis(N-methylsalicylaldiminato)nickel(II)*“ (a) (R = Me) in Benzol oder Chloroform mit seinem Dimeren im Gleichgewicht ($KZ_{Ni} > 4$).



(e) (*quadratisch-planar*) $\{Ni(acac)_2\}_{1,3}$ (f) (*oktaedrisch*) (1)

Löst man *diamagnetische*, quadratisch-planare, *rote* „*Bis(ketoenolat)nickel(II)-Komplexe*“ NiL_2 (e) in *polaren Lösungsmitteln* D wie Wasser, Alkohol, Ether, Pyridin, so bilden sich unter **Koordinationserweiterung** *paramagnetische*, oktaedrische, monomere, *grüne* Addukte $NiL_2 \cdot 2D$ (in entsprechender Weise bilden sich aus $(NiL_2)_3$ unter Depolymerisation Addukte $NiL_2 \cdot 2D$):

$$[NiL_2]\ (\textit{quadratisch-planar}) + 2D \rightleftarrows [NiL_2D_2]\ (\textit{oktaedrisch}). \qquad (2)$$

Beim Erwärmen der Addukte werden die Donormoleküle leicht wieder abgegeben. Auch Bis(salicylaldiminato)nickel (a) oder Bis(glyoximato)nickel (vgl. Formel (a) auf S. 1715) vermögen Lewis-Basen unter Änderung der Komplex-Multiplizität und der -Geometrie zu addieren. Gleichgewichte zwischen quadratisch-planaren und oktaedrischen Ni(II)-Komplexen beobachtet man auch im Falle der „*Lifschitz'schen Salze*“ NiL_2X_2 (L = substituiertes Ethylendiamin; X = Monoanion), welche – abhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur – teils im Sinne von $[NiL_2]^{2+}2X^-$ *diamagnetisch*, *quadratisch* und *gelb*, teils

im Sinne von $[NiL_2X_2]$ *paramagnetisch*, *oktaedrisch* und *blau* sind (S. 1367). Man vergleiche in diesem Zusammenhang auch die Verbindungen $[Ni(CN)_2 \cdot L]_x$ mit $L = H_2O$, NH_3, die sowohl quadratisch-planare als auch oktaedrische Zentren enthalten (S. 1714).

Im Falle der Phosphanaddukte $NiX_2(PR_3)_2$ (X = Cl, Br) existiert schließlich ein Gleichgewicht zwischen meist *gelben* bis *roten*, *diamagnetischen*, *quadratisch-planaren* Formen und ihren **Allogon-Isomeren** (S. 413, 1345), den meist *grün* bis *blauen*, *paramagnetischen*, *tetraedrischen* Formen:

$$[NiX_2(PR_3)_2]\ (\textit{quadratisch-planar}) \rightleftarrows [NiX_2(PR_3)_2]\ (\textit{tetraedrisch}). \qquad (3)$$

Es liegt bei Raumtemperatur z. B. im Falle R = Aryl und X = Cl vollständig auf der linken Seite, im Falle R = Alkyl und X = I vollständig auf der rechten Seite und im Falle R = Aryl und Alkyl in der Mitte ($\tau_{1/2}$ der gegenseitigen Umwandlung ca. 10^{-5} bis 10^{-6} s). Gelegentlich lassen sich die Konformationsisomeren in kristalliner Form getrennt isolieren (z. B. $NiBr_2(PEtPh_2)_2$ als *diamagnetische*, *quadratische*, *braune* sowie als *paramagnetische*, *tetraedrische*, *grüne* Form). In analoger Weise bilden Bis(salicylaldiminato)nickel-Komplexe (a) mit sperrigen Gruppen R (z. B. ^{i}Pr, ^{t}Bu) in nicht komplexbildenden Lösungsmitteln Mischungen aus tetraedrischen und planaren Allogon-Isomeren.

Magnetisches Verhalten (vgl. hierzu Anm.[7]). Da sich an den Gleichgewichten wie (1), (2) oder (3) sowohl high- als auch low-spin-Komplexe beteiligen, beobachtet man im Falle der betreffenden Systeme *magnetische Momente* im Bereich zwischen 0 (diamagnetische low-spin-Komplexe) und 4 (paramagnetische high-spin-Komplexe mit zwei ungepaarten Elektronen). Dieses Verhalten wurde früher als „*anomal*" bezeichnet (**„anomale Ni(II)-Komplexe"**). Von Interesse ist weiterhin der high-spin-Komplex $[Ni(acac)_2]_3$ (f), dessen für zwei ungepaarte Ni-Elektronen sprechender Paramagnetismus $\mu_{mag} = 3.2$ BM bei tiefen Temperaturen (ab $-200\,^{\circ}C$) bis auf $\mu_{mag} = 4.3$ BM (bei $-270\,^{\circ}C$) anwächst, was mit ferromagnetischer Elektronenkopplung erklärbar ist.

Optisches Verhalten. Oktaedrische high-spin-Ni(II)-Komplexe erscheinen vielfach *grün* (z. B. $Ni(H_2O)_6^{2+}$) bis *blau* (bei stärkerem Ligandenfeld; z. B. $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(en)_3^{2+}$), tetraedrische high-spin-Ni(II)-Komplexe *blau* (z. B. NiX_4^{2-} mit X = Cl, Br, I), selten *grün*. Die Farben gehen in ersteren Fällen auf Absorptionen im Bereich 13000–19000 cm^{-1} ($^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)) sowie 24000 bis über 26000 cm^{-1} ($^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P))[8], in letzteren Fällen auf eine Absorption im Bereich 14000–16000 cm^{-1} ($^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$ (P)) zurück[8]. Die tetraedrischen Komplexe führen hierbei zu intensiveren Banden (die d → d-Übergänge sind im Falle der Symmetrie T_d ohne Inversionszentrum weniger stark verboten als im Falle der Symmetrie O_h mit Inversionszentrum). Bandenaufspaltungen (-schultern) rühren von schwachen, durch Spin-Bahn-Kopplung[7] ermöglichten Triplett-Singulett-Übergängen. Die quadratischen low-spin-Ni(II)-Komplexe sind meist *gelb* bis *rot* (z. B. *orangefarbenes* $Ni(CN)_4^{2-}$, *rotes* Bis(glyoximato)nickel). Die Farben gehen hier auf eine Absorption im *blauen* bis *gelben* Wellenzahlenbereich (17000–22000 cm^{-1}) zurück. Metall → Ligand-CT-Banden verursachen aber auch andere Farben (z. B. *grünes* $NiI_2(Chinolin)_2$).

Nickel(III)-Komplexe (d^7). Die meisten der – nicht sehr zahlreich – isolierten Komplexe des *dreiwertigen* Nickels weisen Liganden mit F-, O- oder N-Donoratome auf (z. B. $[NiF_6]^{3-}$, $[Ni(bipy)_3]^{+}$, $[Ni(phen)_3]^{3+}$, Komplexe mit Oximen, Aminosäuren) und stellen *paramagnetische, oktaedrische* (Jahn-Teller-verzerrte) *low-spin*-Komplexe dar (ein ungepaartes Elektron; μ_{mag} 1.7 bis 2.1 BM). Man kennt allerdings auch einige durch weiche Liganden wie PR_3 oder o-$(R_2As)_2C_6H_4$ (diars) stabilisierte low-spin-Komplexe der Nickel(III)-halogenide wie $[NiX_3(PR_3)_2]$ (X = Cl, Br; *trigonal-bipyramidal*) oder $[NiCl_2(diars)_2]^{+}$ (*oktaedrisch*). Während Co^{2+} im Komplex CoF_6^{4-} einen high-spin-Zustand einnimmt, hat isoelektronisches Ni^{3+} wegen seiner hohen Ionenladung in NiF_6^{3+} einen low-spin-Zustand. Der Dublett-Zustand von NiF_6^{3-} (*ein* ungepaartes Elektron) liegt allerdings energetisch nur um 700 cm^{-1} unter dem Quartett-Zustand (*drei* ungepaarte Elektronen).

---

[8] Die energetische Reihenfolge der aus einem Grundterm (für d^8-Ni^{2+}: ^{3}F-Grundterm) hervorgehenden **Spaltterme** vertauscht sich gemäß dem auf S. 1372 Besprochenen beim Übergang vom Oktaederfeld (für d^8-Ni^{2+}: $^2A_{2g}$, $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$) zum Tetraederfeld (für d^8-Ni^{2+}: $^3T_1$, $^3T_2$, $^3A_2$). Unter Berücksichtigung des aus dem energiereicheren ^{3}P-Term von d^8-Ni^{2+} im oktaedrischen und tetraedrischen Feld hervorgehenden $^3T_{1g}$- bzw. $^3T_1$-Term ergeben sich folgende d → d-Übergänge, geordnet nach steigender Energie (Fettdruck = sichtbarer Bereich; Normaldruck = infraroter Bereich):

Oktaeder: $\mathbf{^3A_{2g}\ (F)} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F); $\rightarrow \mathbf{^3T_{1g}\ (F)}$; $\rightarrow \mathbf{^3T_{1g}\ (P)}$;

Tetraeder: $\mathbf{^3T_1\ (F)} \rightarrow {}^3T_2$ (F); $\rightarrow {}^3A_2$ (F); $\rightarrow \mathbf{^3T_1\ (P)}$.

Nickel in der Biosphäre[1,9]

Nickelkationen finden sich in der Biosphäre als Komplexzentren von Wirkstoffen wie *Ureasen* und *Hydrogenasen*. Das Protein der aus gewöhnlichen Bohnen isolierten, der Hydrolyse von Harnstoff zu NH_3 und CO_2 dienenden **Urease** besteht aus 6 Untereinheiten mit jeweils 2 Ni-Atomen. Die in einigen Bakterien aufgefundenen Ni-haltigen **Hydrogenasen** katalysieren Redoxprozesse wie die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser, die Reduktion von Sulfat, die Bildung von Methan.

1.2.2 Nickel(IV)-Verbindungen (d^6)[1,5]

Vierwertiges Nickel liegt in den *roten* **Fluorokomplexen M_2NiF_6** (M = Na, K, Rb, Cs, $\frac{1}{2}$Sr, $\frac{1}{2}$Ba usw.) vor (gewinnbar aus Ni(II)-Salzen + F_2 bei hohem Druck und über 400 °C). **Nickeltetrafluorid NiF_4** bildet sich bei der Umsetzung von K_2NiF_6 mit BF_3, AsF_5, SbF_5 BiF_5 in flüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff bei −65 °C als *gelbbrauner* Feststoff (optimale Synthesemethode in fl. HF: $(XeF_5)_2NiF_6 + 2AsF_5 \rightarrow NiF_4(\downarrow) + 2(XeF_5)AsF_6$). Mit überschüssigem MF_5 erhält man $NiF_3^+MF_6^-$, wobei das Kation **NiF_3^+** analog AgF_3 die Anionen PtF_6^- sowie RhF_6^- zu PtF_6 sowie RhF_6 oxidiert. Die Thermolyse von NiF_4 führt zu NiF_3 (S. 1713). Vierwertiges Nickel enthält auch hydratisiertes **Nickeldioxid NiO_2** (gewinnbar durch Oxidation von $Ni(OH)_2$ mit $S_2O_8^{2-}$). Von NiO_2 leiten sich **Nickelate(IV)** wie **$MNiO_2$** (M = Sr, Ba; flächenverknüpfte NiO_6-Oktaeder) ab. Ein *stickstoffhaltiger Ligand*, der Ni(IV) in Form eines Komplexes $[NiL_2]^{2+}$ zu stabilisieren vermag, ist $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}CMe{-}CMe{=}N{-}O^-$. In allen Verbindungen liegt das mit Co(III) isoelektronische Ni(IV) erwartungsgemäß im *diamagnetischen low-spin-Zustand* vor.

1.2.3 Organische Verbindungen des Nickels[10]

Nickelorganyle

„Einfache" **Nickeldiorganyle NiR_2** (Entsprechendes gilt für RNiX) sind in der Regel instabil und nicht isolierbar. Ein Verbindungsbeispiel ist „*Dimesitylnickel*" $NiMes_2$, das durch Abkondensieren des mit $Mes_2Ni(PR_3)_2$ im Gleichgewicht stehenden Phosphans PR_3 im Hochvakuum zugänglich ist. Stabiler sind **Organonickelate(II) $[NiR_4]^{2-}$**, z. B. planares, aus Ni(II)-Komplexen und LiMe in THF als $Li(THF)_2^+$-Salz gewinnbares $[NiMe_4]^{2-}$ oder planares, aus $Ni(CN)_4^{2-}$ und KC≡CR erhältliches $[Ni(C{\equiv}CR)_4]^{2-}$. Noch stabiler – und deshalb sehr zahlreich – sind **Addukte NiR_2D_2** mit zwei anionischen oder neutralen Donoren z. B.: über Halogenobrücken dimeres $[R_2NiX]^- \triangleq [R_2Ni(\mu\text{-}X)_2NiR_2]^{2-}$ (planar; R u. a. C_6F_5), $[Me_2NiD_2]$ (planar; D_2 u. a. $2PR_3$, $Me_2NCH_2CH_2NMe$, 2,2′-Bipyridyl, $R_2PCH_2CH_2PR_2$), $(C_6F_5)_2NiD_2$ (planar; D_2 u. a. $2PR_3$, $MeOCH_2CH_2OMe$, 2 PhCN, η^6-Toluol). Als weiteres Ni(II)-organyl sei *grünes* **Bis(cyclopentadienyl)nickel(II) $NiCp_2$** („*Nickelocen*") und das *Tris(cyclopentadienyl)dinickel-Kation* $[Ni_2Cp_3]^+ = CpNiCpNiCp^+$ mit η^5-gebundenen C_5H_5-Resten genannt. π-Komplexe des Nickels spielen eine Rolle bei einigen *technischen Prozessen* (s. unten). Beispiele für **niedrigwertige Verbindungen mit NiC-Bindungen** sind etwa $[Ni^0(CO)_4]$, $[Ni^0Me(\pi\text{-}C_2H_4)_2]^-$, $[Ni^0(\pi\text{-}C_2H_4)_3]$, $[Ni^{-I}(CO)_3]_2^{2-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Nickel(III,IV)-organyle sind bisher in Form von **NiR_3** und **NiR_4** *unbekannt*, doch lässt sich etwa $NiCp_2$ zu einem *orangefarbenen* Monokation $[Ni^{III}Cp_2]^+$ und $NiCp_2^*$ sogar zu einem Dikation mit drei- bzw. vierwertigem Ni oxidieren (Cp* = C_5Me_5).

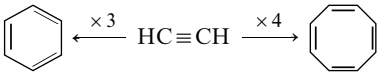
Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Ni-organylen

Alkinoligomerisation mit Ni(II)-Katalysatoren. *Nickel(II)* bewirkt in Tetrahydrofuran oder Dioxan bei erhöhter Temperatur (80–100 °C) – in Verbindung mit O-haltigen Liganden wie Acetylacetonat oder Salicylaldehyd – eine *Tetramerisierung* oder – in Verbindung mit P-haltigen Liganden wie PPh_3 – eine *Trimerisierung* von *Acetylen* (15 bar Druck) oder von *monosubstituierten Alkinen* (**„Reppe-Prozess"** der BASF; disubstituierte Alkine reagieren nicht), z. B.:

---

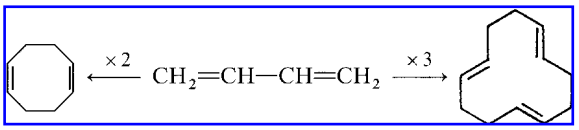
[9] **Literatur.** J. R. Landcaster: „*The Bioorganic Chemistry of Nickel*", Verlag Chemie, Weinheim 1988; A. F. Kolodziej: „*The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes*", Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 493–597.

[10] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Nickel*" (vgl. Vorwort), GMELIN: „*Organonickel Compounds*", Syst.-Nr. **57**; HOUBEN-WEYL: „*Organonickel Compounds*", **13/9** (1984/86); P. W. Jolly, G. Wilke: „*The Organic Chemistry of Nickel*", Acad. Press, London 1974/75.

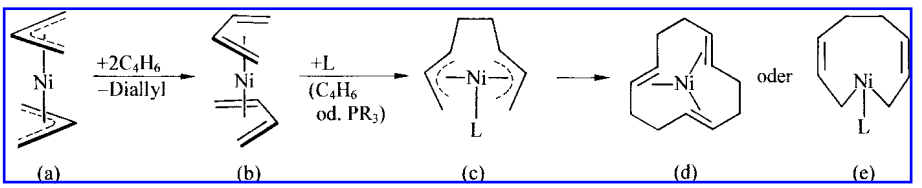


Die Oligomerisierung der Alkine erfolgt wohl auf dem Wege über π-Alkinkomplexe am Ni(II)-Zentrum.

Butadienoligomerisation mit Ni(Allyl)$_2$ als Katalysator. „*Diallylnickel*" $Ni(C_3H_5)_2$ ermöglicht die *Cyclotrimerisierung* bzw. – in Anwesenheit von Phosphanen wie PPh_3 – die *Cyclodimerisierung von Butadien* (**„Wilke-Prozess"**):



Im Zuge dieser Katalyse lagert das aus $Ni(C_3H_5)_2$ (a) durch Verdrängung von C_3H_5 gegen Butadien hervorgehende $Ni(C_4H_6)_2$ (b) unter Butadienverknüpfung ein weiteres Molekül Butadien bzw. ein Molekül Phosphan an. Die gebildeten Komplexe (c) verwandeln sich dann in die Verbindung (d) bzw. (e), aus welchen „*trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien*" bzw. „*1,5-Cyclooctadien*" gegen Butadien unter Rückbildung von (b) verdrängt werden:

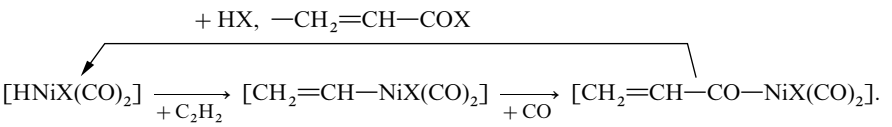


In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich mit $TiCl_4/R_3Al_2Cl_3$ Butadien zu „*cis, trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien*" trimerisieren lässt (Firma Hüls), einer Vorstufe des Polyamid-Bausteins $HOOC-(CH_2)_{10}-COOH$.

Alken- und Alkin-Carbonylierung mit Ni(CO)$_4$ als Katalysator. *Nickeltetracarbonyl* $Ni(CO)_4$ katalysiert wie *Eisenpentacarbonyl* $Fe(CO)_5$ oder *Cobalthydridtetracarbonyl* $HCo(CO)_4$ die Carbonylierung von Alkenen und Alkinen bei gleichzeitiger Addition von protonenaktiven Teilchen HX wie ROH, z. B.:

$$HC{\equiv}CH + CO + ROH \rightarrow H_2C{=}CH{-}COOR.$$

Hierbei lagert der in situ aus $Ni(CO)_4$ und HX hervorgehende eigentliche Katalysator $[NiHX(CO)_2]$ zunächst C_2H_2 (Analoges gilt für Alkene) in die NiH-, dann CO in die NiC-Bindung des gebildeten Komplexes ein; letzterer Komplex reagiert mit HX unter Eliminierung des Katalysators $[NiHX(CO)_2]$ zum Produkt $CH_2{=}CH{-}COX$ (z. B. Acrylsäureester für X = OR) ab.



In Abwesenheit von CO erfolgt unter geeigneten Bedingungen auch eine katalytische HX-Addition an Alkene (z. B. **„Hydrocyanierung"** von *Butadien* in Anwesenheit von $Ni(PR_3)_4$ mit R = OEt zu *Adiponitril* $NC(CH_2)_4CN$, einem Vorprodukt des Polyamidbausteins $H_2N(CH_2)_6NH_2$); Katalysator ist hierbei aus NiL_4 (L = PR_3) hervorgehendes $[NiL_2]$, das zunächst HCN zu $L_2NiH(CN)$, dann $CH_2{=}CHR$ zu $L_2Ni(CH_2CH_2R)(CN)$ addiert, das in $[NiL_2]$ und RCH_2CH_2CN zerfällt).

Alkenisomerisierungen mit NiH(PR$_3$)$_2$ als Katalysator. Vgl. S. 1695.

2 Das Palladium und Platin[11,12,13]

2.1 Die Elemente Palladium und Platin[11,12,13]

Vorkommen

Platin und **Palladium** kommen in der „*Lithosphäre*“ nur vergesellschaftet mit den übrigen „*Platinmetallen*“ *Ruthenium, Osmium, Rhodium* und *Iridium* sowie den „*Münzmetallen*“ *Silber* und *Gold* vor, wobei die einzelnen Platinmetalle mit 10^{-6} bis 10^{-7} Gew.-% am Aufbau der „*Erdhülle*“ beteiligt sind (Mengenverhältnis Ru : Os : Rh : Ir : Pd : Pt ca. 10 : 5 : 5 : 1 : 10 : 10). Größere Mengen an Platinmetallen sollen sich im „*Erdkern*“ aus Eisen und Nickel befinden.

Bei dem Vorkommen der **Platinmetalle** muss man zwischen primären und sekundären Lagerstätten unterscheiden. Der *Platingehalt* der primären Lagerstätten (Eisen-, Chrom-, Nickel-, Kupfererze) ist gering. Die wichtigsten derartigen Platinmetallvorkommen sind die kanadischen Kupfer-Nickel-Eisen-Kiese in Ontario (Sudbury-Becken) und die südafrikanischen bzw. sibirischen Kupfer-Nickel-Chrom-Kiese bei Bushfeld bzw. im Ural, in welchen die Platinmetalle **gebunden** als *Sulfide* ferner als *Selenide, Telluride* enthalten sind. Durch Verwitterung solcher primären Lagerstätten und durch einen durch fließende Gewässer bedingten natürlichen Schwemmprozess haben sich die Platinmetalle, dank ihrer hohen Dichten, an bestimmten – von den primären Stätten nicht allzu weit entfernten – Stellen angereichert. Derartige sekundäre Lagerstätten („*Seiten*“) finden sich vor allem am Ost- und Westabhang des Urals sowie in Kolumbien, Äthiopien und Borneo. Sie enthalten die Platinmetalle u. a. auch in **gediegenem** Zustande z. B. in Form von „*Osmiridium*“ (80 % ~ 50 % Ir neben Os und anderen Platinmetallen), „*Iridosmium*“ (~ 70 % Ir neben Osmium und anderen Platinmetallen), oder „*Ferroplatin*“ (mit bis zu 95% Pt neben Fe; im Ural wurde 1843 ein 12 kg schwerer Pt-Brocken aufgefunden). Als **Platin-** und **Palladiumerze** seien genannt: der „*Sperrlith*“ $PtAs_2$, der „*Cooperit*“ PtS und der „*Braggit*“ (Pt,Pd,Ni)S. Sie entsprechen den Nickelmineralien $NiAs_2$ und NiS (s. dort).

Isotope (vgl. Anh. III). *Natürliches* Palladium besteht aus den 6 Isotopen $^{102}_{46}Pd$ (1.02 %), $^{104}_{46}Pd$ (11.14 %), $^{105}_{46}Pd$ (22.33 %; für *NMR-Untersuchungen*) $^{106}_{46}Pd$ (27.33 %), $^{108}_{46}Pd$ (26.46 %) und $^{110}_{46}Pd$ (11.72 %), *natürliches* Platin aus den 6 Isotopen $^{190}_{78}Pt$ (0.010 %; α-Strahler; $\tau_{1/2} = 6.9 \times 10^{11}$ Jahre), $^{192}_{78}Pt$ (0.79 %; α-Strahler; $\tau_{1/2} = 10^{15}$ Jahre), $^{194}_{78}Pt$ (32.9 %), $^{195}_{78}Pt$ (33.8 %; für *NMR-Untersuchungen*), $^{196}_{78}Pt$ (25.3 %) und $^{198}_{78}Pt$ (7.2 %). Die *künstlich* erzeugten Nuklide $^{103}_{46}Pd$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 17$ Tage), $^{109}_{46}Pd$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 13.47$ Stunden), $^{195m}_{78}Pt$ (γ-Strahler; $\tau_{1/2} = 4.1$ Tage) und $^{197}_{78}Pt$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 18$ Stunden) werden als *Tracer* genutzt.

Darstellung

Für die **technische Gewinnung** der Platinmetalle in Form des – durch Komplexbildungs- und Redoxprozesse weiter in die einzelnen Platinelemente (hier: **Palladium, Platin**) aufgetrennten – **„Rohplatins“** dienen heute vorwiegend Erze aus primären Lagerstätten. Ausgebeutet werden hierzu insbesondere die Mercusky-Ader (Südafrika; über 50 % der Jahresweltproduktion an

---

[11] **Literatur.** S. E. Livingstone: „*The Platinium Metals*“, „*Palladium*“, „*Platin*“, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1163–1189, 1274–1370; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Palladium*“, „*Platin*“ (vgl. Vorwort); Gmelin: „*Palladium*“, Syst.-Nr. **65**, „*Platin*“, Syst.-Nr. **68**. Vgl. auch Anm. 14, 15, 16.

[12] **Geschichtliches.** Während das erste Glied der Platinmetalle, Ruthenium, als letztes Metall dieser Elementgruppe aufgefunden wurde (s. dort), ist das letzte Glied der Platinmetalle, **Platin**, am längsten bekannt. Man fand es gediegen im Sand der Flüsse Kolumbiens. Die mittleren Glieder der Platinmetalle – Os, Rh, Ir, Pd – wurden nach der Entdeckung der ausgedehnten Platinlagerstätten im Ural alle in der kurzen Zeitspanne von 1803 bis 1804 entdeckt, und zwar **Palladium** im Jahre 1803 von dem Engländer William Hyde Wollaston. *Palladium* erhielt seinen **Namen** nach dem kurz vorher (1802) entdeckten, und nach Pallas Athene bezeichneten Planetoiden Pallas, *Platin* nach seiner dem Silber ähnlichen, nur etwas matteren Farbe (von spanisch plata = Silber bzw. platina = Silberchen). Man nannte letzteres Element seinerseits in Europa auch das „*achte Metall*“, da es die damals – schon seit dem Altertum – allein bekannten sieben Metalle Ag, Au, Hg, Cu, Fe, Sn und Pb um ein weiteres Glied bereicherte.

[13] **Physiologisches. Palladium** und **Platin** sind für Lebewesen *nicht essentiell* und *toxikologisch unbedenklich*, doch können Pt-Verbindungen (Analoges gilt wohl für Pd-Verbindungen) bei exponierten Personen Allergien auslösen (MAK-Wert für Pt = 0.002 mg/m³). Pharmakologisch ist „*Cisplatin*“ $[PtCl_2(NH_3)_2]$ von großer Bedeutung für die *Krebstherapie*.[14]

[14] **Literatur.** S. J. Lippard: „*Platinum Complexes: Probes of Polynucleotide Structure and Antitumor Drugs*“, Acc. Chem. Res. **11** (1978) 211–217; E. Wiltshaw: „*Cisplatin in the Treatment of Cancer*“, Platinum Metals Rev. **23** (1979) 90–98; B. Lippert: „*Impact of cisplatin on the recent development of Pt coordination chemistry: a case study*“ Coord. Chem. Rev. **182** (1999) 263–296.

Platinmetallen), ferner Lagerstätten im Ural (Russland) und im Sudbury-Becken (Kanada). Eine wichtige zusätzliche Quelle für Rohplatin („*Scheidegut*“) stellen *Edelmetallabfälle* („*Gekrätz*“) wie Fotopapiere, Fixierbäder, Batterien, ferner *Edelmetallaltmaterialien* wie Schmuck, gebrauchte Katalysatoren der Kraftwagen oder der Ammoniakverbrennung sowie Elektrolyseschlämme (S. 1467) dar.

Die **Gewinnung des Rohplatins** geschieht bei den *gediegenden Vorkommen* durch Wasch- und Sedimentationsprozesse (Trennung der spezifisch schweren Rohplatinteilchen vom spezifisch leichteren Sand und Geröll) und bei den *gebundenen Vorkommen* im Zuge der Erzaufarbeitung auf *Kupfer* (S. 1434) bzw. *Nickel* (S. 1710) wobei sich das Rohplatin bei der *elektrolytischen Reinigung* der Metalle im *Anodenschlamm*, bei der *Reinigung nach dem Mond-Verfahren* im *Rückstand der CO-Behandlung* ansammelt. Im Falle stark silber- und goldhaltigen Rohplatins erfolgt anschließend zunächst eine elektrolytische Abtrennung von Silber (S. 1434) und Gold (S. 1467). Die in „*Scheideanstalten*“ (z. B. *Degussa* = **De**utsche **G**old- **u**nd **S**ilber-**S**cheide**a**nstalt) durchgeführte, arbeitsintensive **Trennung des Rohplatins** und die **Gewinnung der einzelnen Platinmetalle**, die auf der *Bildung* und *Reduktion* der *Komplexe* $(NH_4)_3[RuCl_6]$, $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$, $(NH_4)_3[RhCl_6]$, $(NH_4)_3[IrCl_6]$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ und $(NH_4)_2[PtCl_6]$ beruht, kann u. a. nach folgenden Verfahren erfolgen:

(i) Man *löst* aus den Platinkonzentraten mit *Königswasser* nur *einen Teil* der Elemente, nämlich die leichter oxidierbaren Metalle Au, Pd und Pt *heraus* (der Ru-, Os-, Rh-, Ir- und AgCl-haltige Rückstand dient zur Gewinnung von Ru, Os, Rh und Ir; vgl. S. 1667 und 1696) und *fällt* aus der Lösung zunächst elementares Gold durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie $FeCl_2$, dann gelöstes Pt durch Zusatz von *Ammoniumchlorid* als **$(NH_4)_2[PtCl_6]$** und schließlich gelöstes Pd durch Zusatz von *Ammoniak* und anschließend *Salzsäure* als **$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$** *aus*. Letztere beiden Fällungen werden durch wiederholtes Lösen (Zugabe von Königswasser bzw. Ammoniak) und Fällen (Zusatz von NH_4Cl bzw. Salzsäure) *gereinigt*. Die *thermische Zersetzung* führt $(NH_4)_2[PtCl_6]$ bzw. $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ in *schwammartiges*, die *Reduktion* mit *Hydrazin* in *pulverförmiges* **metallisches Platin** und **Palladium** über.

(ii) Anders als unter (i) besprochen, können die Platinkonzentrate zunächst durch Behandlung mit *Königswasser* in der Hitze bzw. durch Schmelzen mit *Natriumperoxid* oder KOH/KNO_3 bzw. mit anderen stark oxidierend wirkenden Agentien *vollständig gelöst* werden. Man *trennt* aus der Lösung dann die *Unedelmetalle* ab (z. B. durch Kationenaustauscher), *fällt* die *Edelmetalle* Ag und Au *aus* (z. B. als AgCl bzw. Au) und *sublimiert* Ru und Os als Tetraoxide *ab* (vgl. S. 1667). Zur Trennung von gelöstem Rh, Ir, Pd und Pt nutzt man die *Schwerlöslichkeit* der *Hexachlorometallate* und die Möglichkeit zur *selektiven Oxidation* der Metalle mit Chlor aus (zunächst wird Pt dann Ir und schließlich Pd zur vierwertigen Stufe oxidiert und als $(NH_4)_2[MCl_6]$ gefällt; zum Abschluss fällt man Rh(III) als $(NH_4)_3[RhCl_6]$). Die erhaltenen Komplexe **$(NH_4)_2[PdCl_6]$** und **$(NH_4)_2[PtCl_6]$** werden wie unter (i) beschrieben gereinigt und thermisch oder durch Reduktion in **Pd** bzw. **Pt** umgewandelt.

(iii) Anders als durch „*Fällungstrennung*“ (i) bzw. (ii) lassen sich die Platinmetalle auch durch „*Extraktionstrennung*“ gewinnen. So können etwa aus der gemäß (ii) erhaltenen Rh-, Ir-, Pd- und Pt-haltigen Lösung $[PdCl_4]^{2-}$ durch Aldoxime RHC═NOH und $[PtCl_6]^{2-}$ durch Tributylphosphat $PO(OBu)_3$ extrahiert werden und wie unter (i) beschrieben in **Pd** und **Pt** umgewandelt werden (die Weiterverarbeitung der Rh- und Ir-haltigen Lösung erfolgt durch extrahierende Abtrennung von $[IrCl_6]^{2-}$ von $[RhCl_6]^{3-}$ mit organischen Aminen).

Eine gute, in *Technik* und *Laboratorium* durchgeführte Methode zur Gewinnung von feinverteiltem Palladium oder Platin besteht in der Reduktion von MCl_2 mit *Ethanol* oder *Hydrazin* in warmer wässriger KOH-Lösung (→ **„Palladiummohr“**, **„Palladiumschwarz“**, **„Platinmohr“**, **„Platinschwarz“**). Führt man die Reduktion in Gegenwart von Asbest durch, so schlägt sich das feinverteilte Pd bzw. Pt auf dem oberflächenreichen Asbest nieder („*Palladiumasbest*“, *Platinasbest*“). Bezüglich des durch Erhitzen von $(NH_4)_2[MCl_6]$ gebildeten **„Palladiumschwamms“** bzw. **„Platinschwamms“** siehe oben.

Feinstverteiltes Palladium und **Platin** (**„nanostrukturiertes Palladium“** und **„Platin“**) erhält man wie andere „*kolloidale*“ Übergangsmetalle durch „*reduktive Stabilisierung*“, d. h. durch Reduktion geeigneter Metallverbindungen in Anwesenheit von Stabilisatoren für die „*Nanopartikel*“ (vgl. S. 1431). Trimethylaluminium $AlMe_3$ (Entsprechendes gilt für andere Triorganyle AlR_3) kann sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisator dienen und etwa *gelbes* $Pt(acac)_2$ in Toluol (Argon-Atmosphäre) in ein *schwarzes* Pt-Kolloid mit Partikeln von ca. 1.2 nm Durchmesser verwandeln, das bei Verwendung eines $AlMe_3$-Überschusses zur Partikelstabilisierung redispergierbar bleibt, ansonsten nicht redispergierbar ist. Die Reduktion verläuft gemäß $Pt(acac)_2 + 3AlMe_3 \rightarrow \frac{1}{2}Pt_2Al_2Me_{10} + 2AlMe_2(acac)$ auf dem Wege über $Me_4Pt(\mu\text{-}AlMe)_2PtMe_4$, das auf dem Wege über $PtMe_2$ (mit Alkenen abfangbar) in – sich ihrerseits zusammenlagerde – Pt-Atome zerfällt. Ferner lassen sich **„nanostrukturierte Palladium“-** und **„Platinhohlkugeln“** ähnlich wie andere Hohlkugeln aus Übergangsmetallen durch Reduktion von Pd- und Pt-Verbindungen in Anwesenheit von nanostrukturierten Partikeln als Templaten, die durch geeignete Methoden von Pd und Pt weggelöst werden können, erzeugen. Pt-Hohlkugeln von ca. 24 nm Durchmesser und

2 nm Wandstärke entstehen etwa durch Zugabe von H_2PtCl_6 zu einem wässrigen Co-Kolloid (hergestellt durch Reduktion von $CoCl_2$ mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von Zitronensäure als Stabilisator). Hierbei wird Pt(IV) durch Co zu Pt(0) reduziert ($2Co + PtCl_6^{2-} \rightarrow Pt + 2Co^{2+} + 6Cl^-$), welches die Oberfläche der Co-Partikel belegt, gebildetes $CoCl_2$ tritt durch verbleibende Löcher in der Pt-Schale in die wässrige Phase über.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente **Palladium** und **Platin** stellen *dehnbare silberweiße* (Pd) bzw. *grauweiße* (Pt) *Metalle* der Dichten 12.02 bzw. 21.45 g/cm³ dar, die *nicht sehr hart* sind, bei 1554 bzw. 1772 °C schmelzen sowie bei 2930 bzw. 3830 °C sieden und mit *kubisch-dichtester* Metallatompackung kristallisieren. *Palladium* weist unter allen Platinmetallen die *geringste Dichte* sowie den *niedrigsten Schmelzpunkt* auf und ist etwas härter und zäher als Platin. Bezüglich weiterer Eigenschaften von Pd und Pt vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Reaktiver als Ru, Os, Rh und Ir sind **Palladium** (das *chemisch aktivste* Platinmetall) und **Platin**. Pd reagiert mit konzentrierter *Salpetersäure* unter Bildung von $[Pd^{IV}(NO_3)_2(OH)_2]$ (Pt ist in HNO_3 bis 100 °C beständig); ferner lösen sich beide Metalle in *Königswasser* und selbst in *Salzsäure* bei Gegenwart von *Luft* unter Bildung von $Pd^{II}Cl_4^{2-}$, $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ und $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ (vgl. Potentialdiagramme, unten). Von geschmolzenen *Hydroxiden, Cyaniden* und *Sulfiden* der Alkalimetalle wird Pt und Pd wegen der großen Neigung zur Komplexbildung ebenfalls aufgelöst; diese Stoffe dürfen daher *in Platintiegeln nicht erhitzt* werden.

Sauerstoff oxidiert Palladium bei dunkler Rotglut zu PdO, während Platin bei starkem Erhitzen an der Luft nur in geringem Umfange PtO_2 bildet, das sich verflüchtigt (PtO_2 zerfällt bei 560 °C in Pt und O_2). Pd und Pt setzen sich darüber hinaus mit vielen *anderen Elementen* wie Si, P, As, Sb, S, Se, Pb (sowie anderen Schwermetallen) um, sodass sie nicht in Platinschalen geschmolzen werden dürfen (für Alkalischmelzen verwendet man Silbertiegel). Eine sehr charakteristische Eigenschaft des Palladiums und des heißen Platins ist es, große Mengen von *Wasserstoff* zu absorbieren.

So löst *kompaktes Palladium* bei Raumtemperatur rund das 600fache, *feinverteiltes* Pd (Palladiumschwamm) das 850fache, eine wässrige Suspension von *feinstverteiltem* Pd (Palladiummohr) das 1200fache und eine *kolloidale* Pd-Lösung sogar das 3000fache Volumen Wasserstoff (vgl. S. 265, 1726). Der in Palladium gelöste Wasserstoff ist besonders *reaktionsfähig* und lässt sich zur *Hydrierung* z. B. von organischen Mehrfachbindungen nutzen. Durch ein heißes Palladiumblech diffundiert Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Gasen (z. B. N_2) so leicht hindurch, als ob überhaupt keine Trennungswand vorhanden wäre, weshalb man auf diese Weise Wasserstoff reinigen kann. Auch die feinverteilten Formen des *Platins* (s. o.) dienen als Katalysatoren bei *Hydrierungen*. Allerdings absorbiert Pt unter Normalbedingungen Wasserstoff nur untergeordnet; auf Rotglut erhitztes Pt ist aber für H_2 merklich durchlässig.

Verwendung, Legierungen

Sowohl **Platin-** als auch **Palladiummetall** (Weltjahresproduktion an Pt: um die hundert Tonnen, an Pd: weitaus geringere Mengen) werden vornehmlich als „*Katalysatoren*" eingesetzt: Palladium und Platin dienen in fein- und feinstverteilter Form *in Laboratorien* für *Hydrierungsreaktionen*, Pt in der Technik zur *Ammoniakoxidation* (S. 730) und zur Herstellung von Kunststoff-, Gummi-, Textil-, Waschmittel-, Lebensmittelprodukten aus den Rohstoffen Erdöl sowie Erdgas („Petrochemie"), ferner in der *Autoabgasreinigung* (S. 711), zur *Produktion von Wasserstoff* aus CH_4, für *Methanol-Brennstoffzellen* (die Pd-katalysierte Hydrierung von Alkenen erfordert anders als die Pt-katalysierte Pd-Nanoteilchen, in welche Wasserstoff nicht weit ins Innere diffundieren kann und damit für die Hydrierung verfügbar bleibt). Weiterhin sind „*Elektroden*" aus Pt für manche technische Elektrolysen unersetzlich. Wegen seines hohen Schmelzpunkts und seiner chemischen Wiederstandsfähigkeit dient Pt zur Herstellung „*chemischer Geräte*" (Tiegel, Schalen, Anoden, Heizdrähte). Große Mengen Pt werden auch in der „*Schmuckindustrie*" und in der „*Zahntechnik*" verarbeitet. Da Pt und Glas fast denselben Ausdehnungs-Koeffizienten haben, lassen sich leicht „*Glaseinschmelzungen*" von Pt-Draht herstellen (in der Glühlampenindustrie verwendet man hierzu Chromnickelstahl bestimmter Zusammensetzung). Genutzt werden des weiteren auch **Legierungen** von Pt mit anderen Edelmetallen wegen ihrer Härte und chemischen Resistenz (vgl. bei anderen Platinmetallen). Z. B. bilden *Platin-Gold-Legierungen* den besten Werkstoff für *Spinndüsen* zur Herstellung

von Zellwolle und Kunstseide. Bezüglich der **Verbindung** $PdCl_2$ als *Katalysator* der *Olefinoxidation* („*Wacker-Verfahren*“) vgl. S. 1741, bzgl. *cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$ als Cytostatikum S. 1731.

Palladium und Platin in Verbindungen

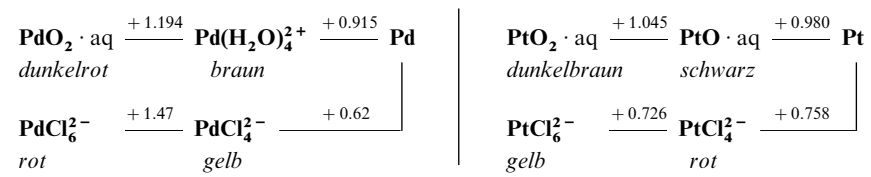
Die wichtigsten **Oxidationsstufen** von Pd und Pt sind **+2** (z. B. MCl_2, MO) und **+4** (z. B. MF_4, MO_2; insbesondere bei Pt häufig anzutreffende Wertigkeit). Beide Elemente bilden auch eine Reihe von Verbindungen mit der Oxidationsstufe **0** (z. B. $[M(PR_3)_4]$), **+1** (z. B. $[M_2(CNMe)_6]^{2+}$, $[M_2X_2(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$), **+3** (selten bei Pd, z. B. $[Pd\{S_2C_2(CN)_2\}]$; häufiger bei Pt, z. B. [Pt(Diphenylglyoximato)$_2$]$^+$, $[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$; Verbindungen wie MF_3 oder MCl_3 enthalten nicht M(III), sondern M(II,IV)) und **+5**, **−1**, **−2** (z. B. $[MF_6]^-$, BaPt, Cs_2Pt), ferner **+6** (nur Pt, z. B.: PtF_6, PtO_3).

Wie im Falle der übrigen Metalle der VIII. Nebengruppe sind **in wässriger Lösung** *Aquakomplex-Kationen* nur von den ersten beiden, nicht vom dritten Element der drei Untergruppen (Fe-, Co-, Ni-Gruppe) bekannt (Rh(II) liegt nicht als $Rh(H_2O)_6^{2+}$, sondern als $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ vor):

$[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$	(*farblos*)	$[Co(H_2O)_6]^{2+/3+}$	(*rosa/blau*)	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	(*grün*)
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	(*rosa/gelb*)	$[Rh(H_2O)_6]^{2+/3+}$	(*farbig/gelb*)	$[Pd(H_2O)_4]^{2+}$	(*braun*)

Wasserbeständige *Oxokomplex-Anionen* werden von Pd und Pt nicht gebildet (vgl. S. 1732), während sie für Elemente der VI., VII. und zum Teil VIII. Gruppe eine bedeutende Rolle spielen.

Über die Potentiale einiger Redoxvorgänge des Palladiums und Platins bei pH = 0 in nichtkomplexierenden Säuren bzw. in Salzsäure informieren folgende **Potentialdiagramme** bei **pH = 0**:



Ersichtlicherweise vermag sich weder Pd noch Pt (Analoges gilt für die anderen Platinmetalle, s. dort) in Säure unter *H_2-Entwicklung* zu lösen, auch ist weder eine *Disproportionierung* von Pd(II) und Pt(II) in die vier und nullwertige Stufe, noch eine *Oxidation* von Wasser seitens Pd(IV) und Pt(IV) unter *O_2-Entwicklung* möglich. Die *Oxidationstendenz* der den sauerstoffhaltigen Verbindungen entsprechenden Chlorokomplexe von $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ und $PtCl_4^{2-}$ ist geringer.

Die **Koordinationszahl** von *zweiwertigem* Pd und Pt ist in der Regel *vier* (quadratisch-planar, z. B. $[\mathbf{M}Cl_4]^{2-}$), die von *vierwertigem* Pd und Pt *sechs* (oktaedrisch, z. B. $[\mathbf{M}Cl_6]^{2-}$; man kennt auch oktaedrisch gebautes zweiwertiges Pd, z. B. $[\mathbf{Pd}Cl_2(diars)_2]$). Die *nullwertigen* Metalle haben meist die Zähligkeit *vier* (tetraedrisch in $\mathbf{M}(PR_3)_4$), seltener *drei* (trigonal-planar in $\mathbf{M}(PR_3)_3$), die *einwertigen* Metalle *vier* (quadratisch-planar in $[\mathbf{M}_2(NCMe)_6]^{2+}$). Die *drei-*, *fünf-* und *sechswertigen* Metalle sind meist *sechszählig* (oktaedrisch). Die 4fach koordinierten M(0)-, 5fach koordinierten M(II)- und 6fach koordinierten M(IV)-Komplexe haben Edelgaselektronenkonfiguration (Xe bzw. Rn).

Bezüglich der *Elektronenkonfiguration*, der *Radien*, der *magnetischen* und *optischen* Eigenschaften von **Palladium-** und **Platinionen** vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1354) sowie Anh. IV, bezüglich eines **Eigenschaftsvergleichs** der Metalle der Nickelgruppe S. 1309f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die zunehmenden Anziehungskräfte der Atomkerne auf die äußeren d-Elektronen innerhalb einer Übergangsperiode mit steigender Ordnungszahl (wachsender Kernladung) und innerhalb der Elementgruppen mit abnehmender Ordnungszahl (sinkende Abstände) verringern die Beständigkeit hoher Wertigkeiten in gleicher Richtung. Demgemäß erniedrigt sich beim Übergang Co → Ni und Rh → Pd die *Maximalwertigkeit* um eine Einheit von V nach IV und VI nach V; auch nimmt die Beständigkeit der Hexafluoride der Platinmetalle (wie in der vorausgehenden 7. und 6. Nebengruppe) in der Richtung von links nach rechts ($RuF_6 > RhF_6 >$ unbekanntes PdF_6; $OsF_6 > IrF_6 > PtF_6$) und von unten nach oben ab ($OsF_6 > RuF_6$; $IrF_6 > RhF_6$; $PtF_6 >$ unbekanntes PdF_6).

Auch von den Metallen Ni, Pd, Pt sind – wie von den vorausgehenden Metallen – **Metallatomcluster** Dimetallionen M_2^{4+} (M = Ni, Pd, Pt) und Pt_2^{6+} bekannt (MM-Abstände 2.60 ± 0,15 Å, entsprechend MM-Einfachbindungen).

Als **außergewöhnliche Eigenschaft** weist Platin mit 2.13 eV vor Gold (2.31 eV) die zweitgrößte *Elektronenaffinität* auf. Bemerkenswerterweise übersteigt diese sogar diejenige von Schwefel, die mit 2.08 eV den höchsten Wert der Chalkogene erreicht. Tatsächlich bildet Pt ein **Dicäsiumplatinat(–II) Cs_2Pt**. Die Verbindung weist im Sinne der Formulierung $Cs^+Pt^{2-}Cs^+$ eine vollständige Ladungstrennung und demgemäß eine hohe Bandlücke auf (S. 1422), auch ist sie durchsichtig. Das *dunkelrote* extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche, thermisch stabile Salz erhält man nach langsamem Abkühlen einer auf 700 °C erhitzten Mischung von Cs und Pt-Schwamm (Molverhältnis 3 : 1) in Form hexagonaler Säulen. Die Struktur von $CsPt_2$ ist der von $PbCl_2$ (S. 1014) verwandt ($KZ_{Pt} = 9$: dreifach-überkappt-trigonalprismatisch von Cs^+ koordiniertes Pt^{2-}). Das weniger elektropositive Barium vermag Pt in **BaPt** nur bis zum „*Platinat(–I)*" zu reduzieren, welches Ketten ···Pt—Pt—Pt—Pt··· bildet. Die Ba-reichere Verbindung **Ba_3Pt_2** (Analoges gilt für Ca_3Pt_2) enthält $[PtPt]^{3-}$-Inseln, die noch Ba-reichere, *schwarze*, luft- und wasserempfindliche, thermostabile, *metallisch leitende* Verbindung Ba_2Pt isolierte $[Pt]^{2-}$-Ionen und ist im Sinne von $[Ba^{2+}]_2[Pt^{2-}][e^-]_2$ zu formulieren. Sie kristallisiert wie formelgleiches $Ba_2N = [Ba^{2+}]_2[N^{3-}][e^-]$ mit $CdCl_2$-Struktur.

2.2 Verbindungen des Palladiums und Platins[11, 15]

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Anders als Nickel *absorbiert festes Palladium* bereits unter Normalbedingungen Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie $PdH_{0.7}$ (vgl. S. 282, 1744). Unter Druck wird weiterer Wasserstoff unter Bildung binärer Hydride der Grenzstöchiometrie **PdH** oder gar **PdH_2** aufgenommen. Der Wasserstoff der Phase $PdH_{<1}$ besetzt bei niedrigen Temperaturen (4.2 K) tetraedrische, bei Raumtemperatur oktaedrische Lücken einer kubisch-dichtesten Pd-Atompackung. *Festes Platin* zeigt keine Neigung zur Absorption von Wasserstoff, doch katalysiert es (wie Pd) Hydrierungen und wird, auf Rotglut gebracht, für H_2 *durchlässig* (S. 1724).

Sowohl Palladium als auch Platin bilden – analog den linken Periodennachbarn (vgl. S. 1744) – ternäre Hydride und zwar der Zusammensetzung **Na_2PdH_2** (analog: Li-, Cs-Salz), **K_3PdH_3**, **Na_2PtH_4** (analog: K-, Rb-, Cs-Salz), **K_3PtH_5** (analog: Rb-, Cs-Salz), **$Li_5Pt_2H_9$** und **K_2PtH_6**. Sie lassen sich aus MH (M = Alkalimetall) Pd bzw. Pt und H_2 unter Druck bei höheren Temperaturen (z. B. 1500–1800 bar bei 500 °C im Falle von K_2PtH_6 mit „K_2PtCl_6-Struktur") gewinnen und enthalten von **Pd**, **PtH_2** und **PtH_4** abgeleitete Baugruppen: lineares PdH_2^{2-} in M_2PdH_2, M_3PdH_3, quadratisch-planares PtH_4^{2-} in M_2PtH_4, M_3PtH_5, quadratisch-pyramidales $PtH_5^{2.5-}$ in $M_5Pt_2H_9$ (zwei PtH_5-Einheiten mit gemeinsamem axialem H) und oktaedrisches PtH_6^{2-} in M_2PtH_6 (das überschüssige H^- in K_3PdH_3 und K_3PtH_5 ist wie im binären Kaliumhydrid KH oktaedrisch von K^+ umgeben).

Vom Dihydrid **PtH_2** existieren ferner Phosphan-Addukte wie *cis*- und *trans*-$[PtH_2(PR_3)_2]$ (planar), die u. a. durch Hydrierung von $PtCl_2(PR_3)_2$ mit $NaBH_4$ auf dem Wege über $[PtHCl(PR_3)_2]$ gewinnbar sind. Unter einem Druck von 1 bar D_2 tauscht $[PtH_2(PR_3)_2]$ seine H-Atome möglicherweise auf dem Wege über ein Donoraddukt des dideuterierten Tetrahydrids **PtH_4** gegen D-Atome aus (vgl. Tab. 152, S. 1746). Palladium bildet weder H^-- noch Phosphanaddukte eines hypothetischen Dihydrids PdH_2.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 1759). Gemäß Tab. 151 bildet nur Platin, nicht aber Palladium im *sechs*- und *fünfwertigen* Zustande *binäre* **Halogenide**, nämlich die *Fluoride* **PtF_6** sowie **PtF_5** (von Pd(V) kennt man den *Fluorokomplex* **PdF_6^-**). Von den möglichen Halogeniden der *vierwertigen* Metalle existiert im Falle des Palladiums das Fluorid **PdF_4**, von Platin sowohl das Fluorid, als auch das Chlorid, Bromid und Iodid **PtX_4** (von Pd(IV) kennt man alle Halogenokomplexe **PdX_6^{2-}**). Von den *drei*- und *zweiwertigen* Stufen sind bis auf PtF_2 alle Halogenide **MX_3** und **MX_2** bekannt (die M(III)-Halogenide stellen tatsächlich M(II,IV)-Mischhalogenide dar). Als

[15] **Literatur.** F. A. Lewis: „*The Palladium Hydrogen System*", Acad. Press, London 1967; F. R. Hartley: „*The Chemistry of Platinum and Palladium*", Appl. Science Publishers, London 1973; J. H. Canterford, R. Colton: „*Palladium and Platinum*" in „Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Wiley 1968, S. 358–389; K. Umakoshi, Y. Sasaki: „*Quadruply Bridged Dinuclear Complexes of Platinum, Palladium, and Nickel*", Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 187–239; R. J. Puddephatt: „*Platinium(IV)hydride chemistry*", Coord. Chem. Rev. **218** (2001) 157–186; T. Yamaguchi, T. Ito: „*Tetra- and Trinuclear Platin(II) Cluster Complexes*", Adv. Inorg. Chem. **52** (2001) 205–249; J. K. Bera, K. R. Dunbar: „*Verbindungen mit Übergangsmetallhauptketten: frischer Wind für ein altes Thema*", Angew. Chem. **114** (2002) 4633–4637; Int. Ed. **41** (2002) 4453; V. K. Jain, L. Jain: „*The chemistry of binuclear palladium(II) and platinum(II)complexes*", Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 3075–3197.

Tab. 151 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a)] von Palladium und Platin[b)].

	Fluoride		**Chloride**		**Bromide**		**Iodide**		**Oxide**	
M(VI)	–	**PtF_6**[c)] *tiefrot* 61.3 °C	–	–	**Verbindung** Farbe*) Smp.*) Struktur (KZ)*) *) Z = Zersetzung d = dunkel Hex = Hexamer Tetr = Tetramer		–	–	–	**PtO_3** *braun-rot*
M(V)	– nur **PdF_6^-**	**PtF_5**[c)] *tiefrot* 80 °C Tetr (6)	–	–			–	–	–	–
M(IV)	**PdF_4** *rot* ? IrF_4 (6)	**PtF_4** *braun* 600 °C IrF_4 (6)	– nur **$PdCl_6^{2-}$**	**$PtCl_4$** *d'rot* 370 °C Kette (6)	– nur **$PdBr_6^{2-}$**	**$PtBr_4$** *d'braun* 180 °C Kette (6)	– nur **PdI_6^{2-}**	**PtI_4** *dunkel* 130 °C Kette (6)	**PdO_2** *dunkel* 200° (Z) ?	**PtO_2**[d)] *dunkel* 450 °C $CaCl_2$ (6)
M(III)	**„PdF_3“** *orangef.* $Pd^{II/IV}$ e)	–	–	**„$PtCl_3$“** *d'grün* 435° (Z) $Pt^{II/IV}$ d)	–	**„$PtBr_3$“** *d'grün* 200° (Z) $Pt^{II/IV}$ d)	–	**„PtI_3“** *dunkel* 310° (Z) $Pt^{II/IV}$ d)	–[f)]	**„Pt_2O_3“**[f)] *d'braun* $Pt^{II/IV}$
M(II)	**PdF_2** *blass-violett* TiO_2 (6)	–	**α-$PdCl_2$**[g)] *rot* 600° (Z) Kette (4)	**β-$PtCl_2$**[h)] *grün* 581° (Z) Hex (4)	**$PdBr_2$** *dunkel* Zers.? Kette (4)	**$PtBr_2$** *dunkel* 250° (Z) Hex (4)	**PdI_2** *schwarz* Zers.?	**PtI_2** *schwarz* 360° (Z)	**PdO** *schwarz* 870 °C PtS (4)	**PtO** *schwarz-violett* PtS (4)

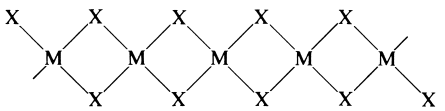
a) Von den **Halogenidoxiden** ist **$Pt^{V}OF_3$** (starkes Oxidationsmittel) sicher nachgewiesen, **$Pt^{VI}OF_4$** noch unsicher. – **b)** Man kennt auch **Sulfide**, **Selenide**, **Telluride**. Darüber hinaus existieren **Pentelide**, **Tetrelide**, **Trielide** (S. 1735). – **c)** **PtF_6:** Sdp. 69.1 °C; O_h-Symmetrie, KZ 6; **PtF_5:** Sdp. ca. 300 °C. – **d)** β-Form. **α-PtO_2**: Struktur noch unbekannt. – **e)** **PdF_3**-Struktur: hexagonal-dichteste F-Packung mit Pd(II) und Pd(IV) in $\frac{1}{3}$ der oktaedrischen Lücken; bezüglich PtX_3-Strukturen vgl. Text. – **f)** Man kennt auch **$Na_xM_3O_4$** ($x < 1$; für M = Pt auch $x = 0$). **g)** **β-$PdCl_2$** (*schwarzrot*) enthält wie β-$PtCl_2$ M_6Cl_{12}-Einheiten („β-$PtCl_2$-Struktur“). – **h)** Die *schwarzrote* Hochtemperaturform (**α-$PtCl_2$**) soll ecken- und kantenverbrückte $PtCl_4$-Einheiten enthalten.

Ausgangsprodukte für andere Pd- und Pt-Verbindungen sind $PdCl_2$ und $PtCl_4$ bzw. daraus zugängliches $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdCl_2(NCPh)_2]$ sowie $[PtCl_6]^{2-}$ wichtig. Von den **Halogenidoxiden** ist bisher nur $PtOF_3$ eindeutig charakterisiert worden.

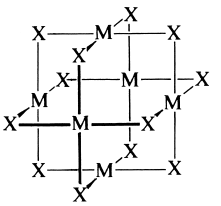
Darstellung. Durch kontrollierte *Fluorierung* von Pt und Pd mit Fluor in der Wärme und gegebenenfalls unter Druck entstehen *tiefrotes* **Platinhexafluorid PtF_6** (d^4-Elektronenkonfiguration) und **-pentafluorid PtF_5** (d^5) sowie *rotes* **Palladiumtetrafluorid PdF_4** (d^6) und **-trifluorid PdF_3** (d^6/d^4). Der Fluorokomplex $[PdF_6]^-$ von **PdF_5** (d^5) lässt sich durch *Oxidation* von PdF_4 mit KrF_2 in Anwesenheit von flüssigem HF sowie gelöstem NaF synthetisieren (Bildung von $NaPdF_6$), *braunes* **Platintetrafluorid PtF_4** (d^6) durch Einwirkung von BrF_3 auf $PtCl_2$ bei 200 °C. Die übrigen, *dunkelfarbenen Tetrahalogenide* **PtX_4** (d^6) sowie die *dunkelgrünen* bis *schwarzen* **Platintrihalogenide PtX_3** (d^6/d^4; X jeweils Cl, Br, I) lassen sich *aus den Elementen* in der Hitze gewinnen. Von den **Palladium-** und **Platindihalogeniden** erhält man *blassviolettes* **PdF_2** (d^8) durch Reduktion von PdF_4 mit Pd bei 930 °C bzw. von PdF_3 mit SeF_4 bei 100 °C, die übrigen *dunkelroten* Halogenide **PdX_2** und **PtX_2** (d^8; X jeweils Cl, Br, I) *aus den Elementen* (oberhalb 550 °C bildet sich *rotes* α-$PdCl_2$ und durch dessen Umwandlung unterhalb 550 °C *schwarzrotes* β-$PdCl_2$; aus $Pt + Cl_2$ entsteht *schwarzrotes* α-$PtCl_2$ und durch Thermolyse von $(H_3O)_2[PtCl_6]$ bei 250–300 °C *graugrünes* β-$PtCl_2$, das sich durch Tempern bei 500 °C in α-$PtCl_2$ umwandelt). Aus halogenidhaltigen wässrigen Pd(II)-Salzlösungen lassen sich $[PdCl_2(H_2O)_2]$, $[PdBr_2(H_2O_2)_2]$ und PdI_2 (unlöslich) auskristallisieren bzw. fällen.

Strukturen (vgl. Tab. 151 sowie S. 1759). Die isolierbaren Hexa-, Penta- und Tetrahalogenide des Palladiums und Platins kristallisieren – wie die analogen Halogenide der linken Periodennachbarn, Rhodium und Iridium – in Form von *Monomeren* (PtF_6 mit O_h-Symmetrie), *Tetrameren* (PtF_5 mit „VF_5-Struktur“), *Raumstrukturen* (PdF_4, PtF_4 mit „IrF_4-Struktur“) und *Kettenstrukturen* ($PtCl_4$, $PtBr_4$, PtI_4; über gemeinsame *gauche*-ständige Kanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpfte PtX_6-Oktaeder). Unter den Trihalogeniden nimmt *paramagnetisches* „PdF_3“ die „RhF_3-Raumstruktur“ ein, wobei die in $\frac{1}{3}$ der oktaedrischen Lücken einer hexagonal dichtesten F^--Packung lokalisierten Metallatome im Sinne der Formulierung $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$ abwechselnd *zwei-* und *vierwertig* sind (das enthaltene Pd(II) ist *paramagnetisch* (zwei ungepaarte Elektronen, $\mu_{mag} = 2.88$ BM), das Pd(IV) *diamagnetisch*). In analoger Weise enthalten die *dia-*

magnetischen Platintrihalogenide „PtX_3“ (X = Cl, Br, I) gemäß der Formulierung $PtX_2 \cdot PtX_4$ *zwei-* und *vierwertiges* Metall. Im „$PtCl_3$“ bildet etwa der $PtCl_4$-Teil *polymere* Ketten kantenverknüpfter $PtCl_6$-Oktaeder und der $PtCl_2$-Teil *hexamere* Baueinheiten $(PtCl_2)_6$ (s. u.). Unter den Dihalogeniden kristallisiert (*paramagnetisches*) PdF_2 mit einer *Raumstruktur* („Rutil-Struktur“), während die übrigen (*diamagnetischen*) Dihalogenide PdX_2 und PtX_2 (X = Cl, Br, I) sowohl *Ketten-* als auch *Inselstrukturen* aufweisen. Und zwar bildet α-$PdCl_2$ und $PdBr_2$ ebene *Bänder* mit quadratisch-planarer Anordnung der Halogenum die M-Atome (Fig. 342a; bzgl. α-$PdCl_2$ vgl. Tab. 151), β-$PdCl_2$, β-$PtCl_2$ und $PtBr_2$ hexamere Moleküle $[MCl_2]_6$ mit quadratisch-ebener X-Koordination der M-Atome (Fig. 342b; vgl. nicht-zentrierte „ZrI_2-Struktur“; Struktur von α-$PtCl_2$ bisher unbekannt).



(a) **α-$PdCl_2$, $PdBr_2$**



(b) **β-$PdCl_2$, β-$PtCl_2$, $PtBr_2$**

Fig. 342 Strukturen von α-$PdCl_2$ und $PdBr_2$ (a) sowie von β-$PdCl_2$, β-$PtCl_2$ und $PtBr_2$ (b).

Eigenschaften. Einige Kenndaten der Halogenide des Palladiums und Platins sind in Tab. 151 wiedergegeben. – Die Thermostabilität der *höheren* Halogenide MX_n der „Platinmetalle“ (Ru/Os; Rh/Ir; Pd/Pt) *sinkt* mit wachsendem *n*, mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens und für M in Richtung von links unten nach rechts oben. Hiernach stellt PdF_6 das instabilste Hexafluorid eines Platinmetalls dar. Tatsächlich lässt es sich (wie auch noch PdF_5) nicht synthetisieren, sodass RhF_6 das am wenigsten stabile, PtF_6 das zweitinstabilste Hexafluorid hinsichtlich eines „*Zerfalls*“ unter F_2-Abspaltung in die Elemente darstellt. Dass PtF_5 thermisch unbeständiger als PtF_6 ist, rührt daher, dass sich das Pentafluorid unter „*Disproportionierung*“ in stabiles PtF_4 und flüchtiges PtF_6 umwandeln kann. Entsprechend der Stabilitätsabnahme in Richtung Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid zersetzen sich $PtCl_4/PtBr_4/PtI_4$ um 370/180/130 °C in PtX_2, während sich PtF_4 auf über 600 °C unzersetzt erhitzen lässt.

Redoxreaktionen. Das Hexafluorid PtF_6 ist eines der stärksten *Oxidationsmittel*:

$$PtF_6 + \ominus \rightleftarrows PtF_6^-$$

und kann selbst Xenon zu XeF_2 sowie O_2 zu O_2^+ (S. 507) oxidieren. PtF_5 weist ebenfalls stark oxidierende Eigenschaften auf und vermag Wasser noch zu O_2 zu oxidieren. Aufgrund des edlen Charakters von Pd und Pt stellen aber selbst die zweiwertigen Metalle Oxidationsmittel dar. So lässt sich $PdCl_2$ in wässriger Lösung sehr leicht zu metallischem, feinverteiltem Palladium reduzieren, wovon man zum „*Nachweis von Kohlenoxid und Wasserstoff*“ Gebrauch macht (vgl. S. 269, 898):

$$PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow Pd + 2HCl + CO_2; \quad PdCl_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HCl.$$

In analoger Weise entsteht feinverteiltes Platin, wenn man eine wässrige Lösung von $PtCl_4$ (eingesetzt in Form von H_2PtCl_6, s. u.) mit Reduktionsmitteln umsetzt (vgl. „Pd-“ und „Pt-Mohr“, „-Schwarz“, „-Asbest“, S. 1723).

Säure-Base-Reaktionen. Die Hexa- und Pentahalogenide PtF_6 und PtF_5 reagieren mit Wasser heftig unter Redoxreaktion. Die Tetrahalogenide PtF_4 und PdF_4 *hydrolysieren* in Wasser, wogegen die Hydrolyse von $PtCl_4$, $PtBr_4$ und PtI_4 (analoge Pd-Halogenide sind unbekannt) kinetisch gehemmt ist, sodass das Tetrachlorid sogar aus Wasser *umkristallisiert* werden kann ($PtBr_4$ und PtI_4 sind *wasserunlöslich*). $PtCl_4$ löst sich in *Wasser* analog dem rechts benachbarten $AuCl_3$ zu einer „*Chlorohydroxosäure*“ $PtCl_4 \cdot 2H_2O \triangleq H_2[PtCl_4(OH)_2]$ und in *Salzsäure* unter Bildung der hydratisierten **Hexachloroplatin(IV)-säure $H_2[PtCl_6]$**, die auch beim Lösen von Platin in *Königswasser* entsteht. Sie lässt sich aus der wässerigen Lösung in Form *gelber* Kristalle der Zusammensetzung $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O \triangleq (H_7O_3)_2[PtCl_6]$ auskristallisieren, welche bis zum Dihydrat der Formel $H_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O \triangleq (H_3O)_2[PtCl_6]$ entwässert werden können. Eine der Hexachloroplatin(IV)-säure entsprechende, nicht isolierbare, hydratisierte **Hexachloropalladium(IV)-säure $H_2[PdCl_6]$**, die sich beim Auflösen von feinverteiltem Palladium in Königswasser bildet, ist sehr instabil (Übergang in $H_2[PdCl_4]$ unter Cl_2-Abgabe).

Die komplexe Natur der *sehr starken* Säure $(H_3O)_2[PtCl_6]$ (Smp. 60 °C) ergibt sich daraus, dass Silbernitrat *kein Silberchlorid*, sondern ein *gelbes* Silbersalz $Ag_2[PtCl_6]$ fällt. Unter den **Salzen** sind die in Form *goldgelber* Oktaeder kristallisierenden „*Hexachloroplatinate(IV)*“ $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $K_2[PtCl_6]$,

$Rb_2[PtCl_6]$ und $Cs_2[PtCl_6]$ (oktaedrisches $PtCl_6^{2-}$-Ion, s. u.) im Gegensatz zum entsprechenden Li- und Na-Salz sowie der ebenfalls als „Salz" beschreibbaren Verbindung $(H_3O)_2[PtCl_6]$ in Wasser schwer löslich, sodass sie zur Trennung der schwereren Alkalimetalle von den leichteren benutzt werden können. In analoger Weise bildet $[PdCl_6]^{2-}$ (oktaedrisch, gewinnbar aus $PdCl_4^{2-}$ und Cl_2) schwerlösliche „*Hexachloropalladate(IV)*" $(NH_4)_2[PdCl_6]$ und $M_2[PdCl_6]$ (M = K, Rb, Cs; oktaedrisches $PdCl_6^{2-}$-Ion, s. u.). Erhitzt man die Hexachloroplatin(IV)-säure auf 250–300 °C bzw. auf 400 °C bzw. auf schwache Rotglut, so erfolgt ein Zerfall unter Bildung von Platintetrachlorid bzw. von Platindichlorid bzw. von metallischem Platin in Form einer grauen, locker zusammenhängenden Masse („Pt-Schwamm"):

$$(H_3O)_2[PtCl_6] \xrightarrow[-2H_2O,\ -2HCl]{300\,^\circ C} PtCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{\text{ab } 370\,^\circ C} PtCl_2 \xrightarrow[-Cl_2]{\text{Rotglut}} Pt.$$

Die thermolabilere Hexachloropalladium(IV)-säure zerfällt viel leichter; demgemäß geben die Hexachloropalladate(IV) bereits beim *Kochen* Chlor unter Übergang in $[PdCl_4]^{2-}$ ab. Das Ammonium-Salz lässt sich wie das der Hexachloroplatin(IV)-säure thermisch bis zum Metall zersetzen (vgl. Darstellung von Pd, Pt).

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Platintetrachlorid bzw. von Hexachloroplatin(IV)-säure mit *Alkalilauge* werden die Chlorid-Ionen stufenweise durch Hydroxid-Ionen unter Bildung von $[PtCl_{6-n}(OH)_n]^{2-}$ ersetzt. Die als Endstufe ($n = 6$) entstehenden *blassgelben* „*Hexahydroxoplatinate(IV)*" $[Pt(OH)_6]^{2-}$ gehen beim Entwässern der angesäuerten Lösungen in fast wasserfreies PtO_2 über (s. u.). In analoger Weise bildet sich beim Versetzen von $[PdCl_6]^{2-}$ mit Alkalilauge wasserhaltiges PdO_2.

Unter den Dihalogeniden *hydrolysiert* PdF_2 bereits an feuchter Luft, während PdX_2 und PtX_2 analog PtX_4 (X jeweils Cl, Br, I) – kinetisch bedingt – nicht mit *Wasser* reagieren. Nur α-$PdCl_2$ ist in Wasser unter Bildung von *dunkelrotem* $[PdCl_2(H_2O)_2]$, das *auskristallisiert* werden kann, *löslich*, die übrigen Dihalogenide stellen *wasserunlösliche* Verbindungen dar (es lassen sich aber Benzollösungen erhalten). Beim Versetzen von MX_2 (X = Cl, Br, I) mit den entsprechenden *Halogenwasserstoffsäuren* HX lösen sich die Dihalogenide unter Bildung hydratisierter **Tetrahalogenometall(II)-säuren $H_2[MX_4]$** auf, die beim Behandeln mit *Alkalilaugen* in der Wärme in unlösliches, wasserhaltiges PdO und PtO übergeführt werden (s. u.).

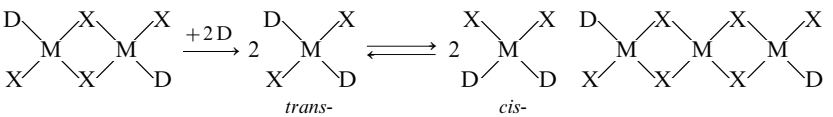
Von der „*Tetrachloropalladium(II)-säure*" $H_2[PdCl_4]$, welche sich auch beim Auflösen von feinverteiltem Palladium in heißem Königswasser bildet (in der Kälte entsteht $H_2[PdCl_6]$), und von der „*Tetrachloroplatin(II)-säure*" $H_2[PtCl_4]$ existieren *gelbbraune* bzw. *rote* Alkalimetall-**Salze** (auch durch Reduktion von $[MCl_6]^{2-}$ mit Hydrazin oder Oxalsäure erhältlich; quadratisch-planare $[MCl_4]^{2-}$-Ionen). Sie hydrolysieren in Wasser zum Teil gemäß:

$$[MCl_4]^{2-} \underset{+Cl^-}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} [MCl_3(H_2O)]^- \underset{+Cl^-}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} [MCl_2(H_2O)_2].$$

Komplexe der Pd- und Pt-Halogenide. Mit Halogenid-Ionen bilden die Palladium- und Platinhalogenide unter „Depolymerisation" eine Reihe von **Halogenokomplexen**, so die „*Pentahalogenide*" PtF_5 und das nicht existierende PdF_5 Fluorokomplexe **$[MF_6]^-$** (d^5, oktaedrisch), existierende und nicht existierende „*Tetrahalogenide*" MX_4 Halogenokomplexe **$[MX_6]^{2-}$** (d^6; oktaedrisch; aus $[MX_4]^{2-} + X_2$ bzw. $[PdCl_6]^{2-} + CsI$; M = Pd/Pt: *orangef./gelb* (X = F), *dunkelrot/dunkelgelb* (Cl), *schwarz/dunkelrot* (Br), *schwarz/schwarz* (I)) und die „*Dihalogenide*" MX_2 Halogenokomplexe **$[MX_4]^{2-}$** (d^8; quadratisch; M = Pd/Pt: *gelb/rot* (X = Cl), *dunkelrot/dunkelrot* (Br), *schwarz/schwarz* (I); bei Cl^- bzw. Br^--Überschuss Bildung von $PdCl_5^{2-}$, $PdBr_5^{2-}$, $PdBr_6^{3-}$) sowie **$[M_2X_6]^{2-}$** (M = Pd/Pt; X = Cl, Br, I; nur mit großen Gegenionen wie NR_4^+ stabil; kantenverknüpfte MX_4-Quadrate ohne MM-Bindungen; vgl. (a) mit D = X^-). In der **K_2PtCl_6-Struktur** besetzen die $PtCl_6$-Anionen (oktaedrischer Bau) jede übernächste kubische Lücke eines von den K-Kationen gebildeten einfachen Würfelgitters („anti-CaF_2-Struktur"). Die Struktur lässt sich auch als kubisch-dichteste Packung von $PtCl_6$-Baueinheiten beschreiben, deren tetraedrische Lücken durch Kalium besetzt sind.

Des weiteren bilden die *vier-* und *dreiwertigen Halogenide* mit anderen Donoren wie *Aminen*, *Phosphanen*, *Sulfanen* usw. Addukte. – **M(IV)-Donoraddukte.** Unter den *Tetrahalogeniden* MX_4 existiert $PdCl_4$ außer als $[PdCl_6]^{2-}$ z. B. auch als *tieforangefarbenes* Pyridinaddukt $[PdCl_4py_2]$ (oktaedrisch), das an feuchter Luft rasch Chlor abgibt. PtX_4 bildet sogar – im ausgeprägten Gegensatz zu PdX_4 – eine *sehr große Zahl* beständiger, *diamagnetischer*, oktaedrischer Komplexe, die sich von $[PtX_6]^{2-}$ durch Ersatz von X^- durch D ableiten: $[PtX_5D]^-$, *cis-* und *trans-*$[PtX_4D_2]$, *mer-* und *fac-*$[PtX_3D_3]^+$, *cis-* und *trans-*$[PtX_2D_4]^{2-}$, $[PtXD_5]^{3+}$ und $[PtD_6]^{4+}$ (X^- außer Halogenid auch als Pseudohalogenid, ferner OH^-, NO_2^-). Die Komplexe $[PtX_4(PR_3)_2]$ lassen sich mit $LiAlH_4$ in destillierbare *Hydridokomplexe* wie $[PtHCl_3(PEt_3)_2]$ oder *cis*, *cis*-$[PtH_2Cl_2(PR_3)_2]$ umwandeln. – **M(II)-Donorkomplexe.** In den von den *Dihalogeniden* MX_2 abgeleiteten *diamagnetischen*, quadratisch-planaren Komplexen $[MX_4]^{2-}$ können eben-

falls Halogenid-Ionen durch geeignete Donoren ersetzt sein: $[MX_3D]^-$, *cis*- und *trans*-$[MX_2D_2]$, $[MXD_3]^+$, $[MD_4]^{2+}$ (X^- außer Halogenid auch Pseudohalogenid, ferner OH^-, NO_2^-). Die Komplexe $[PdX_2(PR_3)_2]$ lassen sich mit $LiAlH_4$ in – nicht sehr stabile – *Hydridokomplexe* wie $[PdHCl(PEt_3)_2]$ umwandeln (ein $[NiHCl(PEt_3)_2]$ existiert nicht), die Komplexe $[PtX_2D_2]$ unter Beibehaltung ihrer quadratischen Konfiguration durch Anlagerung von Halogenen in oktaedrische Pt(IV)-Komplexionen $[PtX_4D_2]$ überführen. Die Addukte $[MX_2D_2]$ (b) entstehen etwa durch Einwirkung von D auf MX_2 (M = Pd, Pt) unter *Depolymerisation* des Halogenids auf dem Wege über die isolierbaren Komplexe $[MX_2D]_2$ (a) mit ebenfalls quadratisch-planarer Ligandenanordnung (letztere Komplexe bilden sich aus ersteren im Vakuum durch Donor-Eliminierung). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der unter CO-Druck aus $PdCl_2$ erhältliche *Carbonylkomplex* $[PdCl_2(CO)]_2$, dessen – wie in $BH_3 \cdot CO$ (S. 1066) – schwach gebundenes Kohlenoxid leicht wieder unter Bildung von $[PdCl_2]_x$ abgespalten werden kann (das in $SOCl_2$ gelöste Carbonyl liefert hierbei kristallines β-$PdCl_2$). Mit sehr sperrigen Phosphanen D = PR_3 (R = 3,5-$C_6H_3(Dip)_2$; Dip = 2,6-$C_6H_3iPr_2$) erfolgt die Depolymerisation von $PdCl_2$ nur bis zur Stufe (c).

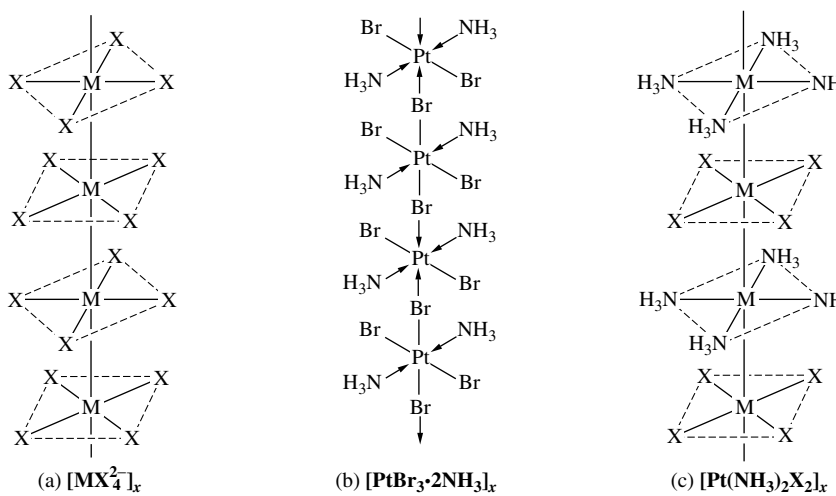


(a) **$[MX_2D]_2$** (b) **$[MX_2D_2]$** (c) **$[M_3X_6D_2]$**

In (a) kann wiederum Halogenid X^- durch andere Säurereste und auch neutrale Donatoren ersetzt sein. Die Tendenz von Liganden X′, die bei gemischten Komplexen $[Pt_2X_4X'_2]^{2-}$ die Brückenstellung einnehmen, wächst in der Reihenfolge $X^- = SnCl_3^- < Cl^- < Br^- < I^- < SR^- < PR_2^-$.

Die zunächst durch Spaltung von (a) erhältlichen *trans*-konfigurierten Komplexe (b) isomerisieren sich gegebenenfalls in *cis*-konfigurierte Komplexe. Der *Konfigurationswechsel* wird hierbei durch Basen (= Donoren oder Lösungsmittel) katalysiert (bezüglich des Mechanismus der *thermischen Isomerisierung* vgl. S. 1393; die *photochemische Isomerisierung* erfolgt über einen tetraedrischen Zwischenzustand). *Cis*- und *trans*-Formen lassen sich aber auch gezielt synthetisieren. Z. B. erhält man *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, wenn man in dem von $[PtCl_4]^{2-}$ abgeleiteten Komplex $[PtCl_3(NH_3)]^-$ ein weiteres Cl^- durch NH_3 ersetzt, während *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ entsteht, wenn man umgekehrt in dem von $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ abgeleiteten Komplex $[PtCl(NH_3)_3]^+$ ein weiteres NH_3 durch Cl^- substituiert (vgl. hierzu *trans*-Effekt, S. 1384).

Die quadratisch-planaren Baueinheiten der Pt(II)-Komplexe sind vielfach parallel übereinander geschichtet, sodass die Pt-Atome in einer Reihe liegen. Als Beispiel veranschaulicht Fig. 343 die Stapelung der $[PtCl_4]^{2-}$-Ionen (anders als angedeutet nicht gestaffelt; die K^+-Ionen verknüpfen im Kristall die einzelnen $[PtX_4]^{2-}$-Stapel miteinander über ionische Bindungen). Der relativ große PtPt-Abstand von 3.5 Å spricht dabei gegen wesentliche Bindungsbeziehungen zwischen den einzelnen Pt-Atomen (die längs der PtPt-Achse ausgerichteten d_{z^2}-Orbitale sind mit je 2 Elektronen besetzt). Auch bei vielen anderen Komplexen der d^8-Ionen (Co^+, Rh^+, Ir^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}) wie z. B. $[Rh(CO)_2(acac)]$ oder [(Dimethylglyoximato)$_2$Ni] (vgl. Formel (a) auf S. 1715) ist das Stapel-Bauprinzip verwirklicht. Erwähnenswert er-



(a) **$[MX_4^{2-}]_x$** (b) **$[PtBr_3{\cdot}2NH_3]_x$** (c) **$[Pt(NH_3)_2X_2]_x$**

Fig. 343 Struktur von $[MX_4^{2-}]_x$ (a) (M = Pd, Pt; X = Cl, CN), von $[PtBr_3 \cdot 2NH_3]_x$ (b), von $[M(NH_3)_2X_2]_x$ (c) (M/X = Pd/Cl, Pt/Cl, Pd/N_3).

scheint in diesem Zusammenhang das mit dem „*Reiset'schen Salz*" $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (s. o.) isomere „*grüne Magnus'sche Salz*" $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ („$PtCl_2 \cdot 2NH_3$"), das 1828 von Gustav Magnus beschrieben wurde und der ältestbekannte Amminkomplex des Platins ist. In ihm sind gemäß Fig. 343 c alternierend die quadratisch-ebenen Kationen $Pt(NH_3)_4^{2+}$ und Anionen $PtCl_4^{2-}$ übereinander geschichtet (PtPt-Abstände ca. 3.3 Å), ein Bauprinzip, das sich auch bei vielen anderen Verbindungen $[MD_4]^{2+}[M'X_4]^{2-}$ wiederfindet (M = Pd, Pt, Cu; M′ = Pd, Pt; D = NH_3, NH_2Me; X = Cl, SCN, CN, N_3). Gemischte Komplexe der „*Trihalogenide*" wie etwa $PtBr_3 \cdot 2NH_3$ enthalten in der Regel wie MX_3 keine dreiwertigen, sondern *zwei-* und *vierwertige* Metalle. Demgemäß baut sich die Verbindung $PtBr_3 \cdot 2NH_3$ gemäß dem in Fig. 343 b veranschaulichten Strukturbild aus planaren $PtBr_2(NH_3)_2$- und oktaedrischen $PtBr_4(NH_3)_2$-Einheiten auf.

Verwendung. $PdCl_2$ hat in Verbindung mit Kupferchlorid besondere Bedeutung als homogener Katalysator für die technisch durchgeführte Luftoxidation von Alkenen zu Aldehyden und Ketonen erlangt, z. B. $CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3{-}CH{=}O$ („*Wacker-Hoechst-Prozess*" von J. Smidt und Mitarbeitern; Näheres S. 1741). *Cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (**„Cisplatin"**) verhindert im Organismus die Teilung von Zellen – insbesondere von Krebszellen – und hatte deshalb große Bedeutung als „*Antitumormittel*" („*Cytostatikum*") erlangt (die *trans*-Verbindung ist wirkungslos)[14]. Ein großes medizinisches Problem stellt allerdings die hohe *Toxizität* der Verbindung dar. Man sucht deshalb nach alternativen Mitteln, unter denen **„Carboplatin"**, das sich von Cisplatin durch Ersatz von 2 Cl gegen O-haltige Chelatliganden ableitet, am wichtigsten ist.

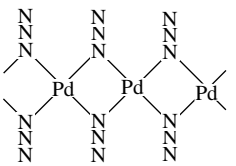
Cyanide (S. 1759). Versetzt man Pd^{2+}- bzw. $PtCl_4^{2-}$-Salzlösungen mit $Hg(CN)_2$ so erhält man *gelbe* Niederschläge von polymerem **Palladium-** und **Platindicyanid M(CN)$_2$** (das Dicyanid $Pt(CN)_2$ ist auch durch Erhitzen von $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ oder aus $K_2Pt(CN)_4 + HCl$ zugänglich). Sie lösen sich in Anwesenheit von KCN unter Bildung der *diamagnetischen farblosen* **Tetracyanometallat(II)-Ionen $[M(CN)_4]^{2-}$** (16 M-Außenelektronen; vgl. S. 1759), welche aus Wasser in Form von Salzen wie $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (*weiß*, der Komplex geht bei 100 °C in das Monohydrat über), $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (*gelbgrün*; kann zum *gelben* Monohydrat entwässert werden), $Cs_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (*hellblau*), $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$ (*gelbgrün*, fluoresziert grüngelblich bei Einwirkung von Kathoden-, Röntgen- sowie radioaktiven Strahlen und dient zum „*Nachweis dieser Strahlen*") auskristallisieren.

In „*Tetracyanoplatinaten(II)*" liegen Stapel von quadratisch-planaren $Pt(CN)_4^{2-}$-Ionen vor (Fig. 343 a), die durch die Kationen verknüpft sind (analogen Bau weisen wohl die „*Tetracyanopalladate(II)*" auf). Durch *Oxidation* mit Chlor oder Brom lässt sich das *farblose* Trihydrat von $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (Oxidationsstufe von Pt: +2) in das *bronzefarbene* Trihydrat von $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3}$ (Oxidationsstufe von Pt: +2.3) verwandeln. Die Verbindung („*Krogmanns Salz*") hat noch die gleiche Struktur wie nichtoxidiertes $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (die Halogenid-Ionen besetzen mit den Kalium-Ionen Lücken zwischen den $[Pt(CN)_4]^{2-}$-Stapeln, Fig. 313 a), die PtPt-Abstände haben sich jedoch von 3.48 Å im Ausgangsprodukt auf 2.87 Å verkürzt (PtPt-Abstand im Pt-Metall: 2.775 Å), sodass also nunmehr PtPt-Wechselwirkungen bestehen (teilweiser Elektronenabzug aus den d_{z^2}-Orbitalen). Die Verbindung stellt nun gewissermaßen ein „eindimensionales Metall" dar und wirkt dementsprechend als *eindimensionaler elektrischer Leiter* (elektrische Leitfähigkeit ca. $400\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$; zum Vergleich $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$: $5 \times 10^{-7}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ Pt: $9.4 \times 10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Analoge „lineare" Metalle liegen etwa in $[Pt(CN)_4]^{1.75-}$, $[Ptox_2]^{1.64-}$, $[Ir(CO)_2Cl_2]^{1.75-}$ vor.

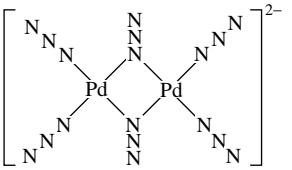
Die Oxidation von $K_2[Pt(CN)_4]$ mit Chlor, Brom oder Iod X_2 führt über teilhalogenierte Stufen (s. o.) letztendlich zu $K_2[Pt(CN)_4X_2]$, einem Cyanokomplex des *vierwertigen* Platins. Die *farblosen*, *diamagnetischen*, oktaedrischen **Hexacyanometallat(IV)-Ionen $[M(CN)_6]^{2-}$** (18 M-Außenelektronen; vgl. S. 1759) bilden sich andererseits durch Einwirkung von KCN auf $[PdCl_6]^{2-}$ (in Anwesenheit von $S_2O_8^{2-}$) bzw. $[PtF_6]^{2-}$. Von Interesse sind hierbei eine Reihe von *Hexacyanoplatinaten*(IV) $M^{II}[Pt(CN)_6]$ (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg), die beim Vereinigen wässeriger Lösungen von $K_2[Pt(CN)_6]$ und $M(NO_3)_2$ als kristalline Stoffe ausfallen und – falls die Fällung in Anwesenheit von Gasen wie Ar, Kr, Xe, N_2, O_2, CO, CH_4, CH_3F, CH_2F_2, H_2S unter Druck vorgenommen wurde – Gasmoleküle in ihre Kristallstruktur einschließen (ähnlich verhalten sich die Palladate $M^{II}[Pd(CN)_6]$). In den Kristallen liegen die Gasmoleküle hierbei *maximal so verdichtet* vor, wie in freien Gasen erst bei Drücken um 240 bar und Normaltemperatur (die Gasdichte hängt von den Gitterkonstanten, d. h. von der Art der zweiwertigen Kationen ab). Zerstört man derartige *Einschlussverbindungen* („*Clathrate*", vgl. S. 530) durch Erhitzen, Zermahlen oder Auflösen, so entweichen pro 1 cm^3 Einschlussverbindung maximal 227.6 cm^3 Gas unter Normalbedingungen. Den „Wirtskristallen" kommt hierbei die in Fig. 335 a, S. 1651 veranschaulichte Struktur zu; die „Gastgasmoleküle" besetzen die kubischen Lücken (der Wirtskristall kann gemäß Fig. 335 a maximal 8 Gasmoleküle pro Elementarzelle beherbergen; in Fig. 335 b ist eine halbbesetzte Elementarzelle wiedergegeben).

Azide (S. 1761). Die Einwirkung von 2 Äqivalenten NaN_3 auf $Pd(NO_3)_2$ in Wasser liefert hochexplosives **Palladiumdiazid $Pd(N_3)_2$** als *braunschwarzen*, bei 117 °C detonierenden Niederschlag. Es ist polymer und bildet Ketten (f) mit α,α-Azidbrücken und quadratisch-planar koordiniertem Pd(II). Eine Depolymerisation des Diazids erfolgt einerseits mit Pyridin unter Bildung des *orangegelben*, nicht explosiven, oberhalb

161 °C thermolysierenden Addukts **$[Pd(N_3)_2py_2]$** (quadratisch-planar, gewinnbar aus $Pd(NO_3)_2$ und NaN_3 in Pyridin/Wasser; man kennt auch **$[Pd(N_3)_2(PPh_3)_2]$**), andererseits mit Azid unter Bildung von *orangebraunem* **Tetraazidopalladat(II) $[Pd(N_3)_4]^{2-}$** (quadratisch-planar). Letzteres Ion ist als $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$-Salz aus $Pd(NH_3)_4Cl_2$ und NaN_3 in Wasser gewinnbar. In ihm liegen gemäß (e) Stapel von sich abwechselnden quadratisch-planaren Ionen $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ und $[Pd(N_3)_4]^{2-}$ vor (PdPd-Abstände 3.04 Å). Ein weiteres „*Azidopalladat(II)*" stellt **$[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$** (g) dar (isoliert als $AsPh_4^+$-Salz, quadratisch-planar koordinierte Pd^{2+}-Ionen). *Palladiumtetraazid* $Pd(N_3)_4$ sowie *Platindi-* und *Platintetraazid* $Pt(N_3)_2$ und $Pt(N_3)_4$ sind bisher unbekannt. Von letzteren beiden Aziden leiten sich jedoch *orangerotes* **Tetraazidoplatinat(II) $[Pt(N_3)_4]^{2-}$** (quadratisch-planar; bei 185 °C zersetzliches $AsPh_4^+$-Salz, gewinnbar aus K_2PtCl_4, NaN_3 und $AsPh_4^+Cl^-$) sowie *orangerotes* **Hexaazidoplatinat(IV) $[Pt(N_3)_6]^{2-}$** ab (oktaedrisch; bei 205 °C zersetzliches $AsPh_4^+$-Salz, gewinnbar aus H_2PtCl_6, NaN_3 und $AsPh_4^+Cl^-$). Man kennt darüber hinaus das *farblose* Phosphanaddukt **$[Pt(N_3)_2(PPh_3)_2]$**.



(f) **$[Pd(N_3)_2]_x$**



(g) **$[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$**

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Mit *Sauerstoff* bilden Palladium und Platin gemäß Tab. 151 (S. 1727) die *binären* Verbindungen **PtO_3** (schlecht charakterisiert), **MO_2**, **Pt_2O_3** (H_2O-haltig), **M_3O_4** (Na-haltig) und **MO**, ferner **$M(OH)_2$** (schlecht charakterisiert), von *Schwefel, Selen* und *Tellur* kennt man u. a. die Verbindungen **MX_2** und **MY**.

Palladium- und Platinoxide sowie „-hydroxide" (vgl. Tab. 151, S. 1727, sowie S. 1762). Darstellung, Eigenschaften. Fügt man zu einer wässrigen $PdCl_6^{2-}$ bzw. $PtCl_6^{2-}$-Lösung verdünnte *Natronlauge* (z. B. in Form von Na_2CO_3), so scheidet sich *dunkelrotes*, wasserhaltiges **Palladiumdioxid PdO_2** („*Palladium(IV)-oxid*"; nach Trocknung *schwarz* und *säure-* sowie *alkaliunlöslich*) bzw. *gelbes*, wasserhaltiges **Platindioxid PtO_2** („*Platin(IV)-oxid*"; nach Entwässerung *schwarz* und *alkaliunlöslich*; auch aus $PtCl_4^{2-} + NaNO_3$ zugänglich) ab. Beide Dioxide wirken als starke *Oxidationsmittel* (vgl. Potentialdiagramm, S. 1725) und *zerfallen* ab 200 °C (PdO_2) bzw. über 400 °C (PtO_2) rasch in Sauerstoff und die Monoxide (PdO_2 gibt bereits bei Raumtemperatur langsam Sauerstoff ab). Bei der *anodischen Oxidation* von PtO_2 in KOH entsteht *rotbraunes* **Platintrioxid PtO_3** („*Platin(VI)-oxid*"), das als *starkes Oxidationsmittel* u. a. HCl in Cl_2 überführt.

Beim Erhitzen von Pd auf 600 °C bzw. von Pt auf 430 °C bildet sich in einer *Sauerstoffatmosphäre* (im Falle von Pt unter 8 bar Druck) *schwarzes*, in Säure unlösliches **Palladiummonoxid PdO** („*Palladium(II)-oxid*"; auch durch Schmelzen von $PdCl_2 + NaNO_3$ bei 600 °C erhältlich) bzw. in Säuren unlösliches *schwarzviolettes* **Platinmonoxid PtO** („*Platin(II)-oxid*"; bei längerer O_2-Einwirkung auf Pt soll **Pt_3O_4** entstehen). Versetzt man andererseits Pd(II)- und Pt(II)-haltige Lösungen mit Natronlauge, so fällt säurelösliches, *gelbbraunes* „Pd(II)-" und *schwarzes* „Pt(II)-oxid-Hydrat" $MO \cdot xH_2O \approx$ **„$M(OH)_2$"** aus. Ersteres Hydrat lässt sich zum Unterschied von letzterem nicht ohne geringfügige Sauerstoffabgabe zu MO *entwässern*, letzteres Hydrat wird im Gegensatz zu ersterem von Luftsauerstoff zu hydratisiertem **Pt_2O_3** oxidiert. Beide Monoxide stellen *Oxidationsmittel* dar (PdO wird bereits bei Raumtemperatur von H_2 unter Aufglühen zum Metall reduziert) und *zerfallen* ab 875 °C (PdO) bzw. ab 950 °C (PtO) in die Elemente.

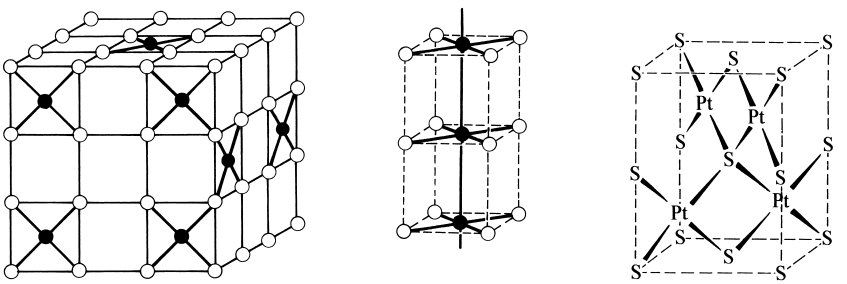
Von den M(II)- und M(IV)-Sauerstoffverbindungen wirken *erstere* als *Basen*, *letztere* als *Säuren* und – wenig ausgeprägt – auch als *Basen*. So bilden sich beim Lösen von Pd(II)- und Pt(II)-oxid-Hydrat in starker wässeriger *Perchlorsäure* die „*Tetraaquametall(II)-Ionen*" $[M(H_2O)_4]^{2+}$ (quadratisch-planar; zur Gewinnung von $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ setzt man wässrige Lösungen von $[PtCl_4]^{2-}$ mit Ag^+-Salzen um: $PtCl_4^{2-} + 4\,Ag^+ + 4\,H_2O \rightarrow Pt(H_2O)_4^{2+} + 4\,AgCl$), während sich Pd(IV)- und Pt(IV)-oxid-Hydrat in

starker *Natronlauge* zu „*Hexahydroxometallaten(IV)*“ $[M(OH)_6]^{2-}$ umsetzen (oktaedrisch; zur Gewinnung setzt man wässrige Lösungen von $[MCl_6]^{2-}$ mit OH^- um):

$$\text{„}M(OH)_2\text{“} + 2H^+ \rightleftarrows M^{2+} + 2H_2O; \qquad MO_2 + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [M(OH)_6]^{2-}.$$

Bei der – ebenfalls möglichen – Auflösung der hydratisierten Dioxide in *Salzsäure* entstehen gemäß $MO_2 + 6HCl \rightarrow H_2MCl_6 + 2H_2O$ „*Hexachlorometallate(IV)*“ $[MCl_6]^{2-}$.

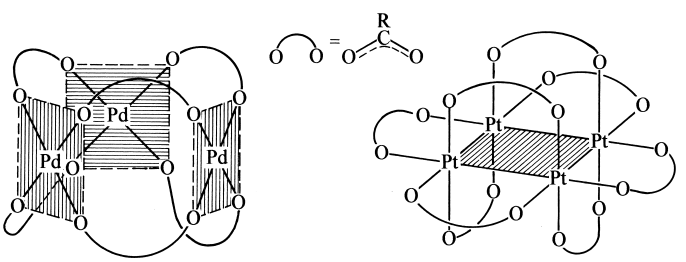
Strukturen. **PdO** und wohl auch **PtO** kristallisieren anders als viele Monoxide nicht mit der NaCl-, sondern mit der „PtS-Struktur“ (s. u. sowie Fig. 344c). Demgegenüber weist **PtO_2** die für Dioxide übliche „Rutil-Struktur“ auf, allerdings in einer verzerrten Form („$CaCl_2$-Struktur“). Der Bau von **PdO_2** ist noch *unbekannt*. Eine ungewöhnliche Struktur besitzt schließlich **Pt_3O_4**. Sie leitet sich von der $Na_xM_3O_4$-Struktur (M = Pd, Pt; $x < 1$) ab. Und zwar bilden die O-Atome in $NaPt_3O_4$ eine kubisch-einfache Packung, deren kubische Lücken zu $\frac{1}{4}$ mit Na^+ besetzt sind, während die Pt-Atome jeweils zwei gegenüberliegende Flächen von Na-freien O_8-Würfeln zentrieren (vgl. Fig. 344a). Die Pt-Atome bilden demgemäß lineare Ketten in den drei Raumrichtungen (keine gemeinsamen Pt-Atome; PtPt-Abstände 2.79 Å) und sind quadratisch-bipyramidal von vier O- und zwei Pt-Atomen koordiniert (vgl. Fig. 344b; die Na^+-Ionen besetzen Würfel, deren Flächen Pt-frei sind). Im Falle von $Na_xPt_3O_4$ – aber nicht $Na_xPd_3O_4$ – existiert das MO-Gerüst auch in Abwesenheit von Natrium. Man nutzt PdO sowie PtO_2 („Adams“ Katalysator) als *Katalysatoren* bei *Hydrierungen*.



(a) **Pt_3O_4** (b) **Pt_3O_4** (Ausschnitt) (c) **PtS**

Fig. 344 (a, b) Ausschnitt aus der Struktur von Pt_3O_4 (meist Na-haltig); o = O-Atome; ● = Pt-Atome; die Pt-Atome durchziehen in linearen Ketten (b) den Kristall in den drei Raumrichtungen. – (c) Ausschnitt aus der PtS-Struktur.

Dampft man die Lösung von $PdO \cdot xH_2O$ in Säuren wie Schwefel-, Salpeter-, Essigsäure ein, so hinterbleiben kristalline **Salze von Oxosäuren** des zweiwertigen Metalls, z. B. *rotbraunes* „*Palladium(II)-sulfat*“ $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ (*olivgrünes* Monohydrat), *braunes* „*Palladium(II)-nitrat*“ $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ bzw. *braunes* „*Palladium(II)-acetat*“ $Pd(OAc)_2$. Letzteres Salz ist *trimer*, und zwar werden in ihm gemäß Formel (a) Pd-Atome, die an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks lokalisiert sind, paarweise durch jeweils zwei Acetatreste verbunden (die PdPd-Abstände von 3.15 Å sprechen gegen Metallkontakte). Das analoge „*Platin(II)-acetat*“ $Pt(OAc)_2$ ist *tetramer*. In ihm werden gemäß Formel (b) die Pt-Atome, welche hier die Ecken eines Quadrats besetzen, ebenfalls paarweise durch jeweils zwei Acetatreste verknüpft (die PtPt-Abtände von 2.495 Å deuten auf PtPt-Wechselwirkungen). Als Beispiele für Salze der vierwertigen Metalle seien $[Pd(OH)_2(NO_3)_2]$ und $[Pt(SO_3F)_4]$ genannt.



(a) **$[Pd(OAc)_2]_3$** (b) **$[Pt(OAc)_2]_4$**

Palladate, Platinate (Oxokomplexe von Pd, Pt). Da die Neigung der Bildung von Übergangs-**Metallaten** mit wachsender Ordnungszahl eines Metalls innerhalb der Perioden abnimmt, verwundert es nicht, dass bisher nur vergleichsweise wenige Palladate und Platinate bekannt geworden sind, z. B. $Na_xM_3O_4$ (vgl. Fig. 343a, b), $Na_2Pd(OH)_6$ (*rotbraun*, Zerfall > 170 °C; analog: K-, Cs-Salz), $BaPt(OH)_6$ (*gelb*), $BaPtO_3$ (aus $BaPt(OH)_6$), $SrPtO_6$.

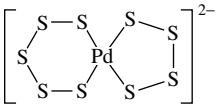
Aqua- und verwandte Komplexe von Pd, Pt. Aqua-Komplexe. „*Hexaaquapalladium(IV)*-" und „*-platin(IV)-Ionen*" $[M(H_2O)_6]^{4+}$ sind unbekannt; es existieren nur die hydratisierten Metalldioxide $MO_2 \cdot xH_2O$ (s. o.). Demgegenüber lassen sich die *sauer* wirkenden **Tetraaquapalladium(II)-** und **-platin(II)-Ionen $[M(H_2O)_4]^{2+}$** gewinnen (s. o.), welche bisher nicht in Form von Salzen kristallisiert werden konnten. Als weitere M(II)- und M(IV)-Komplexe mit **sauerstoffhaltigen Liganden** seien folgende, aus M(II)-Salz- bzw. wässrigen MX_6^{2-}-Lösungen mit Oxosäureanionen hervorgehenden „*Acidokomplexe*" genannt: $[M^{II}(ox)_2]^{2-}$, $[M^{II}(NO_2)_4]^{2-}$, $[Pt^{IV}(NO_2)_6]^{2-}$, $[Pt^{IV}(NO_3)_6]^{2-}$. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der gemäß $2\,Pt(PPh_3)_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2(Ph_3P)_2PtO_2 + 2\,Ph_3PO$ zugängliche „*Peroxokomplex*" $(Ph_3P)_2PtO_2$, in welchem O_2^{2-} *side-on* an zweiwertige Pt gebunden ist (die beiden P- und O-Atome liegen mit Pt in einer Ebene; vgl. S. 1760); er reagiert mit vielen ungesättigten Verbindungen X=Y wie SO_2, CO_2, R_2CO, $R_2C{=}C(CN)_2$ unter Einschiebung von XY in die PtO-Bindung (Ausbildung fünfgliedriger PtOOXY-Ringe).

Ammin-Komplexe. Löst man *Hexahalogenoplatinate(IV)* $[PtX_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) in flüssigem Ammoniak, so entsteht auf dem Wege über $[PtX_n(NH_3)_{6-n}]^{(4-n)+}$ ($n = 5 - 1$) sowie $[(NH_3)_4Pt(\mu\text{-}NH_2)_2Pt(NH_3)_4]^{6+}$ letztendlich das **Hexaamminplatin(IV)-Ion** $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ (oktaedrisch; isolierbar z. B. als Halogenid, als Sulfat). Die Ammoniakate $[Pd(NH_3)_6]^{4+}$ (bisher unbekannt) und $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ sind isoelektronisch mit $[Rh(NH_3)_6]^{3+}/[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ (vgl. S. 1703) sowie $[Ru(NH_3)_6]^{2+}/[Os(NH_3)_6]^{2+}$ (vgl. S. 1674). Dementsprechend bildet $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ wie letztere mit Liganden L Monosubstitutionsprodukte $[PtL(NH_3)_5]^{n+}$ (L z. B. H_2O, Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NO_2^-, SO_3^{2-}). Zu ihrer Bildung geht man u. a. von $[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$ (gewinnbar aus $PtCl_6^{2-}$ und NH_3) aus, dessen Chlorid sich in langsamer Reaktion durch L substituieren lässt. Unter den weiteren Komplexen mit **stickstoffhaltigen Liganden** seien das aus PtX_6^{2-} und KNH_2 in fl. NH_3 gewinnbare *Hexaamidoplatinat(IV)* $[Pt(NH_2)_6]^{2-}$ sowie die **„Tetraamminpalladium(II)"** sowie **„-platin(II)-Ionen $[M(NH_3)_4]^{2+}$** erwähnt, die sich durch Einwirkung von NH_3 auf $[MCl_4]^{2-}$ gewinnen und u. a. als Halogenide oder Nitrate isolieren lassen (vgl. auch „*Magnus'sches Salz*" $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, S. 1730). Analog NH_3 bildet $H_2NCH_2CH_2NH_2$ mit den zweiwertigen Metallen Komplexe $[M(en)_2]^{2+}$.

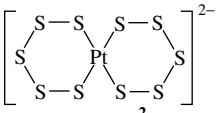
Palladium- und Platinsulfide, -selenide, -telluride. Beim Erwärmen von Pd oder Pt mit Schwefel bilden sich die in Salpetersäure unlöslichen, aber in $(NH_4)_2S$ löslichen „*Metallmonosulfide*" **MS** und – darüber hinaus – die in HNO_3 löslichen „*Metalldisulfide*" **MS_2** als *braune* (PdS), *grüne* (PtS) sowie *stahlgraue* Pulver (PdS_2, PtS_2). Das Sulfid PdS lässt sich auch in Form *blauer*, das in der Natur als „*Cooperit*" vorkommende Sulfid PtS in Form *stahlgrauer* Kristalle erhalten. Analog den Sulfiden sind die Selenide und Telluride **MSe**, **MTe** sowie **MSe_2**, **MTe_2** aus den Elementen zugänglich (man kennt darüber hinaus Pd_4Se und $PdSe_3$ sowie Pt_3Te und Pt_2Te_3). Strukturen. Den *Disulfiden*, die oberhalb 600 °C (PdS_2) bzw. 225 °C (PtS_2) zerfallen, liegt im Falle von PdS_2 (quadratisch-planares Palladium) die „Pyrit-Struktur" mit zweiwertigem Pd und Disulfid-Anionen S_2^{2-}, im Falle von PtS_2 (oktaedrisches Platin) „CdI_2-Struktur" mit vierwertigem Pt und Monosulfid-Anionen S^{2-} zugrunde, während PdS und PtS nicht die für Monosulfide typische NiAs-Struktur, sondern die **„PtS-Struktur"** einnehmen. Gemäß Fig. 344c liegen hierbei planare Bänder aus *trans*-kantenverknüpften PtS_4-Quadraten parallel nebeneinander. Sie sind auf beiden Seiten über gemeinsame Schwefelatome mit entsprechenden Bändern, die senkrecht zu ersteren verlaufen, verknüpft. Platin ist hiernach planar von 4 S-Atomen, Schwefel verzerrt tetraedrisch von vier Pt-Atomen koordiniert (PtSPt-Winkel je zweimal 97.5° und 115°, SPtS-Winkel je zweimal 82.5° und 97.5°). PdO und PtO sind analog, CuO und AgO ähnlich wie PdS und PtS gebaut (die zwei Sätze von Bändern verlaufen bei CuO und AgO nicht senkrecht zueinander). Von den *Seleniden* und *Telluriden* haben PdTe bzw. PtTe die für Monohalogenide typische „*Nickelarsenid-Struktur*", $PdSe_2$ wie PdS_2 die „*Pyrit-Struktur*" und $PdTe_2$ bzw. $PtTe_2$ die „CdI_2-Struktur".

Neben MS und MS_2 sind einige **Polysulfido-** und **Polyselenido-Komplexe** von Pd und Pt von Interesse, die aus MX_4^{2-} sowie MX_6^{2-} und Polysulfiden bzw. -seleniden zugänglich sind. Erwähnt seien **$[Pd^{II}S_9]^{2-}$** ≙ $[Pd(S_4)(S_5)]^{2-}$ (c) (analog: $[Pd(S_5)(S_6)]^{2-}$), dimeres **$[Pd^{II}S_{14}]^{2-}$** ≙ $[Pd_2(S_7)_4]^{4-}$ (e), **$[Pt^{II}S_{10}]^{2-}$** ≙ $[Pt(S_5)_2]^{2-}$ (d), **$[Pt^{IV}S_{15}]^{2-}$** ≙ $[Pt(S_5)_3]^{2-}$ (f) (analog $[Pt(S_6)_3]^{2-}$, $[Pt(S_5)(S_6)_2]^{2-}$), **$[Pt^{IV}Se_{12}]^{2-}$** ≙ = $[Pt(Se_4)_3]^{2-}$ (vgl. $Pt(S_5)_3^{2-}$). In ihnen ist M(II) quadratisch-planar von 4 bzw. M(IV) oktaedrisch von 6 Y-Atomen umgeben (in letzteren Fällen Edelgaskonfiguration). Auch existieren Verbindungen des Typs

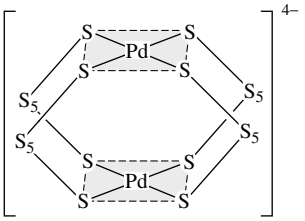
$(R_3P)_2Pt^{II}Y_n$, z. B. $[(PPh_3)_2PtS_4]$, $[(diphos)PtSe_4]$ mit fünfgliederigen MY_4-Ringen, ferner aus $(R_3P)_2Pt$ (R_3P = $ArMe_2P$; Ar z. B. 2,4,6-$C_6H_2(Bsi)_3$; Bsi = $(Me_3Si)_2CH$) und Schwefel bzw. Selen zugängliche Disulfido- und Diselenidokomplexe $(R_3P)_2PtY_2$, in welchen S_2^{2-} und Se_2^{2-} side-on am zweiwertigen Pt gebunden vorliegt (dreigliederige PtY_2-Ringe; planare P_2PtY_2-Gerüste). Letztere Verbindungen sind in fester Phase luftstabil und zerfallen in Lösung langsam gemäß $(R_3P)_2PtY_2 \rightarrow 2R_3PY + Pt$.



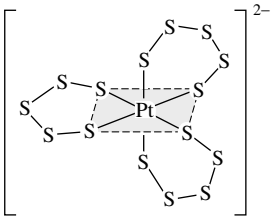
(c) **$[PdS_9]^{2-}$**



(d) **$[PtS_{10}]^{2-}$**



(e) **$[Pd_2S_{28}]^{4-}$**



(f) **$[PtS_{15}]^{2-}$**

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Die Bildungstendenz von **Nitriden** sowie **Nitridokomplexen** bzw. von **Carbiden** des *Palladiums* und *Platins* ist wie die der übrigen Platinmetalle (Rh, Ir, Ru, Os) gering (Pt- und N-Atome bilden in der Gasphase bei hohen Temperaturen die kurzlebigen Moleküle PtN, PtN_2 und $(PtN)_2$). Eine *Nitrierung* kann aber offensichtlich bei hohen N_2-Drücken und Temperaturen erzwungen werden, wie die Bildung von **Platinmononitrid PtN** bei einem Druck von 450–500 kbar und einer Temperatur von über 2000 K (1727 °C) lehrt. Die *schwarze* Verbindung (Struktur bisher unbekannt) ist unter Normalbedingungen metastabil und zerfällt um 200 °C in Pt-Metall und molekularen Stickstoff. Als weitere binäre PdN- bzw. PtN-Verbindung sei das **Azid PdN_6** = $Pd(N_3)_2$ sowie die hiervon sowie von $Pt(N_3)_4$ abgeleiteten **Azidopalladate** und **-platinate** $[Pd(N_3)_4]^{2-}$, $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$ und $[Pt(N_3)_6]^{2-}$ genannt (S. 1731). Mit den Stickstoff- und Kohlenstoffhomologen sowie mit Bor vereinigen sich Pd und Pt zu einer Reihe von Verbindungen, so den **Phosphiden** und **Arseniden** PdP_2, $PdAs_2$, PtP_2, $PtAs_2$, den **Siliciden** Pd_3Si, Pd_2Si, PdSi, Pt_5Si_2, Pt_2Si, PtSi, $PtSi_2$ sowie den **Boriden** Pd_3B, Pd_5B_2, Pt_2B (vgl. S. 755, 829, 924, 1048).

Darüber hinaus bilden Palladium und Platin viele Verbindungen mit *stickstoff-* und *kohlenstoffhaltigen Resten* (vgl. hierzu Ammin- und verwandte Komplexe sowie Organische Verbindungen des Palladiums und Platins, S. 1734, 1739).

2.2.5 Palladium- und Platinkomplexe

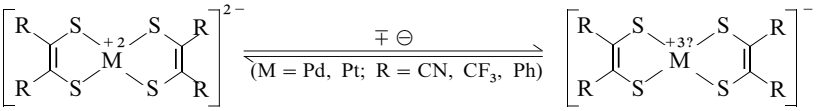
Ähnlich wie im Falle des Übergangs von Ru/Os zu Rh/Ir (vgl. S. 1697) sinkt die **Oxidationsstufenspannweite** beim Übergang von Rh/Ir zu Pd/Pt – wenn auch weniger einschneidend – von -1 bis $+6$ auf 0 bis $+5/+6$ mit d^{10}- bis $d^{5/4}$-Elektronenkonfiguration. Auch nimmt die Zahl der Komplexe der *sechs-* und *fünfwertigen* Metalle in gleicher Richtung deutlich ab, sodass man von Pd(VI) bisher keinen, von Pd(V) nur einen Komplex (PdF_6^-) kennt, und selbst im Falle von Platin, das wie alle schwereren Übergangsmetall-Homologen noch leichter hohe Oxidationsstufen bildet, existieren nur wenige Verbindungsbeispiele der Wertigkeiten VI und V (PtF_6, PtO_3?, $PtOF_4$?, PtF_5, $PtOF_3$). Eine reichhaltige Komplexchemie weisen insbesondere die *null-, zwei-* und *vierwertigen* Metalle auf, wobei die Bildungstendenz der vierwertigen Stufe beim Platin erwartungsgemäß stärker als beim Palladium ausgeprägt ist. Komplexe der *ein-* und *dreiwertigen* Metalle weisen andererseits in der Regel *Metall-Metall-Bindungen auf*.

Anwendung haben u. a. Pd(II)-Komplexe als Katalysatoren für die *Alkenoxidation* („*Wacker-Prozess*“; vgl. S. 1741), ferner als Katalysatoren für die *Olefinorganylierung* (S. 1742) gefunden. Nachfolgend sei kurz auf *klassische* sowie *Metallcluster-Komplexe* eingegangen (bezüglich der π-Komplexe von Pd und Pt vgl. S. 1742, 1837f).

Klassische Komplexe fanden bereits in den vorstehenden Unterkapiteln Erwähnung (vgl. *Hydrido-*, *Halogeno-*, *Cyano-*, *Aqua-*, *Amminkomplexe* usw.).

Metall(IV)-Komplexe (d^6). Alle Komplexe mit *vierwertigem* Palladium oder Platin sind *diamagnetisch* (low-spin; t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration) und weisen *oktaedrischen* Bau auf. Die Pt(IV)-Komplexe sind thermodynamisch *stabiler* und kinetisch *inerter* als die Pd(IV)-Komplexe (bezüglich der Substitutionsgeschwindigkeiten und -mechanismen vgl. S. 1385).

Metall(III)-Komplexe (d^7). Klassische Komplexe des dreiwertigen Palladiums und Platins konnten bis heute nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wo die *stöchiometrische Zusammensetzung* M(III)-Verbindungen nahelegt, handelt es sich in der Regel um Pt(II,IV)-Verbindungen (vgl. z. B. die Trihalogenide MX_3 sowie das Addukt $PtBr_3 \cdot 2NH_3$; S. 1730). Und wo sowohl die Zusammensetzung als auch die *Gleichartigkeit* aller Metallzentren wie im Falle der durch Einelektronen-Oxidation von M(II)-1,2-Dithiolatkomplexen erzeugbaren Verbindungen auf eine Dreiwertigkeit der Metalle weisen,



deuten ESR-spektroskopische Untersuchungen darauf, dass im Wesentlichen eine Oxidation der Liganden und nur untergeordnet eine solche der Metallzentren erfolgt. Analoges gilt auch noch für $[M(S_2C_2R_2)_2]$. Am ehesten ist dreiwertiges Platin noch in $[Pt(C_6Cl_5)_4]^-$ verwirklicht. Komplexe mit Pt_2^{6+}-Clusterionen mit dreiwertigem Pt treten demgegenüber häufig auf (s. u.).

Metall(II)-Komplexe (d^8). Die – sehr zahlreichen – Komplexe des zweiwertigen Palladiums und Platins, welche den homologen Ni(II)-Verbindungen ähneln, aber thermodynamisch *stabiler* und kinetisch *inerter* als letztere sind (vgl. hierzu S. 1382), weisen im Allgemeinen einen *quadratisch-planaren* Bau auf und sind *diamagnetisch* ($e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2$-Elektronenkonfiguration; vgl. S. 1361). Der im Falle von d^8-Ionen wirksame Jahn-Teller Effekt und die Tatsache, dass bei den Elementen der 2. und insbesondere 3. Übergangsreihe die Aufspaltung der d-Atomorbitale im oktaedrischen Ligandenfeld stärker als bei den Elementen der 1. Übergangsreihe ist (S. 1357), hat also bei Pd(II) und Pt(II) im Normalfalle eine vollständige Abdissoziation zweier *trans*-ständiger Liganden des Ligandenoktaeders zur Folge. Man kennt aber auch *diamagnetische* M(II)-Komplexe mit *oktaedrischem*, *quadratisch-pyramidalem* oder *trigonal-bipyramidalem* Bau wie $[PdCl_2(diars)_2]$, $[PdClL]^+$ und $[MIL'_]^+$ (diars = o-$(Me_2As)_2C_6H_4$, L′ = $As(o\text{-}Ph_2AsC_6H_4)_3$, L = o-$(o\text{-}Me_2AsC_6H_4AsMe)_2C_6H_4$). Ferner werden fünffach koordinierte Zwischenstufen bei nucleophilen Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen durchlaufen (S. 1382).

Niederwertige M-Komplexe. Man kennt eine Reihe *diamagnetischer* und *tetraedrisch* gebauter M(0)-Komplexe (d^{10}) des Palladiums und Platins, so etwa „*Phosphankomplexe*" wie $M(PF_3)_4$ (S. 1794) bzw. $M(PR_3)_4$ (*gelb*, gewinnbar aus $MCl_4^{2-} + PR_3$ durch Reduktion mit Hydrazin oder $NaBH_4$ in H_2O/EtOH). Die Triorganylphosphankomplexe geben in Lösung bei Raumtemperatur PR_3 in einer Gleichgewichtsreaktion ab, z. B.: $M(PPh_3)_4 \rightleftarrows M(PPh_3)_3 + PPh_3 \rightleftarrows M(PPh_3)_2 + 2PPh_3$. Die Neigung zur Abspaltung von Phosphanmolekülen wächst mit deren Sperrigkeit. So lässt sich $Pt(PR_3)_2$ mit den sperrigen Resten R = Cyclohexyl sogar in Substanz isolieren. Die wichtigsten Reaktionen von $M(PR_3)_4$ (R insbesondere Ph) sind *oxidative Additionen* der nach PR_3-Abspaltung enstehenden „ungesättigten" M(0)-Komplexe. So wird etwa $Pt(PPh_3)_4$ mit HCl in $PtHCl(PPh_3)_2$, mit CO in $Pt(CO)(PPh_3)_3$, mit O_2 in $Pt(O_2)(PPh_3)_2$, mit S_8 in $Pt(S_4)(PPh_3)_2$, mit C_2H_4 in $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ und mit CY_2 (Y = O, S) in $Pt(CY_2)(PPh_3)_2$ überführt (es existieren analoge Pd-Komplexe). Näheres S. 1812f.

Im Unterschied zu M(0,II,IV)-Komplexen und in Analogie zu M(III)-Komplexen existieren M(I)-Komplexe (d^9) des Palladiums und Platins in der Regel nur in nicht-klassischer, diamagnetischer Form mit Metallclusterzentren (s. u.).

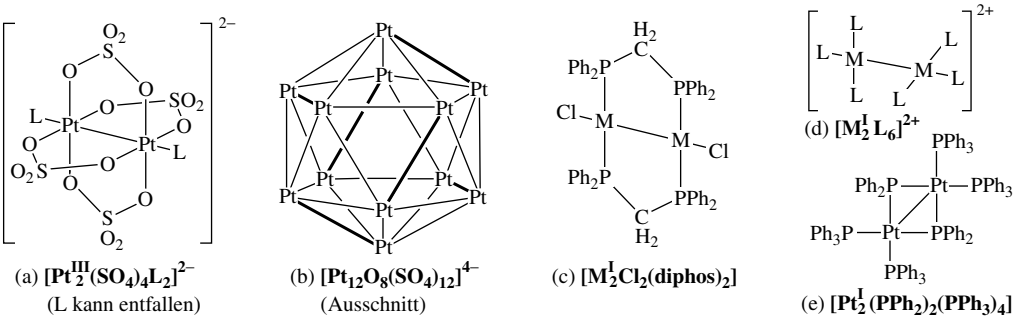
Nichtklassische Komplexe („*Metallcluster*"). Von *ein-* bis *dreiwertigem* Palladium und Platin kennt man ähnlich wie von den linken Periodennachbarn Rh/Ir, Ru/Os, Tc/Re und Mo/W (vgl. S. 1580, 1603, 1678, 1705) eine Reihe von Komplexen mit **Dipalladium-** und **Diplatin-Clusterionen M_2^{n+}** ($n \leq 6$) z. B.:

Ion (Außenelektronen)	M_2^{2+} (18 e$^-$)	M_2^{4+} (16 e$^-$)	M_2^{5+} (15 e$^-$)	M_2^{6+} (14 e$^-$)
Elektronenkonfiguration		$(\sigma\pi\delta)^8(\sigma\pi\delta)^{*8}$	$(\sigma\pi\delta)^8(\sigma\pi\delta)^{*7}$	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*4}$
Bindungsordnung	1	„0"	0.5	1.0
Beispiele[a]	$[Pd_2Cl_2(dppm)_2]$	$[Pd_2(form)_4]$	$[Pd_2(form)_4]^+$	$[Pd_2Cl(pyS)_4]^+$
	$[Pt_2Cl_2(dppm)_2]$	$[Pt_2(pop)_4]^{4-}$	$[Pt_2Br(pop)_4]^{4-}$	$[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$
PdPd-Abstände [Å]	2.6 ± 0.1	> 3.0	?	?
PtPt-Abstände [Å]	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1	≈ 2.8	2.60 ± 0.15

a) dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$; pop = Pyrophosphit $H_2P_2O_5^{2-}$; form = Bis(tolyl)formamid(p-Tol)N⋯CH⋯N(p-Tol)$^-$; pySH = 2-Mercatopyridin.

Darüber hinaus sind Komplexe mit **größeren Metallclusterzentren** beider Elemente bekannt.

Dipalladium(III)- und Diplatin(III)-Cluster. Lässt man auf $[Pt(NO_2)_3]^{2-}$ Schwefelsäure einwirken, so bildet sich das Ion $[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (a) mit einem Pt_2^{6+}-Komplexzentrum (PtPt-Einfachbindung; PtPt-Abstand 2.461 Å). Das Ion (a) entspricht dem Ion $[Rh_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$ (Pt_2^{6+} ist isoelektronisch mit Rh_2^{4+}; man vergleiche hierzu auch $[Mo_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$ und $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ mit Mo_2^{4+}- und Re_2^{6+}-Clusterionen: jeweils MM-Vierfachbindung). Die axialen H_2O-Moleküle von $[Pt_2^{III}(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ lassen sich leicht durch andere Liganden wie Me_2SO, NH_3, Cl^-, Br^-, CN^-, NO_2^- oder OH^- austauschen; auch existieren Komplexe, in denen die Sulfatreste in (a) durch Hydrogenphosphat HPO_4^{2-}, Pyrophosphit $H_2P_2O_5^{2-} \triangleq O_2PH{-}O{-}HPO_2^{2-}$, Carboxylat RCO_2^- und ähnliche Liganden substituiert sind. Das durch Reaktion von $[PtCl_4]^{2-}$ mit Pyrophosphoriger Säure erhältliche Ion $[Pt_2^{II}(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$ lässt sich etwa mit Halogenen X_2 auf dem Wege über $[Pt_2X(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$ (Pt_2^{5+}; PtPt-Abstand 2.793 Å für X = Br) zu $[Pt_2^{III}X_2(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$ oxidieren (Pt_2^{6+}; PtPt-Abstand 2.723 Å für X = Br). In analoger Weise führt die Oxidation von $[Pd_2^{II}(form)_4]$ zu $[Pd_2(form)_4]^+$ (Pd_2^{5+}; form = ArN⋯CH⋯NAr, Ar = *para*-Tolyl), die von $[Pd_2^{II}(pyS)_4]$ in Anwesenheit von Cl^- über $[Pd_2(pyS)_4]^+$ (Pd_2^{5+}) zu $[Pd_2^{III}Cl(pyS)_4]^+$ (Pd_2^{6+}; pyS^- = Deprotonierungsprodukt von 2-Mercaptopyridin). Beim Erhitzen von $Pt(NO_3)_2$ mit konz. H_2SO_4 auf 350 °C entsteht neben $[Pt(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (a) – als erstes Oxidsulfat des Platins – das *dunkelrote* Ion $[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]^{4-}$ (jeweils NH_4^+-Salze), das sich aus sechs, über 8 O^{2-}-Ionen verknüpfte $[Pt_2^{III}(SO_4)_2]^{2+}$-Ionen aufbaut, und zwar besetzen hierbei die Pt-Atome die 12 Ecken eines Ikosaeders (b) mit abwechselnd kürzeren (Pt_2-Hanteln; fette Bindungen) und längeren Kanten, die O-Atome zentrieren von den 20 Dreiecksflächen jene 8 nur durch längere Kanten begrenzten Flächen und verknüpfen dadurch jeweils 3 Pt_2-Hanteln, die SO_4-Ionen überdachen die restlichen 12 Dreiecksflächen (jeweils 2 O-Atome von SO_4^{2-}-Tetraedern sind hierbei chelatisierend an eine Pt_2-Hantel gebunden, ein weiteres O-Atom besetzt die terminale Position einer weiteren Hantel; jede Pt_2-Hantel wird von 2 SO_4^{2-}-Ionen überbrückt).



(a) **$[Pt_2^{III}(SO_4)_4L_2]^{2-}$** (L kann entfallen)

(b) **$[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]^{4-}$** (Ausschnitt)

(c) **$[M_2^{I}Cl_2(diphos)_2]$**

(d) **$[M_2^{I}L_6]^{2+}$**

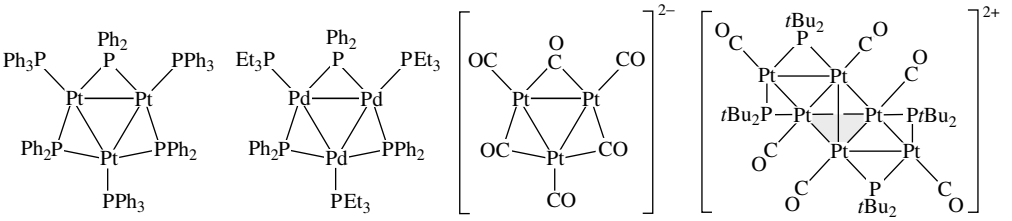
(e) **$[Pt_2^{I}(PPh_2)_2(PPh_3)_4]$**

Dipalladium(II)- und Diplatin(II)-Cluster. Die zweiwertigen Ionen der Nickelgruppenelemente sollten keine M_2^{4+}-Gruppen mit MM-Bindungen bilden, da sowohl alle bindenden als auch antibindenden σ-, π-, und δ-Molekülorbitale mit den vorhandenen $2 \times 8 = 16$-Außenelektronen der beiden M^{2+}-Ionen besetzt wird. Tatsächlich bilden jedoch einige quadratisch-planar koordinierte M^{2+}-Komplexe wie Bis(glyoximato)nickel(II) (S. 1715) oder Tetracyanoplatinat(II) (S. 1730) in fester Phase Stapel mit schwachen MM-Bindungen (MM-Abstände > 3 Å). Analoge schwache Bindungsbeziehungen liegen wohl auch in den oben erwähnten Komplexen $[Pt_2(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$, $[Pd_2(form)_4]$ oder $[Pd_2(pyS)_4]$ vor. In jedem Falle führt eine Oxidation zur deutlichen MM-Bindungsverstärkung in den betreffenden Komplexen (s. oben und „Krogmanns Salz", S. 1731). Eine besondere Tendenz zur Ausbildung von MM-Bindungen zeigt das zweiwertige Platin, wie aus der tetrameren Struktur von $Pt(OAc)_2$ mit einem Pt_4^{8+}-Zentralcluster (quadratisch, kurze PtPt-Bindungen von 2.495 Å; vgl. S. 1733) hervorgeht.

Dipalladium(I)- und Diplatin(I)-Cluster. Ersetzt man die härteren O- und N-haltigen Donatoren durch weichere C-, P-, As- und S-haltige Liganden, so bilden sich Metallcluster-Komplexe auch mit einwertigem Palladium und Platin. So lassen sich etwa durch Einwirkung von Methylisonitril auf die Chlorokomplexe $[MCl_4]^{2-}$ gemäß $2\,MCl_4^{2-} + 8\,MeNC + 2\,H_2O \rightarrow [M_2(CNMe)_6]^{2+} + 8\,Cl^- + CO_2 + 2\,MeNH_3^+$ „*Hexakis(isonitril)dimetall(I)-Ionen*" $[M_2(CNMe)_6]^{2+}$ (b) gewinnen (quadratisches Pd(I) bzw. Pt(I); PdPd-Abstand 2.531 Å; man kennt auch einen entsprechend gebauten Komplex $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ des minus einwertigen Nickels). Als weitere Beispiele seien die Komplexe $[M_2^{I}Cl_2(diphos)_2]$ (c) (quadratisch-planares $M^{I} = Pd^{I}$, Pt^{I}, PdPd-Abstand 2.652 Å), $[Pt_2^{II}(PPh_3)_2(diphos)_2]^{2+}$ (PPh_3 anstelle Cl^- in (c)) sowie $[Pt_2(PPh_2)_2(PPh_3)_4]$ (d) genannt, ferner $[M_2Cl_4(CO)_2]^{2-}$ (M = Pd, Pt; gewinnbar aus MCl_4^{2-} und CO; Struktur: $Cl_2M(\mu\text{-}CO)_2MCl_2$ mit MM-Einfachbindung, PtPt-Abstand 2.58 Å).

Oligopalladium- und Oligoplatin-Cluster. Liganden wie CO, CNR oder PR_3 stabilisieren zudem Cluster mit mehr als zwei einwertigen oder geringerwertigen Pd- bzw. Pt-Atomen. So entsteht z. B. bei der Reaktion von $[Pd_2(CNMe)_6]^{2+}$ (d) mit $[Pd(CNMe)_2]_x$ das Ion $[Pd_3(CNMe)_8]^{2+} = L_3Pd{-}PdL_2{-}PdL_3^{2+}$ (jeweils quadratisch-planare Pd-Koordination, gestaffelte Anordnung der Liganden L = CNMe wie in

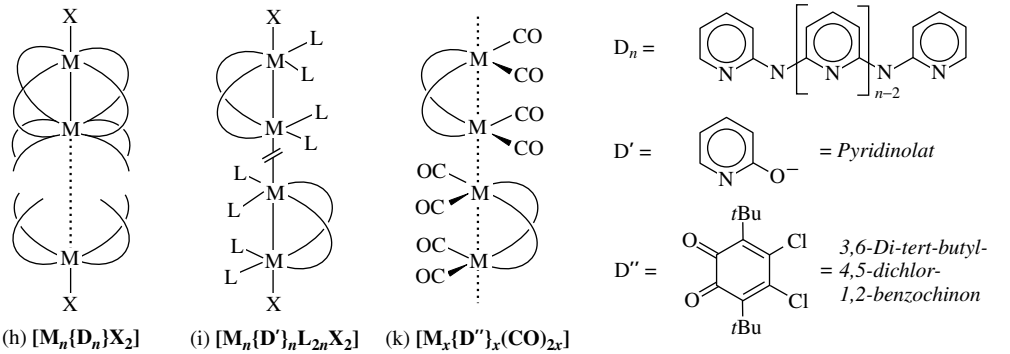
(d)). Andererseits bildet sich beim Kochen einer Benzollösung von $[Pt(PPh_3)_4]$ neben (e) (PtPt-Abstand 2.60 Å) der Komplex (f) (PtPt-Abstand 2.79 Å) und beim Kochen von $[PdCl(PPh_3)_3]^+$ unter reduzierenden Bedingungen in Anwesenheit von PEt_3 der Komplex (g) (PdPd-Abstand 2.90 Å). Analog (g) sind die aus $Pd_2^0dba_3$ (Formel (b), S. 1739) und Isonitrilen gewinnbaren Komplexe $[Pd(CNR)_2]_3$ gebaut (Pd(I) gegen Pd(0), PPh_2 und PPh_3 gegen C≡NR ersetzt; R z. B. Cyclohexyl C_6H_{11}: PdPd-Abstand 2.65 Å).



(f) **$[Pt_3(PPh_2)_3(PPh_3)_3]$** (g) **$[Pd_3(PPh_2)_3(PEt_3)_3]$** (h) **$[Pt_3(CO)_6]^{2-}$** (i) **$[Pt_6(CO)_6(PtBu)_4]^{2+}$**

Erwähnt seien des Weiteren die Komplexe $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ ($n = 2$–10; gewinnbar aus $[Pt_2Cl_4(CO)_2]^{2-}$/Na/CO ($n = 2$–6) bzw. $[Pt_3(CO)_6]_2^{2-}/SbCl_3$ ($n = 8$)), in welchen Bausteine des Typs (h) übereinander geschichtet und durch PtPt-Bindungen miteinander verbunden sind ($n = 2$–6; für $n = 8$: $[Pt_3(CO)_6]_7$-Einheiten über $Pt_3(CO)_6$ zu eindimensionalen Ketten („*Platinkabel*“) verknüpft (vgl. S. 1730). Beim Kochen von $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ in Acetonitril bildet sich zudem der Komplex $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$, dessen Pt_{19}^{4-}-Cluster die Struktur eines doppelt-zentrierten Doppelikosaeders hat (vgl. S. 1801). Auch die übrigen Metalle der VIII. Nebengruppe bilden derartige Carbonylate mit „kompakten“ Metallatomclusterzentren unterschiedlicher Struktur (vgl. S. 1799). Erwähnt sei auch der durch Einwirkung von CF_3SO_3H auf $[Pt_3H(PtBu_2)_3(CO)_2]$ (Ersatz von PPh_2 in (f) gegen $PtBu_2$, von 2 PPh_3 gegen 1 H und 2 CO) hervorgehende Komplex $[Pt_6(PtBu_2)_4(CO)_6]^{2+}$.

Während der CO-Ligand *dreidimensionale* Metallatomcluster stabilisiert, können geeignete Chelatliganden wie D_n (vgl. Formelbild) mit aufgereihten Donoratomen *eindimensionale* Metallatomcluster zugänglich machen. Letztere sind als **eindimensionale Metallleiter** von Interesse. Beispielsweise konnten mit $D_3/D_5/D_7/D_9$ Ketten aus drei M-Atomen (M = Cr, Ru, Co, Rh, Ni, Cu)/fünf M-Atomen (M = Cr, Ni)/sieben M-Atomen (M = Cr, Ni)/neun M-Atomen (M = Ni) hergestellt werden (X jeweils Halogen).



(h) **$[M_n\{D_n\}X_2]$** (i) **$[M_n\{D'\}_nL_{2n}X_2]$** (k) **$[M_x\{D''\}_x(CO)_{2x}]$**

Nichtklassische Komplexe mit Metallatomketten lassen sich auch aus M_2- oder M-haltigen Komplexen (vgl. S. 1603, 1631, 1678, 1705) durch reduktive oder oxidative Verknüpfung der Metallatome erzeugen. Voraussetzung für deren Bildung ist die Anwesenheit sterisch anspruchsloser Donoren, die die intermolekularen Wechselwirkungen in axialer Richtung nicht behindern. So erhält man etwa durch Reaktion von *cis*-$[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ mit Pyridinolat D′ (vgl. Formelbild) auf dem Wege über einen Diplatinkomplex den *blauen* Tetraplatinkomplex $[Pt_4\{D'\}_4(NH_3)_8]^{5+}$ (vgl. (i): M = Pt; L = NH_3; X entfällt). Ein anderer **Platinblau-Komplex** ist etwa $[Pt_8(CH_3CONH)_8(NH_3)_{16}]^{10+}$ (vgl. (i): M = Pt; CH_3CONH^- anstelle von D′; L = NH_3, X entfällt). In entsprechender Weise bilden auch andere Metalle der Platingruppe nichtklassische Komplexe mit Metallatomketten. Beispiele sind: $[Rh_4(Pyrazolato)_4(CNtBu)_8]^{2+}/[Ir_4I(Pyrazolato)_4(CNtBu)_8]$ (vgl. (i): M = Rh, Ir; Pyrazolato $C_3H_3N_2^-$ anstelle von D′; X entfällt ganz oder zur Hälfte; L = *t*BuNC), $[Ir_6I_2\{D'\}_6(CO)_{12}]$ (vgl. (i): M = Ir; L = CO; X = I). Eine solvatisierte eindimensionale Rh-Atomkette liegt dem durch langsame Reduktion von $[Rh_2(MeCN)_{10}]^{4+}$ (vgl. Formel (b) auf S. 1705) an einer Pt-Elektrode gebildeten Komplex $[Rh(MeCN)_4^{1.5+}]_\infty[1.5\,BF_4^-]_\infty$ zugrunde. In ihm sind quadratisch-planare $Rh(MeCN)_4$-Einheiten über RhRh-Bindungen zu einer unendlichen Kette mit RhRh-Abständen von – alternierend – 2.84 und 2.93 Å verknüpft (vgl. hierzu Stapelkomplexe anderer

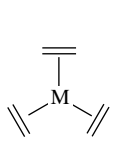
Metalle, S. 1730). Der Komplex wirkt als *Halbleiter*. In analoger Weise sind in dem aus $Rh_4(CO)_{12}$ mit dem 1,2-Benzochinonderivat D″ (vgl. Formelbild) in Pentan erhältlichen Komplex (k) (*schwarze* Nadeln) Einheiten $Rh_2\{D''\}_2(CO)_4$ mit quadratisch-planar koordiniertem Rh über RhRh-Bindungen zu einer unendlichen Kette verknüpft. Die Rh-Atome geben hierbei unter Übergang in Rh^+- bzw. Rh^{2+}-Ionen teils ein, teils zwei Elektronen an D″ ab (mittlere Oxidationsstufe von Rh: +1.33). Der Komplex wirkt als *metallischer Leiter*!

2.2.6 Organische Verbindungen des Palladiums und Platins[16]

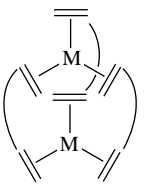
Palladium- und Platinorganyle

Homoleptische Palladium- und Platinorganyle PdR_n und PtR_n mit *σ-gebundenen organischen Resten* R existieren wie entsprechende Organyle des gruppenhomologen Nickels (S. 1720) bzw. der Periodennachbarn Rhodium und Iridium (S. 1706) in der Regel nicht als solche. Doch kennt man Organyle des *null*- bis *vierwertigen* Palladiums und Platins mit *donorstabilisiertem* Zentralelement, mit *π-gebundenen organischen Liganden* sowie mit *anorganischen* neben *organischen Resten*. M(V)- und M(VI)-organyle sind noch unbekannt. Die *Darstellung* der Pd- und Pt-organyle erfolgt auf ähnlichen Wegen wie die der Rh- und Ir-organyle (s. dort).

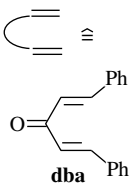
Palladium(0)- und Platin(0)-organyle (d^{10}). Man kennt von Pd und Pt eine Reihe von „*Tris(η²-alken)*"- und „*Bis(carben)-palladium(0)*"- sowie „*-platin(0)-Komplexen*" (a) und (c) mit trigonal-planar und digonal-koordiniertem Zentralelement. Beispiele für **π-Komplexe** sind etwa $[M(Norbornen)_3]$, $[Pt(CH_2{=}CH_2)_2(CF_2{=}CF_2)]$. Besonders leicht lässt sich *purpurrotes* $[Pd(dba)_3]$ (a) aus Na_2PdCl_4 und überschüssigem „**Di**benzyliden**a**ceton" PhCH═CH—CO—CH═CHPh (dba) in Ethanol und Gegenwart von NaOAc synthetisieren (Analoges gilt für Pt). Gelöst in organischen Medien, geht der Komplex unter Abspaltung von dba in die Pd(0)-Verbindung $Pd_2(dba)_3$ (b) über, welche in Form von $Pd_2(dba)_3 \cdot dba \triangleq$ „$Pd(dba)_2$" auskristallisiert. „$Pd(dba)_2$" stellt eine häufig genutzte Pd(0)-Quelle dar. In analoger Weise stabilisiert die Ph-freie Verbindung $(CH_2{=}CH)_2CO$, aber auch $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2O$ oder $(CH_2{=}CH{-}SiMe_2)_2O$ nullwertiges Pd und Pt. Auch kennt man „*Bis(η³-allyl)-palladium(0)*"- und „*-platin(0)-Komplexe*" $[M(CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH_2)_2]$ mit digonal-koordiniertem M. Unter den **Carben-Kom-**

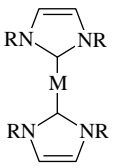


(a) **[M(^{2}-Alken)$_3$]**

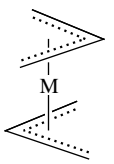


(b) **[$Pd_2(dba)_3$]**

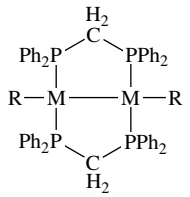




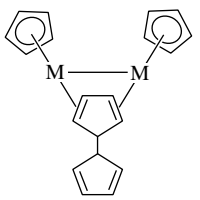
(c) **[M(Carben)$_2$]**



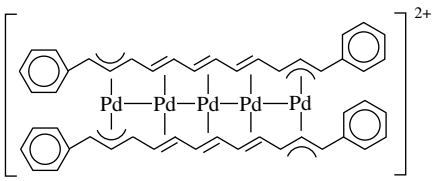
(d) **[M(^{3}-Allyl)$_2$]**



(e) **[M_2R_2(diphos)$_2$]**



(f) **MCp_2**



(g) **[Pd_5{Ph(CH═CH)$_6$Ph}$_2$]$^{2+}$**

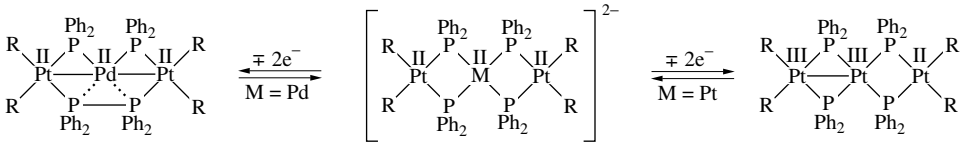
[16] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: „*Palladium*", „*Platinum*" (vgl. Vorwort); HOUBEN-WEYL: „*Palladium, Platinium*", **13/9** (1984/86); P.M. Maitlis: „*The Organic Chemistry of Palladium*", Acad. Press, London 1971/75; U. Belluco: „*Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*" Acad. Press, London 1974; J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel: „*Olefinoxydation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren*", Angew. Chem. **74** (1962) 93–102; Int. Ed. **1** (1962) 80; A. Angulió: „*Olefin Oxidation with Palladium(II) Catalysis in Solution*", Adv. Organomet. Chem. **5** (1967) 321–352: V.K. Jain, G.S. Rao, L. Jain: „*The Organic Chemistry of Platinum(IV)*", Adv. Organomet. Chem. **27** (1987) 113–168; L.J. Farrugia: „*Heteronuclear Clusters Containing Platinum and the Metals of the Iron, Cobalt, and Nickel Triads*", Adv. Organomet. Chem **31** (1990) 301–391; U. Christmann, R. Vilar: „*Einfach koordinierte Palladiumspezies als Katalysatoren in Kreuzkupplungen*", Angew. Chem. **117** (2005) 370–378; Int. Ed. **44** (2005) 366; T. Murahashi, H. Kurosawa: „*Organopalladium complexes containing palladium-palladium bonds*", Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 207–228; M.T. Reetz, J.G. de Vries: „*Ligand-free Heck reactions using Low Pd-Loading*", Chem. Commun. (2004) 1559–1563.

plexen sind solche des Typs (e) mit sperrig-substituierten nucleophilen Carbenen isolierbar (sie stellen Beispiele homoleptischer Pd- und Pt-Komplexe mir σ-gebundenen Organylgruppen dar). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die mit (c) verwandten **Phosphan-Komplexe** $M(PR_3)_n$ ($n = 4, 3, 2$) mit tetraedrisch-/trigonal-planar-/ und digonal-koordiniertem Metall (mit der Raumerfüllung von PR_3 wächst die Tendenz der Komplexe zur Abspaltung von PR_3; als Intermediate treten offensichtlich auch Komplexe $M(PR_3)$ auf). Man kennt ferner *gemischt-alken- und phosphanhaltige M(0)-Komplexe* $[M(PR_3)(\eta^2\text{-Alken})_2]$ und $[M(PR_3)_2(\eta^2\text{-Alken})]$. Des Weiteren sei auf den aus $[Pd_2(dba)_3]$ und $[Pd(NCMe)_4]^{2+}$ in Anwesenheit von *all-trans*-1,12-Diphenyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen $Ph(CH{=}CH)_6Ph$ gebildeten Komplex (g) mit einer linearen Kette aus sechs Pd-Atomen hingewiesen. In analoger Weise lassen sich mit $Ph(CH{=}CH)_5Ph$ und $Ph(CH{=}CH)_4Ph$ Pd_4^{2+}- und Pd_3^{2+}-Ketten stabilisieren. In letzteren drei Komplexen weisen die Pd-Atome formal Oxidationsstufen > 0 auf ($+0.40$, $+0.50$, $+0.67$). Ein Beispiel eines Komplexes, in welchem Pt-Atome Oxidationsstufen < 0 aufweisen (-0.33) ist das „*Carbonylat*“ $[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}$.

Palladium(I)- und Platin(I)-organyle (d^9). Die **Palladium-** und **Platinmonorganyle MR** existieren in Form donorstabilisierter Dimerer $M_2R_2(D)_4$, z. B. des Typs (e) (M/R = Pd/Me, Pd/C_6Cl_5, Pt/C≡CPh usw.; gewinnbar aus $[M_2Cl_2(diphos)_2]$ und LiR bzw. RMgX). Auch die Verbindungen der Zusammensetzung MCp_2 ($Cp = C_5H_5$) sind im Sinne der Formulierung (f) als Pd(I)- und Pt(I)-organyle zu klassifizieren (sie stellen also anders als $RhCp_2$ und $IrCp_2$ (S. 1850) *kein* Palladocen und Platocen dar).

Palladium(II)- und Platin(II)-organyle (d^8) bilden eine große Klasse organischer Metallverbindungen. Allerdings existieren **Palladium-** und **Platindiorganyle MR_2** in der Regel nur *donorstabilisiert* mit *quadratisch-planar koordiniertem* Metallzentrum. Als Beispiele für **Tetraorganometallate(II) $[MR_4]^{2-}$** seien etwa die durch Einwirkung von Organylanionen auf $[R_2MD_2]$ erhältlichen Komplexe $[Pd(C_6F_6)_4]^{2-}$, $[PtMe_4]^{2-}$ und $[Pt_2(C_6F_5)_4(\mu\text{-}C{\equiv}CPh)_2]^{2-}$ genannt. **Donoraddukte** $[MR_2D_2]$, $[MXRD_2]$, $[MXRD]_2$, $[MXR_2]_2$ (R = organischer Rest; X z. B. Halogen; die Dimerisierung erfolgt über zwei X-Brücken) erhält man durch Metathese aus Dihalogeniden MX_2 und R^--Überträgern wie LiR oder RMgBr in Anwesenheit von Donoren D wie z. B. organisch substituierten Phosphanen, Arsanen, Sulfanen, Selanen und – seltener – Aminen, Ethen. Als Beispiele seien genannt $[MMe_2(PMe_3)_2]$, $[MPh_2(PEt_3)_2]$, $[MXMe(PPh_3)_2]$, $[PdFPh(P\mathit{i}Pr_3)]_2$, $[PtCl(C_6F_5)_2]_2$. In Abwesenheit von Donoren oder in Anwesenheit schlecht koordinierender Donoren wie Et_2O erfolgt Zerfall der gebildeten Diorganyle, z. B. $PdCl_2 + 2\,EtMgBr \rightarrow Pd + C_2H_4 + C_2H_6 + 2\,MgBrCl$ (Lsm. = Et_2O). Als Beispiele für Pd(II)- bzw. Pt(II)-organyle mit π-gebundenen Organylresten (S. 1838) oder mit Carbonylgruppen seien genannt: das „*Zeise'sche Salz*“, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ mit dem Anion $[PtCl_3(\pi\text{-}C_2H_4)]^-$, die „*Cyclopentadienyl(phosphan)metallhalogenide*“ $[(\eta^5\text{-Cp})MX(PR_3)]$, die „*Cyclopentadienylallylmetalle*“ $[(\eta^5\text{-Cp})M(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$ sowie die „*Dicarbonylmetalldihalogenide*“ $[MX_2(CO)_2]$. Die Bildung von π-Komplexen spielt eine Rolle bei einigen mit Pd-Verbindungen katalysierten *technischen Prozessen* (s. unten)

Palladium(III)- und Platin(III)-organyle (d^7) sind normalerweise nicht zugänglich (Pd) bzw. selten (Pt) und beschränken sich im Wesentlichen auf überbrückte nichtklassische Komplexe mit Metallclustern, welche durch Oxidation aus nichtklassischen M(II)-Komplexen hervorgehen. Die größere Bildungstendenz von Pt(III) gegenüber Pd(III) zeigt sich etwa in der Oxidation des Komplexes (i), die zwar M(II) ≙ Pt(II) in Pt(III) überführt (Bildung von (k), aber M(II) ≙ Pd(II) unangegriffen lässt (Bildung von (h); Oxidationsreaktion: $2\,PPh_2^- \rightarrow P_2Ph_4 + 2e^-$).

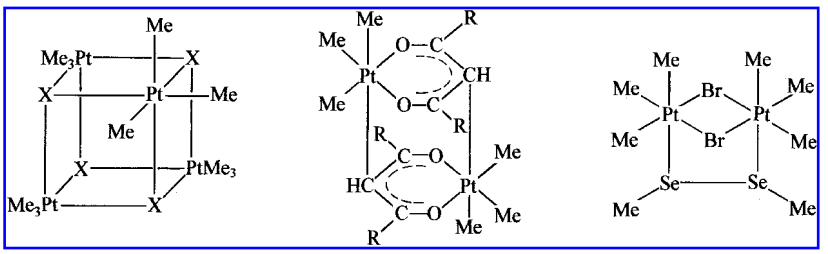


(h) (i) **$[Pt_2M(PPh_2)_4(C_6F_5)_4]^{2-}$** (k)

Ein Beispiel für einen klassischen Donorkomplex eines **Platintriorganyls PtR_3** ist das durch Oxidation von $(NBu_4)_2[Pt(C_6Cl_5)_4]$ mit Halogenen erhältliche *blaue*, luft- und wasserempfindliche **Tetraorganometallat(III) $[Pt(C_6Cl_5)_4]^-$** (NBu_4^+-Salz).

Palladium(IV)- und Platin(IV)-organyle (d^6) sind in Form donorstabilisierter **Palladium-** und **Platinorganyle MR_4** nicht zugänglich (Pd) bzw. selten (Pt). Beispiele bieten etwa das **Hexaorganometallat(IV) $[PtMe_6]^{2-}$** (Li^+-Salz) sowie das *Donoraddukt* **$[PtMe_4(PMePh_2)_2]$**. Ein Umsetzungsprodukt von $[Me_3PtI]_4$ (s. u.) mit NaMe (H. Gilman, 1938), das zunächst als Platintetramethyl $PtMe_4$ gehalten wurde, erwies sich als Hydrolyseprodukt $[Me_3PtOH]$ des Edukts (tatsächlich ist $PtMe_4$ bis heute unbekannt, ließ sich aber, in Form von $PtMe_6^{2-}$ (s. o.) stabilisieren; von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch das „*Cyclopentadienylplatintrimethyl*“ (η^5-Cp)$PtMe_3$). Nicht allzu häufig sind des weiteren donorstabilisierte Halogenderivate **$R_{4-n}PdX_n$** der Palladiumtetraorganyle (z. B. $[PdIMe_3(bipy)]$, $[PdCl_2(C_6F_5)_2(en)]$, $[PdCl_3(C_6F_5)(en)]$; jeweils oktaedrisch).

Demgegenüber kennt man eine große Anzahl von sehr stabilen Derivaten $\mathbf{R_{4-n}PtX_n}$ der Platintetraorganyle, die vielfach *oligomer* sind und stets *oktaedrisch* koordiniertes Platin enthalten. So besitzt etwa das aus $PtCl_4$ oder $PtCl_6^{2-}$ mit MeMgI neben $MePtI_3$ und Me_2PtI_2 gemäß $PtCl_4 + 3\,MeMgI \rightarrow Me_3PtI + 2\,MgCl_2 + MgI_2$ zugängliche *orangefarbene* **Trimethylplatiniodid Me_3PtI** „*tetramere*" Struktur und bildet gemäß (l) Würfelmoleküle, in welchen die an den vier Würfelecken lokalisierten Pt-Atome oktaedrisch von drei endständigen Methylgruppen und drei Iodbrücken umgeben sind. Analogen Aufbau haben die aus $[Me_3PtI]_4$ durch Einwirkung von MeMgHal oder Ag_2O erhältlichen Verbindungen $[Me_3PtX]_4$ (X = Cl, Br, OH; auch Me_2PtI_2 und $MePtI_3$ sind tetramer), während die durch Einwirkung neutraler Donoren wie Wasser oder Ammoniak gebildeten oktaedrischen Komplexe $[Me_3PtD_3]^+$ „*monomer*" gebaut sind ($Me_3Pt(OH_2)_3^+$ ist sehr beständig). Man kennt auch Komplexe $[Me_3PtX_3]^{2-}$ mit X = Cl, Br, I, CN, SCN, NO_2, OH sowie $[Me_3PtD_2]^+$ mit D_2 = en, bipy, $2NH_3$, 2py. „*Dimer*" sind etwa die β-Diketonate (m) wie $[Me_3Pt(acac)]_2$ oder das Diselan-Addukt an Me_3PtBr (n) (jeweils oktaedrisches Pt). Pt(IV) lässt sich auch in ringförmige Kohlenwasserstoffe einbauen, z. B. $[(CH_2)_nPtCl_2D_2]$ mit $n = 3, 4$. Das Cyclobutanderivat $[(—PhCH—CH_2—CH_2—)PtCl_2py_2]$ mit viergliederigem C_3Pt-Ring lagert sich bei 50 °C – wohl auf dem Weg über ein pyridinärmeres Zwischenprodukt mit C_3Pt-Tetraeder – in $[(—CH_2—CHPh—CH_2—)PtCl_2py_2]$ um (Blockierung der Isomerisierung durch Pyridiüberschuss).



(l) **$[Me_3PtI]_4$** (m) **$[Me_3Pt(acac)]_2$** (n) **$[Me_6Pt_2Br_2(Se_2Me_2)]$**

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Pd-organylen

Für eine Reihe organischer Prozesse bedient man sich des Palladiums und seiner Verbindungen als homogene Katalysatoren. Ihr Vorteil beruht auf einer hohen Befähigung u. a. für Dissoziationen, Insertionen, oxidative Additionen, reduktive Eliminierungen, β-H-Eliminierungen (Pd(0) reagiert mit RX wie Mg(0) unter Bildung von Verbindungen RMX, die mit R′Y nur in ersterem Falle unter Rückbildung von Mg(0) abreagieren, was Katalysecyclen ermöglicht: $RPdX + R'Y \rightarrow R—R' + Pd + XY$; $RMgX + R'Y \rightarrow R—R' + MgXY$). Willkommene Eigenschaften von Pd und Pd-Verbindungen sind darüber hinaus Toleranz bezüglich zahlreicher funktioneller Gruppen der Edukte, geringe Luft- und Wasserempfindlichkeit, kleine Toxizität sowie Wirtschaftlichkeit (verglichen mit den Periodennachbarn Rh, Ir, Pt und deren Verbindungen). Nachfolgend sei auf die Pd-katalysierte *Olefinoxidation* sowie auf einige Pd-katalysierte „*Kreuzkupplungen*" des Typs $A–B + C–D \rightarrow A–C + B–D$ eingegangen.

Olefinoxidation mit $PdCl_2$ als Katalysator.[17] Palladiumchlorid hat – in Verbindung mit Kupferchlorid – besondere Bedeutung als homogener Katalysator für die *technisch* durchgeführte *Luftoxidation von Alkenen zu Aldehyden und Ketonen* bzw. zu *Vinyl-acetat, -methylether* und *-chlorid* erlangt (**„Wacker-Hoechst-Prozess"**)[17]. So lässt sich etwa *Ethylen* in $PdCl_2$- und $CuCl_2$-haltiger verdünnter Salzsäure *rasch* und *quantitativ* durch *Luftsauerstoff* gemäß (4) in *Acetaldehyd* überführen, schematisch:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3—CH{=}O + Pd + 2\,HCl \quad (1)$$

$$Pd + 2\,CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2\,CuCl \quad (2)$$

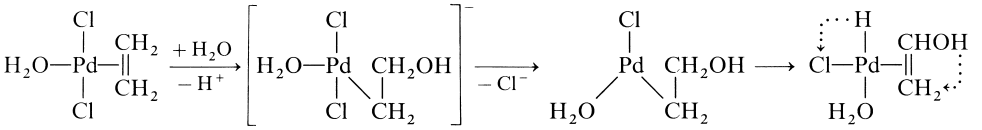
$$2\,CuCl + 2\,HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O \quad (3)$$

$$CH_2{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3—CH{=}O\,. \quad (4)$$

Die Teilreaktion (1) erfolgt hierbei in der Weise, dass das in Salzsäure vorliegende Tetrachloropalladat $PdCl_4^{2-}$ unter Substitution zunächst von einem Cl^- durch ein Molekül C_2H_4, dann von einem zweiten Cl^- durch ein Molekül H_2O in den π-Ethylenkomplex (o) übergeht, welcher sich durch nucleophilen

[17] **Geschichtliches.** Seit über 100 Jahren ist bekannt, dass wässrige $PdCl_2$-Lösungen Ethylen in Acetaldehyd CH_3CHO überführen, seit rund 50 Jahren (I.I. Moiseev und Mitarbeiter 1960), dass Ethylen durch Essigsäure in Anwesenheit von $PdCl_2$ in Vinylacetat $CH_3CO(OVi)$ übergeht (jeweils zusätzlich Bildung von metallischem Pd). Die Reduktionen wurden dann von den Firmen Wacker und Hoechst (R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, ab 1966) zu einem katalytischen Prozess zur Darstellung u. a. von Acetaldehyd, Vinylmethylether, Vinylacetat ausgebaut.

Angriff eines weiteren H_2O-Moleküls an ein Ethylenkohlenstoffatom in den Hydroxyethyl-Komplex (p) verwandelt ((p) ist formal das Ergebnis einer „*Hydroxypalladiierung*“ von C_2H_4). Der Komplex (p) eliminiert Cl^- unter Bildung eines Komplexes (q), in welchem Pd nur 14 Valenzelektronen zukommen (geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Katalyse). Der hieraus durch H-Wanderung hervorgehende π-Hydroxyethylen-Komplex (r) zerfällt anschließend unter Protonenverschiebung in der angedeuteten Weise in Acetaldehyd $CH_3—CH=O$, Palladium, Chlorwasserstoff und Wasser:

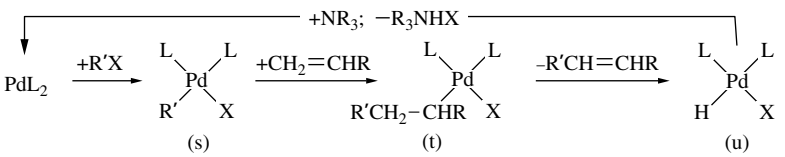


Einzelheiten des Mechanismus der Teilreaktion (2) sind noch ungeklärt. Die Teilreaktion (3) spielt sich wahrscheinlich auf folgendem Wege ab: $CuCl + O_2 + HCl \rightarrow CuCl(O_2) + HCl \rightarrow CuCl_2 + HO_2$; weitere Oxidation von CuCl durch HO_2. Analog (1)–(3) lassen sich Olefine $RHC=CH_2$ bzw. $RHC=CHR'$ durch katalytische Oxidation in wässrigem Milieu in Aldehyde $RH_2C—CHO$ bzw. Ketone $RH_2C—CO—R'$ verwandeln (z. B. Propen → Aceton). Führt man die Luftoxidation von Ethylen nicht in Wasser, sondern in Methanol bzw. in Essigsäure bzw. in inerten Medien durch, so bildet sich nicht Acetaldehyd, sondern Vinylmethylether bzw. Vinylacetat bzw. Vinylchlorid (Reaktion von CH_3OH, CH_3COOH bzw. HCl anstelle von H_2O mit $PdCl_4^{2-}$ sowie mit dem π-Ethylenkomplex). Die Addition von Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren, Chlorwasserstoff an Ethylen lässt sich technisch kostengünstiger als die der betreffenden Verbindungen an Acetylen (frühere Verfahren) bewerkstelligen.

Alkenorganylierung mit $Pd(OAc)_2/PPh_3$ als Katalysator. *Palladiumdiacetat/Triphenylphosphan* bewirkt – in Verbindung mit tertiären Aminen – bei erhöhter Temperatur (100 °C) die *Vinylierung*, *Benzylierung* bzw. *Arylierung* von $CH_2=CHR$ mit Vinyl-, Benzyl- bzw. Arylhalogeniden R′X (**„Heck-Reaktion“**; R′X z. B. $Me_2C=CHX$, $PhCH_2X$, PhX):

$$R'X + CH_2=CHR + NR_3 \rightarrow R'CH=CHR + R_3NHX.$$

Hierbei reagiert R′X zunächst mit dem aus $Pd(OAc)_2$ in situ mit PPh_3 als Liganden gebildeten Pd(0)-Katalysator $[PdL_2]$ unter oxidativer Addition zum quadratisch-planaren Pd(II)-Komplex (s), der $CH_2=CHR$ in die PdC-Bindung unter Bildung des quadratisch-planaren Pd-Komplexes (t) einschiebt. Letzterer zerfällt unter Eliminierung von R′CH=CHR in den Pd(II)-Komplex (u), welcher durch NR_3-induzierte HX-Eliminierung (Bildung von R_3NHX) in den Pd(0)-Ausgangskomplex $[PdL_2]$ zurückverwandelt wird.

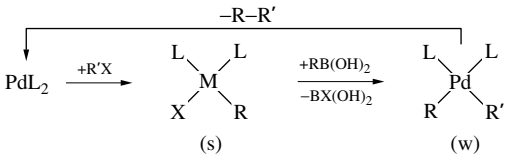


Besäße R′ in (s) ein β-H-Atom wie der organische Rest in (t), so würde bereits (s) unter Alkeneliminierung zerfallen. R′ darf demgemäß wie in $R'X = R_2C=CHX$, $ArCH_2X$ oder ArX kein abspaltbares β-H-Atom enthalten.

Organylorganylierung mit $Pd(OAc)_2/PR_3$ als Katalysator. $Pd(OAc)_2/PR_3$ bewirkt – in Verbindung mit Basen (z. B. NaOH, NaOR, Na_2CO_3, Bu_4NF) – eine Organylierung der in Form von Boronsäuren $RB(OH)_2$ (nicht toxisch) oder deren Estern eingesetzten Organylgruppen R mit R′X (**„Suzuki-Reaktion“**; R = Alkyl, Alkenyl, Aryl; R′ = Allyl, Benzyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl; wachsende RG für X = Cl ≪ Br < I):

$$RB(OH)_2 + R'X + OH^- \rightarrow R—R' + BX(OH)_3^-.$$

Hierbei reagiert R′X wie im Falle der Heck-Reaktion (s. oben) zunächst mit dem aus $Pd(OAc)_2$ in situ mit PR_3 gebildeten Katalysator $[PdL_2]$ unter oxidativer Addition zum quadratisch-planarem Komplex (s). Es folgt dann anstelle einer Alkeninsertion in die R′—Pd-Bindung ein X/R-Austausch (Bildung von (w)) mit nachfolgender R—R′-Eliminierung (hohe Regio- und Stereospezifität:



Analog lässt sich R der Stannane $RSn(Alkyl)_3$ (toxisch!) auf R′X palladiumkatalysiert – in Anwesenheit von Basen (z. B. CsF) – übertragen (**„Stille-Reaktion“**; wachsende RG für R = Alkyl < Acetonil < Benzyl, Allyl < Alkenyl < Alkinyl; X = Br, I, OSO_2CF_3):

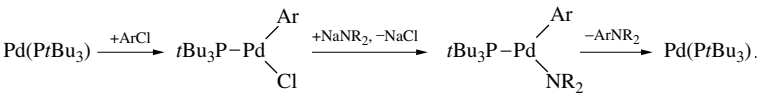
$$RSn(Alkyl)_3 + R'X \rightarrow R{-}R' + (Alkyl)_3SnX$$

(der mechanistische Ablauf entspricht der Suzuki-Reaktion; Ersatz von $RB(OH)_2$ gegen $RSn(Alkyl)_3$). In Gegenwart von CO entstehen Ketone R—CO—R′ (auch direkt aus R′COCl und $RSn(Alkyl)_3$ erhältlich; zwischen (s) und (w) tritt hier noch eine CO-Insertion in die Pd—R′-Bindung).

Aminoorganylierungen mit Pd-Spezies als Katalysatoren. Geeignete Pd(0)-Spezies wie Pd_2dba_3 (b) oder sperrig-substituiertes $Pd(carben)_2$ (c) katalysieren die Substitution von Cl in Arylchloriden durch X = CR_3, NR_2, OR, SR (die rascher reagierenden Arylbromide und -iodide sind technisch weniger leicht zugänglich; M z. B. Alkalimetall):

$$Ar{-}Cl + MX \longrightarrow Ar{-}X + MX\,.$$

Hierbei wirkt offensichtlich intermediär erzeugtes $Pd(PtBu_3)$ als eigentlicher Wirkstoff, der nach Addition von ArCl und Austausch von Cl durch X das Produkt Ar—X unter Rückbildung von $Pd(PtBu_3)$ eliminiert. Als Beispiel diene die Aminierung von Arylchloriden:



Anwesendes Alkoholat NaOR′ verwandelt hierbei HNR_2 in $NaNR_2$.

Kapitel XXXII

Überblick über wichtige Verbindungsklassen der Übergangsmetalle

Zur Vertiefung der Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften von Übergangsmetallen empfiehlt es sich in vielen Fällen, nicht nur *unterschiedliche Verbindungsklassen* (Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogenverbindungen usw.) *eines bestimmten Metalls*, sondern darüber hinaus auch *bestimmte Verbindungstypen* (Wasserstoff-, Sauerstoff-, Carbonyl-, π-Organyl-Komplexe usw.) *aller Übergangselemente* zusammenfassend zu betrachten. Ersteres Verfahren wurde in den vorstehenden Kapiteln XXII–XXXI praktiziert, während das anstehende Kapitel XXXII letzterer Vorgehensweise folgt und einen *Überblick über wichtige Klassen anorganischer sowie organischer Übergangsmetallverbindungen* sowie der *Verbindungsklasse der Metallcarbonyle* und verwandter Komplexe vermittelt.

1 Einige Klassen anorganischer Übergangsmetallverbindungen

Die nachfolgenden Unterkapitel geben kurze Überblicke über die *Hydride*, *Halogenide*, *Pseudohalogenide*, *Oxide* und *Nitride* der Übergangsmetalle und behandeln in diesem Zusammenhang auch *Komplexe des Diwasserstoffs*, *Disauerstoffs und Distickstoffs* sowie die *Nichtstöchiometrie der Oxide und Nitride*.

Bezüglich der *Carbide*, *Boride*, *Phosphide* und *Silicide* der Übergangsmetalle vgl. S. 755, 884, 924 und 1048, bezüglich der *schweren Chalkogenide* und *Pentelide* siehe bei den einzelnen Übergangsmetallen. Letzteres gilt auch für Verbindungen der Übergangsmetalle mit *chalkogen-* sowie *pentelhaltigen Resten*, während solche mir *kohlenstoffhaltigen Resten* (einschließlich der Kohlenmonooxidgruppe) auf S. 1780 und 1823 besprochen werden. Weitere Hinweise über das Komplexverhalten Lewis-basischer, neutraler oder anionisch geladener Hauptgruppenelementverbindungen (z. B. E_mH_n, EO_n, EO_n^{m-}, E_mN_n) hinsichtlich der Übergangsmetallkationen finden sich bei den betreffenden Elementen.

1.1 Wasserstoffverbindungen[1,2]

Wie die Tabelle 152 veranschaulicht, bilden die Übergangsmetalle M mit Wasserstoff eine Reihe nichtstöchiometrisch zusammengesetzter *binärer Hydridphasen* $\mathbf{MH_n}$ (vgl. S. 282) sowie stöchiometrisch zusammengesetzter *ternärer Hydride* $\mathbf{M^I_mMH_{n+m}}$ (M^I = Alkali- bzw. $\frac{1}{2}$ Erdalkalimetall; vgl. bei den einzelnen Übergangsmetallen), ferner *Boranate* $\mathbf{M(BH_4)_n}$ (S. 1071) und verwandte Verbindungen (vgl. Alanate, S. 1449). Darüber hinaus existieren sehr viele

[1] **Literatur.** J. C. Green, M. L. H. Green: „*Transition Metal Hydrogen Compounds*", Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 355–452; E. L. Muetterties: „*Transition Metal Hydrides*", Dekker, New York 1974; Compr. Coord. Chem. I/II: „*Hydrides*" (vgl. Vorwort); Ullmann: „*Hydrides*", **A13** (1989) 199–226; R. H. Crabtree: „*An Übergangsmetalle koordinierte σ-Bindungen*", Angew. Chem. **105** (1993) 828–845; Int. Ed. **32** (1993) 789; R. G. Jessop, R. H. Morris: „*Reactions of Transition Metal Dihydrogens Complexes*", Coord. Chem. Rev. **121** (1992) 155–284; R. G. Jessop, D. M. Heinekey; W. J. Oldham, jr.: „*Coordination Chemistry of Dihydrogen*", Chem. Rev. **93** (1993) 913–926; W. Bronger: „*Komplexe*

Hydridokomplexe $\mathbf{MH_nL_m}$ (L = neutraler Ligand wie PR_3, $R_2PCH_2CH_2PR_2$, CO; H^- kann teilweise durch Anionoliganden wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO^-, Cp^- ersetzt sein), die teils ausschließlich metallgebundenen (terminal oder brückenständigen) *Monowasserstoff*, teils zusätzlich metallgebundenen *Diwasserstoff* enthalten, wie nachfolgend besprochen sei.

1.1.1 Übergangsmetallhydride

Der Tab. 152, welche neben den *binären* und *ternären Hydriden* sowie *Boranaten* Beispiele für Donoraddukte **einkerniger Hydridokomplexe** der Übergangsmetalle wiedergibt, ist zu entnehmen, dass (i) im Wesentlichen solche Elemente, von denen keine binären H-Verbindungen existieren („*Wasserstofflücke*"), *Hydridokomplexe* bilden, (ii) *die Zahl der ligandenstabilisierten Hydride* $\mathbf{EH_n}$ mit unterschiedlichem H-Gehalt *n* beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element E einer Periode zunächst bis zur VII. Nebengruppe zu-, dann wieder abnimmt, (iii) sich die *Oxidationsstufen der einkernigen Hydride* eines bestimmten Übergangselements jeweils um zwei Einheiten unterscheiden und (iv) die *Zentralmetalle* in den Hydridokomplexen in der Regel *Edelgaselektronenkonfiguration* aufweisen (Ausnahmen: binäre Metallhydride, Metallboranate, Hydridoplatinate(II)). Man kennt auch eine Reihe von Nebengruppenelementhydriden, deren Zentralmetalle „*Zwischenoxidationsstufen*" einnehmen; es liegen aber dann nicht mehr ein-, sondern **zwei-** oder **mehrkernige Hydridokomplexe** vor (vgl. z. B. dimeres $[ReH_4(PR_3)_2]$ oder $[ReH_2(PR_3)_3]$; S. 1624).

Die Liganden L der Hydride MH_nL_m (n = Wertigkeit von M) weisen wie etwa PR_3, AsR_3, CO, CNR, CN^-, NO^- in der Regel π-Akzeptorcharakter auf. Beispiele für die seltener anzutreffenden, ebenfalls meist edelgaskonfigurierten Verbindungen mit anderen Liganden stellen etwa die „homoleptischen" Hydridokomplexe $[MH_{n+m}]^{m-}$ (vgl. Tab. 133) sowie der stabile Komplex $[RhH(NH_3)_5]^{2+}$ und der instabile Komplex $[CrH(H_2O)_5]^{2+}$ dar. Vielfach lassen sich die Wasserstoffanionen H^- in MH_nL_m teilweise durch andere Anionen wie Halogenid X^- oder Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ ersetzen (zum Beispiel $[PtClH(PR_3)_2]$, $[Cp_2ReH]$). Auch in letzteren Komplexen kommt dem Zentralmetall meist *Edelgaselektronenkonfiguration* zu. Beispiele für selten anzutreffende *paramagnetische Hydridokomplexe* sind $[TaH_2Cl_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2]$ und $[IrH_2Cl_2(PiPr_3)_2]$ (jeweils 17 Außenelektronen).

Strukturen und Bindungsverhältnisse. Bezüglich der Strukturen *binärer* Übergangsmetallhydride sowie der Übergangsmetall-*Boranate* vgl. S. 282, 1071. In den einkernigen Hydridokomplexen MH_nL_m der Übergangsmetalle, die häufig fluktuierend sind, betätigt das Metallatom laut Tab. 152 u. a. folgende Koordinationszahlen: *vier* (planar), *fünf* (verzerrt-trigonal-bipyramidal), *sechs* (oktaedrisch), *sieben* (pentagonal-bipyramidal), *acht* (dodekaedrisch), *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch), wobei der Wasserstoff

Übergangsmetallhydride", Angew. Chem. **103** (1991) 776–784; Int. Ed. **30** (1991) 759; M. Y. Darensbourg, C. E. Ash: „*Anionic Transition Metal Hydrides*", Adv. Organomet. Chem. **27** (1987) 1–50; R. G. Pearson: „*The Transition-Metal-Hydrogen-Bond*", Chem. Rev. **85** (1985) 41–49; M. A. Esternelas, L. A. Ovo: „*Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts*", Chem. Rev. **98** (1998) 577–588; F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisenstein: „*Transition Metal Polyhydrides; From Qualitative Ideas to Reliable Computional Systems*", Chem. Rev. **99** (1999) 601–636; R. B. King: „*Structure and bonding in homoleptic transition metal hydride anions*", Coord. Chem. Rev. **202** (2000) 813–829; G. S. McGrady, G. Guilera: „*The multifarious world of transition metal hydrides*", Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 283–392; D. M. Heinekey, A. Lledós, J. M. Lluch: „*Elongated dihydrogen complexes: what remains of the H—H bond?*", Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 175–182; V. I. Bakhmutov: „*Proton Transfer to Hydride Ligands with Formation of Dihydrogen Complexes: A Physicochemical View*", Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 245–255.

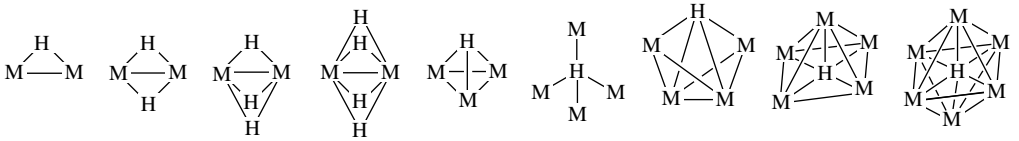
[2] **Geschichtliches.** Nachdem von den Nebengruppenelementen lange Zeit hindurch nur $[FeH_2(CO)_4]$ und $[CoH(CO)_4]$ (W. Hieber, 1930) bekannt geworden waren, nahm man in der 1. Hälfte des 20. Jahrhunderts an, dass ihnen – anders als den Hauptgruppenelementen – keine besondere Wasserstoffaffinität zukomme. Diese Vorstellung musste in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts (ab 1955 mit der Entdeckung und Strukturklärung von Cp_2ReH), in welcher sich die Chemie der Hydridokomplexe stürmisch entwickelte, revidiert werden: Man fand zunächst, dass sich *ligandenstabilisierte Übergangsmetalle* sehr gerne mit *Wasserstoffatomen* vereinigen (End- und Brückenstellung), dann, dass Übergangsmetalle wie etwa Wolfram im Komplex $[W(H_2)(CO)_3(PiPr_3)_2]$ (G. G. Kubas, 1984) zudem *Wasserstoffmoleküle* side-on zu binden vermögen (analoge „*σ-Komplexe*" bilden auch Moleküle mit EH-Gruppen; E z. B. N, P, C, Si, Ge, B) und schließlich, dass Übergangsmetall-Hydridokomplexe wichtige Funktionen *katalytischer* – und möglicherweise auch *enzymatischer* – Prozesse (z. B. Alkenhydrierung, -hydroformylierung, -isomerisierung; biologische H_2-Bindung bzw. -Freisetzung mit Ni-haltiger Hydrogenase) übernehmen können. Nach heutigen Erkenntnissen ist Wasserstoff in Übergangsmetallkomplexen fast allgegenwärtig. Seine Nichtbeachtung hat in den vergangenen Jahren häufig zu falschen Schlussfolgerungen hinsichtlich vorliegender Komplexstrukturen geführt.

Tab. 152 Einkernige *Übergangsmetall-Hydridokomplexe* MH_nL_m [a]; ferner (grau unterlegt) *binäre* Übergangsmetall-Hydride MH_n (bis auf CuH, ZnH_2, CdH_2 nichtstöchiometrisch), *ternäre Übergangsmetall-Hydride* $M^I_mMH_{n+m}$ sowie *Übergangsmetall-Boranate* $M(BH_4)_n$.

Hydridokomplexe MH_nL_m [a]						
4	5	6	7	8	9	10
IV	V	VI	VII	VIII		
MH_2 (d^2) – – –	**MH** (d^4) $VH(PF_3)_6$ – –	**MH_2** (d^4) *CrH_2L_5* *MoH_2L_5* *WH_2L_5*	**MH** (d^6) $MnH(PF_3)_5$ $TcHL_5$ (?) $ReHL_5$	**MH_2** (d^6) FeH_2L_4 RuH_2L_4 OsH_2L_4	**MH** (d^8) $CoHL_4$ $RhHL_4$ $IrHL_4$	**MH_2** (d^8) *NiH_2L_3* [b] – *PtH_2L_2*
MH_4 (d^0) $TiH_4 \cdot 4AlH_3$ $ZrH_4 \cdot 4BH_3$ [b] $HfH_4 \cdot 4BH_3$ [b]	**MH_3** (d^2) – – –	**MH_4** (d^2) CrH_4L_4 MoH_4L_4 *WH_4L_4*	**MH_3** (d^4) – TcH_3L_4 (?) *ReH_3L_4*	**MH_4** (d^4) *FeH_4L_3* *RuH_4L_3* *OsH_4L_3*	**MH_3** (d^6) *CoH_3L_3* *RhH_3L_3* [b] *IrH_3L_3*	**MH_4** (d^6) – – PtH_4L_2 [c]
Binäre Hydride ScH_2 TiH_2 VH_2 YH_3 ZrH_2 NbH_2 LaH_3 HfH_2 TaH	**MH_5** (d^0) – – TaH_5L_4	**MH_6** (d^0) – *MoH_6L_3* *WH_6L_3*	**MH_5** (d^2) – TcH_5L_3 (?) *ReH_5L_3*	**MH_6** (d^2) *RuH_6L_2* *OsH_6L_2*	**MH_5** (d^4) – – *IrH_5L_2*	**Binäre Hydride** CrH_2 NiH CuH Mo PdH ZnH_2 W Pt CdH_2
Ternäre Hydride $M^I_mMH_{n+m}$ [d] TcH_9^{2-} | FeH_6^{4-} – | CoH_5^{4-} RhH_4^{3-} | NiH_4^{4-} ReH_9^{2-} | RuH_6^{4-} RuH_4^{4-} | RhH_5^{4-} RhH_6^{3-} | PdH_2^{2-} ReH_6^{5-} | OsH_6^{4-} RuH_3^{6-} | IrH_5^{4-} IrH_6^{3-} | PtH_4^{2-} PtH_6^{2-}			**MH_7** (d^0) – TcH_7L_2 *ReH_7L_2*	**Boranate $MH_n \cdot nBH_4$** $Sc(BH_4)_3$ | $Ti(BH_4)_3$ | $V(BH_4)_2$ $Fe(BH_4)_2$ $CuBH_4$ $Y(BH_4)_3$ | $Zr(BH_4)_4$ | $Cr(BH_4)_2$ $Co(BH_4)_2$ $Zn(BH_4)_2$ $La(BH_4)_3$ | $Hf(BH_4)_4$ | $Mn(BH_4)_2$ $Ni(BH_4)_2$		

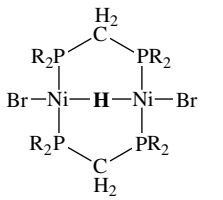
a) L meist ER_3 oder $R_2ECH_2CH_2ER_2$ (E = P, As), aber auch CO (vgl. S. 1804) usw.; die H^--Liganden lassen sich in MH_nL_m (bekannt oder unbekannt) teilweise durch F^-, Br^-, Cl^-, I^-, CN^-, NO^-, Cp^- usw. ersetzen; im Falle der *kursiv gedruckten Komplexe* (meist substituierte Formen) wurde zudem die Existenz von *Diwasserstoffkomplexen* $[MH_{n-2x}(H_2)_xL_m]$ mit M der Oxidationsstufe $n-2x$ nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht. – **b**) Unsicher; aber $NiH_2L_2 \cdot BH_3$ und RhH_2XL_3 mit X = Cl, Br, I. – **c**) $PtH_2D_2L_2$ ist wohl Zwischenprodukt des H/D-Austauschs: $PtH_2L_2 + D_2 \rightleftarrows PtHDL_2 + HD \rightleftarrows PtD_2L_2 + H_2$. – **d**) M^I = Alkali- bzw. $\frac{1}{2}$ Erdalkalimetall. Man kennt auch ZnH_3^-, ZnH_4^{2-}, ZnH_5^{3-}.

teils als Atom η^1-, teils als Molekül η^2-gebunden vorliegt. Erstere, nachfolgend behandelten Verbindungen werden zu den **„klassischen Wasserstoffkomplexen"** gezählt (bezüglich letzterer Verbindungen, den *„nichtklassischen Wasserstoffkomplexen"*, vgl. nächstes Unterkapitel). In den mehrkernigen Hydridokomplexen können *zwei Metallatome* gemäß (a), (b), (c), (d) durch ein, zwei, drei oder gar vier H-Brücken verknüpft sein; auch kennt man Hydridokomplexe, in denen Wasserstoff Cluster aus *drei*, *vier*, *fünf* oder *sechs Metallatomen*, die ein M_3-*Dreieck* (e), ein M_4-*Tetraeder* (f), einen M_4-*Schmetterling* (g), eine *quadratische* M_5-Pyramide (h) oder ein M_6-Oktaeder (i) bilden, zentriert.

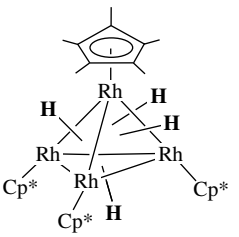


Die Wasserstoffbrücken in Hydriden des Typs (a) wie z. B. $[(CO)_5M(\mu\text{-}H)M(CO)_5]^-$ (M = Cr, Mo, W) sind *gewinkelt* ($\sphericalangle$ MHM 120–160°). Doch wurde mit (k) erstmals eine Verbindung mit *linearer* NiHNi-Brücke aufgefunden. *„Gebogene"* MHM-Brücken des Typs (b), (c), (d) enthalten auch Hydride wie z. B. $[Cp^*(CO)Ru(\mu\text{-}H)_2Ru(CO)Cp^*]$, $[MesOs(\mu\text{-}H)_3OsMes]^+$, $[Cp^*Ru(\mu\text{-}H)_4RuCp^*]$ ($Cp^* = C_5Me_5$, Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$; bzgl. weiterer Verbindungen des Typs (c)–(e) vgl. Formeln auf S. 1858). Beispiele für Hydride des Typs (e)–(i) stellen die Komplexe (l)–(p) dar (der Cluster (o) ist bezüglich H fluktuierend). Die Metallatome der mehrkernigen Hydridatome sind meist durch zusätzliche MM-Einfach- oder Mehrfachbindungen miteinander verknüpft. Eine Ausnahme bildet das μ_4-Hydrid (m), dessen Rh-Atome nicht verbunden sind. Die H-zentrierten Cluster (e), (g) und (h) stellen Teilstrukturen chemiesorbierten Was-

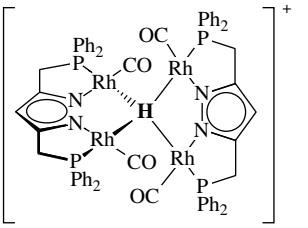
serstoffs auf Metalloberflächen dar (z. B. wandert H bevorzugt in Rh_4-Quadrate auf Rh-Oberflächen). Die Clusterhydride nehmen Wasserstoff in der Regel *nicht reversibel* auf. So führt die Einwirkung von H_2 auf den – aus $Pt(PtBu_3)_2$ und $Re_2(CO)_{10}$ zugänglichen Cluster $[Pt_3Re_2(CO)_6(PtBu_3)_3]$ (trigonal-bipyramidal mit axialem $Re(CO)_3$) irreversibel zu $[Pt_3Re_2(\mu\text{-}H)_6(CO)_6(PtBu_3)_3]$ (Überbrückung der RePt-Bindungen mit H). Andererseits lassen sich die – thermisch aus $(R_3P)_2Rh(\eta^2\text{-}H_2)_2H_2^{2+}$ (R = *i*Pr, Cy; Gegenion: $B\{3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3\}_4^-$ hervorgehenden – Komplexe $(R_3P)_6Rh_6(\mu\text{-}H)_{12}^{2+}$ (Rh_6-Oktaeder; Überbrückung aller RhRh-Bindungen mit H) *reversibel* mit $2H_2$ beladen unter Bildung des Komplexes $(R_3P)_6Rh_6(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}H)_{15}^{2+}$ (mit H zentriertes Rh_6-Oktaeder; die 15 fluktuierenden H-Atome konnten bisher nicht lokalisiert werden).



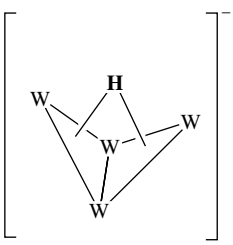
(k) **$[Ni_2(\mu\text{-}H)Br_2\{„PP“\}_2]$**



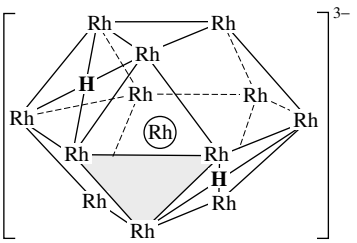
(l) **$[Cp^*_4Rh_4(\mu_3\text{-}H)_4]$**



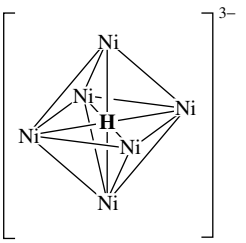
(m) **$[Rh_4(\mu_4\text{-}H)\{„PNNP“\}_2]^+$**



(n) **$[W_4(\mu_4\text{-}H)(ONp)_{12}]^-$**



(o) **$[Rh_{13}(\mu_5\text{-}H)_2(CO)_{24}]^{3-}$**



(p) **$[Ni_6(\mu_6\text{-}H)(CO)_{21})^{3-}$**

Darstellung. Die Übergangsmetall-Hydridokomplexe MH_nL_m lassen sich wie die binären Metallhydride MH_n (vgl. S. 282) durch *Hydridolyse*, *Protolyse* und *Hydrogenolyse*, ferner durch *Dehydrometallierung* (β-Eliminierung) gewinnen. Zur Hydridolyse setzt man meist *Halogenokomplexe* MX_nL_m in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Ethern) mit *Hydridlieferanten* wie LiH, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, aber auch mit Ethylat $CH_3CH_2O^-$ ($\rightarrow CH_3CHO + H^-$) oder Übergangsmetallhydridokomplexen um, z. B.:

$$[FeI_2(CO)_4] + 2\,NaBH_4 \rightarrow [FeH_2(CO)_4] + 2\,NaI + B_2H_6;$$
$$[PtCl_2(PR_3)_2] + OEt^- \rightarrow [PtHCl(PR_3)_2] + CH_3CHO + Cl^-;$$
$$[AuCl(PR_3)] + [CrH(CO)_5]^- \rightarrow [(R_3P)Au(\mu\text{-}H)Cr(CO)_5] + Cl^-.$$

Durch Protolyse können andererseits *Anionen* ML_n^{m-} und zum Teil auch *Neutralkomplexe* ML_n in Hydridokomplexe übergeführt werden, z. B.:

$$[Co(CO)_4]^- + H^+ \rightleftarrows [HCo(CO)_4];\quad [Cp_2MoH_2] + H^+ \rightleftarrows [Cp_2MoH_3]^+.$$

Die Protolysereaktionen erfolgen häufig im Zuge einer *oxidativen Addition* (zum Beispiel $[PtCl_2(PR_3)_2] + HCl \rightleftarrows [PtHCl_3(PR_3)_2]$).

Typische Beispiele der Hydrogenolyse stellen die *hydrierende Spaltung* von MM- und MC-Bindungen sowie die *oxidative Addition* von H_2 an ein Metallzentrum dar, z. B.:

$$[Mn_2(CO)_{10}] + H_2 \xrightarrow{200\text{ bar; }200\,^\circ C} 2[MnH(CO)_5];\qquad [RhCl(PPh_3)_3] + H_2 \rightleftarrows [RhH_2Cl(PPh_3)_3];$$

$$[Cp_2ZrMe_2] + 2H_2 \xrightarrow[-\,2CH_4]{60\text{ bar; }80\,^\circ C} [Cp_2ZrH_2];\qquad [WMe_6] + 5H_2 \xrightarrow[-\,6CH_4]{+\,4PMe_3} [WH_4(PMe_3)_4].$$

Die Umkehrung der Hydrogenolyse, die (thermisch oder photolytisch induzierte) *Dehydrogenolyse* führt wasserstoffreichere Hydridokomplexe in Anwesenheit geeigneter Liganden in wasserstoffärmere Komplexe über (z. B. $[ReH_7(PR_3)_2] + PR_3 \rightarrow [ReH_5(PR_3)_3] + H_2$). Schließlich sind Hydridokomplexe in

einigen Fällen durch Dehydrometallierung aus geeigneten Vorstufen zugänglich, z. B.:

$$[(CO)_4Fe{-}COOH]^- \xrightarrow[-CO_2]{\Delta} [(CO)_4FeH]^-; \quad [(R_3P)CuCH_2CH_2R] \xrightarrow[-CH_2{=}CHR]{\Delta} [(R_3P)CuH].$$

Eigenschaften. Übergangsmetall-Hydridokomplexe vermögen als Brönsted- und Lewis-Säuren sowie -Basen Protonen bzw. Hydridionen sowohl abzugeben als auch aufzunehmen. Die Neigung zur Protonenabgabe von MH_nL_m wächst mit dem π-Akzeptorvermögen der Liganden L und nimmt etwa in Richtung Cp_2ReH (sehr schwache Säure), $[CoH(CO)_3(PPh_3)]$ (pK_S ca. 7), $[CoH(CO)_4]$ (sehr starke Säure) zu. Umgekehrt zeigen elektronenreichere Hydridokomplexe mit Liganden von geringerem π-Akzeptorcharakter *Protonenaufnahmetendenz*, z. B.: $[Cp_2ReH] + H^+ \rightarrow [Cp_2ReH_2]^+$; $[IrH_3(PR_3)_3] + H^+ \rightarrow [IrH_4(PR_3)_3]^+$; $[WH_4(PR_3)_4] + H^+ \rightarrow [WH_5(PR_3)_4]^+$. Beispiele für *Hydridabspaltungen* stellen die Umsetzungen $[RuH_2(PR_3)_4] + Ph_3C^+ \rightarrow [RuH(PR_3)_4]^+ + Ph_3CH$ sowie $[WH_6(PMe_3)_3] + 2H^+ + MeCN \rightarrow [WH_2(NCMe)(PMe_3)_3]^{2+} + 3H_2$ dar ($[CpTaH_4(PR_3)_2]$ hydrolysiert sogar in MeOH unter Bildung von H_2 und $[CpTa(OMe)_4]$). Die *Einwirkung von Hydrid* auf einen Hydridokomplex führt vielfach zur Deprotonierung, z. B.: $[Cp_2ReH] + H^- \rightarrow [Cp_2Re]^- + H_2$; $[WH_6(PMe_3)_3] + H^- \rightarrow [WH_5(PMe_3)_3]^- + H_2$. Bzgl. der Oxidation der Hydridokomplexe mit H_2 vgl. oben.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Hydridokomplexe besteht in ihrer Fähigkeit zur Insertion ungesättigter Moleküle in die MH-Bindungen. So erfolgt die Addition von *Alkenen* $CH_2{=}CHR$, *Alkinen* $RC{\equiv}CR$, *Isonitrilen* $RN{\equiv}C$, *Kohlenstoffdioxid* CO_2 oder *Sauerstoff* unter Bildung von Alkylkomplexen $M{-}CH_2{-}CH_2R$, Vinylkomplexen $M{-}CR{=}CHR$, Carbenkomplexen $M{=}C{-}NHR$, Formiaten MOOCH oder Peroxiden MOOH. Eine Reihe von Übergangsmetallhydriden haben *technische* bis *großtechnische* Bedeutung für *homogen-* und *heterogen-katalysierte Hydrierungen* (vgl. S. 1872; z. B. $RhH(CO)(PPh_3)_3$ für die *Hydroformulierung*, $NiH(CN)(PR_3)_3$ für die *Hydrocyanierung*, Cp_2ZrH^+ für die *Olefinpolymerisation*, H-bedeckte Fe- bzw-. Ru-Oberflächen für die *Fischer-Tropsch-Synthese*, H-haltiges polymeres $TiCl_3$ für die *Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation*.

1.1.2 Diwasserstoffkomplexe der Übergangsmetalle[2]

Wie oben bereits angedeutet wurde, ist der Wasserstoff der Hydridokomplexe MH_nL_m teils in Form von *Hydrid* über das freie n-Elektronenpaar von H^-, teils in Form von *Diwasserstoff* H_2 „side-on" über das gebundene σ-Elektronenpaar von H_2 an ein Übergangsmetall koordiniert. Man bezeichnet erstere, zu den n-*Komplexen* (S. 1319) zu zählende Verbindungen als „*klassische Wasserstoffkomplexe*" (s. oben), letztere, zu den σ-*Komplexen* (vgl. S. 1319) zu zählende Verbindungen als „*nichtklassische Wasserstoffkomplexe*".

Nachfolgend sei kurz auf die *Bindungsverhältnisse* in nichtklassischen Hydridokomplexen eingegangen, die ihrerseits die Grundlage zur Erklärung von deren *thermischem* Verhalten, und ihren *Redox-* sowie *Säure-Base-Eigenschaften* bilden.

Strukturen und Bindungsverhältnisse. In den nichtklassischen Komplexen besetzt das H_2-Molekül formal *eine Koordinationsstelle* des Metallzentrums, sodass also dem Rhenium im klassischen Komplex d^0-$[ReH_7L_2]$ ($L_2 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) die Koordinationszahl *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatischer Bau) und im ähnlich zusammengesetzten nichtklassischen Komplex d^2-$[ReH_5(H_2)L_2]$ ($L = PPh_3$) die Koordinationszahl *acht* zukommt (dodekaedrischer Bau; es zählt der Mittelpunkt des H_2-Liganden). Die bisher nachgewiesenen Diwasserstoffkomplexe sind alle entweder *neutral* oder *kationisch* und weisen vielfach einen *oktaedrischen* Bau auf. Sehr häufig kommen Komplexe mit d^6-*Elektronenkonfiguration*

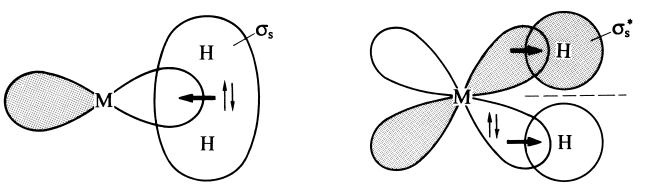


Fig. 345 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in nichtklassischen Wasserstoffkomplexen: (a) σ-Donator-Bindung, (b) π-Akzeptor-Bindung (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Orbitalbereiche deuten auf unterschiedliche Orbitalphasen).

des Zentralmetalls vor; man findet aber auch Komplexe mit d^8-, d^4- und d^2-Elektronenkonfiguration von M.

Eine η^2-Koordination von H_2 an M^{n+} stellt hierbei den *einfachsten* Fall eines **Metall-σ-Komplexes** bzw. eines Komplexes mit „*side-on*" gebundenen Liganden dar. In ihm fungiert das – die HH-Bindung repräsentierende – elektronenbesetzte Wasserstoff-σ-Molekülorbital im Sinne der Fig. 345a als Zweielektronen-Donator hinsichtlich eines elektronenleeren Orbitals des als Lewis-Säure wirkenden Metallions. Die resultierende „*σ-Hinbindung*" („*Dreizentren-Zweielektronen-Bindung*"; vgl. Borwasserstoffe, S. 1061) erfährt durch „*π-Rückbindung*" dadurch zusätzliche Verstärkung, dass ein elektronenbesetztes Metall-d-Orbital von π-Symmetrie hinsichtlich H_2 eine Wechselbeziehung mit dem elektronenleeren σ^*-Molekülorbital des H_2-Moleküls eingeht (vgl. Fig. 345b).

Mit zunehmender π-Rückkoordination der Metallelektronen in das antibindende σ^*-MO des Diwasserstoffs H_2 wächst der HH-Abstand und zudem die Stärke der MH-Bindung. Schließlich geht der *nichtklassische* in einen *klassischen* Hydridokomplex über:



Die Tendenz zur Bildung eines nichtklassischen H_2-Komplexes MH_nL_m nimmt demgemäß mit *sinkender Neigung* des Zentralmetalls zur *Elektronenabgabe* an H_2 zu, also etwa mit *steigender* „*Wertigkeit*" n der Metalle ($[ReH_5(PR_3)_3]$ = klassisch; $[ReH_7(PPh_3)_2] = [Re(H_2)H_5(PPh_3)_2]$ = nicht-klassisch; s. u.) bzw. mit *abnehmender Ordnungszahl* eines Gruppenmetalls ($[OsH_4(PR_3)_3]$ = klassisch; $[FeH_4(PR_3)_3] = [Fe(H_2)H_2(PR_3)_3]$ = nichtklassisch), ferner mit *wachsendem π-Akzeptorcharakter* (*sinkendem σ-Donatorcharakter*) der Liganden L ($[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ = klassisch; $[ReH_7(PPh_3)_2] = [Re(H_2)H_5(Ph_3)_2]$ = nichtklassisch). Vielfach lassen sich sogar klassische und nichtklassische Formen im Gleichgewicht als „*Tautomere*" nebeneinander nachweisen, z. B. (Cy = Cyclohexyl C_6H_{11}; depe = $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$):

$$[W(H_2)(CO)_3(PCy_3)_2] \rightleftarrows [WH_2(CO)_3(PCy_3)_2]; \quad [Os(H_2)H(depe)_2]^+ \rightleftarrows [OsH_3(depe)_2]^+.$$

Ersteres Gleichgewicht stellt sich langsamer ein (größere Aktivierungsenergie von fast 50 kJ/mol) als letzteres, da im Zuge der Gleichgewichtseinstellung teils eine zusätzliche *Ligandenumorientierung* so erfolgt, dass die beiden aus dem H_2-Molekül hervorgehenden H-Atome im klassischen Komplex $[WH_2(CO)_3(P(Cy_3)_2]$ nicht mehr benachbart vorliegen, während sie in $[OsH_3(depe)]^+$ benachbarte Positionen einnehmen. Eine hohe Isomerisierungsbarriere ermöglicht etwa die Isolierung des metastabilen nichtklassischen Komplexes $[CpRu(H_2)(PPh_3)_2]^+$, der sich erst beim Erhitzen in den klassischen Komplex $[CpRuH_2(PPh_3)_2]^+$ umlagert (Cp begünstigt als starker σ-Donator meist die Bildung von klassischen H-Komplexen).

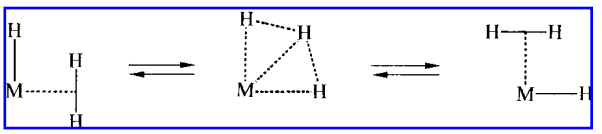
Die experimentell aufgefundenen HH-Abstände der nichtklassischen H_2-Komplexe liegen entweder im Bereich 0.8–0.9 Å (HH-Abstand im H_2-Molekül = 0.74 Å) oder im Bereich 1.1–1.6 Å. Man spricht in ersterem Falle von nichtklassischen Komplexen im eigentlichen Sinne („*Diwasserstoffkomplexe*"; z. B. $[W(H_2)(CO)_3(PR_3)_2]$) in letzterem Falle von nichtklassischen Komplexen mit verlängerter HH-Bindung („*gestreckte Diwasserstoffkomplexe*"; z. B. $[Re(H_2)H_5(PAr_3)_2]$), während Verbindungen mit HH-Abständen um 1.7 Å und darüber zu den „*klassischen Wasserstoffkomplexen*" gezählt werden (z. B. $[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$). Der auf elektronische Ligandeneinflüsse empfindlich ansprechende HH-Abstand in gestreckten H_2-Komplexen wächst etwa im Falle von $[Re(H_2)H_5(PR_3)_2]$ beim Ersatz von R = p-$C_6H_4CF_3$ (1.24 Å) durch stärker elektronenschiebende Reste R = p-$C_6H_4CH_3$ (1.36 Å) oder insbesondere R = p-C_6H_4OMe (1.42 Å) stark an. Entsprechend der nicht sehr großen π-Rückbindungsanteile in nicht gestreckten H_2-Komplexen sind die H_2-Rotationsbarrieren nichtklassischer H_2-Komplexe (hervorgerufen durch die π-Rückbindung, vgl. Fig. 345) klein (5–8 kJ/mol). H_2-Rotation erfolgt aber auch noch in gestreckten H_2-Komplexen, während naturgemäß keine Rotation zweier H-Atome um ihre gemeinsame Achse in klassischen Hydridokomplexen beobachtet wird.

Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Eine wichtige Reaktion der „*Diwasserstoffkomplexe*" ist die chemisch (oder photochemisch) induzierte *Wasserstoffeliminierung*, durch welche Komplexe mit Koordinationslücken gebildet werden, die sich durch anwesende andere Liganden besetzen lassen (vgl. katalytische Prozesse mit Hydridokomplexen; S. 1872), z. B.:

$$[Ru(H_2)HL]^+ \xrightarrow[E_a = 53\ kJ]{-H_2} [RuHL]^+ \xrightarrow[L = P(CH_2CH_2PPh_2)_3]{+RC{\equiv}CR} [(\pi\text{-}RC{\equiv}CR)RuHL]^+.$$

Insbesondere die nicht gestreckten Diwasserstoffkomplexe geben H_2 thermisch leicht ab (z. B. $[W(H_2)(CO)_3(PCy_3)_2]$ bei 60 °C), während gestreckte und insbesondere klassische H_2-Komplexe ther-

mostabiler sind ($[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ zerfällt selbst bei 120 °C nicht). Einige H_2-Komplexe mit kurzem HH-Abstand sind derart zersetzlich, dass man sie nur unter H_2-Druck gewinnen kann (z. B. $[Cr(H_2)(CO)_3(P(Cy_3)_2]$ bei 60 bar). Enthalten Komplexe neben Di- auch Monowasserstoff, so erfolgt ein gegenseitiger Austausch der H-Atome – zumindest in einigen Fällen – auf dem Wege über „*Triwasserstoffkomplexe*“:



Säure-Base-Verhalten. Mit der Addition von H_2 an ein Metallzentrum zu einem nichtklassischen H_2-Komplex wächst die *Acidität* und *Elektrophilie* des H_2-Moleküls beträchtlich an (**„Aktivierung von molekularem Wasserstoff“**). So kann die Bildung eines σ-Komplexes mit kurzer HH-Bindung zu einer Erniedrigung des pK_S-Werts von H_2 (ca. 35) auf 10 bis -2 führen. Geringer ist die pK_S-Erniedrigung im Zuge der Bildung eines σ-Komplexes mit langer HH-Bindung. Somit ist (paradoxerweise) die H_2-Aktivierung insbesondere bei schwacher Koordination des H_2-Liganden an das Metallzentrum groß.

Liegt ein klassischer H_2-Komplex mit einem nichtklassischen H_2-Komplex im Gleichgewicht, z. B. ($L = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$):

$$\{[CpRuH_2L]^+ \rightleftarrows [CpRu(H_2)L]^+\} \rightleftarrows [CpRuHL] + H^+ ,$$

so ist die Hauptgleichgewichtskomponente die schwächere Säure ($CpRu(H_2)L^+$ mit $pK_S = 17.5$ in Acetonitril), da beide Tautomeren die gleiche konjugierte Base haben. Es lässt sich in solchen Fällen nachweisen, dass die *Deprotonierungsgeschwindigkeit* des nichtklassischen Komplexes wesentlich größer als die des klassischen Komplexes ist. Umgekehrt führt demnach die Protonierung eines klassischen Hydridokomplexes rascher zu einem nichtklassischen Diwasserstoff-Komplex, der sich dann gegebenenfalls langsamer in einen klassischen Hydridokomplex umlagert, falls dieser thermodynamisch stabiler ist. Z. B. wird [Cp*FeHL] bei -80 °C zum Komplex $[Cp^*Fe(H_2)L]^+$ protoniert, der sich dann bei -40 °C in $[Cp^*FeH_2L]^+$ umlagert ($Cp^* = C_5Me_5$; $L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$).

Redox-Verhalten. Mit dem Übergang eines klassischen in einen nichtklassischen Komplex vermindert sich die Oxidationsstufe des Zentralmetalls eines Hydridokomplexes um 2 Einheiten, mit der Protonierung des Zentrums erhöht sie sich andererseits um 2 Einheiten, schematisch (z = Oxidationsstufe):

$$\overset{z}{M}H_n \rightleftarrows [\overset{z-2}{M}H_{n-2}(H_2)]; \qquad \overset{z}{M}H_n + H^+ \rightleftarrows [\overset{z+2}{M}H_{n+1}]^+ .$$

Hiernach lassen sich klassische d^0-Komplexe, wie etwa $[WH_6(PR_3)_3]$, die sich ja nicht mehr weiter oxidieren lassen, nur unter gleichzeitiger Umwandlung in den nichtklassischen Zustand protonieren (da für die Stabilität eines H_2-Komplexes eine gewisse π-Rückkoordination notwendig ist, enthält das aus $[WH_6(PR_3)_3]$ zugängliche Monoprotonierungsprodukt wohl mindestens zwei side-on gebundene H_2-Gruppen). Man versteht auch, dass der Hydridokomplex $[IrH_6(PCy_3)_2]^+$ kein siebenwertiges Ir enthält (die höchste erreichbare Ir-Oxidationsstufe stellt $+6$ dar), sondern im Sinne der Formulierung $[Ir(H_2)_2H_2(PCy_3)_2]^+$ dreiwertiges Ir aufweist.

Andere σ-Komplexe. Analog H—H vermögen sich Moleküle H—X mit E—H-Gruppierungen (E z. B. N, P, C, Si, Ge, B) „*side-on*“ an Metallzentren geeigneter Komplexfragmente unter Bildung von σ-Komplexen $M(HX)L_m$ zu addieren. Hierbei erfolgt wiederum eine „*Aktivierung*“ *der betreffenden Moleküle*, d. h. eine Erhöhung der Acidität sowie Elektrophilie von HX. Auch führen starke π-Rückbindungen zum Bruch der HX-Bindungen, d. h. zum Übergang der nichtklassischen in klassische Komplexe $MXHL_m$ (bezüglich nichtklassischer Alkan- und Silankomplexe vgl. S. 1833).

1.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

1.2.1 Übergangsmetallhalogenide[1,3]

Jedes Übergangsmetall bildet mindestens *ein* binäres Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid (vgl. nachfolgende Zusammenstellungen und die Tabellen 153–155). Charakteristika dieser,

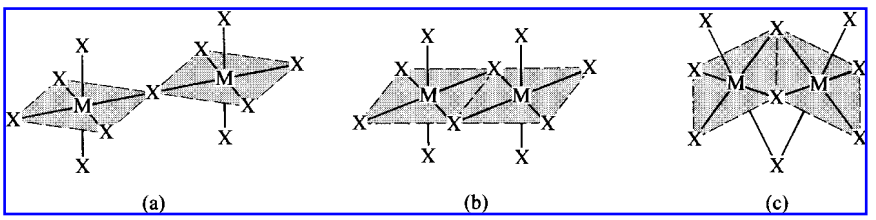
[3] **Literatur.** R. Colton, J. H. Canterford: „*Halides of the First Row Transition Metals*“, „*Halides of the Second and Third Row Transition Metals*“, Wiley, London 1969, 1968; A. F. Wells: „*Halides of Metals*“ und „*Complex Halides*“ in „Structural Inorganic Chemistry“, Clavendon Press, Fifth Ed. 1984, S. 408–444; K. J. Edwards: „*Halogens as Ligands*“, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 675–688.

bei den einzelnen Nebengruppenelementen (Kapitel XXII–XXXI) bereits eingehend besprochenen Verbindungen sind u.a. ihr meist *polymerer Bau*, die Möglichkeit zu ihrer *Depolymerisation* durch Halogenid-Addition (Bildung von *Halogenokomplexen*) sowie die Tendenz ihrer Metallbestandteile zu gegenseitigen Wechselbeziehungen (Bildung von *Metallclustern*). Anders als der Diwasserstoff (vgl. S. 1748) bilden die Dihalogene aufgrund ihrer hohen Elektronegativität *keine* σ-Komplexe.

Struktur- und Bindungsverhältnisse

Typisch für die Strukturen fast aller **Fluoride** und vieler **Chloride, Bromide** sowie **Iodide** MX_n ist eine oktaedrische Koordination der Metall-Kationen M^{n+} mit Halogenid-Anionen X^-.

Diese Anordnung wird bei den Halogeniden $MX_{<6}$ dadurch erreicht, dass einige oder alle X-Anionen gleichzeitig zwei oder mehreren M-Kationen angehören, dass also benachbarte MX_6-Oktaeder im Sinne von (a), (b) oder (c) gemeinsame *Ecken, Kanten* oder *Flächen* aufweisen. Bei den Fluoriden tritt hierbei bevorzugt die *Ecken*-, ferner die *Kanten*-, nicht aber die Flächenverknüpfung, bei den Chloriden, Bromiden und Iodiden bevorzugt die *Kanten*-, ferner die *Flächen*-, nicht aber die Eckenverknüpfung auf. Auch tendieren die Fluoride mehr zur Ausbildung von *Raumstrukturen* mit hohen Ionenanteilen der MX-Bindungen, die schwereren Halogenide zur Ausbildung von *Schicht*- und *Kettenstrukturen* mit deutlichen MX-Kovalenzanteilen. In den überwiegenden Fällen bevorzugen die Halogenid-Anionen im Festkörper dichteste Packungen.



Strukturen mit anderer Koordination der Metallkationen haben im Falle der *Fluoride*[4] häufig Metallzähligkeiten > 6 und selten < 6, im Falle der *übrigen Halogenide*[5] häufig Metallzähligkeiten < 6 und selten > 6. Die Bildung solcher Strukturen ohne MX_6-Oktaeder beruht zum Teil auf dem gegebenen großen bzw. kleinen *Ionenradienverhältnis* r_M/r_X (schwerere frühe Übergangsmetalle Y, La, Zr, Hf bzw. leichtere späte Übergangsmetalle Cu, Zn), zum Teil auf einem speziellen *Koordinationsverhalten* der Metallzentren (schwerere späte Übergangsmetalle mit der Neigung zur Bildung quadratisch-planarer (Pd^{II}, Pt^{II}, Au^{III}) oder digonaler Koordination (Au^{I}, Hg^{II})).

Ein strukturbestimmender Faktor ist darüber hinaus für viele Übergangsmetallchloride, -bromide und -iodide die Neigung ihrer Metallkonstituenten zur Bildung von **Metallclustern**[6],

---

[4] **Fluoride ohne MF_6-Oktaeder:** Die Fluoride **AcF_3, LaF_3** sowie **YF_3** bilden Raumstrukturen mit den Metallzähligkeiten *elf* (Ac, La) sowie *neun* (Y), **ZrF_4, HfF_4, CdF_2** und **HgF_2** solche der Metallzähligkeiten *acht* (eckenverknüpfte MF_8-Antiwürfel (Zr, Hf; analog M = Ce, Pr, Tb, Th—Bk), kantenverknüpfte MF_8-Würfel (Cd, Hg) = „CaF_2-Struktur"). **ReF_7** und **OsF_7** sind monomer und pentagonal-bipyramidal (KZ = 7). **AuF_3** besitzt Kettenspiralstruktur mit KZ_M = *vier*.

[5] **Chloride, Bromide, Iodide ohne MX_6-Oktaeder**: **AuX:** digonal (KZ = 2; Zick-Zack-Ketten); **HgX_2:** digonal (KZ = 2; Monomere), **TiX_4, VX_4:** tetraedrisch (KZ = 4; Monomere); **CuX, AgI:** tetraedrisch (KZ = 4; „ZnS-Struktur"); **ZnX_2:** tetraedrisch (KZ = 4; Raumstruktur); **PdX_2, PtX_2:** quadratisch-planar (KZ = 4; Ketten sowie Hexamere); **AuX_3:** quadratisch-planar (KZ = 4; Dimere); **LaX_3:** zweifach- bzw. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch (KZ = 9, 8; Raumstruktur).

[6] **Metallclusterhaltige Halogenide.** M_x-Cluster: **$ScX_{<2}$/$YX_{<2}$/$LaX_{<2}$** (X = Cl, Br; S. 1518), **ZrX/HfX** (X = Cl, Br, I; S. 1538), **Ag_2F** (S. 1457). – M_6-Cluster: **ZrX_2** (X = Cl, Br, I; **HfX_2** möglicherweise analog gebaut; S. 1538), **$NbX_{2.33/2.50}$** (X = Cl, Br; S. 1558), **$TaX_{2.33/2.50}$** (X = Cl, Br, I; S. 1558), **WCl_3** (S. 1473), **$NbI_{1.81}$** (S. 1559), **MoX_2** (X = Cl, Br, I; S. 1589), **WX_2** (X = Cl, Br, I; S. 1589), **WBr_3** (S. 1589). – M_3-Cluster: **ReX_3** (X = Cl, Br, I; S. 1627). – M_2-Cluster: **Hg_2X_2** (X = F, Cl, Br, I; S. 1503), **MX_4** (M = Nb, Ta, Mo, W, Re; X = Cl, Br, I; S. 1557, 1587, 1626), **MoX_3** (X = Cl, Br; S. 1589), **RuX_3** (X = Cl, Br, I; S. 1671). Vgl. hierzu auch S. 1756).

wodurch die Metallkationen meist ungewöhnliche Koordinationszahlen erlangen (Fluoride enthalten – abgesehen von Ag_2F und Hg_2F_2 – keine Metallcluster). Auch hat die Metallclusterbildung vielfach von der Ganzzähligkeit abweichende Oxidationsstufen der Metallatome zur Folge (unterschiedliche Metallwertigkeiten treten, wenn man von PdF_3 und PtX_3 absieht, in ein und demselben Halogenid normalerweise nicht auf).

Heptahalogenide MX_7. Als einzige Nebengruppenelemente bilden Rhenium und Osmium Heptahalogenide (Octahalogenide sind unbekannt):

MX_7: ReF_7, OsF_7 .

Ihnen kommt wie dem Hauptgruppenfluorid IF_7 *pentagonal-bipyramidale* Struktur zu, die auch in fester Phase (Molekülgitter) erhalten bleibt.

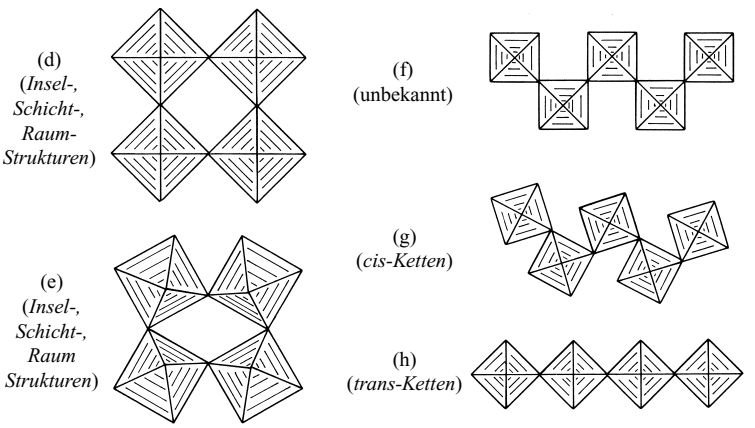
Hexahalogenide MX_6. Folgende Verbindungsbeispiele für Hexahalogenide konnten verifiziert werden:

MX_6:	M = Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir	Pt
Beispiele:	MF_6, MCl_6, WBr_6	MF_6, MCl_6	MF_6	MF_6	PtF_6

Sie bilden auch in fester Phase wie SF_6, SeF_6, TeF_6, PoF_6 ein Molekülgitter mit *oktaedrischen* MX_6-Inseln.

Pentahalogenide MX_5 enthalten in fester Phase stets MX_6-*Oktaeder*, die für X = F über jeweils *zwei* gemeinsame Ecken zu *Ringen* (d, e) oder *Ketten* (g), für X = Cl, Br, I über jeweils *zwei* gemeinsame *Kanten* zu *Dimeren* (b) verknüpft sind. Die Ringe bestehen stets aus *vier* MF_5-Molekülen mit MFM-Winkeln von 180° (d) (Folge der kubisch dichtesten Fluorid-Packung) bzw. um 140 °C (e) (Folge der hexagonal-dichtesten Fluorid-Packung); in den Ketten liegt immer eine *cis*-Oktaederverknüpfung (g) mit MFM-Winkeln um 150° vor (T bzw. *T* = Tetramere (d) bzw. (e); K = Ketten (g); D = Dimere):

MF_5:	M = V/Cr	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir	Pt/Au
Beispiele:	MF_5(K)	MF_5(T) MX_5 (D)	MF_5(T) MCl_5, MBr_5(D)	MF_5(K) $ReCl_5$, $ReBr_5$(D)	MF_5(*T*) $OsCl_5$(D)	MF_5(*T*) –	MF_5(*T*) –



Ketten aus *cis*- oder *trans*-verknüpften MF_6-Oktaedern (f) oder (h) mit MFM-Winkeln von 180° werden bei neutralen Übergangsmetallfluoriden nicht aufgefunden (die Struktur (h) liegt den Spezies BiF_5, α-UF_5 sowie CrF_5^{2-} zugrunde).

Tetrahalogenide MX_4. Bei den Tetrafluoriden MF_4 führt die Eckenverknüpfung der MF_6-Oktaeder mit jeweils *vier* MF_6-Oktaedern unter Verbleib von zwei unverbrückten F-Atomen in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zu *zweidimensionalen planaren* oder *leicht gewellten Schichten* (d), (e) im ersten Falle (VF_4, NbF_4, RuF_4) bzw. zu *dreidimensionalen Raumstrukturen* im zweiten Falle („IrF_4-Struktur"; auch MnF_4, ReF_4, OsF_4, RhF_4, PdF_4, PtF_4). Abweichend hiervon sind in TiF_4 nicht vier TiF_6-Oktaeder im Sinne von (d) unter Ausbildung von Ti_4F_4-Ringen, sondern nur drei TiF_6-Oktaeder unter Ausbildung von Ti_3F_3-Ringen über gemeinsame *cis*-ständige F-Atome verknüpft, wobei die Ringe ihrerseits über gemeinsame *trans*-ständige F-Atome zu *eindimensionalen Röhren* verbunden sind. β-CrF_4 bildet zwar Ringe (d) aus vier CrF_6-Oktaedern, diese bilden aber ebenfalls Röhren mit gemeinsamen *trans*-ständigen F-Atomen. In α-CrF_4 liegen

Paare kantenverknüpfter CrF_6-Oktaeder vor, welche über *trans*-ständige gemeinsame F-Atome zu Bändern verknüpft sind (die bei MF_4 ungewöhnliche Kantenverknüpfung führt dazu, dass Cr^{4+} deutlich aus dem Zentrum des jeweiligen Oktaeders ausgelenkt ist). Schließlich enthalten Tetrafluoride MF_4 mit voluminösen M^{4+}-Zentren keine MF_6-Oktaeder sondern MF_8-Dodekaeder (α-ZrF_4) bzw. -Antiwürfel (β-ZrF_4), die über gemeinsame Ecken zu einer dreidimensionalen Raumstruktur verknüpft sind (analog β-ZrF_4 ist auch HfF_4, CeF_4, PrF_4, TbF_4, (Th–Bk)F_4 gebaut). Bei den Tetrachloriden, -bromiden und -iodiden MX_4 (X = Cl, Br, I) führt die Kantenverknüpfung der MX_6-Oktaeder mit *zwei* MX_6-Oktaedern unter Verbleib von zwei unverbrückten X-Atomen in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zu *linearen Ketten* (i) im ersten Falle bzw. zu *Zick-Zack-Ketten* (k) im zweiten Falle. Die Tetrachloride, -bromide-, -iodide mit *trans*-kantenverknüpften MX_6-Oktaedern weisen zum Teil (NbX_4, TcX_4, MoX_4, WX_4, ReX_4) **Dimetallcluster** auf (abwechselnd kurze und lange MM-Bindungen). Tab. 153 fasst die aufgefunden MX_4-Strukturen zusammen.

Tab. 153 MX_4-Strukturen.[a),b)]

MX_4	Ti	V	Cr	Mn	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir	Pd/Pt
F	[c)]	*S*	[c)]	R	[d)]	S/–	S/R	?/R	S/R	R/R	R/R
Cl	I	I	I	–	*K*/*K*	K/K	K/K[e)]	*K*/K[e)]	?/K	–	–/*K*
Br	I	I	I	–	*K*/*K*	K/K	K/K	?/?	–/?	–	–/*K*
I	I	I	I	–	[f)]	K/K	?/?	–/?	–	–	–/*K*

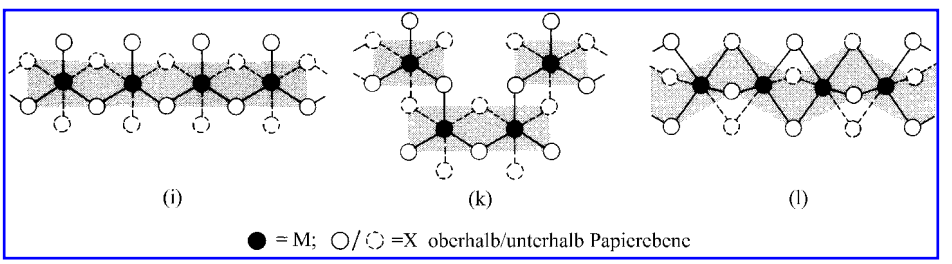
a) I = tetraedrische MX_4-Inseln, K,*K* = lineare bzw. Zick-Zack-Ketten (i) bzw. (k); S,*S* = planare bzw. gewellte Schichten (d) bzw. (e); R = IrF_4-Raumstruktur; ? = Struktur unsicher. – **b)** Von Fe, Co, Ni, ist bisher nur NiF_4 mit unbekannter Struktur gewonnen worden. – **c)** Über *trans*-ständige gemeinsame F-Atome zu Röhren verbundene Ringe aus drei *cis*-eckenverknüpften TiF_6-Oktedern (TiF_4), aus vier *cis*-eckenverknüpften CrF_6-Oktaedern (β-CrF_4) bzw. aus zwei kantenverknüpften CrF_6-Oktaedern (α-CrF_4). – **d)** Dreidimensional eckenverknüpfte MF_8-Dodekaeder (α-ZrF_4) bzw. MF_8-Antiwürfel (β-ZrF_4, HfF_4). – **e)** α-$MoCl_4$ und α-$ReCl_4$; ***β*-$MoCl_4$**: cyclische Hexamere ohne MoMo-Bindungen; ***β*-$ReCl_4$** flächenverknüpfte Dimere mit ReRe-Bindungen, welche über gemeinsame Ecken zu Ketten verknüpft sind. – **f)** In ZrI_4 und HfI_4 liegen die Verknüpfungspartner (i) und (k) zugleich vor.

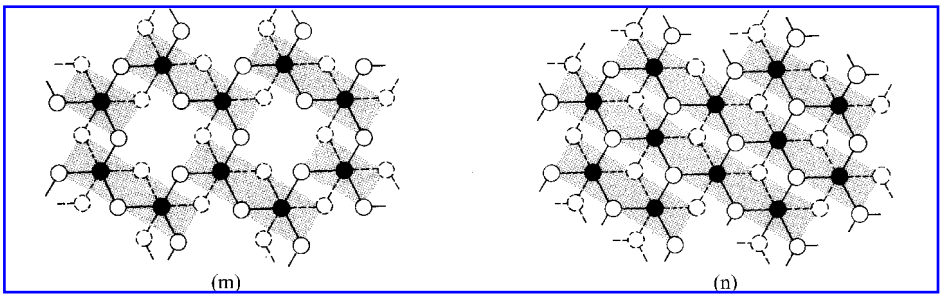
Trihalogenide MX_3. In den Trihalogeniden liefert die *Eckenverknüpfung* von MF_6-Oktaedern mit jeweils *sechs* MF_6-Oktaedern für MFM-Winkel von 180° bzw. um 150° bzw. von 132° die *kubische* „ReO_3-Raumstruktur“ (d) bzw. eine *verzerrte* „ReO_3-Struktur“ = „VF_3-Raumstruktur“ (e) bzw. die *hexagonale* „RhF_3-Raumstruktur“ (vgl. S. 1551, 1630, 1700), während die *Kantenverknüpfung* von MX_6-Oktaedern (X = Cl, Br, I) mit *drei* MX_6-Oktaedern zur kubischen „$CrCl_3$-“ sowie hexagonalen „BiI_3-Schichtstruktur“ (m) und die *Flächenverknüpfung* von MX_6-Oktaedern mit *zwei* MX_6-Oktaedern zur „ZrI_3-Kettenstruktur“ (l) führt (Tab. 154).

Tab. 154 MX_3-Strukturen.[a),b)]

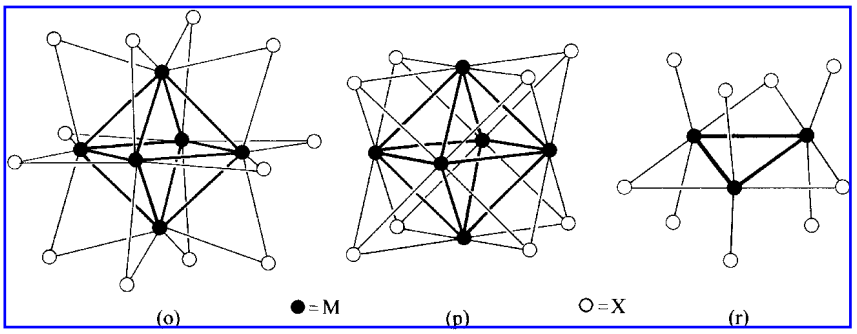
MX_3	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Y/La	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir
F	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	[4]	*R*/–	*R*	*R*/–	–	*R*/–	*R*′
Cl	S	*S*[c)]	*S*	S	?	*S*	–	S/[5]	K	*S*	*S*[6]	–/[6]	S[c)]	S
Br	*S*	*S*	*S*	*S*	–	*S*	–	*S*/[5]	K	*S*	*K*[6]	–/[6]	K	S
I	*S*	*S*	*S*	*S*	–	*S*	–	*S*/[5]	K	*S*/–	*K*/?	–/[6]	K	S

a) R, *R*, *R*′ = ReO_3-, VF_3-, IrF_3-Raumstruktur; S, *S* = $CrCl_3$-, BiI_3-Schichtstruktur, K = ZrI_3-Kettenstruktur (l); ? = Struktur unsicher. – **b)** Die **NiF_3**-Struktur ist unbekannt. **PdF_3**: IrF_3-Struktur mit Pd^{2+} und Pd^{4+} abwechselnd in oktaedrischen Lücken. Auch **$PtCl_3$**, **$PtBr_3$** und **PtI_3** enthalten zwei und vierwertige Metalle. **AuF_3**: vgl. Anm.[4] – **c)** α-Form; β-Form besitzt die ZrI_3-Struktur (l).





Die Trihalogenide mit flächenverknüpften MX_6-Oktaedern (l) weisen zum Teil (MoX_3, RuX_3) **Metallcluster** aus zwei M-Atomen auf (abwechselnd kurze und lange MM-Bindungen). M_2- und M_3-Cluster liegen auch den nichtstöchiometrischen Halogeniden NbX_3 und TaX_3 ($MX_{2.67-4.00}$) zugrunde, während die Halogenide WX_3 bzw. ReX_3 Baueinheiten des Typs (o), (p), (r) enthalten[6] (vgl. S. 1558, 1589).



Dihalogenide MX_2. Unter den Dihalogeniden mit oktaedrisch koordinierten Metallatomen nehmen die Difluoride MF_2 die „Rutil-Raumstruktur" ein (MF_6-Oktaeder sind hierbei über *sechs* Ecken und *zwei* Kanten mit *sechs* MF_6-Oktaedern verknüpft, vgl. S. 126), die Dihalogenide MX_2 (X = Cl, Br, I) die kubische „$CdCl_2$-" bzw. hexagonale „CdI_2-Schichtstruktur" mit Baueinheiten des Typs (n), wobei im Falle von CrX_2, CuX_2 und AgF_2 Strukturverzerrungen aufgrund des wirksamen Jahn-Teller-Effekts (S. 1376) beobachtet werden (vgl. Tab. 155). Die schweren Dihalogenide der schweren Metalle der 4.–10. Gruppe des Periodensystems enthalten **Metallcluster**, welche in der Regel aus M_6-Baueinheiten bestehen[6].

Tab. 155 MX_2-Strukturen.[a),b)]

MX_2	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Pd/Pt	Ag/Au	Cd/Hg
F	–	R	R	R	R	R	R	R	R	?/–	–	–	R/–	R/–	[4]
Cl	*S*	*S*	R	S	S	S	S	S	[8]	[6]	[6]	[6]	[6]	–	S/[5]
Br	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	[8]	[6]	[6]	[6]	[6]	–	*S*/[5]
I	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	–	[8]	*S*	[6]	[6]	[6]	–	*S*/[5]

a) R = Rutil-Raumstruktur; S, *S* = $CdCl_2$-, CdI_2-Schichtstruktur; ? = Struktur unsicher – **b**) Jahn-Teller-Verzerrungen im Falle der Cr-, Cu- und Ag-Verbindungen.

Monohalogenide MX. Von den bisher bekannt gewordenen Monohalogeniden:

MX:	M = Sc/Y/La	Zr/Hf	Cu, Ag, Au	Hg
Beispiele:	$MCl_{<2}$, $MBr_{<2}$	MCl, MBr, ZrI	AgF, MCl, MBr, MI	Hg_2X_2

enthalten die Verbindugen von Sc, Y, La, Zr, Hf und Hg **Metallcluster**, während von den verbleibenden *Münzmetallhalogeniden* nur AgF, AgCl und AgBr („NaCl-Struktur") MX_6-Oktaeder aufweisen (vgl. Anm. 5, 6).

Darstellung und Eigenschaften

Wie an früherer Stelle bereits besprochen wurde (vgl. Kapitel XXII–XXXI), erfolgt die Gewinnung der Übergangsmetallhalogenide MX_n durch „*Halogenierung*" der Metalle M (*Erhöhung* der Metalloxidationsstufe), durch „*Halogenidierung*" von Metallverbindungen MY_n (*Erhalt* der Metalloxidationsstufe) bzw. durch „*Dehalogenierung*" von Metallhalogeniden MX_{n+m} (*Erniedrigung* der Metalloxidationsstufe); schematisch:

$$M \xrightarrow[\text{Halogenierung}]{+\frac{n}{2}X_2} MX_n; \quad MY_n \xrightarrow[\text{Halogenidierung}]{+nX^-;\ -nY^-} MX_n; \quad MX_{n+m} \xrightarrow[\text{Dehalogenierung}]{-\frac{m}{2}X_2} MX_n.$$

Wie des Weiteren besprochen wurde (vgl. Eigenschaften), „*thermolysieren*" die Metallhalogenide vielfach unter *Halogeneliminierung* oder *Verbindungsdisproportionierung*. Auch wirken niedrigere bzw. höhere Metallhalogenide häufig als „*Redoxmittel*" (*Reduktionsmittel* bzw. *Oxidationsmittel*) und schließlich stellen die Halogenide meist „*Lewis-Säuren*", dar, welche neutrale oder anionische Donatoren zu addieren vermögen (z. B. Bildung von *Halogenokomplexen*).

Nachfolgend sei auf die *Darstellung der Halogenide* sowie auf *Bildung und Strukturen der Halogenkomplexe* etwas näher eingegangen.

Halogenierungen von Übergangsmetallen mit Halogenen X_2 oder Halogenierungsmitteln wie HX, XeF_2, ClF_3, BrF_3, CoF_3, BiF_5 usw. spielen für die Gewinnung von MX_n eine große Rolle. Häufig erhält man mit den elementaren Halogenen (schärfere Halogenierungsmittel) höhere, mit den Halogenwasserstoffen (mildere Halogenierungsmittel) niedrigere Halogenide, z. B.

$$Cr + 1.5\,Cl_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} CrCl_3; \qquad Cr + 2\,HCl \xrightarrow{600\,^\circ C} CrCl_2 + H_2.$$

Setzt man die Übergangsmetalle mit Fluor bei 400–600 °C um, so resultieren folgende Übergangsmetallfluoride:

ScF_3	TiF_4	VF_5	$CrF_{4/5}$	$MnF_{3/4}$	FeF_3	CoF_3	NiF_2	CuF_2	ZnF_2
YF_3	ZrF_4	NbF_5	MoF_6	TcF_6	$RuF_{5/6}$	$RhF_{5/6}$	$PdF_{3/4}$	AgF_2	CdF_2
LaF_3	HfF_4	TaF_5	WF_6	ReF_7	OsF_6	IrF_6	$PtF_{5/6}$	AuF_3	HgF_2

Der hierdurch erreichbare Fluorierungsgrad veranschaulicht den bekannten Sachverhalt, dass die Bindungsbereitschaft der d-Elektronen innerhalb der Nebenperioden in Richtung höherer Gruppen und innerhalb der Gruppen in Richtung niedrigerer Perioden abnimmt.

Die *niedrigeren Halogenide* lassen sich vielfach auch in *Wasser* bereiten (z. B. $Fe + 2\,HCl(aq) \rightarrow [Fe(H_2O)_6]Cl_2 + H_2$; $Cr + 2\,HCl(aq) \rightarrow [Cr(H_2O)_6]Cl_2 + H_2$). Doch müssen sie – da sie dann meist als Hydrate anfallen – *thermisch* oder *chemisch* (z. B. mit $SOCl_2$) *entwässert* werden, falls man „reine" Halogenide benötigt. Ferner halogeniert man in einigen Fällen die betreffenden *Metalloxide* (Oxidation des enthaltenen O^{2-} zu O_2), wobei man zur Unterstützung der Bildung der Chloride und insbesondere der Bromide Kohlenstoff zur O_2-Bindung verwendet („*Carbochlorierung*", „*Carbobromierung*"; z. B. $TiO_2 + 2\,Cl_2 + C\ (1200\,^\circ C) \rightarrow TiCl_4 + CO_2$; $2\,Ta_2O_5 + 10\,Br_2 + 5\,C\ (500\,^\circ C) \rightarrow 4\,TaBr_5 + 5\,CO_2$). Zur Darstellung *höchster Halogenide* setzt man in der Regel die Übergangsmetalle in der *Hitze* mit *Halogenen* unter *Druck* um.

Halogenidierungen lassen sich wie Halogenierungen im „Trockenen" oder im „Nassen" durchführen. Man setzt hierzu *Oxide* sowie *Halogenide* mit gasförmigen Halogenwasserstoffen bzw. mit Elementhalogeniden in der Hitze um oder Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate mit wässrigen Halogenwasserstoffsäuren, z. B.:

$$3\,TaCl_5 + 5\,AlI_3 \xrightarrow{400\,^\circ C} 3\,TaI_5 + 5\,AlCl_3; \qquad AgNO_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow AgCl + HNO_3.$$

Dehalogenierungen von MX_n werden vielfach mit den betreffenden Metallen M oder mit deren Carbonylen durchgeführt, es lassen sich aber auch andere Reduktionsmittel wie Fremdmetalle sowie Wasserstoff oder ganz einfach die Wärme einsetzen, z. B.:

$$2\,IrF_6 + Ir \xrightarrow{170\,^\circ C} 3\,IrF_4; \qquad MoI_3 \xrightarrow{100\,^\circ C} MoI_2 + \tfrac{1}{2}I_2;$$

$$3\,WBr_5 + 2\,Al \xrightarrow{450-250\,^\circ C} 3\,WBr_3 + 2\,AlBr_3; \qquad AuCl_3 \xrightarrow{160\,^\circ C} AuCl + Cl_2.$$

Halogenokomplexe (vgl. hierzu auch S. 450). Durch Addition von Halogenid lassen sich die polymeren Übergangsmetallhalogenide mehr oder minder weitgehend *depolymerisieren*. Die *Strukturen* der resultierenden **metallclusterfreien Halogenokomplexe** entsprechen – hinsichtlich ihrer Konstitution (aber nicht Konfiguration) – vielfach den neutralen Halogeniden mit gleicher Anzahl von Halogenatomen. So weisen die von MX_5, MX_4 bzw. MX_3 durch Addition von 1, 2 bzw. $3\,X^-$ hervorgehenden Komplexe MX_6^{n-} *oktaedrische* Struktur auf. Die als direkte Vorstufen der vollständigen Depolymerisation von MX_n mit X^--Anionen auftretenden *zweikernigen* Komplexe (*Dimere*) bestehen dann für X = F erwartungsgemäß aus zwei eckenverknüpften MF_6-Oktaedern (z. B. $Nb_2F_{11}^-$) bzw. für X = Cl, Br, I aus zwei kanten- oder flächenverknüpften MX_6-Oktaedern (z. B. $Ti_2Cl_{10}^{2-}$, $Cr_2Cl_9^{3-}$, $Mo_2Br_9^{3-}$). Es lassen sich vielfach auch *höherkernige* Vorstufen der vollständigen Depolymerisation mit X^- gewinnen. So besitzen etwa die aus CrF_3 bzw. NiF_2 bzw. $NiCl_2$ hervorgehenden Komplexe CrF_5^{2-} *Kettenstruktur* (*cis*-Verknüpfung (g) der CrF_6-Oktaeder in Rb_2CrF_5, *trans*-Verknüpfung (h) in $CaCrF_5$) bzw. NiF_4^- *Schichtstruktur* (Verknüpfung (d) der NiF_6-Oktaeder in K_2NiF_4) bzw. $NiCl_3^-$ *Kettenstruktur* (Verknüpfung (l) der $NiCl_6$-Oktaeder in $CsNiCl_3$)[7].

Allerdings können die Halogenokomplexe auch Strukturen aufweisen, die von denen der neutralen Halogenide konstitutionell abweichen. So erfolgt etwa die Verknüpfung der CrF_4^--Anionen in $CsCrF_4$ unter Ausbildung eines polymeren Anions, in welchem drei (und nicht vier!) CrF_6-Oktaeder über *cis*-ständige F-Atome zu Ringen verknüpft sind, welche ihrerseits über gemeinsame *trans*-ständige F-Atome *kettenförmige Stapel* bilden. Des Weiteren leitet sich die Struktur des Anions in $RbCdCl_3$ nicht von der Schichtstruktur (m), sondern von der *Kettenstruktur* (i) ab (Kantenverknüpfung zweier Ketten (i) zu einem Band). Ferner baut sich $Fe_2F_9^{3-}$ aus zwei FeF_6-Oktaedern mit – bei neutralen Fluoriden unbekannter – *Flächenverknüpfung* auf. Ferner konnten in einigen Fällen höhere Halogenide, die in neutraler Form mehr oder weniger unbeständig sind, durch Bildung von Halogenokomplexen MX_6^{n-} stabilisiert werden (z. B. $RhCl_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, NiF_6^{2-}, PdF_6^-, CuF_6^{2-}, AgF_6^{2-}). Schließlich existieren auch Halogenidokomplexe, in welchem die Koordinationszahlen der Zentralelemente >6 sind, z. B.: (Zr, Hf)F_7^{3-} (pentagonal-bipyramidal), (Mo, W)F_7^- (überkappt-oktaedrisch), (Nb, Ta)F_7^{2-} (überkappt-prismatisch).

Auch die **metallclusterhaltigen Halogenide** lassen sich depolymerisieren, und zwar vielfach unter Erhalt der Metall-Metall-Wechselbeziehungen (z. B. Bildung von $Mo_2X_8^{4-}$, $W_2X_8^{4-}$, $Tc_2X_8^{4-}$, $Re_2X_8^{2-}$, $Os_2X_8^{2-}$ mit X = Cl, Br, I; Stabilisierung von nicht zugänglichem ReF_3 in Form von $Re_2F_8^{2-}$ mit MM-Bindung möglich). Metallcluster-Halogenide und -Halogenokomplexe weisen hierbei häufig einen kleineren Paramagnetismus auf, als er sich aufgrund der d-Elektronenzahl des Metalls (high-spin-Zustand) berechnen würde, da die „*direkte Wechselwirkung*" der M-Atome (Ausbildung von MM-Bindungen) eine Elektronenspinpaarung bewirkt (s. u.). Auch im Falle der metallclusterfreien Halogenide (insbesondere Fluoride) beobachtet man gelegentlich aufgrund einer „*indirekten Wechselwirkung*" der M-Atome über verbrückende Halogenid-Ionen als Vermittler zu kleinen Paramagnetismus („*Super-Austausch*"; vgl. S. 1420, 1678).

1.2.2 Metallcluster-Komplexe vom Halogenid-Typ[1,3]

Wie aus dem vorstehenden Unterabschnitt hervorgeht, enthalten die Halogenide MX_n sowie Halogenokomplexe MX_{n+m}^{m-} (X = Chlor, Brom, Iod; selten Fluor) folgender Übergangsmetalle *Metallcluster*:

	Sc/Y/La	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Pd/Pt	Hg
Oxidationsstufen:	+1 bis +2	+1 bis +3	+1.8 bis +4	+2 bis +4	+3 bis +4	+3	(+2)	+1

In entsprechender Weise bilden viele Derivate dieser und anderer Halogenverbindungen (X z. B. OR, OAc, SR, NR_2 anstelle der Halogene; jeweils π-*Donatorcharakter*) derartige **Metallcluster vom Halogenid-Typ** (vgl. S. 1324). Eine weitere große Gruppe von metallclusterhaltigen Verbindungen, die **Metallcluster vom Carbonyl-Typ** (S. 1324), enthalten Metallatome in Oxidationsstufen kleiner +1 (häufig um null) sowie Liganden, die wie CO, CNR, PR_3, Cp^- (jeweils π-*Akzeptorcharakter*) in der spektroskopischen Reihe auf der Seite der sehr starken Liganden stehen.

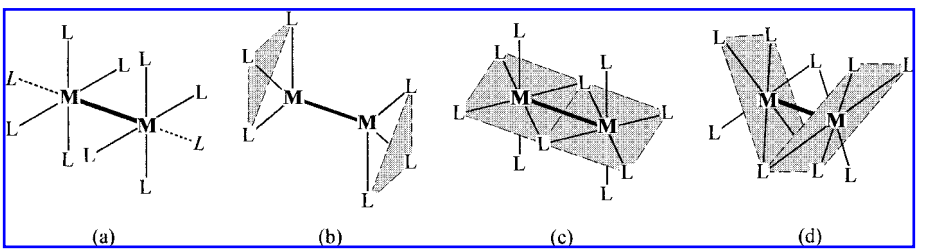
[7] Ersichtlicherweise enthalten die **Oktaederschichten** (m) und (n) (= Ausschnitte aus dichtesten Halogenid-Packungen) die Strukturelemente der *Oktaederinseln*, der kantenverbrückten *Oktaederdimeren* (*b*) *sowie der trans*- bzw. *gauche*-kantenverknüpften *Oktaederketten* (i) bzw. (k) und die **Oktaederketten** (l) (= Ausschnitte aus hexagonal dichtesten Halogenid-Packungen) die flächenverknüpften *Oktaederdimeren* (c).

Strukturverhältnisse. Die Metallzentren M_p^{n+} der hier zu behandelnden *Metallcluster vom Halogenid-Typ* bestehen häufig aus *zwei* – gegebenenfalls auch unterschiedlichen[8] – *Metallatomen* ($p = 2$), die durch eine *Ein-, Zwei-, Drei-* oder *Vierfachbindung* (es treten auch halbzahlige Bindungsordnungen auf) miteinander verknüpft sind (vgl. Tab. 156). Außer von benachbarten M-Atomen werden die Metallatome der Dimetallcluster zusätzlich von Liganden koordiniert, die gemäß (a) die Ecken einer quadratischen Pyramide oder eines Quadrats (ohne *L*) bzw. gemäß (b) die Ecken eines Dreiecks bzw. gemäß (c) und (d) die Ecken eines Oktaeders besetzen, wobei die Liganden in (a) und (b) sowohl gestaffelt als auch ekliptisch konformiert vorkommen und ferner in (a) bis (d) sowohl ein- als auch mehrzähnig sein können. *Mehr als zwei Metallatome* sind in Metallclustern vom Halogenid-Typ meist durch *Einfachbindungen* verknüpft. Es treten bevorzugt M_3-, M_6- und M_x-Cluster mit trigonal-planarem, oktaedrischem und ketten- bzw. schichtförmigem Bau auf. Bezüglich der Zentren der *Metallcluster vom Carbonyl-Typ*, die variabler hinsichtlich ihrer Größe und Strukturen sind, vgl. S. 1780.

Tab. 156 Beispiele für Dimetallclusterkomplexe vom Halogenid-Typ mit M_2^{4+}- und M_2^{6+}-Zentren (die Komplexe enthalten meist zwei zusätzliche Liganden; vgl. auch Anm. 8).[a)]

	V	**Cr**	**Mo, W**[b)]	**Tc, Re**[c)]	**Ru, Os**[d)]	**Rh**
$\mathbf{M_2^{4+}}$ (BO, EZ)	$[V_2(form)_4]$ (3, 6e)	$[Cr_2(OAc)_4]$ (4, 8e)	$[M_2Cl_8]^{4-}$ (4, 8e)	$[M_2Cl_6]^{2-}$ (3, 10e)	$[Ru_2(OAc)_4]$ (2, 12e)	$[Rh_2(OAc)_4]$ (1, 14e)
$\mathbf{M_2^{6+}}$ (BO, EZ)	–	–	$[M_2(OR)_6]$ (3, 6e)	$[M_2Cl_8]^{2-}$ (4, 8e)	$[Os_2Cl_8]^{2-}$ (3, 10e)	$[Rh_2(form)_4]^{2+}$ (2, 12e)

a) $form^- = RN{\cdots}CH{\cdots}NR^-$; $AcO^- = RCOO^-$; BO = Bindungsordnung; EZ = Elektronenzahl – **b)** Auch $[M_2(OAc)_4]$ (BO = 4), $[M_2(NR_2)_6]$ (BO = 3). – **c)** Statt $[Re_2Cl_6]^{2-}$ bisher nur $[Re_2Cl_4(PR_3)_2]$ (BO = 3). – **d)** Auch $[Os_2(OAc)_4]^{2+}$ (BO = 3).



Während Metallcluster vom Carbonyl-Typ in der Regel die 18-*Elektronen-Abzählregel* befolgen, trifft Entsprechendes nicht für die Metallcluster vom Halogenid-Typ zu (vgl. hierzu S. 1378). So kommen zwar den Cr^{2+}-Ionen in $[Cr(OAc)_2]_2$ mit einer Cr≣Cr-Vierfachbindung nur $4(Cr^{2+}) + 4 \times 2(OAc^-) + 4$ (Elektronen vom benachbarten Cr^{2+}) = 16 Elektronen zu. $[Cr_2(OAc)_4]$ addiert aber leicht zwei zusätzliche Liganden. Auch weist etwa der Nb_6-Cluster im Komplex $[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$ statt der geforderten $6 \times 18 - 12 \times 2$ (NbNb-Bindungen) = 84 Elektronen nur 6×5 (Nb) + 18 (Cl) + 4 (e^-) = 52 Elektronen auf.

Bindungsverhältnisse in Dimetallclustern vom Halogenid-Typ. Während man zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse einfacher Metallcluster vom Carbonyl-Typ M_pL_m (L = CO, PR_3, Cp^- usw.; Ladungen nicht berücksichtigt) meist von Fragmenten ML_r ausgeht, um diese dann – nach den Verknüpfungsregeln *isolobaler* Fragmente der Hauptgruppenelemente – zum Cluster zusammenzufügen (S. 1783), beschreitet man zur Deutung der Bindungsverhältnisse einfacher Metallcluster vom Halogenid-Typ M_pL_m (L = Cl, Br, OAc, NR_2 usw.; Ladungen nicht berücksichtigt) den umgekehrten Weg und baut die Komplexe aus den Metallzentren M_p^{m+}, deren Bindungsbeziehungen über eine MO-Betrachtung erklärt werden, und den vorliegenden *m* Liganden L auf. Nachfolgend seien Dimetallcluster vom Halogenid-Typ eingehender behandelt:

Da Atome der Nebengruppenelemente neben s- und p- auch d-Orbitale in der Valenzschale aufweisen, muss im Falle *zweiatomiger Übergangsmetalle*, die sich u. a. durch Verdampfen der betreffenden Elemente bei hohen Temperaturen gewinnen lassen, auch die Möglichkeit zur positiven und negativen Überlappung

[8] Mit $[(tpp)Mo{\equiv}Re(oep)]^+PF_6^-$ wurde erstmals ein Komplex mit einem Cluster aus zwei unterschiedlichen Metallatomen aufgefunden (tpp = Tetraphenylporphyrin; oep = Octaethylporphyrin).

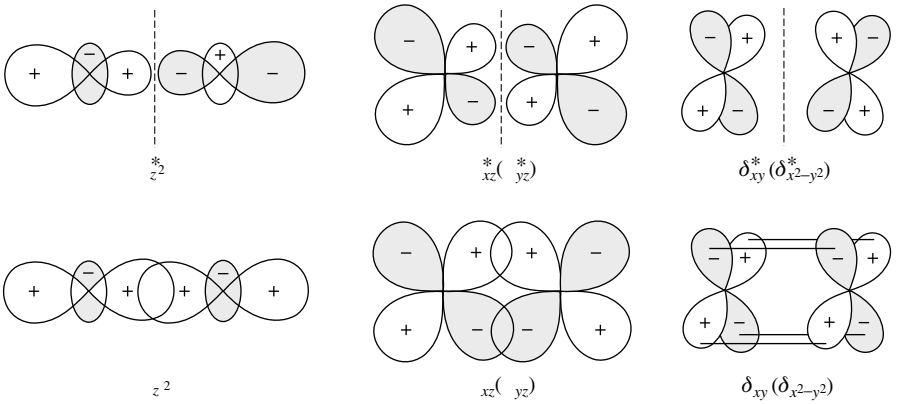


Fig. 346 Bindende und energiereichere antibindende σ_{z^2}-, π_{xz}-, π_{yz}-, δ_{xy}- und $\delta_{x^2-y^2}$-Molekülorbitale zweiatomiger Übergangsmetalle (die *z*-Achse verläuft jeweils parallel, die *x*- bzw. *y*-Achse senkrecht zur Bindungsachse; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar).

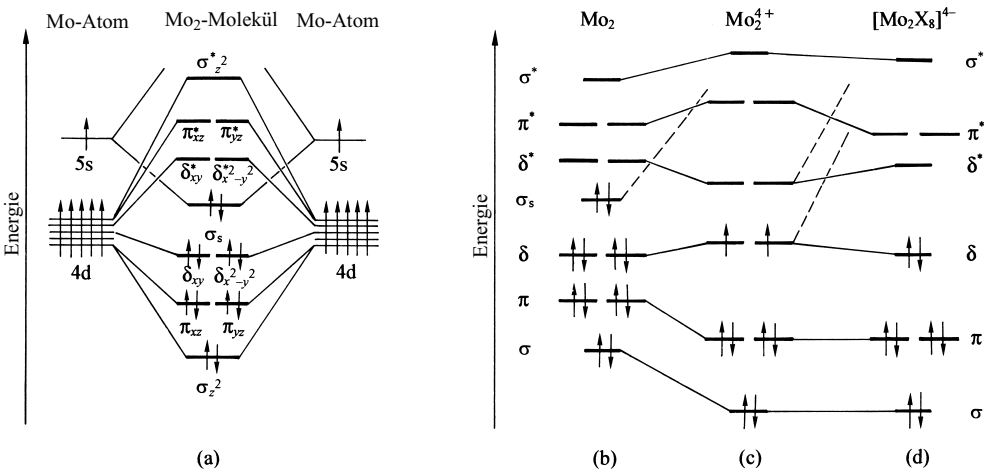


Fig. 347 Energieniveaus (a) der Bildung der σ-, π- und δ-Molekülorbitale des Mo_2-Moleküls aus den d-AOs von Mo-Atomen und (b), (c), (d) der $[Mo_2X_8]^{4-}$-Komplexe aus Mo_2-Molekülen über Mo_2^{4+}-Kationen (schematisch und nicht maßstabgerecht).

von d- mit d-Orbitalen berücksichtigt werden. Die betreffenden Interferenzen führen im Prinzip wieder zu ähnlichen Ergebnissen, wie die auf S. 347 und 352 besprochenen Wechselwirkungen von s- mit s- sowie p- mit p-Atomorbitalen. Dementsprechend kombinieren etwa d_{z^2}- mit d_{z^2}-Atomorbital zu bindenden und antibindenden σ_{z^2}-Molekülorbitalen, d_{xz}- bzw. d_{yz}- mit d_{xz}- bzw. d_{yz}-Atomorbital zu bindenden und antibindenden π_{xz}- bzw. π_{yz}-Molekülorbitalen und d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$ mit d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Atomorbital zu bindenden und antibindenden δ_{xy}- bzw. $\delta_{x^2-y^2}$-Molekülorbitalen (vgl. Fig. 346 sowie Fig. 324 auf S. 1581).

Die Fig. 347a veranschaulicht die Bildung der Molekülorbitale des **Dimolybdäns Mo_2**. Hiernach erhält man aus den *zehn* 4d-Atomorbitalen sowie *zwei* 5s-Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Mo-Atome *sechs* bindende und sechs energiereichere antibindende Molekülorbitale (die durch Überlappung der sechs 5p-Atomorbitale resultierenden diffusen Molekülorbitale tragen nur insofern zur Bindung bei, als sie durch Wechselwirkung mit elektronenbesetzten bindenden Molekülorbitalen diese (z. B. σ_{z^2}) energetisch absenken). Das σ_{z^2}-Molekülorbital hat die niedrigste Energie. Es schließen sich – in energetischer Reihenfolge – das elektronenbesetzte bindende π_{xz}- bzw. π_{yz}, das δ_{xy}- bzw. $\delta_{x^2-y^2}$- und das σ_s-Molekülorbital an. Hiernach enthält Mo_2 eine *Sechsfachbindung*. Allerdings tragen die diffusen Molekülorbitale des Typs δ_{xy}, $\delta_{x^2-y^2}$ und σ_s wenig zur Bindung bei, sodass die experimentell gefundene Bindungslänge

bzw. -energie (1.94 Å; 423 kJ/mol) den Werten einer MoMo-Dreifachbindung entspricht. Mit der vierfachen Ionisierung von Mo_2 erhöht sich der Energieabstand zwischen 4d- und 5s-AO deutlich und damit auch die Energie des σ_s-MO so weitgehend (vgl. Fig. 347b und c), dass diesem Molekülorbital nicht mehr bindende Funktionen im Ion Mo_2^{4+} zukommen. Nähert man nunmehr dem Mo_2^{4+}-Ion 8 Liganden in Richtung der *x*- und *y*-Achse, so wird die Entartung der Molekülorbitale des Typs δ_{xy} und $\delta_{x^2-y^2}$ aufgehoben, da sie hinsichtlich der betreffenden Achsen eine unterschiedliche Lage aufweisen (in Achsenrichtung bzw. zwischen den Achsen, vgl. Fig. 347d). Während das δ_{xy} Molekülorbital nach wie vor an der MM-Bindung beteiligt ist, gilt Entsprechendes dann nicht mehr für das $\delta_{x^2-y^2}$ Molekülorbital. Vielmehr interferieren die zugrundeliegenden $d_{x^2-y^2}$-Atomorbitale mit den 8 Ligandenorbitalen. Somit sind die MoMo-Atome in $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ und Derivaten durch eine Vierfachbindung miteinander verknüpft (Besetzung der σ_{z^2}-, π_{xz}-, π_{yz}- und δ_{xy}-MOs mit den vorhandenen 8 Clusterelektronen, vgl. Tab. 156). Allerdings trägt das δ_{xy}-MO nach wie vor nur wenig (ca. 10 %) zur MoMo-Bindung bei, ist aber für die meist vorliegende ekliptische Konformation der betreffenden Verbindungen verantwortlich (da die zur Molekülverdrillung aufzuwendenden Kräfte klein sind, können sich aus sterischen Gründen auch gestaffelte Konformationen ausbilden).

In entsprechender Weise wie die Mo_2^{4+}-Ionen in $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ sind die Metallatome von Dimetallclustern wie Cr_2^{4+}, W_2^{4+}, Tc_2^{6+}, Re_2^{6+} mit 8 Clusterelektronen (vgl. Tab. 156) in Komplexen des Strukturtyps (a) durch eine *Vierfachbindung* verknüpft, während solche mit 6 bzw. 10 Clusterelektronen (z. B. V_2^{4+}, Tc_2^{4+}, Re_2^{4+}, Os_2^{6+}; Tab. 156) eine *Dreifachbindung*, solche mit 4 oder 12 Clusterelektronen (z. B. Ru_2^{4+}, Rh_2^{6+}) eine *Zweifachbindung* und solche mit 2 oder 14 Clusterelektronen (z. B. Rh_2^{4+}, Pt_2^{6+}) eine *Einfachbindung* enthalten, weil ein, zwei oder drei der bindenden MOs elektronenleer bzw. ein, zwei oder drei der antibindenden MOs elektronenbesetzt vorliegen (das δ*-MO kann wie in Os_2^{6+} energetisch über, aber auch wie in Ru_2^{4+} unter dem π*-MO liegen). Die Verhältnisse lassen sich auf Dimetallclusterkomplexe des Strukturtyps (b) übertragen (z. B. M_2Y_6 mit Mo_2^{6+}- oder W_2^{6+}-Clustern, Tab. 156), während sich in (c) und (d) die Zahl und energetische Lage der MM-Molekülorbitale aufgrund der vorhandenen Brückenliganden von der in (a) und (b) unterscheidet (z. B. in (c) nur ein bindendes und antibindendes π-MO; Beitrag des π-und δ-MOs zur MM-Bindung wesentlich geringer als der des σ-MOs).

Bildungstendenzen. Im Allgemeinen wächst die Neigung zur Clusterbildung der Nebengruppenmetalle innerhalb einer Gruppe mit *wachsender Ordnungszahl* und *abnehmender Wertigkeit*. Demgemäß bildet etwa Tc bzw. Re zum Unterschied von Mn, ferner Cr(II) zum Unterschied von Cr(III) Dimetallcluster (bei Elementen der III. und IV. Hauptgruppe wächst umgekehrt die Metallclusterbildungstendenz mit abnehmender Ordnungszahl des Gruppenelements; vgl. $Cl_2C{=}CCl_2$ und $:SnCl_2$). Auch die Liganden des clusterbildenden Übergangsmetalls beeinflussen dessen *Tendenz* zur Clusterbildung. So liegen z. B. in $[Cr(O_2CCH_3)_2]$, aber nicht in $CrCl_2$ Dichromcluster vor. Letzterer Sachverhalt lässt sich dadurch veranschaulichen, dass die Acetatreste die Cr-Atome in $Cr_2(OAc)_4$ gewissermaßen „zusammenklammern" (eine entsprechende Klammer reicht zur Stabilisierung von V_2- bzw. Mn_2-Clustern (Dreifachbindung!) offensichtlich noch nicht aus.

1.2.3 Übergangsmetallcyanide[1, 9]

Überblick. Das „*Cyanid-Ion*" $:C{\equiv}N:^-$ bildet als typisches Pseudohalogenid – wie bei den einzelnen Nebengruppen (Kapitel XXII–XXXI) bereits eingehend erörtert wurde – analog Halogenid Hal^- mit jedem Übergangsmetall mindestens eine Verbindung und ergänzt wie isoelektronisches „*Kohlenmonoxid*" $:C{\equiv}O:$ in den *Metallcarbonylen* $M_n(CO)_m$ (vgl. S. 1780) die Außenelektronenzahl der Metallzentren vielfach zu einer Edelgasschale. So besitzen etwa die Zentralmetalle folgender *einkerniger* **Cyanometallate** der *ersten Übergangsreihe* 18 Außenelektronen (**X = CN**):

18e⁻: $Cr^0X_6^{6-}$ $Mn^IX_6^{5-}$ $Fe^{II}X_6^{4-}$ $Co^IX_5^{4-}$ $Ni^{II}X_5^{3-}$ $Cu^IX_4^{3-}$ $Zn^{II}X_4^{2-}$,

während von den Metallen der *zweiten und dritten Übergangsreihe* folgende Cyanokomplexe mit Oktadezett des Zentrums gebildet werden:

[9] **Literatur.** A. G. Sharpe: „*The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*", Acad. Press, London 1976; B. M. Chadwick, A. G. Sharpe: „*Transition Metal Ligands and their Complexes*", Adv. Inorg. Radiochem. **8** (1966) 83–176; J. G. Leipoldt, S. S. Basson, A. Roodt: „*Octacyano and Oxo- and Nitridotetracyano Complexes of Second and Third Series Early Transition Metals*", Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 241–322; K. R. Dunbar, R. A. Heintz: „*Chemistry of Transition Metal Cyanides Complexes: Modern Perspectives*", Progr. Inorg. Chem. **45** (1997) 283–392; J. Černák et al.: „*Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties*", Coord. Chem. Rev. **224** (2002) 51–66.

$Nb^{III}X_8^{5-}$	$Mo^{II}X_7^{5-}$	$Mo^{IV}X_8^{4-}$	$Tc^{I}X_6^{5-}$	$Tc^{III}X_7^{4-}$	$Ru^{II}X_6^{4-}$	$Rh^{III}X_6^{3-}$	$Pd^{IV}X_6^{2-}$	$Cd^{II}X_4^{2-}$
$Ta^{III}X_8^{5-}$?	$W^{II}X_7^{5-}$	$W^{IV}X_8^{4-}$	$Re^{I}X_6^{5-}$	$Re^{III}X_7^{4-}$	$Os^{II}X_6^{4-}$	$Ir^{III}X_6^{3-}$	$Pt^{IV}X_6^{2-}$	$Hg^{II}X_4^{2-}$

Ersichtlicherweise stabilisiert CN^- also zum Unterschied zu CO (S. 1787) bevorzugt Metalle mit positiven Oxidationsstufen, was auf die negative Ligandenladung, d. h. den *höheren σ-Donorcharakter* der CN^--Gruppe zurückgeht. Da die *Stabilität höherer Oxidationsstufen* mit wachsender Ordnungszahl des Elements einer Nebengruppe zunimmt, enthalten die zugänglichen „elektronengesättigten Cyanometallate" *niedriger oxidierte* Metalle der *ersten* und *höher oxidierte* Metalle der *zweiten* und *dritten* Übergangsreihe.

Zugleich kommt CN^- ein *geringerer π-Akzeptor-* und *größerer π-Donorcharakter* als CO mit der Folge zu, dass die 18 Elektronenregel von Cyanokomplexen weniger streng als von Carbonylkomplexen befolgt wird. So existieren neben den erwähnten „elektronengesättigten" Cyanometallaten auch mehrere einkernige Komplexe, in welchen die Zentralmetalle 16 Außenelektronen besitzen:

16e⁻:	–	$Cr^{II}X_6^{4-}$	–	$Mn^{II}X_6^{4-}$	–	$Co^{III}X_6^{3-}$	$Ni^{II}X_4^{2-}$	$Cu^{I}X_3^{2-}$
	$Nb^{III}X_8^{5-}$	$Mo^{III}X_7^{4-}$	$Mo^{IV}X_8^{4-}$	–	–	–	$Pd^{II}X_4^{2-}$	–
	$Ta^{III}X_8^{5-}$?	$W^{III}X_7^{4-}$	$W^{IV}X_8^{4-}$	–	–	–	$Pt^{II}X_4^{2-}$	$Au^{III}X_4^-$

Ferner bilden die Metalle – insbesondere die der ersten Übergangsreihe – einige Komplexe mit 17, 15, 14 und 12 Außenelektronen des Metallzentrums:

17e⁻: $Cr^{I}X_6^{5-}$ $Mn^{II}X_6^{4-}$ $Fe^{III}X_6^{3-}$ $Co^{II}X_5^{3-}$ $Ni^{I}X_4^{3-}$ $Cu^{II}X_4^{2-}$; $Ru^{III}X_6^{3-}$ $Os^{III}X_6^{3-}$;
15e⁻: $Ti^{III}X_7^{4-}$ $V^{II}X_6^{4-}$ $Cr^{III}X_6^{3-}$; **14e⁻:** $Ti^{II}X_6^{4-}$ $Zr^{0}X_5^{5-}$ $Ag^{I}X_2^-$ $Au^{I}X_2^-$; **12e⁻:** $Ti^{0}X_4^{4-}$.

Cyanokomplexe, deren Zentren mehr als 18 Elektronen aufweisen, werden in der Regel nicht aufgefunden.

Mehrkernige Cyanometallate mit Metallclustern trifft man – anders als mehrkernige Metallcarbonyle mit Metallclustern – vergleichsweise selten an. Beispiele hierfür sind die *binären* Verbindungen $[Co^{0}(CN)_4^{4-}]_2$, $[Co^{II}(CN)_5^{3-}]_2$, $[Ni^{I}(CN)_3^{2-}]_2$ (s. unten) sowie einige *gemischte Komplexe* wie etwa $[CoFe(CN)_{11}]^{6-}$ und $[FeRu(CN)_{11}]^{6-}$. Polymeren Bau ohne Metallcluster weisen – mit Ausnahme von $Hg(CN)_2$ – alle neutralen **Metallcyanide** auf. Allerdings bilden nicht alle Übergangselemente derartige Verbindungen:

Fe/Ru	**Co**	**Rh/Ir**	**Ni/Pd/Pt**	**Cu/Ag/Au**	**Zn/Cd/Hg**
MX_2, MX_3	MX_2	MX_3	MX_2	MX	MX_2

Polymeren Bau ohne Metallcluster weisen auch viele gemischtvalente Cyanometallate (vgl. z. B. Cyanoferrate(II,III) S. 1649, und das dort Besprochene) sowie Cyanometallate mit zwei unterschiedlichen Übergangsmetallsorten auf. Derartigen Komplexen kommt häufig eine vergleichsweise hohe „*Curie-Temperatur*" (S. 1419) zu, z. B. T_C für die hydratisierten Komplexe $[Mn^{II}Mn^{III}Mo^{II}(CN)_7]/K[V^{II}Cr^{III}(CN)_6]/[Cr_3^{II}Cr_2^{III}(CN)_{12}] = 51/103/240\,K$.

Unter allen aufgeführten Cyanokomplexen haben ersichtlicherweise nur drei Verbindungen ein isoelektronisches Metallcarbonyl-Analogon: $Cr(CN)_6^{6-} \triangleq Cr(CO)_6$, $Co_2(CN)_8^{8-} \triangleq Co_2(CO)_8$ und $Ni(CN)_4^{4-} \triangleq Ni(CO)_4$. Die ebenfalls denkbaren Cyanometallate $Mn_2(CN)_{10}^{10-} \triangleq Mn_2(CO)_{10}$ und $Fe(CN)_5^{5-} \triangleq Fe(CO)_5$ sind bisher unbekannt. Es existieren aber eine Reihe gemischter „*Carbonylcyanometallate*" wie $[V_2(CN)_4(CO)_8]^{4-} \triangleq [V(CO)_6]_2$, $[Fe(CN)(CO)_4]^- \triangleq Fe(CO)_5$, $[Fe(CN)_5(CO)]^{3-}$ sowie *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-} \triangleq [Fe(CN)_6]^{4-}$ und – da CN^- nicht nur mit CO, sondern auch mit Hal^- verwandt ist – gemischte „*Cyanohalogenometallate*".

Strukturen. Der Cyanid-Ligand ist in den einkernigen Cyanometallaten wie der CO-Ligand in den einkernigen Metallcarbonylen stets „*end-on*" über den *Kohlenstoff* mit den Metallzentren *verbunden* (a). *Verbrückend* wirkt CN^- – anders als CO – als η^2-Ligand über sein *Kohlenstoff-* und *Stickstoffatom* unter Ausbildung *linearer* Gruppierungen des Typs (b)[10].

(a) M—C≡N, (b) M—C≡N—M.

[10] Über das C-Atom der Cyanogruppe sollen die beiden V-Atome in $[(CO)_4(CN)V(\mu\text{-}CN)_2V(CN)(CO)_4]^{4-}$ verbrückt sein, während in $[CuCN{\cdot}NH_3]$ jeweils zwei Cu^{I}-Ionen mit C und zugleich ein Cu^{I}-Ion mit N einer Cyanogruppe und in $[Cp_2Mo_2(CO)_4(CN)]^-$ ein Mo-Atom mit C und das andere mit einer π-Bindung der Cyanogruppe verknüpft vorliegt.

Verbindungen mit CN-Brücken werden von einigen Cyanometallaten wie $[Cu(CN)_2^-]_x$, vielen gemischten Komplexen $MM'(CN)_n^{p-}$ und allen Metallcyaniden gebildet. Sind die Metallatome mehrkerniger Cyanide unterschiedlich, so koordiniert das weichere (härtere) Metallzentrum mit dem Kohlenstoff (dem Stickstoff) des Liganden CN^-, z. B.: $[(CN)_5Ru^{II}—C\equiv N—Fe^{III}(CN)_6]^{6-}$ (vgl. hierzu Berliner Blau, S. 1650). Entsprechend dem geringeren π-Akzeptorcharakter von CN^- verlängert sich der CN-*Abstand* bzw. verkleinert sich die Wellenzahl der CN-*Valenzschwingung* nach Ligandenkoordination weniger deutlich als nach Koordination von CO (CN^--Abstand = 1.16 Å; $\tilde{\nu}(CN^-) = 2080\ cm^{-1}$). Ein guter Hinweis auf die π-Akzeptortendenz von CN^- ist die MC-Abstandsverkürzung beim Übergang von $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (1.93 Å) nach $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ (1.90 Å) als Folge der wachsenden π-Rückbindung bei abnehmender Metallatomladung (beim Übergang $Fe(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$ wächst der FeO-Abstand).

Metallzentrum. Cyanometallate $M(CN)_n^{p-}$ (immer *low-spin Zustand*) weisen in Abhängigkeit von der „*Koordinationszahl*" *n* des Metallzentrums folgende *Geometrien* auf:

n =	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
	digonal	*trigonal*	*tetraedrisch, quadratisch*	*trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal*	*oktaedrisch*	*pentagonal-bipyramidal*	*dodekaedrisch, antikubisch*

Hierzu ist nachzutragen, dass unter den Cyanometallaten mit $n = 4$ nur die d^8-Verbindungen $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) sowie $Au(CN)_4^-$ (jeweils 16 Außenelektronen einschließlich der Elektronenpaare der CN-Liganden) quadratisch-planar, alle anderen tetraedrisch gebaut sind, während Cyanometallate mit $n = 5$ sowie 8 in Abhängigkeit vom Gegenkation unterschiedlich strukturiert sein können (Näheres vgl. bei den betreffenden Elementen). „*Metall-Metall-Bindungen*" beobachtet man bei Cyanometallaten im Unterschied zu Carbonylmetallaten nur selten, zum Beispiel: $[(CN)_4Co—Co(CN)_4]^{8-}$, $[(CN)_5Co—Co(CN)_5]^{6-} \rightleftarrows 2[Co(CN)_5]^{3-}$, $[(CN)_3Ni—Ni(CN)_3]^{4-}$, $[M(CN)_4^{2-}]_x$ (M = Ni, Pd, Pt; vgl. hierzu S. 1685, 1714, 1731).

Darstellung, Eigenschaften. Wegen der meist sehr großen Bildungskonstanten der Cyanokomplexe lassen sich letztere in der Regel durch Zugabe von Cyanid-Ionen zu einer *wässerigen Lösung* der betreffenden Metallionen gewinnen und sind vielfach selbst in saurem Milieu beständig (CN^- wird – wegen der geringen Dissoziationskonstanten von HCN – schon in kleinster Konzentration von Protonen „abgefangen"). Die Bildungstendenz von Cyanokomplexen der elektropositiven Übergangsmetalle Sc, Y, La, Ac ist in Wasser allerdings gering. Es ließen sich in diesen Fällen $Y(CN)_3$ und $La(CN)_3$ durch Kochen von MBr_3 mit LiCN in Tetrahydrofuran gewinnen.

Wegen der *reduzierenden Wirkung* von Cyanid ($2CN^- \rightleftarrows (CN)_2 + 2\ominus$) ist die Bildung von Cyanokomplexen in einigen Fällen mit einer Metallreduktion verbunden, so z. B.: $Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow CuCN + \frac{1}{2}(CN)_2$. In analoger Weise entstehen aus Mo, W, Re in höher oxidiertem Zustande bei Cyanidanwesenheit Cyanokomplexe von Mo(IV), W(II) bzw. Re(III). Das Anion CN^- wirkt zudem *oxidierend*, doch sind die Redoxvorgänge wie $CN^- + 3H^+ + 2\ominus \rightarrow H_2C{=}NH$ kinetisch gehemmt, sodass man Cyanokomplexe höher oxidierter Metalle durch Zugabe von Cyanid zu wässerigen Metallionen-Lösungen in Anwesenheit von Luftsauerstoff synthetisiert, zum Beispiel: Mn(II) → Mn(III), Co(II) → Co(III), W(III) → W(IV). Zur Gewinnung von Cyanokomplexen mit Metallen in besonders *niedrigen* oder *hohen* Oxidationsstufen verwendet man *Amalgame* in Wasser (z. B. Synthese von V(II)-, Mn(I)-, Ni(I)-cyanid), *Alkalimetalle* in Ammoniak, *Peroxodisulfat* in Wasser (z. B. Synthese von Pd(IV)-cyanid) oder eine Anode.

Die Bildung gemischter „*Carbonyl-Cyano-Komplexe*" kann sowohl durch Einwirkung von CN^- auf Metallcarbonyle (z. B. $Ni(CO)_4 \rightarrow Ni(CO)_3(CN)^- \rightarrow Ni(CO)_2(CN)_2^{2-} \rightarrow Ni(CO)(CN)_3^{3-}$) als auch – in seltenen Fällen – durch Einwirkung von CO auf Cyanometallate erfolgen. In analoger Weise gelangt man zu gemischten „*Halogeno-Cyano-Komplexen* durch Substitution sowohl von Halogenid gegen Cyanid in Metallhalogeniden als auch durch Ersatz von Cyanid gegen Halogenid in Cyanometallaten.

1.2.4 Übergangsmetallazide[1,11]

Überblick. Wie den Beispielen gut charakterisierter (meist *polymerer*) **Übergangsmetallazide** sowie (meist *niedermolekularer*) **Azidometallate** entnommen werden kann ($\mathbf{X} = \mathbf{N_3}$), ergänzt das „*Azid-Ion*" $N{=}N{=}N^-$, das neben dem „*Cyanid-Ion*" $C\equiv N^-$ ein weiteres typisches *Pseudohalogenid* darstellt, die Außenschale der Metallzentren – anders als CN^- – in der Regel nicht zu einer Edelgasschale. Auch stabilisiert die Azidgruppe im Mittel höhere Oxidationsstufen des Zentralelements als die Cyanidgruppe (z. B. existieren $Mo(N_3)_6$ und $W(N_3)_6$ aber kein $Mo(CN)_6$ und $W(CN)_6$).

[11] **Literatur.** Vgl. hierzu Anm. 21 auf S. 680.

4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12. Gruppe
TiX_4	NbX_5/TaX_5	MoX_6/WX_6	–	–	CoX_2/CoX_3	NiX_2, PdX_2	MX/CuX_2	MX_2, Hg_2X_2
TiX_5^-	–	–	MnX_3^-	FeX_5^{2-}	CoX_4^{2-}	NiX_6^{4-}	CuX_4^{2-}	ZnX_4^{2-}
TiX_6^{2-}	–	–	MnX_4^{2-}	FeX_6^{3-}	CoX_6^{2-}	–	CuX_4^{3-}	–
–	NbX_6^-	MoX_7^-	–	RuX_6^{3-}	RhX_6^{3-}	PdX_4^{2-}, $Pd_2X_6^{2-}$	AgX_2^-	CdX_4^{2-}
–	TaX_6^-	WX_7^-	–	–	IrX_6^{3-}	PtX_4^{2-}, PtX_6^{2-}	AuX_2^-/AuX_4^-	HgX_3^-

Darstellung, Struktur, Eigenschaften. Man *gewinnt* die Übergangsmetallazide und ihre Azidokomplexe – wie auf S. 683 bereits näher ausgeführt wurde – meist durch Azidierung geeigneter Übergangsmetallhalogenide mit Alkalimetallaziden M^IN_3 oder Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (für Einzelheiten vgl. bei den betreffenden Elementen, Kapitel XXII–XXXI). Die Azidgruppen sind an die Übergangsmetallkationen teils *endständig*, teils *brückenständig gebunden* (vgl. hierzu das auf S. 683 Besprochene). In letzten Fällen kann das α-N-Atom der N_3-Gruppe *zwei* oder *mehr Kationen* miteinander *verknüpfen* (z. B. μ_2-Brücken in $[Fe(N_3)_5^{2-}]_2$, $[CuN_3]_x$, $[Cu(N_3)_3^-]_2$, $[Pd(N_3)_3^-]_2$; μ_3-Brücken in $[Cd(N_3)_3^-]_x$), ferner vermag die N_3-Gruppe Kationen über ihr α- und zugleich γ-N-Atom zu verbinden (z. B. in $[Mn(N_3)_3^-]$, $[Cu(N_3)_3^-]_x$, $[AgN_3]_x$). Bezüglich Einzelheiten der *Strukturen* – sowie auch einiger *Eigenschaften* – der Übergangsmetallazide und ihrer Azidokomplexe vgl. bei den einzelnen Elementen. Eine charakteristische Eigenschaft vieler Übergangsmetallazide ist ihre *hohe Thermolabilität*, die vielfach zu gefährlichen Explosionen beim Umgang mit den betreffenden Verbindungen geführt hat und die Ursache dafür ist, dass Azide weniger eingehend als Cyanide der Übergangsmetalle untersucht wurden. Mit der Koordination zusätzlicher N_3^--Liganden verringert sich die Thermolabilität der Metallazide, weshalb von vielen Übergangsmetallen bisher zwar keine Neutralazide, aber davon abgeleitete Azidokomplexe isoliert werden konnten.

1.3 Sauerstoffverbindungen. Nichtstöchiometrie

Der Sauerstoff wird von den Übergangsmetallen, wie nachfolgend näher erläutert sei, sowohl als *Mono-* als auch als *Disauerstoff* gebunden. In erstem Falle erfolgt die Bildung von *Oxiden*, in letzerem Falle von *Disauerstoff-Komplexen* (in Form von *Peroxiden* und *Superoxiden*). Sauerstoff verhält sich hier ähnlich dem Wasserstoff und unähnlich dem Fluor.

1.3.1 Übergangsmetalloxide, Nichtstöchiometrie[12]

Wie aus der Tabelle 157 hervorgeht, bildet jedes Übergangsmetall mindestens *ein* binäres Oxid. Charakteristika dieser, bei den einzelnen Nebengruppenmetallen (Kapitel XXII–XXXI) bereits eingehend besprochenen Verbindungen sind u. a.: (i) ihr *polymerer Bau* (molekular treten nur Mn_2O_7, Tc_2O_7, RuO_4, OsO_4 auf), (ii) ihre auf der Anwesenheit unterschiedlicher Metallwertigkeiten beruhende *nichtstöchiometrische* Zusammensetzung in vielen Fällen (vgl. *Kursivdruck* in Tab. 157; die verwandten Fluoride sind in der Regel stöchiometrisch zusammengesetzt), (iii) ihre Tendenz zur Bildung *ternärer Phasen* mit anderen Metalloxiden (vgl. Spinelle, Ilmenite, Perowskite) sowie (iv) ihr *elektrisches* und *magnetisches* Verhalten in vielen Fällen (Wirkung als Nichtleiter, Halbleiter, Leiter sowie Ferro-, Ferri-, Antiferromagnetika oder -elektrika). Die erwähnten Eigenschaften haben zu zahlreichen technischen *Anwendungen* der Oxide geführt (z. B. als Hochtemperatur-Werkstoffe, als Grundstoffe in der Elektrotechnik, Informationsspeicherung und Datenverarbeitung, als Magnete, in der Katalyse, als Buntpigmente, als Ionenleiter u. v. m.; vgl. bei den einzelnen Elementen).

[12] **Literatur.** A. F. Wells: „*Binary Metal Oxides*“, „*Complex Oxides*“, „*Metal Hydroxides, Oxyhydroxides and Hydroxy-Salts*“, „*Water and Hydrates*“ in „Structural Inorganic Chemistry“, Clavedon Press, Fifth Ed. 1984, S. 531–574, 575–625, 626–652, 653–698; N. N. Greenwood: *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*“, Butterworth, London 1968; D. J. M. Beran: „*Non-stoichiometric Compounds: An Introductory Essay*“, Comprehensive Inorg. Chem. **4**, (1973) 453–540; T. Sørensen: „*Nonstoichiometric Oxides*“, Acad. Press, New York 1981; P. Hagenmuller: „*Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds*“, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 541–605; G. Parkin: „*Terminal Chalcogenido Complexes of Transition Metals*“, Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 1–166; H. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane: „*Organometallic Oxides of Main Group and Transition Elements Downsizing Inorganic Solids to Small Molecular Fragments*“, Chem. Rev. **103** (2003) 2579–2632.

Tab. 157 Strukturen der Übergangsmetalloxide MO_x (bei *nichtstöchiometrischem* Verhalten *Kursivdruck*).[a),b)]

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr Hf	Nb Ta	Mo W	Tc Re	Ru Os	Rh Ir	Pd Pt	Ag Au	Cd Hg
$MO_{<1}$	Ti_nO	V_2O	Cr_3O	–	–	–	–	Cu_2O	–	–	Ta_4O	M_3O	–	–	–	–	Cu_2O	–
MO	*N*[c)]	*N*[c)]	N?	*N*	*N*	*N*	*N*	C	W	N	*N*[c)]	N[a)]	–	–	–	*C*	C	N[d)]
M_3O_4	–	–	*S*	*S*	*iS*	*S*	*S*?	–	–	–	–	–	–	–	–	Pt_3O_4	Ag_3O_4	–
M_2O_3	K	K	K	L[e)]	K[e)]	K?	K?	–	–	–	–	K ?[a)]	–	–	K	–	Ag_2O_3	–
MO_2	*R*	*R*[c)]	R	*R*	–	R?	R?	–	–	F[c)]	R[c)]	R[c)]	R[c)]	R	R	R	R	–
$MO_{>2}$	–	–	$CrO_{<3}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	ReO_3	–	–	–	–	–
	–	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	–	–	–	–	–	–	M_2O_5	MO_3[g)]	M_2O_7	MO_4	–	–	–	–

Strukturen (KZ_M)[b),h)]: **C** = Cooperit PtS (4); **K** = Korund Al_2O_3 (6); **N** = NaCl (6); **W** = Wurtzit ZnS (4); **F** = Fluorit CaF_2 (8); **R** = Rutil TiO_2 (6); **S** = Spinell $MgAl_2O_4$ (4, 6; i = invers); **L** = C-Ln_2O_3-Struktur (6).

a) Man kennt zudem Sc_2O_3/Y_2O_3 (C-Ln_2O_3-Strukt.), La_2O_3 (A-Ln_2O_3-Strukt.), **LaO** (NaCl-Strukt.). Es existiert kein WO, W_2O_3, AuO. – **b**) Bezüglich der wiedergegebenen Strukturen vgl. bei den betreffenden Elementen. Alle Oxide bilden *Raumstrukturen* bis auf α-MoO_3/Re_2O_7 (*Schichtstrukturen*), CrO_3 (*Kettenstruktur*), $Mn_2O_7/Tc_2O_7/RuO_4/OsO_4$ (*Inselstrukturen*). – **c**) Metallcluster-haltig. – **d**) CdO; HgO bildet Zick-Zack-Ketten mit $KZ_{Hg} = 2$. – **e**) α-Form; γ-Form = Spinell. – **f**) γ-Form ≈ β-Form; α-Form = komplex mit $KZ_M = 7$. – **g**) ReO_3-Strukturen im Falle von β-MoO_3 und WO_3; α-MoO_3 = komplex mit $KZ_{Mo} = 6$. – **h**) Strukturen zum Teil verzerrt; z. B. im Falle von Cr(II), Mn(III) aufgrund des Jahn-Teller-Effekts, bei anderen Oxiden aufgrund von MM-Bindungen.

Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die Metallkationen der Oxide MO_n bevorzugen wie die der Fluoride MF_n eine oktaedrische Koordination ($KZ_M = 6$; vgl. Tab. 157), die dadurch erreicht wird, dass benachbarte MO_6-Oktaeder über gemeinsame *Ecken*, *Kanten* oder – selten – *Flächen* zu *Raumstrukturen* mit hohen Ionenanteilen der MO-Bindungen verknüpft sind (vgl. Formelbilder (a), (b), (c) auf S. 1751). *Schichtstrukturen* mit MO_6-Oktaedern bilden nur α-MoO_3 und Re_2O_7. *Ketten-* und *Inselstrukturen* mit MO_6-Baueinheiten treten nicht auf.

Strukturen mit anderer Koordination der Metallkationen haben sowohl Metallzähligkeiten > 6 (La_2O_3, ZrO_2, HfO_2, Ta_2O_5) als auch < 6 (CrO_3, Mn_2O_7, Tc_2O_7, Re_2O_7, RuO_4, OsO_4, Oxide von Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Hg; vgl. Tab. 157). Ursache hierfür ist wie bei den Fluoriden (S. 1751) das Vorliegen eines ausreichend großen oder kleinen *Ionenradienverhältnisses* r_M/r_O bzw. eines speziellen *Koordinationsverhaltens* der Metallzentren. Ferner neigen die Übergangsmetalle in ihren Oxiden stärker als in ihren Fluoriden zur Bildung von Metallclustern, was Strukturverzerrungen zur Folge hat (z. B. Bildung von Dimetallclustern in VO_2, NbO_2, TaO_2, MoO_2, WO_2, von Polymetallclustern in TiO, VO, NbO). Auch liegen einer Reihe von Oxiden, wie erwähnt, unterschiedliche Metallwertigkeiten zugrunde, was zu *nichtstöchiometrischen Phasen* führen kann (vgl. *Kursivdruck* in Tab. 157)[13].

Nichtstöchiometrische Verbindungen. Unter **Nichtstöchiometrie** versteht man die Erscheinung einer Abweichung der Festkörperzusammensetzung von der nach dem *Dalton'schen Gesetz* zu erwartenden Verbindungsstöchiometrie („*nichtstöchiometrische Verbindungen*" = „*nichtdaltonide Verbindungen*" = „*Berthollide*"). Sie ist unter den Übergangsmetallverbindungen MX_n weit verbreitet und bewegt sich in der Regel – ausgehend von einer bestimmten Wertigkeit des Übergangsmetalls (z. B. Cu_2O, Fe_2O_3) – bevorzugt in Richtung einer nahegelegenen anderen stabilen Metallwertigkeit (z. B. CuO, Fe_3O_4). Ist letztere größer als erstere (z. B. $Cu_2O \rightarrow CuO$), so liegt der betrachteten ionisch gebauten nichtstöchiometrischen Phase ein

[13] Gewisse Eigenschaftsähnlichkeiten weisen die Oxide der nebenstehenden Übergangsmetalle in dem abgegrenzten Bereich auf (vgl. allgemeinen Text).

Ti	V	Cr	Mn
Zr	Nb	Mo	Tc
Hf	Ta	W	Re

Kationendefizit $M_{1-x}X_n$ oder ein *Anionenüberschuss* MX_{n+x}, andernfalls (z. B. $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) ein *Kationenüberschuss* $M_{1+x}X_n$, oder ein *Anionenunterschuss* MX_{n-x} im Teilgitter des Gegenions zugrunde. Zum Ladungsausgleich nehmen in der nichtstöchiometrischen Ionenverbindung ausreichend viele Kationen den nächst höheren bzw. niedrigeren stabilen Oxidationszustand ein.

Im Prinzip ist jeder polymere Festkörper, der mit dem Dampf einer seiner Komponenten in Kontakt steht – zumindest zu einem sehr kleinen Prozentsatz – nichtstöchiometrisch. *Größere Abweichungen von der Stöchiometrie* werden vielfach bei den Übergangsmetall-*hydriden, -chalkogeniden, -penteliden, -carbiden, -siliciden, -boriden* aufgefunden. Auch bei Verbindungen dieser binären Systeme untereinander (→ *ternäre* Systeme usw.) tritt vielfach Nichtstöchiometrie auf (vgl. z. B. M'_xMO_3 mit M′ = Alkalimetall, Cu, Ag, Ti, Pb usw., M = Ti, Nb, Ta, Mo, W usw., siehe bei den Wolframbronzen).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass das der Betrachtung zugrunde gelegte „*stöchiometrische*“ *Metalloxid* wie jeder andere Kristall nur am absoluten Temperaturnullpunkt eine vollständig „*geordnete Idealstruktur*“ einnehmen kann. Bei Temperaturen über 0 K bilden aber alle Kristalle unter *Erhöhung* der *inneren Energie* und zugleich unter Vermehrung der *Entropie* als vorgangsauslösendem Faktor „*ungeordnete Realstrukturen*“ mit *Gitterfehlern* („*Gitterdefekten*“). Diese Defekte, deren Zahl mit wachsender Temperatur zunimmt, entstehen in einem Ionenkristall gemäß Fig. 348 a sowie b sowohl durch gleichzeitige Wanderung von *Kationen und Anionen* an die Kristalloberfläche unter Zurücklassen von *Kationen- und Anionenleerstellen* (Bildung von **Schottky-Fehlstellen**) als auch durch Wanderung ausschließlich von *Kationen* bzw. *Anionen* auf *Zwischengitterplätze* unter Zurücklassen von *Kationen-* bzw. *Anionenleerstellen* (Bildung von **Frenkel-Fehlstellen**). Letzterer Typ von Defekten spielt erwartungsgemäß in Kristallen, die wie ZnS, $MgAl_2O_4$, CaF_2 unbesetzte tetraedrische, oktaedrische, kubische Lücken usw. aufweisen, eine große Rolle, während ersterer Typ von Gitterfehlern bevorzugt in Kristallen mit Strukturen auftritt, die keine geeigneten Lücken für eine Besetzung mit den betreffenden Kationen oder Anionen aufweisen (z. B. Alkalimetallhalogenide, Erdalkalimetalloxide).

Nichtstöchiometrische Oxide. Nichtstöchiometrische Monoxide mit Ionendefizit bzw. -Überschuss. Das Oxid **ZnO** (*weiß*, ZnS-Struktur)[14], das sich beim Erhitzen unter Abdiffusion von etwas Sauerstoff *gelb* färbt, bietet ein Beispiel für das Vorliegen eines „*Kationenüberschusses*“, das Oxid **CdO** (*gelb*, „NaCl-Struktur“)[14], welches ebenfalls in der Wärme unter *Farbvertiefung* etwas Sauerstoff abgibt, ein Beispiel für das Vorliegen eines „*Oxidionenunterschusses*“. Im gebildeten nichtstöchiometrischen $Zn_{1+x}O$ ($x = 7 \times 10^{-5}$ bei 800 °C) besetzen Zn-Atome tetraedrische Oxidionen-Zwischengitterplätze[14], im nichtstöchiometrischen CdO_{1-x} ($x = 5 \times 10^{-4}$ bei 650 °C) finden sich – da oktaedrische Zwischengitterplätze

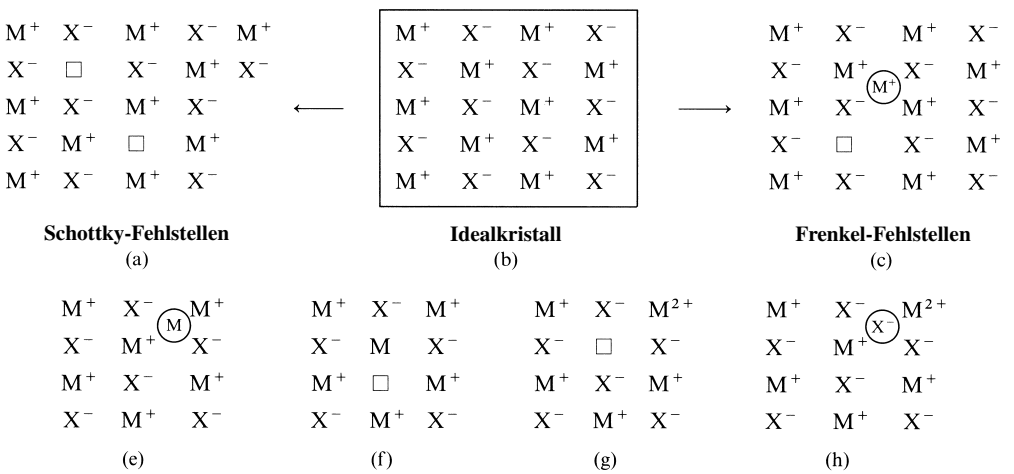


Fig. 348 Veranschaulichung (schematisch) der Bildung (a) von Schottky-Fehlstellen, (c) von Frenkel-Fehlstellen, (e, f, g, h) von nichtstöchiometrischen Verbindungen mit M-Überschuss (e), X-Unterschuss (f), M-Unterschuss (g), X-Überschuss (h) (jeweils nur eine M- sowie X-Ladung berücksichtigt).

[14] In **ZnO** liegt eine *hexagonal-dichteste* O^{2-}-Ionenpackung mit Zn^{2+} in der *Hälfte aller tetraedrischen Lücken* vor, in **CdO** eine *kubisch-dichteste* O^{2-}-Ionenpackung mit Cd^{2+} in *allen oktaedrischen Lücken*.

für Cd^{2+} fehlen[14] – Leerstellen im Oxidgitter (die Fig. 348e und f geben den Sachverhalt stark vereinfacht wieder). Andererseits bildet das mit NaCl-Struktur kristallisierende *schwarze* Oxid **FeO** (Analoges gilt für die Monoxide der benachbarten Übergangselemente) wegen des leicht erfolgenden Übergangs des Eisens von der Zwei- in die Dreiwertigkeit Phasen mit „*Kationenunterschuss*": $Fe_{1-x}O$ (Fig. 348g; Ersatz von jeweils drei Fe^{2+} durch zwei Fe^{3+}; Cu_2O bildet wegen des leicht erfolgenden Übergangs $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ aus gleichen Gründen nichtstöchiometrisches $Cu_{2-x}O$). Tatsächlich lässt sich stöchiometrisch zusammengesetztes FeO (anders als CrO, MnO, CoO, NiO) unter normalen Bedingungen überhaupt nicht gewinnen: FeO existiert nur als nichtstöchiometrische Phase $Fe_{0.84-0.95}$ („*Wüstit*"), deren Fe^{2+}-Leerstellen und Fe^{3+}-Ionen im NaCl-Gitter zudem geordnete Positionen einnehmen (Bildung von Bereichen mit „defekter NaCl-Struktur", in denen alle Kationenpositionen leer und Fe^{3+} tetraedrische statt oktaedrische Lücken besetzt). Ein Monoxid der äußeren Übergangsmetalle mit „*Oxidionenüberschuss*" (Fig. 348h) ist *unbekannt* (CaF_2-strukturiertes UO_2 bildet dagegen bei 1150 °C mit Sauerstoff UO_{2+x}, wobei überschüssige O^{2-}-Ionen kubische Lücken besetzen).

Nichtstöchiometrische Monoxide mit Eigenfehlordnung. Die **TiO**-Phase (*bronzefarben*, „NaCl-Struktur") besitzt eine sehr große Eigenfehlordnung (Schottky-Fehlstellen, Fig. 348a). Selbst bei Vorliegen idealer Stöchiometrie $TiO_{1.00}$ haben deshalb im Sinne der Formulierung $Ti_{1-x}O_{1-x}$ (x ca. 0.15) nur etwa $\frac{1}{3}$ der Ti^{2+}-Ionen sechs O^{2-}-Nachbarn, der Rest weniger. Oberhalb 900 °C sind jeweils 15% Leerstellen im Kationen- und Anionengitter statistisch verteilt, Bei Raumtemperatur sind sie ähnlich wie in NbO (je 25% Leerstellen, S. 1560) geordnet. Die nichtstöchiometrischen TiO-Phasen sind bei Raumtemperatur nur metastabil (beim Tempern Disproportionierung in Ti_nO mit $n = 2$, 3, 6 und TiO bzw. Ti_2O_3 und TiO). Die Ursache der bei den Monoxiden der frühen Übergangsmetallmonoxide (**TiO, VO, NbO**), aber nicht bei den Monoxiden der späteren Übergangsmetalle beobachteten hohen Eigenfehlordnung ist in den ausgedehnten d-Valenzorbitalen ersterer Übergangsmetalle zu suchen, welche – bevorzugt über O^{2-}-ionenfreie Stellen – mit entsprechenden d-Orbitalen benachbarter Metallionen wechselwirken. Die Bildung derartiger, sich über den Kristall ausdehnender Metallcluster erklärt die hohe metallische Leitfähigkeit von TiO, VO und NbO. Zudem kann der Sauerstoffgehalt der Oxide als Folge einer ungleichen Anzahl von Kationen- und Anionen-Leerstellen in gewissen Grenzen variieren ($TiO_{0.64-1.27}$, $VO_{0.86-1.27}$, $NbO_{0.980-1.008}$). Die dann vorliegenden nichtstöchiometrischen Phasen $M_{1-x}O_{1-y}$ besitzen für $MO_{<1}$ ($x < y$) bzw. $TiO_{>1}$ ($x > y$) einen Oxidionen- bzw. einen Kationenunterschuß (Bildung von überwiegend O- bzw. überwiegend M-Leerstellen im Falle von $TiO_{0.6}$ bzw. $TiO_{1.3}$ sowie von ausreichend vielen Ionen $Ti^{<2+}$ bzw. Ti^{3+} aus Ti^{2+}.

Nichtstöchiometrische Sesquioxide. Die γ-Form des Oxids $\mathbf{Fe_2O_3}$ kann im Sinne der Formulierung $Fe_{2+x}O_3$ geringen *Metallionenüberschuss* (vgl. Fig. 348e) aufweisen. Die Abweichung der Stöchiometrie erfolgt hierbei in Richtung $Fe_3O_4 \triangleq Fe_{2.25}O_3$ (Abgabe von Oberflächensauerstoff bei gleichzeitigem Übergang von Fe^{3+} in Fe^{2+}; Eindiffusion von Fe^{2+} in den Kristall). Entsprechendes gilt für Mn_2O_3.

Nichtstöchiometrische Dioxide. Die Oxide $\mathbf{TiO_2}$ und $\mathbf{VO_2}$ bilden eine Reihe von *sauerstoffärmeren* Phasen $MO_{2-x} = M_nO_{2n-1}$ ($n > 3$), deren Sauerstoffdefizit in der vorliegenden Rutilstruktur dadurch „ausgeheilt" wird, dass kleine Rutilblöcke untereinander über eine vermehrte Anzahl von gemeinsamen MO_6-Oktaederkanten oder auch -flächen miteinander verknüpft sind („*Scherstrukturen*"). Ferner existieren im Falle des Vanadiums einige *sauerstoffreichere* Phasen V_nO_{2n+1} ($n = 3$, 4, 6). Bezüglich des Oxids β-ZrO_2 (weiß; verzerrte „CaF_2-Struktur"; Frenkel-Fehlstellen mit O^{2-} in kubischen Lücken) und seiner Verwendung in der λ-Sonde der Autoabgaskatalysatoren vgl. S. 712.

Nichtstöchiometrische Trioxide. Von den Oxiden $\mathbf{MoO_3}$, $\mathbf{WO_3}$ und $\mathbf{ReO_3}$ existieren eine Reihe sauerstoffärmerer Phasen MO_{3-x} (Mo: $x = 0.12$–0.25; W: $x = 0.05$–0.28; Re: $x = 0.14$–0.21; Formeln vielfach M_nO_{3n-1} und M_nO_{3n-2} für M = Mo, W), deren Strukturen sich von der ReO_3-Struktur durch Scherung ableiten (s. o. und S. 1592). Man vgl. auch die Übergangsmetall-Bronzen M'_xMO_3 (M′ z. B. Alkalimetalle; M = Nb, Ta, Mo, W, Re; s. u.).

Darstellung und Eigenschaften. Die bei den einzelnen Elementen bereits ausführlich geschilderte Gewinnung von Übergangsmetalloxiden (s. dort) erfolgt im Prinzip wie die der Halogenide durch „*Oxygenierung*" (z. B. *Verbrennung* der Elemente, *Rösten* von Sulfiden, vgl. Bildung von Oxidschichten auf Metallen an Luft), durch „*Oxidierung*" (z. B. Erhitzen von Hydroxiden, Säuren oder leicht zersetzlichen Sauerstoffverbindungen wie Carbonaten, Nitraten) sowie „*Deoxygenierung*" (z. B. Reaktion der Metalloxide mit Wasserstoff oder mit den betreffenden Übergangsmetallen). Beim Vergleich der durch Oxygenierung gebildeten und sicher nachgewiesenen höchsten Oxide in kondensierter Phase mit entsprechenden höchsten Fluoriden:

CrF_5	MnF_4	FeF_3	CoF_3	NiF_2	CuF_2	CrO_3	Mn_2O_7	Fe_2O_3	Co_2O_3	NiO	CuO
MoF_6	TcF_6	RuF_6	RhF_6	PdF_4	AgF_2	MoO_3	Tc_2O_7	RuO_4	RhO_2	PdO	Ag_2O_3
WF_6	ReF_7	OsF_7	IrF_6	PtF_6	AuF_5	WO_3	Re_2O_7	OsO_4	IrO_2	PtO_2	Au_2O_3

fällt auf, dass die mittleren Übergangsmetalle mit einer deutlichen Zahl freier d-Valenzorbitale von Sauerstoff weitgehender oxidiert werden können als von Fluor (vgl. Mn, Tc, Ru, Os; Sauerstoff wirkt als stärkerer π-Donator), während die späteren Übergangsmetalle (ausgenommen Ag) mit fast vollständiger Elektronenbesetzung der d-Valenzorbitale umgekehrt mit Fluor höhere Wertigkeiten als mit Sauerstoff bilden (vgl. Rh, Ir, Pd, Pt, Au; Fluor ist das elektronegativere Element).

Ebenfalls an früheren Stellen wurden bereits die Eigenschaften der Übergangsmetalloxide besprochen. So „*thermolysieren*" die Oxide bei ausreichend hohen Temperaturen unter *Sauerstoffabspaltung* (z. B. $V_2O_5 \rightarrow V_2O_{5-x} + \frac{x}{2}O_2$) oder unter *Disproportionierung* (z. B. $3\,ReO_3 \rightarrow Re_2O_7 + ReO_2$). Ferner wirken sie als „*Redoxmittel*" und lassen sich *oxidieren* und *reduzieren*. Man vgl. hierzu etwa die Bildung von *farbigen* nichtstöchiometrischen **Bronzen** wie „Titanbronzen" M_xTiO_2, „Vanadiumbronzen" $M_xV_2O_5$, „Niobium-" und „Tantalbronzen" M_xNbO_3, M_xTaO_3, „Manganbronzen" M_xMnO_2, „Rheniumbronzen" M_xReO_3, „Palladium-" und „Platinbronzen" $M_xPd_3O_4$, $M_xPt_3O_4$ oder von nichtstöchiometrischen **„Molybdän-"** bzw. **„Wolframblau"** MoO_{3-x}, WO_{3-x} z. B. durch Reduktion von Oxiden mit Alkali- oder Erdalkalimetallen M bzw. mit Wasserstoff sowie von Alkali- oder Erdalkalimetallaten mit Ti, V, Nb, Ta, Re, usw. Schließlich wirken die Oxide als „*Säuren*" bzw. „*Basen*" (vgl. hierzu S. 1309) und bilden mit Alkalihydroxiden bzw. Elementsauerstoffsäuren „*Salze*" oder mit geeigneten Metalloxiden „*Metallate*" wie Spinelle, Ilmenite, Perowskite usw.

Metallate $M_nO_m^{p-}$. In den Metallaten sind die Metallkationen häufig tetraedrisch und oktaedrisch, aber auch mit anderen Komplexgeometrien (z. B. digonal, trigonal, quadratisch, selten quadratisch-pyramidal) umgeben (für Einzelheiten vgl. Kap. XXII–XXXI). Die betreffenden Anionen treten in Form von Inseln MO_m^{p-}, aber auch über gemeinsame Ecken und Kanten von MO_m^{p-} zu Gruppen, Ketten, Schichten oder Raumstrukturen verknüpft auf. Beispiele für Inselmetallate mit folgender *Metallkoordination* sind:

digonal	*trigonal*	*tetraedrisch*	*oktaedrisch*
MO_2^{3-}	MO_3^{4-}	TiO_4^{4-}, MO_4^{3-} (V, Nb, Ta), $CrO_4^{2-/3-/4-}$	CoO_6^{8-}
(Fe, Co, Au)	(Fe, Co)	MO_4^{2-} (Mo,W), $MnO_4^{-/2-/3-/4-}$, MO_4^{-}	in
		(Tc, Re, Ru, Os), $FeO_4^{2-/4-/5-}$, CoO_4^{6-}, $RhO_4^{2-/3-}$	Li_8CoO_6

Gruppenmetallate z. B.: $M_4O_4^{4-}$ (Cu, Ag, Au; digonales M), $Cu_4O_9^{10-}$ (trigonales M), $Au_2O_6^{6-}$ (quadratisches M), $V_2O_7^{4-}$/$V_4O_{12}^{6-}$/$Cr_2O_7^{2-}$/$Fe_2O_7^{8-}$/$Co_2O_7^{6-}$ (tetraedrisches M), $V_{10}O_{28}^{6-}$/$Nb_6O_{19}^{8-}$/$Ta_6O_{19}^{8-}$/$Mo_7O_{24}^{6-}$/$W_7O_{24}^{6-}$ (oktaedrisches M). – Kettenmetallate z. B.: CoO_3^{2-}/CuO_3^{4-}/CuO_2^{2-}/AuO_2^{-} (quadratisches M), FeO_3^{3-}/ZnO_2^{2-} (oktaedrisches M). – Schichtmetallate z. B.: $Fe_2O_5^{4-}$/ZnO_2^{2-} (tetraedrisches M), TiO_4^{2-} (oktaedrisches M). – Raummetallate z. B.: FeO_2^{-}/NiO_2^{-}/ZnO_2^{2-} (tetraedrisches M), TiO_3^{2-}/ZrO_3^{2-}/HfO_3^{2-}/NbO_3^{-}/TaO_3^{-} (oktaedrisches M).

1.3.2 Disauerstoffkomplexe der Übergangsmetalle[15,16]

Für viele chemische Prozesse in Organismen spielt „*Disauerstoff*" eine wesentliche Rolle. Tatsächlich stellt O_2 das Substrat für über 200 *Enzyme* und andere Stoffe der Lebewesen dar. Die betreffenden Wirkstoffe *transportieren* den Sauerstoff (z. B. „*Hämoglobin*", „*Myoglobin*", „*Hämerythrin*", „*Hämcyanin*") bzw. *katalysieren* die Inkorporierung von Sauerstoffatomen aus O_2 in Biomaterie („*Oxygenasen*") sowie die Reduktion von O_2 zu O_2^-, O_2^{2-} usw. („*Oxidasen*"). Als Wirkstoffzentren fungieren hierbei immer *Übergangsmetallionen* (vielfach Fe^{2+}, Cu^+), die auf dem Wege der Bildung von **Disauerstoffkomplexen** Sauerstoffmoleküle *reversibel binden* oder *chemisch aktivieren*.

Als Folge des Prinzips der Spinerhaltung bei chemischen Reaktionen ist normaler „Triplettsauerstoff" (S. 353) hinsichtlich organischer Moleküle im Singulettzustand inert, was den Organismen ein Leben in

[15] **Literatur.** J. S. Valentine: „*The Dioxygen Ligand in Mononuclear Group VIII Transition Metal Complexes*", Chem. Rev. **73** (1973) 235–245; G. Henrici-Olivié, S. Olivié: „*Die Aktivierung molekularen Sauerstoffs*", Angew. Chem. **86** (1974) 1–12; Int. Ed. **13** (1974) 29; L. Vaska: „*Dioxygen-Metal Complexes. Toward a Unified View*", Acc. Chem. Res. **9** (1976) 175–183; R. W. Erskine, B. O. Field: „*Reversible Oxygenation*", Struct. Bond **28** (1976) 1–50; G. M. McLendon, A. E. Martell: „*Inorganic Oxygen Carriers as Models for Biological Systems*", Coord. Chem. Rev. **19** (1976) 1–39; R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo: „*Synthetic Oxygen Carriers Related to Biological Systems*", Chem. Rev. **79** (1979) 139–179; H. Taube: „*Interaction of Dioxygen Species and Metal Ions – Equilibrium Aspects*", Progr. Inorg. Chem. **34** (1986) 607–625; K. D. Karlin, Y. Gultneh: „*Binding and Activation of Molecular Oxygen by Copper Complexes*", Progr. Inorg. Chem. **35** (1987) 219–327; H. A. O. Hill: „*Dioxygen, Superoxide and Peroxide*", Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 315–333; H. Mimoun: „*Metal Complexes in Oxidation*", M. N. Hughes: „*Dioxygen in Biology*", Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 317–410, 681–711.

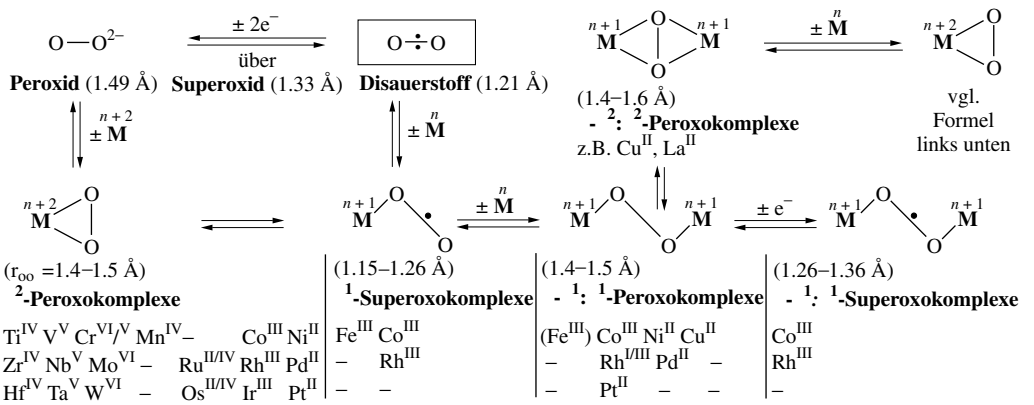
[16] **Geschichtliches.** Der μ-Peroxokomplex $[Co_2(O_2)(NH_3)_{10}]^{4+}$ ist seit 1893 durch A. Werner, der η^2-Peroxokomplex $[IrCl(O_2)(CO)(PPh_3)_2]$ seit 1963 durch L. Vaska bekannt.

Sauerstoffatmosphäre erst ermöglicht; keine Barrieren bezüglich einer Reaktion mit O_2 bestehen demgegenüber für Metallzentren mit ungepaarten Elektronen. Als Folge der hohen Spin-Bahn-Kopplung von Elektronen insbesondere der schweren Übergangsmetalle und der dadurch ermöglichten teilweisen Aufhebung des Spinerhaltungssatzes reagieren allerdings selbst Metallkomplexe ohne ungepaarte Elektronen mit Triplettsauerstoff, z. B. $[Pt(PR_3)_2] + O_2 \rightarrow [(R_3P)_2Pt(O_2)]$.

Nachfolgend sei auf *Darstellung*, *Struktur-* und *Bindungsverhältnisse* sowie *Eigenschaften* von Disauerstoffkomplexen („*Superoxide*“, „*Peroxide*“) der Übergangsmetalle, auf deren Existenz bereits an anderer Stelle (S. 503) hingewiesen wurde, zusammenfassend eingegangen (vgl. hierzu u. a. auch S. 1447, 1570, 1688, 1703, 1734).

Darstellung. Man unterscheidet gemäß nachfolgendem Schema Disauerstoffkomplexe mit *einfach reduzierten* O_2-Liganden („*Superoxo-*“ bzw. „*Hyperoxokomplexe*“) von solchen mit *doppelt reduzierten* O_2-Donatoren („*Peroxo-Komplexe*“), wobei in beiden Fällen sowohl *einkernige* Addukte („η^1-*Superoxokomplexe*“, „η^2-*Peroxokomplexe*“) als auch *zweikernige* Verbindungen („μ-*Superoxokomplexe*“, „μ-*Peroxokomplexe*“) existieren. Das O_2^{2-}-Ion koordiniert allerdings nicht nur *ein* oder *zwei*, sondern auch *drei*, *vier* oder *sechs* Metallfragmente L_mM (z. B. ist O_2^{2-} in $[Ni_8L_{12}(CO)_2]^{2+}$ oktaedrisch von sechs Ni-Atomen umgeben).

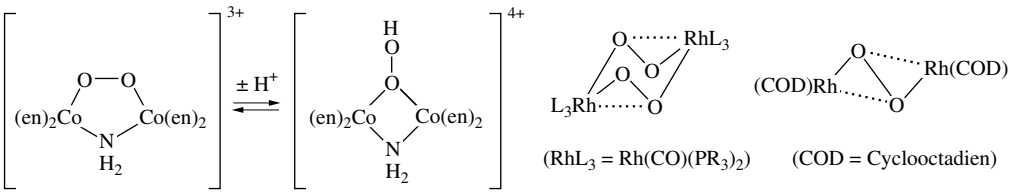
Die Gewinnung von O_2-Komplexen der VIII. Nebengruppe erfolgt meist durch Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf geeignete Komplexpartner ML_m (vgl. Schema). Hierbei bilden Komplexe ML_m mit Zentren, die wie Fe^{II} oder Co^{II} leicht einer *Einelektronenoxidation* unterliegen, η^1-Superoxokomplexe bzw. bei ML_m-Überschuss μ-Peroxokomplexe (letztere lassen sich für $M = Co^{III}$ zu μ-Superoxokomplexen reduzieren), Komplexe ML_m mit Zentren, die wie $Ru^{0/II}$, $Os^{0/II}$, Co^{I}, Rh^{I}, Ir^{I}, Ni^0, Pd^0, Pt^0 zur *Zweielektronenoxidation* tendieren, η^2-Peroxokomplexe. Die von den Elementen der IV.–VII. Nebengruppe in ihrer jeweils höchsten Oxidationsstufe existierenden η^2-Peroxokomplexe stellt man andererseits durch Einwirkung von Peroxid (z. B. in Form von H_2O_2) auf die betreffenden Oxometallate dar (Substitution von Oxid O^{2-} gegen Peroxid O_2^{2-}). In der Regel bleibt hierbei die Oxidationsstufe des Komplexzentrums erhalten, im Falle von Cr^{VI} kann aber auch eine Reduktion zur fünfwertigen Stufe eintreten ($Mn^{>IV}$ wird von H_2O_2 immer zu Mn^{IV} reduziert). Schließlich konnten durch Einwirkung von Superoxid (z. B. in Form von KO_2) auf Halogenokomplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe in einigen Fällen Superoxokomplexe synthetisiert werden.



Schema. Bildung und Strukturen von Disauerstoffkomplexen der Übergangsmetalle ($\mathbf{M} = ML_m$; n = Oxidationsstufe von M; Komplexladung nicht berücksichtigt; in Klammern OO-Abstände).

Strukturverhältnisse. Die weitaus größte Klasse von Disauerstoff-Komplexen bilden die – meist *diamagnetischen* – η^2-Peroxokomplexe, in welchen der O_2-Ligand jeweils „*side-on*“ an die Komplexzentren gebunden vorliegt (vgl. Schema). Der OO-Abstand beträgt in den *dreigliederigen* MOO-Ringen 1.4–1.5 Å (zum Vergleich: r_{OO} in O_2^{2-} 1.49 Å); die beiden MO-Bindungslängen unterscheiden sich häufig. Die η^2-Peroxokomplexe der frühen Übergangsmetalle sind vielfach verzerrt-tetraedrisch (z. B. $[CrO_2(O_2)_2]^{2-}$, $[CrO(O_2)_2(py)]$) und verzerrt-trigonal-bipyramidal (z. B. $[CrO(O_2)_2(bipy)]$), die der VIII. Nebengruppe verzerrt-oktaedrisch (z. B. $[Rh(O_2)(PR_3)_5]^+$) und verzerrt-trigonal-planar (z. B. $[(Pt(O_2)(PR_3)_2]$) gebaut (es zählt jeweils der Mittelpunkt des O_2-Liganden). Die η^1-Superoxokomplexe (z. B. Oxyhämoglobin oder $[Co(O_2)(CN)_5]^{3-}$) enthalten den O_2-Ligand „*end-on*“ an die Metallzentren koordiniert (vgl. Sche-

ma); die OO-Abstände liegen im Bereich 1.15–1.26 Å (zum Vergleich: r_{OO} in O_2^- = 1.33 Å), die MOO-Winkel betragen 115–137°. In den μ-Peroxokomplexen (z. B. $[Co_2(O_2)(CN)_{10}]^{6-}$, $[Rh_2(O_2)Cl_2(py)_8]^{2+}$) sind die beiden Metallzentren immer an *unterschiedliche* O-Atome der O_2-Gruppe gebunden (vgl. Schema), wobei der O—O-Abstand in L_nM—O—O—ML_m 1.4–1.5 Å beträgt und die Metallatome der L_mM-Fragmente *nicht in einer Ebene* mit O_2 liegen (∢ MOOM ≠ 0°, 180°). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die Protonierung der O_2-Liganden gemäß (a) → (b) zu einer Isomerisierung der MOOM-Gruppierung führen kann. Des Weiteren sei angemerkt, dass in einigen μ-η^1-η^1-Peroxokomplexen ein oder beide O-Atome wie in (c) oder (d) eine zusätzlich schwache Koordination mit dem M-Atom der benachbarten L_mM-Gruppierung eingehen. Im Grenzfall besetzen M und O abwechselnd die Ecken einer *planaren Raute* sodass nunmehr ein μ-η^2:η^2-Peroxokomplex vorliegt (vgl. Schema). Als Beispiele seien Kupfer(II)-Komplexe mit *kurzer* O—O-Bindung (1.4–1.5 Å; vgl. S. 1447 sowie Oxyhämocyanin) und der Komplex $[La(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}O_2)(NR_2)_2(OPPh_3)]$ mit *langer* O—O-Bindung (1.65 Å) genannt (mit wachsender Elektronenübertragung von M auf die Peroxogruppe verlängert sich die O—O-Bindung und bricht schließlich auf; vgl. S. 1448). Die Bindung der μ-η^2:η^2-Peroxokomplexe aus L_mM und O_2 erfolgt in der Regel auf dem Wege über η^2-Peroxokomplexe. Der reduktiv sich abwickelnde Übergang der μ-η^1:η^1-Peroxokomplexe in μ-η^1:η^1-Superperoxokomplexe ist von einer OO-Abstandsverkürzung sowie einer mehr oder minder starken MOOM-*Gerüsteinebnung* begleitet (vgl. Schema).

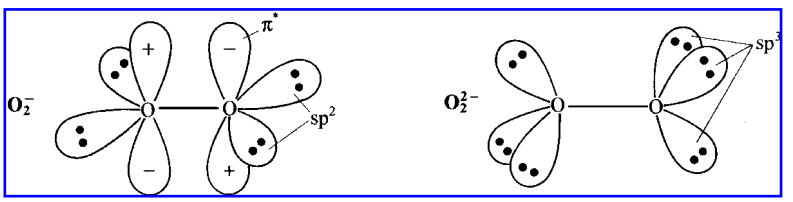


(a) **$[Co_2(O_2)(NH_2)(en)_4]^{3+}$** (b) **$[Co_2(OOH)(NH_2)(en)_4]^{4+}$** (c) **$[Rh_2(O_2)_2L_6]$** (d) **$[Rh_2(O_2)(COD)_2]$**

Bindungsverhältnisse. Valence-Bond-Betrachtung. Unter der vereinfachenden Annahme, dass *Disauerstoff* in den nach

$$L_mM + O_2 \rightleftarrows L_mM \cdot O_2 \qquad (1)$$

gebildeten Disauerstoffkomplexen aufgrund seiner hohen Elektronegativität im Wesentlichen als *Elektronenakzeptor* hinsichtlich des Ein- oder Zweielektronendonators L_mM wirkt (s. oben) und O_2 formal zu O_2^- bzw. O_2^{2-} *reduziert*, lassen sich die Komplexe $L_mM \cdot O_2$ als Addukte der Lewis-Säuren L_mM^+ bzw. L_mM^{2+} mit Lewis-basischem Superoxid O_2^- bzw. Peroxid O_2^{2-} beschreiben[17]. Betrachtet man zudem – und wiederum in grober Vereinfachung – die O-Atome des Superoxids als sp^2-, die des Peroxids als sp^3-hybridisiert, wobei jeweils ein Hybridorbital für die Disauerstoff-σ-Zweielektronenbindung, zwei bzw. drei Hybridorbitale für die freien Elektronenpaare und die verbleibenden p-Atomorbitale im Falle von O_2^- für die Disauerstoff-π-Einelektronenbindung genutzt werden:



so folgen die Strukturen der Disauerstoffkomplexe (vgl. Schema) zwanglos, indem man ein oder zwei Elektronenpaare von O_2^- bzw. O_2^{2-} mit den Komplexzentren M koordiniert. Eine Auskunft darüber, welche Bindungsart der Disauerstoff („*end-on*" oder „*side-on*") in den Komplexen einnehmen wird, liefert diese VB-Betrachtungsweise der Komplexbindung nicht.

Molekülorbital-Betrachtung. Einen Einblick in die Konfiguration der Komplexe $L_mM \cdot O_2$ vermittelt eine *qualitative* **MO-Betrachtung der Orbitalkombinationen** im Zuge der der Komplexbildung (1) unter

[17] Die Frage nach dem **Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung** (kovalent oder ionisch; Ausmaß der σ-Hin- und π-Rückbindung) ist bis heute nicht eindeutig geklärt worden. So sollte sich mit wachsender π-Rückbindung von d-Elektronen in ein π*-MO des Sauerstoffs der OO-Abstand in Disauerstoffkomplexen vergrößern. Tatsächlich liegen aber z. B. alle OO-Abstände der zahlreichen η^2-Peroxokomplexe $L_mM \cdot O_2$ unabhängig von der Art des Zentralmetalls M und der Komplexliganden L im Bereich 1.4–1.5 Å.

der näherungsweise zutreffenden Annahme, dass von den O_2-Molekülorbitalen (vgl. S. 353) nur die π^*-MOs, nicht aber die deutlich energieärmeren σ_{sp}- und π-MOs bzw. das energiereichere σ^*_{sp}-MO mit den d-Valenzorbitalen des Komplexzentrums wechselwirken (Energie: $\pi^* \approx d$; Methode von J. H. Enemark und R. D. Feltham, verallgemeinert durch R. Hoffmann, D. M. P. Mingos et al.). Wie sich der Fig. 349 (linke Seite) leicht entnehmen lässt, vermögen von den d-Atomorbitalen, deren Energieinhalt bei Vorliegen quadratisch-pyramidaler oder -bipyramidaler Komplexe $L_mM \cdot O_2$ ($m = 4, 5$; O_2 als einzähliger Ligand gerechnet) in Richtung d_{xz}, $d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ anwächst (vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1354), nur die d_{xz}- und d_{yz}-AOs, im Zuge der gegenseitigen Annäherung von M und O_2 in der angedeuteten Richtung **(a)** bzw. **(b)** (Bildung eines Komplexes mit end- bzw. side-on gebundenem Disauerstoff) wirkungsvoll mit den O_2-Molekülorbitalen des Typs π^*_x und π^*_y zu bindenden und antibindenden ($d_{xz} \pm \pi^*_x$)- sowie ($d_{yz} \pm \pi^*_y$)-Molekülorbitalen zu kombinieren.

Die Fig. 349 (rechte Seite) gibt ferner schematisch den **Energieverlauf der Orbitalkombinationen** beim Übergang von Disauerstoffkomplexen mit linearer zu solchen mit cyclischer MO_2-Gruppierung wieder („*Walsh-Diagramm*“; vgl. S. 357)[18].

Um zu Aussagen über die **Struktur der MO_2-Gruppe** in Disauerstoffkomplexen $L_mM \cdot O_2$ zu kommen, müssen die einzelnen Energieniveaus der Reihe nach mit den in L_mM vorliegenden d-Außenelektronen des Metalls sowie den in O_2 vorhandenen beiden π^*-Elektronen aufgefüllt werden. Man gibt hierbei die Summe z der d- und π^*-Elektronen in Komplexen $L_mM \cdot XY$ durch das Symbol $\{MXY\}^z$ wieder, z. B. $\{MOO\}^4$, $\{MOO\}^6$ bzw. $\{MOO\}^{10}$ bei Disauerstoffkomplexen mit 2, 4 bzw. 8 Metall-d-Außenelektronen in L_mM und jeweils 2 Disauerstoff-π^*-Elektronen. Sind insgesamt 4 Elektronen (zwei d- und zwei π^*-Elektronen) zu berücksichtigen, so führt die Besetzung der beiden unteren Energieniveaus der *rechten* Spalte des Walsh-Diagramms mit je zwei Elektronen zu einer niedrigeren Systemenergie als die der beiden unteren Energieniveaus der *linken* Spalte. Dementsprechend liegt „*side-on*“ gebundener Sauerstoff vor (zum Beispiel $[Mo^{IV}OF_4]^{2-} + O_2 \rightarrow [MoOF_4(O_2)]^{2-}$). Wie sich weiter ergibt, enthalten Komplexe $L_mM \cdot O_2$ mit 6 bis 9 d- $+ \pi^*$-Elektronen „end-on“ gebundenen Disauerstoff (zum Beispiel $[Fe^{II}(porph)] + O_2 \rightarrow [Fe(porph)(O_2)]$; $[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + O_2 \rightarrow [Co(CN)_5(O_2)]^{3-}$) und Komplexe mit 10 d- $+ \pi^*$-Elektronen wiederum „*side-on*“ gebundenen Disauerstoff (zum Beispiel $[Ir^{I}Cl(CO)(PR_3)_2] + O_2 \rightarrow [IrCl(CO)(O_2)(PR_3)_2]$). Natürlich bestimmen das Zentralmetall und die Liganden in $L_mM \cdot O_2$ wesentlich die relative Lage der MOs und damit die Geometrie der MO_2-Gruppierung (s. oben). Auch sollten nach dem in Fig. 349 wiedergegebenen, für Komplexe mit vier bzw. fünf Liganden L abgeleiteten Walsh-Diagramm Komplexe $L_mM \cdot O_2$ mit 12 d- $+ \pi^*$-Elektronen instabil sein (Besetzung aller bindenden ($d_{xz/yz} + \pi^*_{x/y}$)- und antibindenden ($d_{xz/yz} - \pi^*_{x/y}$)-MOs mit Elektronen); tatsächlich führt

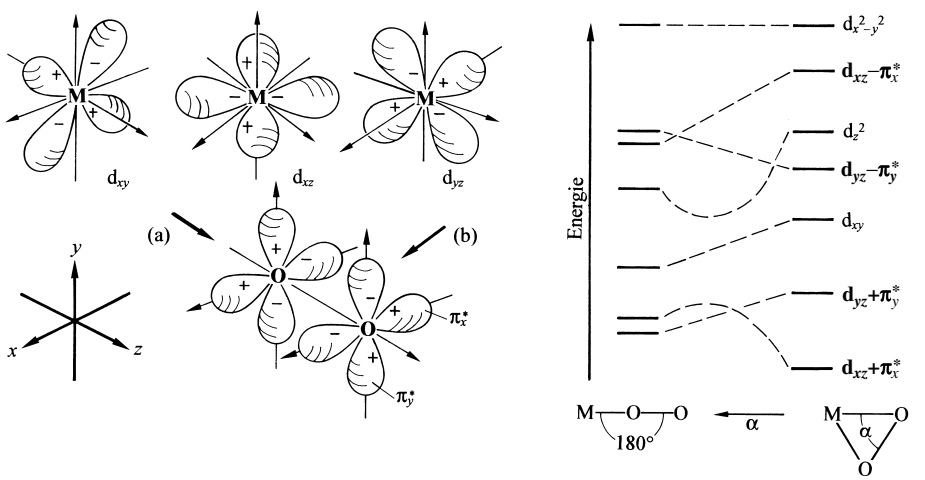


Fig. 349 Walsh-Diagramm (schematisch) des Übergangs von „*end-on*“ zu „*side-on*“ gebundenem O_2 in Disauerstoffkomplexen $L_mM \cdot O_2$ (quadratisch-pyramidal bzw. -dipyramidal; $m = 4, 5$).

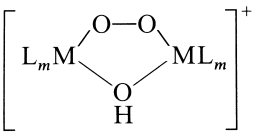
[18] Das d_{z^2}-Atomorbital interferiert für α um 180° bzw. 60° schwach mit dem σ_{sp}-MO (um 180°) bzw. deutlicher mit dem π-MO (um 60°) von O_2, wodurch das σ_{sp}- bzw. π-MO energetisch schwach bis deutlich abgesenkt, das d_{z^2}-AO schwach bis deutlich angehoben wird, während es mit dem π^*-MO, wie sich leicht ableiten lässt, nur im Zwischenbereich ($180° > \alpha > 60°$) wechselwirken kann und dort energetisch abgesenkt wird. Das $d_{x^2-y^2}$-Atomorbital beeinflusst die Bindungsverhältnisse der MO_2-Gruppierung näherungsweise nicht. Ähnliche Walsh-Diagramme gelten für andere Komplexe $L_mM \cdot XY$ (XY z. B. CO, NO, NN, vgl. hierzu S. 1820).

hier – wie sich zeigen lässt – eine Reduktion der Ligandenzahl von 5 bzw. 4 auf < 4 zur Bildung stabiler Komplexe mit „side-on" gebundenem Disauerstoff (z. B. $[Ni(NCR)_2] + O_2 \rightarrow [Ni(O_2)(NCR)_2]$; $[Pt(PR_3)_2] + O_2 \rightarrow [Pt(O_2)(PR_3)_2]$). Auskünfte über den bevorzugten Aufenthaltsort der Elektronen (Metall oder Disauerstoff) folgen aus dieser einfachen MO-Betrachtung aber nicht.

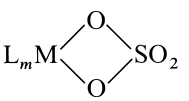
Eigenschaften. Die Bildung von Disauerstoffkomplexen auf dem Wege (1) erfolgt *reversibel* bis *irreversibel* und ist insgesamt mit einer *Aktivierung molekularen Sauerstoffs* verbunden. Beide Tatbestände sind von herausragender Bedeutung für *biochemische Prozesse* sowie für *technische Oxidationsprozesse*.

Reversible Disauerstoffkomplexbildung. Mit abnehmender Elektronendichte am Zentrum der Komplexe $L_mM \cdot O_2$ verschiebt sich das Gleichgewicht (1) in wachsendem Ausmaße auf die Seite der Edukte L_mM und O_2. Dementsprechend dissoziieren die η^2-Peroxokomplexe $[IrX(O_2)(CO)(L_2)]$ (S. 1703) zunehmend stärker in $[IrX(CO)L_2]$ und O_2 für X in Richtung I, Br, Cl und für L in Richtung PPh_2Et, PPh_3 (z. B nimmt $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ Disauerstoff unter Normalbedingungen reversibel, $[IrI(CO)(PPh_3)_2]$ nur irreversibel auf). Auch geben Komplexe $L_mM \cdot O_2$ bei wachsender Oxidationsstufe des Zentralmetalls zunehmend leicht Sauerstoff ab, weshalb zwar η^2-Dioxokomplexe von Ti^{IV} und V^V unter Normalbedingungen stabil sind, während solche von stärker oxidierend wirkendem Cr^{VI} leicht unter O_2-Abgabe zerfallen ($Cr^{VI} \rightarrow Cr^V$) und solche von sehr stark oxidierend wirkendem Mn^{VII} unbekannt sind ($Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$). Bezüglich der Bedeutung der reversiblen Bildung von η^1-Superoxo- und μ-η^2:η^2-Peroxokomplexen für den Sauerstofftransport in Lebewesen (vgl. S. 1662 und 1450).

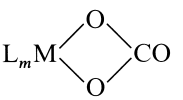
Aktivierung molekularen Sauerstoffs. Mit der Bildung von Disauerstoff-Komplexen wächst die Basizität und Nucleophilie von O_2 als Folge des Übergangs von O_2 in O_2^- bzw. O_2^{2-} und damit die Reaktivität hinsichtlich saurer und elektrophiler Edukte. So reagieren etwa „*Peroxokomplexe*" mit H^+ unter Bildung von Mono- oder Diyhdrogenperoxid (z. B. Komplex (a) $+ H^+ \rightarrow$ (b); $2[Pt(O_2)(PPh_3)_2] + H_2O + H^+ \rightarrow$ (e) $+ H_2O_2$) oder mit SO_2 bzw. CO unter Bildung von (f) bzw. (g) (die leicht erfolgende Einschiebung in die OO-Bindung entspricht einer – mit elementarem Sauerstoff unter Normalbedingungen nicht erfolgenden – Oxidation von SO_2 bzw. CO; vgl. S. 1734). Ähnlich reagieren viele andere „Elektrophile" wie NO, NO_2, CO_2, CS_2, CNR, RCHO, R_2CO, PR_3 mit Peroxokomplexen.



(e) $[L_mM)_2(O_2)(OH)]^+$
(M = Pt)

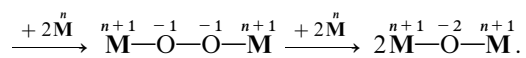


(f) $[L_mM(SO_4)]$
(M = Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)



(g) $[L_mM(CO_3)]$
(M = Rh, Ni, Pd, Pt)

Auch die *Oxidation vieler Übergangsmetallionen* wie Fe^{2+} oder Cu^+ in wässrigem oder anderem Milieu mit molekularem Sauerstoff erfolgt wohl auf dem Wege über Peroxokomplexe der oxidierten Ionen (z. B. Fe^{3+}, Cu^{2+}), welche unter weiterer Reduktion ihres komplexierten Sauerstoffs ihrerseits die vorhandenen Übergangsmetallionen oxidieren ($\mathbf{M} = L_mM$):



Der Lewis-basische Charakter der „η^1-*Superoxokomplexe*" zeigt sich u. a. in der leicht erfolgenden Addition Lewis-sauer wirkender Komplexe unter Bildung von μ-Peroxokomplexen (vgl. S. 1688). Eine spezifische Reaktion einiger dieser Verbindungen mit dem Superoxid-Liganden O_2^- (ein ungepaartes Elektron) stellt ferner die Möglichkeit zur H-Abstraktion aus der chemischen Umgebung dar (Bildung von Radikalen R · aus RH).

Verwendung. In der *Technik* werden Übergangsmetallverbindungen sowohl zur *heterogen* als auch zur *homogen katalysierten* Oxidation anorganischer sowie organischer Verbindungen mit elementarem Sauer-

stoff genutzt (Weltjahresumsätze: Megatonnenmaßstab). Als Beispiele seien etwa die Schwefeldioxidoxidation („*Kontaktverfahren*"; Vanadium-Katalysatoren; vgl. S. 584, 1546), die Ethylencarbonylierung („*Wacker-Prozess*"; $PdCl_2/CuCl_2$-Katalysatoren; S. 1741) und die Epoxidation genannt („*Shell-Prozess*"; Ti^{IV}- oder Mo^{VI}-Katalysatoren; vgl. hierzu auch Oxidationen mit $MeReO_3$ und OsO_4 als Katalysatoren, S. 1634, 1673). Bezüglich der für *Organismen* wichtigen Oxidationsprozesse mit Oxygenasen oder Oxidasen als Katalysatoren vgl. Lehrbücher der Biochemie.

1.4 Stickstoffverbindungen

Der Stickstoff wird von den Übergangsmetallen sowohl als *Mono-* als auch *Distickstoff* gebunden. In erstem Falle erfolgt die Bildung von *Nitriden* im engeren Sinne, in letzterem Falle die von *Distickstoffkomplexen*. In dieser Beziehung verhält sich Stickstoff analog Sauerstoff. Nachfolgend sei auf *Übergangsmetall-Nitridokomplexe* und *-Distickstoffkomplexe* näher eingegangen. Bezüglich der Komplexe der Übergangsmetalle mit *Stickstoffmonoxid* NO, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung eine Mittelstellung zwischen O_2 und N_2 einnimmt, vgl. S. 1816.

1.4.1 Übergangsmetallnitride[19]

Überblick. Die **binären Nitride M_nN_m** der Übergangsmetalle sind deutlich *weniger zahlreich* als die oben besprochenen – thermodynamisch viel stabileren – *Oxide* M_nO_m, und von einigen Elementen (Platinmetalle bis auf Pt) kennt man bisher kein einziges Nitrid (anders als im Falle der Oxide finden sich praktisch keine Nitride in der Natur; Ausnahmen sind in Meteoriten vorkommender „*Osbornit*" TiN, „*Carlsbergit*" CrN und „*Roaldit*" Fe_4N sowie der im Vulkangestein entdeckte „*Siderazot*" = „*Silvestrit*" $\approx Fe_5N_2$). Auch kommen den Übergangsmetallen in ihren binären Verbindungen mit Stickstoff im Mittel *kleinere Oxidationsstufen* zu als in ihren binären Verbindungen mit Sauerstoff (die Maximalwertigkeit der Übergangsmetalle wird nur von den Sc- sowie schweren Ti- und V-Gruppenelementen in den Nitriden erreicht: ScN, YN, LaN, AcN, Zr_3N_4, Hf_3N_4, Ta_3N_5). Demgemäß enthalten viele Nitride formelmäßig mehr M- als N-Atome, d. h. $n > m$: $\mathbf{M_{>4}N}$ (selten, z. B. metastabiles V_8N, Fe_8N), $\mathbf{M_4N}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni), $\mathbf{M_3N}$ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Ag, (Au), (Hg)), $\mathbf{M_2N}$ (M = Ti; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, (Tc), (Re); Fe, Co), ferner $\mathbf{M_3N_2}$ (M = Mn, Ni, Zn, Cd, Hg). Des weiteren weisen viele Nitride etwa gleichviele M- wie N-Atome auf, d. h. $n \approx m$: **MN** (M = Sc, Y, La, Ac, Ln, An; Ti, Zr, Hf; Y, Nb, Ta; Cr, Mo, W; „Mn", (Tc), (Re); Fe; Co, Pt). Nur wenige Nitride mit weniger M- als N-Atomen sind bekannt, d. h. $n < m$: $\mathbf{M_{<1}N}$ (Zr_3N_4, Hf_3N_4, Nb_5N_6, Nb_4N_5, Ta_5N_6, Ta_4N_5, Ta_3N_5). Die (mehr formalen) Oxidationsstufen der Übergangsmetalle betragen also in ihren Nitriden < 1 ($M_{>4}N$, M_4N), 1 (M_3N), 1.5 (M_2N), 2 (M_3N_2), 3 (MN), 4 (M_3N_4) und 5 (M_3N_5). Außer binären kennt man auch **ternäre Nitride**, die neben Stickstoff und M noch M′ enthalten: M′ = Übergangsmetall (z. B. $M_xTa_{1-x}N$ mit M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; MMn_3N mit M = Cu, Ag, Zn; Mo_3M_3N/W_3M_3N mit M = Fe, Co); M′ = Alkali, Erdalkalimetall („*Nitridometallate*", s. u.). Ferner existieren **Nitridhalogenide** wie etwa TiHalN, $MoCl_3N$, WCl_3N, $ReCl_4N$, Os_2Cl_5N sowie **Nitridoxide** wie z. B. TiN_xO_{1-x}.

Darstellung. Man gewinnt Übergangsmetallnitride vielfach *aus den Elementen* bei höheren Temperaturen (N_2 kann durch elektrische Entladung aktiviert werden; anstelle von Stickstoff N_2 kann Ammoniak NH_3 verwendet werden). Zur Bildung der Nitride der Platinmetalle sowie der Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen muss unter hohen bis höchsten N_2-Drücken gearbeitet werden (bisher praktiziert zur Gewinnung von PtN). Des weiteren führt die *Nitridierung* geeigneter Übergangsmetallverbindungen (Halogenide, Oxide) mit Ammoniak zu den betreffenden Nitriden (durch Ammonolyse von Halogeniden lassen sich metastabile, thermisch leicht in die Elemente zerfallende Nitride gewinnen). Schließlich kann

[19] **Literatur.** R. Juza: „*Nitrides of Metals of the First Transition Series*", Adv. Inorg. Radiochem. **9** (1966) 81–131; N. E. Brese, M. O'Keeffe: „*Crystal Chemistry of Inorganic Nitrides*", Struct. Bond. **79** (1992) 307–378; R. Niewa, H. Jakobs: „*Group V and VI Alkali Nitridometallates: A Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry*", Chem. Rev. **96** (1996) 2053–2062; R. Kniep: „*Ternary and quaternary metal nitrides: A new challenge for solid state chemistry*", Pure Appl. Chem. **69** (1997) 185–191; R. Niewa, F. J. DiSalvo: „*Recent Developments in Nitride Chemistry*", Chem. Mater. **10** (1998) 2733–2752; J. K. Brask, T. Chivers: „*Imido-Analoga einfacher Oxoanionen. Ein neuer Abschnitt in der Chemie der Clusterverbindungen*", Angew. Chem. **113** (2001) 4082–4098; Int. Ed. **40** (2001) 3960; K. Dehnicke, J. Strähle: „*Nitridokomplexe von Übergangsmetallen*", Angew. Chem. **104** (1992) 978–1000; Int. Ed. **31** (1992) 955; „*Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung*", Angew. Chem. **93** (1981) 451–564; Int. Ed. **20** (1981) 413; R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar: „*Nitrido and imido transition metal complexes of groups 6–8*", Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 83–124; Y. Li, W.-T. Wong: „*Low valent transition metal clusters containing nitrene/imido Ligands*", Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 191–212.

man sehr reine, gut ausgebildete *Nitridkristalle* im Sinne des van-Arkel-Verfahrens aus Metallhalogeniden (z. B. $TiCl_4$, VCl_4) durch Reaktion mit Wasserstoff und Stickstoff an heißen Drähten (z. B. W bei 1000–1600 °C) gewinnen. In analoger Weise können heiße Materialien mit dünnen Nitridschichten überzogen werden.

Strukturen. Die zur Diskussion stehenden „*Nitride*" lassen sich ähnlich wie die „*Carbide*" (S. 884) oder „*Hydride*" (S. 1745) strukturell meist als „*Einlagerungsverbindungen*" („*interstitielle Verbindungen*", früher nicht ganz richtig „*Intercalations-Verbindungen*") von Nichtmetallatomen (hier N) in kubisch- oder hexagonal-dichteste (gelegentlich auch raumzentrierte oder andersartige) Metallatompackungen beschreiben (diese Vorstellung steht im Gegensatz zur Ermittlung der Metalloxidationsstufe von M_nN_m, wozu man von Metallkationen sowie räumlich größeren und deshalb nicht in Lücken der Kationenpackung passenden N^{3-}-Anionen ausgeht; tatsächlich übertragen die Übergangsmetalle nur bis zu 1 Elektron auf N, während sie weitere Elektronen dem „Metallelektronengas" beisteuern). Die Nitride, deren Metallatompackung übrigens nicht mit der der Übergangsmetalle bei Raumtemperatur übereinstimmen muss, stellen demgemäß wie die Carbide oder Hydride *nichtstöchiometrische Verbindungen* (S. 1762) dar: viele der weiter oben aufgelisteten Übergangsmetallnitride weisen eine mehr oder weniger große *Phasenbreite* auf. Die N-Atome bevorzugen hierbei die Koordinationszahl 6 und besetzen vielfach oktaedrische Lücken (das kleine H-Atom besetzt in den Metallhydriden zunächst die kleinen tetraedrischen Lücken).

Besetzung aller oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten = kubisch-flächenzentrierten Metallatompackung führt zu Nitriden der Zusammensetzung **MN** mit „*NaCl-Struktur*" (Fig. 350a). Meist findet man große Phasenbreite (*defekte* NaCl-Struktur; im Falle von θ-$Mn_6N_5 \triangleq Mn_6N_{5.01-5.76}$ wird maximal nur die Grenzstöchiometrie $MnN_{0.96}$, aber nicht $MnN_{1.00}$ erreicht). Die schweren Gruppenmetalle bilden zum Teil andere MN-Strukturen aus: so kristallisiert WN mit „*WC-Struktur*" (N in trigonal-prismatischen Lücken einer primitiv-hexagonalen W-Atompackung), ε-TaN mit verzerrter „NiAs-Struktur" (N in allen oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten Ta-Atompackung; es existiert auch eine Hochtemperaturmodifikation δ-TaN mit „NaCl-Struktur" und eine Hochdruckmodifikation υ-TaN mit „WC-Struktur") und PtN mit unbekannter Struktur (N in der Hälfte der tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Pt-Atompackung). Die Besetzung von $\frac{1}{4}$ der oktaedrischen Lücken einer kubisch dichtesten M-Atompackung führt des Weiteren zu Nitriden der Zusammensetzung $\mathbf{M_4N}$ mit „$CaTiO_3$"-(„*Perowskit*"-)Struktur" (Fig. 350b), die von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten M-Atompackung zu Nitriden der Zusammensetzung $\mathbf{M_3N}$ bis $\mathbf{M_2N}$ mit defekter „*NiAs-Struktur*" (Fig. 350c). Abweichend hiervon kommt Cu_3N (Analoges gilt wohl für Ag_3N) „ReO_3-*Struktur*" zu. Zn_3N_2/Cd_3N_2 sind isomorph mit Mn_2O_3 (S. 1615), Ta_3N_5 ist mit Ti_3O_5 (S. 1527) verwandt. In Zr_3N_4 finden sich ecken-, kanten- und flächenverknüpfte ZrN_6-Oktaeder und trigonale ZrN_6-Prismen.

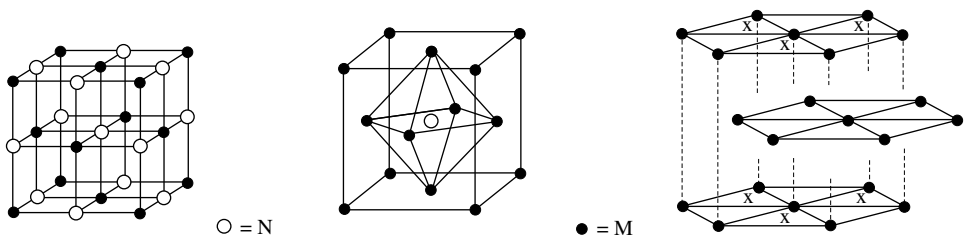


Fig. 350 Kristallstrukturen von Übergangsmetallnitriden: (a) MN (NaCl-Typ), (b) M_4N ($CaTiO_3$, Perowskit-Typ; (c) M_3N/M_2N (defekter NiAs-Typ; die oktaedrischen Lücken liegen unter- und oberhalb der Kreuze).

Die Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und Fe kristallisieren nicht mit dichtester, sondern mit kubisch-innenzentrierter Atompackung (S. 119), deren verzerrt-oktaedrische Lücken bei erhöhten Temperaturen nur in sehr geringem Ausmaße mit N-Atomen besetzt werden. Doch lassen sich unter besonderen Bedingungen metastabile Phasen mit höherer Besetzungsdichte derartiger Packungen realisieren. Beispielsweise folgt aus dem **Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Stickstoff** (vgl. hierzu das System Fe/C, S. 1643), dass die Löslichkeit von Stickstoff in kubisch-raumzentriertem α-Fe bei 590 °C mit 0.4 Atom-% N ihr Maximum erreicht („α-*Nitridphase*"). Die *weitere Stickstoffaufnahme* führt bei 600–700 °C zunächst zur Umwandlung von α- in kubisch-flächenzentiertes γ-Fe unter Bildung von $Fe_{10}N$ („γ-*Nitridphase*") und dann von γ-Fe in hexagonal-dichtest gepacktes Eisen unter Bildung von $Fe_{4.5-2.0}N$ („ε-*Nitridphase*"; man kennt außer der ε-Fe_2N- noch die „ξ-Fe_2N-*Nitridphase*"). *Langsames Abkühlen* von $Fe_{10}N$ (700 °C) führt zu α-Fe + Fe_4N (kubische „γ-*Nitridphase*"; auch durch Abkühlen der ε-Phase mit

20 Atom-% N unter 680 °C erhältlich), *rasches Abkühlen* von $Fe_{10}N$ liefert Fe_8N (N in Oktaederlücken einer mehr oder minder verzerrt-raumzentrierten Fe-Atompackung: ungeordnet/geordnet: „*α′-/α″-Nitridphase*“)[20].

Charakteristisch für Übergangsmetallnitride M_nN_m ist ihr – ausnahmslos – *polymerer Bau* (im Falle der Oxide M_nO_m treten einige Spezies mit hohen Oxidationsstufen von M molekular auf). Nitridhalogenide weisen – anders als Nitride – auch hohe Oxidationsstufen von M auf (s. oben); derartige Spezies sind molekular gebaut, wobei dem Stickstoff nicht wie in den Nitriden die Koordinationszahl 6 (bzw. 4 im Falle von PtN), sondern 2 (z. B. in $Cl_2Os{=}N{-}OsCl_5$) oder 1 (z. B. in $Cl_3Mo{\equiv}N$, $Cl_3W{\equiv}N$, $Cl_4Re{\equiv}N$) zukommt (Stickstoff bildet dann formal kovalente Einfach-, Zweifach-, Dreifachbindungen zu M).

Eigenschaften. Die Übergangsmetallnitride stellen mehr oder weniger thermo-, luft- und meist auch wasserstabile, in großer Verteilung *dunkle*, in kristalliner Form *helldurchscheinende* Verbindungen von zum Teil sehr großer Härte dar (TiN ist fast so hart wie Diamant; die Härte nimmt in Richtung Ti-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-nitrid ab). Alle Nitride MN von Elementen der 3. bis 10. Gruppe leiten den *elektrischen Strom* (die nichtleitenden Nitride der Cu- und Zn-Gruppe sowie Ta_3N_5 stellen keine typischen Verbindungsbeispiele für interstitielle Metallnitride dar; ein Sauerstoffgehalt der Nitride verringert die Leitfähigkeit und führt zum Halb- bis Nichtleiter). Die Nitride verhalten sich meist *paramagnetisch*, CrN, Mn_3N_2/Mn_6N_5 *antiferromagnetisch*, Fe_nN *ferromagnetisch*. – Thermisches Verhalten. Die thermodynamische Stabilität der Übergangsmetallnitride sinkt mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls innerhalb einer Periode und – meist auch – innerhalb einer Gruppe, ferner nimmt sie mit steigendem N-Gehalt des Nitrids ab. Demgemäß sind die Nitride der Sc- bis Cr-Gruppe vergleichsweise stabil (Zerfall in M bzw. niedrigere Nitride und N_2 erst bei sehr hohen Temperaturen), während die Fe-, Co-, Ni-, Cu-nitride zum Teil bereits instabil sind (Zerfall der metastabilen Verbindungen in M und N_2 bereits bei nicht allzu hohen Temperaturen) und Nitride der Pt-Gruppenelemente – bis auf PtN – unbekannt sind. – Redox-Verhalten. Aufgrund der vergleichsweise hohen Thermostabilität der Übergangsmetalloxide werden die Übergangsmetallnitride von Sauerstoff in der Hitze in erstere und Stickstoff übergeführt. – Säure-Base-Verhalten. Die Übergangsmetallnitride sind unter Normalbedingungen hydrolysestabil (nur die Lanthanoid- und Actinoidnitride mit den großen Ln^{3+}-/An^{3+}-Ionen sind hydrolyseempfindlich). Die betreffenden Nitride reagieren aber mit starken nichtoxidierenden bzw. nur mit oxidierenden Säuren, ferner mit starken Basen in der Hitze. Von besonderem Interesse ist die Lewis-Acidität der Übergangsmetallnitride hinsichtlich N^{3-} als Lewis-Base. Als Folge hiervon bilden sich, wie nachfolgend ausgeführt sei, *Nitridokomplexe der Übergangsmetalle*.

Nitridometallate $[M_nN_m]^{p-}$ (Gegenionen in der Regel Kationen der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle M^I = Li–Cs, M^{II} = Ca, Sr, Ba) weisen durchschnittlich höhere Oxidationsstufen $3m + p$ der Übergangsmetalle M als die oben besprochenen Nitride auf. Demgemäß erreichen auch die Elemente Ti, V, Nb, Cr, Mo, W sowie Re in den Nitridokomplexen die maximal mögliche Wertigkeit IV, V, VI und VII (Mn/Co/Ni/Cu/Zn sind in den Nitridometallaten maximal fünf-/drei-/zwei-/ein-/zweiwertig; von Y, La, Ac, Tc, Os, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Cd sind bisher keine Nitridokomplexe bekannt). Die Darstellung der Nitridometallate erfolgt vielfach *aus den Elementen* (M^I, M^{II} + M + N_2) oder aus *stickstoffhaltigen Vorstufen* (Li_3N, $M^{II}{}_3N_2$, M^INH_2, $M^{II}(NH_2)_2$, $M^{I,II}/NH_3 + M_nN_m$) bei Temperaturen über 700 °C und gegebenenfalls in einem Autoklaven (die Umsetzungen können auch in *Salzschmelzen* durchgeführt werden). In einigen Fällen gelingt auch die *Nitridierung* von Oxokomplexen mit Ammoniak, wobei auch **Oxonitridometallate** als Nitridierungszwischenverbindungen zugänglich werden (führt man die „*Ammonolyse*“ der Oxometallate mit sperrig substituierten Aminen RNH_2 durch, so gelangt man zu **Imidometallaten**). Bezüglich Einzelheiten der Darstellung vgl. bei den einzelnen Elementen.

Entsprechendes gilt auch für die Strukturen, die für Nitridometallate – aber nicht für Oxonitridometallate oder Imidometallate – nachfolgend kurz erörtert werden, und zwar geordnet nach den *Koordinationszahlen* KZ_M der Übergangsmetalle in $[M_nN_m]^{p-}$, die im Bereich 6–2 liegen:

KZ_M = 6: Während in vielen Oxometallaten den Zentralelementen die Koordinationszahl 6 zukommt, trifft Entsprechendes nicht für die Nitridometallate (exakter: „*ternären Nitride*“) zu. So wurden bisher nur einige schichtförmige Komplexanionen mit kantenverknüpften MN_6-Oktaedern ($SrZr^{IV}N_2$, $SrHf^{IV}N_2$, $NaNb^VN_2$, $NaTa^VN_2$; vgl. $MgCl_2$-Struktur) aufgefunden. $ScTa^{III}N_2$ weist kantenverknüpfte trigonale TaN_6-Prismen auf mit Ta—Ta-Bindungen innerhalb der Schichten aus trigonal-prismatisch koordiniertem Ta(III). Nitridometallate mit isolierten MN_6-Oktaedern existieren nicht.

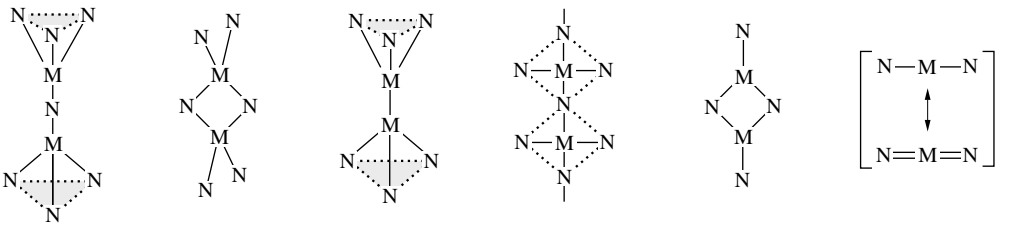
[20] **Nomenklatur.** Die – historisch gewachsenen – Bezeichnungen der Nitridphasen mit griechischen Symbolen folgen unterschiedlicher Systematiken. Speziell im System Eisen/Stickstoff beziehen sie sich auf die Fe-Anordnung in der Metallphase (Normaldruckphasen: α = kubisch-raumzentriert, γ = kubisch-flächenzentriert, δ = kubisch-raumzentriert; erste Hochdruckphase ε = hexagonal-dichtest, hcp). Epsilon steht traditionell für hcp-basierte Phasen. Die Striche an den griechischen Symbolen deuten Phasen an, die von den ungestrichenen abgeleitet sind und z. B. Überstrukturen letzterer darstellen.

$KZ_M = 5$ findet sich bei den Nitridometallaten ähnlich selten wie $KZ_M = 6$. Die betreffenden Verbindungen ($SrTi^{IV}N_2$, $BaZr^{IV}N_2$, $BaHf^{IV}N_2$) enthalten Schichten aus allseitig basiskantenverknüpften quadratischen MN_5-Pyramiden, deren Spitzen abwechselnd nach oben und unten weisen.

$KZ_M = 4$ wird bei Nitridometallaten *besonders häufig* angetroffen, wobei vergleichbar mit den Silicaten (S. 962) *null-*, *ein-*, *zwei-* oder *dreidimensionale* Nitridometallatgerüste ausgebildet werden, wie nachfolgend ausgeführt sei (falls nicht anders vermerkt, liegen Salze mit M^I- bzw. M^{II}-Gegenkationen vor): „*Inselnitridometallate*" mit isolierten MN_4-Tetraedern, z. B. $[M^VN_4]^{7-}$ (M = V, Nb, Ta), $[M^{VI}N_4]^{6-}$ (M = Cr, Mo, W), $[Mn^VN_4]^{7-}$, $[Re^{VII}N_4]^{5-}$; „*Gruppennitridometallate*" mit isolierten M_2N_7- bzw. M_2N_6-Einheiten aus ecken- bzw. kantenverknüpften MN_4-Tetraedern (a, b), z. B. $[M_2^VN_7]^{9-}$ (M = Mo, W), $[M_2^VN_6]^{8-}$ (M = Cr, Mo); „*Ringnitridometallate*" mit isoliertem Ring aus vier eckenverknüpften MN_4-Tetraedern in $[Ti_4^{IV}N_{12}]^{20-}$; „*Kettennitridometallate*" mit eindimensionalen $(MN_3)_x$- bzw. $(MN_2)_x$-Ketten aus ecken- bzw. kantenverknüpften MN_4-Tetraedern, z. B. $[M^VN_3]^{4-}$ (M = V, Nb, Ta), $[M^{VI}N_3]^{3-}$ (M = Mo, W), $[Fe^{III}N_2]^{3-}$ (die Tetraeder aus eckenverknüpften Ketten sind wie die der Silicate $[SiO_3]^{2-}$ in Abhängigkeit vom Gegenion unterschiedlich konformiert; vgl. Fig. 212 auf S. 964; Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern sind bei Silicaten unbekannt); „*Schichtnitridometallate*" mit zweidimensionalen Schichten aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern, z. B. $[W_7^{VI}N_{19}]^{15-}$; „*Gerüstnitridometallate*" mit dreidimensionalen Gerüsten aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern, z. B. $[Sc^{III}N_2]^{3-}$ (vgl. SiO_2), $[M^VN_2]^-$ (M = Nb, Ta), $[W^{VI}N_{10}]^{6-}$, $[M_6^{VI}N_{15}]^{9-}$ (M = Mo, W), $[Zn^{II}N]^-$ (vgl. ZnS). Abweichend hiervon bilden die Teilgitter $[Cr^{III/IV}N_6]^{11-}$ sowie $[Mn_2^{IV}N_6]^{10-}$ in $Ca_6Cr_2N_6[H]$ sowie $Li_6Ca_2Mn_2N_6$ bzw. $Li_6Sr_2Mn_2N_6$ gestaffelt konformierte $N_3M{-}MN_3$-Einheiten mit tetraedrisch-koordiniertem M (c) und MM-Bindungen ($d_{CrCr/MnMn} = 2.26/2.54$ Å) sowie die Teilgitter $[M^IN_3]^{8-}$ in M'_2MN_3 (M′ = Ce, Th, U; M = Cr, Mn) Ketten aus eckenverknüpften planaren MN_4-Quadraten (d).

$KZ_M = 3$: Ähnlich wie den Zentralelementen in Oxometallaten kommen jenen einiger Nitridometallate die Koordinationszahlen 3 bzw. 2 zu. So liegen unverzerrte und verzerrte trigonal koordinierte Zentren in $[M^{III}N_3]^{6-}$ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co) sowie $[Re^VN_3]^{4-}$ vor (regulär-planar mit D_{3h}-Symmetrie in Sr_3MN_3 und Ba_3MN_3, verzerrt-planar mit C_{2v}-Symmetrie in Ca_3MN_3 und pyramidal mit C_{3v}-Symmetrie in $Li_{24}[MnN_3]_3N_2$ sowie näherungsweise mit C_{3v}-Symmetrie in Na_4ReN_3). $[Fe_2^{II}N_4]^{8-}$ weist in $Ca_4Fe_2N_4$ planare $NFe(\mu\text{-}N)_2FeN$-Einheiten auf (e); diese sind in $LiSrFe_2N_3$ bzw. $LiBaFe_2N_3$ über gemeinsame terminale N-Atome zu Ketten verknüpft.

$KZ_M = 2$: Die Nitridometallate $[Fe^{II}N_2]^{4-}$, $[Co^IN_2]^{5-}$, $[Ni^{II}N_2]^{4-}$, $[Ni^IN_2]^{5-}$, $[Cu^IN_2]^{5-}$, $[Zn^{II}N_2]^{4-}$ mit ein- bzw. zweiwertigem Zentralmetall enthalten lineare NMN-Inseln (f), $[Cu_2N_3]^{7-}$ sowie $[Cu_3N_4]^{5-}$ Gruppen NMNMN und NMNMNMN (in ersterem Falle – abhängig vom Gegenion – linear oder V-förmig, in letzterem Falle Z-förmig) und $[M^IN^{2-}]_x$ (M = Mn, (Fe), Co, Ni, Cu) Ketten $\cdots$NMNM$\cdots$, wobei letztere in Abhängigkeit vom Gegenion linear, zickzack-konformiert oder helical gebaut sind mit linearen NMN- und teils linearen, teils gewinkelten MNM-Abschnitten. Die Phasen $Li_2[Li_{1-x}M_xN]$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu; x läuft von 0 bis zu einem oberen, von M abhängigen Wert) leiten sich von dem auf S. 1264 behandelten Lithiumnitrid Li_3N dadurch ab, dass in den vorliegenden linearen Ketten $\cdots$NLiNLi$\cdots$ mehr oder weniger Li^+-Ionen gegen M^+-Ionen ersetzt sind (die Metallate $Li_2[Li_{1-x}M_xN]$ weisen demgemäß für niedrige x-Werte durch Li^+-Ionen koordinierte NMN-*Inseln,* bei höheren x-Werten durch Li^+-Ionen koordinierte $(\cdots NM\cdots)_n$-*Kettenfragmente* und im Grenzfall für $x = 1$ $(\cdots NM\cdots)_x$-*Ketten* auf (am ehesten für M = Fe(I) realisierbar).



(a) $[M_2N_7]^{p-}$ (b) $[M_2N_6]^{p-}$ (c) $[M_2N_6]^{p-}$ (d) $[MN_3^{p-}]_x$ (e) $[M_2N_4]^{p-}$ (f) $[MN_2]^{p-}$

Eigenschaften. Die hervorstechendste Eigenschaft der Nitridoübergangsmetallate ist ihre Hydrolyseempfindlichkeit. Diese nimmt von Alkali- über die Erdalkali- zu den Seltenerdnitridometallaten hin ab und korreliert mit dem Gehalt des elektropositiven Metalls (z. B. $Li_7MnN_4 > Ca_6(MnN_3)N_2 > Ca_3MnN_3 \gg Ce_2MnN_3$). Erfahrungsgemäß hydrolysieren metallische Phasen langsamer als (transparente) Isolatoren gleicher Kristallteilchengröße. Es gibt Hinweise darauf, dass sich Nitridometallate als solche in Salzschmelzen lösen können, z. B. unter Bildung von $[Mo_2N_7]^{9-}$ und $[MoN_4]^{6-}$-Ionen in Alkalimetallsalzschmelzen.

Verwendung. Die zum Teil ungewöhnlichen mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetallnitride und ihrer Nitridokomplexe finden zunehmend anwendungsorientierte Beachtung. So lassen sich aus den Nitriden der Ti- und V-Gruppenelementen *Cermets* (s. dort) von großer Härte, hohen Schmelzpunkten und geringen Ausdehnungskoeffizienten herstellen, die etwa zum Bau von Düsenantrieben, Raketentriebwerken, feuerfesten Gefäßen für Metallschmelzen genutzt werden. Die Nitridierung von Stahloberflächen macht diese härter und geeignet für Schneidwerkzeuge. Die Phasen $Li_2[Li_{1-x}M_xN]$ wirken als Ionenleiter (mögliche Anwendung für billige Li-Batterien). Die geringe Reaktivität der Nitride, verbunden mit guter Leitfähigkeit, ermöglichen deren Verwendung als Elektrodenmaterial in flüssigen Salzelektrolyten. α''-Fe_8N besitzt ein sehr hohes magnetisches Moment. Die Curie-Temperatur von Sm_2Fe_{17} (398 K) erhöht sich nach Überführung in $Sm_2Fe_{17}N_3$ (752 K) beachtlich. Besser als der derzeit genutzte Fe_nN Katalysator für den Haber-Bosch-Prozess der NH_3-Gewinnung beschleunigt das Cobaltmolybdännitrid Co_3Mo_3N die NH_3-Bildung. Bzgl. weiterer Anwendungen der Metallnitride vgl. bei den einzelnen Elementen.

1.4.2 Distickstoffkomplexe der Übergangsmetalle[21, 22]

Überblick. Das mit dem *Kohlenstoffmonoxid*-Molekül sowie dem *Cyanid*-Anion und *Nitrosyl*-Kation *isoelektronische Distickstoff*-Molekül:

$$:C{\equiv}N:^- \qquad :C{\equiv}O: \qquad :N{\equiv}O:^+$$
$$\mathbf{:N{\equiv}N:}$$

(Ersatz sowohl von C in CO durch isoelektronisches N^+ als auch von O durch isoelektronisches N^-) kann als Komplexligand auftreten und – trotz seiner sehr geringen Brönsted-Basizität – sogar andere Liganden aus ihrer Bindung mit einem Metallatom verdrängen (s. u.), sodass man – zusätzlich zu den sehr lange bekannten *Cyanido-*, *Carbonyl-* und *Nitrosylkomplexen* (S. 1759, 1780, 1816) – bis heute viele solche „*Distickstoffkomplexe*" kennt[21]. Allerdings existieren von N_2 unter Normalbedingungen – anders als von CO – *keine* **homoleptischen Komplexe $M(N_2)_n$**. Letztere bilden sich aber beim Abschrecken von Metallatom/N_2-Gasmischungen auf Temperaturen um 10 K als in der Tieftemperaturmatrix metastabile, beim Erwärmen unter N_2-Abgabe zerfallende Produkte, z. B.: $Ti(N_2)_6$ (*gelbrot*, Zers. ab 40 K), $V(N_2)_6$, $Cr(N_2)_6$, $Rh(N_2)_4$, $Ni(N_2)_4$, $Pd(N_2)_3$, $Pt(N_2)_3$, $Cu(N_2)_x$. Demgegenüber sind zahlreiche *ein-* und *zweikernige* **heteroleptische Komplexe $L_mM(N_2)_n$** bzw. **$L_mM_2(N_2)_n$** mit bis zu drei N_2-Liganden je Metallatom und verschiedenartigsten Liganden L oder Ligandenkombinationen bei Raumtemperatur und darüber isolierbar (L z. B. H_2O, NH_3, H^-, Hal^-, PR_3, CO, CN^-, π-Organyle). Es sind darüber hinaus *drei-* und *höherkernige* N_2-Komplexe bekannt.

---

[21] **Literatur.** A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens, R. N. Whiteley: „*Dinitrogen Complexes of the Transition Metals*", Chem. Rev. **73** (1973) 11–20; D. Sellmann: „*Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe: Synthese, Eigenschaften und Bedeutung*", Angew. Chem. **86** (1974) 692–702; Int. Ed. **13** (1974) 639; W.-G. Zumft: „*The Molecular Basis of Biological Dinitrogen Fixation*", Struct. Bond **29** (1976) 1–65; J. Chatt, L. M. da Camâra Pina, R. L. Richards: „*New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation*", Acad. Press, London 1980; P. Pelikán, R. Boča: „*Geometric and Electronic Factors of Dinitrogen Activation of Transition Metal Complexes*", Coord. Chem. Rev. **55** (1984) 55–112; R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett: „*The Chemistry of Nitrogen Fixation and Models for the Reactions of Nitrogenase*", Adv. Inorg. Radiochem. **27** (1983) 197–292; M. Hidai, Y. Mizobe: „*Reactions of Coordinated Dinitrogen and Related Species*" in P. S. Braterman (Hrsg.): „Reactions of Coordinated Ligands" **2** (1989) 53–114; G. J. Leigh: „*Protonation of Coordinated Dinitrogen*", Acc. Chem. Res. **25** (1992) 177–181; M. Hidai, Y. Mizobe: „*Recent Advances in the Chemistry of Dinitrogen Complexes*", Chem. Rev. **95** (1995) 1115–1133; S. Gambarotta, J. Scott: „*Kooperative Distickstoff-Aktivierung durch mehrere Metallzentren*", Angew. Chem. **116** (2004) 5412–5422; Int. Ed. **43** (2004) 5298; siehe auch: Compr. Coord. Chem. I/II sowie Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort).

[22] **Geschichtliches.** Nachdem die *Existenz* von Distickstoffkomplexen aufgrund der isoelektronischen Verwandtschaft von N_2 mit CO und der – lange bekannten – biologischen Stickstoffixierung bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts *vermutet* wurde, gelang es A. D. Allen und C. V. Senoff im Jahre 1965, mit $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ erstmals eine derartige Koordinationsverbindung zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die Zahl neuer identifizierter N_2-Komplexe stieg in der Folgezeit sehr rasch an. Die ersten Reaktionen an koordiniertem N_2 (Acylierung, Protonierung) fanden 1972 J. Chatt, G. A. Heath und G. J. Leigh.

Man kennt bisher von allen Nebengruppenelementen bis auf Sc, Pd, Pt sowie den Elementen der Cu- und Zn-Gruppe N_2-Komplexe, die sich bei Raumtemperatur *isolieren* lassen. Charakteristische Verbindungsbeispiele der betreffenden Elemente gibt die Tab. 158 wieder (vgl. hierzu auch das bei den einzelnen Elementen Besprochene). In fast jedem Falle erreicht dabei das Zentralelement durch Komplexbildung eine Edelgasschale (Krypton-, Xenon-, Radonschale). Eine Ausnahme bildet unter den N_2-Komplexen der Tab. 158 einerseits die Verbindung $Cp^*_2Ti{-}N{\equiv}N{-}TiCp^*_2$, in welcher jedem Ti-Atom die effektive Elektronenzahl $4(Ti) + 2\times 5\ (Cp^*) + 2(N_2) = 16$ zukommt. Dass auch hier eine gewisse Tendenz zur Ausbildung einer Edelgaselektronenschale besteht, folgt daraus, dass jedes Ti-Atom unterhalb $-78\,^\circ C$ nochmals ein N_2-Molekül unter Bildung von $\{Cp^*_2Ti(N_2)\}_2N_2$ zu binden vermag (oberhalb $-42\,^\circ C$ werden die beiden N_2-Moleküle, oberhalb $0\,^\circ C$ auch das dritte N_2-Molekül abgegeben: $\{Cp^*_2TiN_2\}_2N_2 \rightleftharpoons \{Cp^*_2Ti\}_2N_2 + 2N_2 \rightleftharpoons 2Cp^*_2Ti + 3N_2$). Eine effektive Zahl von weniger als 18 Elektronen findet man nicht nur bei N_2-Komplexen der leichten *frühen*, sondern auch der schweren *späten* Übergangsmetalle. Z. B. besitzen die Ti-Atome in $LL'ClTi{-}N{\equiv}N{-}TiClLL'$ ($L = N(SiMe_3)_2$; $L' = Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) formal nur 4 (Ti) + 1 (Cl) + 1 (L) + 4 (L′) + 2 (N_2) = 12 Elektronen, die Rh- und Ir-Atome in $MHal(PR_3)_2(N_2)$ 9(M) + 1(Hal) + $2\times 2(PR_3)$ + $2(N_2) = 16$ Elektronen sowie die Ni-Atome in $(R_3P)_2Ni{-}N{\equiv}N{-}Ni(PR_3)_2$ 10(Ni) + $2\times 2(PR_3)$ + $2(N_2) = 16$ Elektronen.

Tab. 158 Beispiele für Distickstoffkomplexe von Elementen der 4.–9. Gruppe des Periodensystems.[a),b)]

4	5	6	7	8	9
$[\{Cp^*_2\mathbf{Ti}\}_2N_2]$	$[\mathbf{V}L_4(N_2)]^-$	$[Bz\mathbf{Cr}(CO)_2(N_2)]$	$[Cp\mathbf{Mn}(CO)_2(N_2)]$	$[\mathbf{Fe}H_2L_3(N_2)]$	$[\mathbf{Co}HL_3(N_2)]$
$[\{Cp^*_2\mathbf{Zr}(N_2)\}_2N_2]$	$[\{\mathbf{Nb}X_3L_2\}_2N_2]$	$[\mathbf{Mo}L_{6-n}(N_2)_n]$	$[\mathbf{Tc}XL_4(N_2)]$?	$[\mathbf{Ru}(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	$[\mathbf{Rh}XL_2(N_2)]$
$[\{Cp_2\mathbf{Hf}(N_2)\}_2N_2]$	$[\{\mathbf{Ta}X_3L_2\}_2N_2]$	$[\{\mathbf{W}L_3(N_2)_2\}_2N_2]$	$[\mathbf{Re}XL_4(N_2)]$	$[\mathbf{Os}(NH_3)_4(N_2)_2]^{4+}$	$[\mathbf{Ir}XL_2(N_2)]$

a) Man kennt auch N_2-Komplexe der Sc-Gruppenelemente (z. B. $[\{\mathbf{Y}L_2(THF)\}_2(N_2)]$ mit $L = N(SiMe_3)_2$, $[\{\mathbf{La}L_2(THF)\}_2(N_2)]$ mit $L = C_5Me_5$ sowie des Nickels (z. B. $[\{\mathbf{Ni}L_3(N_2)\}]$ mit $L = PR_3$). – **b**) $Cp = C_5H_5$; $Cp^* = C_5Me_5$; $Bz = C_6H_6$; $L = PR_3$ bzw. $\frac{1}{2}R_2PCH_2CH_2PR_2$; X = Cl, Br; $n = 1, 2, 3$.

Strukturverhältnisse. N_2-Bindungstypen. Der N_2-Ligand ist in den ein- und zweikernigen Komplexen im Sinne von (a) oder (b) vielfach *end-on* an ein oder zwei Metallzentren unter Ausbildung *linearer* oder nahezu linearer Komplexbaueinheiten, aber auch gemäß (c) *side-on* an zwei Metallzentren unter Ausbildung *planar-rautenförmiger* (gelegentlich *schmetterlingsförmiger*) Komplexbaueinheiten geknüpft (vgl. hierzu Disauerstoffkomplexe, S. 1766):



^{1}–Distickstoff- (a) | μ–^{1}:^{1}–Distickstoff- (b) | μ–^{2}:^{2}–*Distickstoff-* (c) | ^{2}–Distickstoffkomplex (d)

Zweikernige N_2-Komplexe $M_2N{\equiv}N$, in welchen ein N-Atom der N_2-Liganden an zwei Metallzentren koordiniert vorliegt (vgl. Metallcarbonyle), sind ähnlich wie einkernige N_2-Komplexe des Typs (d), in welchen beide N-Atome des N_2-Liganden sich nur an ein Metallzentrum knüpfen, offensichtlich selten.

Die NN-Abstände liegen für Komplexe des Typs (a) im Bereich von 1.10–1.13 Å, für Komplexe des Typs (b) im Bereich 1.1–1.3 Å (NN-Abstand in molekularem Stickstoff 1.098 Å), die MNN-Winkel für beide Komplextypen im Bereich 172–180°. Komplexe des Typs (c) weisen NN-Abstände im Bereich 1.1–1.5 Å und Winkel zwischen den beiden MNN-Ebenen von näherungsweise 180° (gelegentlich < 180°) auf. – N_2-Komplextypen. Der Fig. 351, welche Strukturen einiger Distickstoffkomplexe wiedergibt, ist hierbei zu entnehmen, dass die N_2-Komplexe sowohl *oktaedrisch* (Fig. 351a, e, f, g, h, i; häufigste Koordinationsgeometrie) als auch *trigonal-bipyramidal* (Fig. 351b, l, s; hierzu gehört auch $CoH(PR_3)_3(N_2)$), *quadratisch-planar* (Fig. 351c), *tetraedrisch* (Fig. 351d, k, m, n, p) oder *trigonal-planar* (Fig. 351r; hierzu gehört auch $(R_3P)_2Ni{-}N{\equiv}N{-}Ni(PR_3)_2$) gebaut sein können (es zählt bei *side-on*-N_2-Komplexen der Mittelpunkt des N_2-Liganden). Des Weiteren erkennt man, dass erstens zwei oder drei *end-on*-gebundene N_2-Liganden *unterschiedliche Oktaederpositionen* einnehmen können (Fig. 351e, f, g), zweitens *end-on*-gebundene N_2-Liganden in einem Komplex zugleich *terminal und zugleich brückenständig* koordiniert sein können (Fig. 351h, i, k), drittens Komplexfragmente über *end-on*-gebundene N_2-Liganden zu *Oligomeren* (Polymeren?) verknüpft sein können (Fig. 351c), viertens zwei Komplexfragmente sowohl über *eine* als auch über *zwei side-on*-gebundene N_2-Liganden verknüpft sein können (Fig. 351m, p, r, s oder Fig. 351n), fünftens auch *innere Übergangsmetalle* N_2-Komplexe bilden (Fig. 351m) und sechstens Komplexfragmente mit N_2-Liganden *end- und side-on-gebunden* sein können (Fig. 351o).

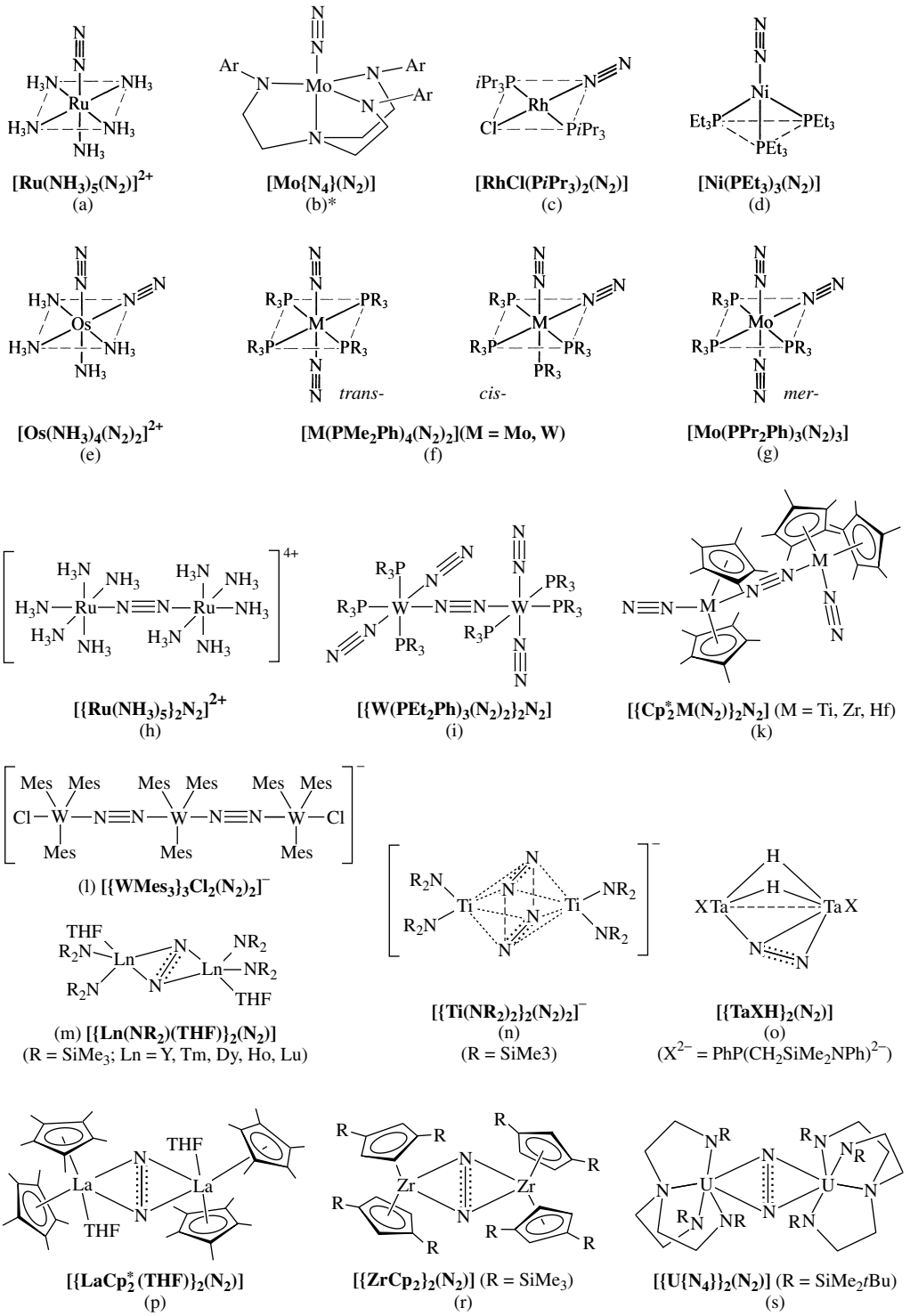


Fig. 351 Strukturen einiger Distickstoffkomplexe. *) Ar = 2,4,6-$C_6H_2iPr_3$ (Tip), 3,5-$C_6H_3Tip_2$.

Bindungsverhältnisse. Distickstoff N_2 stellt einen sehr schwachen σ-Donor dar (schwächer als Kohlenstoffmonoxid CO), der seine Donorwirkung bevorzugt gegenüber *starken* Akzeptoren wie dem O-Atom oder dem NH-Radikal entfaltet: Bildung von Distickstoffoxid N≡N→O bzw. Stickstoffwasserstoffsäure N≡N → NH. Dass er mit geeigneten Fragmenten L_mM zu stabilen, zum Teil bis 300 °C haltbaren N_2-Komplexen zusammentreten kann, lässt wie in den Metallcarbonylen auf eine komplexstabilisierende π-Rückbindung schließen. Dieser Sachverhalt kann im Rahmen einer Valence-Bond-Betrachtung gemäß (e) zum Ausdruck gebracht werden (n = Oxidationstufe des Metalls). Wegen der erforderlichen Stabilisierung durch Rückkoordination von Metall-d-Elektronen bilden sich N_2-Komplexe wie im Falle der CO-Komplexe bevorzugt mit den mittleren Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, die über eine ausreichende Zahl nicht zu fest an den Atomkern gebundenen d-Elektronen verfügen. Die auf π-Rückkordination (e) zurückgehende NN-*Abstandsverlängerung* und -*Bindungschwächung* ist in N_2-Komplexen des Typs (a) in der Regel klein (Erniedrigung der Wellenzahlen der NN-Valenzschwingung von $\nu(N{\equiv}N) = 2331\,cm^{-1}$ auf $\nu(MN{\equiv}N) = 2200 - 1900\,cm^{-1}$). In N_2-Komplexen des Typs (b) und (c) kann gemäß (f) eine *Reduktion* des komplexgebundenen Distickstoffs erfolgen, was zu einer NN-*Abstandsverlängerung* – ausgehend von 1.1 Å (Dreifachbindung) – über 1.2 bis 1.3 Å (Zweifachbindung) bis auf Werte von 1.5 Å (Einfachbindung) führen kann (z. B. d_{NN} in den Verbindungen der Fig. 351 s/p/r = 1.11/1.23/1.47 Å).

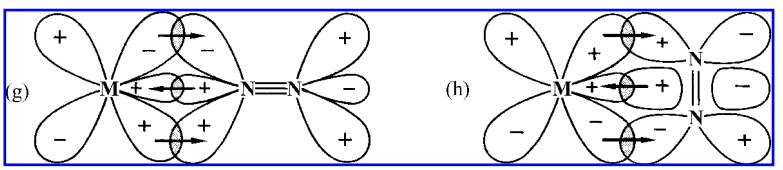
(e) $[\overset{n}{M}{-}N{\equiv}N \leftrightarrow \overset{n+1}{M}{=}N{=}N]$

(f) $:N{\equiv}N: \overset{\pm 2e^-}{\leftrightarrows} [\ddot{N}{=}\ddot{N}]^{2-} \overset{\pm 2e^-}{\leftrightarrows} [:\ddot{N}{-}\ddot{N}:]^{4-}$

„*Diazin*" „*Diazendiid*" „*Diazantetraid*"

Die Reduktion (f) kann intramolekular durch das Metallzentrum des N_2-Komplexes erfolgen oder intermolekular durch ein Reduktionsmittel wie M^I oder $M^IC_{10}H_8$ (M^I = Na, K usw.) ausgelöst werden, z. B. $[\{NN\}Fe{-}N{\equiv}N{-}Fe\{NN\}]$ ($d_{NN} = 1.18\,Å) + 2\,Na \rightarrow Na_2[\{NN\}Fe{-}N{\equiv}N{-}Fe\{NN\}]$ ($d_{NN} = 1.24\,Å$); $\{NN\}^- = ArN{\cdots}CtBu{\cdots}CH_2{\cdots}CtBu{\cdots}NAr^-$).

Im Rahmen einer Molekülorbital-Betrachtung lässt sich der Bindungszustand der MN_2-Gruppierung in einkernigen Komplexen mit end- und side-on gebundenem N_2 durch (g) und (h) veranschaulichen:



Darstellung. N_2-Komplexe gewinnt man durch N_2-*Addition* an Komplexzentren, ferner durch *Ligandensubstitution* gegen N_2 oder *Ligandenumwandlung* in N_2. Distickstoffaddition. Die Bildung von *homoleptischen* N_2-Komplexen durch Abschrecken von Metallatom/Stickstoff-Gasgemischen wurde bereits erwähnt. Eine *direkte Addition* von N_2 an Metallzentren ist häufig auch an „elektronenungesättigte" Koordinationsverbindungen möglich, z. B.:

$$2[Cp^*_2Ti] + N_2 \rightleftharpoons [\{Cp^*_2Ti\}_2(N_2)];$$
$$[Mo(CO)L_2] + N_2 \rightleftharpoons [\textit{trans}\text{-}Mo(CO)(N_2)L_2] \quad (L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2);$$
$$[RuH_2L_2] + N_2 \rightleftharpoons [RuH_2(N_2)L_2] \quad (L = PPh_3).$$

Vielfach erzeugt man die „ungesättigten" Komplexfragmente durch Reduktion höherwertiger Metallverbindungen in Anwesenheit geeigneter Liganden und molekularem Stickstoff, z. B.:

$$[MCl_4(PR_3)_2] + 2N_2 + 2PR_3 + 4Na \rightarrow [M(N_2)_2(PR_3)_4] + 4NaCl;$$
$$6[Ni(acac)_2] + 3N_2 + 12PR_3 + 4AlMe_3 \rightarrow 3[\{Ni(PR_3)_2\}_2(N_2)] + 4Al(acac)_3 + 6C_2H_6;$$
$$2[Cp^*_2ZrCl_2] + 3N_2 + 4Na \rightarrow [\{Cp^*_2Zr(N_2)\}_2(N_2)] + 4NaCl.$$

Ligandensubstitution. Auch durch Einwirkung von molekularem Stickstoff auf $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$, $[Mo(N_2)_2(PR_3)_2]$ oder auf $[CoH_3(PR_3)_3]$ können in reversiblen Reaktionen unter Ligandenaustausch die N_2-Komplexe $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ (isolierbar z. B. als Chlorid, Bromid, Iodid, Fluoroborat, Fluorophosphat) $[Mo(N_2)_3(PR_3)_4]$ und $[CoH(N_2)(PR_3)_3]$ gewonnen werden:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2 \rightleftarrows [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + H_2O;$$
$$[Mo(N_2)_2(PR_3)_4] + N_2 \rightleftarrows [Mo(N_2)_3(PR_3)_3] + PR_3;$$
$$[CoH_3(PR_3)_3] + N_2 \rightleftarrows [CoH(N_2)(PR_3)_3] + H_2.$$

In analoger Weise sind viele andere Stickstoffkomplexe zugänglich.

Ligandenumwandlung. Beispiele für die Umwandlung komplexgebundener stickstoffhaltiger Liganden wie NH_3, N_2H_4 oder N_3^- in N_2 sind etwa:

$$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + HNO_2 \rightarrow [Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+} + 2H_2O;$$
$$[CpMn(CO)_2(N_2H_4)] + 2H_2O_2 \rightarrow [CpMn(CO)_2(N_2)] + 4H_2O;$$
$$[Ru^{III}(NH_3)_5(N_3)]^{2+} \rightarrow [Ru^{II}(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + \tfrac{1}{2}N_2.$$

Eigenschaften. Edelgaskonfigurierte N_2-Komplexe sind vielfach *farblos* bis *rot* (man vergleiche hierzu den *blauen* 16 Elektronenkomplex $\{Cp^*_2Ti\}_2(N_2)$). Sie thermolysieren in einigen Fällen unter reversibler N_2-Eliminierung (z. B. $Ti(N_2)_6$ bei 40 K, $\{Cp^*_2M\}_2(N_2)$ mit M = Ti, Zr Sm oder $Mo(CO)(N_2)L_2$ mit $L = Ph_2PCH_2CH_2Ph_2$ um Raumtemperatur) und sind in anderen Fällen aber vergleichsweise zersetzungsstabil. Interessant ist in diesem Zusammenhang die photolytische Spaltung des Komplexes $Mes_3Mo{-}N{\equiv}N{-}MoMes_3$ (vgl. Formel (d) auf S. 1605) in zwei Hälften $Mes_3Mo{\equiv}N$. Ist der N_2-Ligand nur schwach an das Metallzentrum gebunden, lässt er sich leicht durch andere Liganden substituieren. Beispielsweise wird $[Mo(N_2)_2L_2]$ ($L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) durch H_2, NH_3, CNR, RCN bzw. CO in $[MoH_4L_2]$, $[Mo(N_2)(NH_3)L_2]$, $[Mo(CNR)_2L_2]$, $[Mo(N_2)(NCH)L_2]$ bzw. $[Mo(CO)_2L_2]$ überführt. Des Weiteren kann man an einige einkernige N_2-Komplexe, für welche die rechte Grenzformel der Mesomerie (e) größeres Gewicht hat, Lewis-Säuren an das äußere N-Atom der N_2-Gruppe „*addieren*", z. B. $2L_4ClRe{-}N{\equiv}N + MoCl_4(THF)_2 \rightarrow L_4ClRe{-}N{\equiv}N{-}MoCl_4{-}N{\equiv}N{-}ReClL_4 + 2THF$ ($L = PMe_2Ph$).

Besonders eingehend studierte man – in Hinblick auf das „*Verständnis der biologischen Stickstofffixierung*" (S. 1664) – die Reduktion komplexgebundener N_2-Liganden zu Hydrazin bzw. Ammoniak. Es wurde gefunden, dass der Stickstoff ein- und zweikerniger N_2-Komplexe von Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re durch Protonierung teilweise in N_2H_4 bzw. NH_3 überführt werden kann; als Reaktionszwischenstufen sollen sich hierbei 1,1- und 1,2-Diazenidokomplexe bilden (n = Oxidationsstufe von $L_nM = [M]$):

$$\overset{n}{[M]}{-}N{\equiv}N \xrightarrow{+2H^+} \overset{n+2}{[M]}{=}N{-}NH_2^{2+} \xrightarrow{+H^+} \overset{n+3}{[M]}{-}NH{-}NH_2^{3+} \xrightarrow{+H^+} \overset{n+4}{[M]}{=}NH^{4+} + NH_3 \qquad (1)$$

$$\overset{n}{[M]}{-}N{\equiv}N{-}\overset{n}{[M]} \xrightarrow{+2H^+} \overset{n+1}{[M]}{-}NH{=}NH{-}\overset{n+1}{[M]}{}^{2+} \xrightarrow[-[M]^{2+}]{+H^+} \overset{n+1}{[M]}{-}NH{-}NH_2^+ \xrightarrow[-[M]^{2+}]{+H^+} H_2N{-}NH_2 \qquad (2)$$

Erwähnenswerterweise lässt sich Distickstoff des Komplexes $[W(PMe_2Ph)_4(N_2)_2]$ mit $[RuCl(\eta^2\text{-}H_2)(diphos)_2]^+$ bzw. $[Cp^*Ir(\mu\text{-}SH)_3IrCp^*]$ oder $[(triphos)Fe(\mu\text{-}SH)_3Fe(triphos)]$ in hohen Ausbeuten zu NH_3 reduzieren („Zusammenwirken zweier Metallkomplexe"; diphos = $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2$; triphos = $PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$).

Was die **Stickstofffixierung** in der Biosphäre betrifft, bei der nach folgender Summengleichung unter obligatorischer H_2-Bildung molekularer Stickstoff enzymatisch zu Ammoniak reduziert wird (in Anwesenheit von Deuterium D_2 bildet sich zusätzlich HD):

$$N_2 + 8H^+ + 8\ominus \rightarrow 2NH_3 + H_2,$$

so kennt man zwar die Struktur eines „*FeMo-Proteins*", welches den Vorgang ermöglicht (enthält einen Fe-haltigen, die *Reduktion auslösenden* P-Cluster und einen Fe- und Mo-haltigen, die *Reduktion katalysierenden* FeMo-Cofaktor; vgl. S. 1664), doch ist der *Mechanismus der Produktion* noch weitgehend *ungeklärt* und es sind Fragen wie folgende zu beantworten: wird N_2 vom FeMo-Cofaktor gemäß (a), (b) oder (c) gebunden, erfolgt die N_2-Reduktion über 1,1- oder 1,2-Diazenidokomplexe gemäß (1) oder (2) als Zwischenstufe, erfolgt etwa die N_2-Spaltung gemäß $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2{-}N_2$-Komplex $\rightarrow$ $(\mu\text{-}N)_2$-Komplex? Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang der in Fig. 351b wiedergegebene Komplex (R = 3,5-$C_6H_3Tip_2$), der in Anwesenheit von $CrCp^*_2$ ($Cp^* = C_5Me_5$) als Reduktionsmittel und 2,6-Dimethylpyridinium $Me_2C_5NH_6^+$ als Protonierungsreagens N_2 katalytisch in NH_3 verwandelt. Die hohe Raumerfüllung des Amidliganden verhindert hierbei einerseits die Bildung zweikerniger, *end-on*-verbrückter N_2-Komplexe (entstehen, wenn R wenig raumerfüllend ist) und führt andererseits zur Ausbildung einer Tasche, welche die Aufnahme nur kleiner Spezies (z. B. den Reaktanden N_2 oder das Reduktionsprodukt NH_3) zulässt. Des Weiteren sei auf den Diazenkomplex $[\{Ru(S_4)(PR_3)\}_2(N_2H_2)]$ (Formel (c) auf S. 1675) verwiesen, der bei Einwirkung von Deuterium seinen stickstoffgebundenen Wasserstoff H leicht gegen das schwere Isotop D gemäß $[M]{-}N_2H_2 + D_2 \rightarrow [M]{-}N_2D_2 + 2HD$ austauscht. Allerdings ist in vivo (s. oben) pro gebildetem HD- bzw. HH-Molekül ein Elektron erforderlich, sodass zwar die Möglichkeit des H/D-Austauschs, aber nicht der – Elektronen erfordernde – Mechanismus der obligatorischen H_2-Bildung modellmäßig geklärt ist.

2 Metallcarbonyle und verwandte Komplexe[23]

Unter der Bezeichnung **Metallcarbonyle** fasst man eine Reihe *neutraler* oder *geladener Kohlenmonoxid-Komplexe* $M_n(CO)_m$ (und im weiteren Sinne $L_pM_n(CO)_m$) der *Übergangsmetalle* zusammen. Verwandt mit den Metallcarbonylen sind Komplexe, in welchen die CO-Liganden (10 Außenelektronen) durch *isovalenzelektronische Gruppen* ersetzt sind (Y = S, Se, Te):

:C≡O:	:C≡Y:	:C≡N:$^-$	:C≡NR	:N≡O:$^+$	:N≡N:
(s. unten)	(S. 1812)	(S. 1759)	(S. 1813)	(S. 1813)	(S. 1775)

2.1 Die Metallcarbonyle[24]

2.1.1 Grundlagen, Metallcluster-Komplexe vom Carbonyl-Typ

Überblick

Die Tab. 159 und 160 geben die *Zusammensetzung* bisher bekannter *binärer* („*homoleptischer*“[25]) Übergangsmetallverbindungen mit CO wieder. Unter ihnen sind die **einkernigen Metallcarbonyle $M(CO)_m$** (Tab. 159) vergleichsweise *flüchtig*. Sie werden – abgesehen von

[23] **Literatur.** Übersichten. E.W. Abel: „*The Metal Carbonyls*“, Quart. Rev. **17** (1963) 133–159; W. Hieber: „*Metal Carbonyls, Fourty Years of Research*“, Adv. Organomet. Chem. **8** (1970) 1–28; J. Grobe: „*Metallcarbonyle*“, Chemie in unserer Zeit **5** (1971) 50–56; W.P. Griffith: „*Carbonyls, Cyanides, Isocyanides and Nitrosyls*“, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 105–195; H. Behrens: „*Four Decades of Metal Chemistry in Liquid Ammonia: Aspects and Prospects*“, Adv. Organomet. Chem. **18** (1980) 1–53; W.A. Herrmann: „*100 Jahre Metallcarbonyle*“, Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 113–122; H. Werner: „*Komplexe von CO und seinen Verwandten: Eine Klasse metallorganischer Verbindungen feiert Geburtstag*“, Angew. Chem. **102** (1990) 1109–1121; Int. Ed. **29** (1990) 1077; P.J. Dyson, J.S. McIndoe: „*Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*“, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 2000. Spezielle Aspekte. T.A. Manuel: „*Lewis-Base Metal-Carbonyl-Complexes*“, Adv. Organomet. Chem. **3** (1965) 181–261; G.R. Dobson, I.W. Stolz, R.K. Sheline: „*Substitution Products of the Group VI B Metal Carbonyls*“, Adv. Inorg. Radiochem. **8** (1966) 1–82; W. Strohmeier: „*Kinetik und Mechanismus von Austausch- und Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen*“, Fortschr. Chem. Forsch. **10** (1968) 306–346; E.W. Abel, F.G.A. Stone: „*The Chemistry of Transition-Metal Carbonyls – Synthesis and Reactivity*“, Quart. Rev. **24** (1970) 498–552; P. Chini, G. Longoni, V.G. Albano: „*High Nuclearity Metal Carbonyl Clusters*“, Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 285–344; F.A. Cotton: „*Metal Carbonyls: Some New Observations in an Old Field*“, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 1–28; I. Wender, P. Pino: „*Organic Synthesis via Metal Carbonyls*“, Interscience, New York 1977; R.D. Adam, I.T. Horváth: „*Novel Reactions of Metal Carbonyl Cluster Compounds*“, Prog. Inorg. Chem. **33** (1985) 127–181; M.D. Vargas, J.N. Nicholls: „*High-Nuclearity Carbonyl Clusters: Their Synthesis and Reactivity*“, Adv. Inorg. Radiochem. **30** (1986) 123–222; D.J. Sikova, D.W. Macomber, M.D. Rausch: „*Carbonyl Derivates of Titanium, Zirconium and Hafnium*“, Adv. Organomet. Chem. **25** (1986) 318–379; A.J. Lupinetti, S.H. Strauss, G. Frenking: „*Nonclassical Metal Carbonyls*“, Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 1–112; J.E. Ellis, W. Beck: „*Neue Überraschungen aus der Chemie der Metallcarbonyle*“, Angew. Chem. **107** (1995) 2695–2697; Int. Ed. **34** (1995) 2489; B.F.G. Johnson, R.E. Benfield: „*Stereochemistry of Transition Metal Carbonyl Clusters*“, Topics in Stereochem. **12** (1981) 253–335; vgl. auch J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1978) 1554–1568, (1980) 1743–1767; Th. Kruck: „*Trifluorphosphin-Komplexe von Übergangsmetallen*“, Angew. Chem. **79** (1967) 27–43; Int. Ed. **6** (1967) 53; J.F. Nixon: „*Recent Progress in the Chemistry of Fluorophosphines*“, Adv. Inorg. Radiochem. **13** (1970) 364–469; „*Trifluorphosphine Complexes of Transition Metals*“, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 41–141; R.J. Clark, M.A. Bush: „*Stereochemical Studies of Metal Phosphorus Trifluoride Complexes*“, Acc. Chem. Res. **6** (1973) 246–252. Vgl. auch Anm. 28, 31, 32, 34, 36.

[24] **Geschichtliches.** Das erste binäre Metallcarbonyl, Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$, synthetisierten im Jahre 1890 L. Mond, C. Langer und F. Quincke aus Ni-Metall und CO, nachdem zuvor (1868) von M.P. Schützenberger mit $[PtCl_2(CO)_2]$ erstmals ein Komplex des Kohlenmonoxids gewonnen werden konnte ($Fe(CO)_5$ wurde 1891 von Mond et al. gewonnen; ein 1834 von J. Liebig durch Reaktion von Kalium mit CO gewonnenes „*Kaliumcarbonyl*“ K(CO) erwies sich als Acetylendiolat $K^+[O{-}C{\equiv}C{-}O]^{2-}K^+$). Die Zufallsentdeckung von Mond setzte eine Entwicklung in Gang, die in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entscheidend durch Walter Hieber (1895–1976) geprägt wurde (nobelpreiswürdige Studien zur Synthese sowie Reaktivität der Metallcarbonyle; Entdeckung der Metallcarbonyl-Anionen und -Wasserstoffe mit $Fe(CO)_4^{2-}$ und $H_2Fe(CO)_4$ im Jahre 1931, der Metallcarbonyl-Kationen mit $Mn(CO)_6^+$ im Jahre 1961). Frühzeitig erkannte man auch die Bedeutung der Metallcarbonyle als Katalysatoren für organische Prozesse wie Olefinhydrierung mit Ni-Katalysatoren (P. Sabatier, 1897), Kokshydrierung zu Flüssigbenzin mit Fe/Co-Katalysatoren (F. Fischer, H. Tropsch; 1922), Oxosynthese mit Co-Katalysatoren (O. Roelen; 1938), Carbonylierungsreaktion sowie Alkinoligomerisierung mit Ni-, Co-, Fe-Katalysatoren (W. Reppe; ab 1940).

[25] Als **homoleptisch** (**heteroleptisch**) bezeichnet man Komplexe, in denen *gleichartige* (*ungleichartige*) Liganden an ein bestimmtes Zentralmetall gebunden sind. **Isoleptische** Komplexe enthalten unterschiedliche Metalle, aber gleichviele gleichartige Liganden.

Tab. 159 Einkernige Metallcarbonyle.

4	5	6	7	8	9	10	11
IV	V	VI	VII	VIII			I
$(Ti(CO)_6)$[a] *grün* Matrix < 10 K	**$V(CO)_6$**[b] *schwarzblau* Zers. 70 °C	**$Cr(CO)_6$** *farblos* Zers. 150 °C	Mn	**$Fe(CO)_5$** *gelb* $-20.5/103$ °C[c]	Co	**$Ni(CO)_4$** *farblos* $-19.3/42.1$ °C[c]	Cu
Zr	Nb	**$Mo(CO)_6$** *farblos* Zers. 180 °C	Tc	**$Ru(CO)_5$** *farblos* Smp. -22 °C	Rh	**$(Pd(CO)_4)$** ? Matrix < 80 K	Ag
Hf	Ta	**$W(CO)_6$** *farblos* Zers. 180 °C	Re	**$Os(CO)_5$** *farblos* Smp. -15 °C	Ir	**$(Pt(CO)_4)$** ? Matrix < 80 K	Au

a) Erwartete Zusammensetzung $Ti(CO)_7$; in Form des Substitutionsprodukts $Ti(CO)_5L_2$ mit $L_2 = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ bekannt. – **b)** Erwartete Zusammensetzung: $V_2(CO)_{12}$; vgl. Tab. 140. – **c)** Smp./Sdp.

Vanadium – ausschließlich von den Metallen mit *gerader Ordnungszahl* – also den Elementen *Chrom*, *Eisen, Nickel* und ihren *Homologen* – gebildet. Offensichtlich sind hier die Formeln – wie bei vielen anderen Komplexverbindungen (vgl. S. 1349) – eine Folge des Bestrebens der Metalle, durch Einbau freier Elektronenpaare anderer Atome die Elektronenzahl des *nächsthöheren Edelgases* zu erlangen. Gemäß dieser 18-*Elektronenregel* benötigen die Metalle Cr, Mo, W der 6. Gruppe (VI. Nebengruppe; 6 Außenelektronen) 12, die Metalle Fe, Ru, Os der 8. Gruppe (VIII. Nebengruppe; 8 Außenelektronen) 10 und die Metalle Ni, Pd, Pt der 10. Gruppe (VIII. Nebengruppe; 10 Außenelektronen) 8 Elektronen bis zur Erreichung der Achtzehnerkonfiguration, d.h. 6, 5 bzw. 4 CO Moleküle (Formeln: $M(CO)_6$, $M(CO)_5$, $M(CO)_4$). Nur die Zusammensetzung des Vanadiumcarbonyls $V(CO)_6$, in welchem die Elektronenkonfiguration des Vanadiums ($5 + 6 \times 2 = 17$ Elektronen) der des Eisens in $Fe(CN)_6^{3-}$ entspricht (V^0 und Fe^{3+} sind isoelektronisch), weicht von dieser Bauregel ab (s.u.).

Bei den weniger bis nichtflüchtigen **mehrkernigen Metallcarbonylen $M_n(CO)_m$** (Tab. 160) erreicht die auf jedes Metallatom entfallende *Gesamtelektronenzahl* nicht ganz die Elektronenzahl des nächsten Edelgases. Denn während die *einkernigen* Typen (mit Ausnahme von $V(CO)_6$) die Zusammensetzung $M(CO)_n$ besitzen (wobei $2n$ die zur nächsten Edelgasschale fehlende Elektronenzahl des Metalls M bedeutet), kommt den *zweikernigen* Gliedern die Bruttozusammensetzung $M(CO)_{m-0.5}$ (z.B. „$Fe(CO)_{4.5}$“), den *dreikernigen* die Bruttozusammensetzung $M(CO)_{m-1}$ (z.B. „$Fe(CO)_4$“) und den *vierkernigen* die Bruttozusammensetzung $M(CO)_{m-1.5}$ (z.B. „$Co(CO)_3$“) zu:

$M(CO)_{m-0}$	$M(CO)_{m-0.5}$	$M(CO)_{m-1}$	$M(CO)_{m-1.5}$
einkernig	*zweikernig*	*dreikernig*	*vierkernig*

Da jedes Kohlenoxidmolekül *ein Elektronenpaar* beisteuert, fehlen hier also den einzelnen Metallatomen in obigen Formeln *ein* (zweikernige Carbonyle), *zwei* (dreikernige Carbonyle) bzw. *drei* (vierkernige Carbonyle) Elektronen bis zur nächsten Edelgasschale, was die *Zusammenlagerung* zu *größeren* (diamagnetischen) *Molekülverbänden* mit Metallclustern bedingt.

Strukturverhältnisse

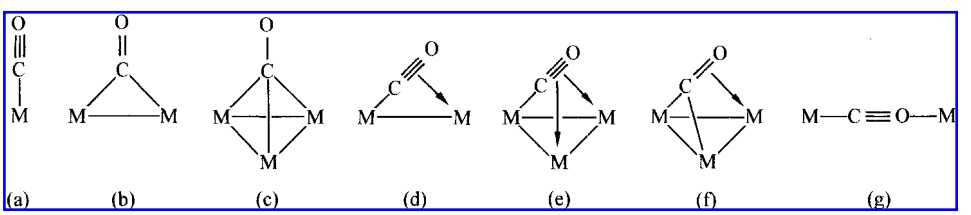
Allgemeines. In den *neutralen bzw. geladenen Metallcarbonylen* $M_n(CO)_m$ ist der Komplexligand CO stets „*end-on*“, über das C-Atom mit dem Metallzentrum verbunden, wobei er, wie auf S. 900 bereits besprochen wurde, in mehrkernigen Carbonylen sowohl *nichtverbrückend* mit einem Zentrum (a) (lineare

Tab. 160 Mehrkernige Metallcarbonyle.[a)]

7	8	9	10	11
VII	VIII			I
$Mn_2(CO)_{10}$, *goldgelb* Smp. 155 °C (Subl. Vak.)	**$Fe_2(CO)_9$**, *goldgelb* Smp. 100 °C (Zers.)	**$Co_2(CO)_8$**, *orangefarben* Smp. 100 °C (Zers.)	Ni	**$(Cu_2(CO)_6)$** Matrix 30 K
–	**$Fe_3(CO)_{12}$**, *tiefgrün*[b)] Smp. 140 °C (Zers.)	**$Co_4(CO)_{12}$**, *schwarz*[b)] Smp. 60 °C (Zers.)		
–	–	**$Co_6(CO)_{16}$**, *schwarz* Smp. 105 °C (Zers.)		
$Tc_2(CO)_{10}$, *farblos* Smp. 160 °C (Subl. Vak.)	**$Ru_2(CO)_9$** Zers. > − 40 °C	**$Rh_2(CO)_8$** Zers. − 48 °C	Pd	**$(Ag_2(CO)_6)$** Matrix 30 K
–	**$Ru_3(CO)_{12}$**, *orangerot*[b)] Smp. 155 °C	**$Rh_4(CO)_{12}$**, *dunkelrot*[b)] Smp. 150° (Zers.)		
–	–[c)]	**$Rh_6(CO)_{16}$**, *schwarz* Smp. 220 °C (Zers.)		
$Re_2(CO)_{10}$, *farblos* Smp. 177 °C (Subl. Vak.)	**$Os_2(CO)_9$**, *orangegelb* Smp. 67 °C (Zers.)	**$(Ir_2(CO)_8)$** Matrix < 40 K	Pt	Au
–	**$Os_3(CO)_{12}$**, *hellgelb*[b)] Smp. 224 °C (Subl. Vak.)	**$Ir_4(CO)_{12}$**, *kanariengelb*[b)] Smp. 210 °C (Zers.)		
–	**$Os_5(CO)_{16}$**, **$Os_6(CO)_{18}$** **$Os_7(CO)_{21}$**, **$Os_8(CO)_{23}$**[d)]	**$Ir_6(CO)_{16}$**, *rotbraun*		

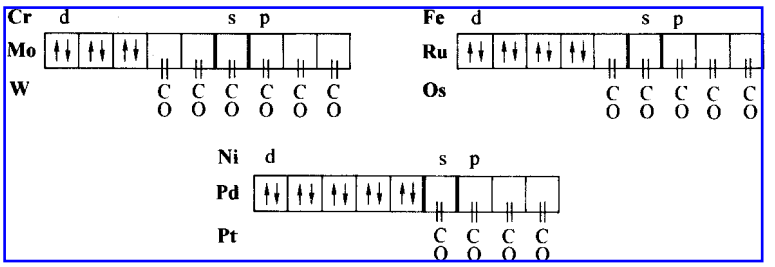
a) Es gibt auch gemischte mehrkernige Metallcarbonyle wie $(CO)_5MnRe(CO)_5$, $(CO)_5MnCo(CO)_4$, $(CO)_5ReCo(CO)_4$, $FeMn_2(CO)_{14}$, $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Pt_2M_4(CO)_{18}$ (M = Ru, Os). – **b)** Man kennt auch die gemischten Spezies $M_nM'_{3-n}(CO)_{12}$ und $M_nM_{4-n}(CO)_{12}$. – **c)** Man kennt ein $Ru_6C(CO)_{17}$ (früher als $Ru_6(CO)_{18}$ formuliert: *rot*, Smp. 235 °C, Zers.). – **d)** Die vier festen Osmiumcarbonyle sind *rosa, braun, orangefarben, gelborangefarben*.

MCO-Gruppierung) als auch *zweifach* (μ_2) oder sogar *dreifach* (μ_3) *verbrückend* mit zwei oder drei Metallatomen (b, c) (nicht-lineare MCO-Gruppierung) verknüpft sein kann (die M-Atome sind in letzteren Fällen zusätzlich untereinander verbunden; in $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ treten alle CO-Bindungstypen (a), (b), (c) zugleich auf, S. 1801). In „*Metallcarbonyl-Derivaten*" tritt CO gelegentlich im Sinne der Formeln (d), (e), (f) und – selten, z. B. in $Cp(CO)_2Mo—CO—TiCp_2$ – (g) auch als mehrzähniger Ligand auf:



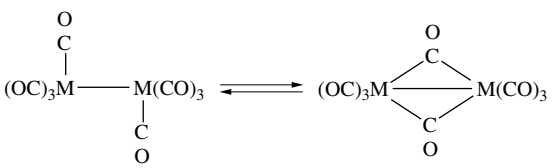
Zur Ableitung des *Baus der Metallcarbonyle* (neutral oder geladen) bedient man sich noch keiner einheitlichen Vorgehensweise, sondern man deutet die *Koordinationsgeometrie der einkernigen Metallcarbonyle* mithilfe der Pauling'schen Hybridisierungstheorie (S. 361, 1349), die *Metallclusterstrukturen der zwei- bis vierkernigen* bzw. *fünf- bis zehnkernigen Metallcarbonyle* mithilfe des Hoffmann'schen Isolobalprinzips (S. 1379) bzw. der – durch D. M. P. Mingos erweiterten – *Wade'schen Regeln* (S. 1060), während der Bau der *Metallclusterzentren noch höherkerniger Metallcarbonyle* häufig aus dichtesten Metallatompackungen (S. 115) und die Struktur der *Ligandenhüllen* über das Konzept der $(CO)_n$-Ligandenpolyeder (s. unten) hergeleitet wird.

Einkernige Metallcarbonyle (vgl. Tab. 159). Für die Carbonyle **$M(CO)_6$** (M = Ti, V, Cr, Mo, W) ist eine Anordnung der CO-Moleküle an den sechs Ecken eines regulären *Oktaeders*, für die Carbonyle **$M(CO)_4$** (M = Ni, Pd, Pt) eine solche an den Ecken eines regulären *Tetraeders* nachgewiesen (vgl. Fig. 352, S. 1784; O_h- bzw. T_d-Molekülsymmetrie; jeweils 6 oder 4 gleiche MC-Abstände von 1.92, 2.06, 2.07, 1.84 Å im Falle von $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Ni(CO)_4$; der CO-Abstand beträgt rund 1.15 Å). Die Carbonyle **$M(CO)_5$** (M = Fe, Ru, Os) besitzen die Konfiguration einer *trigonalen Bipyramide* (vgl. Fig. 352; D_{3h}-Molekülsymmetrie), wobei die beiden axialen MC-Abstände in $Fe(CO)_5$ (1.806 Å) etwas kürzer sind als die drei äquatorialen (1.833 Å). Die Strukturen lassen sich wie folgt über eine **Hybridisierungs-Betrachtung** (L. Pauling; vgl. S. 1352) deuten: Nach der paarigen Besetzung von 3, 4 bzw. 5 d-Außenatomorbitalen mit 6, 8 bzw. 10 Außenelektronen der Chrom-, Eisen- bzw. Nickelgruppenelemente (der CO-Ligand führt immer zu low-spin Komplexen) verbleiben noch 2, 1 bzw. 0 elektronenleere d-Orbitale, welche mit den unbesetzten s- und p-Außenorbitalen der betreffenden Metalle oktaedrisch ausgerichtete d^2sp^3-, trigonal-bipyramidal ausgerichtete dsp^3- bzw. tetraedrisch ausgerichtete sp^3-Hydridorbitale für 6, 5 bzw. 4 CO-Liganden bilden:



Im Falle von $V(CO)_6$ bzw. $Ti(CO)_6$ verbleibt ein d-Orbital halb- bzw. unbesetzt. Dass hierbei $V(CO)_6$ nicht wie $Mn(CO)_5$ oder $Co(CO)_4$ dimerisiert, und die Formel des Titancarbonyls nicht $Ti(CO)_7$ lautet, hat wohl sterische und – insbesondere im Falle des Titancarbonyls – auch elektronische Gründe (die Anzahl rückkoordinierender d-Elektronen pro CO-Ligand ist in $Ti(CO)_7$ vergleichsweise klein).

Zwei-, drei- und vierkernige Metallcarbonyle (vgl. Tab. 160). Die Metallatome der hypothetischen *einkernigen Pentacarbonyle* $M(CO)_5$ der Mangangruppe, der *einkernigen Tetracarbonyle* $M(CO)_4$ der Cobaltgruppe und der *einkernigen Tricarbonyle* $M(CO)_3$ der Kupfergruppe weisen ähnlich wie Vanadium in $V(CO)_6$ ein halbbesetztes d-Orbital und damit insgesamt nur 17 Außenelektronen auf. Durch Kombination zweier derartiger Fragmente unter Ausbildung einer MM-Elektronenpaarbindung erlangen die Metallatome jeweils ein Elektronenoktadezett. Demgemäß sind in den Carbonylen **$M_2(CO)_{10}$** (M = Mn, Tc, Re), **$M_2(CO)_8$** (M = Co, Rh, Ir) und **$M_2(CO)_6$** (M = Cu, Ag) beide Metallatome *oktaedrisch, trigonal-bipyramidal* bzw. *tetraedrisch* von fünf, vier bzw. drei CO-Liganden und einem $M(CO)_n$-Rest (n = 5, 4 bzw. 3) umgeben, d.h. man hat sich gemäß der Formulierung $(CO)_mM—M(CO)_m$ zwei Oktaeder, trigonale Bipyramiden bzw. Tetraeder mit gemeinsamer Spitze vorzustellen (vgl. Fig. 352 für $M_2(CO)_{10}$ und $M_2(CO)_8$; CO-Gruppen jeweils auf Lücke entsprechend einer D_{4d}- und D_{3d}-Molekülsymmetrie; MnMn/TcTc/ReRe-Abstände = 2.977/3.04/3.02 Å; CoCo-Abstand 2.88 Å; in Lösung erfolgt Rotation der $M(CO)_m$-Gruppen um die MM-Bindung). $Co_2(CO)_8$ existiert zusätzlich in einer um ca. 26 kJ/mol energieärmeren Form, welche sich von der besprochenen Form durch einen Übergang zweier end- in brückenständige CO-Liganden ableitet (vgl. Fig. 352; C_{2v}-Molekülsymmetrie; CoCo-Abstand = 2.52 Å):



Im Zuge dieses Übergangs ändert sich naturgemäß nichts an der Zahl der M-Außenelektronen (in der linken Formel liefert jedes CO *einem* Metallatom jeweils zwei, in der rechten Formel *zwei* Metallatomen jeweils ein Elektron). Im Festzustand liegt ausschließlich das energieärmste, in Lösung und in der Gasphase zusätzlich das energiereichere Isomer vor.

Die Strukturen der erwähnten zweikernigen Metallcarbonyle folgen – wie die der drei- und vierkernigen – auch aus einer **Isolobal-Betrachtung** (R. Hoffmann): Gemäß dem auf S. 1379 Besprochenen bestehen

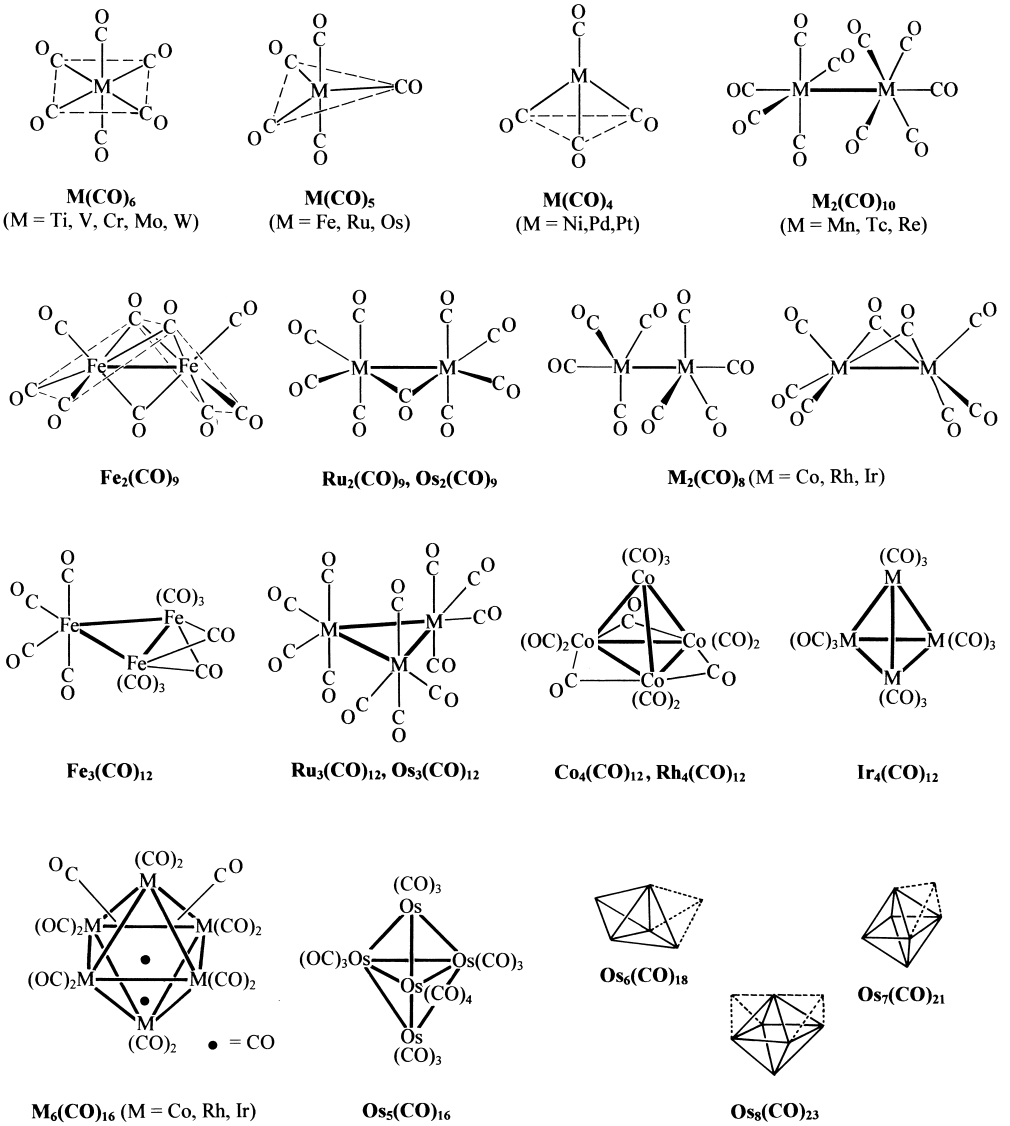
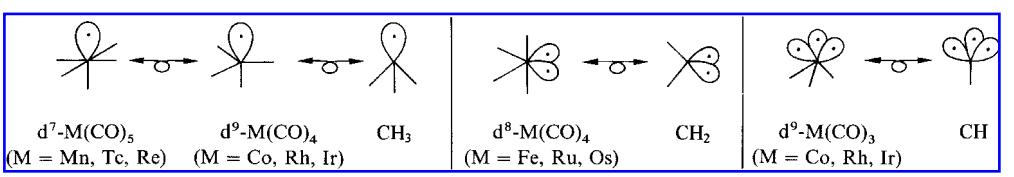


Fig. 352 Strukturen ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle (der Übersichtlichkeit halber wurde in $M_6(CO)_{16}$ die CO-Gruppe über der vorderen und hinteren unteren M_3-Fläche weggelassen; die Ecken der höheren Os-Carbonyle stellen $Os(CO)_3$-Gruppen dar, die mittlere obere Ecke in $Os_8(CO)_{23}$ steht für $Os(CO)_2$).

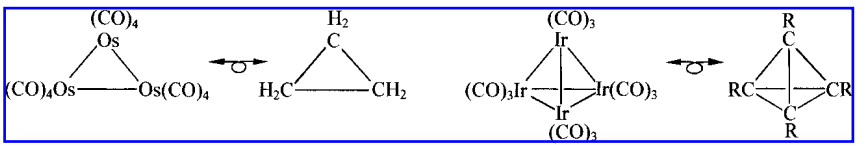
nämlich zwischen den Fragmenten d^7-ML_5 (M = Mn, Tc, Re), d^8-ML_4 (M = Fe, Ru, Os), d^9-ML_4 bzw. d^9-ML_3 (M = Co, Rh, Ir) und CH_3, CH_2 sowie CH folgende Isolobalbeziehungen (L hier CO):



Da die Strukturen anorganischer, organischer und metallorganischer Moleküle, wie ebenfalls auf S. 1379 angedeutet wurde, aus einer Vereinigung isolobaler Fragmente hervorgehen, entsprechen die zweikernigen Carbonyle $(CO)_mM—M(CO)_m$ der Mangan- und Cobaltgruppe ($m = 5, 4$) dem Ethan $H_3C—CH_3$ (man kennt auch „gemischte" Verbindungen wie $(CO)_mM—CH_3$ oder $(CO)_mM—M'(CO)_{m'}$), z. B.:

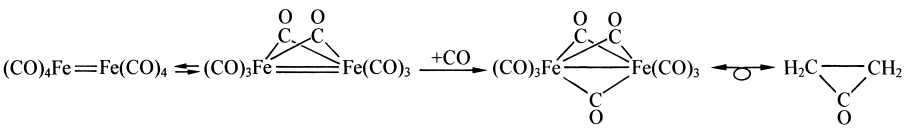
$$(CO)_5Mn—Mn(CO)_5 \longrightarrow (CO)_5Mn—CH_3 \longrightarrow H_3C—CH_3\,.$$

Die Fragmente $M(CO)_4$ der Eisengruppe sowie $M(CO)_3$ der Cobaltgruppe treten andererseits analog den Teilchen Methylen CH_2 bzw. Methylidin CH, die u. a. in Form von Cyclopropan $(CH_2)_3$ bzw. von Derivaten des Tetrahedrans $(CH)_4$ existieren, zu Trimeren $\mathbf{M_3(CO)_{12}}$ (M = Fe, Ru, Os) bzw. Tetrameren $\mathbf{M_4(CO)_{12}}$ (M = Co, Rh, Ir) zusammen, wobei jeweils die leichtesten Glieder einer homologen Gruppe neben end- auch brückenständige CO-Liganden aufweisen (vgl. Fig. 352; wieder existieren auch „gemischte" Verbindungen wie $(CH_2)_2Fe(CO)_4$, $(CH_2)Fe_2(CO)_8$, $(RC)Co_3(CO)_9$, $(RC)_2Co_2(CO)_6$, $(RC)_3Co(CO)_3$), z. B.:



In $Ru_3(CO)_{12}/Os_3(CO)_{12}$ bzw. $Ir_4(CO)_{12}$ bilden die Metallatome demgemäß ein gleichseitiges Dreieck (C_{3h}-Molekülsymmetrie) bzw. ein Tetraeder (T_d-Molekülsymmetrie), wobei jedes Metallatom verzerrt oktaedrisch von vier bzw. drei CO-Gruppen und zwei bzw. drei anderen Metallatomen umgeben ist, während die Metallatome in $Fe_3(CO)_{12}$ bzw. $Co_4(CO)_{12}/Rh_4(CO)_{12}$ an den Ecken eines gleichschenkeligen Dreiecks (C_{2v}-Symmetrie) bzw. einer trigonalen Pyramide (C_{3v}-Symmetrie) lokalisiert sind (FeFe-Abstände einmal 2.56 Å, zweimal 2.68 Å; CoCo-Abstände im Mittel 2.49 Å).

Dem Ethylen $H_2C{=}CH_2$ bzw. Acetylen $HC{\equiv}CH$ entsprechende Carbonyle $(CO)_4M{=}M(CO)_4$ der Eisengruppe bzw. $(CO)_3M{\equiv}M(CO)_3$ der Cobaltgruppe existieren unter Normalbedingungen nicht. Allerdings wurde das Carbonyl $(CO)_4Fe{=}Fe(CO)_4$ bzw. eine Variante mit CO-Brücken in einer Tieftemperaturmatrix beobachtet (man kennt auch die „gemischte" Verbindung $R_2C{=}Fe(CO)_4$). Es bildet unter Aufnahme von CO leicht das stabile Molekül $Fe_2(CO)_9$, ein zweikerniges Carbonyl der allgemeinen Zusammensetzung $\mathbf{M_2(CO)_9}$ (M = Fe, Ru, Os). Letztere Metallcarbonyle stellen Isolobale des Cyclopropanons dar, das sich allerdings nicht spontan aus Ethylen und Kohlenstoffmonoxid bildet:



Den Verbindungen $Ru_2(CO)_9$ und $Os_2(CO)_9$ liegt in der Tat ein dreigliedriger Dimetallacyclopropanonring zugrunde (Fig. 352; C_{2v}-Molekülsymmetrie), während das leichtere Homologe $Fe_2(CO)_9$ noch zwei zusätzliche CO-Brücken enthält (vgl. Fig. 352). In letzterem Molekül ist mithin das Eisen verzerrt oktaedrisch von drei end- und drei brückenständigen CO-Liganden koordiniert, d. h. die Verbindung setzt sich aus zwei $M(CO)_6$-Oktaedern mit gemeinsamer Fläche zusammen. Zusätzlich sind die Metallatome noch durch eine Metall-Metall-Bindung (2.523 Å in $Fe_2(CO)_9$) miteinander verknüpft.

Analog den einkernigen Carbonylen befolgen auch die zwei-, drei- und vierkernigen die **18-Elektronen-Abzählregel**, wie sich leicht durch einen Vergleich der für einen Metallcluster geforderten Anzahl von $(18n-2p)$ Elektronen („*magische Elektronenanzahl*", „*effective atomic number*" = **EAN**-Zahl; p = Anzahl der M-Atome, p = Zahl der MM-Bindungen) mit der tatsächlich vorhandenen Zahl von Elektronen, die sich für den betreffenden Metallcluster bei Berücksichtigung der von den Liganden gelieferten Elektronen errechnet, ergibt (bei Clustern mit Haupt- und Nebengruppenelementen beträgt die magische Elektronenzahl $8n_H + 18n_N - 2p$). Aus der Formel errechnen sich für zwei-, drei- und vierkernige Metallcarbonyle mit digonalen M_2-, trigonal-planaren M_3- und tetraedrischen M_4-Gruppierungen die magischen (EAN-)Zahlen von 34, 48 und 60 Elektronen (tatsächliche Elektronenzahl für Mn_2 in $Mn_2(CO)_{10}$: $2\times7+10\times2=34$, für Fe_3 in $Fe_3(CO)_{12}$: $3\times8+12\times2=48$, für Co_4 in $Co_4(CO)_{12}$: $4\times9+12\times2=60$ Elektronen). Enthalten die Metallcluster zudem Mehrfachbindungen, so verringern sich die magischen (EAN-)Elektronenzahlen um jeweils 2 pro zusätzliche π-Bindung (z. B. $Fe_2(CO)_8$ mit FeFe-Doppelbindung: gefordert 32 Elektronen; laut Elektronenabzählung: 2×8 (Fe) $+ 8\times2$ (CO) $= 32$ Elektronen; $Cp_2Cr_2(CO)_4$ mit CrCr-Dreifachbindung: gefordert 30 Elektronen; laut Elektronenabzählung: 2×6 (Cr) $+ 2\times5$ (Cp) $+ 4\times2$ (CO) $= 30$ Elektronen).

Fünf-, sechs-, sieben- und achtkernige Metallcarbonyle (vgl. Tab. 160). Die in den höheren Osmiumcarbonylen sowie in $M_6(CO)_{16}$ (M = Co, Rh, Ir) u.a. enthaltenen Fragmente $Os(CO)_3$ bzw. $M(CO)_2$ sind isolobal mit einer BH-Gruppe bzw. einem B-Atom. Folglich führt die Fragment-Zusammenlagerung zu Molekülen mit Elektronenmangelbindungen (vgl. S. 1061), sodass naturgemäß die 18-Elektronenregel nicht mehr zuverlässig arbeitet. Zur Strukturdeutung nutzt man hier mit Vorteil die **Skelettelektronen-Abzählregel** (K. Wade, D. M. P. Mingos, S. 1060). Hiernach kommen einem Übergangsmetallcluster aus *n* Atomen, der durch $(2n + 2)$, $2n$ oder $(2n-2)$ Elektronen zusammengehalten wird, eine Polyederstruktur ohne fehlende Ecke (*closo*-Struktur) bzw. mit *einer überkappten* oder mit *zwei überkappten Flächen* zu (*präcloso*- oder *hypopräcloso*-Struktur). Dabei steuert jedes Übergangsmetall ($v + l - 12$) Gerüstelektronen bei (v = Anzahl der Valenzelektronen des Metalls, l = Anzahl der koordinativ betätigten Ligandenelektronen), sodass den Clustern insgesamt ($V + L - 12n$) Gerüstelektronen zukommen ($V = n \times v$; $L = n \times l$; vgl. S. 1060). Entsprechend dieser Regel enthalten die Metallcarbonyle $Os_5(CO)_{16}$ sowie $M_6(CO)_{18}$ $(2n + 2)$-, die Carbonyle $Os_6(CO)_{18}$ sowie $Os_7(CO)_{21}$ $(2n)$- bzw. das Carbonyl $Os_8(CO)_{23}$ $(2n - 2)$-Käfigelektronen und bilden demgemäß Cluster mit einer trigonalen Os_5-Bipyramide sowie einem M_6-Oktaeder (M = Co, Rh, Ir), einer einfach-überkappten trigonalen Os_5-Bipyramide sowie einem einfach-überkappten Os_6-Oktaeder bzw. einem zweifach-überkappten Os_6-Oktaeder (vgl. Fig. 352). Im Falle von $M_6(CO)_{18}$ (M = Co, Rh, Ir) trägt jedes an einer Oktaederecke lokalisierte M-Atom zwei endständige CO-Liganden; die restlichen $16 - (6 \times 2) = 4$ CO-Moleküle sitzen über vier der acht Dreiecksflächen des Oktaeders, sodass jeweils drei M-Atome zusätzlich über einen CO-Liganden untereinander verbunden sind (vgl. Fig. 352).

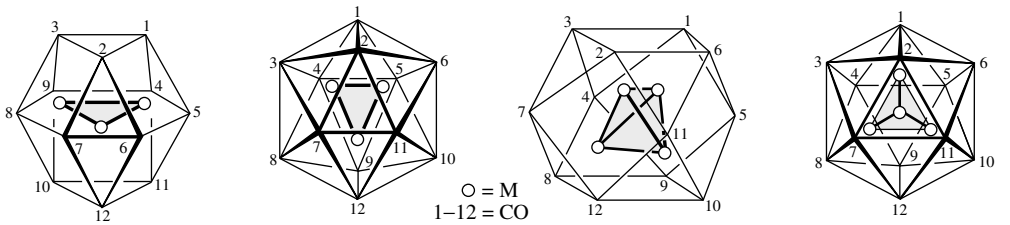
Hypothetisches $Os_4(CO)_{13}$ wäre mit $2n + 2$ Käfigelektronen ebenfalls eine *closo*-Verbindung (Os_4-Tetraeder), während die weiter oben behandelten Spezies $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir) $2n + 4$ Käfigelektronen aufweisen und somit formal *nido*-Verbindungen darstellen (trigonale Bipyramide mit fehlender Ecke).

Geometrie der Metallcarbonyl-Ligandenhülle. Die *Anordnung der CO-Liganden* um einen (neutralen oder geladenen) Cluster aus Übergangsmetallatomen wird *weniger durch starke, gerichtete Metall-Ligand-Bindungen* bestimmt (die terminale (a) und brückenständige (b, c) Bindungssituation ist energetisch vergleichbar), als *vielmehr durch schwache, nichtgerichtete Ligand-Ligand-Wechselbeziehungen* (van-der-Waals-Bindungen; der effektive Radius der näherungsweise kugelförmigen CO-Gruppen beträgt ca. 3.0 Å). Demgemäß können Metallcarbonyle in Lösung wie etwa $Co_2(CO)_8$ (s. oben) im Gleichgewicht stehende Isomere bilden, deren *Ligandenhülle unterschiedliche Geometrie, aber vergleichbaren Energieinhalt* aufweist. Des Weiteren zeigen die meisten Metallcarbonyle als Folge fehlender gerichteter chemischer Bindungen zwischen M und CO *fluktuierendes Verhalten ihrer Ligandenhüllen*. In den intramolekularen CO-Umlagerungsprozess können – wie im Falle von $Fe_3(CO)_{12}$ – alle oder – wie im Falle von $Co_3Rh(CO)_{12}$ – nur einige CO-Gruppen eingebunden sein; auch erfolgt die Umlagerung teils – wie im Falle von $Os_6(CO)_{18}$ – nur an einem, teils – wie im Falle von $Rh_6(CO)_{15}I^-$ – an keinem Metallatom ($Fe_3(CO)_{12}$ bleibt bis unter $-150\,^\circ C$ fluktuierend, $Rh_6(CO)_{15}I^-$ stellt ein starres, nicht fluktuierendes Ion dar).

Die *m* „kugelförmigen" CO-Gruppen der Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ bilden als Folge ihrer nicht gerichteten zwischenmolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen einen möglichst *dicht-gepackten*, durch Drei- oder Viereckflächen begrenzten *$(CO)_m$-Polyeder* um den Cluster aus *n* Metallatomen. Die Geometrie des Polyeders wird dabei wesentlich durch die *Geometrie und den Raumbedarf des Metallatomclusters* bestimmt. Dies sei anhand von $M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) und $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir), also mehrkernigen Metallcarbonylen mit jeweils zwölf CO-Liganden, verdeutlicht:

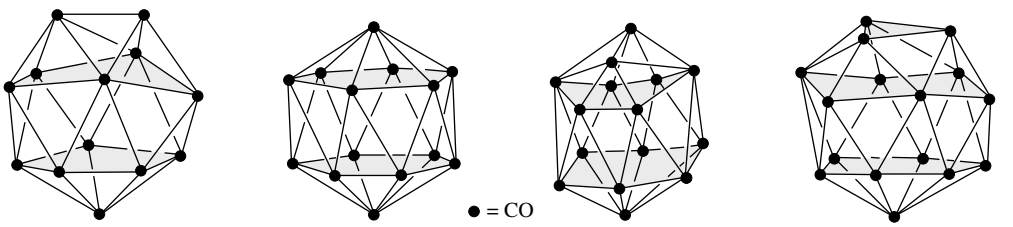
Polyeder mit 12 Ecken stellen das Ikosaeder sowie das Kub- oder Antikuboktaeder dar (vgl. hierzu nachfolgende Formelbilder ohne M_m-Zentren sowie Fig. 273a, b und 274a, b auf S. 1326). Der Hohlraum in einem $(CO)_{12}$-Ikosaeder ist hierbei kleiner als der in einem $(CO)_{12}$- Kub- oder Antikuboktaeder (vgl. S. 1326). Im Falle von $Fe_3(CO)_{12}$ (C_{2v}-Symmetrie) besetzen die CO-Gruppen die Ecken eines Ikosaeders, wobei die experimentell gefundene Verbindungsstruktur mit 2 CO-Brücken eine zwingende Folge der Zentrierung des Polyeders mit einem Fe_3-Ring ist (vgl. Formelbild: zwei Fe-Atome sind durch die CO-Gruppen 1 und 2 verbrückt und tragen zugleich drei terminale CO-Gruppen (3,4,8/5,6,11); das dritte Fe-Atom ist mit den CO-Gruppen 8,9,10,12 terminal verknüpft). Für einen Ru_3- bzw. Os_3-Ring bietet der Hohlraum innerhalb des (dichtest-gepackten) $(CO)_{12}$-Ikosaeders nicht ausreichend Platz, weshalb sich im Falle von $Ru_3(CO)_{12}$ bzw. $Os_3(CO)_{12}$ (C_{3v}-Symmetrie) ein – weniger dicht-gepacktes und deshalb energieungünstigeres – $(CO)_{12}$-Antikuboktaeder als Ligandenhülle ausbildet (vgl. Formelbild: die drei Ru- bzw. Os-Atome sind jeweils mit zwei axialen CO-Gruppen (3,10/2,12/1,11) und zwei äquatorialen CO-Liganden (8,9/4,5/6,7) terminal verknüpft). Auch das Ir_4-Tetraeder des Carbonyls $Ir_4(CO)_{12}$ (T_d-Symmetrie) besetzt diesen größeren Hohlraum, wobei sich allerdings kein $(CO)_{12}$-Antikuboktaeder, sondern ein $(CO)_{12}$-Kuboktaeder ausbildet (vgl. Formelbild: die Ir-Atome sind jeweils mit drei CO-Gruppen (2,3,7/1,5,6/7,8,12/5,9,10) terminal verknüpft). Demgegenüber nehmen die trigonalen M_4-Pyramiden von $Co_4(CO)_{12}$ bzw. $Rh_4(CO)_{12}$ (C_{3v}-Symmetrie) den kleineren Hohlraum eines $(CO)_{12}$-Ikosaeders ein (vgl. Formelbild: drei Co bzw. Rh-Atome sind durch CO-Liganden verbrückt (3/6/12) und tragen zugleich zwei terminale CO-Gruppen (1,2/10,11/7,8); das vierte – im Formelbild unterhalb der drei angesprochenen

Atome liegende – Co- bzw. Rh-Atom ist mit den CO-Gruppen 4,5,9 terminal verknüpft). Der intramolekulare CO-Gruppenaustausch in $Co_4(CO)_{12}$ bzw. $Rh_4(CO)_{12}$ erfolgt in beiden Fällen durch reversiblen Übergang „*Ikosaeder* ⇆ *Kuboktaeder*“: das im Formelbild wiedergegebene Ikosaeder geht hierbei durch *Einebnung* von vier Paaren miteinander kondensierter Dreiecke (z. B. 1,6,2,3) unter Aufbrechen und Verlängerung der gemeinsamen Eckenverbindung (hier: 1,2) in das für $Ir_4(CO)_{12}$ gezeichnete $(CO)_{12}$-Kuboktaeder über; die Umkehrung dieses Vorgangs, die Faltung der Quadrate des Kuboktaeders in der einen bzw. anderen Richtung (Ausbildung von van-der-Waals-Bindungen 1,2 bzw. 3,6), führt zum Ausgangsikosaeder zurück oder zu einem – hinsichtlich der Nummerierung der CO-Gruppen – isomeren Produktikosaeder (vgl. die Isomerisierung des Dicarbadodecaborans $C_2B_{10}H_{12}$, S. 1071).



Antikuboktaeder **$Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$** | **Ikosaeder** **$Fe_3(CO)_{12}$** | **Kuboktaeder** **$Ir_4(CO)_{12}$** | **Ikosaeder** **$Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$**

Für Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ mit *mehr als zwölf CO-Gruppen* in der Ligandenhülle ($m > 12$) gelten entsprechende Überlegungen. Die $(CO)_m$-Polyeder weisen dann für $m = 13, 14, 15, 16$ u. a. die Geometrie des nachfolgend wiedergegebenen Dokosaeders, Ikosatetraeders, Ikosahexaeders, Ikosaoktaeders auf (vgl. hierzu auch „supraikosaedrische Hydridoborate“, S. 1085). Sie leiten sich vom $(CO)_{12}$-Ikosaeder dadurch ab, dass CO-Gruppen an den CO-Liganden 1 angegliedert oder in den Ring aus 5 CO-Gruppen (2,3,4,5,6/7,8,9,10,11) eingeschoben werden. Betrachtet man den Bau des $(CO)_{12}$-Ikosaeders als Folge übereinander liegender Schichten mit einer, fünf, fünf, einer CO-Gruppe, was durch die Zahlenreihe 1 : 5 : 5 : 1 symbolisiert werden kann, so liegen den abgebildeten $(CO)_{13/14/15/16}$-Polyedern die Schichtfolgen 2 : 5 : 5 : 1/1 : 6 : 6 : 1/2 : *6* : *6* : 1/3 : *6* : *6* : 1 zugrunde (*kursive* Zahlen weisen auf gewellte Ringe; die Schichtfolge des Kub- und Antikuboktaeders lautet 3 : 6 : 3). Als Beispiele derartiger CO-gruppenreicher (neutraler bzw. geladener) Metallcarbonyle seien genannt: $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ (zentrales Fe_4-Tetraeder), $[Co_4Ni_2(CO)_{14}]^{2-}$ (zentrales Co_4Ni_2-Oktaeder; in $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ ist das Co_6-Oktaeder von einem sechsfach mit CO überkappten $(CO)_8$-Würfel koordiniert), $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$ (zentrales Co_6-Oktaeder), $[Os_5(CO)_{16}]$ (zentrale trigonale Os_5-Bipyramide), $[M_6(CO)_{16}]$ (M = Co, Rh, Ir; zentrales M_6-Oktaeder).



Dokosaeder $(CO)_{13}$-Polyeder | **Ikosatetraeder** $(CO)_{14}$-Polyeder | **Ikosahexaeder** $(CO)_{15}$-Polyeder | **Ikosaoktaeder** $(CO)_{16}$-Polyeder

Bindungsverhältnisse

Für die relativ hohe *Stabilität* der MC-Bindung in Übergangsmetall*carbonylen* $M(CO)_m$ im Vergleich zur *Instabilität* der MC-Bindung in vielen Übergangsmetall*alkylen* (vgl. S. 1824) ist im Rahmen der **Valence-Bond-Betrachtung** des Bindungszustandes vor allem die Möglichkeit der Carbonylgruppe CO zur Aufnahme von Metallelektronen durch *π-Rückbindungen* verantwortlich; denn wie schon auf S. 1351 erwähnt, zieht der Carbonyl-Ligand nach Addition an ein Metallatom ($:M + :\overset{\oplus}{C}\equiv\overset{\ominus}{O} \rightarrow :\overset{\ominus}{M} \leftarrow C\equiv\overset{\oplus}{O}$) im Sinne der Mesomerie

$$[:\overset{\ominus}{M} \leftarrow C\equiv\overset{\oplus}{O}: \leftrightarrow M \rightleftarrows C{=}\ddot{O}]$$

freie d-Elektronenpaare des Zentralmetalls ab und verstärkt auf diese Weise die Bindung zwischen M und C durch eine zusätzliche π-Bindung. Die rechte Grenzformel trägt überdies dazu bei, das zentrale

Atom der Metallcarbonyle von seiner energetisch ungünstigen *negativen Ladung* zu entlasten (Nebengruppenelemente besitzen nur geringe Elektronegativität). Damit sind die Beiträge der Hin- und Rückbindung naturgemäß voneinander abhängig („*Synergismus*", vgl. Alkenkomplexe, S. 1840). Erst die Doppelbindungsbildung im Zuge der wiedergegebenen Resonanz führt zu relativ stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

Die Rückbindung von Elektronen zum Kohlenoxid hin bedingt Änderungen der Bindungsabstände, nämlich eine Verkürzung des MC-Abstands im Vergleich zur Einfachbindung (erwartete MC-Bindungsordnung im Bereich 1–2) und eine Verlängerung des CO-Abstandes im Vergleich zur Dreifachbindung (erwartete CO-Bindungsordnung im Bereich 3–2). *Experimentell* findet man für MCO-Gruppierungen mit endständigem Kohlenoxid in ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen MC-Abstände, die um 0.3 bis 0.4 Å kürzer als normale MC-Einfachbindungen sind, und CO-Abstände von rund 1.15 Å (zum Vergleich freies CO: 1.13 Å; der CO-Abstand ändert sich im Zwei- bis Dreifachbindungsbereich nur wenig). Etwas längere CO-Abstände weisen μ_2-CO-Gruppen (z. B. $Co_2(CO)_8$: 1.21 Å), noch längere μ_3-CO-Gruppen auf (auch Cyanid, Isonitrile, das Nitrosylkation oder Verbindungen wie PR_3, AsR_3 mit zur Schalenerweiterung neigenden Elementen als Ligatoren sind aus dem gleichen Grunde bevorzugte Komplexliganden für niedrigwertige Metallzentren).

Die Abnahme der CO-Bindungsordnung in Richtung verbrückender CO-Gruppen geht besonders anschaulich aus der Erniedrigung der Frequenzen bzw. der hiermit proportionalen Wellenzahlen der Valenzschwingungen der CO-Gruppen hervor:

	freies CO	terminales CO	μ_2-CO	μ_3-CO
Valenzschwingungsbereich	2143	2120–1850	1850–1750	1730–1620 cm^{-1}

So zeigt z. B. das Infrarotspektrum des CO-brückenfreien Osmiumcarbonyls $Os_3(CO)_{12}$ in Übereinstimmung mit der in Fig. 352 (S. 1784) wiedergegebenen Struktur keine Banden in der Brückengruppenregion, während das entsprechende Eisencarbonyl $Fe_3(CO)_{12}$, welches 10 terminale und 2 brückenständige CO-Moleküle enthält, Absorptionsbanden in beiden Regionen aufweist.

Zu analogen und darüber hinaus gehenden Aussagen verhilft eine **Molekülorbital-Betrachtung** des Bindungszustandes von Übergangsmetall-Carbonylen. Die Fig. 353 (linke Seite) veranschaulicht in Form eines Energieniveauschemas die Bildung der Molekülorbitale des freien Kohlenoxids aus den Atomorbitalen der Valenzschale des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms. Ersichtlicherweise stellt unter den aus den 8 Atomorbitalen resultierenden 8 Molekülorbitalen ein σ_s^*-MO das HOMO und ein π^*-MO-Paar das LUMO des Systems dar (vgl. hierzu O_2 bzw. N_2 mit π^* bzw. σ_p als HOMO und σ_p^* und π^* als LUMO; S. 354).[26]

Was koordiniertes Kohlenoxid betrifft, so führt, wie Fig. 353 (rechte Seite) veranschaulicht, die Wechselwirkung des HOMO von CO mit einem symmetriegerechten elektronenleeren AO des Metalls zu einer σ-Hinbindung, die – in der Regel vernachlässigbare – Interferenz der beiden π-MOs von CO mit geeigneten elektronenleeren AOs von M zu π-Hinbindungen und die – z. B. zum Ladungsausgleich – wichtige Überlappung der π^*MOs von CO mit symmetriegerechten elektronenbesetzten d-AOs von M zu π-Rückbindungen.

Der Übergang vom Fragment MCO zum vollständigen Metallcarbonyl $M(CO)_m$ führt zu keinen prinzipiell neuen Aspekten. Ganz allgemein sind im *Oktaederfall* (z. B. $Cr(CO)_6$) die elektronenbesetzten d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-, im *Tetraederfall* (z. B. $Ni(CO)_4$) die elektronenbesetzten $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Orbitale der Zentralmetalle infolge ihrer räumlichen Lage befähigt, π-Rückbindungen durch Überlappung mit π^*-MOs des Kohlenoxids auszubilden. Das heißt aber, dass der Doppelbindungsanteil pro Metall-Kohlenstoff-Bindung im Falle sowohl sechs- als auch vierfacher Koordination vergleichbar groß ist. Entsprechendes gilt auch für den Fall der fünffachen Koordination (z. B. $Fe(CO)_5$), wie sich schon daraus ergibt,

[26] **CO-Bindungsordnung, -Bindungslänge.** Von den 8 MOs des Kohlenmonoxids sind vier „bindende" und ein „antibindendes" MO mit je 2 Elektronen besetzt. Formal verbleiben nach Abzug des elektronenbesetzten antibindenden MOs, von den vier bindenden MOs insgesamt drei bindende, mit Elektronen besetzte MOs, entsprechend einer Ordnung = 3 für die CO-Bindung. Wegen des schwach antibindenden Charakters des σ_s^*-MOs führt die Ionisation des CO-Moleküls zu einer Verkürzung der CO-Bindung (von 1.13 auf 1.11 Å), während sich die Bindung nach Anregung eines Elektrons in das stark antibindende π^*-MO verlängert (von 1.13 auf 1.20 Å). Mit der σ-Hinbindung von CO zu einem Metallatom (M←CO) wird ebenfalls Elektronendichte aus dem CO-HOMO (σ_s^*-MO) abgezogen. Dass hierbei – bei fehlender π-Rückbindung[27] eine Verkürzung der CO-Bindungslänge (eine Erhöhung der CO-Wellenzahl) beobachtet wird, beruht darauf, dass das Metallion aufgrund seiner positiven Ladung den beim elektronegativen Sauerstoff liegenden Schwerpunkt der Elektronendichte zum Kohlenstoff hin verschiebt, was mit einer Stärkung der Kovalenz der CO-Bindung verbunden ist. Nachdem neuere theoretische Studien das σ_s^*-MO (HOMO) von CO als schwach bindend ausweisen (Folge einer Mischung von s- mit p-AOs), muss auch die Bindungsverkürzung des CO-Moleküls nach Ionisierung auf eine Verschiebung der CO-Elektronen-Polarisierung zurückgeführt werden (Bildung einer positiven Partialladung am C-Atom nach Abspaltung eines Elektrons aus dem dominant C-zentrierten σ_s^*-MO) (s. unten).

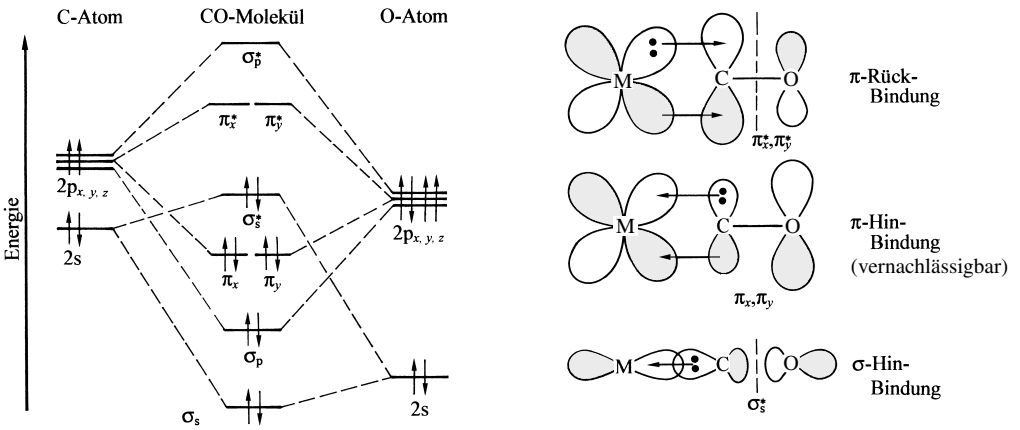


Fig. 353 Energieniveauschema der Bildung der σ- und π-Molekülorbitale des CO-Moleküls (links); Bindungsmechanismus der MCO-Gruppe (rechts; die gestrichelten Linien deuten Knotenebenen an).

dass der CO-Abstand in $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ gleich groß ist. Das Ausmaß der π-Rückbindung wächst (sinkt) allerdings entscheidend mit der negativen (positiven) Ladung des Metallcarbonyl-Zentrums, wie sich etwa aus der Erniedrigung der Wellenzahlenlage der CO-Valenzschwingungen in gleicher Richtung ergibt (ist die Wellenzahl von gebundenem CO niedriger bzw. höher als die von freiem CO, so spricht man auch – in nicht sehr glücklicher Weise – von „*klassischen*" bzw. „*nichtklassischen Metallcarbonylen*")[27]. Entsprechendes bewirken elektronenschiebende Liganden in Metallcarbonylen des Typs $L_pM(CO)_m$. Folgende Reihe abnehmender **π-Akzeptortendenz** wurde für Liganden L (einschließlich CO) aus der CO-Valenzschwingungsfrequenz von $L_pM(CO)_m$ abgeleitet (Ligator jeweils fett):

$$\mathbf{N}O > \mathbf{C}O > \mathbf{C}NR > \mathbf{P}F_3 > \mathbf{P}Cl_3 > \mathbf{P}(OR)_3 > \mathbf{P}R_3 > \mathbf{N}CR > \mathbf{N}H_3\,.$$

2.1.2 Darstellung

Metallcarbonyle $M(CO)_n$ werden (i) unter *Erhalt der Metalloxidationsstufe* aus Metall und Kohlenoxid sowie durch energetische Zersetzung von Metallcarbonylen, (ii) unter *Erniedrigung der Metalloxidationsstufe* durch Reduktion von Metallverbindungen in Anwesenheit von Kohlenoxid oder (iii) unter *Erhöhung der Metalloxidationsstufe* durch Oxidation von Carbonylmetallaten gewonnen.

Erhalt der Metalloxidationsstufe. Die *klassische Darstellung* der Metallcarbonyle beruht auf der direkten Einwirkung von Kohlenoxid auf Metall (**Carbonylierung** von Metallen). Das Metall muss dabei in „aktiver Form", d.h. in genügend *feiner Zerteilung* vorliegen. So wird „*Nickeltetracarbonyl*" **$Ni(CO)_4$** technisch durch Überleiten von CO bei 80 °C und Atmosphärendruck über ein bei 400 °C durch Reduktion des Oxids mit Wassergas gewonnenes *Nickelpulver* dargestellt. In analoger Weise gewinnt man „*Eisenpentacarbonyl*" **$Fe(CO)_5$** technisch durch Erhitzen von *feinverteiltem Eisen* mit CO unter 100 bar Druck auf 150–200 °C (reines Eisen ohne Oxidschicht reagiert mit CO bereits bei Raumtemperatur unter Normaldruck).

[27] Freies CO: $\tilde{\nu} = 2143\,cm^{-1}$ im IR-Spektrum. **Wellenzahlenerniedrigung** wegen des π-Rückbindungseffekts, der stärker ist als die eine Wellenzahlenerhöhung bedingenden Effekte: d^6-Ionen $Mn(CO)_6^+/Cr(CO)_6/V(CO)_6^-$: $\tilde{\nu} = 2096/1988/1859\,cm^{-1}$; $W(CO)_6/Ta(CO)_6^-/Hf(CO)_6^{2-}$: $\tilde{\nu} = 2085/1977/1850/1757\,cm^{-1}$; d^{10}-Ionen $Ni(CO)_4/Co(CO)_4^-/Fe(CO)_4^{2-}/Mn(CO)_4^{3-}/Cr(CO)_4^{4-}$: $\tilde{\nu} = 2044/1883/1788/1670/1462\,cm^{-1}$. **Wellenzahlenerhöhung** wegen zu geringer bzw. fehlender π-Rückbindung: d^6-Ionen $Os(CO)_6^{2+}/Re(CO)_6^+$: $\tilde{\nu} = 2254/2190\,cm^{-1}$; d^8-Ionen $Pd(CO)_4^{2+}/Pt(CO)_4^{2+}/Ir(CO)_6^{3+}$: $\tilde{\nu} = 2248/2244/2268\,cm^{-1}$; d^{10}-Ionen $Cu(CO)_2^+/Ag(CO)_2^+/Au(CO)_2^+/Hg(CO)_2^{2+}$: $\tilde{\nu} = 2171/2208/2236/2278\,cm^{-1}$. Man vgl. auch $H(CO)^+/H_3B(CO)$: $\tilde{\nu} = 2184/2164\,cm^{-1}$.

Auch die Carbonyle $Mo(CO)_6$, $Ru(CO)_5$ und $Co_2(CO)_8$ lassen sich in dieser Weise gewinnen, werden aber mit Vorteil auf anderem Wege dargestellt (s. u.). Weitere Metallcarbonyle lassen sich durch Abschrecken von Metalldampf zusammen mit CO und Inertgasen auf rund 10 K in Form einer *Tieftemperaturmatrix* erhalten und in dieser Form IR-spektroskopisch identifizieren. Beispiele sind die Carbonyle **$Ti(CO)_6$**, **$Rh_2(CO)_8$**, **$Ir_2(CO)_8$**, **$Pd(CO)_4$**, **$Pt(CO)_4$**, **$Cu_2(CO)_6$**, **$Ag_2(CO)_6$**. Neben $Ti(CO)_6$ konnten durch Matrixtechnik eine Reihe anderer einkerniger Carbonyle ohne Elektronenoktadezett der Metallzentren erzeugt werden, zum Beispiel $Ta(CO)_5$, $M(CO)_5$ (M = Mn, Tc, Re; → $M_2(CO)_{10}$), $Fe(CO)_4$ (→ $Fe_2(CO)_8$ → $Fe_2(CO)_9$), $Fe(CO)_3$ (→ $Fe_3(CO)_{12}$), $Co(CO)_4$ (→ $Co_2(CO)_8$), $Co(CO)_3$ (→ $Co_4(CO)_{12}$), $M(CO)_3$ (M = Cu, Ag; → $M_2(CO)_6$).

Eine weitere *klassische Darstellungsmethode* beruht auf der Umwandlung von Metallcarbonylen. So gehen die *niederkernigen* Metallcarbonyle bei Energiezufuhr in Form von Licht oder Wärme (**Photolyse**, **Thermolyse**) unter „CO-*Abspaltung*" vielfach in die *höherkernigen* Typen über, die ihrerseits bei noch höherem Erhitzen in Metall und CO zerfallen (s. u.). Beispielsweise verwandelt sich $Fe(CO)_5$ am Sonnenlicht allmählich in „*Dieisenenneacarbonyl*" **$Fe_2(CO)_9$**: $2\,Fe(CO)_5 \rightarrow Fe_2(CO)_9 + CO$.

Besonders thermolyse- und lichtempfindlich sind $Ru(CO)_5$ und $Os(CO)_5$ hinsichtlich ihrer Umwandlung in die zweikernigen Verbindungen **$Ru_2(CO)_9$** und **$Os_2(CO)_9$** sowie die dreikernigen Verbindungen **$Ru_3(CO)_{12}$** und **$Os_3(CO)_{12}$**. Analoges gilt für die zweikernigen Carbonyle $Rh_2(CO)_8$ und $Ir_2(CO)_8$, die bereits bei > 225 bzw. > 40 K in die vierkernigen Carbonyle **$Rh_4(CO)_{12}$** und **$Ir_4(CO)_{12}$** übergehen. Ferner lassen sich durch Thermolyse von $Os_3(CO)_{12}$ oberhalb 100 °C die höherkernigen Verbindungen **$Os_5(CO)_{16}$**, **$Os_6(CO)_{18}$**, **$Os_7(CO)_{21}$** und **$Os_8(CO)_{23}$** erzeugen. Mechanistisch erfolgt die Umwandlung *niederkerniger* Metallcarbonyle in *höherkernige* teils durch CO-Abspaltung mit nachfolgender Oligomerisierung der CO-ärmeren niederkernigen Metallcarbonylbruchstücke, teils durch Spaltung der Edukte in Monometallcarbonylbruchstücke, welche im Zuge der CO-Abspaltung zu den Produkten oligomerisieren. Es gelingt auch, *höherkernige* Metallcarbonyle durch „*CO-Anlagerung*" in *niederkernige* Metallcarbonyle zu verwandeln, so z. B. $Ru_3(CO)_{12}$ bei 180 °C unter 200 bar CO-Druck in $Ru(CO)_5$ oder $Rh_4(CO)_{12}$ bei − 19 °C unter 490 bar CO-Druck in $Rh_2(CO)_9$.

Erniedrigung der Metalloxidationsstufe. Die Methoden zur Darstellung von Metallcarbonylen durch **Reduktion** von Metallsalzen in CO-Anwesenheit sind äußerst zahlreich und je nach Art der Metallverbindung und des Reduktionsmittels jeweils nur zur Synthese bestimmter Carbonyle geeignet. Mit Erfolg verwendet man hierbei vielfach Kohlenstoffoxid als Reduktionsmittel, indem man dieses bei erhöhter Temperatur und unter Druck auf Metallverbindungen einwirken lässt.

So reagieren etwa die *Oxide* von Mo, Tc, Re, Ru, Os, Co, Ir, die *Halogenide* von W, Re, Fe, Ru, Os, Ir, Ni sowie die *Sulfide* von Mo, Re mit CO unter Bildung der entsprechenden Metallcarbonyle, wobei CO zu CO_2, COX_2 (X = Halogen) bzw. COS oxidiert wird. Beispielsweise entstehen „*Triruthenium*-" und „*Triosmiumdodecacarbonyl*" **$Ru_3(CO)_{12}$** und **$Os_3(CO)_{12}$** neben „*Ruthenium*-" sowie „*Osmiumpentacarbonyl*" **$Ru(CO)_5$** und **$Os(CO)_5$** bei der Umsetzung von $RuCl_3$ bzw. OsO_4 mit CO bei erhöhter Temperatur und höherem Druck (> 100 °C, > 100 bar) und „*Ditechnetium*"- sowie „*Dirheniumdecacarbonyl*" **$Tc_2(CO)_{10}$** und **$Re_2(CO)_{10}$** bei der Reaktion von CO mit Tc_2O_7, Re_2O_7 bzw. Re_2S_7. Besonders bewährt hat sich eine mit 90 %iger Ausbeute verlaufende Darstellung von „*Chromhexacarbonyl*" **$Cr(CO)_6$**, bei der wasserfreies $CrCl_3$ in Benzol mit Aluminium – in Anwesenheit von $AlCl_3$ als Katalysator – bei 140 °C unter gleichzeitigem Einpressen von CO (300 bar) reduziert wird:

$$CrCl_3 + Al + 6\,CO \rightarrow Cr(CO)_6 + AlCl_3\,.$$

Auch beim Arbeiten in *flüssiger Phase* kann das Kohlenoxid selbst als Reduktionsmittel fungieren, wie die Darstellung von „*Nickeltetracarbonyl*" **$Ni(CO)_4$** aus CO und wässrig-ammoniakalischen Ni^{2+}-Lösungen bei 180 °C und 150 bar:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 5\,CO + 2\,H_2O \rightarrow Ni(CO)_4 + (NH_4)_2CO_3 + 2\,NH_4^+ + 2\,NH_3$$

und die Bildung von **$Rh_6(CO)_{16}$** sowie **$Ir_4(CO)_{12}$** durch Umsetzung von $RhCl_3$ bzw. $IrCl_3$ mit CO bei 60 °C und 40 bar in Methanol-Lösung zeigt.

Häufig lässt sich eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Metallcarbonyl dadurch erzielen, dass man dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein Beimetall als Reduktionsmittel zumischt, welches den an das carbonylbildende Metall gebundenen Säurerest aufzunehmen vermag. So lässt sich z. B. die Ausbeute an $Co_2(CO)_8$ bei der Einwirkung von CO auf $CoBr_2$ bei 200 bar und 250 °C durch Zugabe von Cu, Ag

oder Zn auf ein Mehrfaches steigern. In gleicher Weise wirkt die Anwesenheit von Metallen, besonders Cu, bei der technischen Darstellung von $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_5$ aus sulfidhaltigem Metall vorteilhaft.

Technische Bedeutung für die Synthese von Metallcarbonylen haben ferner Umsetzungen von Metallverbindungen mit CO in Anwesenheit von Triethylaluminium oder Wasserstoff als Reduktionsmittel erlangt. So lassen sich etwa „*Molybdän*-" und „*Wolframhexacarbonyl*" **$Mo(CO)_6$** und **$W(CO)_6$** sowie „*Dimangandecacarbonyl*" **$Mn_2(CO)_{10}$** durch Einwirkung von CO und Et_3Al auf $MoCl_5$, WCl_6 bzw. $Mn(OAc)_2$ bei leicht erhöhter Temperatur unter CO-Druck in Benzol bzw. Ether gewinnen, z. B.:

$$WCl_6 + 2\,Et_3Al + 6\,CO \rightarrow W(CO)_6 + 2\,AlCl_3 + 3\,C_4H_{10};$$
$$6\,Mn(OAc)_2 + 4\,Et_3Al + 30\,CO \rightarrow 3\,Mn_2(CO)_{10} + 4\,Al(OAc)_3 + 6\,C_4H_{10}.$$

Ein wichtiger technischer Einstufenprozess zur Darstellung von „*Dicobaltoctacarbonyl*" **$Co_2(CO)_8$** besteht ferner in der Umsetzung von $Co(OAc)_2$ in Essigsäureanhydrid Ac_2O mit H_2 und CO im Molverhältnis 1 : 4 bei 160–180 °C; in analoger Weise lässt sich „*Trirutheniumdodecacarbonyl*" **$Ru_3(CO)_{12}$** aus $Ru(acac)_3$ (acac = Acetylacetonat) herstellen:

$$2\,Co(OAc)_2 + H_2 + 8\,CO \rightarrow Co_2(CO)_8 + 2\,AcOH;$$
$$3\,Ru(acac)_3 + \tfrac{3}{2}H_2 + 12\,CO \rightarrow Ru_3(CO)_{12} + 3\,acacH.$$

Auch Lithiumalanat $LiAlH_4$ in Ether wurde mit Erfolg als Reduktionsmittel für Halogenide von Mo, W, Co, Rh eingesetzt. Entsprechendes gilt für Dithionit, das etwa alkalische Ni^{2+}-Lösungen in Gegenwart von CO praktisch quantitativ in $Ni(CO)_4$ verwandelt:

$$Ni^{2+} + S_2O_4^{2-} + 4\,OH^- + 4\,CO \rightarrow Ni(CO)_4 + 2\,SO_3^{2-} + 2\,H_2O.$$

Erhöhung der Metalloxidationsstufe. Gelegentlich sind die „*Carbonylmetallate*" $M(CO)_n^{m-}$ (S. 1799) leichter zugänglich als die zugehörigen Metallcarbonyle, sodass letztere zweckmäßig über erstere und deren anschließende **Oxidation** dargestellt werden.

So lässt sich das Anion $Co(CO)_4^-$ (z. B. gewinnbar nach $Co^{2+} + 1\frac{1}{2}S_2O_4^{2-} + 6\,OH^- + 4\,CO \rightarrow Co(CO)_4^- + 3\,SO_3^{2-} + 3\,H_2O$) bzw. das Anion $V(CO)_6^-$ (gewinnbar nach $VCl_3 + 4\,Na + 6\,CO + 2$ diglyme $\rightarrow [Na(diglyme)_2]^+\,[V(CO)_6]^- + 3\,NaCl$; diglyme = $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) leicht mit konzentrierter Phosphorsäure bei Raumtemperatur unter H_2-Entwicklung in „*Dicobaltoctacarbonyl*" **$Co_2(CO)_8$** bzw. „*Vanadiumhexacarbonyl*" **$V(CO)_6$** (bisher bester Zugang) überführen:

$$2\,[Co(CO)_4]^- \xrightarrow{+2H^+} 2\,[HCo(CO)_4] \xrightarrow{-H_2} Co_2(CO)_8;\quad [V(CO)_6]^- \xrightarrow{+H^+} [HV(CO)_6] \xrightarrow{-\frac{1}{2}H_2} V(CO)_6.$$

Durch milde Oxidationsmittel (z. B. $FeCl_3$) lassen sich ferner die Anionen $M_6(CO)_{15}^{2-}$ (M = Co, Rh, Ir) im wässerigen Medium in **$M_6(CO)_{16}$** umwandeln.

Durch Umsetzung von Metallcarbonylhalogeniden (S. 1795) als Oxidationsmittel mit Carbonylmetallaten als Reduktionsmittel ist darüber hinaus die **Darstellung gemischter Metallcarbonyle** möglich, z. B.:

$$Na[Mn(CO)_5] + [ReCl(CO)_5] \text{ bzw. } [CoCl(CO)_4] \rightarrow [(CO)_5MnRe(CO)_5] \text{ bzw. } [(CO)_5MnCo(CO)_4] + NaCl.$$

Auch bei der thermischen Zersetzung von Metallcarbonyl-Salzen wie $[(CO)_6Re]^+[Mn(CO)_5]^-$ oder $[(CO)_6Mn]^+[Co(CO)_4]^-$ bilden sich in einer intramolekularen Redoxreaktion die beiden wiedergegebenen gemischt-zweikernigen Metallcarbonyle.

2.1.3 Eigenschaften.[23,28] Die Metalltrifluorphosphane und -carbonylhalogenide

Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Metallcarbonyle gehen aus den Tabellen 159 und 160 (S. 1781, 1782) hervor. Ihnen ist u. a. zu entnehmen, dass die höherkernigen Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ (Entsprechendes gilt für Carbonylmetallate) trotz der Edelgaskonfi-

[28] **Literatur.** D. F. Shriver, H. D. Kaesz (Hrsg.): „*The Chemistry of Metall Cluster Complexes*", VCH, Weinheim 1990. – Carbidokomplexe. M. Tachikawa, E. L. Muetterties: „*Metal Carbide Clusters*", Progr. Inorg. Chem. **28** (1981) 203–238. – Substitutionsreaktionen. A. E. Stiegmann, D. R. Tyler: „*Reactivity of Seventeen- and Nineteen-Valence Electron Complexes in Organometallic Chemistry*", Comments Inorg. Chem. **5** (1986) 215–245. – Oxidationsreaktionen. F. Calderazzo: „*Halogeno Metal Carbonyls and Related Compounds*" in V. Gutmann: „Halogen Chemistry", Band **3** (1967) 383–483. – Reduktionsreaktionen. Vgl. Anm.[31]. – Additionsreaktionen. W. Beck: „*Addition des Azid-Ions und anderer N-Nucleophile an koordinierte Kohlenmonoxid- und CO-ähnliche Liganden und verwandte Reaktionen der Azido- und Isocyanato-Carbonyl-Metallkomplexe*", J. Organomet. Chem. **383** (1990) 143–160.

guration ihrer Metallatome *farbig* sind, was auf nahe benachbarte elektronenbesetzte und -leere Energieniveaus – einem Charakteristikum der elementaren Metalle (S. 1421) – hindeutet. Die Metallcarbonyle $M(CO)_m$ brennen leicht an Luft, und die Flüssigkeiten $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ sollten wegen ihrer *toxischen Eigenschaften* und der Bildung *explosiver Gemische* mit Luft vorsichtig gehandhabt werden. Die chemischen Eigenschaften der – heute auch *technisch* immer wichtiger werdenden – Verbindungen (vgl. S. 1798) lassen sich in *Thermolyse-* bzw. *Photolyse-*, in *Substitutions-, Oxidations-, Reduktions-* und *Additionsreaktionen* unterteilen. Bezüglich der *Insertion* von CO in Metall-Kohlenstoff-Bindungen vgl. S. 1695, 1707, 1721.

Thermolyse, Photolyse. Alle Metallcarbonyle zersetzen sich *thermisch* bei mehr oder minder hohen Temperaturen letztendlich in Metalle und Kohlenoxid. Beispielsweise zerfallen $Ti(CO)_6$, $Pd(CO)_4$, $Pt(CO)_4$, $Cu_2(CO)_6$, $Ag_2(CO)_6$ auf diese Weise bereits bei sehr tiefen Temperaturen (vgl. Tab. 159), $Ni(CO)_4$ rasch bei 120 °C (vgl. Ni-Reinigung nach dem Mondverfahren), $Fe(CO)_5$ bei 150 °C (Bildung von „*Carbonyleisen*"), $Ru_3(CO)_{12}$ bei rund 230 °C (das Beständigkeitsmaximum liegt bei den Carbonylen von Metallen der VI. Nebengruppe). Vielfach erfolgt die Thermolyse (Analoges gilt für die *Photolyse*) auf dem Wege über höherkernige Metallcarbonyle (vgl. hierzu das bei der Darstellung Gesagte).

Der erste Schritt der Thermolyse und Photolyse der Metallcarbonyle besteht meist in einer M—CO-Bindungsspaltung. So geht tetraedrisch gebautes „*Nickeltetracarbonyl*" in einer Tieftemperaturmatrix (15 K) beim Bestrahlen unter CO-Eliminierung in $Ni(CO)_3$ über, das sich zu *instabilem* $Ni_2(CO)_6$ dimerisieren soll. In analoger Weise führt offensichtlich die thermische Zersetzung von $Ni(CO)_4$ auf dem Wege über CO-Eliminierungen und „Verclusterung" der gebildeten Nickelcarbonyl-Fragmente zu elementarem Nickel. Das aus einer Photolyse von „*Eisenpentacarbonyl*" hervorgehende und einer Tieftemperaturmatrix isolierbare Fragment $Fe(CO)_4$ (verzerrt-tetraedrisch; C_{2v}-Molekülsymmetrie; Triplett-Grundzustand; der energiereichere Singulett-Zustand lässt sich durch Addition von Xe oder CH_4 an $Fe(CO)_4$ stabilisieren) lagert sich an unzersetztes $Fe(CO)_5$ unter Bildung von „*Dieisenenneacarbonyl*" $Fe_2(CO)_9$ an, das sich in einer Tieftemperaturmatrix unter CO-Eliminierung zu $Fe_2(CO)_8$ (unverbrückte und isomere CO-verbrückte Form; vgl. $Co_2(CO)_8$) photolysieren lässt. Die Thermolyse von $Fe_2(CO)_9$ führt – wohl auf dem Wege über $Fe_2(CO)_8$ – zu $Fe_3(CO)_{12}$.

Neben der M—CO-Spaltung kann bei mehrkernigen Metallcarbonylen zudem eine M—M-Bindungsspaltung eintreten. So soll die thermische Belastung von „*Dimangandecacarbonyl*" u. a. zur Bildung von $Mn(CO)_5$-Radikalen führen (Entsprechendes trifft für $Tc_2(CO)_{10}$ und $Re_2(CO)_{10}$ zu). Der in vielen Fällen unter CO-Druck mögliche Clusterabbau höherkerniger Metallcarbonyle *muss* naturgemäß unter MM-Spaltung ablaufen. So bildet sich etwa „*Tetracobaltdodecacarbonyl*" reversibel aus „*Dicobaltoctacarbonyl*":

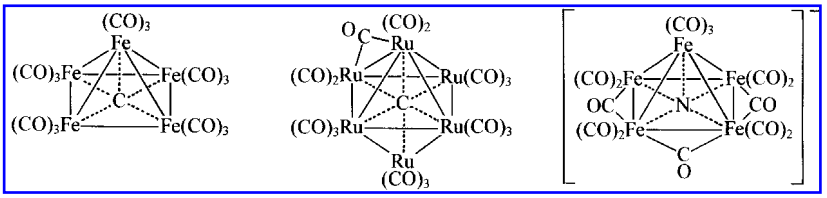
$$2\,Co_2(CO)_8 \rightleftarrows Co_4(CO)_{12} + 4\,CO + 123\ kJ.$$

Der erste Schritt des Übergangs von $Co_4(CO)_{12}$ in $Co_2(CO)_8$ besteht hier in einem reversiblen Aufbrechen einer CoCo-Bindung des Co_4-Tetraeders, gefolgt von der Spaltung einer zweiten CoCo-Bindung und der Aufnahme von Kohlenmonoxid. Umgekehrt leitet eine CO-Eliminierung den Übergang von $Co_2(CO)_8$ in $Co_4(CO)_{12}$ ein.

Unter besonderen Bedingungen erfolgt die thermische Metallcarbonyl-Clusterbildung unter Einbau von C-Atomen. Erhitzt man etwa $Ru_3(CO)_{12}$ 6 Stunden in Dibutylether auf 142 °C, so bildet sich u. a. in 30%iger Ausbeute der *tiefrote* **Carbidokomplex** $[Ru_6C(CO)_{17}]$ mit der Struktur (b), während beim Erhitzen von $Fe_3(CO)_{12}$ in Kohlenwasserstoff/Alkin-Gemischen der *schwarze* Cluster $[Fe_5C(CO)_{15}]$ (a) entsteht. Als weitere Beispiele für Carbidokomplexe seien genannt: $[Ru_5C(CO)_{15}]$ (*rot*), $[Os_5C(CO)_{15}]$ (*orangefarben*), $[Os_8C(CO)_{21}]$ (*purpurrot*), $[Rh_8C(CO)_{19}]$ (*schwarz*), $[Rh_{12}C_2(CO)_{25}]$ (*schwarz*; enthält C_2-Einheiten)[29]. Die Bildung der interstitiellen C-Atome erfolgt offensichtlich auf dem Wege einer Dis-

[29] Man kennt auch eine Reihe *gelber*, *roter*, *brauner* bis *schwarzer* **anionischer Carbidokomplexe** der Carbonyle von Mn-, Fe-, Co-, Ni-Gruppenelementen, z. B. $[Re_6C(CO)_{18}]^{4-}$ (Re_6-Oktaeder, diprotoniert), $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$ (überkapptes Re_6-Oktaeder), $[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$ (doppelt überkapptes Re_6-Oktaeder; Kappen in *trans*-Stellung), $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$ (überkapptes Re_6C-Oktaeder, monoprotoniert). $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$ (quadratische Fe_5-Pyramide), $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ (Fe_6-Oktaeder), $[Ru_6C(CO)_{16}]^{2-}$ (Ru_6-Oktaeder), $[M_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ (M = Ru, Os; vierfach-überkapptes M_6-Oktaeder), $[M_6C(CO)_{15}]^{2-}$ (M = Mn, Rh; trigonales M_6-Prisma), $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ (doppelt-überkapptes trigonales Co_6-Prisma; Kappen über Co_3-Flächen). Ihre Bildung kann u. a. durch Basenreaktion aus neutralen Carbidokomplexen erfolgen. Bestehen Metallcarbonyle aus miteinander kondensierten M_n-Polyedern, so können auch mehrere dieser Polyeder durch C zentriert vorliegen, z. B. $[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$ (Ru_6C-Oktaeder mit gemeinsamer Kante),

proportionierung $2CO \rightarrow$ „C“ $+ CO_2$ von zwei an einem Metallatom gebundenen CO-Gruppen. Den Carbidokomplexen, die als molekulare Ausschnitte aus Metallcarbiden anzusehen sind, lassen sich entsprechende „*Nitridokomplexe*“ wie etwa $[Fe_5N(CO)_{14}]^-$ (c) an die Seite stellen[29] (bezüglich des „*Hydridokomplexes*“ $[HCo_6(CO)_{15}]^-$ mit H im Zentrum eines Co_6-Oktaeders vgl. S. 1804).



(a) **$[Fe_5C(CO)_{15}]$** (b) **$[Ru_6C(CO)_{17}]$** (c) **$[Fe_5N(CO)_{14}]^-$**

Die *Strukturen der Carbidocluster* lassen sich mithilfe der *Skelettelektronen-Abzählregeln* (Wade'sche Regeln) unter der Annahme deuten, dass das Kohlenstoffatom 4 Elektronen zum Cluster beisteuert. Somit ergeben sich – da jedes Metallatom $(v + l - 12)$ Gerüstelektronen liefert (S. 1785) – für (a) insgesamt 5×8 (Fe) $+ 4$ (C) $+ 15 \times 2$ (CO) $- 5 \times 12 = 14$ Gerüstelektronen, für (b) insgesamt 6×8 (Ru) $+ 4$ (C) $+ 17 \times 2$ (CO) $- 6 \times 12 = 14$ Gerüstelektronen, was im ersteren Falle einer *nido*-Struktur mit $(2n + 4)$ Elektronen, im letzteren Falle einer *closo*-Struktur mit $(2n + 2)$ Elektronen (n = Anzahl der Metallatome im Cluster) entspricht. Vergleichbaren Bau haben somit M_n-Cluster in $[M_n(CO)_m]$ und $[M_nC(CO)_{m-2}]$, d. h. die Struktur des Fe_5- bzw. Ru_6-Clusters in (a) bzw. (b) entspricht der der hypothetischen Metallcarbonyle $Fe_5(CO)_{17}$ bzw. $Ru_6(CO)_{19}$ (das aus $Ru_6(CO)_{19}$ folgende Anion $Ru_6(CO)_{18}^{2-}$ lässt sich gewinnen). Von bekannten und unbekannten Carbidokomplexen $[M_nC(CO)_m]$ leiten sich Anionen $[M_nC(CO)_{m-1}]^{2-}$ ab[29].

Substitutionsreaktionen[28]**.** In vielen Fällen ist es möglich, die Kohlenoxid-Liganden in den Metallcarbonylen in der Wärme bzw. bei Lichteinwirkung teilweise oder – in einigen Fällen – ganz durch *andere Donoren* wie CNR, NO, PX_3, PR_3, OR_2, SR_2 usw. zu ersetzen, z. B.:

$$Fe_2(CO)_9 + 4NO \rightarrow 2Fe(CO)_2(NO)_2 + 5CO; \quad Co_2(CO)_8 + 2NO \rightarrow 2Co(CO)_3(NO) + 2CO.$$

Derartige Substitutionsreaktionen, die eine Standardmethode zur Synthese von niedrigwertigen Metallkomplexen darstellen, wurden hauptsächlich mit solchen Donoren untersucht, deren freies, die komplexe Bindung eingehendes Elektronenpaar sich am Kohlenstoff (IV. Hauptgruppe) oder an einem Element der V. bzw. VI. Hauptgruppe befindet.

Maßgebend für die **Substitutionsmöglichkeit** ist neben anderen Faktoren die Stärke der Elektronenakzeptor- und -donator-Wirkung der Liganden. Der Stickstoff in den zu den Phosphanen gruppenhomologen Aminen hat anders als Phosphor keine zur Bildung von π-Rückbindungen heranziehbaren Orbitale. Die Einwirkung von Aminen auf Metallcarbonyle führt daher vielfach nicht zur Substitution, sondern zur Valenzdisproportionierung (s. u.). Es sind jedoch einige Beispiele für *teilweise* Substitution bekannt. So ersetzt *Ammoniak* drei CO-Gruppen in $Cr(CO)_6$ und eine CO-Gruppe in $Fe(CO)_5$ unter Bildung von $[Cr(CO)_3(NH_3)_3]$ bzw. $[Fe(CO)_4(NH_3)]$ (auch Wasser vermag CO-Moleküle in $Cr(CO)_6$ zu substituieren).

Liganden wie NH_3 und H_2O sowie deren Derivate sind weniger fest als CO-Gruppen gebunden, sodass sie sich leicht substituieren lassen. Man macht sich diesen Sachverhalt dadurch zu Nutze, dass man in Metallcarbonyle intermediär labil gebundene Liganden auf photochemischem Wege einführt. Beispiele für derartige **Metallcarbonylüberträger („aktivierte Metallcarbonyle“)** sind etwa $[Cr(CO)_5(CH_2Cl_2)]$, $[Cr(CO)_3(CH_3CN)_3]$, $[Re_2(CO)_8(THF)_2]$, $[Mo(CO)_5(THF)]$, $[Fe(CO)_3(Cyclooctен)_2]$, $[Os_3(CO)_{10}(CNR)_2]$, $[Os_3(CO)_{11}(CNR)]$.

Der **Mechanismus der Substitution** der CO-Gruppen der Metallcarbonyle mit 18 Valenzelektronen der Metallatome besteht in einer CO-Abspaltung, z. B. (DE = Dissoziationsenergie der M—CO-Bindung):

$[Rh_{12}C_2(CO)_{24}]^{2-}$ (eckenverknüpfte Rh_6C-Oktaeder), $[Rh_{14}C_2(CO)_{33}]^{2-}$ (kappenverknüpfte Spezies Rh_7C = trigonales Rh_6C-Prisma mit überkappter Rh_3-Fläche), $[Co_{13}C_2(CO)_{24}]^{4-}$ und $[Rh_{15}C_2(CO)_{28}]^-$ (Co_{13}- und Rh_{15}-Cluster mit C in zwei trigonalen Co_6-Prismen bzw. Rh_6-Oktaedern). Beispiele für **anionische Nitrido-, Phosphido-, Arsenido-** und **Sulfidokomplexe** sind neben $[Fe_5N(CO)_{14}]^-$ (c) z. B. $[Ru_6N(CO)_{16}]^-$ (Ru_6-Oktaeder; vgl. $Ru_6C(CO)_{16}^{2-}$), $[Ru_{10}N(CO)_{24}]^-$ (vierfach-überkapptes Ru_6-Oktaeder, vgl. $Ru_{10}C(CO)_{24}^{2-}$), $[Rh_{14}(N)_2(CO)_{25}]^{2-}$, $[Rh_{23}(N)_4(CO)_{38}]^{3-}$, $[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$, $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$, $[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$ $[Rh_{17}(S)_2(CO)_{32}]^{3-}$. Man kennt auch einen **Boridokomplex** $[Ru_6B(CO)_{18}]^{3-}$ (trigonales Ru_6B-Prisma; dreifach protoniert).

$$Cr(CO)_6 + L \underset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons} Cr(CO)_5 + CO + L \xrightarrow{\text{rasch}} Cr(CO)_5L + CO \quad (DE = 155\,kJ/mol),$$

$$Ni(CO)_4 + L \rightleftharpoons Ni(CO)_3 + CO + L \longrightarrow Ni(CO)_3L + CO \quad (DE = 105\,kJ/mol).$$

Hierbei wächst die Substitutionsgeschwindigkeit in Richtung $Cr(CO)_6 < Fe(CO)_5 < Ni(CO)_4$ (Geschwindigkeitsverhältnis rund $10^0 : 10^5 : 10^{10}$) bzw. $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6 < Mo(CO)_6$ an. Demgegenüber werden die CO-Gruppen von Metallcarbonylen mit 17 Valenzelektronen der Metallatome auf assoziativ-aktiviertem Wege unter Bildung eines 19-Valenzelektronen- Komplexes substituiert, z. B.:

$$V(CO)_6 + L \underset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons} V(CO)_6L \xrightarrow{\text{rasch}} V(CO)_5L + CO$$

(Geschwindigkeitsverhältnis für $Cr(CO)_6$ und $V(CO)_6$ rund $10^0 : 10^{10}$). Man nutzt den Effekt der leichten Substitution von Liganden in 17-Valenzelektronen-Komplexen in der **Elektronentransfer-Katalyse**, indem man etwa katalytische Mengen von $M(CO)_m$ (18-Valenzelektronen) in Kationen $M(CO)_m^+$ (17-Valenzelektronen) überführt, die mit Liganden L rasch zu Substitutionsprodukten $M(CO)_{m-1}L^+$ abreagieren, welche dann ihrerseits unter Bildung von $[M(CO)_{m-1}L]$ Eduktmoleküle $M(CO)_m$ zu $M(CO)_m^+$ oxidieren usw. Auch die CO-Substitution in $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re) verläuft möglicherweise auf dem Wege über $M(CO)_5$ (17-Valenzelektronen).

Als Beispiele für Substitutionsprodukte seien an dieser Stelle **Metallcarbonylamine, -phosphane, -arsane,** und **-stibane** näher betrachtet (bezüglich der *Cyano-*, *Isocyano-*, *Nitrosylsubstitutionsprodukte* der Metallcarbonyle vgl. S. 1759, 1813, 1816; vgl. auch *Organylmetallcarbonyle*, S. 1859). Die Tendenz von Aminen, Phosphanen, Arsanen und Stibanen zur Substitution von CO in Metallcarbonylen nimmt ganz allgemein in folgender Reihe ab (E = P, As, Sb; X = Halogen):

$$PF_3 > ECl_3 > EH_3 > ER_3 > NR_3 \text{ und } PX_3 > AsX_3 > SbX_3.$$

So bilden sich bei der Einwirkung von PX_3 auf $Ni(CO)_4$ diamagnetische, in organischen Medien lösliche „*Tetrakis(trihalogenphosphan)nickel-Komplexe*“ $[Ni(PX_3)_4]$ (X = F/Cl/Br: *farblose* Fl./*hellgelbe* Krist./*orangerote* Krist.). Mit den homologen Chloriden $AsCl_3$ und $SbCl_3$ lassen sich nur noch partiell substituierte Derivate wie $[Mo(CO)_3(AsCl_3)_3]$, $[Ni(CO)_3(SbCl_3)]$ und $[Fe(CO)_3(SbCl_3)_2]$ isolieren. Analoges gilt für die Donoren PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$ (z. B. Bildung von $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]$, $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$) oder für mehrzähnige Phosphane. Als Beispiele für Komplexe mit „*Monophosphan*“ PH_3 (stärkerer σ-Donator, schwächerer π-Akzeptor als CO) und „*Monoarsan*“ AsH_3 seien genannt: $[CpV(CO)_3(PH_3)]$ (*rotbraun*, Smp. 110 °C), $[Cr(CO)_5(PH_3)]$ (*blassgelb*, Smp. 116 °C), $[Cr(CO)_4(PH_3)_2]$ (*gelb*, Smp. 124 °C), $[CpMn(CO)_2(PH_3)]$ (*rotbraun,* Smp. 72 °C), $[Fe(CO)_4(PH_3)]$ (*hellgelb*, Smp. 36 °C), $[CpMn(CO)_2(AsH_3)]$ (*gelb*). Auch CO-Gruppen *höherkerniger Metallcarbonyle* lassen sich durch Donoren ersetzen, z. B. $[Ru_3(CO)_{12-p}(PPh_3)_p]$ ($p = 1, 2, 3$)[30].

Besonders eingehend sind die **Trifluorphosphanmetall-Komplexe**[23] untersucht worden. Auf sie sei nachfolgend näher eingegangen. Als Folge des CO-analogen σ-*Donor-* und π-*Akzeptorcharakters* von PF_3 (Protonenaffinität von $CO/PF_3 \approx 600/660$ kJ/mol; bzgl. des π-Akzeptorverhaltens vgl. die auf S. 1789 vorgestellte Ligandenreihe) bilden CO und PF_3 viele homoleptische Metallkomplexe (vgl. Tab. 159, 160, 161 auf S. 1781, 1782, 1795), die sich sowohl in ihrer *Zusammensetzung* als auch in ihren *Strukturen* und *physikalischen Eigenschaften* ähneln. Die insgesamt etwas höhere σ-Donator- und π-Akzeptortendenz des PF_3-Liganden äußert sich etwa in der Stabilität von $Pd(PF_3)_4$ und $Pt(PF_3)_4$ ($Pd(CO)_4$ und $Pt(CO)_4$ sind nur in der Matrix unterhalb von 80 K fassbar) sowie in der Instabilität von $Mn_2(PF_3)_{10}$ und $Co_2(PF_3)_8$ (bisher im Gegensatz zu $Mn_2(CO)_{10}$ und $Co_2(CO)_8$ nicht isoliert) und anderen mehrkernigen Komplexen (anders als im Falle der CO-Komplexe $M_n(CO)_m$ konnte bisher kein PF_3-Komplex mit mehr als zwei M-Atomen mit Sicherheit nachgewiesen werden). Andererseits kennt man viele heteroleptische Metallkomplexe $L_pM(PF_3)_m$ des PF_3- wie solche des CO-Moleküls (L z. B. H, Hal, CO, CN^-, CNR, NO, PR_3, π-Organyle usw.). Eine Besonderheit der Fluorphosphangruppe besteht darin, dass sie auch in Form von PF_2 eine Brückenfunktion einnehmen kann (z. B. $[M_2[\mu\text{-}PF_2)_2(PF_3)_6]$ mit M = Fe/Co).

Die Darstellungsweisen für PF_3-Komplexe entsprechen denen der CO-Komplexe. So lässt sich $Ni(PF_3)_4$ bei 50 bar und 100 °C quantitativ aus *Nickelpulver* und PF_3 synthetisieren ($Ni + 4PF_3 \rightarrow Ni(PF_3)_4$), während die anderen Metalltrifluorphosphane zweckmäßig durch Einwirkung von PF_3 auf Metall(0)-Komplexe wie Metallcarbonyle sowie Aromatenkomplexe (z. B. $Cr(C_6H_6)_2 + 6PF_3 \rightarrow Cr(PF_3)_6 + 2C_6H_6$) oder

[30] Besonders häufig finden sich Phosphankomplexe $[Pd_n(CO)_m(PR_3)_p]$: $n/m/p$ etwa 10/12/6; 12/12/6; 16/13/9; 23/22/10; 34/24/12; 35/23/15; 39/23/16; 54/40/14; 59/32/21; 69/36/18; 145/60/30. Die zentralen Metallcluster bestehen hierbei aus kanten- und flächenüberkappten, meist miteinander kondensierten Kuboktaedern, Antikuboktaedern bzw. Ikosaedern mit einer Hülle aus terminal sowie verbrückend gebundenen CO-Gruppen und terminalen PR_3-Liganden.

Tab. 161 Trifluorphosphan-Komplexe (M/M′ = alle/die beiden schweren Gruppenelemente).

V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt
$\mathbf{V(PF_3)_6}$ *Braunrote* Krist.	$\mathbf{M(PF_3)_6}$[a] *Farblose* Krist.	$\mathbf{M'_2(PF_3)_{10}}$ *Farblose* Krist.	$\mathbf{M(PF_3)_5}$ *Farblose* Krist.	$\mathbf{M'_2(PF_3)_8}$[b] *Rote/Gelbe* Krist.	$\mathbf{M(PF_3)_4}$ *Farbl.* Flüssigk.
$\mathbf{HV(PF_3)_6}$ *Farblose* Krist.	– *Farbl.* Fl./Krist.	$\mathbf{HM(PF_3)_5}$ *Farblose* Krist.	$\mathbf{H_2M(PF_3)_4}$ *Farblose* Krist.	$\mathbf{HM(PF_3)_4}$ *Farblose* Krist.	–
–	–	$\mathbf{M(PF_3)_5^-}$ *Farblose* Salze	$\mathbf{M(PF_3)_4^{2-}}$ *Farblose* Salze	$\mathbf{M(PF_3)_4^-}$ *Farblose* Salze	–

a) Man kennt auch $\mathbf{U(PF_3)_6}$. – **b**) Die Existenz von $\mathbf{Rh_4(PF_3)_{12}}$ wird vermutet.

auf *Metallsalze in Gegenwart von Beimetallen* unter Druck bei erhöhter Temperatur (z. B. $FeI_2 + 2Cu + 5PF_3 \rightarrow Fe(PF_3)_5 + 2CuI$) dargestellt werden.

In Substitutionsreaktionen sind die komplexgebundenen PF_3-Moleküle durch andere Donoren wie NR_3, PR_3, CNR, CO ersetzbar (z. B. Bildung von $M(PF_3)_2(PPh_3I_2$, $Ni_2(PF_3)\{P(OPh)_3\}_3$, $Ni(CO)_4$). Der PF_3- und CO-Ligand können sich in den Metall(0)-Komplexen *uneingeschränkt* und *reversibel* vertreten (z. B. $Ni(PF_3)_{4-n}(CO)_n$, $Mo(PF_3)_{6-n}(CO)_n$; in letztem Falle konnten alle Verbindungen einschließlich Strukturisomeren isoliert werden). In Reduktionsreaktionen kann man durch Einwirkung u. a. von Alkalimetallen auf Trifluorphosphan-Komplexe bzw. auf Halogenotrifluorphosphan-Komplexe (s. unten) diamagnetische, gegen Oxidationsmittel sehr beständige **Trifluorphosphanmetallate** des in Tab. 161 wiedergegebenen Typs erhalten, welche sich durch Ansäuern mit Schwefel- oder Phosphorsäure – auch durch reduktive Trifluorphosphanierung von Metallsalzen in Gegenwart von H_2 herstellbare – in **Metalltrifluorphosphanwasserstoffe** (vgl. Tab. 161) umwandeln (Beispiele von hiervon abgeleiteten Substitutionsprodukten sind etwa *hellgelbes* $[HCo(PF_3)_3(CO)]$, *farbloses* $[HCo(PF_3)_3(PPh_3)]$, *orangefarbenes* $[HFe(PF_3)_3(NO)]$; jeweils trigonal-bipyramidaler Bau mit äquatorialen PF_3-Liganden). Aus der Klasse der von den Trifluorphosphanwasserstoffen durch Ersatz von H gegen Halogen abgeleiteten **Halogentrifluorphosphan-Komplexe** seien genannt: $[ReCl(PF_3)_5]$ (*farblos;* gewinnbar aus $ReCl_5/Cu/PF_3$), $[FeX_2(PF_3)_4]$ (X = Cl/Br/I; *gelb/orangefarben/tiefrot*; aus $Fe(PF_3)_5/X_2$) und $[MI(PF_3)_4]$ (M = Co/Ir: *braun/gelb*; aus $HCo(PF_3)_4$ bzw. $Ir_2(PF_3)_4$ und I_2).

Oxidationsreaktionen[28]**.** Unter den Oxidationsreaktionen der Metallcarbonyle ist besonders deren Umsetzung mit *Halogenen* wichtig, da sie zu der wichtigen Klasse der **Metallcarbonylhalogenide $\mathbf{M(CO)_mX_p}$** führt (vgl. Tab. 162), unter denen $Pt(CO)_2Cl_2$ als „*erstes*" aller Metallcarbonyle entdeckt wurde[24]:

Tab. 162 Metallcarbonylhalogenide (M/M′ = alle/die beiden schweren Gruppenelemente; X = Cl, Br, I).

Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os		Co, Rh, Ir		Ni, Pd, Pt
$[M(CO)_4X_2]_2$	$[M(CO)_5X]$	$[M(CO)_4X_2]$[a]	$[M(CO)_2X_2]_x$	$[Co(CO)_4X]$	$[M'(CO)_2X]_2$	$[M'(CO)_2X_2]$[d]
$[M(CO)_5X]^-$	$[M(CO)_4X]_2$	$[M(CO)_3X_2]_2$	$Os(CO)_4X$	$[Co(CO)X_2]$	$[Ir(CO)_3F_3]$[c]	**Cu, Ag, Au**
			$[M'(CO)_3X]$[b]		$[Ir(CO)_2X_3]_2$	$[M(CO)Cl]_2$

a) Auch $[Fe(CO)_3X_3]^-$, $[Fe(CO)_2X_4]^{2-}$. – **b**) Auch $[Ir(CO)_3X_2]^-$. – **c)** Kein $[Ir(CO)_3X_3]^-$, aber $[Ir(CO)_3X_4]^-$ und $[Ir(CO)_3X_5]^{2-}$. – **d)** Kein $[Ni(CO)_2X_2$, aber von $Ni(CO)_4$ abgeleitetes $[Ni(CO)_3X]^-$.

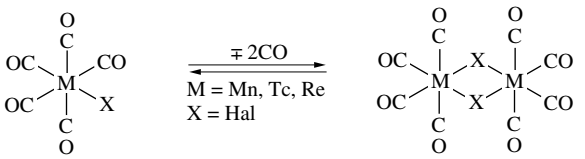
Die Carbonylhalogenide besitzen vielfach *Edelgaskonfiguration* und stellen ihrerseits wichtige *Ausgangsverbindungen* für weitere Synthesen dar (z. B. für gemischte Metallcarbonyle, Metallcarbonyl-Kationen, vgl. S. 1791, 1811).

Da die Zentralatome in den Carbonylhalogeniden formal positiv geladen sind, also weniger Elektronen für π-Rückbindungen zur Verfügung stellen können als in den reinen Carbonylen, wird das Beständigkeitsmaximum, das bei den Metallcarbonylen in der VI. Nebengruppe liegt, für die Metallcarbonylhalogenide um eine oder zwei Gruppen im Periodensystem nach rechts zu den elektronenreicheren Metallen hin verschoben. Dementsprechend treten bei den Metallen Pd und Pt der VIII. Nebengruppe, die keine beständigen Carbonyle bilden, die stabilen Carbonylhalogenide $M(CO)_2X_2$ in den Vordergrund (Entsprechendes gilt für die Elemente der I. Nebengruppe), während von Chrom der VI. Nebengruppe nur das wenig beständige, paramagnetische Carbonylhalogenid $Cr(CO)_5I$ (17-Valenzelektronen) bekannt ist.

Die im Vergleich mit den reinen Metallcarbonylen schwächere M—CO-Bindung der Carbonylhalogenide ermöglicht naturgemäß einen besonders leichten Austausch der CO-Moleküle gegen Liganden L wie PR_3, CNR usw. So sind eine Vielzahl von *Derivaten* $M(CO)_mX_pL_o$ der Metallcarbonylhalogenide bekannt, deren Zentralatome ebenfalls Edelgaskonfiguration besitzen.

Besonders zahlreich sind die Verbindungen in der Eisengruppe Fe, Ru, Os. So lassen sich bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Iod auf Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ bei tiefen Temperaturen (−35, −10 bzw. 0 °C) auf dem Wege über CO-abspaltende Eisenpentacarbonyldihalogenide $[Fe(CO)_5X_2]$, *„Eisentetracarbonyldihalogenide"* $[Fe(CO)_4X_2]$ (X = Cl, Br, I) isolieren (*braune* Feststoffe, die sich bei 10, 55 bzw. 75 °C zersetzen). In diesen Verbindungen hat das (formal) positiv zweiwertige Eisen Edelgaskonfiguration (Fe^{2+} besitzt 24 Elektronen; hinzu kommen $6 \times 2 = 12$ Elektronen der Liganden, sodass dem Eisen insgesamt $24 + 12 = 36$ Elektronen angehören). Mit zunehmender Temperatur verlieren die Eisencarbonylhalogenide $[Fe(CO)_4X_2]$ erst ein, dann zwei CO unter Bildung von $[Fe(CO)_3X_2]$ und $[Fe(CO)_2X_2]$. Die Edelgaskonfiguration des Eisens bleibt in diesen Verbindungen dadurch erhalten, dass die Eisenatome über Halogenbrücken Fe—X—Fe miteinander verbunden sind. Die CO-Gruppen in $Fe(CO)_4X_2$ lassen sich gegen X^- austauschen. Die *„Ruthenium-"* und *„Osmiumcarbonylhalogenide"* sind stabiler als die entsprechenden Eisenverbindungen. Hier wurden z. B. die Verbindungen $[Ru(CO)_4X_2]$, $[Ru(CO)_2X_2]_x$, $Os(CO)_4X_2$, $[Os(CO)_4X]_2$, $[Os(CO)_3X_2]_2$ und $[Os(CO)_2X_2]_x$ isoliert.

In den zweikernigen Carbonylen $M_2(CO)_{10}$ der Mangangruppe (M = Mn, Tc, Re) ist eine *oxidative* Öffnung der Metall-Metall-Bindung durch Halogen möglich; es bilden sich dabei Verbindungen des Typus $[Mn(CO)_5X]$ und $[Re(CO)_5X]$ (d), die Edelgaskonfiguration besitzen ($24 + 6 \times 2 = 36$ bzw. $74 + 6 \times 2 = 86$ Elektronen) und thermisch zu dimeren Verbindungen $[M(CO)_4X]_2$ zersetzt werden können, in denen die Verbrückung zwischen den Metallatomen M gemäß (e):



(d) **$[M(CO)_5X]$** (e) **$[M_2(CO)_8X_2]$**

über Halogenbrücken erfolgt, sodass ebenfalls Edelgasstruktur vorliegt. Durch Einwirkung von Pyridin können die dimeren Verbindungen (e) unter Erhaltung der Edelgaskonfiguration zu monomeren Verbindungen $M(CO)_3(py)_2X$ depolymerisiert werden; z. B.: $[Mn(CO)_4I]_2 + 4\,py \rightarrow 2[Mn(CO)_3(py)_2I] + 2\,CO$.

Auch die zu den Carbonylhalogeniden $[M(CO)_5X]$ der Mangangruppe isoelektronischen und daher einfach negativ geladenen Carbonyliodide der Chromgruppe, $[M(CO)_5I]^-$ (M = Cr, Mo, W), sind bekannt. Weiterhin entstehen durch Behandlung der Hexacarbonyle $M(CO)_6$ (M = Mo, W) mit Halogen X_2 (X = Br, I) bei UV-Bestrahlung die Carbonylhalogenide $[M(CO)_4X_2]_2$, in denen das Zentralatom M 7fach koordiniert ist und deshalb Edelgaskonfiguration besitzt.

Die Einwirkung von Halogenen X_2 bei Raumtemperatur auf die Carbonyle der Metalle der Cobalt- und Nickelgruppe führt zur vollständigen Zersetzung der Carbonyle; es entstehen die entsprechenden Metallhalogenide MX_n. Bei *tiefer* Temperatur konnten die Carbonylhalogenide $[Co(CO)_4X]$ (Kr-Elektronenkonfiguration des Cobalts von $26 + 10 = 36$ Elektronen) nachgewiesen werden (stabil sind davon abgeleitete Phosphanderivate $[Co(CO)_2(PR_3)_2X]$); auch lässt sich $Ir_4(CO)_{12}$ durch XeF_2 in HF (fl.) zu $Ir(CO)_3F_3$ fluorieren. Im Falle von Rh, Ir, Pd und Pt kann man umgekehrt in die Metallhalogenide Kohlenstoffmonoxid einführen und erhält so $[Co(CO)X_2]$, $[M'(CO)_3X]$ und $[M'(CO)_2X]_2$ (M′ = Rh, Ir), $[Ir(CO)_2X_3]_2$ und $[M'(CO)_2X_2]$ (M′ = Pd, Pt). $[Ir(CO)_2X]$ sowie $[Ir(CO)_2X_3]_2$ bilden die Halogenokomplexe $[Ir^{I}(CO)_2X_2]^-$, $[Ir^{III}(CO)_2X_4]^-$, $[Ir^{III}(CO)_2X_5]^{2-}$. Für Elemente der Kupfergruppe gilt Entsprechendes (z. B. Bildung von $[Cu(CO)Cl]_2$, $[Cu(en)(CO)]Cl$ oder $Au(CO)Cl$).

Reduktionsreaktionen.[28] Die *Reduktion* der Metallcarbonyle mit *Alkalimetallen* in flüssigem Ammoniak, mit *Natriumamalgam* in Ether usw. führt zu den **Carbonylmetallaten $M(CO)_n^{m-}$**, die weiter unten (S. 1799) eingehend behandelt werden sollen. Ihre hohe Bildungstendenz folgt u. a. daraus, dass in einigen Fällen sogar das in den Carbonylen gebundene *Kohlenoxid* als Reduktionsmittel wirkt, wenn man die Carbonyle mit *starken Basen* zur Umsetzung bringt.

Lässt man z. B. *„Eisenpentacarbonyl"* $Fe(CO)_5$ oder *„Chromhexacarbonyl"* $Cr(CO)_6$ auf eine $Ba(OH)_2$-Lösung einwirken, so wird eines der fünf bzw. sechs CO-Moleküle durch **Basenreaktion** der Carbonyle hydrolytisch als Kohlensäure abgespalten und als Bariumcarbonat $BaCO_3$ gefällt:

$$Fe(CO)_5 + 2OH^- \rightarrow Fe(CO)_4^{2-} + H_2CO_3 \ (\xrightarrow{+2OH^-} CO_3^{2-} + 2H_2O);$$
$$Cr(CO)_6 + 2OH^- \rightarrow Cr(CO)_5^{2-} + H_2CO_3 \ (\xrightarrow{+2OH^-} CO_3^{2-} + 2H_2O).$$

Ganz entsprechend bilden sich aus den mehrkernigen Eisencarbonylen $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ die mehrkernigen Carbonylmetalle $Fe_2(CO)_8^{2-}$ bzw. $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ (bezüglich des Bildungsmechanismus vgl. weiter unten).

Verwendet man *schwache Basen* wie Ammoniak, Ethylendiamin (en), Pyridin (py), o-Phenanthrolin, Alkohole usw., so bilden sich die Carbonylmetallate unter **Valenzdisproportionierung** des Zentralmetalls, z. B. nach $2Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{2-}$ oder $3Co^0 \rightarrow Co^{2+} + 2Co^-$. Lässt man etwa „en" auf $Fe_3(CO)_{12}$ einwirken, so entstehen je nach der Temperatur drei-, zwei- bzw. einkernige Carbonylferrate:

$$4[\overset{0}{Fe}_3(CO)_{12}] \rightarrow \underbrace{3[\overset{+2}{Fe}(en)_3][\overset{-2/3}{Fe}_3(CO)_{11}]}_{+9en,\ -15CO\ (40\,^\circ C)} \rightarrow \underbrace{4[\overset{+2}{Fe}(en)_3][\overset{-1}{Fe}_2(CO)_8]}_{+3en,\ -CO\ (90\,^\circ C)} \rightarrow \underbrace{6[\overset{+2}{Fe}(en)_3][\overset{-2}{Fe}(CO)_4]}_{+6en,\ -8CO\ (145\,^\circ C)}$$

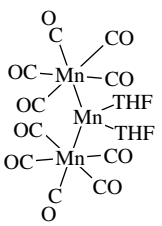
Mit „py" kann in reversibler Reaktion sogar ein vierkerniges Carbonylferrat aufgebaut werden:

$$5\overset{0}{Fe}_3(CO)_{12} + 18py \underset{(85\,^\circ C)}{\rightleftharpoons} 3[\overset{+2}{Fe}(py)_6][\overset{-1/2}{Fe}_4(CO)_{13}] + 21CO.$$

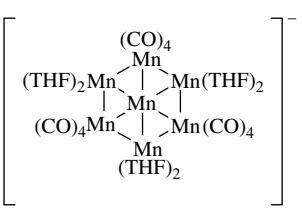
Dicobaltoctacarbonyl reagiert mit *Ammoniak* im wässrigen Medium gemäß: $3Co_2(CO)_8 + 12NH_3 \rightarrow 2[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2 + 8CO$. Die Disproportionierung ist hier sogar mit *Hydroxid*-Ionen OH^- als Base möglich; in diesem Falle verläuft jedoch gleichzeitig noch die oben erwähnte Basenreaktion:

$$3\overset{0}{Co}_2(CO)_8 + 12H_2O \xrightarrow[Disproportionierung]{} 2[\overset{+2}{Co}(H_2O)_6][\overset{-1}{Co}(CO)_4]_2 + 8CO;$$
$$\overset{0}{Co}_2(CO)_8 + 4\ OH^- + \overset{+2}{CO} \xrightarrow[Basenreaktion]{} 2\overset{-1}{Co}(CO)_4^- + \overset{+4}{CO}_3^{2-} + 2H_2O.$$

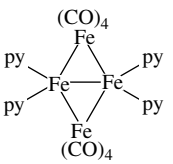
Dimangandecacarbonyl reagiert mit Tetrahydrofuran THF in Anwesenheit von $AlMe_3$ (als CO-Fänger) gemäß: $3Mn_2(CO)_{10} + 12THF \rightarrow 2[Mn(THF)_6][Mn(CO)_5]_2 + 10CO$. Unter geeigneten Bedingungen erhält man – möglicherweise als Kondensationsprodukt des Salzes – auch die Verbindung $(CO)_5Mn$-$Mn(THF)_2$—$Mn(CO)_5$ (f), in welcher die mit unterschiedlichen Donoren koordinierten Mn-Zentren nicht elektro-, sondern kovalent unter Ausbildung einer Kette aus drei Mn-Atomen miteinander verknüpft sind. Es lässt sich des Weiteren die Verbindung $Mn[Mn_7(THF)_6(CO)_{12}]_2$ isolieren, in welcher zwei $[Mn_7(THF)_6(CO)_{12}]^-$-Ionen (g) über O-Atome von jeweils 3 CO-Gruppen mit Mn^{2+} (oktaedrische Koordination) sandwich-artig verknüpft sind (vgl. hierzu auch $[In\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$, S. 1803). In entsprechender Weise führt die Redoxdisproportionierung von $Fe(CO)_5$ bzw. $Co_2(CO)_8$ mit Pyridin py unter geeigneten Bedingungen zu den Spezies (h) bzw. (i), in welchen mit unterschiedlichen Donoren koordinierte Metallatome kovalent miteinander verbunden sind (man kennt auch den mit (h) verwandten Komplex $[Mn_2Fe_2(THF)_4(CO)_8]$).



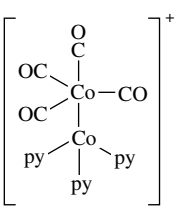
(f) **$[Mn_3(THF)_2(CO)_{10}]$**



(g) **$[Mn_7(THF)_6(CO)_{12}]^-$**



(h) **$[Fe_4py_4(CO)_8]$**

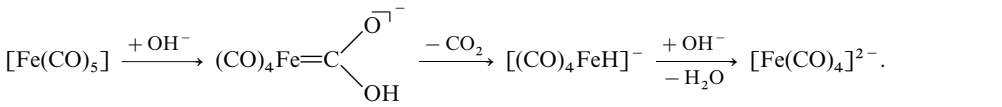


(i) **$[Co_2py_3(CO)_4]^+$**

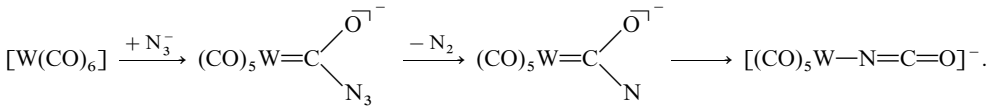
Die angesprochenen (neutralen oder ionischen) Metallclusterverbindungen stellen als **Metallclusterkomplexe vom gemischten Typ** ein *Bindeglied* zwischen den **Metallclusterkomplexen vom Halogenid-Typ** (S. 1756) einerseits und vom **Carbonyl-Typ** (S. 1780) andererseits dar und enthalten sowohl durch härtere Donoren wie Hal^-, OR_2, NR_3 ohne wesentlichen π-Akzeptorcharakter koordinierte Metallatome in höherer Oxidationsstufe (Halogenid-Typ), als auch durch weichere Donoren wie CO mit deutlichem π-Akzeptorcharakter koordinierte Metallatome (Carconyl-Typ), z. B. (f):

$(CO)_5Mn^{-I}—Mn^{II}(THF)_2—Mn^{-I}(CO)_5$; (g) zerfällt in Lösung in donorstabilisiertes Mn^{2+} und $Mn(CO)_4^{3-}$. Während Verbindungen des Halogenid- und Carbonyl-Typs „*geschlossene*" Metallcluster enthalten, weisen solche vom gemischten Typ „*offene*" Metallcluster auf (f, g, h, i).

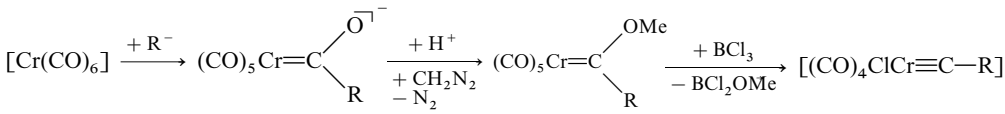
Säure-Base-Reaktionen. Bei einer Reihe von Reaktionen wirken die Metallcarbonyle als (Lewis)-**Säuren** und addieren basische Agentien an Kohlenstoff eines CO-Liganden. So wird die „*Basenreaktion*" der Metallcarbonyle mit Laugen (s. oben) durch einen Angriff eines *Hydroxidions* OH^- auf eine CO-Gruppe eingeleitet, z. B.:



Bei der Reaktion von $W(CO)_6$ mit *Azid* N_3^- wird nach entsprechendem Mechanismus ein CO-Ligand in *Isocyanat* CNO^- übergeführt:



Bei der Umsetzung von Metallcarbonylen wie $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) mit *Organyl-Anionen* R^- (z. B. CH_3^-, $C_6H_5^-$) lassen sich die Additionsprodukte sogar als solche isolieren; sie können in „*Carbenkomplexe*" (Näheres S. 1829) umgewandelt werden, welche ihrerseits in einigen Fällen in „*Carbinkomplexe*" (Näheres S. 1832) überführbar sind, z. B.:



Metallcarbonyle wirken allerdings nicht nur als Säuren, sondern in einigen Fällen auch als **Basen**. So vermag z. B. $Fe(CO)_5$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$ *Protonen* unter Bildung von $HFe(CO)_5^+$, $HRu_3(CO)_{12}^+$, $HOs_3(CO)_{12}^+$, $H_2Ir_4(CO)_{12}^{2+}$ zu addieren. Auch lassen sich Lewis-Säuren aus Sauerstoffatome der CO-Gruppen von Metallcarbonylen anlagern.

2.1.4 Verwendung

Wegen vieler struktureller und bindungsbezogener Ähnlichkeiten zwischen katalytisch wirksamen *Metalloberflächen* und *Metallclustern* hat man höherkernige Metallcarbonyle bzw. *Carbonylmetallate* eingehend hinsichtlich ihres katalytischen Potentials studiert. Tatsächlich weisen letztere vielfach homogenkatalytische Aktivitäten auf (z. B. $Rh_{12}(CO)_{34}^{2-}$ bezüglich der Fischer-Tropsch-Synthese), haben aber aufgrund ihrer zu geringen Stabilität als Katalysatoren bisher keine praktische Bedeutung erlangt. Auch ist ihre katalytische Aktivität wegen der koordinativen Sättigung der Clusteroberflächen meist geringer als die der nur mäßig mit Liganden belegten Metalloberflächen (Clusteroberflächen müssen durch Ligandenablösung erst aktiviert werden). Andererseits spielen einkernige Komplexe einiger Übergangsmetalle M die neben anderen Liganden auch koordiniertes CO aufweisen, eine wichtige Rolle als „*Katalysatoren*" bei einer Reihe organischer Synthesen (vgl. S. 1872), z. B. der *Alken-* und *Alkincarbonylierung* (M = Ni, Co, Fe), der *Hydroformylierung* (M = Co), der *Alkenisomerisierung* (M = Co), der *Alkinoligomerisierung* (M = Ni), der *Methancarbonylierung* (M = Rh), der *Alkenmetathese* (M = Mo). Ferner finden Metallcarbonyle zur „*Metall-Reindarstellung*" (besonders wichtig: Ni-Reinigung nach dem *Mondverfahren*) sowie zur „CO-*Entfernung*" aus Gasen Verwendung (Bildung von $[Cu(CO)Cl]_2$ bzw. $[Cu(NH_3)_2(CO)]^+$ bei der Einwirkung von Konvertgas auf $CuCl_2^-$- oder $Cu(NH_3)_n^+$-haltige Lösungen; S. 264). Früher setzte man Metallcarbonyle auch als *Antiklopfmittel* ein.

2.2 Die Metallcarbonyl-Anionen, -Hydride und -Kationen[23,31]

Wegen des hohen π-Elektronenakzeptor-Charakters von Kohlenstoffmonoxid vermag der CO-Ligand Übergangsmetall-*Anionen* in besonderer Weise zu stabilisieren, während er umgekehrt weniger zur Komplexbildung mit Übergangsmetall-*Kationen* tendiert. Hydride, Halogenide und verwandte Verbindungen MX_n mit M der Oxidationsstufen $+1$ oder $+2$ komplexieren in einigen Fällen CO (vgl. S. 1795, 1811). Demgemäß ist die Zahl und Clustervielfalt von „*Metallcarbonyl-Anionen*" („*Carbonylmetallate*") bzw. der davon abgeleiteten *protonierten Spezies* („*Metallcarbonylhydride*", „*Metallcarbonylwasserstoffe*") viel größer als die der bisher bekannten *neutralen* Metallcarbonyle, die Zahl der „*Metallcarbonyl-Kationen*" („*Metallcarbonyl-Salze*") eher bescheiden. Die Stabilisierung der Anionen (sichtbarer Ausdruck: CO-Wellenzahlenerniedrigung[27]) ist so groß, dass viele mehrkernige Carbonylmetallate existieren, zu denen keine isoelektronischen Metallcarbonyle bekannt sind.

2.2.1 Metallcarbonyl-Anionen[23,31]

Überblick. Wie die Tab. 163 lehrt, bilden die Übergangsmetalle einfach, zweifach und auch mehr als zweifach geladene **ein-** sowie **mehrkernige Carbonylmetallate $M_n(CO)_m^{p-}$**. In ihnen wird fast immer eine *Edelgaskonfiguration* der Zentralatome durch Ausbildung normaler oder Elektronenmangel-Bindungen erreicht (s. u.), weshalb die Anionen in der Regel *diamagnetisch* sind. Die Formeln der Carbonylmetallate leiten sich dementsprechend wie folgt von den Formeln der neutralen diamagnetischen Metallcarbonyle (Tab. 159, 160) ab: (i) durch Ersatz einer CO-Gruppe gegen zwei Elektronen bzw. – in Ausnahmefällen – von zwei CO-Gruppen gegen vier Elektronen (z. B. $Fe(CO)_5 \rightarrow Fe(CO)_4^{2-}$; $Cr(CO)_6 \rightarrow Cr(CO)_5^{2-} \rightarrow Cr(CO)_4^{4-}$); (ii) durch Ersatz von MM-Bindungen durch jeweils ein Elektron (z. B. $Mn_2(CO)_{10} \rightarrow 2\,Mn(CO)_5^-$; $Co_2(CO)_8 \rightarrow 2\,Co(CO)_4^-$); (iii) durch Ersatz des Zentralmetalls M′ in $M'_n(CO)_m$ gegen ein *n*-fach negativ geladenes, *p* Gruppen links von M′ im Periodensystem stehendes Metallanion M^{p-} (*isovalenzelektronische Metallcarbonyle*; zum Beispiel $Ni(CO)_4 \rightarrow Co(CO)_4^- \rightarrow Fe(CO)_4^{2-} \rightarrow Mn(CO)_4^{3-} \rightarrow Cr(CO)_4^{4-}$; $Mn_2(CO)_{10} \rightarrow Cr_2(CO)_{10}^{2-}$; $Fe_3(CO)_{12} \rightarrow Mn_3(CO)_{12}^{3-}$). Die durch Anwendung dieser Regeln in umgekehrtem Sinne aus den Carbonylmetallaten folgenden neutralen Metallcarbonyle existieren allerdings in vielen Fällen nicht (z. B. $Fe_4(CO)_{13}^{2-} \not\rightarrow Fe_4(CO)_{14}$; $2\,V(CO)_6^- \not\rightarrow V_2(CO)_{12}$).

Strukturen. Die einkernigen Carbonylmetallate (Tab. 163) sind analog den mit ihnen *isovalenzelektronischen* Metallcarbonylen strukturiert (vgl. Fig. 352, S. 1784). Demgemäß besitzen $M(CO)_6^{2-}$ (M = Ti, Zr, Hf) sowie $M(CO)_6^-$ (M = V, Nb, Ta) wie $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) *oktaedrischen* Bau, $M(CO)_5^{3-}$

[31] **Literatur.** Carbonylmetallate. W. Hieber, W. Beck, G. Braun: „*Anionische Kohlenoxid-Komplexe*", Angew. Chem. **72** (1960) 795–802; R. B. King: „*Reactions of Alkali Metal Carbonyls and Related Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **2** (1964) 157–256; M. I. Bruce, F. G. A. Stone: „*Nucleophile Reaktionen von Carbonylmetall-Anionen mit Fluorkohlenstoffverbindungen*", Angew. Chem. **80** (1968) 835–841; Int. Ed. **7** (1968) 747; P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano: „*High Nuclearity Metal Carbonyl Clusters*", Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 285–344; M. Y. Darensbourg: „*Ion Pairing Effects on Transition Metal Carbonyl Anions*", Progr. Inorg. Chem. **33** (1985) 221–274; J. E. Ellis: „*Highly Reduced Metal Carbonyl Anions: Synthesis, Characterisation and Chemical Properties*", Adv. Organomet. Chem. **31** (1990) 1–51; „*Adventures with Substances Containing Metals in Negative Oxidation States*", Inorg. Chem. **45** (2006) 3167–3186. – Metallcarbonylhydride. R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle: „*Structures of Transition-Metal-Hydride Complexes*", Acc. Chem. Res. **12** (1979) 176–183; R. G. Pearson: „*The Transition-Metal Hydrogen Bond*", Chem. Rev. **85** (1985) 41; A. P. Humphries, H. D. Kaesz: „*The Hydrido-Transition Metal Cluster Complexes*", Progr. Inorg. Chem. **25** (1979) 145–222. – Metallcarbonylkationen. E. W. Abel, S. P. Tyfield: „*Metal Carbonyl Cations*", Adv. Organomet. Chem. **8** (1970) 117–165; W. Beck, K. Sünkel: „*Metal Complexes of Weakly Coordinating Anions. Precursors of Strong Cationic Organometallic Lewis Acids*", Chem. Rev. **88** (1988) 1405–1421; H. Willner, F. Aubke: „*Homoleptische Carbonylkomplex-Kationen der elektronenreichen Metalle: Bindung in supersauren Medien sowie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung*", Angew. Chem. **109** (1997) 2506–2530; Int. Ed. **36** (1997) 2402; Q. Xu: „*Metal carbonyl cations: generation, characterization, and catalytic application*", Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 83–108.

Tab. 163 Homoleptische Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylmetallate; n = Nuklearität).[a)]

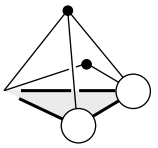
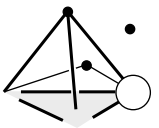
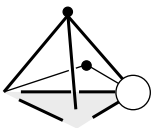
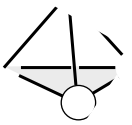
n	Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt
1[b)]	$M(CO)_6^{2-}$ $M(CO)_5^{4-}$ [c)]	$M(CO)_5^-$ $M(CO)_5^{3-}$	$M(CO)_5^{2-}$ $M(CO)_4^{4-}$	$M(CO)_5^-$ $M(CO)_4^{3-}$	$M(CO)_4^{2-}$ – [d)]	$M(CO)_4^-$ $M(CO)_3^{3-}$	– [e)] – [e)]
2 **3**	– –	– –	$M_2(CO)_{10}^{2-}$ $M_3(CO)_{14}^{2-}$	$M_2(CO)_9^{2-}$ $M_3(CO)_{12}^{3-}$ [f)]	$Fe_2(CO)_8^{2-}$ $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$	– [g)] $Co_3(CO)_{10}^-$	$Ni_2(CO)_6^{2-}$? $Ni_3(CO)_8^{2-}$?
4 **5**	– –	– –	$Mo_4(CO)_{17}^{2-}$? $Mo_5(CO)_{19}^{2-}$?	$Re_4(CO)_{16}^{2-}$ –	$M_4(CO)_{13}^{2-}$ [h)] $Os_5(CO)_{15}^{2-}$	$M'_4(CO)_{11}^{2-}$ [i)] $Rh_5(CO)_{15}^{2-}$	– $Ni_5(CO)_{12}^{2-}$
6	– –	– –	– –	– –	$Ru_6(CO)_{18}^{2-}$ $Os_6(CO)_{18}^{2-}$	$M_6(CO)_{15}^{2-}$ $M'_6(CO)_{14}^{4-}$ [k)]	$Ni_6(CO)_{12}^{2-}$ $Pt_6(CO)_{12}^{2-}$
> 6	$Ru_{14}(CO)_{25}^{4-}$	$Os_n(CO)_{2n+6}^{2-}$ (n = 7–10) $Os_{17}(CO)_{36}^{2-}$ $Os_{20}(CO)_{40}^{p-}$ (p = 0–4)	$Rh_7(CO)_{16}^{3-}$ $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$ $Rh_{13}(CO)_{24}^{5-}$ $Rh_{14}(CO)_{26}^{2-}$	$Rh_{14}(CO)_{25}^{4-}$ $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$ $Rh_{17}(CO)_{30}^{3-}$ $Rh_{22}(CO)_{37}^{4-}$	$Ir_8(CO)_{20}^{2-}$ $Ir_8(CO)_{22}^{2-}$ $Ir_9(CO)_{19}^{3-}$ $Ir_{14}(CO)_{25}^{2-}$	$[Ni_3(CO)_6]_x^{2-}$ $Ni_9(CO)_{18}^{2-}$ $Ni_{12}(CO)_{21}^{4-}$ $Ni_{38}(CO)_{44}^{2-}$ (x = 2–5)	$[Pt_3(CO)_6]_y^{2-}$ $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$ $Pt_{26}(CO)_{32}^{2-}$ $Pt_{38}(CO)_{44}^{2-}$ (y = 2–6)

a) Man kennt auch eine Reihe **gemischter Carbonylmetallate** $[M_nM'_{n'}(CO)_m]^{p-}$ (z. B. $M_3M'(CO)_{13}^-$ mit M = Ru, Os und M′ = Co, Rh, Ir; $Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}^{4-}$, $Ni_{26}Pd_{20}(CO)_{54}^{6-}$, $Ni_{36}Pt_4(CO)_{45}^{6-}$, $Ni_{37}Pt_4(CO)_{46}^{6-}$, $Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}^{6-}$, ferner **Heterocarbonylmetallate** $[M_n(CO)_mE_o]^{p-}$ mit Heteroatomen E in Metallatomkäfigen M_n, z. B. Nitrido- und Carbidocarbonylmetallate (vgl. Anm. 29). – **b**) Die in der 2. Reihe stehenden Anionen werden zu den **hochreduzierten Metallcarbonylanionen** („*Ellis-Carbonylate*“) gezählt. – **c**) In Form von Stannylderivaten $(R_3Sn)_pM(CO)_5^{p-4}$ bekannt. – **d**) In Form von $M(CO)_3^{4-}$ zu erwarten. – **e**) In Form von $M(CO)_3^{2-}$ bzw. $M(CO)_2^{4-}$ zu erwarten. – **f**) Man kennt auch $Mn_3(CO)_{14}^-$. – **g**) In Form von $M_2(CO)_7^{2-}$ zu erwarten. – **h**) Man kennt auch $Ru_4(CO)_{12}^{4-}$. – **i**) M′ = Rh, Ir. – **k**) M′ = Co, Rh.

(M = V, Nb, Ta), $M(CO)_5^{2-}$ (M = Cr, Mo, W) sowie $M(CO)_5^-$ (M = Mn, Tc, Re) wie $M(CO)_5$ (M = Fe, Ru, Os) *trigonal-bipyramidalen* Bau und $M(CO)_4^{4-}$ (M = Cr, Mo, W), $M(CO)_4^{3-}$ (M = Mn, Tc, Re), $M(CO)_4^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) sowie $M(CO)_4^-$ (M = Co, Rh, Ir) wie $M(CO)_4$ (M = Ni, Pd, Pt) *tetraedrischen* Bau ($Mn(CO)_5^-$ ist in $Mn(THF)_6^{2+}$-Salz trigonal-bipyramidal, im PPh_4^+-Salz quadratisch-pyramidal gebaut). Für die Strukturen der zwei- und dreikernigen Carbonylmetallate gilt Analoges: $M_2(CO)_{10}^{2-}$ (M = Cr, Mo, W) ≙ $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re); $M_2(CO)_9^{2-}$ (M = Mn, Tc, Re) ≙ $M_2(CO)_9$ (M = Fe, Ru, Os); $Mn_3(CO)_{12}^{3-}$ ≙ $Fe_3(CO)_{12}$; $Ni_2(CO)_6^{2-}$ ≙ $Cu_2(CO)_6$ (dem Carbonylat $Mn_3(CO)_{14}^-$ kommt Kettenstruktur $(CO)_5Mn—Mn(CO)_4—Mn(CO)_5^-$ zu). Allerdings können sich isovalenzelektronische Verbindungen in der Zahl brückengebundener CO-Liganden unterscheiden. So enthält $Fe_2(CO)_8^{2-}$ im Gegensatz zu $Co_2(CO)_8$ in fester Phase (zwei verbrückende CO-Gruppen) nur endständige CO-Moleküle.

Auch der Übergang neutraler Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ in verwandte, CO-ärmere Di- oder Tetraanionen $M_n(CO)_{m-1}^{2-}$ bzw. $M_n(CO)_{m-2}^{4-}$ ist in der Regel mit einer Umgruppierung von CO-Liganden verbunden. Z. B. weist $Fe_3(CO)_{12}$ (Fig. 352) neben endständigen nur μ_2-gebundene, $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ (Fig. 354) aber zusätzlich μ_3-gebundene CO-Gruppen auf (vgl. hierzu auch $M_4(CO)_{12}/M_4(CO)_{11}^{2-}$ mit M = Rh, Ir und $M_6(CO)_{16}/M_6(CO)_{15}^{2-}/M_6(CO)_{14}^{4-}$ mit M = Co, Rh, Ir). Die Struktur von $Co_3(CO)_{10}^-$ (Fig. 354) lässt sich aus der von $Co_4(CO)_{12}$ herleiten, indem man eine $Co(CO)_3^+$-Ecke durch ein hiermit isolobales CO ersetzt. Die Carbonylmetallate $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ und $Co_3(CO)_{10}^-$ enthalten hierbei alle bei Metallcarbonylen auftretenden Strukturmerkmale: Metall-Metall-Bindungen, endständige CO-Liganden, CO-Brücken zwischen zwei sowie zwischen drei Metallatomen.

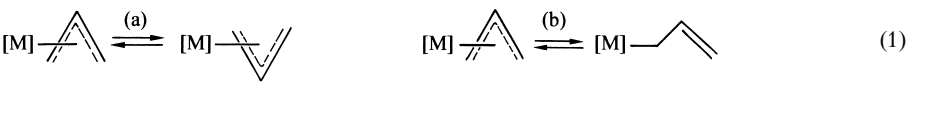
Den vier- bis zehnkernigen Carbonylmetallaten (Tab. 163) kommen die in Fig. 354 wiedergegebenen Strukturen zu. Der Clusterbau lässt sich hier wie im Falle der neutralen Metallcarbonyle (s. dort) über die **Skelettelektronen-Abzählregel** veranschaulichen. Gemäß dieser schon häufiger angewandten Regeln von Wade und Mingos (S. 1060, 1786) nehmen Cluster aus n Übergangsmetallatomen bei Vorliegen von $(2n + \cdots 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, \cdots)$ Clusterelektronen die nachfolgend wiedergegebenen Strukturen aus entkappten, unveränderten oder überkappten Polyedern ein (eine Aussage darüber, welche Ecke im Polyeder entkappt oder überkappt wird, machen die Wade-Mingos-Regeln nicht). Die Clusterelektronenzahl Z ergibt sich hierbei als Summe der Valenzelektronen V aller M-Atome sowie der Summe der den Metallatomen bereitgestellten Ligandenelektronen L, zuzüglich der negativen Ladungen und abzüglich von 12 Elektronen für jedes der n-Clusteratome:

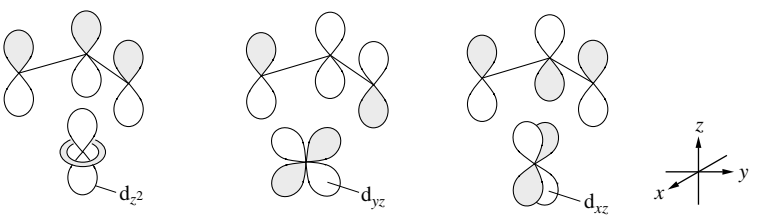
„*Allyl*" und seine *Vinylogen* bilden mit fast allen Übergangsmetallen Komplexe. So kennt man etwa vom Grundkörper folgende **homoleptischen Allylmetallkomplexe**: $[M(C_3H_5)_2]$ mit M = Ni, Pd, Pt (Fig. 364a), ferner $[M(C_3H_5)_3]$ mit M = V, Cr, Fe, Ge, Rh (Fig. 364b) und $[M(C_3H_4)_4]$ mit M = Zr, Nb, Ta, Mo, W (Fig. 364c). Beispiele für **heteroleptische Allylmetallkomplexe** bieten die in Fig. 364d, e, f, g wiedergegebenen Verbindungen, Beispiele für Komplexe mit „*Pentadienyl*", „*Heptatrienyl*" und „*Trimethylenmethyl*" die in Fig. 364h, i, k, l, m veranschaulichten Verbindungen. Als weitere Allylderivate treten u. a. *Cyclopentenyl* und *-hexenyl*, *Cycloheptadienyl* und *-trienyl*, *Benzyl* und sogar *Cyclopentadienyl*, aber auch *Heteroallyle* wie O═CR—$CR_2^{\bullet}$, RN═CR—$CR_2^{\bullet}$ oder RP═CR—$PR^{\bullet}$ in Komplexen auf. Auch kennt man Komplexe, in welchen der Allylligand Dimetallcluster überspannt.

Strukturverhältnisse. Die Zentren mit komplexgebundenem Allyl sind u. a. *digonal* (a, f), *trigonal-planar* (b, g), *tetraedrisch* (c, d) oder *trigonal-bipyramidal* (e) mit Liganden umgeben (es zählt jeweils der Mittelpunkt der Allyl- und Cyclopentadienylgruppierung). Die beiden CC-Abstände sind in Allylkomplexen *gleich* lang (um 1.35 Å), die Abstände zwischen M und dem terminalen/zentralen C-Atom *ungleich* lang (z. B. 2.06/2.10 Å in $[PdCl(C_3H_5)]_2$). Die Allylsubstituenten liegen außerhalb der C_3-Ebene und weisen vom Metallzentrum weg (terminale Substituenten) bzw. zum Metallzentrum hin (zentraler Substituent). Komplexgebundene Pentadienyle zeichnen sich durch *Planarität* und ausgeglichene CC-Abstände aus. Da die beiden Dienylreste in Bis(pentadienyl)-Metallkomplexen (z. B. (h)) zudem wie in den Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexen, d. h. den *Metallocenen*, näherungsweise parallel zueinander angeordnet sind („*Sandwich-Struktur*"), bezeichnet man erstere Komplexe gelegentlich auch als „*offene Metallocene*" (ein Beispiel für einen „*Halbsandwich*" ist etwa $[Mn(CO)_3(C_5H_7)]$; Beispiele für Komplexe mit „überbrückten" Pentadienylen geben die Fig. 364i, k, l wieder). Auch in den komplexgebundenen Heptatrienylen liegen die durch sechs vergleichbar lange Bindungen verknüpften C-Atome des Trienylsystems in einer Ebene (ein Beispiel für einen Komplex mit „überbrücktem" Heptatrienyl gibt Fig. 364l wieder). Analoges gilt für das System Trimethylenmethyl in Komplexen. Dementsprechend ist z. B. in Fig. 364k der Metallabstand zum zentralen C-Atom (1.93 Å) kürzer als zu den terminalen C-Atomen (2.12 Å).

Bindungsverhältnisse. In den Allylkomplexen bilden von den drei (aus einer Interferenz der p_z-Orbitale der Allyl-C-Atome hervorgehenden) π-Molekülorbitalen des Allyl-Liganden das mit 2 Elektronen besetzte bindende π-MO eine σ-Hinbindung mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbitale mit d_{z^2}-, p_z- und s-Komponente; *z*-Achse in Richtung der C_3-Flächennormalen; vgl. Fig. 365a), das mit 1 Elektron besetzte nichtbindende π^n-MO eine π-Hin-/Rückbindung mit einem halbbesetzten d_{yz}- bzw. p_y-Metallorbital (Fig. 365b) und das elektronenleere antibindende π*-MO eine π-Rückbindung mit einem elektronenbesetzten d_{xz}- bzw. p_x-Metallorbital (Fig. 365c; vgl. hierzu *synergetisches Bindungsmodell*, S. 1840). Die π-Hin/Rückbindung hat ersichtlicherweise eine Verstärkung der M-Bindungen mit den terminalen C-Atomen des Allylliganden zur Folge. Auch sorgt sie für eine Behinderung der Allyl-Rotation um die Allylfächennormale. Diese Rotation führt durch zwei Energieminima, bei welchen der Ligand die in Fig. 365 wiedergegebene Konformation einnimmt oder um 180° verdreht vorliegt (1a). Demgemäß bildet etwa der Komplex (e) zwei Konformere, die sich zwar bei Raumtemperatur nicht getrennt isolieren, aber immerhin NMR-spektroskopisch nebeneinander beobachten lassen. Außer durch Rotation fluktuieren Allyliganden bei erhöhter Temperatur – insbesondere in Anwesenheit von Basen – zudem im Sinne des Vorgangs (1b) (gemäß (1b) verläuft etwa die thermische Isomerisierung des Komplexes $[Co(CO)_3(\eta^3\text{-}CH_2\cdots CH\cdots CHCH_3)]$ mit *cis*-konformierter in einen solchen mit *trans*-konformierter C_4-Kette).



(1)



σ-Hinbindung (a) **π-Hin-/Rückbindung** (b) **π-Rückbindung** (c)

Fig. 365 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Allylkomplexen mit σ-Donator (a), π-Donatorakzeptor- (b) und π-Akzeptor-Bindung (c).

Die Bindungsverhältnisse in Pentadienyl-, Heptatrienyl- und Trimethylenmethyl-Komplexen lassen sich ähnlich wie die der Allylkomplexe über Hin- und Rückbindungen beschreiben (vgl. bzgl. der Pentadienylkomplexe die Bindungsverhältnisse in Metallocenen, S. 1853).

Darstellung. Da die *Radikale* Allyl, Pentadienyl, Heptatrienyl und Trimethylenmethyl als solche unter Normalbedingungen nicht existieren, *entfällt* als Darstellungsmethode von Komplexen der erwähnten Radikale der zur Gewinnung von Ethylen- und Butadienkomplexen genutzte Weg des *Ligandenaustauschs* sowie der *Ligandenaddition*. Andererseits hat man mit *Metallsalzen* wie C_3H_5MgBr, $C_5H_7SnMe_3$ oder *Halogeniden* wie C_3H_5Hal, $CH_2{=}C(CH_2Cl)_2$ Quellen *anionischer* bzw. *kationischer* Formen der betreffenden Radikale in Händen, die sich etwa gemäß

$$[M]{-}Hal + C_3H_5MgBr \xrightarrow[-\,MgBrHal]{(a)} \mathbf{[M](\eta^3\text{-}C_3H_5)} \xleftarrow[-\,Hal^-]{(b)} [\ddot{M}]^- + C_3H_5Hal \qquad (2)$$

durch eine Reaktion der Quellen mit *Übergangsmetallhalogeniden* oder *nucleophilen Übergangsmetallkomplexen* auf dem Wege einer Metathese an Metallzentren freisetzen lassen (vielfach bildet sich zunächst der η^1-Komplex $[M]{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, der sich – gegebenenfalls unter Änderung der Ligandensphäre des Komplexfragments [M] – in den erwünschten η^3-Komplex umlagert). Beispiele für (2a): $MHal_n + nC_3H_5MgBr \rightarrow$ (a), (b), (c) + MgBrHal; $FeCl_2 + 2C_5H_5Me_2Li \rightarrow$ (h) + 2 LiCl. – Beispiele für (2b): $Mn(CO)_5^- + C_3H_5Cl \rightarrow [Mn(CO)_5(\eta^1\text{-}C_3H_5)] + Cl^- \rightarrow [Mn(CO)_4(\eta^3\text{-}C_3H_5)] + Cl^- + CO$; $[CpCo(CO)_2] + C_3H_5I \rightarrow [CpCoI(C_3H_5)] + 2\,CO$; $Fe_2(CO)_9 + C_4H_6Cl_2 \rightarrow$ (k) + $FeCl_2$ + 6 CO.

Die Allyl-, Pentadienyl- und Heptatrienylkationen und -anionen lassen sich auch am Komplexzentrum aus geeigneten Alken- bzw. Alkadien-Komplexvorstufen durch Hydrid- oder Protonen-Abstraktion bzw. -Addition erzeugen, z. B. R in 3a,b bzw. 3c,d gleich H bzw. CH_3):

$$[M](\eta^2\text{-}CH_2{=}CH{-}CH_3) \underset{(b)\,-\,H^+}{\overset{(a)\,-\,H^-}{\longrightarrow}} \mathbf{[M](\eta^3\text{-}C_3H_5R)^{\pm}} \underset{(d)\,+\,H^-}{\overset{(c)\,+\,H^+}{\longleftarrow}} [M](\eta^4\text{-}CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2). \quad (3)$$

In analoger Weise funktioniert die Abspaltung oder Addition von Nucleophilen oder Elektrophilen. Zur *Hydridabstraktion* nutzt man mit Vorteil Ph_3C^+ (z. B. als BF_4^--Salz: $Ph_3C^+ + H^- \rightarrow Ph_3CH$), gelegentlich auch das Metallzentrum selbst, zur *X*$^-$*-Abspaltung* bzw. zur *Protonierung* starke Säuren wie HBF_4, zur *Deprotonierung* Basen wie CO_3^{2-} und zur *Hydridaddition* Hydridokomplexe wie BH_4^-. Beispiele für (3a): $[CpMn(CO)_2(CH_2{=}CMe{-}CH_2OH)] \rightarrow [CpMn(CO)_2(C_3H_4Me)]^+ + OH^-$; $[Cr(CO)_3L] \rightarrow$ (i) + H^- mit L = 1,3,5-Cyclooctatrien. – Beispiele für (3b): $[PdCl_3(CH_2{=}CH{-}CH_3)]^- \rightarrow \frac{1}{2}[PdCl(C_3H_5)]_2 + H^+ + 2Cl^-$; $[L_2RuH_4] + 2\,CH_2{=}CHMe \rightarrow [L_2Ru(CH_2CHMe)_2] + 2H_2 \rightarrow [L_2RuH_2(C_3H_5)_2] + 2H_2 \rightarrow [L_2Ru(C_3H_5)_2] + 3H_2$. – Beispiele für (3c): $[Fe(CO)_3(CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2) + H^+Cl^- \rightarrow [Fe(CO)_3Cl(C_3H_4Me)]$; $[CpIr(CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2)] + H^+ + CO \rightarrow [CpIr(CO)(C_3H_2Me_3)]^+$; $[CpCoL] + H^+ \rightarrow [CpCo(LH)]^+$ mit L = 1,3,5-Cyclooctatrien. – Beispiele für (3d): $[Mn(CO)_3(C_6H_6)]^+ + H^- \rightarrow [Mn(CO)_3(C_6H_7)]$; $[Fe(CO)_3(CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2)] + Me^- \rightarrow [Fe(CO)_3(C_3H_4Et)]^-$.

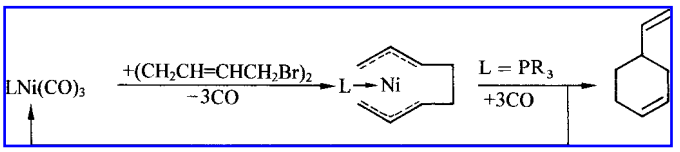
Eine weitere Methode zur Darstellung von Allylkomplexen stellt schließlich die Hydrometallierung von Butadienen dar, z. B. $[HCo(CO)_4] + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow [Co(CO)_4(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3)] \rightarrow [Co(CO)_3(C_3H_4Me)] + CO$. Auch lassen sich Pentadienylkomplexe gelegentlich durch Umwandlung in Allylkomplexe überführen, z. B. $[Mn(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_7)] + PMe_3 \rightarrow [Mn(CO)_3(PMe_3)(\eta^3\text{-}C_3H_4Vi)]$.

Eigenschaften. Mit der Komplexierung von Alkenen wie Ethylen, Butadien, Allyl nimmt deren Bereitschaft zur Addition von Nucleophilen – insbesondere bei Vorliegen *kationischer Metallzentren* – wegen der Ladungsübertragung von den Alkenen auf das Komplexzentrum deutlich zu, sodass man Allyl- oder Pentadienyl-Komplexe in der organischen Synthese zu *elektrophilen Allylierungen* oder *Pentadienylierungen* nutzen kann, wie etwa folgende durch PdL_4 ($L = PPh_3$) katalysierte, stereospezifisch unter Konfigurationserhalt erfolgende Substitution: $CH_2{=}CH{-}CH_2OAc + Nu^- \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Nu + OAc^-$ lehrt (Analoges gilt für Derivate von $CH_2{=}CH{-}CH_2OAc$):

$$PdL_4 \underset{}{\overset{\mp\,2L}{\rightleftharpoons}} PdL_2 \xrightarrow{+\,C_3H_5OAc} [L_2Pd(OAc)(C_3H_5)] \xrightarrow[-\,OAc^-]{+\,Nu^-} C_3H_5Nu\,.$$

Sind *zwei* Alkene mit *unterschiedlicher* π-Elektronenzahl an ein Metallzentrum koordiniert, so reagieren offene Oligoolefinliganden mit Nucleophilen rascher als geschlossene und Liganden mit einer geraden π-Elektronenanzahl (Nu^--Angriff immer am terminalen Ende eines offenen π-Systems) rascher als solche mit einer ungeraden π-Elektronenanzahl (Nu^--Angriff meist in der Mitte eines offenen π-Systems). Demgemäß führt die H^--Addition an $[Cp_2W(C_3H_5)]^+$ zu $[Cp_2W(C_3H_6)]$ mit Metallacyclobutanring $W(CH_2)_3$ und die an $[(C_6H_6)Mo(C_3H_5)(C_4H_6)]^+$ zu $[(C_6H_6)Mo(C_3H_5)(C_3H_4Me)]$.

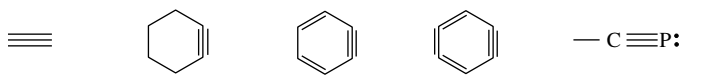
Allylkomplexe können auch Zwischenprodukte der durch einige Übergangsmetallkomplexe des Eisens, Rutheniums und Palladiums **katalysierten Olefinisomerisierung** sein. So kann sich das thermisch aus $Fe_3(CO)_{12}$ bildende $Fe(CO)_4$ mit Alkenen $CH_2{=}CH{-}CH_2R$ zu *Ethylenkomplexen* $[Fe(CO)_4(CH_2{=}CH{-}CH_2R)]$ vereinigen, welche unter H^--Verschiebung vom Alken zum Eisen und wieder zurück zum Alken bei gleichzeitiger CO-Eliminierung und -Addition auf dem Wege über *Allylkomplexe* $[HFe(CO)_3(CH_2{\cdots}CH{\cdots}CHR)]$ in *isomere Ethylenkomplexe* $[Fe(CO)_4(CH_3{-}CH{=}CHR)]$ übergehen, die ihrerseits unter CO-Aufnahme und Rückbildung des Katalysators $Fe(CO)_4$ Alkene $CH_3{-}CH{=}CHR$ abspalten (letztere Olefinisomerisierungen haben etwa Bedeutung für die Synthese des Vitamins A oder der terpenoiden Duftstoffe; bezüglich eines weiteren Isomerisierungsmechanismus vgl. S. 1695). Auch bei **katalysierten Olefindimerisierungen** können Allylkomplexe als Zwischenstufen auftreten, z. B.:



(Vgl. hierzu auch S. 1844.)

3.3.2 Alkinmetallkomplexe (Acetylen-Komplexe)[40, 53]

Überblick. Alkine des Typus —C≡C— bilden mit den Metallen der 4.–10. Gruppe (IV.–VIII. Nebengruppe) π-Komplexe. Zu derartigen „Inen" zählen das „*Acetylen*" und dessen *Derivate* $C_2H_{2-n}X_n$ ($n = 1, 2$), ferner auch Alkine, die sich wie „*Cyclohexin*", „*Benz-in*" oder „*Benz-diin*" in freiem Zustande nur als reaktive Zwischenstufen nachweisen lassen sowie schließlich meta- und instabile „*Heteroalkine*" wie etwa „Phosphaalkine" (die homologen „Nitrile" R—C≡N: bilden meist nur n-Komplexe $L_nM \leftarrow N{\equiv}CR$, während die Phosphaalkine R—C≡P: in der Regel π-Komplexe liefern):



Acetylen	**Cyclohexin**	**Benz-in**	**Benz-diin**	**Phosphaacetylene**
HC≡CH	**C_6H_8**	**C_6H_4**	**C_6H_2**	**RC≡P**

Acetylene vermögen einem Komplexzentrum *zwei* oder *vier* Elektronen zur Verfügung zu stellen. So leitet sich der Komplex $[Fe(CO)_4(C_2tBu_2)]$ (Fig. 366i) von $Fe(CO)_5$ durch Austausch einer CO-Gruppe (2 Elektronendonator) gegen das Alkin $tBuC{\equiv}CtBu$, der Komplex $[CpMoCl(CO)(C_2Ph_2)]$ von $[CpMoCl(CO)_3]$ durch Austausch zweier CO-Gruppen gegen das Alkin $PhC{\equiv}CPh$ ab. Da andererseits im Komplex $[W(CO)(C_2Et_2)_3]$ (Fig. 366g) 5 CO-Gruppen des Hexacarbonyls $W(CO)_6$ gegen 3 Alkinliganden $EtC{\equiv}CEt$ ersetzt sind, wirken zur Erreichung einer effektiven Elektronenzahl von 18 für das Zentralmetall formal ein Alkinmolekül als 2-, zwei Alkin-Moleküle als 4-Elektronendonatoren (da die drei Liganden C_2Et_2 in $CpMoCl(C_2Me_2)_2$ (Fig. 366f) gleichartig gebunden sind, muss der Bindungszustand des Komplexes durch Mesomerie von drei Grenzstrukturen beschrieben werden, in welcher jeweils ein anderes Alken als 2-Elektronendonator wirkt).

Nur in Ausnahmefällen lassen sich Komplexe wie die in Fig. 366b, l mit dem *Grundkörper der Alkine*, dem Acetylen, gewinnen (stabiler sind insbesondere Komplexe mit sperrig substituierten Alkinen, s. u.). Auch stellen **homoleptische Alkinkomplexe** die Ausnahme dar (Fig. 366a). Einige Beispiele aus der großen Verbindungsklasse der **heteroleptischen Alkinkomplexe** mit „einfachem" Metallzentrum bieten die in Fig. 366b, c, d, e, f, g, h, i, k wiedergegebenen Substanzen. Sie enthalten meist *niedriger-valente* und nur selten (Fig. 366k) *höher-valente* Metalle. Die Komplexzentren können hierbei mit *ein, zwei* oder gar *drei* Alkinliganden koordiniert sein (Fig. 366e, f, g). Als Beispiele für Komplexe mit den *instabilen Alkinen* Benz-in und Cyclohexin seien die Verbindungen (Fig. 366c, h), als Beispiel für einen Komplex mit dem *Heteroalkin tert*-Butylphosphaacetylen die Verbindung Fig. 366d und als Beispiel für einen Komplex mit Benz-diin der Zweikernkomplex $[(dipos)Ni(\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^2\text{-}C_6H_2)Ni(dipos)]$ (dipos = $Cy_2PCH_2CH_2PCy_2$) ge-

[53] **Literatur.** M. A. Bennett: „*Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals*", Chem. Rev. **62** (1962) 611–652; R. G. Guy, B. L. Shaw: „*Olefin, Acetylene, π-Allylic Complexes of Transition Metals*", Adv. Inorg. Radiochem. **4** (1962) 77–131; F. R. Hartley: „*Olefin and Acetylene Complexes of Platinium and Palladium*" Chem. Rev. **69** (1969) 799–844; L. Pettit, D. S. Barnes: „*The Stability and Structures of Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals*", Fortschr. Chem. Forsch. **28** (1972) 85–139; U. Rosenthal et al.: „*Zirconocenes: Their Recent Chemistry and Reactions with Lewis Acids*", Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 4739–4749.

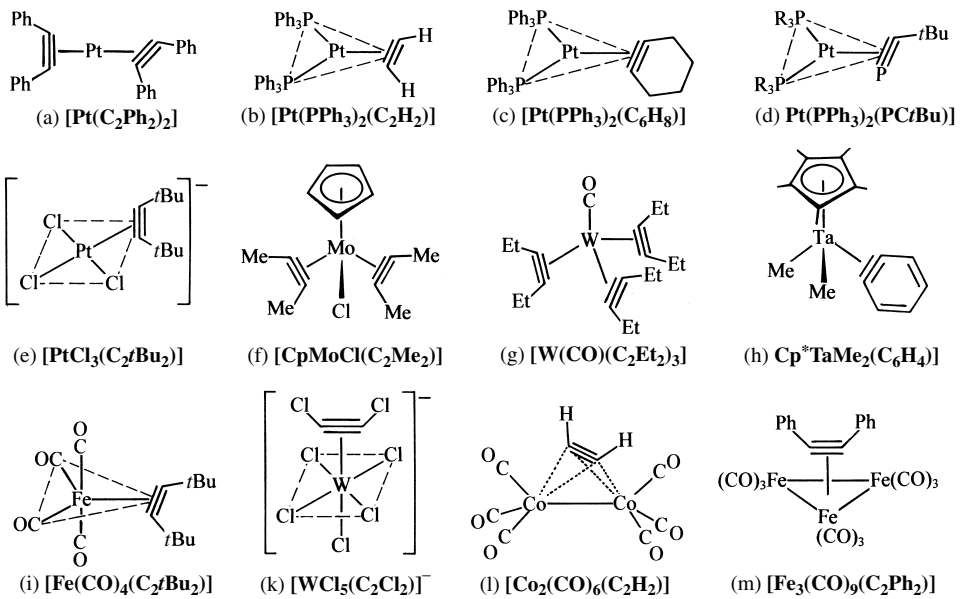
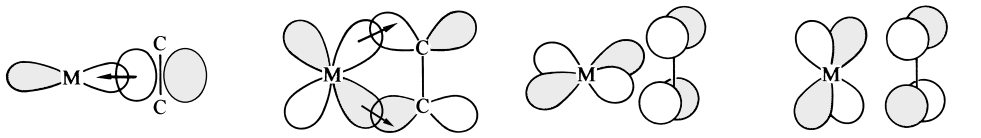


Fig. 366 Strukturen einiger Alkinkomplexe (d_{CC} in a/k/c/h/l = 1.28/1.28/1.30/1.36/1.46 Å; ⩝ CCX in a/k = 153/144°).

nannt. Außer Komplexen mit einfachen Metallzentren kennt man ferner solche mit Metallclusterzentrum (Fig. 366 l, m). Analogen Bau wie $[Co_2(CO)_6(C_2H_2)]$ (Fig. 366 l) haben andere Co-Komplexe $[Co_2(CO)_6(C_2R_2)]$, aber auch Ni- und Pd-Komplexe $[Cp_2M_2(C_2R_2)]$ sowie Fe-Komplexe $[Fe_2(CO)_6(C_2R_2)]$ und $[Fe_2(CO)_4(C_2R_2)_2]$ (C_2R_2 ober- und unterhalb der FeFe-Bindung; jeweils FeFe-Doppelbindung), analogen Bau wie $[Fe_3(CO)_9(C_2Ph_2)]$ (Fig. 366 m) die Ru- und Os-Komplexe $[M_3(CO)_{12}(C_2R_2)]$, $[M_3(CO)_9(C_2R_2)_2]$ (Alkinliganden auf beiden M_3-Flächenseiten) und $[Ru_4(CO)_{12}(C_2Ph_2)]$ (C_2Ph_2 über einer Ru_4-Tetraederfläche).

Strukturverhältnisse. Die Metallzentren der Alkinkomplexe sind teils *digonal*, *trigonal-planar* oder *quadratisch-planar* (Fig. 366 a, b, c, d, e), teils *tetraedrisch*, *trigonal-bipyramidal* oder *oktaedrisch* (Fig. 366 f, g, h, k) strukturiert (es zählt jeweils der Mittelpunkt der Alkin- bzw. Cyclopentadienylgruppierung). Die CC-Achse von —C≡C— verläuft teils in der Ligandenebene (vgl. Fig. 366 b, c, i), teils senkrecht hierzu (vgl. Fig. 366 e, f, g, h). In Komplexen mit Dimetallclustern sind die MM- und CC-Achsen, in Trimetallclustern die M_3-Fächennormalen und die CC-Achse senkrecht zueinander ausgerichtet (vgl. Fig. 366 l, m). Mit der Koordination eines Alkins X—C≡C—X verlängert sich dessen CC-*Abstand* von 1.20 Å in HC≡CH teilsweise bis auf über 1.35 Å (vgl. Fig. 366). Auch geht bei der Koordination die *Linearität des Alkins verloren*: die Substituenten X bewegen sich in Richtung der metallabgewandten Seite, d. h. der Winkel CCX wird < 180° (vgl. Fig. 366). Hierbei entspricht eine CC-Abstandsverlängerung in der Regel einer CCX-Winkelverkleinerung.

Bindungsverhältnisse. In den Alkinkomplexen fungiert das elektronenbesetzte π_z-Molekülorbital der *side-on* gebundenen Gruppe —C≡C— als Zweielektronen-Donator hinsichtlich eines elektronenleeren Metallorbitals geeigneter Symmetrie (Hybridorbital mit d_{z^2}-, $d_{x^2-y^2}$, s-, p_z-Komponente; *z*-Achse = M-Alkin-Bindungsachse; vgl. Fig. 367 a). Die resultierende *σ-Hinbindung* („*Dreizentren-Zweielektronen-Bindung*") erfährt wie im Falle der Alkenkomplexe (S. 1840) durch *π-Rückbindung* von Elektronen aus einem elektronenbesetzten Metallorbital geeigneter Symmetrie (d_{yz}, p_y) in das elektronenleere π_z^*-MO des Alkins zusätzlich Verstärkung (Fig. 367 b). Darüber hinaus kann das elektronenbesetzte π_x-MO des Alkins eine *π-Hinbindung* mit elektronenleeren AOs des Metalls geeigneter Symmetrie (z. B. d_{xz}, p_x; *x*-Achse senkrecht zur Papierebene; vgl. Fig. 367 c), das elektronenleere π_x^*-MO des Alkins eine – meist weniger wichtige – *δ-Rückbindung* mit dem elektronenbesetzten d_{xy}-AO des Metalls ausbilden (Fig. 367 d). Insbesondere die π-Rückbindung führt zu einer Schwächung und damit Verlängerung der CC-Bindung. Mit wachsendem Elektronenfluss geht der *Alkin-Komplex* unter sukzessiver Verlängerung der CC-Bindung und Verkleinerung des CCX-Winkels in einen *Metallacyclopropen-Komplex* über (CC-Abstände in HC≡CH 1.20 Å, in $H_2C{=}CH_2$ 1.35 Å)[51]. Analoges gilt in besonderem Maße für *Alkin-Metallcluster-Komplexe*, sodass



-Hinbindung mit π_z (a) **π-Rückbindung** mit π_z^* (b) **π-Hinbindung** mit π_x (c) **δ-Rückbindung** mit π_x^* (d)

Fig. 367 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Acetylenkomplexen mit σ-Donator- (a), π-Akzeptor- (b), π-Donator- (c) und δ-Akzeptor-Bindung (d) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche symbolisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

etwa die Formulierung der Verbindung (Fig. 366 l) als Alkin-Komplex etwas willkürlich ist; man könnte sie ebenso als *Dimetalltetrahedran-Komplex* bezeichnen.

Darstellung. Die Alkinkomplexe gewinnt man wie die Alkenkomplexe durch Ligandensubstitution (z. B. Austausch von Halogenid, Kohlenstoffmonoxid, Alkenen gegen Alkine) (1, 2) sowie durch Alkinaddition an elektronenungesättigte Komplexe, die unter Normalbedingungen *existieren* (3) oder durch Reduktion geeigneter Vorstufen *erzeugt werden* (4). Der Komplex (c) wird andererseits durch Abfangen des *Intermediats* der Enthalogenierung von Dibromcyclohexen mit Natrium (5), der Komplex (h) durch *thermische Methaneliminierung* (6) hergestellt.

$$[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)] + 2C_2H_2 \text{ bzw. } t\text{BuCP} \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(C_6H_8)] \text{ bzw. } [Pt(PPh_3)_2(PCt\text{Bu})] + C_2H_4 \quad (1)$$

$$[CpMoCl(CO)_3] + 2C_2Me_2 \rightarrow [CpMoCl(C_2Me_2)_2] + 3CO \quad (2)$$

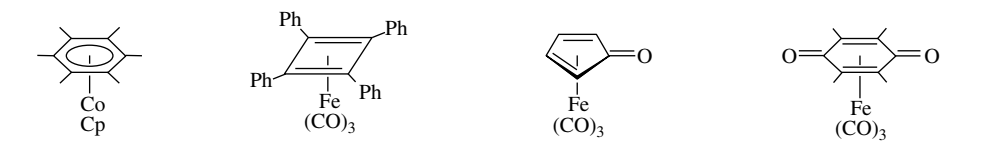
$$[Co_2(CO)_8] + C_2H_2 \rightarrow [Co_2(CO)_6(C_2H_2)] + 2CO \quad (3)$$

$$2WCl_6 + 6C_2Cl_4 \rightarrow [WCl_4(C_2Cl_2)_2]_2 + 4C_2Cl_6 \quad (4)$$

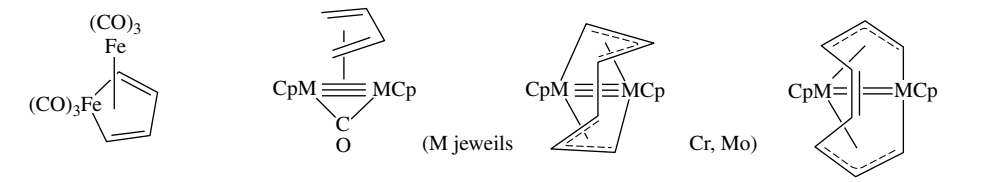
$$[(Ph_3P)_3Pt] + C_6H_8Br_2 + 2Na \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(C_6H_8)] + PPh_3 + 2NaBr \quad (5)$$

$$[Cp^*TaMe_3Ph] \xrightarrow{\Delta} [Cp^*TaMe_2(C_6H_4)] + CH_4 \quad (6)$$

Eigenschaften. Alkinkomplexe spielen eine wesentliche Rolle als Zwischenprodukte der – auch technisch durchgeführten (vgl. S. 1720) – *Oligomerisierung von Alkinen* zu Cyclobutadienen, Benzolderivaten, Cyclooctatetraenen bzw. – unter Beteiligung von Kohlenoxid oder Nitrilen – zu Cyclopentadienonen, Chinonen, Pyridinen usw. Tatsächlich lassen sich vielfach nur Alkinkomplexe $[L_mM(C_2X_2)]$ mit sperrigen Substituenten X isolieren, da anderenfalls rasche Folgereaktionen zu Komplexen der betreffenden Oligomeren führen. So erhält man etwa bei der Reaktion von $[CpCo(C_2H_4)_2]$ mit C_2Me_2 den in Fig. 368 wiedergegebenen Benzolkomplex und bei der Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit C_2Ph_2, C_2H_2 bzw. C_2Me_2 die in Fig. 368 b, c, d wiedergegebenen Cyclobutadien-, Cyclopentadienon- bzw. Chinonkomplexe. Als Reaktionszwischenprodukt mit C_2H_2 entsteht hierbei der in Fig. 368 e wiedergegebene Komplex mit einem Ferrolyl-Ringlanden $C_4H_5Fe(CO)_3$ („*Ferracyclopentadien*"). Als Folge der Reaktion von $[Cp(CO)_2M{\equiv}M(CO)_2Cp]$ (M = Cr, Mo) mit $RC{\equiv}CR$ lassen sich sogar der Reihe nach Komplexe mit zwei, drei sowie vier miteinander verknüpften Alkinliganden (Fig. 368 f, g, h) isolieren.



(a) **[CpCo(C_6Me_6)]** (b) **[Fe$(CO)_3$(C_4Ph_4)]** (c) **[Fe$(CO)_3$(C_5H_4O)]** (d) **[Fe$(CO)_3$($C_6Me_4O_2$)]**



(e) **[$Fe_2(CO)_6$(C_4H_4)]** (f) **[$Cp_2M_2(CO)$(C_4H_6)]** (g) **[Cp_2M_2(C_6H_6)]** (h) **[Cp_2M_2(C_8H_8)]**

Fig. 368 Strukturen einiger Produkte von Alkinen mit Metallkomplexen.

3.3.3 Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate[40, 54]

Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate[40, 54, 55]

Überblick. „Cyclopentadienid" **$C_5H_5^-$ (Cp$^-$)** bildet mit *jedem Übergangsmetall* Komplexe (Entsprechendes trifft auch für fast alle anderen Elemente zu; s. dort). Die hier zu behandelnden *homoleptischen Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe* weisen, wie aus Tab. 169 hervorgeht, meist die Formel **MCp_2** auf und werden bei Vorliegen dieser Zusammensetzung allgemein als **Metallocene**, speziell als „*Ferrocen*" (M = Fe). „*Cobaltocen*" (M = Co) usw. bezeichnet[55]. In einigen Fällen existieren aber auch – zusätzlich oder ausschließlich – Komplexe der Zusammensetzung **MCp** (M = Ni, Cu, Ag, Au), **MCp_3** (M = Sc, Y, La, Ac, Ti) und **MCp_4** (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta). Wie der Tab. 169 ferner zu entnehmen ist, liegen die Metallocene teils *monomer*, teils *di-*, *oligo-* und *polymer* vor. In letzteren Fällen enthalten sie in der Regel einen strukturveränderten Cp-Liganden (s. unten) und stellen also – in strengem Sinne – keine Metallocene mehr dar. Es konnten aber viele dieser „aggregierten" Komplexe bei tiefen Temperaturen in Lösung, in der Tieftemperaturmatrix oder in der Gasphase in Form „echter" monomerer Metallocene isoliert bzw. nachgewiesen werden.

Außer Cyclopentadienid bilden auch sehr viele H-Substitutionsprodukte von $C_5H_5^-$ metallocenanaloge Komplexe. Substituenten in derartigen **Derivaten** (Derivate „im engeren Sinne") sind u. a. Me, Ph, Cp, Hal, OR, SR, NR_2, PR_2, COOR, CRO, SiR_3, $B(OR)_2$, Li, HgHal (R jeweils H, Organyl, Silyl). Besonderes Interesse beanspruchen hierbei die **„Decamethylmetallocene"** MCp_2^* mit metallgebundenem „*Pentamethylcyclopentadienid-Liganden*" **$C_5Me_5^-$ (Cp*$^-$)**, weil diese wegen der Sperrigkeit von Cp* meist auch in jenen Fällen, in welchen unter Normalbedingungen keine monomeren Metallocene MCp_2 existieren, monomeren Bau aufweisen. Ferner ist das – formal gemäß $2\,C_5H_5^- \rightarrow C_5H_4{-}C_5H_4^{2-} + H_2$ gebildete „*Fulvalen-Dianion*" $C_{10}H_8^{2-}$ als π-Ligand, der gleichzeitig zwei Metallatome metallocenartig zu koordinieren vermag (vgl. unten, Fig. 369 o) von Interesse. Schließlich seien **„Metallocenophane"** erwähnt. In ihnen sind die beiden Cp-Liganden eines Metallzentrums durch eine *intramolekulare Brücke* bzw. die Cp-Liganden von zwei oder mehreren Metallocenen durch *intermolekulare Brücken* verknüpft (die Brücken können aus Kohlenwasserstoffketten oder aus Gruppen mit Heteroatomen bestehen). Der Name bezieht sich auf Cyclophane, also Verbindungen, in welchen Aromaten von einer Elementkette wie von einem Henkel überbrückt vorliegen (früher als „*Ansa*-Verbindungen" bezeichnet; von lat. ansa = Henkel).

Da der Cp-Ligand ein Komplexzentrum von 5 Elektronen zur Verfügung stellen kann, kommen in *homoleptischen Cyclopentadienyl-Metallkomplexen* MCp_2 nur den Zentralmetallen Fe, Ru und Os mit

---

[54] **Literatur.** G. Wilkinson, F. A. Cotton: „*Cyclopentadienyl and Arene Metal Complexes*", Progr. Inorg. Chem. **1** (1959) 1–124; E. O. Fischer, H.-P. Fritz: „*π-Komplexe benzoider Systeme mit Übergangsmetallen*", Angew. Chem. **73** (1961) 353–364; K. Plesske: „*Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten-Metall-π-Komplexen*", Angew. Chem. **74** (1962) 301–316, 347–352; P. L. Pauson; „*Aromatic Transition-Metal Complexes – The First 25 Years*", Pure Appl. Chem. **49** (1977) 839–855; H. Werner: „*Elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe – Metall-Basen par excellance*", Angew. Chem. **95** (1983) 932–954; Int. Ed. **22** (1983) 927; W. F. Little: „*Metallocenes*", Survey Progr. Chem. **1** (1963) 133–210; J. M. Birmingham: „*Synthesis of Cyclopentadienyl-Metal Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **2** (1964) 365–413; M. Rosenblum: „*Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*", Wiley, New York 1965; K. Schlögl: „*Stereochemie von Metallocenen*", Fortschr. Chem. Forsch. **6** (1966) 479–514; A. Haaland: „*Molecular Structures and Bonding in the 3d Metallocenes*", Acc. Chem. Res. **12** (1979) 415–422; M. J. Winter: „*Unsaturated Dimetal Cyclopentadienyl Carbonyl Complexes*", Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 102–162; C. B. Hunt: „*Metallocenes – The First 25 Years*", Educ. Chem. **14** (1977) 110–113; K. Jonas: „*Reactive Organometallic Compounds from Metallocenes*", Angew. Chem. **97** (1985) 292–307; Int. Ed. **24** (1985) 295; A. Togni, R. L. Haltermann (Hrsg.): „*Metallocenes*", Blackwell Science, Oxford 1998; A. J. Ashe III, S. Ahmd: „*Diheteroferrocenes and Related Derivatives of the Group 15 Elements Arsenic, Antimony, Bismuth*", Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 325–354; N. Grimes: „*Metal Sandwich Complexes of Cyclic Planar and Pyramidal Ligands Containig Boron*", Coord. Chem. Rev. **28** (1979) 47–96; G. Herberich, H. Ohst: „*Borabenzene Metal Complexes*", Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 199–236; W. Siebert: „*2,3-Dihydro-1,3-diborol-Metallkomplexe mit aktivierten CH-Bindungen, Bausteine für viellagige Sandwichverbindungen*", Angew. Chem. **97** (1985) 924–936; Int. Ed. **24** (1985) 924; W. Siebert: „*Di- and Trinuclear Metal Complexes of Diboraheterocycles*", Adv. Organomet. Chem. **35** (1993) 187–210; A. J. Hoskin, D. W. Stephan: „*Early transitron metal hydride complexes: synthesis and reactivity*", Coord. Chem. Rev. **233**/**234** (2002) 107–129.

[55] **Geschichtliches.** Nach *erstmaliger Gewinnung* einer *Cyclopentadienyl-Metallverbindung*, Cyclopentadienylkalium KC_5H_5, aus C_5H_6 und K durch J. Thiele (1901) konnten H. Miller, J. A. Tebboth et al. sowie – unabhängig – T. J. Kealy, P. L. Pauson mit *Biscyclopentadienyleisen* $Fe(C_5H_5)_2$ (aus $C_5H_6 + Fe$ bei 300 °C in der Gasphase bzw. $C_5H_5MgBr + FeCl_3$ bei 25 °C in der Lösung) im Jahre 1951 erstmals einen „Aromatenkomplex" eines Übergangsmetalls synthetisieren, dessen „*Doppelkegel-*" bzw. „*Sandwich-Struktur*" im Jahre 1952 von E. O. Fischer (Nobelpreis 1973), basierend auf röntgenstrukturanalytischen Studien, und – unabhängig – von G. Wilkinson (Nobelpreis 1973), basierend auf spektroskopischen Studien, erkannt wurde. Der **Name** „Ferrocen" für $Fe(C_5H_5)_2 = FeCp_2$, der sich von ferrum (lat.) = Eisen und benzene (engl.) = Benzol ableitet, deutet auf den aromatischen Charakter der Cyclopentadienid-Liganden in dieser Eisen(II)-(Ferro-)Verbindung hin. Wie Fe bilden andere Übergangsmetalle solche **„Metallocene"** MCp_2 (z. B. „*Chromocen*", „*Manganocen*", „*Nickelocen*", „*Ruthenocen*", „*Osmocen*").

Tab. 169 Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe (dritte/vierte Reihe: Smp./μ_{mag}).[a)]

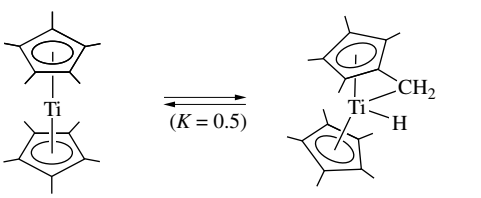
Sc, Y, La[b)]	Ti, Zr, Hf[c)]	V, Nb, Ta[d)]	Cr, Mo, W[e)]	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir[f)]	Ni, Pd, Pt[g)]	Cu, Ag, Au[h)]	Zn, Cd, Hg
$(ScCp_3)_x$ *farblos* 240 °C diamag.	$(TiCp_2)_2$ *grün* 200 °C (Z) 0.84 BM	VCp_2 *purpurf.* 167 °C 2.84 BM	$CrCp_2$ *rot* 173 °C 3.20 BM	$(MnCp_2)_x$ *braun* 173 °C 5.81 BM	$FeCp_2$ *orangef.* 173 °C diamag.	$CoCp_2$ *schwarz* 173 °C 1.76 BM	$NiCp_2$ *grün* 173 °C 2.86 BM	$(CuCp)_x$ – – –	$(ZnCp_2)_x$ *farblos* Zers. diamag.
$(YCp_3)_x$ *farblos* 295 °C diamag.	$(ZrCp_2)_x$ *d'rot* Zers. diamag.	$(NbCp_2)_2$ *gelb* – diamag.	$(MoCp_2)_2$ *schwarz* – –	$(TcCp_2)_2$ – – –	$RuCp_2$ *cremef.* 201 °C diamag.	$RhCp_2$ *schwarz* – paramag.	$(PdCp_2)_2$ *rot* – diamag.	$(AgCp)_x$ – – –	$(CdCp_2)_x$ *farblos* Zers. diamag.
$(LaCP_3)_x$ *farblos* 320 °C diamag.	$(HfCp_2)_x$ *d'rot* Zers. diamag.	$(TaCp_2)_2$ – – –	$(WCp_2)_2$ *grüngelb* – –	$(ReCp_2)_2$ – – –	$OsCp_2$ *farblos* 230 °C diamag.	$IrCp_2$ *dunkel* – paramag.	$(PtCp_2)_2$ *grün* – diamag.	$(AuCp)_x$ *gelb* explosiv diamag.	$HgCp_2$ *farblos* – diamag.

a) Die Thermostabilität der Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexe wächst mit der Raumerfüllung der Cyclopentadienyl-Liganden; demgemäß existieren anstelle der aufgeführten oder noch unbekannten Metallocene MCp_2 jeweils (stabilere) Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Metallkomplexe. – **b)** Alle *Lanthanoide* bilden Cp-Komplexe der Zusammensetzung $LnCp_3$, viele *Actinoide* solche der Form $AnCp_3$ und $AnCp_4$. – **c)** Jeweils mehrere isomere Formen (vgl. Text); man kennt auch $TiCp_3$ (*grün*; μ_{mag} ca. 2 BM), $TiCp_4$ (*blauschwarz*, Smp. 128 °C, diamag.), $ZrCp_4$ (diamag.), $HfCp_4$ (diamag.). – **d)** Man kennt auch $NbCp_4$ und $TaCp_4$. – **e)** Jeweils mehrere isomere Formen (vgl. Text). – **f)** $RhCp_2$ und $IrCp_2$ sind nur bei tiefen Temperaturen metastabil. Unter Normalbedingungen *dimer*. – **g)** Man kennt auch $(NiCp)_6$. – **h)** Monomere Formen **CuCp** und **AgCp** sind nur in Form von Addukten isolierbar. $(AuCp)_x$ lässt sich mit PPh_3 in stabiles $CpAu(PPh_3)$ (Zers. 100 °C) verwandeln.

η^5-gebundenen Cp Außenschalen 8 (Fe, Ru, Os) + 2 × 5(Cp) = 18 Elektronen zu, während die Zentren der Komplexe MCp_2 mit Metallen *vor* (*nach*) der Eisengruppe Außenschalen mit *weniger* (*mehr*) als 18 Elektronen aufweisen. Als Folge hiervon tritt vielfach die oben erwähnte Aggregation der MCp_2-Moleküle ein. In *heteroleptischen Cyclopentadienyl-Metallkomplexen* $CpML_m$, die Gegenstand des nächsten Unterkapitels sind, weisen die Metallzentren andererseits praktisch immer eine Edelgaskonfiguration auf.

Strukturverhältnisse. Monomere Metallocene. Im „*Ferrocen*" **$FeCp_2$** ist das Metallatom zwischen den beiden *parallel* angeordneten, η^5-gebundenen C_5H_5-Ringmolekülen eingebettet (**„Sandwich-Struktur"**), wobei die zwei fünfgliederigen Ringe so angeordnet sind, dass sie, gemäß Fig. 369a, linke Seite, auf „Deckung" liegen (*ekliptischer* Molekülbau, D_{5h}-Molekülsymmetrie; stabil im Kristall oberhalb − 109 °C und in der Gasphase) bzw. um 9° von dieser ekliptischen Form abweichen (D_5-Molekülsymmetrie; stabil im Kristall unterhalb − 109 °C). Demgegenüber stehen die fünfgliederigen Ringe in „*Decamethylferrocen*" **$FeCp_2^*$** im Sinne von Fig. 369a, rechte Seite, sowohl im Kristall als auch in der Gasphase auf „Lücke" (*gestaffelter* Molekülbau, D_{5d}-Molekülsymmetrie). Analog Ferrocen sind „*Ruthenocen*" **$RuCp_2$** und „*Osmocen*" **$OsCp_2$** strukturiert, während „*Cobaltocen*" **$CoCp_2$** und „*Nickelocen*" **$NiCp_2$** die $FeCp_2^*$-Struktur einnehmen. Sandwich-Strukturen bilden des Weiteren auch „*Vanadocen*" **VCp_2**, „*Chromocen*" **$CrCp_2$** sowie gasförmiges bzw. gelöstes „*Manganocen*" **$MnCp_2$** (in fester Phase polymer) und – möglicherweise – bei tiefen Temperaturen erzeugtes „*Rhodocen*" **$RhCp_2$** sowie „*Iridocen*" **$IrCp_2$** (beim Erwärmen Dimerisierung). Für *MC-Abstände* in den Metallocenen vgl. nachfolgende Zusammenstellung.

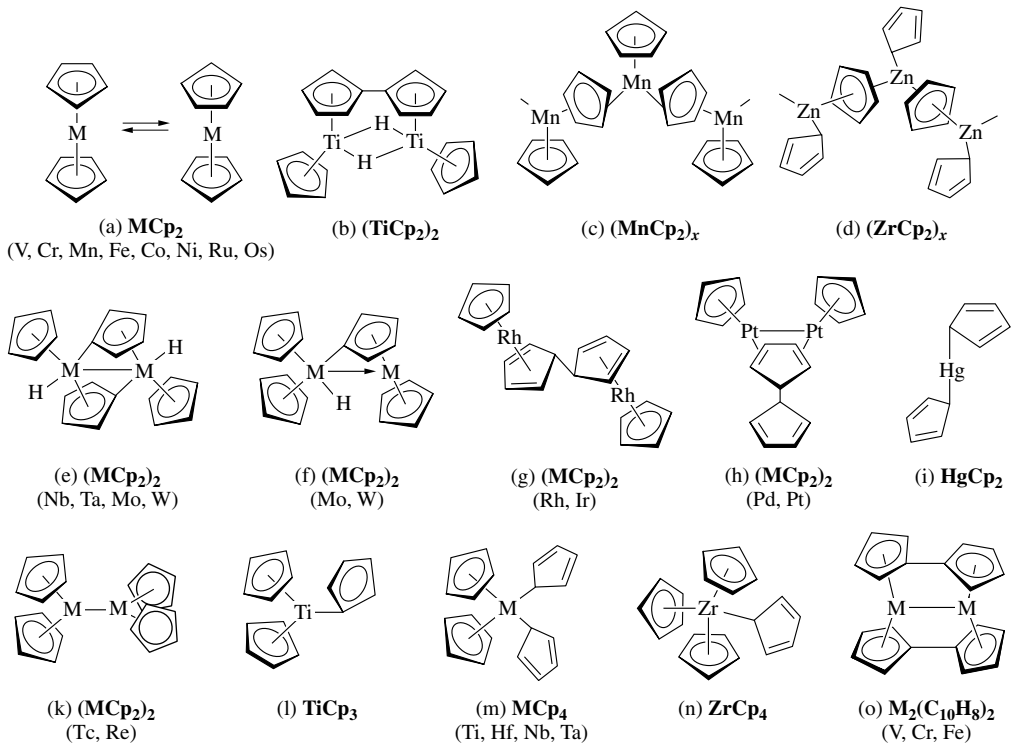
Einen Sandwich-Komplexbau findet man meist auch bei „*Decamethylmetallocenen*" **MCp_2^***, die wegen der sperrigen Liganden – anders als die Metallocene – nicht zur Dimerisierung neigen (s. oben). So besteht etwa $TiCp_2^*$ im Unterschied zum dimeren $TiCp_2$ (s. unten) bei Raumtemperatur aus einem Gleichgewichtsgemisch einer paramagnetischen *gelben*, gestaffelt konformierten Sandwich-Form (a) sowie einer



(a) **[$TiCp^*_2$]** (b) **[$Cp^*TiH(CH_2C_5Me_4)$]**

MC-Abstände in Metallocenen [Å]

VCp_2	2.25 (fest)	2.28 (gasf.)
$CrCp_2$	2.13 (fest)	2.17 (gasf.)
$MnCp_2$		2.43 (high-spin)
		2.14 (low-spin)
$FeCp_2$	2.04 (fest)	2.06 (gasf.)
$CoCp_2$	2.10 (fest)	2.12. (gasf.)
$NiCp_2$	2.18 (fest)	2.20 (gasf.)



(a) **MCp_2** (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os) (b) **$(TiCp_2)_2$** (c) **$(MnCp_2)_x$** (d) **$(ZrCp_2)_x$**

(e) **$(MCp_2)_2$** (Nb, Ta, Mo, W) (f) **$(MCp_2)_2$** (Mo, W) (g) **$(MCp_2)_2$** (Rh, Ir) (h) **$(MCp_2)_2$** (Pd, Pt) (i) **$HgCp_2$**

(k) **$(MCp_2)_2$** (Tc, Re) (l) **$TiCp_3$** (m) **MCp_4** (Ti, Hf, Nb, Ta) (n) **$ZrCp_4$** (o) **$M_2(C_{10}H_8)_2$** (V, Cr, Fe)

Fig. 369 Strukturen homoleptischer Cyclopentadienyl-Komplexe der Übergangsmetalle (a–n) sowie von Komplexen des Fulvalens (o).

paramagnetischen *grünen* Form (b), welche aus ersterer durch Einschiebung von Ti in die CH-Bindung einer Methylgruppe entsteht (vgl. hierzu organische σ-Komplexe, S. 1833). Einen stabilen Sandwich-Komplex bildet $Ti\{C_5Me_3(SiMe_2tBu)_2\}_2$.

Anders als die erwähnten monomeren Metallocene MCp_2 enthalten die ebenfalls monomeren Komplexe **$HgCp_2$** (Fig. 369i), **$TiCp_2$** (Fig. 369l) und **MCp_4** (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; Fig. 369m und n) ausschließlich oder teilweise η^1-gebundene Cp-Reste; auch liegen die η^5-koordinierten Cp-Reste hier nicht mehr parallel, sondern *schräg* zueinander. Ausschließlich η^5-Koordination von vier Cp-Liganden an ein Zentralmetall liegt z. B. in **UCp_4** vor. Als Beispiele für Sandwich-Komplexe mit dem „*Fulvalendiid-Liganden*“ $C_5H_4—C_5H_4^{2-}$ seien $[M_2(C_{10}H_8)_2]$ (M = V, Cr, Fe; Fig. 369o) genannt.

Dimere Metallocene. Die Verknüpfung zweier Moleküle MCp_2 zu $(MCp_2)_2$ erfolgt auf unterschiedliche Weise:

(i) Die Verknüpfung von „*Niobocen*“ zu **$(NbCp_2)_2$** resultiert aus einem gegenseitigen Einschieben der Metallzentren eines Moleküls $NbCp_2$ in eine CH-Bindung des anderen $NbCp_2$-Moleküls bei gleichzeitiger Ausbildung einer NbNb-Einfachbindung (vgl. Fig. 369e)[56]. Somit koordinieren die Nb-Atome in $(NbCp_2)_2$ jeweils ein Nb-Atom und ein H-Atom sowie zwei η^5- und einen η^1-Cp-Liganden. Die Nb-Atome, die in monomerem $NbCp_2$ nur $5(Nb) + 2 \times 5(Cp) = 15$ Außenelektronen hätten, erlangen auf diese Weise $5(Nb) + 1(Nb') + 1(H) + 2 \times 5(\eta^5\text{-Cp}) + 1(\eta^1\text{-Cp}) = 18$ Außenelektronen. Analog $(NbCp_2)_2$ ist wohl **$TaCp_2$** strukturiert. Auch zwei der *vier* Formen von $(MoCp_2)_2$ sowie $(WCp_2)_2$ weisen den $(NbCp_2)_2$- sowie

[56] Die experimentell gefundenen Strukturen für **Metallocene mit Elektronenmangel** lassen sich durch folgenden hypothetischen Reaktionsweg veranschaulichen: MCp_2 dimerisiert unter Ausbildung einer MM-Bindung zu Produkten $Cp_2M—MCp_2$ vom Typus der Fig. 369k, die durch Insertion erst eines, dann des anderen M-Atoms in CH-Bindungen in Produkte vom Typus der Fig. 369f und e übergehen, wobei sich die doppelten Insertionsprodukte unter MC-Spaltung und CC-Knüpfung gegebenenfalls noch in Produkte vom Typus der Fig. 369b umwandeln (nach Eliminierung von H_2 resultieren dann Komplexe vom Typus der Fig. 369o). **Metallocene mit Elektronenüberschuss** dimerisieren andererseits durch CC-Verknüpfung zweier Cp-Reste, die sich hierdurch von 5- in 4-Elektronendonatoren verwandeln.

den $(TaCp_2)_2$-Bau auf (*erste*/*zweite* Form: *cis*/*trans*-konfigurierte H-Atome). Eine *dritte* Form kommt der in Fig. 369 f wiedergegebenen Struktur zu.[56] Beide M-Atome erlangen in ihr – wie sich leicht errechnen lässt – ein Elektronenoktadezett. Die Struktur der *vierten* Form leitet sich von der $(TiCp_2)_2$-Struktur (Fig. 369 b; s. unten) dadurch ab, dass die H-Atome keine Brücken-, sondern terminale Stellungen einnehmen und dass eine MM-Bindung vorliegt.[56]

(ii) In einer von mehreren Formen des dimeren „*Titanocens*" **$TiCp_2$** sind die beiden Ti-Atome durch zwei H-Brücken sowie einen doppelt η^5-gebundenen Fulvalendiyl-Brückenliganden verknüpft (Fig. 369 b; vgl. hierzu Fig. 369 o).[56] Die Ti-Atome, die in monomerem $TiCp_2$ nur eine effektive Zahl von 4 (Ti) + 2 × 5 (Cp) = 14 Außenelektronen besäßen, erlangen auf diese Weise 4 (Ti) + 5 (Fulvalendiyl) + 5 (Cp) + 3 (H) = 17 Außenelektronen (zusätzlich sehr schwache TiTi-Bindung). Einer anderen Form von $(TiCp_2)_2$ kommt möglicherweise die Struktur 369 f zu.[56]

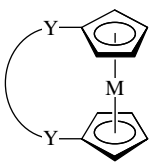
(iii) Die Verknüpfung von „*Rhodocen*" **$RhCp_2$** zu Dimeren erfolgt durch Ausbildung einer CC-Einfachbindung zwischen Cp-Ringen unterschiedlicher Metallocenmoleküle (vgl. Fig. 331 g). Die Rh-Atome, die in monomerem $RhCp_2$ eine effektive Zahl von 9 (Rh) + 2 × 5 (Cp) = 19 Außenelektronen aufweisen würden, erlangen auf dem Wege dieser Dimerisierung[56] eine Außenschale mit 18 Elektronen. Entsprechend $(RhCp_2)_2$ ist auch dimeres „*Iridocen*" **$IrCp_2$** strukturiert.

(iv) Dem dimeren „*Platinocen*" **$PtCp_2$** kommt eine in Fig. 369 h wiedergegebene Struktur zu, die sich von der $(RhCp_2)_2$-Struktur (Fig. 369 g) durch Umlagerung der Cp-haltigen Liganden sowie Knüpfung einer PtPt-Bindung ableitet. In ihr hat Pt eine Außenschale mit 10 (Pt) + 5 (Cp) + 2 (CpCp) + 1 (Pt′) = 18 Elektronen. Entsprechend $(PtCp_2)_2$ ist möglicherweise dimeres „*Palladocen*" **$PdCp_2$** strukturiert.

(v) *Metall-Metall-Bindungen*, wie sie den in Fig. 369 e, f, h wiedergegebenen Spezies zukommen, liegen auch dem dimeren „*Rhenocen*" **$ReCp_2$** zugrunde (Fig. 369 k; Cp-Gruppen gestaffelt)[55]. Analog $(ReCp_2)_2$ ist möglicherweise dimeres „*Technetocen*" **$TcCp_2$** gebaut. Einen verzerrt oktaedrischen Ni_6-Metallcluster weist schließlich der Komplex **$(NiCp)_6$** mit η^5-koordinierten Cp-Resten auf (der Cp-Ligand neigt weniger als der CO-Ligand zur Stabilisierung großer Metallcluster).

Polymere Metallocene. In polymerem „*Manganocen*" **$MnCp_2$** sind CpMn-Einheiten über C_5H_5-Brückenliganden zu Ketten verknüpft (Fig. 369 c), wobei die Bindungen der Cp-Brückenliganden (η^2-Koordination) und der terminalen Cp-Liganden (η^5-Koordination) offensichtlich deutliche Ionenanteile aufweisen (in $Cp^-Mn^{2+}Cp^-$ kommt Mn^{2+} eine mit 5 Elektronen halbbesetzte Unterschale zu). Analoges gilt wohl auch für polymeres „*Zinkocen*" **$ZnCp_2$**, in welchem CpZn-Einheiten (η^1-Koordination) über beidseitig η^5 mit Zn verknüpften Brückenliganden zu Ketten verbunden sind (Fig. 369 d). Entsprechend ist möglicherweise **$CdCp_2$** gebaut. Auch **$ScCp_3$** weist eine Kettenstruktur auf, worin Cp_2Sc-Einheiten (η^5-Koordination von Cp) über zwei C_5H_5-Brücken mit benachbarten $ScCp_2$-Einheiten verknüpft sind (die brückenständigen Cp-Liganden sind η^1 an die Sc-Atome koordiniert). Auch die Homologen der Scandiumverbindung, **YCp_3** und **$LaCp_3$** weisen polymeren Bau auf, ebenso „*Zirconocen*" **$ZrCp_2$** und „*Hafnocen*" **$HfCp_2$**.

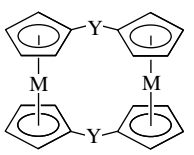
Metallocenophane. Während bei *intramolekularer* Verknüpfung der Cp-Ringe eines Metallocenmmoleküls durch eine „lange" Brücke die Sandwichstruktur erhalten bleibt (c), führen „kurze" Brücken zu einer Abwinkelung des Sandwichgerüsts (d). Letzteres trifft naturgemäß nicht bei *intermolekularer* Verknüpfung der Metallocenringe zu (e).



(c) **$[M(C_5H_4Y\frown YC_5H_4)]$**
(Y⁀Y z.B. $CH_2CH_2CH_2$)



(d) **$[M(C_5H_4YC_5H_4)]$**
(Y z.B. CH_2, $SiMe_2$, PR, S)



(e) **$[M_2(C_5H_4YC_5H_4)_2]$**
(Y z.B. CH_2)

Bindungsverhältnisse. MO-Beschreibung. In Komplexen mit dem Cyclopentadienid-Liganden bilden von den fünf aus der Interferenz der fünf p_z-Orbitale des C_5-Rings hervorgehenden π-Molekülorbitalen (drei elektronenbesetzt, zwei elektronenleer) eines eine *σ*- und zwei eine *π-Hinbindung* mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbital mit d_{z^2}, p_z- und s-Komponente im ersten, mit d_{yz}- und p_y-Komponente im zweiten und mit d_{xz}- und p_x-Komponente im dritten Falle; *z*-Achse = M-Cp-Bindungsachse; vgl. Fig. 370 a, b und c), während die verbleibenden elektronenleeren π*-MOs zwei *δ-Rückbindungen* mit den elektronenbesetzten d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen von M eingehen (vgl. Fig. 370 d und e sowie *synergetisches Bindungsmodell* von Dewar und Chatt, S. 1840). Rotationsbarrieren. Wie sich aus dem MO-Bindungsschema ableiten lässt, ist die Bindungsenergie nahezu rotationsinvariant, denn die *σ*-Hinbindung (Fig. 370 a) ist als solche rotationssymmetrisch, und Entsprechendes gilt für die Kom-

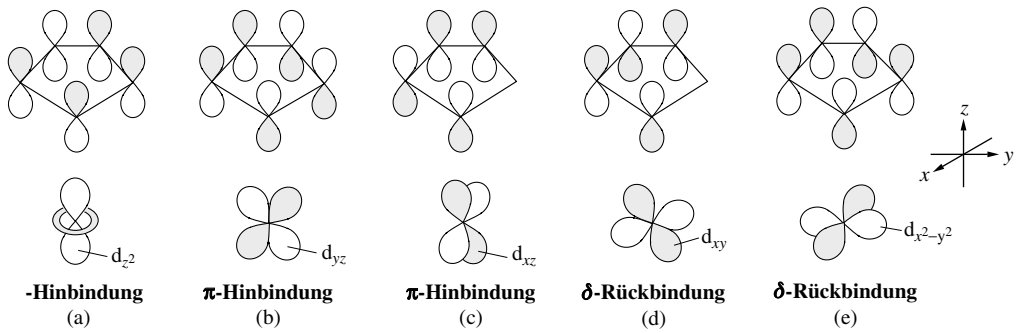


Fig. 370 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Cyclopentadienyl-Komplexen mit σ-Donator- (a), π-Donator- (b, c) und δ-Akzeptor-Bindung (d, e) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche charakterisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

bination der beiden energieentarteten π-Hinbindungen Fig. 370 b, c): ein Energieverlust einer π-Hinbindung beim Drehen des Cp-Rests um die Flächennormale führt zu einem entsprechend großen Energiegewinn der anderen π-Hinbindung und umgekehrt. Demgemäß ist die Bevorzugung der ekliptischen oder gestaffelten Konformation der Cp-Ringe in Metallocenen im wesentlichen nur durch Gitterkräfte oder elektronische bzw. sterische Abstoßungskräfte der Cyclopentadienid-Substituenten geprägt (die Rotationsbarrieren sind sehr klein, z. B. 4 kJ/mol im Falle von Ferrocen Cp_2Fe).

LF-Beschreibung. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung aller zehn π-MOs der beiden Cp-Liganden in MCp_2 mit den fünf d-, einem s- und drei p-AOs des Zentralmetalls resultiert ein (wenig durchsichtiges) Energieniveau-Schema mit insgesamt 18 Metallocen-Molekülorbitalen. Häufig genügt jedoch für die Lösung einfacher Bindungsprobleme eine *Ligandenfeld*-Betrachtung: Im elektrostatischen Feld zweier parallel angeordneter negativer Ladungsschleifen spalten die fünf Metall-d-Orbitale gemäß Fig. 371 in drei Orbitalgruppen unterschiedlicher Energie auf ($d_{x^2-y^2}$-, d_{xy}-AOs mit Elektronenausdehnung parallel zu den Cp-Ringen, d_{z^2}-AO mit Elektronenausdehnung in Richtung der Cp-Ringe, d_{xz}-, d_{yz}-AOs mit Elektronenausdehnung parallel zu und in Richtung der Cp-Ringe). Die Besetzung der d-Orbitale der Fig. 371 mit den vorhandenen Außenelektronen der Metallzentren M^{2+} der Metallocene MCp_2 (3, 4, 5, 6 Elektronen im Falle M = V, Cr, Mn, Fe) kann in Abhängigkeit von der Größe der Energieaufspaltung E′ und E″ zu high- oder low-spin-Komplexen führen (vgl. S. 1358). Gemäß der aus den magnetischen Momenten (Tab. 116, S. 1313) ableitbaren Zahl ungepaarter Elektronen von MCp_2 (3, 2, 5, 0 für M = V, Cr, Mn, Fe) werden die d-Orbitale im Falle von VCp_2 und $MnCp_2$ einzeln mit ungepaartem Spin besetzt (high-spin-Komplexe), während im Falle von $CrCp_2$ und $FeCp_2$ die energiereichen Orbitale d_{xz} und d_{yz} unbesetzt bleiben (low-spin-Komplexe). Im Falle von $TiCp_2^*$, $CoCp_2$ und $NiCp_2$ mit 2, 7 oder 8 d-Elektronen ist nur eine Besetzungsart der Orbitale möglich. Der high-spin-Zustand mit halbbesetzter d-Schale liegt für $MnCp_2$ nur wenige kJ/mol unterhalb, für $MnCp_2^*$ energetisch bereits oberhalb des low-spin-Zustandes. Demgemäß besteht gasförmiges $MnCp_2$ aus einem Gemisch von high- und low-spin-Molekülen, während $MnCp_2^*$ auch bei niedrigen Temperaturen im Festkörper einen low-spin-Zustand (1 ungepaartes Elektron) einnimmt (der Spinzustand von $Mn(C_5H_4Me)_2$ hängt von der Temperatur sowie dem Druck

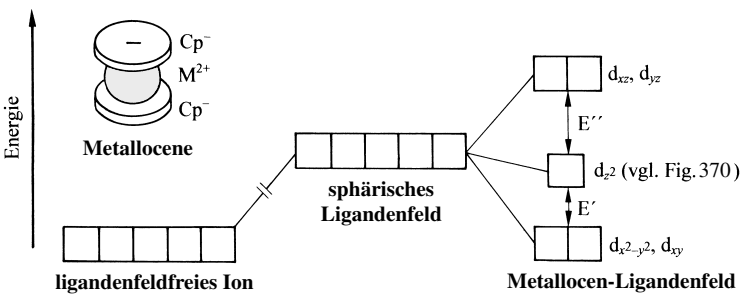


Fig. 371 Aufspaltung der energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in drei energieverschiedene Gruppen von d-Orbitalen im Ligandenfeld zweier negativ geladener Cp-Ringe.

ab: „*Spin-Crossover-Gleichgewicht*“). Das 5 ungepaarten Elektronen entsprechende magnetische Moment von kristallinem $MnCp_2$ nimmt mit sinkender Temperatur aufgrund wachsender kooperativer Wechselwirkungen im Festkörper ab (*antiferromagnetisches Verhalten*).

Darstellung. Die Gewinnung von Komplexen MCp_n auf direktem Wege durch Umsetzung von Cyclopentadien C_5H_6 (aus $(C_5H_6)_2$ durch Retro-Diels-Alder-Reaktion bei 180°C vor Gebrauch erzeugt) mit Übergangsmetallen gelingt nur bei hohen Temperaturen oder mit Metallen hoher Reduktionskraft und ist demgemäß höchstens zur Herstellung des besonders thermostabilen Ferrocens oder von salzartigen Metallcyclopentadieniden möglich, z. B.:

$$Fe + 2\,C_5H_6 \xrightarrow{500\,^\circ C} [Fe(C_5H_5)_2] + H_2;$$

$$Na + C_5H_6 \xrightarrow{25\,^\circ C} NaC_5H_5 + \tfrac{1}{2}H_2.$$

Leichter als durch „Reduktionsmittel“ ($C_5H_6 + \ominus \rightarrow C_5H_5^- + \frac{1}{2}H_2$) lässt sich Cyclopentadien C_5H_6 durch „Basen“ in $C_5H_5^-$ überführen ($C_5H_6 + B^- \rightarrow C_5H_5^- + HB$). Demgemäß stellt man die Komplexe MCp_n in der Regel durch Metathese aus Metallverbindungen MX_x (X = Hal, OAc usw.) und C_5H_6 in Anwesenheit von *Hilfsbasen* wie Aminen oder – vorteilhafter – mit *salzartigen* Cyclopentadienylmetallen wie NaCp, KCp, CpMgBr, $MgCp_2$ in organischen Lösungsmitteln her, z. B.:

$$FeCl_2 + C_5H_6 + 2\,Et_2NH \longrightarrow [Fe(C_5H_5)_2] + 2\,Et_2NH_2Cl;$$

$$MCl_2 + 2\,NaC_5H_5 \xrightarrow[(V, Cr, Mn, Fe, Co)]{} [M(C_5H_5)_2] + 2\,NaCl;$$

$$MCl_5 + 5\,NaC_5H_5 \xrightarrow[(Nb, Ta)]{} [M(C_5H_5)_4] + \tfrac{1}{2}C_{10}H_{10} + 5\,NaCl.$$

Schließlich gelingt es in vielen Fällen, Metallocene durch *chemische* oder *thermische* Eliminierung von Liganden X und/oder Y aus heteroleptischen Komplexen des Typus Cp_2MXY zu erzeugen, z. B.:

$$[Cp_2MCl_2] + 2\,Na \xrightarrow[(Ti, Zr, Hf, V)]{} MCp_2 + 2\,NaCl;$$

$$[Cp_2MCl] + Na \xrightarrow[(Rh, Ir)]{} MCp_2 + NaCl;$$

$$[Cp_2ZrH(Tol)] \xrightarrow[\Delta]{} ZrCp_2 + HTol.$$

Gelegentlich führen unterschiedliche Methoden zu unterschiedlich strukturierten MCp_2-Dimeren bzw. -Polymeren. So bildet sich aus $TiCl_2 + NaCp$ bzw. $Cp_2TiCl_2 + Na$ *grünes* $(TiCp_2)_2$ mit der in Fig. 369 b wiedergegebenen Struktur, während die thermische H_2-Eliminierung aus Cp_2TiH_2 bzw. Cp_2TiH ein *dunkelfarbiges* Produkt anderer Struktur (möglicherweise Fig. 369 f) liefert. Auch lassen sich Eliminierungen vielfach zur Darstellung monomerer Metallocene – falls diese Aggregationsneigung besitzen – nutzen, indem man die Na-Reduktion bei sehr tiefen Temperaturen in geeigneten Medien durchführt (z. B. Bildung von monomerem Rhodocen bzw. Iridocen) oder Metallocene aus thermischen Eliminierungen zusammen mit Inertgas abschreckt bzw. photochemisch in der Tieftemperaturmatrix erzeugt.

Eigenschaften. Die Metallocene zeichnen sich durch charakteristische *Farben* (vgl. Tab. 169, S. 1851) sowie vergleichsweise hohe, in großen MCp-*Dissoziationsenergien* zum Ausdruck kommenden *Thermostabilitäten* aus und weisen hinsichtlich *Luftsauerstoff* und *Feuchtigkeit* recht unterschiedliche Reaktivitäten auf (bzgl. *magnetischer Momente* vgl. Tab. 169):

	VCp_2	$CrCp_2$	$MnCp_2$	$FeCp_2$	$CoCp_2$	$NiCp_2$
DE_{MCp} [kJ/mol]	145	178	201	260	237	285
Reaktivität: O_2	mittel	groß	sehr groß	sehr klein	groß	mittel
Reaktivität: H_2O	klein	groß	sehr groß	sehr klein	sehr klein	sehr klein

Redoxreaktionen. Der Cp-Ligand neigt weniger als der CO-Ligand zur Stabilisierung negativer Ladungen, sondern vielmehr wie der CNR-Ligand zur Stabilisierung positiver Ladungen. Demgemäß lassen sich die Metallzentren von Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen MCp_2 (M = **Fe**, **Ru**, **Os**), obwohl diese edelgaskonfiguriert sind, *elektrochemisch* bzw. *chemisch* (z. B. mit I_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+) leicht zu „*Monokationen*“ MCp_2^+ (Ferricinium, Ruthenicinium, Osmicinium) und – für M = Ru, Os – darüber hi-

naus zu Dikationen *oxidieren*, wogegen nur sehr starke Reduktionsmittel Ferrocen (nicht jedoch $RuCp_2$, $OsCp_2$) zu $FeCp_2^-$ zu reduzieren vermögen (ε_0 für $FeCp_2/FeCp_2^+ = +0.33$ V, für $FeCp_2^-/FeCp_2 = -2.95$ V):

$$MCp_2^- \underset{(Fe)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} MCp_2 \underset{(Fe,\,Ru,\,Os)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} MCp_2^+ \underset{(Ru,\,Os)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} MCp_2^{2+}.$$

Die mit $TcCp_2$ und $ReCp_2$ isoelektronischen Ionen $RuCp_2^+$ und $OsCp_2^+$ liegen wie erstere Metallocene als Dimere $[Cp_2M{-}MCp_2]^{2+}$ vor, während *blaurotes* $FeCp_2^+$ (1 ungepaartes Elektron, low-spin; vgl. Fig. 369) oder auch $RuCp_2^{*+}$ und $OsCp_2^{*+}$ aus sterischen Gründen nicht dimerisieren.

Entsprechend der leicht erfolgenden Oxidation von $FeCp_2$ (18 Valenzelektronen) zu $FeCp_2^+$ (17 Valenzelektronen) nimmt es nicht wunder, dass unter den Metallocenen MCp_2 mit M = **Mn**, **Tc**, **Re** Manganocen $MnCp_2$ (17 Valenzelektronen) schwer reduzierbar ist. Demgegenüber konnten Decamethylmanganocen und -rhenocen MCp_2^* (M = Mn, Re) mit Alkalimetallen in Monoanionen MCp_2^{*-} überführt werden.

Die Neigung von **Ti**, **V** und **Cr**, hohe Oxidationsstufen auszubilden, zeigt sich darin, dass Titanocen, Vanadocen und Chromocen MCp_2 zu $TiCp_2^+$ (1 ungepaartes Elektron), VCp_2^+ bzw. VCp_2^{2+} (2 bzw. 1 ungepaartes Elektron) sowie $CrCp_2^+$ (3 ungepaarte Elektronen; high-spin; vgl. Fig. 369) oxidiert werden können. Sie reagieren demgemäß auch heftig mit Halogenen unter Bildung von Cp_2TiHal_2, Cp_2VHal_2, Cp_2CrI.

Cobaltocen, Rhodocen und Iridocen MCp_2 (M = **Co**, **Rh**, **Ir**; 19 Valenzelektronen) lassen sich leicht zu sehr stabilen Monokationen MCp_2^+ (Cobalticinium, Rhodicinium, Iridicinium mit 18 Valenzelektronen) oxidieren. So lässt sich $[Co(C_5H_4Me)_2]^+$ – ohne Zerstörung des Sandwichbaus – mit HNO_3 zu $[Co(C_5H_4COOH)_2]^+$ oxidieren; auch führen sogar Organylhalogenide $CoCp_2$ in $CoCp_2^+$ (diamagnetisch; low-spin; vgl. Fig. 369) über: $CoCp_2 + RHal \rightarrow CoCp_2^+Hal^- + R^\bullet$; $CoCp_2 + R^\bullet \rightarrow Co(Cp)(CpR)$ (vgl. Formelbild (k)). Cobaltocen lässt sich darüber hinaus durch starke Reduktionsmittel zu stark basisch wirkenden Monoanionen $CoCp_2^-$ (20 Valenzelektronen) reduzieren:

$$MCp_2^- \underset{(Co)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} MCp_2 \underset{(Co,\,Rh,\,Ir)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} MCp_2^+ .$$

In analoger Weise kann unter den Metallocenen MCp_2 mit M = **Ni**, **Pd**, **Pt** Nickelocen $NiCp_2$ (20 Valenzelektronen) zu $NiCp_2^+$ (1 ungepaartes Elektron; 19 Valenzelektronen) und $NiCp_2^{2+}$ (diamagnetisch; 18 Valenzelektronen) oxidiert und zu $NiCp_2^-$ (21 Valenzelektronen) reduziert werden (Analoges gilt für $NiCp_2^*$):

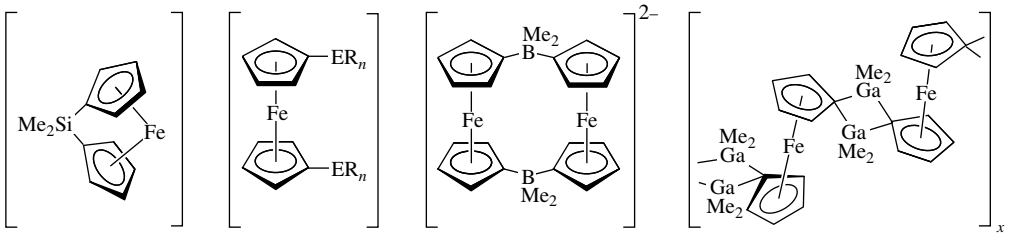
$$NiCp_2^- \underset{(-1.6\,V)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} NiCp_2 \underset{(0.1\,V)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} NiCp_2^+ \underset{(0.74\,V)}{\overset{\mp\ominus}{\rightleftharpoons}} NiCp_2^{2+}.$$

Säure-Base-Reaktionen. Im Unterschied zu freiem Benzol C_6H_6 tragen die C_5H_5-Ringe im Ferrocen $FeCp_2$ *negative Partialladungen*, weshalb etwa Fe-gebundenes η^5-$C_5H_4NH_2$ eine stärkere Base als Anilin $C_6H_5NH_2$ und Fe-gebundenes η^5-C_5H_4COOH eine schwächere Säure als Benzoesäure C_6H_5COOH ist. Auch erfolgt die **elektrophile Substitution** von Wasserstoff in η^5-metallgebundenem C_5H_5 ca. 1 Million mal rascher als die des Wasserstoffs in freiem C_6H_6. Demgemäß lassen sich ein oder beide Cp-Ringe des Ferrocens leicht *acylieren* („*Friedel-Crafts-Reaktion*"; z. B. Bildung von $[Fe(C_5H_4OMe)_2]$ mit $MeCOCl/AlCl_3$) oder *aminomethylieren* („*Mannich-Reaktion*"; z. B. Bildung von $[Fe(C_5H_4CH_2NMe)_2]$ mit $HCHO/Me_2NH$). Die Elektrophile greifen hierbei von außen, also in *exo*-Richtung die Cp-Ringe an. Als Folge der **Lewis-basischen** Wirkung der Ringe vermögen Metallocene (z. B. $FeCp_2$, $NiCp_2$) den Lewis-sauer wirkenden, planaren $(o\text{-}C_6F_4Hg)_3$-Ring unter Bildung eines „*Supersandwich-Komplexes*" anzulagern, in welchen die betreffenden Ringe R′ oberhalb und unterhalb der Cp-Ringe von MCp_2 lokalisiert sind: $R'\cdots CpMCp\cdots R'$.

Trotz der negativen Cp-Partialladungen wirken die Cp-Reste des Ferrocens als **Brönsted-Säuren** und lassen sich leicht wie folgt *lithiieren*

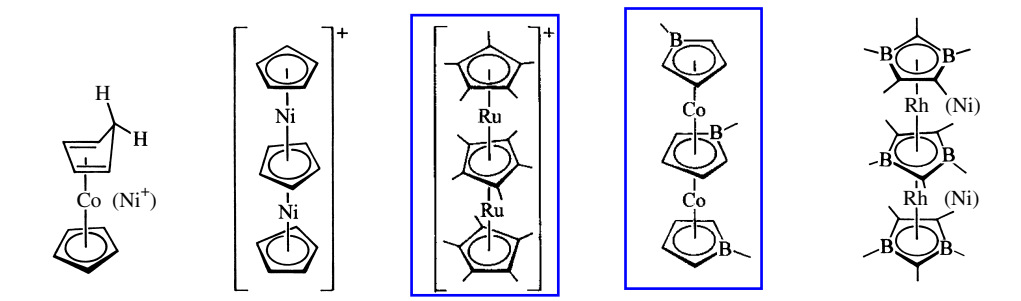
$$Fe(C_5H_5)_2 \xrightarrow{+\,LiBu;\ -\,BuH} Fe(C_5H_5)(C_5H_4Li) \xrightarrow{+\,LiBu;\ -\,BuH} Fe(C_5H_4Li)_2,$$

wobei das als Addukt $Fe(C_5H_4Li)_2 \cdot \frac{2}{3}tmeda$ isolierbare *1,1′-Dilithioferrocen* mit Vorteil zur Gewinnung von **Derivaten** des Ferrocens genutzt wird. So reagiert die Lithiumverbindung etwa mit Me_2SiCl_2, Me_2BCl, Me_2GaCl unter Bildung von (f) und (g), wobei sich das Silylenderivat (f) thermisch in ein thermoplastisches Polymer umwandeln lässt (Verknüpfung von über 10 000 Ferrocenmolekülen über $SiMe_2$-Brücken), das Borylderivat (g) mit $Fe(C_5H_4Li)_2$ zum Metallocenophan (h) abreagiert, welches als sehr starker Li^+-Fänger Li^+ im Inneren des Rings einschließen kann, und das Gallylderivat (g), das in Abwesenheit von Donoren für die Ga-Atome in das Polymere (i) übergeht.



(f) **$[Fe\{Me_2Si(C_5H_4)_2\}]$** (g) **$[Fe(C_5H_4EMe_n)_3]$** (h) **$[Fe_2\{Me_2B(C_5H_4)_2\}_2]$** (i) **$[Fe(C_5H_4GaMe_2)_2]_x$**

Metallocene können schließlich als **Brönsted-Basen** wirken. Während Ferrocen $FeCp_2$ Protonen sehr *starker Säuren* wie HBF_4 am Eisen anlagert ($FeCp_2 + H^+ \rightarrow HFeCp_2^+$), addiert Nickelocen $NiCp_2$ Protonen umgekehrt am C_5H_5-Liganden. Das sich bildende Addukt (k), welches mit dem H-Atomaddukt von $CoCp_2$ (k) isoelektronisch ist, lässt sich allerdings nicht isolieren (stabil ist nur das Decamethylderivat); es geht unter C_5H_6-Eliminierung in das Kation $[Ni_2Cp_3]^+$ (l), eine Verbindung aus der Klasse der **Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe** über ($2\,NiCp_2 + H^+ \rightarrow NiCp + CpH + NiCp_2 \rightarrow (l) + CpH$). Weitere Beispiele für derartige „*Tripeldecker*" sind etwa das aus $RuCp_2^*$ und $[Cp^*Ru(NCMe)_3]^+$ resultierende Kation (m) oder die durch Thermolyse von $[Co(CO)_2L]_2$ erhältliche ungeladene Verbindung (n) mit $C_4H_4BMe^{2-}$-Liganden (Ersatz von CH in $C_5H_5^-$ gegen BMe^-). Beispiele für „*Oligo*"- und „*Polydecker*" bieten die Verbindungen $M_{n-1}(C_3B_2Me_5)_n$ ($M = Ni, Rh$; $n = 2, 3, 4, 5, 6, x$) mit pentamethyliertem 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl als 3 Elektronendonator (vgl. z. B. (o)).



(k) **$[CpM(C_5H_6)]^{0/+}$** (l) **$[Ni_2Cp_3]^+$** (m) **$[Ru_2Cp_3^*]^+$** (n) **$[Co_2(C_4H_4BMe)_3]$** (o) **$[M_2(C_3B_2Me_5)_3]$**

Verwendung. Auf die besondere Bedeutung von Zirconocenderivaten als Katalysatoren für die homogenkatalysierte *Olefinpolymerisation* wurde bereits auf S. 1541 hingewiesen. Geeignet substituierte *chirale Ferrocene* dienen als Katalysatoren für *stereoselektive Hydrierungen* (z. B. zur technischen Gewinnung des Vitamins Biotin oder des Herbizids S-Metolachlor), *Ferrocen-haltige Kronenether* (oder Cryptanden) werden zum *elektrochemisch geschalteten Kationentransport* durch Membrane genutzt (Aufnahme/Abgabe des Kations bei Vorliegen von Fe^{2+}/Fe^{3+}). Ferrocene sind des Weiteren als Redoxvermittler im Zusammenhang mit der *Glucosebestimmung* sowohl zur Überwachung industrieller Gärungsprozesse als auch zur Bestimmung des Blutzuckers von Diabetespatienten in Gebrauch (das an der Elektrode erzeugte $FeCp_2^+$ oxidiert die reduzierte Form der Glucoseoxidase, dessen oxidierte Form Glucose zu Glucoselacton oxidiert). Intensive Forschungsaktivitäten löste die Entdeckung der *cytostatischen Eigenschaften* von Cp_2TiCl_2 aus (Cp_2TiCl_2 hemmt auch das Wachstum Cisplatin-resistenter Tumore). Das Ferrocenderivat $[Fe(C_5H_5)(C_5H_4R)]$ (R = —CH=CH—$C_7H_6Cr(CO)_3$ mit η^7-gebundenem Tropylium) weist eine besonders hohe **n**icht **l**ineare **o**ptische (**NLO**-) Aktivität auf und ermöglicht wie etwa auch $LiNbO_2$ eine *Frequenzverdoppelung des Lichts* (weitere Anwendungsbereiche für Stoffe mit NLO-Eigenschaften: optische Signalverarbeitung und -schaltung, optische Datenspeicherung). Die aus $FeCp_2^*$ bzw. $MnCp_2^*$ mit Tetracyanethylen $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ (TCNE) erhältlichen Produkte, die Stapel $\cdots MCp_2^{*+}TCNE^-MCp_2^{*+}TCNE^- \cdots$ enthalten, zeigen unterhalb 4.8 bzw. 8.8 K ferromagnetische Kopplungen und wirken somit als aus Einzelmolekülen (hier Ionen) aufgebaute Magnete („*molekulare Magnete*").

Heteroleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate[40,54]

Man kennt eine große Anzahl *heteroleptischer Komplexe* Cp_nML_m, welche neben Cyclopentadienid noch andere Liganden L wie H^-, Hal^-, CO, NO enthalten. Nachfolgend sei auf derartige Verbindungen mit

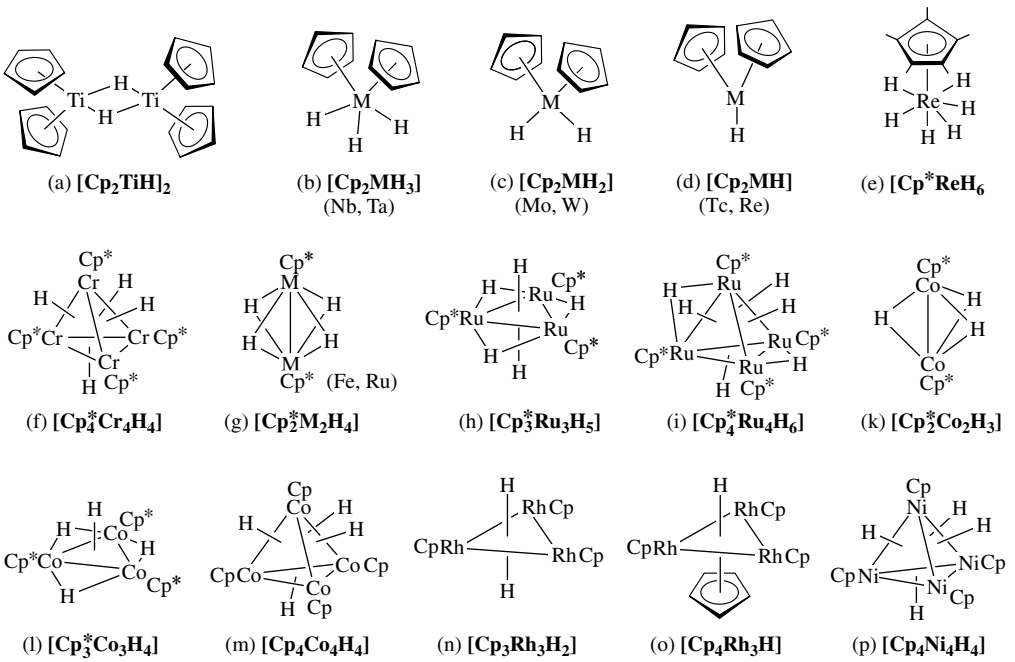


Fig. 372 Strukturen einiger Cyclopentadienylmetallhydride.

Halbsandwich-Struktur eingegangen, nämlich auf *Cyclopentadienylmetallhydride, -halogenide, -carbonyle* und *-nitrosyle*.

Cyclopentadienylmetallhydride. Zusammensetzung, Strukturen. Während den Zentren der Metallocene der Eisengruppe Edelgaskonfiguration zukommt, *fehlen* den Zentren von Metallocenen der *Mangan-*, *Chrom-* und *Vanadiumgruppe ein*, *zwei* bzw. *drei Elektronen* zum Oktadezett (s. o.). Durch Addition von *einem, zwei* bzw. *drei Wasserstoffatomen* erlangen aber auch letztere Metallocene 18-Elektronen-Außenschalen. Tatsächlich bilden die betreffenden 4d- und 5d-Metalle isolierbare Verbindungen dieses Typs $\mathbf{Cp_2MH_{\mathit{m}}}$: $Cp_2Tc^{III}H/Cp_2Re^{III}H$, $Cp_2Mo^{IV}H_2/Cp_2W^{IV}H_2$ und Cp_2NbH_3/Cp_2TaH_3 mit *trigonal-planarem*, *tetraedrischem* und *verzerrt-trigonal-bipyramidalem* Bau (es zählt die Cp-Ringmitte; vgl. Fig. 372d, c, b). Entsprechende Komplexe der 3d-Metalle Mn, Cr, V neigen demgegenüber zur *Wasserstoffeliminierung* (Bildung der zugrundeliegenden Metallocene), da sie weniger leicht die Oxidationsstufen III, IV bzw. V verwirklichen als ihre schwereren Homologen. Wegen der Maximalwertigkeit von IV in der vierten Nebengruppe können die Metallocene der *Titangruppe* höchstens zwei H-Atome unter Bildung von Verbindungen Cp_2MH_2 (*tetraedrisch*, Struktur analog Fig. 372c) aufnehmen, in welchen den Komplexzentren 16-Elektronenaußenschalen zukommen. Wiederum ist das leichte Homologe Cp_2TiH_2 vergleichsweise instabil und zerfällt auf dem Wege über Cp_2TiH (dimere *violette* Form (Fig. 372a) mit tetraedrisch koordiniertem Ti und polymere *graugrüne* Form) in dimeres Cp_2Ti (s. o.), während die schwereren Homologen Cp_2ZrH_2 und Cp_2HfH_2 thermostabiler sind und – zum Ausgleich ihres Elektronendefizits – über H-Brücken polymerisieren.

Da die Zentren von Metallocenen der *Cobalt-* und *Nickelgruppenelemente* mit 19 bzw. 20 Außenelektronen bereits einen *Überschuss von einem bzw. zwei Elektronen* über das Oktadezett hinaus aufweisen, zeigen sie natürlich keine Tendenz zur Aufnahme von Wasserstoff (tatsächlich erfolgt hier die H-Addition zur Minderung des Elektronenüberschusses nur am Cp-Ring; s. oben). Demgemäß liegen den Hydridokomplexen dieser Metalle weniger als 2 Cp-Reste pro M-Atom zugrunde (häufig ein Cp-Rest; vgl. aber Fig. 372o), und ihre Formeln lauten u. a. $\mathbf{CpMH_{\mathit{m}}}$ (vgl. Fig. 372e) oder – da sie meist Metallatomcluster enthalten – $\mathbf{Cp_{\mathit{p}}M_{\mathit{n}}H_{\mathit{m}}}$ (*p* meist gleich *n*). Beispiele sind die in Fig. 372k, l, m, n, o, p wiedergegebenen Verbindungen mit M_2-Hanteln, M_3-Dreiecken, M_4-Tetraedern ($Cp^* = C_5Me_5$). Auch die frühen Übergangsmetalle bilden derartige Cyclopentadienylmetallhydride, wie aus der Existenz der in Fig. 372f, g, h, i wiedergegebenen Komplexe hervorgeht (es existiert auch ein $Cp^*_5Ru_5H_6$).

Darstellung. Zur Gewinnung der Cyclopentsdienylmetallhydride *hydriert* man in der Regel *Cyclopentadienylmetallhalogenide* (bzw. Gemische aus $MHal_{\mathit{m}}$ und NaCp bzw. NaCp*) mit *Hydridkomplexen* wie $NaBH_4$ sowie $LiAlH_4$ oder – seltener – *Cyclopentadienylmetallalkyle* mit *molekularem Wasserstoff* z. B.:

$$[Cp_2MCl_3] + 3H^- \longrightarrow [Cp_2MH_3] + 3Cl^- \quad (M = Nb, Ta)$$
$$MCl_5 + 2Cp^- + 3H^- \longrightarrow [Cp_2MH_2] + 5Cl^- + \tfrac{1}{2}H_2 \quad (M = Mo, W)$$
$$2[Cp_2TiMe_2] + 3H_2 \longrightarrow [Cp_2TiH]_2 + 4MeH$$

Entsprechendes gilt für die Cp- und Cp*-haltigen Metallclusterhydride. So bildet sich etwa $[Cp^*_2Fe_2H_4]$ und $[Cp^*_4Ru_4H_6]$ durch Hydrierung von Cp*FeCl(tmeda) und $Cp^*(C_3H_5)RuCl_2$ mit $LiAlH_4$ in THF.

Eigenschaften. Die – bei mehr oder minder hohen Temperaturen unter H_2-Abgabe *thermolysierenden* – Cyclopentadienylmetallhydride verhalten sich im Falle von $(Cp_2TiH)_2$, Cp_2ZrH_2, Cp_2HfH_2 *sauer* (z. B. Bildung von $Cp_2TiH(PR_3)$, Cp_2TiBH_4; Bau letzter Verbindung analog Fig. 372a mit BH_2 anstelle von $TiCp_2$), im Falle von Cp_2MoH_2, Cp_2WH_2, Cp_2TcH, Cp_2ReH, $Cp^*_3Ru_3H_5$ *basisch* (z. B. Bildung von $Cp_2MoH_3^+$, $Cp_2WH_3^+$, $Cp_2TcH_2^+$, $Cp_2ReH_2^+$, $Cp_2WH_2(BF_3)$, $Cp^*_3Ru_3(\mu\text{-}H)_6^+$; Cp_2ReH ist eine Base von NH_3-Stärke), im Falle von Cp_2NbH_3, Cp_2TaH_3 *neutral*. Die H-Atome insbesondere der Metallclusterhydride lassen sich leicht *substituieren*, z. B. $Cp^*_2Fe_2H_4/Ph_2SiH_2 \rightarrow Cp^*_2Fe_2H_2(\mu\text{-}SiPh_2) + 2H_2$; $Cp^*_3Ru_3H_5/NH_3 \rightleftarrows Cp^*_3Ru_3(\mu\text{-}H)_4(\mu\text{-}NH_2) + H_2 \rightleftarrows Cp^*_3Ru_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}NH) + 2H_2$; $Cp^*_4Ru_4H_6/MR_n \rightarrow Cp^*_4Ru_4H_5(\mu_3\text{-}MR_{n-1}) + HR$ (MR_n = LiMe, $ZnEt_2$, $MgiPr_2$, $AlEt_3$, $GaMe_3$; es lässt sich auch $Cp^*_4Ru_4H_4(\mu_3\text{-}ZnEt)_2$ gewinnen).

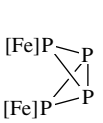
Cyclopentadienylmetallhalogenide und Derivate. Zusammensetzung, Strukturen. Den Cyclopentadienylmetallhalogeniden, die sich formal von den Cyclopentadienylmetallhydriden durch Ersatz von Hydrid gegen Halogenid ableiten, und – abgesehen von η^1-CpHgX – η^5-gebundene Cp-Ringe enthalten, kommen die Formeln $\mathbf{Cp_2MX_n}$ (n = 1–3) sowie $\mathbf{CpMX_n}$ (n = 1–4) zu. Unter den „*Monohalogeniden*" Cp_2MX (M = Ti, V, Cr, Fe, Co) und CpMX (X = Pd, Hg) sind die Ti- und Pd-Verbindungen *dimer* (vgl. Struktur (a) für Cp_2TiCl), die V- und Cr-Verbindungen *monomer*, die Fe- und Co-Verbindungen im Sinne von $Cp_2M^+X^-$ *salzartig*, die Verbindung CpHgX im Sinne von C_5H_5—Hg—X *kovalent* (digonal) gebaut. Den „*Dihalogeniden*" (Cp_2MX_2 (M = Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W) kommt die monomere, tetraedrische Struktur (c) mit X anstelle von H, den Dihalogeniden $CpMX_2$ dimerer (Cr) bzw. polymerer (Rh) Bau zu. Sowohl die „*Trihalogenide*" Cp_2MX_3 (M = Nb, Ta; vgl. Formel (b)) sowie $CpMX_3$ (M = Ti, V; tetraedrisch) als auch die „*Tetrahalogenide*" $CpMX_4$ (M = Mo; quadratisch-pyramidal) sind *monomer* strukturiert.

Darstellung, Eigenschaften. Die Gewinnung der Cyclopentadienylmetallhalogenide erfolgt durch „*Metathese*" aus *Metallhalogeniden* und CpNa bzw. durch „*Halogenierung*" von *Metallocenen* oder *Metallocenhydriden* z. B.:

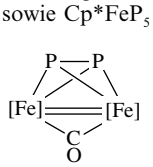
$$TiCl_4 + 2Cp^- \rightarrow Cp_2TiCl_2 + 2Cl^-;$$
$$Cp_2V + Cp_2VCl_2 \rightarrow 2Cp_2VCl;$$
$$Cp_2MoH_2 + CCl_4 \rightarrow Cp_2MoCl_2 + CH_2Cl_2.$$

Die betreffenden Verbindungen stellen wertvolle Edukte zur Synthese anderer Cyclopentadienyl-Verbindungen (z. B. Cyclopentadienylorganylmetallen) dar. Praktische Bedeutung hat insbesondere das durch Hydrierung von Cp_2ZrCl_2 und $LiAlH_4$ zugängliche Hydridchlorid Cp_2ZrHCl („*Schwartz-Reagens*") in der organischen Synthese für *Olefinhydrierungen* sowie das durch Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit $(MeAlO)_n$ gebildete Kation Cp_2ZrMe^+ als Katalysator für *Olefinpolymerisationen* erlangt (vgl. S. 1541).

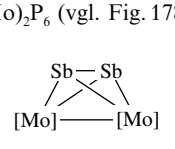
Derivate. Ersetzt man in den Cyclopentadienylmetallhalogeniden das Halogen gegen *andere Nichtmetalle* wie Chalkogene, Pentele oder Kohlenstoff, so gelangt man zu *Cyclopentadienylmetall-chalkogeniden*, *-penteliden*, *-carbiden*, wobei die Nichtmetalle – anders als Halogene – als Folge ihrer Bindigkeiten > 1 ihrerseits „Nichtmetallcluster" bilden können. Beispiele sind etwa *Bis(cyclopentadienyl)metallchalkogenide* Cp_2MY_n wie Cp_2TiS_5 oder Cp_2WS_4 (vgl. Fig. 150, S. 549) mit MY_n-Ringen (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W; Y = S, Se) und die auf S. 1829 behandelten *Bis(cyclopentadienylmetall)carbide* wie etwa $Cp(CO)_2Mn{=}C{=}C{=}C{=}Mn(CO)_2Cp$. Beispiele für „*Cyclopentadienylmetallpentelide*" $CpMZ_n$ (M z. B. Fe, Mo; Z = P, As, Sb; n = 2 und größer; anstelle von Cp auch substituierte Cp-Liganden) bieten etwa die Verbindungen (a)–(d) sowie Cp^*FeP_5 und $(Cp^*Mo)_2P_6$ (vgl. Fig. 178, S. 752):



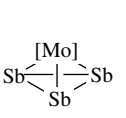
(a) **[{Cp*(CO)$_2$Fe}$_2$P$_4$]**



(b) **[{C$_5$H$_2$*t*Bu$_3$Fe]$_2$(P$_2$)(CO)]**



(c) **[{Cp(CO)$_2$Mo}Sb$_2$]**



(d) **[Cp(CO)$_2$MoSb$_3$]**

Cyclopentadienylmetallcarbonyle. Zusammensetzung, Strukturen. Gemäß Tab. 170 mit Formeln bisher bekannter Cyclopentadienylmetallcarbonyle existieren nur von der Titangruppe „Metallocencarbonyle"

Tab. 170 Cyclopentadienylmetallcarbonyle.[a)]

Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta[b)]	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re[c)]	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir[d)]	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au
$[Cp_2M(CO)_2]$	$[CpM(CO)_4]$	–	$[CpM(CO)_3]$	–	$[CpM(CO)_2]$	–	$[CpCu(CO)]$
–	–	$[CpM(CO)_3]_2$	–	$[CpM(CO)_2]_2$	–	$[CpMCO]_2$	–
–	$[CpV(CO)_3]_3$	$[CpM(CO)_2]_2$	–	$[CpFe(CO)]_4$	$[CpMCO]_3$	–	–
–	$[Cp_2V_2(CO)_5]$	–	$[Cp_2Re_2(CO)_5]$	–	$[Cp_2M_2(CO)_3]$	$[Cp_3Ni_3(CO)_2]$	–

a) Es existieren entsprechende Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Derivaten. – **b**) Es existieren auch: $[CpV(CO)]_4$ (?), $[Cp_3Nb_3(CO)_3]$ und $[Cp_3Nb_3(CO)_7]$. – **c**) Man kennt auch $[Cp^*_2Re_2(CO)_3]$. – **d**) Man kennt auch $[CpCo(CO)]_2$ sowie $[Cp_3Ir_3(CO)_2]$.

$Cp_2M(CO)_n$, in welchen den Zentralmetallen M = Ti, Zr, Hf für $n = 2$ insgesamt 4 (M) + 10 (Cp) + 4 (CO) = 18 Außenelektronen zukommen. Zwar besäßen auch die Zentren M = Cr, Mo, W für $n = 1$ Edelgaskonfiguration, doch kennt man bisher keine Verbindungen dieser Zusammensetzung. Möglicherweise erbringt hier die CO-Koordination nicht genügend Energie für die bei CO-Addition notwendige Abwinkelung der beiden Cp-Liganden aus ihrer parallelen Lage in den Metallocenen. Bezüglich der Struktur von $Cp_2M(CO)_2$ mit M = Ti, Zr, Hf vgl. Fig. 373a.

Alle anderen Cyclopentadienylmetallcarbonyle weisen laut Tab. 170 nur einen Cp-Rest pro Metallatom auf und haben demgemäß die Summenformel **$CpM(CO)_n$** (n = ganze und gebrochene Zahlen). Nur die Vanadium-, Mangan-, Cobalt- und Kupfergruppe, d.h. Metalle mit einer *ungeraden* Zahl (5, 7, 9, 11) von Außenelektronen bilden auch „*einkernige Komplexe*“ (sogenannte „*Halbsandwich*“-Verbindungen) mit

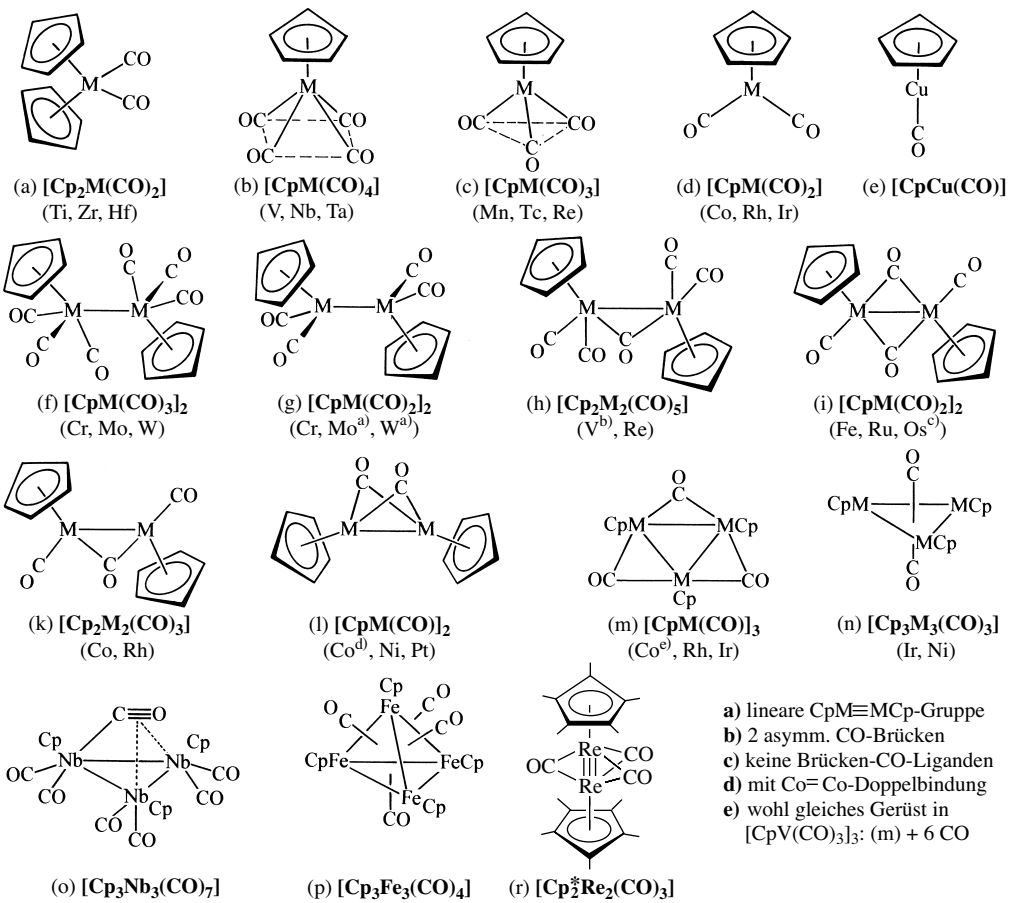


Fig. 373 Strukturen einiger Cyclopentadienylmetallcarbonyle.

Edelgaskonfiguration der betreffenden Metalle (vgl. Tab. 170, erste Reihe, sowie die Formeln Fig. 373 b, c, d, e). Die Außenschalen von Metallen mit einer *geraden* Zahl (6, 8, 10) von Außenelektronen erlangen nach Koordination von 1 Cp-Rest (5 Elektronendonator) sowie von 3, 2, 1 CO-Liganden (2 Elektronendonator) nur 17 Elektronen und bilden demgemäß „*zweikernige Komplexe*" mit einer MM-Einfachbindung (vgl. Tab. 170, zweite Reihe, sowie die Formeln Fig. 373 f, i, m; denkbare Komplexe der Zusammensetzung $[CpM(CO)_5]_2$ mit M = Ti, Zr, Hf existieren – u. a. wohl aus sterischen Gründen – nicht). Wie im Falle der dimeren Metallcarbonyle sind die CO-Moleküle jeweils terminal und/oder brückenständig mit den beiden Metallzentren verknüpft; auch beobachtet man Gleichgewichte zwischen Isomeren mit end- und brückenständigem Kohlenstoffmonoxid.

Entfernt man aus den erwähnten ein- oder zweikernigen Komplexen eine CO-Gruppe pro Metallatom, so muss das M-Atom zur Erhaltung seiner 18-Elektronenaußenschale zwei zusätzliche MM-Bindungen eingehen. Dies wird im Falle des Übergangs $[CpM(CO)_3]_2 \rightarrow [CpM(CO)_2]_2$ (M = Cr, Mo, W) bzw. $[CpCo(CO)_2] \rightarrow [CpCoCO]_2$ durch Ausbildung einer M≡M-Dreifach- bzw. Co═Co-Doppelbindung erreicht (Fig. 373 g, l), während der Übergang $[CpV(CO)_4] \rightarrow [CpV(CO)_3]_3$, $[CpFe(CO)_2] \rightarrow [CpFeCO]_4$ bzw. $[CpM(CO)_2] \rightarrow [CpMCO]_3$ (M = Co, Rh) mit der Bildung „*mehrkerniger Komplexe*" verbunden ist (Fig. 373 m, p; vgl. hierzu auch Tab. 170, dritte Reihe). Weniger einsichtig lassen sich die Strukturen jener Komplexe erklären, in welchen die Zahl der CO-Moleküle kein ganzes Vielfaches der M-Atome ist (vgl. Tab. 170, vierte Reihe, sowie Fig. 373 h, k, n, o, r).

Darstellung. Die Gewinnung von Cyclopentadienylmetallcarbonylen erfolgt entweder „*aus Metallcarbonylen*" durch Einführung des *Cyclopentadienylrestes* (vgl. Gl. 1, 2, 3) oder „*aus Metallocenen*" durch Einführung von *Kohlenstoffmonoxid* (vgl. 4, 5, 6).

$$2\,Fe(CO)_5 + 2\,CpH \longrightarrow [CpFe(CO)_2]_2 + 6\,CO + H_2, \quad (1)$$

$$Na[V(CO)_6] + CpHgCl \longrightarrow [CpV(CO)_4] + 2\,CO + Hg + NaCl, \quad (2)$$

$$[RhCl(CO)_2]_2 + 2\,CpTl \longrightarrow 2[CpRh(CO)_2] + 2\,TlCl, \quad (3)$$

$$Cp_2Mn + 3\,CO \xrightarrow{\text{Druck, T}} [CpMn(CO)_3] + \tfrac{1}{2}Cp_2, \quad (4)$$

$$Cp_2Ni + Ni(CO)_4 \longrightarrow [CpNiCO]_2 + 2\,CO, \quad (5)$$

$$Cp_2TiCl_2 + Zn + 2\,CO \longrightarrow [Cp_2Ti(CO)_2] + ZnCl_2, \quad (6)$$

$$Cp^*ReO_3 + 6\,CO \longrightarrow [Cp^*Re(CO)_3]. \quad (7)$$

Ferner lassen sich Cyclopentadienylmetallcarbonyle vielfach auf *thermischem* oder *photochemischem* Wege in andere Cyclopentadienylmetallcarbonyle „*umwandeln*". So geht etwa $[CpCo(CO)_2]$ bei Bestrahlung unter CO-Eliminierung in instabiles [CpCoCO] über, das zu $[CpCoCO]_2$ dimerisiert (thermisch in $[CpCoCO]_3$ umwandelbar) oder mit unzersetztem $[CpCo(CO)_2]$ zu $[Cp_2Co_2(CO)_3]$ abreagiert. Auch kann $[CpV(CO)_4]$ photochemisch leicht in den Komplex $[Cp_2V_2(CO)_5]$ übergeführt werden, der sich beim Rückflusskochen in THF in $[CpV(CO)_4]$, $[CpVCO]_4$ und $[CpV(CO)_3]_3$ umwandelt. Schließlich verwandelt sich der gemäß (7) aus Cp^*ReO_3 zugängliche Komplex $[Cp^*Re(CO)_3]$ (Struktur analog $CpRe(CO)_3$, Fig. 373 c) bei der Photolyse in $[Cp^*_2Re_2(CO)_3]$ (durch H_2O_2-Einwirkung in Cp^*ReO_3 zurückverwandelbar).

Eigenschaften. Auf die „*Thermolyse*" und „*Photolyse*" der Cyclopentadienylmetallcarbonyle wurde im Zusammenhang mit der Darstellung bereits eingegangen. Ähnlich wie im Falle der Metallcarbonyle lassen sich auch bei Cyclopentadienylmetallcarbonylen CO-Gruppen durch **nucleophile Substitution** austauschen, z. B.: $[CpMn(CO)_3] + L \rightarrow [CpMn(CO)_2L] + CO$; $[CpCo(CO)_2] + 2\,L \rightarrow [CpCoL_2] + 2\,CO$; L z. B. PR_3, Alkene. Anders als bei den Metallcarbonylen ist bei den Cyclopentadienylmetallcarbonylen aber zudem eine **elektrophile Substitution** von Ringwasserstoffatomen wie in den zugrundeliegenden Metallocenen möglich (s. dort). Unter den **Redoxreaktionen** sind insbesondere die Umwandlungen der Cyclopentadienylmetallcarbonyle sowohl in *Kationen* $\mathbf{Cp_mM(CO)_n^+}$ wie $[Cp_2V(CO)_2]^+$ (isoelektronisch mit $[Cp_2Ti(CO)_2]$), $[CpM(CO)_4]^+$ (M = Cr, Mo, W; isoelektronisch mit $[CpM(CO)_4]$, M = V, Nb, Ta) und $[CpFe(CO)_3]^+$ (isoelektronisch mit $[CpMn(CO)_3]$) als auch in *Anionen* $\mathbf{CpM(CO)_n^-}$ wie $[CpV(CO)_3]^{2-}$ (isoelektronisch mit $[CpMn(CO)_3]$), $[CpM(CO)_3]^-$ (M = Cr, Mo, W; isoelektronisch mit $[CpM(CO)_3]$, M = Mn, Tc, Re), $[CpFe(CO)_2]^-$ (isoelektronisch mit $[CpCo(CO)_2]$) und $[CpNiCO]^-$ (isoelektronisch mit [CpCuCO]) zu erwähnen, z. B.:

$$[CpFe(CO)_2Cl] + AlCl_3 \rightarrow [CpFe(CO)_2]^+AlCl_4^-; \quad [CpCr(CO)_3]_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2[CpCr(CO)_3]^-;$$

$$\tfrac{1}{2}[CpFe(CO)_2]_2 + Ag^+ + CO \rightarrow [CpFe(CO)_3]^+ + Ag; \quad [CpFe(CO)_2]_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2[CpFe(CO)_2]^-.$$

Die Anionen lassen sich ihrerseits zu „*Cyclopentadienylmetallcarbonylhydriden*" wie z. B. $[CpWH(CO)_3]$ *protonieren*. Letztere sind gegebenenfalls auch durch Einwirkung von *Wasserstoff* auf

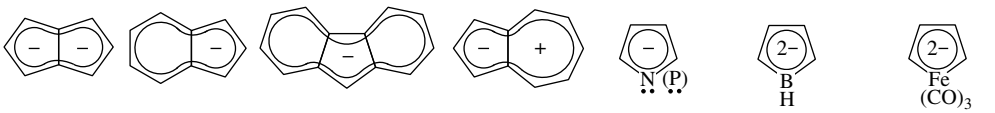
Cyclopentadienylmetallcarbonyle zugänglich. Die Einwirkung von *Halogenen* kann andererseits zu „*Cyclopentadienylmetallcarbonylhalogeniden*" führen, z. B.: $[CpFe(CO)_2]_2 + Cl_2 \rightarrow 2[CpFe(CO)_2Cl]$; $[CpCo(CO)_2] + Br_2 \rightarrow [CpCo(CO)Br_2] + CO$.

Cyclopentadienylmetallnitrosyle. Zusammensetzung, Strukturen. Wie auf S. 1816 bereits näher ausgeführt wurde, leiten sich Nitrosyl- von Carbonyl-Komplexen sowohl durch Ersatz von 3 CO- gegen 2 NO-Moleküle wie durch Ersatz einer CO-Gruppe + ein Metallelektron gegen einen NO-Liganden ab. Somit entsprechen sich etwa die Verbindungspaare $CpV(CO)(NO)_2/CpV(CO)_4$, $CpCr(CO)_2NO/CpMn(CO)_3$ und $CpMn(CO)_2(NO)^+/CpMn(CO)_3$. Die Cyclopentadienylmetallnitrosyle enthalten hierbei wie die Metallnitrosyle end- und brückenständige NO-Gruppen (vgl. z. B. die auf S. 1819, Fig. 356 wiedergegebenen Verbindungen $[CpNiNO]$, $[CpCr(NO)_2]_2$ und $[Cp_3Mn_3(NO)_4]$), wobei endständige NO-Gruppen linear oder gewinkelt mit den Metallzentren verknüpft sein können.

Darstellung, Eigenschaften. Die Gewinnung der Cyclopentadienylmetallnitrosyle erfolgt vielfach durch Einwirkung von NO oder NO^+-haltigen Verbindungen auf Metallocene oder Cyclopentadienylmetallcarbonyle, z. B.: $2Cp_2Ni + 2NO \rightarrow 2[CpNiNO] + C_{10}H_{10}$; $2[CpCo(CO)_2] + 2NO \rightarrow [CpCoNO)]_2 + 4CO$; $[CpMn(CO)_3] + NO^+ \rightarrow [CpMn(CO)_2NO]^+ + CO$. In letzterer Verbindung lässt sich durch Einwirkung von Phosphanen PR_3 ein CO-Molekül (nicht aber das stärker koordinierte NO-Molekül) substituieren: $[CpMn(CO)_2(NO)]^+ + PR_3 \rightarrow [CpMn^*(CO)(NO)(PR_3)]^+$. Man erhält ein Kation mit *chiralem* pseudotetraedrischem Metallzentrum, das sich durch Addition von optisch aktivem Alkoholat OR^{*-} in ein Gemisch neutraler Diastereomerer $[CpMn^*(COOR^*)(NO)(PR_3)]$ überführen und als solches in die – für mechanistische Untersuchungen bedeutungsvollen – Komponenten auftrennen lässt (S. 1344).

Arenanellierte und heteroatomsubstituierte Cyclopentadienyl-Metallkomplexe

Es existieren eine Reihe homo- und heteroleptischer Metallocen-Derivate $\mathbf{MCp'_2}$ und $\mathbf{Cp'ML_{\mathit{m}}}$, in welchen Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ mit *Arenen anelliert* vorliegt (in nachfolgenden Beispielen z. B. Cyclopentadienid, Benzol, Tropylium) oder in welchen eine bzw. mehrere CH-Gruppen der Cp-Metallkomplexe durch *isoelektronische* (*isolobale*) *Fragmente* ersetzt sind (in nachfolgenden Beispielen z. B. N, P, BH^-, $Fe(CO)_3^-$. Man kann beide Verbindungsklassen zu den Metallocenderivaten „in weiterem Sinne" zählen.

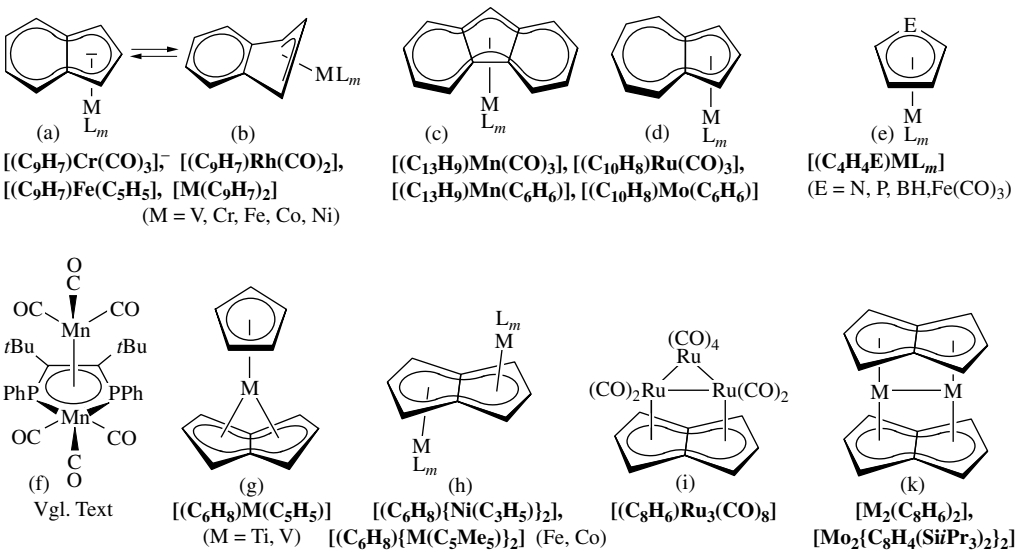


[Pentalen]$^{2-}$	**[Indenyl]$^-$**	**[Fluorenyl]$^-$**	**[Azulen]**	**[*Pyrrolyl*]$^-$**	**[Borolyl]$^{2-}$**	**[Ferrolyl]$^{2-}$**
$C_8H_6^{2-}$(10π)	**$C_6H_7^-$**(10π)	**$C_{13}H_9^-$**(14π)	**$C_{10}H_8$** (10π)	**[Phospholyl]$^-$**	**$C_4H_4BH^{2-}$**(6π)	**$[C_4H_4Fe(CO)_3]^{2-}$**

Beispiele für **Indenyl-Metallkomplexe,** in welchen jeweils der C_5-Ring des Anions $C_9H_7^-$ an das Metallzentrum gebunden vorliegt, geben die Fig. 374a, b wieder. Den Zentralmetallen in $Co(C_9H_7)_2$ und $Ni(C_9H_7)_2$ kommen hierbei – anders als in $Fe(C_9H_7)_2$ – bei η^5-Koordination von C_9H_7 kein Oktadezett, sondern eine 19- bzw. 20-Außenelektronenschale zu (vgl. MCp_2 mit M = Fe, Co, Ni; S. 1851). Um in den vorliegenden Verbindungsfällen ein Oktadezett zu erreichen, nehmen Co und Ni eine azentrische Position zur C_5-Mitte ein; sie sind im Sinne von Fig. 374a–Fig. 374b „unterwegs" in Richtung auf eine allylische η^3-Koordination mit der Folge eines Abbaus des Elektronenüberschusses und einer Faltung des planaren $C_9H_7^-$-Ringgerüsts (*gleit-falt* bzw. *slip-fold*-Verzerrung; Faltungswinkel für $Ni(C_9H_7)_2$ gleich 167°). Der leicht erfolgende Übergang Fig. 374a–Fig. 374b erleichtert auch die assoziativ-aktivierte Ligandensubstitution („*Indenyl-Effekt*"). So erfolgt die Substitution von CO gegen PPh_3 in $(C_9H_7)Rh(CO)_2$ (Fig. 374a) auf dem Wege über $(C_9H_7)Rh(CO)_2(PPh_3)$ (Fig. 374b) 10^8mal schneller als der entsprechende CO/PPh_3-Ersatz in $(C_5H_5)Rh(CO)_2$.

Die Fig. 374c bietet Beispiele für **Fluorenyl-Komplexe** mit η^5-gebundenen $C_{10}H_8^-$-Liganden sowie zusätzlich drei CO- bzw. einem η^6-gebundenen C_6H_6-Liganden.

Beispiele für **Pyrrolyl-**, **Phospholyl-**, **Boryl-** und **Ferrolyl-Komplexe** $(C_4H_4E)ML$ (Fig. 374e) mit den η^5-gebundenen heteroatomsubstituierten Cyclopentadienid-6π-Liganden $C_4H_4N^-$, $C_4H_4P^-$, $C_4H_4BMe^{2-}$ und $C_4H_4Fe(CO)_3^{2-}$ sind etwa $[(C_4NH_4)Mn(CO)_3]$, $[(C_4H_4N)Fe(C_5H_5)]$, $[(C_4H_4P)Fe(C_4H_4P)]$, $[(C_4H_4BMe)Co(CO)_2]$ und $[\{C_4H_4Fe(CO)_3\}Fe(CO)_3]$. Letzterer Komplex ist – wie die in Fig. 374f aufgeführte Verbindung – ein Beispiel aus der Klasse der Metallkomplexe mit **Metallacyclopentadienyl-Liganden** (der Ringligand in Fig. 374f resultiert aus $C_5H_5^-$ durch Ersatz dreier CH-Gruppen gegen zwei isoelektronische PH^+-Gruppen (Ph-Derivate) und ein isolobales $Mn(CO)_3^{2-}$-Komplexfragment). Ferner kennt man Komplexe wie $[Cp^*Fe(P_5)]$ sowie $[Ti(P_5)_2^{2-}]$ mit einem oder zwei *Pentaphosphacyclopentadienid-Ringen* $\mathbf{P_5^-}$ (vgl. S. 752), Komplexe mit *Carboran-Anionen* (vgl. S. 1095) sowie Mehrfachdecker-Komplexe mit boratomsubstituierten Cyclopentadienid-Liganden (S. 1857).



[(C$_9$H$_7$)Cr(CO)$_3$]$^-$ [(C$_9$H$_7$)Rh(CO)$_2$], [(C$_9$H$_7$)Fe(C$_5$H$_5$)], [M(C$_9$H$_7$)$_2$] (M = V, Cr, Fe, Co, Ni)

[(C$_{13}$H$_9$)Mn(CO)$_3$], [(C$_{10}$H$_8$)Ru(CO)$_3$], [(C$_{13}$H$_9$)Mn(C$_6$H$_6$)], [(C$_{10}$H$_8$)Mo(C$_6$H$_6$)]

[(C$_4$H$_4$E)ML$_m$] (E = N, P, BH,Fe(CO)$_3$)

[(C$_6$H$_8$)M(C$_5$H$_5$)] (M = Ti, V)

[(C$_6$H$_8$){Ni(C$_3$H$_5$)}$_2$], [(C$_6$H$_8$){M(C$_5$Me$_5$)}$_2$] (Fe, Co)

[(C$_8$H$_6$)Ru$_3$(CO)$_8$]

[M$_2$(C$_8$H$_6$)$_2$], [Mo$_2${C$_8$H$_4$(Si*i*Pr$_3$)$_2$}$_2$]

Fig. 374 Strukturen einiger arenanellierter und heteroatomsubstituierter Cyclopentadienyl-Metallkomplexe.

Der Ligand $C_8H_6^{2-}$ wirkt in **Pentalen-Komplexen** vielfach als nicht-planarer η^8-Donor, wie die Beispiele Fig. 374g lehren (weitere Beispiele $[\{C_8H_4(SiMe_3)_2\}TaCl_3]$, $[Cp(C_8H_6)TiCl]$, $[Cp(C_8H_6)ZrCl]$, $[(C_8H_6)ZnCl_2(THF)_2]$; Faltungswinkel 156–137°). Als planarer η^5-Donor tritt Pentalen andererseits als Brücke zwischen zwei *trans*- bzw. *cis*-gebundenen Komplexfragmenten auf (Fig. 374h, i). In letzterem Fall sind die Metallatomzentren in der Regel miteinander verknüpft. Entsprechendes gilt auch für Pentalen-Sandwich-Verbindungen mit M_2-Zentren (Fig. 374k). Der diamagnetische Komplex $[Mo_2\{C_8H_4(Si\mathit{i}Pr_3)_2\}_2]$ weist eine vergleichsweise kurze MoMo-Bindung von 2.340 Å auf, die kürzer als eine typische MoMo-Doppelbindung (d_{MoMo} im Bereich 2.49–2.89 Å) und länger als eine typische MoMo-Vierfachbindung ist (d_{MoMo} im Bereich 2.01–2.24 Å). Im ersteren Falle bestünde eine η^5-, in letzterem Falle eine η^3-Koordination der beiden C_8H_6-Aromaten an die Mo-Atome.

3.3.4 Benzol-Metallkomplexe und Derivate[40, 54, 57, 58]

Sandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate[40, 54, 57]

Überblick. Im Chromhexacarbonyl $[Cr(CO)_6]$ wird die Elektronenzahl des Chroms (= 24) durch die $6 \times 2 = 12$ Elektronen der sechs Moleküle *Kohlenmonoxid* zur Elektronenzahl des *Kryptons* ergänzt (S. 1780). Wie nun der deutsche Chemiker E.O. Fischer (Nobelpreis 1973) zeigte, kann die Auffüllung der Chrom- und Kryptonschale auch durch die sechs π-Elektronenpaare von zwei Molekülen *Benzol* erfolgen. Demgemäß lässt sich ein *Dibenzolchrom* $[Cr(C_6H_6)_2]$ gewinnen. Auch existieren, wie aus Tab. 171 hervorgeht, *Dibenzolmolybdän* $[Mo(C_6H_6)]$ und *Dibenzolwolfram* $[W(C_6H_6)_2]$ (jeweils 18 Außenelektronen des Komplexzentrums), während bei den Elementen der auf die Chromgruppe folgenden, höheren Nebengruppen die Dibenzolmetallkomplexe wegen der höheren Elektronenzahl des Zentralatoms naturgemäß als Kation auftreten: $[M(C_6H_6)_2]^+$ mit M = Mn, Tc, Re und $[M(C_6H_6)_2]^{2+}$ mit M = Fe, Ru,

---

[57] **Literatur.** E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, E.J. Wucherer, T.A. Albright: „*Structural, Stereochemical and Electronic Features of Aren-Metal-Complexes*", Chem. Rev. **82** (1982) 499–525; M.J. Glinchey: „*Slowed Tripodal Rotation in Arene Chromium Complexes: Steric and Electronic Barrieres*", Adv. Organomet. Chem. **34** (1992) 285–325; H. Wadepohl: „*Benzol und seine Derivate als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen*", Angew. Chem. **104** (1992) 253–268; Int. Ed. **31** (1992) 247; W.E. Silverthorn: „Arene Transition Metal Chemistry", Adv. Organomet. Chem. **13** (1975) 47–137; J.R. Bleeke: „*Metallabenzenes*", Chem. Rev. **101** (2001) 1205–1228; G. Jia: „*Progress in the Chemistry of Metallobenzynes*" Acc. Chem. Res. **37** (2004) 479–486.

[58] **Geschichtliches.** Der erste η^6-Aren-Sandwichkomplex, das Dibenzolchrom $Cr(C_6H_6)_2$, wurde im Jahre 1955 von E.O. Fischer (Nobelpreis 1973) und W. Hafner synthetisiert, nachdem F. Hein bereits 1919 durch Umsetzung von $CrCl_3$ mit PhMgBr derartige Verbindungen erhielt, aber nicht als Sandwichkomplexe erkannt hatte.

Tab. 171 Homoleptische Benzolkomplexe der Übergangsmetalle (von den Metallen Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt existieren keine neutralen Bis(benzol)-Komplexe).[a)]

Ti, Zr, Hf[b)]	V, Nb, Ta[c)]	Cr, Mo, W[d)]	Mn, Tc, Re[e)]	Fe, Ru, Os[f)]	Co, Rh, Ir[g)]	Ni, Pd, Pt[h)]
$[Ti(C_6H_6)_2]$ *tiefrot* Zers. 80° diamag.	$[V(C_6H_6)_2]$ *schwarz* Smp. 227°C $\mu_{mag.}$ 1.68 BM	$[Cr(C_6H_6)_2]$ *braun* Smp. 284°C diamag.	$[Mn(C_6H_6)_2]^+$ *blassrosa* – diamag.	$[Fe(C_6H_6)_2]$ *schwarz* Zers. −50°C diamag.	$[Co(C_6Me_6)_2]$ *dunkelbraun* – $\mu_{mag.}$ 1.86 BM	$[Ni(C_6H_6)_2]^{2+}$ – – paramag.
$[Zr(C_6H_6)_2]$ *tiefrot* Zers. −100°C diamag.	$[Nb(C_6H_6)_2]$ *purpurrot* Zers. 90°C paramag.	$[Mo(C_6H_6)_2]$ *grün* Smp. 115°C diamag.	$[Ta(C_6H_6)_2]^+$ – – diamag.	$[Ru(C_6H_6)_2]$ *orangefarben* Zers. 0°C diamag.	$[Rh(C_6Me_6)_2]^{n+}$ ($n = 1, 2$) – paramag.	$[Pd_2(C_6H_6)_2]^{2+}$ – – –
$[Hf(C_6H_6)_2]$ *tiefrot* Zers. −100°C diamag.	$[Ta(C_6H_6)_2]$ *d'braunrot* Zers. 30°C paramag.	$[W(C_6H_6)_2]$ *grüngelb* Smp. 160°C diamag.	$[Re(C_6H_6)_2]^+$ – – diamag.	$[Os(C_6H_6)_2]$ *orangefarben* Zers. 100°C diamag.	– – – –	– – – –

a) Die Thermostabilität der Bis(aren)-Metallkomplexe wächst mit der Raumerfüllung der Arenliganden. Demgemäß existieren anstelle der aufgeführten oder noch unbekannten Bis(benzol)-Metallkomplexe (stabilere) Mesitylen- und Hexamethylbenzolderivate. – **b**) Die Komplexe $[M(C_6H_6)_2]$ (M = Ti, Zr, Hf; 16 Außenelektronen) lassen sich durch *Reduktion* (→ $\mathbf{[Ti(C_6H_6)_2]^-}$; *blau*) oder *Donoraddition* (→ $\mathbf{[M(C_6H_6)_2(PMe_3)]}$ mit M = Zr, Hf; *schwarzgrün*) stabilisieren. – **c**) $[V(C_6H_6)_2]$ lässt sich zu $\mathbf{[V(C_6H_6)_2]^-}$ (*schwarz*; 18 Außenelektronen; isoelektronisch mit $[Cr(C_6H_6)_2]$) *reduzieren* und zu $\mathbf{[V(C_6H_6)_2]^+}$ (*braun*; 16 Außenelektronen; isoelektronisch mit $[Ti(C_6H_6)_2]$) *oxidieren* (Analoges gilt für $[V(C_6H_3Me_3)_2]$ und $[V(C_6Me_6)_2]$). Die Methylderivate von $[M(C_6H_6)_2]^+$ (M = Nb, Ta) lassen sich durch *Donoraddition* (→ z. B. $\mathbf{[Nb(C_6H_5Me)_2)_2(PMe_3)]^+}$; isoelektronisch mit $[Zr(C_6H_6)_2(PMe_3)]$) stabilisieren. – **d**) In der Reihe $[Cr(C_6H_6)_2] < [Mo(C_6H_6)_2] < [W(C_6H_6)_2]$ bilden sich unter *Elektronenabgabe* zunehmend leichter paramagnetische Monokationen $\mathbf{[M(C_6H_6)_2]^+}$ (19 Außenelektronen; μ_{mag}(Cr) 1.77 BM), unter *Protonenaufnahme* diamagnetische Kationen $[MH(C_6H_6)_2]^+$ (bisher nur $\mathbf{[WH(C_6H_6)_2]^+}$). – **e**) Unter den Kationen $[M(C_6Me_6)_2]^+$ lässt sich der Re-Komplex zum monomeren, bereits bei tiefen Temperaturen dimerisierenden Neutralkomplex $\mathbf{[Re(C_6Me_6)_2]}$ (19 Außenelektronen) *reduzieren*. – **f**) Tatsächlich handelt es sich um Komplexe $[M(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^4\text{-}C_6H_6)]$ (18 Außenelektronen). Analog gebaut sind $\mathbf{[Ru(C_6Me_6)_2]}$ und $\mathbf{[Os(C_6Me_6)_2]}$, während $\mathbf{[Fe(C_6Me_6)_2]}$ nur η^6-gebundenes C_6Me_6 enthält (20 Außenelektronen). Stabiler als $[Fe(C_6H_6)_2]$ ist das Monokation $[Fe(C_6H_6)_2]^+$ (19 Außenelektronen: $\mu_{mag} = 1.84$ BM); auch existieren stabile Dikationen $\mathbf{[Fe(C_6H_6)_2]^{2+}}$, $\mathbf{[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}}$ und $\mathbf{[Os(C_6H_6)_2]^{2+}}$). – **g**) $[Co(C_6Me_6)_2]$ (21 Außenelektronen: nicht beide Ringe η^6-gebunden) lässt sich zu $\mathbf{[Co(C_6Me_6)_2]^+}$ und $\mathbf{[Co(C_6Me_6)_2]^{2+}}$ *oxidieren* (20 bzw. 19 Außenelektronen; beide Ringe η^6-gebunden; im Zuge der Disproportionierung des Dikations in Wasser soll $[Co(C_6Me_6)_2]^{3+}$ (18 Außenelektronen) als Zwischenprodukt entstehen). Der Neutralkomplex $[Rh(C_6Me_6)_2]$ ist unbekannt; das Mono- und Dikation haben den Bau $[Rh(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)_2]^+$ (18 Außenelektronen) und $[Rh(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]^{2+}$ (19 Außenelektronen). Dikationen $[Ir(C_6Me_6)_2]^{1+/2+}$ sind unbekannt; es existieren $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]^{2+}$, $[Rh(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]^{2+}$ und $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^4\text{-}C_6H_6)]$ (M = Rh; Ir; 18 Außenelektronen). – **h**) Man kennt auch $[Ni(C_6Me_6)_2]^{2+}$ ($\mu_{mag} = 3.00$ BM), $[Ni(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_4Me_4)]^{2+}$ (18 Außenelektronen) und $[Pt(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^4\text{-}C_4Me_4)]^{2+}$ (18 Außenelektronen). Bezüglich $[Pd_2(C_6H_6)_2]^{2+}$ (Gegenion z. B. $AlCl_4^-$, $GeBr_4^-$) vgl. Text. Man kennt auch $[Pd(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^3\text{-}C_3H_4Me)]^+$ (18 Außenelektronen).

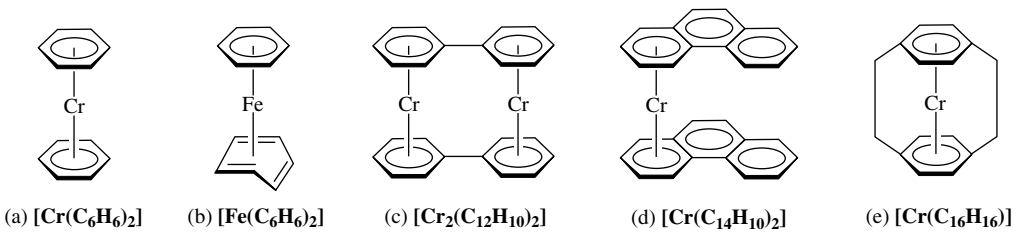
Os. Allerdings wird die Edelgasregel von den *homoleptischen* Benzolmetallkomplexen nicht sehr streng befolgt, wie schon aus der hohen Luftempfindlichkeit von $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Cr, Mo, W hervorgeht. Tatsächlich bilden letztere π-Komplexe stabile Monokationen $[M(C_6H_6)_2]^+$ (17 Valenzelektronen). Auch lassen sich von den Elementen vor und nach der Chromgruppe Neutralkomplexe $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = V, Nb, Ta (17 Valenzelektronen), Ti, Zr, Hf (16 Valenzelektronen) und Fe, Ru, Os (20 Valenzelektronen) synthetisieren (vgl. Tab. 171). In letzten Komplexen ist allerdings ein C_6H_6-Ring nicht η^6-, sondern nur η^4-gebunden, was die Außenelektronenzahl der Metallzentren auf 18 erniedrigt.

Man kennt ferner eine große Anzahl von **Derivaten $\mathbf{[M(Aren)_2]}$** der Bis(benzol)metallkomplexe**.** So existieren viele Komplexe $[M(C_6H_{6-n}X_n)_2]$ (Derivate „im engeren Sinne"), welche aus $[M(C_6H_6)_2]$ durch *Substitution von Wasserstoffatomen* gegen Substituenten X wie Hal, OR, SR, NR_2, Me, Ph, COOR, SiR_3, $B(OR)_2$, Li (R jeweils H, Organyl) hervorgehen. *Mesitylen* 1,3,5-$C_6H_3Me_3$ und insbesondere *Hexamethylbenzol* C_6Me_6 führen zu vergleichsweise stabilen Diarenmetallkomplexen, weshalb in einigen Fällen zwar keine neutralen oder kationischen Bis(benzol)metallkomplexe, aber deren Dodecamethylderivate $[M(C_6Me_6)_2]$ (M = Re, Co) sowie $[Rh(C_6Me_6)_2]^{n+}$ ($n = 1, 2$) existieren. Ferner bilden **arenanellierte** Benzole sowie **Nichtmetalla-** und **Metallabenzole** homoleptische Metallkomplexe von $M(C_6H_6)_2$, „im weiteren Sinne": vgl. hierzu auch „*Borazol-Komplexe*", S. 1116, 1868).

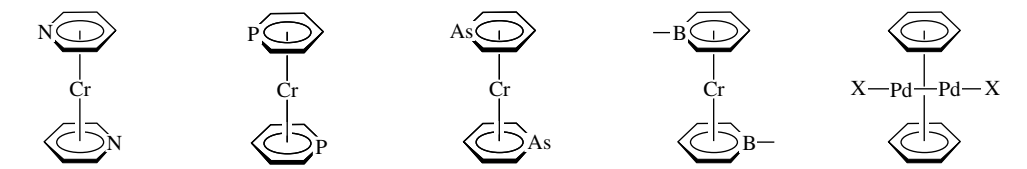


Naphthalin $C_{10}H_8$ (10π) | **Anthracen** $C_{14}H_{10}$ (14π) | **Pyridin Phosphabenzol** | **Mono- Di- Boratabenzol** | **Ruthena-, Irida-,** (L=CO) (L=PEt_3) | **Platinabenzol** (L= ^{5}-$C_5H_3Ph_2$)

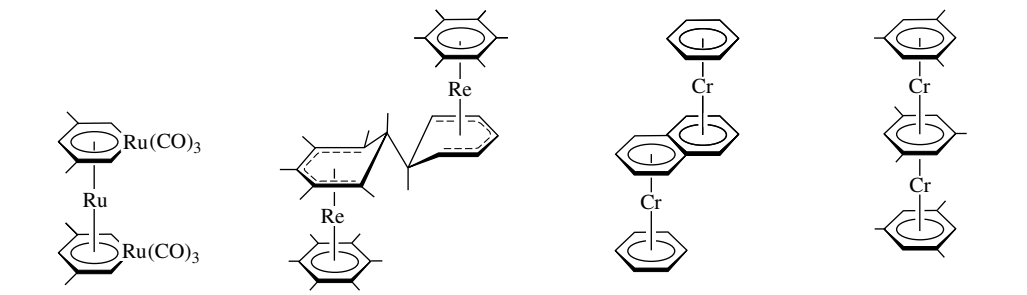
Strukturverhältnisse. In $[Cr(C_6H_6)_2]$ ist das Metallatom wie in $[Fe(C_5H_5)_2]$ zwischen den beiden parallel angeordneten Ringmolekülen eingelagert (**„Sandwich-Struktur"**), wobei die zwei C_6H_6-Ringe im Sinne der Fig. 375a exakt auf „Deckung" liegen („*ekliptischer*" Komplexbau, D_{6h}-Molekülsymmetrie: CrC-Abstand 2.13 Å, Abstand der C_6H_6-Ringe 3.22 Å). Analog gebaut sind alle in Tab. 171 wiedergegebenen neutralen und geladenen Bis(benzol)metallkomplexe bis auf die Komplexe $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Fe, Ru, Os, welche zum Erreichen einer 18-Elektronenaußenschale einen Ring η^6-, den anderen aber η^4-gebunden enthalten (vgl. Fig. 375b), ferner der Komplex $[Pd_2(C_6H_6)_2]^{2+}$, in welchem gemäß Fig. 375k eine – mit



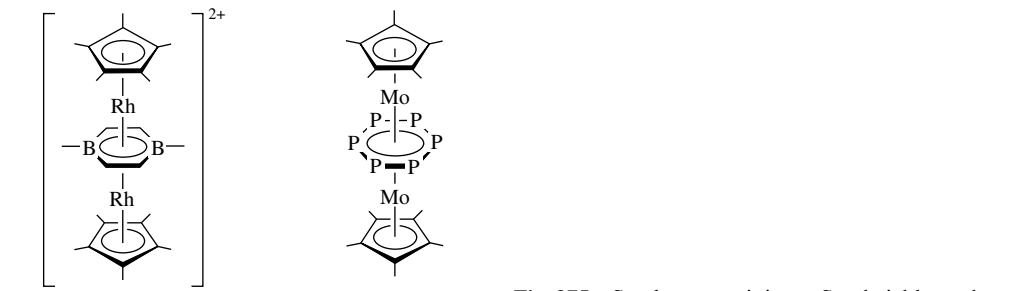
(a) **$[Cr(C_6H_6)_2]$** (b) **$[Fe(C_6H_6)_2]$** (c) **$[Cr_2(C_{12}H_{10})_2]$** (d) **$[Cr(C_{14}H_{10})_2]$** (e) **$[Cr(C_{16}H_{16})]$**



(f) **$[Cr(C_5H_5N)_2]$** (g) **$[Cr(C_5H_5P)_2]$** (h) **$[Cr(C_5H_5As)_2]$** (i) **$[Cr(C_5H_5BMe)_2]$** (k) **$[Pd_2(C_6H_6)_2]2X$**



(l) **$[Ru\{C_5H_3Me_2Ru(CO)_3\}_2]$** (m) **$[Re(C_6Me_6)_2]_2$** (n) **$[Cr_2(C_6H_6)_2(C_{10}H_8)]$** (o) **$[Cr_2(C_6H_3Me_3)_3]$**



(p) **$[Cp^*_2Rh_2(C_4B_2H_4Me_2)]$** (r) **$[Cp^*_2Mo_2P_6]$**

Fig. 375 Strukturen einiger Sandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate.

Gegenionen verknüpfte – Pd_2^{2+}-Hantel senkrecht zur Verbindungsachse der Benzolringe lokalisiert ist. Unter den Bis(hexamethylbenzol)metallkomplexen haben $[Ru(C_6Me_6)_2]$, $[Os(C_6Me_6)_2]$, $[Rh(C_6Me_6)_2]^+$ ebenfalls den η^6-/η^4-Bau, während $[Re(C_6Me_6)_2]$ durch Dimerisierung ein Oktadezett der Zentralatome erreicht (gemäß Fig. 375m ist ein Ring η^6- der andere η^5-gebunden). Auch in $[Co(C_6Me_6)_2]^+$ weisen die Ringliganden unterschiedliche Haptizität auf. Beispiele für arenanellierte Bis(benzol)metallkomplexe sind „*Bis(diphenyl)dichrom*" (Fig. 375c; bildet paramagnetische Mono- und Dikationen, vgl. „*Bis(fulvalendiyl)eisen*", S. 1852), „*Bis(anthracen)chrom*" (Fig. 375d; im Falle höher anellierter Arene werden immer die äußeren C_6-Ringe von M komplexiert) und „*Paracyclophanchrom*" (Fig. 375e; der Ringabstand des komprimierten Sandwich-Komplexes beträgt nur 2.90 Å). Aus der Klasse der heterosubstituierten Bis(benzol)metallkomplexe seien genannt: „*Bis(pyridin)chrom*" (Fig. 375f; thermisch labiler als $Cr(C_6H_6)_2$), „*Bis(phosphabenzol)chrom*" und „*Bis(arsabenzol)chrom*" Fig. 375g, h; stabiler als $Cr(C_5H_5N)_2$), „*Bis(methylborata)chrom*" (Fig. 375i; anstelle Cr auch V, Fe, Mn, Os, Co; die Metalle sind aus der Ringmitte etwas von B weggerückt) sowie „*Bis(ruthenabenzoltricarbonyl)ruthenium*" (Fig. 375l). Schließlich seien Tripeldeckerkomplexe mit Benzolderivaten erwähnt (Fig. 375n, o, p, r; Hexaphosphabenzol ist nur komplexgebunden zugänglich).

Bindungsverhältnisse. Die Beschreibung von Bindungen in π-Komplexen mit Benzol als Liganden gleicht der der Bindungsverhältnisse in Cyclopentadienyl-Komplexen (S. 1853): von den sechs aus der Interferenz der sechs p_z-Orbitale der C_6-Ringe hervorgehenden π-Orbitalen (drei elektronenbesetzt, drei elektronenleer) bildet eins eine σ- und zwei eine π-*Hinbindung* mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbitale mit d_{z^2}, p_z- und s-Komponente im erstem, mit d_{yz}-/p_y- im zweiten und mit d_{xz}-/p_x-Komponente im dritten Falle; *z*-Achse = M—C_6H_6-Bindungsachse; vgl. Fig. 376a, b, c), während die verbleibenden zwei elektronenleeren π*-MOs zwei δ-Rückbindungen mit den elektronenbesetzten d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen von M eingehen (Fig. 376d, e) und das σ*-MO in keine Wechselwirkung mit M tritt. Den δ-Rückbindungen kommt hierbei im Falle der Benzolmetallkomplexe stärkeres Gewicht zu als im Falle der Cyclopentadienylmetallkomplexe (vernachlässigbar klein), da ja die negative Ringladung in Richtung $C_5H_5^- \rightarrow C_6H_6$ abnimmt. Für Cycloheptatrienylmetallkomplexe mit dem positiven 6π-Liganden $C_7H_7^+$ stellt die δ-Rückbindung naturgemäß den wesentlichen Beitrag zur Bindung. Umgekehrt nimmt die Bedeutung der π-Hinbindung in den Komplexen mit den Liganden C_5H_5, C_6H_6, $C_7H_7^+$ in gleicher Richtung ab. In neutralen Bis(benzol)metallkomplexen tragen allerdings die *Benzolliganden* noch *negative*, die *Metallatome positive* Partialladungen (z. B. -0.35 und $+0.70$ in $[Cr(C_6H_6)_2]$). Die Metall-Aren-Bindungen sind in den Arenmetallkomplexen insgesamt etwas schwächer als die Metall-Cyclopentadienyl-Bindungen in vergleichbaren Cp-Metallkomplexen (mittlere Metall-Ring-Dissoziationsenergie in $[Cr(C_6H_6)_2]$ und $[Fe(C_5H_5)_2]$ gleich 170 und 260 kJ/mol).

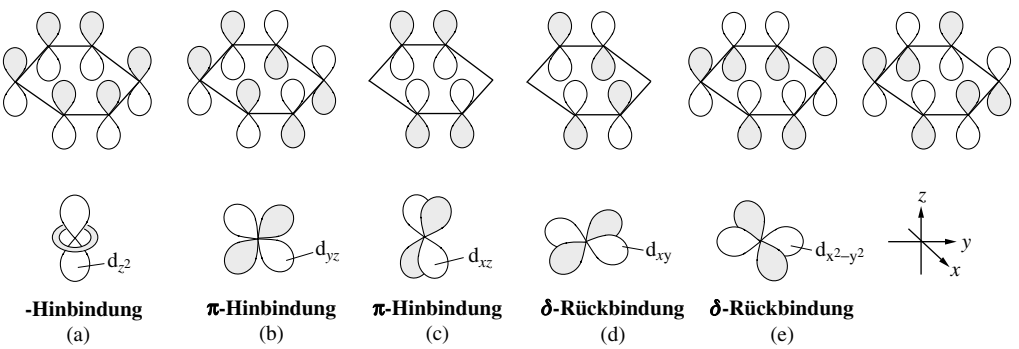


Fig. 376 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Benzolkomplexen mit σ-Donator- (a), π-Donator- (b, c) und δ-Akzeptorbindung (d, e) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche charakterisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

Darstellung. Die Gewinnung von Arenmetallkomplexen auf **direktem Wege** gelingt durch „Abschrecken" von Gasgemischen aus Metallatomen (erzeugt bei hoher Temperatur) und den betreffenden Arenen auf tiefe Temperaturen („*Co-Kondensationsmethode*):

$$M + 2\,Aren \rightarrow [M(Aren)_2].$$

Auf diese Weise konnten etwa Verbindungen wie $[M(C_6H_6)_2]$/$[M(C_6H_3Me_3)_2]$ (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, U) sowie $[M(C_6H_5Cl)_2]$ und $[M(C_6H_5NMe_2)_2]$ (M jeweils Cr, Mo) oder $[Cr(C_5H_5E)_2]$ (E = N, P, As) synthetisiert werden, ferner Sandwich-Komplexe mit anellierten Arenen.

Eine besonders wichtige und vielseitig anwendbare Methode zur Synthese von „*Bis(aren)metallkationen*“ besteht in der *Reduktion von Metallhalogeniden* mit Aluminium in Anwesenheit von $AlCl_3$ im betreffenden Aren als Reaktionsmedium (**„Fischer-Hafner-Synthese“**), z. B.:

$$3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \rightarrow 3[Cr(C_6H_6)_2]^+AlCl_4^-.$$

Das *Metall* lässt sich hierbei in weiten Grenzen variieren (M = V, Cr, Mo, W, Ta, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni), ebenso der *Arenligand* (letzterer muss allerdings gegen $AlCl_3$ inert sein, darf also keine basischen Substituenten aufweisen). Die Kationen lassen sich gegebenenfalls zu *neutralen Bis(aren)metallkomplexen* reduzieren (z. B. $2[Cr(C_6H_6)_2]^+ + S_2O_4^{2-} + 2OH^- \rightarrow [Cr(C_6H_6)_2] + 2HSO_3$).

Eine Methode zur **Umwandlung** von Bis(aren)metallkomplexen besteht in der **Ringderivatisierung**. So lässt sich etwa die aus $[Cr(C_6H_6)_2]$ und LiBu erhältliche Verbindung $[Cr(C_6H_5Li)_2]$ mit $Me_2S_2/Ph_2PCl/Me_2GeCl_2$ in $[Cr(C_6H_5SMe)_2]/[Cr(C_6H_5PPh_2)_2]/[Cr\{Me_2Ge(C_6H_5)_2\}]$ (dachförmig angeordnete Benzolringe in letzterem Falle) überführen. Auch kann $[Cr(C_5H_5N)_2]$ aus $[Cr(2,6\text{-}C_5H_3R_2N)_2]$ durch Substitution von R = $SiMe_3$ gegen H gewonnen werden. Spezialfälle stellen die Synthesen von *Bis(boratabenzol)-* und *Bis(ruthenabenzol)-Metallkomplexen* dar; hier führt einerseits die **Metathese** (z. B. $MCl_2 + 2NaC_5H_5BR \rightarrow [M(C_5H_5BR)_2] + 2NaCl$; M = V, Cr, Fe, Ru, Os, Co; R z. B. Me, Ph) andererseits der **Ringaufbau** zum Ziel: z. B. $Ru(C_5H_5Me_2)_2$ („offenes Ruthenocen“; vgl. Fig. 364h, S. 1844) + $\frac{2}{3}Ru_3(CO)_{12} \rightarrow Ru\{C_5H_3Me_2Ru(CO)_3\}_2 + 2H_2 + 2CO$ (vgl. Fig. 375l, S. 1865).

Eigenschaften. Die neutralen Bis(aren)metallkomplexe weisen wie die Metallocene charakteristische *Farben* und *magnetische Momente* auf (vgl. Tab. 171). Ihre *Thermostabilität* ist teils sehr klein (z. B. $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Zr, Hf), teils beachtlich (z. B. $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Cr, Mo, W). In der Regel verhalten sie sich *sauerstoffempfindlich* (O_2-stabil ist etwa $[Cr(C_6H_5Cl)_2]$ mit dem elektronenanziehenden Substituenten Cl; auch können Kationen wie $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ oder $[Ru(C_6Me_6)_2]^{2+}$ inert gegen O_2 sein). Wegen der Oxidationsempfindlichkeit verbieten sich *elektrophile Substitutionen* an den Arenringen. Starke *Basen* wie Organylanionen vermögen Arene zu *metallieren* (η^6-gebundenes C_6H_6 wird rascher metalliert als freies Benzol). Z. B. lässt sich $[Cr(C_6H_6)_2]$ mit LiBu in Anwesenheit von $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (tmeda) in $[Cr(C_6H_6)(C_6H_5Li)]$ und $[Cr(C_6H_5Li)_2]$ überführen. Letztere Verbindungen ermöglichen die Synthese substituierter Bis(benzol)metallkomplexe (s. oben). *Austausch der Ringe* in Bis(benzol)metallkomplexen durch andere Liganden gelingt nur in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator. *Austauschlabil* sind demgegenüber Metallkomplexe mit arenanellierten Benzolliganden, z. B. Naphthalin: $[Cr(C_{10}H_8)_2] + 3bipy \rightarrow [Cr(bipy)_3] + 3C_{10}H_8$ oder $3Cr(C_{10}H_8) + 3C_6H_6 \rightarrow [Cr(C_6H_6)(C_{10}H_8)] + [Cr_2(C_6H_6)_2(C_{10}H_8)]$ (vgl. Fig. 171n). Dieser „*Naphthalin-Effekt*“ beruht wie der „Indenyl-Effekte“ (S. 1862) auf der Bildung einer Koordinationslücke am Metall durch Übergang des η^6-$C_{10}H_8$- in einen η^4-gebundenen $C_{10}H_8$-Liganden.

Halbsandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate[40, 54, 57]

Überblick, Strukturen. Man kennt eine große Anzahl *heteroleptischer Komplexe* $[(Aren)ML_m]$, welche neben nacktem, *ringsubstituiertem*, *arenanelliertem* oder *heteroatomsubstituiertem Benzol* als Aren (vgl. oben, Sandwichkomplexe) noch andere Liganden L enthalten und vielfach Zentren mit Edelgaskonfiguration aufweisen. Als Beispiele für derartige Komplexe mit „*Halbsandwich-Struktur*“ seien genannt: „*Arenmetallorganyle*“ (Fig. 377a), „*Arenmetallhalogenide*“ (Fig. 377b, c, d), „*Aren- und Heteroarenmetallkomplexe*“ (Fig. 377e, f, g, h, i). Ferner vermögen „*Fullerene*“ wie C_{60} (S. 870) als Arenliganden zu wirken (Fig. 377k, m); auch können *Metallcluster* aus zwei oder drei Metallatomen Arenliganden überspannen (Fig. 377l, m).

Darstellung, Eigenschaften. Arenmetallhalogenide lassen sich u. a. durch Reaktion geeigneter *Metallhalogenide mit nicht- oder teilhydrierten Arenen* gewinnen, z. B. $RuCl_3$ + Cyclohexadien → $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ (Fig. 377b); $TiCl_4$ + Mesitylen in Anwesenheit von $Et_2AlCl \rightarrow [(C_6H_3Me_3)Ti(AlCl_4)_2]$ (Fig. 375d). Die Verbindungen $[(C_6H_6)MCl_2]$ (M = Ru, Os) können dann durch Cl^--Abstraktion z. B. mit $AlCl_3$ in Kationen wie $[C_6H_5)_2Ru_2Cl_3]^+$ (Fig. 377c) verwandelt werden, wobei letztere als *Überträger für die Halbsandwicheinheiten* $(C_6H_6)M^{2+}$ wirken, z. B. Bildung von $[(C_6H_6)M(PR_3)_2]$ (Fig. 376i) durch Reaktion mit PR_3. – Aren- und Heteroarenmetallcarbonyle lassen sich durch *Austausch von Kohlenstoffmonoxid* (1, 2), von *schwach koordinierten Donoren* (3, 4) oder *von Arenen* (5) gegen Arene gewinnen.

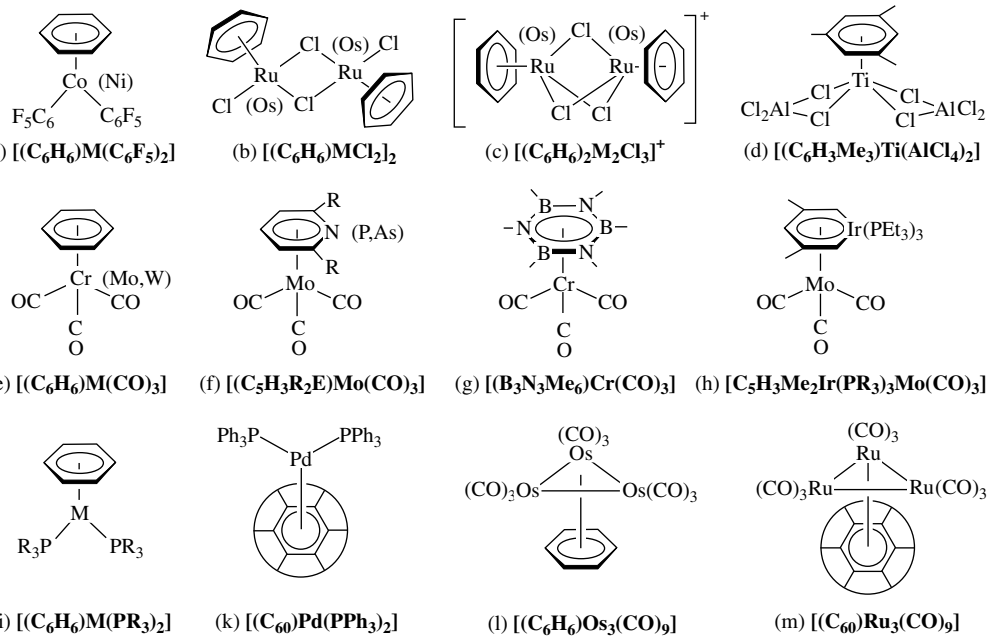
$$M(CO)_6 + C_6H_6 \xrightarrow[(Cr, Mo, W)]{} [(C_6H_6)M(CO)_3] \text{ (Fig. 377e)} + 3CO \quad (1)$$

$$[MCl(CO)_5] + C_6H_6 + AlCl_3 \xrightarrow[(Mn, Te, Re)]{} [(C_6H_6)M(CO)_3]^+AlCl_4^- + 2CO \quad (2)$$

$$[Mo(CO)_5(THF)] + 2,6\text{-}R_2C_5H_3E \xrightarrow[(N, P, As, Sb)]{} [(C_5H_3R_2E)Mo(CO)_3] \text{ (Fig. 377f)} + 2CO + THF \quad (3)$$

$$[Cr(CO)_3(NCMe)_3] + B_3N_3Me_6 \longrightarrow [(B_3N_3Me_6)Cr(CO)_3] \text{ (Fig. 377g)} + 3MeCN \quad (4)$$

$$[(Aren)Cr(CO)_3] + Aren^* \longrightarrow [(Aren^*)Cr(CO)_3] + Aren \quad (5)$$



(a) **[(C$_6$H$_6$)M(C$_6$F$_5$)$_2$]** (b) **[(C$_6$H$_6$)MCl$_2$]$_2$** (c) **[(C$_6$H$_6$)$_2$M$_2$Cl$_3$]$^+$** (d) **[(C$_6$H$_3$Me$_3$)Ti(AlCl$_4$)$_2$]**

(e) **[(C$_6$H$_6$)M(CO)$_3$]** (f) **[(C$_5$H$_3$R$_2$E)Mo(CO)$_3$]** (g) **[(B$_3$N$_3$Me$_6$)Cr(CO)$_3$]** (h) **[C$_5$H$_3$Me$_2$Ir(PR$_3$)$_3$Mo(CO)$_3$]**

(i) **[(C$_6$H$_6$)M(PR$_3$)$_2$]** (k) **[(C$_{60}$)Pd(PPh$_3$)$_2$]** (l) **[(C$_6$H$_6$)Os$_3$(CO)$_9$]** (m) **[(C$_{60}$)Ru$_3$(CO)$_9$]**

Fig. 377 Strukturen einiger Halbsandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate.

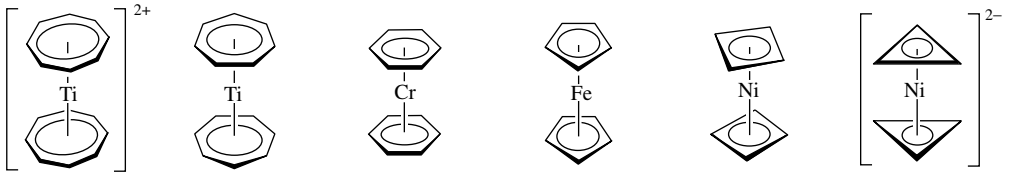
Die Basizität der Heteroatome in C_5H_5E (R = H in Gl. (3)) nimmt in Richtung $C_5H_5N > C_5H_5P > C_5H_5As > C_5H_5Sb$ ab. Als Folge hiervon liefern nur letztere beiden Liganden η^6-Komplexe, während erstere beide zu Komplexen $C_5H_5E \rightarrow Mo(CO)_5$ mit η^1-gebundenen Heteroarenen führen. Erst bei sterischer Abschirmung von E durch Substituenten R wie Me, Et, Ph in 2- und 6-Stellung erhält man mit Pyridinen und Phosphabenzolen η^6-Komplexe. Wegen der negativen Partialladungen der Benzolliganden in Arencarbonylkomplexen verhalten sich Komplexe des Typus $[(C_6H_6)M(CO)_3]$ (M = Cr, Mo, W; Fig. 377e) bezüglich *elektrophiler* (*nucleophiler*) *Ringsubstitutionen träger* (*reaktiver*) als die freien Ringliganden. Z. B. lässt sich Chlorid in $[(C_6H_5Cl)Cr(CO)_3]$ leicht durch Alkoholat OR^- substituieren. Reaktionszwischenstufen (gegebenenfalls isolierbar) sind hierbei Addukte der Nucleophile an die Benzolliganden.

3.3.5 Cyclopropenyl-, Cyclobutadien-, Cycloheptatrienyl- und Cyclooctatetraen-Metallkomplexe und Derivate[40, 59, 60]

Überblick. Ähnlich wie die 6π-Aromaten „*Cyclopentadienid*" $\mathbf{C_5H_5^-}$ sowie „*Benzol*" $\mathbf{C_6H_6}$ sollten auch der 2π-Aromat „*Cyclopropenylium*" $\mathbf{C_3H_3^+}$, die 6π-Aromaten „*Cyclobutadiendiid*" $\mathbf{C_4H_4^{2-}}$ sowie „*Cycloheptatrienylium*" („*Tropylium*") $\mathbf{C_7H_7^+}$ und der 10π-Aromat „*Cyclooctatetraendiid*" $\mathbf{C_8H_8^{2-}}$ (vgl. hierzu S. 1837) zur Ausbildung **homoleptischer Sandwichkomplexe [M(Aren)$_2$]** befähigt sein. Ihnen müssten (einschließlich der auf S. 1850 und 1863 behandelten $C_5H_5^-$ und C_6H_6-Komplexe) – bei Berücksichtigung der *18-Elektronenregel* – u. a. folgende Formeln (a–f) zukommen:

[59] **Literatur.** P. M. Matilis: „*Cyclobutadiene-Metal-Complexes*", Adv. Organomet. Chem. **4** (1966) 95–143; M. A. Bennett: „*Metal π-Complexes Formed by Seven-Membered and Eight-Membered Carbonylic Compounds*", Adv. Organomet. Chem. **4** (1966) 353–387; H. Werner: „*Neue Varietäten von Sandwichkomplexen*", Angew. Chem. **89** (1977) 1–10; Int. Ed. **16** (1977) I; A. Efraty: „*Cyclobutadiene Metal Complexes*", Chem. Rev. **77** (1977) 691–744.

[60] **Geschichtliches.** Erster *Cyclopropenyl-Komplex*: $[(C_3Ph_3)NiBr(CO)]_2$ (S. F. A. Kettle, 1965); erster *Cyclobutadien-Komplex* $[(C_4Me_4)NiCl_2]_2$ (R. Criegee, 1959); erster *homoleptischer Cyclobutadien-Komplex* $[Ni(C_4Ph_4)_2]$ (H. Hoberg, 1978).



(a) **[Ti(C$_8$H$_8$)$_2$]$^{2+}$** (unbekannt) (b) **[Ti(C$_7$H$_7$)$_2$]** (unbekannt) (c) **[Cr(C$_6$H$_6$)$_2$]** (bekannt) (d) **[Fe(C$_5$H$_5$)$_2$]** (bekannt) (e) **[Ni(C$_4$H$_4$)$_2$]** (Derivate) (f) **[Ni(C$_3$H$_3$)$_2$]$^{2-}$** (unbekannt)

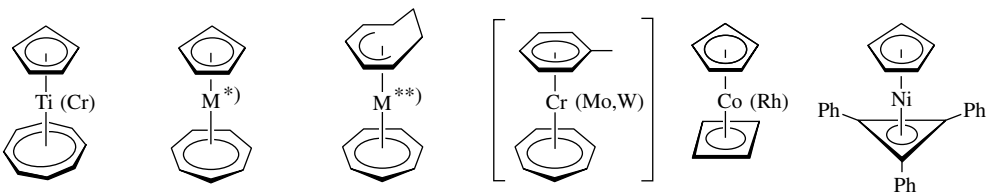
Tatsächlich wird die Edelgasregel von derartigen Komplexliganden *nicht streng befolgt*, worauf schon bei den Bis(cyclopentadienyl)- und Bis(benzol)metallkomplexen hingewiesen wurde. Demgemäß existiert statt des Dikations [Ti(C$_8$H$_8$)$_2$]$^{2+}$ die Neutralverbindung [Ti(C$_8$H$_8$)$_2$], in welcher zudem nur ein C$_8$H$_8$-Ring η^8-, der andere aber η^4-gebunden vorliegt, wodurch Ti eine 16-Außenelektronenschale erlangt.

Man kennt eine Reihe von Bis(cyclooctatetraen)-Metallkomplexen:

[M(C$_8$H$_8$)$_2$]: M = Sc$^-$, Y$^-$, La$^-$, Ac$^-$; Ti, Zr, Hf; V; Fe, Ru. – **[M$_2$(C$_8$H$_8$)$_3$]**: M = Ti, V, Cr, Mo, W. – **[Ni(C$_8$H$_8$)$_2$]**.

Abgesehen von den anionischen C$_8$H$_8$-Komplexen der Scandiumgruppenmetalle (oder von denen der Lanthanoide bzw. Actinoide (S. 1976) liegen aber in keinem anderen Falle echte Sandwichkomplexe vor, sondern Komplexe, in welchen zumindest ein Ligand keine η^8-Koordination aufweist. Unter den Bis(cycloheptatrienyl)metallkomplexen existiert der Vanadiumkomplex [V(C$_7$H$_7$)$_2$]$^{2+}$ (17 Außenelektronen) mit Sandwich-Struktur. Unbekannt sind bisher Bis(cyclobutadien)- und Bis(cyclopropenyl)metallkomplexe, doch kennt man mit [Ni(C$_4$Ph$_4$)$_2$] ein [M(C$_4$H$_4$)$_2$]-Derivat mit Sandwich-Struktur.

Für die **heteroleptischen Sandwichkomplexe [M(Aren)(Aren*)]** gilt Analoges wie für die homoleptischen. Nachfolgend sind Beispiele dieser Bindungssysteme mit einem planaren, zentrisch gebundenen C$_8$H$_8$-, C$_7$H$_7$-, C$_4$H$_4$- sowie C$_3$H$_3$-Aren und einem weiteren Aromat (Aren*; meist C$_5$H$_5$, C$_6$H$_6$ und dessen Derivate) aufgeführt (in Klammern Außenelektronenzahl von M):



(g) **[CpM(C$_8$H$_8$)]** (17, 19e) (h) **[CpM(C$_7$H$_7$)]** (16 – 18e) (i) **[(C$_7$H$_9$)M(C$_7$H$_7$)]** (16 – 18e) (k) **[TolM(C$_7$H$_7$)]** (17e) (l) **[CpM(C$_4$H$_4$)]** (18e) (m) **[CpNi(C$_3$Ph$_3$)]** (18e)

*) Ti, V-Ta, Cr-W, V$^+$, Cr$^+$, Mn$^+$, Ti$^-$, V$^-$, Cr$^-$. **) Ti, Zr, Hf, V.

In großer Zahl sind des Weiteren **Halbsandwichkomplexe [M(Aren)L$_m$]** mit C$_8$H$_8$-, C$_7$H$_7$-, C$_4$H$_4$- und C$_3$H$_3$-Arenliganden und Nichtarenliganden L wie Hal$^-$, PR$_3$, CO bekannt (s. unten). Andererseits kennt man nur wenige Komplexe mit *heteroatomsubstituierten* C$_8$H$_8$-, C$_7$H$_7$-, C$_4$H$_4$-, C$_3$H$_3$-Arenliganden. Beispiele sind etwa [Cp*Co(C$_2$P$_2$*t*Bu$_2$] und [(C$_6$BH$_7$)Mo(CO)$_3$].

Strukturverhältnisse. Der Cyclopropenyl-Ligand **C$_3$H$_3$**[60] ist an das Zentralmetall in Komplexen teils *symmetrisch* wie in [CpNi(C$_3$Ph$_3$)] (m), [(C$_3$Ph$_3$)Co$_3$] (Fig. 378a), [(C$_3$Ph$_3$)NiBr(CO)]$_2$ oder [(C$_3$Ph$_3$)Ni(py)$_2$(CO)], teils *asymmetrisch* mit einer kurzen und zwei längeren Bindungen wie in [(C$_3$Ph$_3$)Ni(PPh$_3$)$_2$]$^+$ bzw. einer langen und zwei kurzen Bindungen wie in [(C$_3$Ph$_3$)Pt(PPh$_3$)$_2$]$^+$ koordiniert (im Komplex [(C$_3$Ph$_3$)IrCl(CO)(PMe$_3$)$_2$] liegt Ir in der C$_3$-Ebene; er enthält somit Iridacyclobutadien).

Der Cyclobutadien-Ligand **C$_4$H$_4$**[60] nimmt demgegenüber in Metallkomplexen immer eine *zentrische* Lage bezüglich der Metalle ein und ist zudem immer *quadratisch-planar* konformiert (freies C$_4$H$_4$ weist rechteckigen Bau auf). Beispiele bieten [Ni(C$_4$Ph$_4$)$_2$] (e; Ph-Derivat), [CpM(C$_4$H$_4$)] (l), [(C$_4$H$_4$)Fe(CO)$_3$ (Fig. 378b), [(C$_4$Me$_4$)NiCl$_2$]$_2$. Ebenso wie C$_4$H$_4$ vermag *Tetrasilacyclobutadien* Si$_4$H$_4$ in Metallkomplexen als Ligand zu wirken, wie die Isolierung von [(Si$_4$R$_4$)Fe(CO)$_3$] (R = SeMe*t*Bu$_2$) lehrt.

Auch der Cycloheptatrienyl-Ligand **C$_7$H$_7$** ist am Komplexzentrum immer *planar* koordiniert, bildet aber nur mit den frühen Übergangsmetallen (4.–6. Gruppe) Komplexe mit *zentrisch* gebundenem C$_7$H$_7$-Ring, während die späten Übergangsmetalle dazu neigen, den Liganden C$_7$H$_7$ lediglich über einen Teil seines π-Systems zu koordinieren. Beispiele für ersteren Bindungstypus sind etwa [CpM(C$_7$H$_7$)] (h),

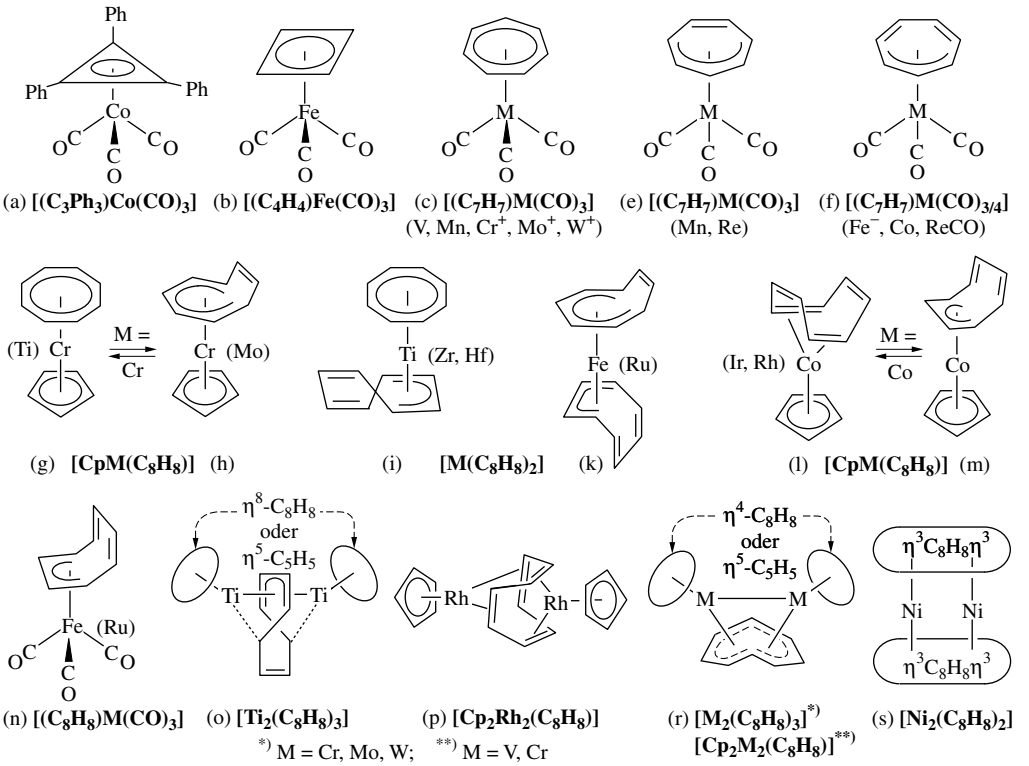


Fig. 378 Strukturen einiger C_nH_n-Komplexe (n = 3, 4, 7, 8).

$[M(C_7H_9)(C_7H_7)]$ (i), $[M(C_6H_5Me)(C_7H_7)]^+$ (k), $[(C_7H_7)M(CO)_3]$ (Fig. 378c), Beispiele für letzteren Bindungstypus $[(\eta^5\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]$ (Fig. 378d) und $[(\eta^3\text{-}C_7H_7)M(CO)_{3/4}]$ (Fig. 378e). Partiell mit ML_m koordinierte C_7H_7-Liganden können zusätzlich ein zweites, mit ML_m meist durch eine MM-Bindung verknüpftes Metallfragment $M'L_p$ koordinieren. So ist Fe—Rh in $(CO)_3Fe—Rh(CO)_2$ an ein planares (sich drehendes, fluktuierendes) Cycloheptatrienyl η^5-/η^4-gebunden (vgl. hierzu $Ni_2(C_8H_8)_2$, Fig. 378s).

Der Cyclooctatetraen-Ligand $\mathbf{C_8H_8}$ kann – als besonders vielseitiger Donator – Metallzentren *terminal* bzw. *brückenständig* η^8, η^6, η^4 und η^2 (in Zweikernkomplexen auch η^3 und η^5) koordinieren, wobei er im Falle η^8 *planar* und *zentrisch,* in den Fällen η^2–η^6 *nichtplanar* (häufig wannenförmig) und *azentrisch* an das Komplexzentrum gebunden vorliegt.

(i) *Terminale zentrische C_8H_8-Liganden*: $[CpM(\eta^8\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378a M = Ti, Cr; analog ist $Cp^*M(C_8H_8)$ mit M = Ti, Zr, Hf gebaut), $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378i; M = Ti, Zr, Hf), $[(\eta^8\text{-}C_8H_8)TiCl]_4$, $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ (*Sandwichkomplexe*; M = Sc^-, Y^-, La^-, Ce^-–Tb^-, Th bis Pu, Np^- bis Am^-).

(ii) *Terminale azentrische C_8H_8-Liganden*: $[CpM(\eta^6\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378h; M = Cr, Mo; der Cr-Komplex steht mit $[CpCr(\eta^8\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378g) im Gleichgewicht und lässt sich leicht zum Monokation $CpCr(C_8H_8)^+$ oxidieren), $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378i; M = Ti, Zr, Hf), $[M(\eta^6\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378k; M = Fe, Ru), $[CpM(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378l; M = Co, Rh, Ir; im Falle M = Co liegt der starre Komplex mit dem fluktuierenden Komplex Fig. 378m im Gleichgewicht), $[(\eta^4\text{-}C_8H_8)Fe(CO)_3]$ (Fig. 378n, fluktuierend), $[Cp_2Nb(\eta^2\text{-}C_8H_8)]$. Der in Fig. 378l wiedergegebene Bindungstypus wird von späten Übergangsmetallen in positiven Oxidationsstufen verwirklicht $[(CpM(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ mit M = Co^I, Rh^I, Ir^I und $[(\eta^4\text{-}C_8H_8)MCl_2]$ mit M = Pd^{II}, Pt^{II}), während der in Fig. 378m veranschaulichte Bindungstypus bei frühen nullwertigen Übergangsmetallen zu finden ist (vgl. z. B. Fig. 378n).

(iii) *Brückenständige C_8H_8-Liganden*: Man beobachtet *trans*-Stellung (*anti*-Stellung) der verbrückten M-Atome bzgl. C_8H_8 in $[Ti_2(\eta^8\text{-}C_8H_8)_3]^{2-}$ (Tripeldecker mit planaren C_8H_8-Liganden), $[Ti_2(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378o), $[Cp_2Rh_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378p). Der Ligand C_8H_8 kann ähnlich wie C_7H_7 (s. oben) oder C_6H_6 (vgl. Fig. 375k auf S. 1865) auch zwei in *cis*-Stellung (*syn*-Stellung) zu C_8H_8 angeordnete M-Zentren verbrücken: $[M_2(\eta^4\text{-}C_8H_8)(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}C_8H_8)]$ (Fig. 378r; M = Cr, Mo, W; bei Vorliegen einer MM-Dreifachbindung erreichen die M-Atome 18-Außenelektronen), $[Cp_2M_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}C_8H_8)]$

(Fig. 378r, M = V, Cr; bei Vorliegen einer MM-Dreifachbindung (V), bzw. -Doppelbindung (Cr) erreichen die M-Atome 18 Außenelektronen), $[Ni_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-}C_8H_8)_2]$ (Fig. 378s).

Bindungsverhältnisse. Die Beschreibung der Bindungen in π-Komplexen mit den cyclischen Verbindungen C_3H_3, C_4H_4, C_7H_7 und C_8H_8 als Liganden gleicht der der Bindungsverhältnisse in den acyclischen Verbindungen C_3H_5 (S. 1845) und C_4H_6 (S. 1843) bzw. ähnelt der der Bindungsverhältnisse in den cyclischen Verbindungen C_5H_5 (S. 1853) und C_6H_6 (S. 1866).

Darstellung und Eigenschaften. Die Gewinnung von Cyclopropenylkomplexen erfolgt durch *Substitution von Liganden* gegen $C_3R_3^+$ (1, 2) oder durch *Einführung von Liganden* in C_3R_3-haltige Komplexe (3):

$$2\,Ni(CO)_4 + 2\,Ph_3C_3Br \longrightarrow [(C_3Ph_3)NiBr(CO)]_2 + 6\,CO \quad (1)$$

$$[(C_2H_4)M(PPh_3)_2] + C_3Ph_3^+ \longrightarrow [(C_3Ph_3)M(PPh_3)_2]^+ + C_2H_4 \quad (Ni, Pt) \quad (2)$$

$$[(C_3Ph_3)NiBr(py)_2] + TlCp \longrightarrow [CpNi(C_3Ph_3)] + 2\,py + CO + LiBr \quad (3)$$

In entsprechender Weise erhält man Cyclobutadienkomplexe durch *Ligandensubstitution* (4), ferner durch *Ligandenübertragung* (5) im Zuge der Einwirkung der betreffenden freien oder koordinativ gebundenen C_4R_4-Liganden auf Komplexzentren (im Falle des unter Normalbedingungen instabilen Cyclobutadiens C_4H_4 und seiner Derivate geht man von halogenierten Vorstufen $C_4H_4X_2$ aus). Zu Cyclobutadienkomplexen kann man zudem durch *Metathese* (6, 7) oder *Alkindimerisierung*en an Komplexzentren (8) gelangen:

$$Fe_2(CO)_9 + C_4H_4Cl_2 \longrightarrow [(C_4H_4)Fe(CO)_3] + FeCl_2 + 6\,CO \quad (4)$$

$$Fe(CO)_5 + \tfrac{1}{2}[(C_4Ph_4)PdBr_2]_2 \longrightarrow [(C_4Ph_4)Fe(CO)_3] + PdBr_2 + 2\,CO \quad (5)$$

$$NiBr_2 + 2\,C_4Ph_4AlPh \longrightarrow [Ni(C_4Ph_4)_2] + PhAlBr_2 \quad (6)$$

$$+ C_4Ph_4SnMe_2 \longrightarrow [(C_4Ph_4)NiBr_2]_2 + {}^1/_n(SnMe_2)_n \quad (7)$$

$$[CpCo(CO)_2] + 2\,C_2R_2 \longrightarrow [CpCo(C_4R_4)]\ (u.\,a.) + 2\,CO \quad (8)$$

Diamagnetisches „*Cyclobutadieneisentricarbonyl*" $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]$ (Smp. 26°C) gibt in Anwesenheit von Ce(IV) C_4H_4 ab und dient so als *Quelle für freies Cyclobutadien*, das sich als reaktives „Intermediat" durch geeignete Reaktionspartner „abfangen" lässt (z. B. $C_4H_4 + HC{\equiv}CR \rightarrow C_6H_5R$ mit Dewar-Benzol-Struktur). Der *aromatische Charakter* von gebundenem Cyclobutadien zeigt sich in der Möglichkeit zur *elektrophilen Substitution* des Wasserstoffs von komplexgebundenem C_4H_4 in $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]$ (z. B. $+ RCl/AlCl_3 \rightarrow (C_4H_3R)Fe(CO)_3$ mit RCl = MeCOCl, PhCOCl, CHO, CH_2Cl).

Die Cycloheptatrienylkomplexe werden vielfach auf dem Wege über Komplexe mit dem *Cycloheptatrien-Liganden* C_7H_8 synthetisiert: Hierbei erfolgt deren *Bildung* durch *Ligandensubstitution* (9, 10, 11, 12), durch *reduktive Ligandensubstitution* (13, 14; Reduktionsmittel sind etwa Mg, *i*PrMgBr) oder *auf direktem Wege* aus – bei hohen Temperaturen erzeugten – Metallatomen und C_7H_8 (15) und deren *Umwandlung in den C_7H_7-Komplex* durch thermische *Dehydrogenierung* (9, 10, 14; $C_7H_8 \rightarrow C_7H_7 + \frac{1}{2}H_2$), durch *Dehydridierung* (11, 13; $C_7H_8 + Ph_3C^+ \rightarrow C_7H_7^+ + Ph_3CH$), durch *Deprotonierung* (12; $C_7H_8 + Bu^- \rightarrow C_7H_7^- + BuH$) bzw. durch *Umlagerung* (15). Zu Cycloheptatrienylkomplexen kann man ferner durch photolytisch ausgelöste *Haptizitätsänderung* eines η^1-gebundenen C_7H_7-Liganden (16) oder durch *Ligandenaustausch* in C_7H_7-Metallkomplexen (17) kommen.

$$V(CO)_6 + C_7H_8 \xrightarrow{-3\,CO} \{(\eta^6\text{-}C_7H_8)V(CO)_3\} \xrightarrow{-\frac{1}{2}H_2} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)V(CO)_3] \quad (9)$$

$$CpV(CO)_4 + C_7H_8 \xrightarrow{-3\,CO} \{CpV(\eta^6\text{-}C_6H_7)\} \xrightarrow{-\frac{1}{2}H_2} [CpV(\eta^7\text{-}C_7H_7)] \quad (10)$$

$$M(CO)_6 + C_7H_8 \xrightarrow{-3\,CO} [(\eta^6\text{-}C_7H_8)M(CO)_3] \xrightarrow{-H^-} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]^+ \quad (Cr, Mo, W) \quad (11)$$

$$Fe(CO)_5 + C_7H_8 \xrightarrow{-2\,CO} [(\eta^6\text{-}C_7H_8)Fe(CO)_3] \xrightarrow{-H^-} [(\eta^3\text{-}C_7H_7)Fe(CO)_3]^- \quad (12)$$

$$VCl_4 + 2\,C_7H_8 \xrightarrow{Red.} [V(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2] \xrightarrow{-2H^-} [V(\eta^7\text{-}C_7H_7)_2]^{2+} \quad (13)$$

$$CpMCl_4 + C_7H_8 \xrightarrow{Red.} \{CpM(\eta^6\text{-}C_7H_8)\} \xrightarrow{-\frac{1}{2}H_2} [CpM(\eta^7\text{-}C_7H_7)] \quad (14)$$

$$M + 2\,C_7H_8 \longrightarrow [M(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2] \xrightarrow{\circ} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(\eta^5\text{-}C_7H_9)] \quad (Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W) \quad (15)$$

$$(\eta^1\text{-}C_7H_7)M(CO)_5 \xrightarrow[-CO]{h\nu;\ -CO} [(\eta^3\text{-}C_7H_7)M(CO)_4] \xrightarrow{-CO} [(\eta^5\text{-}C_7H_7)M(CO)_3] \quad (Mn, Re) \quad (16)$$

$$[(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]^+ + C_6H_5R \xrightarrow{Red.} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(C_6H_5R)] + 3\,CO \quad (Cr, Mo, W) \quad (17)$$

Die Verbindungen $[M(C_5H_5)(C_7H_7)]$ (Handhabung an Luft möglich) sind *oxidationsstabiler* als die Isomeren $[M(C_6H_6)_2]$, die Verbindungen $[M(C_5H_5)(C_7H_7)]$ (M = Ti, Nb, Cr) lassen sich zu Monoanionen reduzieren. Des Weiteren wirken Komplexe $[M(C_5H_5)(C_7H_7)]$ als Säuren und können mit Lithiumorganylen in Monoanionen überführt werden. Hierbei werden teils der C_7H_7-Ring (M = Ti), teils der C_5H_5-Ring (M = V) und teils beide Ringe (M = Cr) deprotoniert.

Zu Cyclooctatetraenkomplexen kommt man durch *Ligandensubstitution* (18, 19, 20, 21), ferner durch *Metathese* von Metallhalogeniden und $K_2C_8H_8$ (22, 23, 24) oder *auf direktem Wege* aus C_8H_8 und Metallatomen – erzeugt bei hohen Temperaturen – (25) bzw. durch Reduktion von Metallverbindungen (26, 27):

$$Fe(CO)_5 + C_8H_8 \longrightarrow [(C_8H_8)Fe(CO)_3] + 2CO \quad (18)$$

$$CpCo(CO)_2 + C_8H_8 \longrightarrow [CpCo(C_8H_8)] + 2CO \quad (19)$$

$$[Zr(C_3H_5)_4] + 2C_8H_8 \longrightarrow [Zr(C_8H_8)_2] + 2C_6H_{10} \quad (20)$$

$$2[Ni(C_{12}H_{18})] + 2C_8H_8 \longrightarrow [Ni_2(C_8H_8)_2] + C_{12}H_{18} \quad (21)$$

$$2Cp^*TiCl_3 + 3K_2C_8H_8 \longrightarrow 2[Cp^*Ti(C_8H_8)] + C_8H_8 + 6KCl \quad (22)$$

$$2MHal_m + mK_2C_8H_8 \longrightarrow 2[M(C_8H_8)_2] + (m-2)C_8H_8 + 2mKCl \text{ (Fig. 378i, k)} \quad (23)$$

$$\longrightarrow [M_2(C_8H_8)_3] + (m-3)C_8H_8 + 2mKCl \text{ (Fig. 378o, p, r)} \quad (24)$$

$$2Cr \text{ (gasf.)} + 3C_8H_8 \longrightarrow [Cr_2(C_8H_8)_2] \quad (25)$$

$$HfCl_4 + 2Mg + 2C_8H_8 \longrightarrow [Hf(C_8H_8)_2] + MgCl_2 \quad (26)$$

$$FeCl_2 + 2\,i\text{PrMgCl} + 2C_8H_8 \longrightarrow [Fe(C_8H_8)_2] + 2MgCl_2 + 2CH_2CHMe + H_2 \quad (27)$$

3.4 Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen[61]

Viele Übergangsmetallkomplexe mit *freien Koordinationsstellen* vermögen kinetisch gehemmte, aber thermodynamisch mögliche Reaktionen zu katalysieren, indem sie die betreffenden Reaktionspartner durch Koordination an ein Komplexzentrum einerseits in *räumliche Nähe* bringen und andererseits in einen *aktivierten Zustand* versetzen. Man führt die Katalyse vielfach in *homogener Phase* durch; doch wird die Katalysatorrückgewinnung dadurch sehr vereinfacht, dass man den betreffenden Katalysator auf einen *polymeren Träger*, der in der Reaktionsmischung unlöslich ist, fixiert oder dass man im *Zweiphasensystem* aus Wasser und einem wasserunlöslichen Medium arbeitet, wobei der Katalysator durch geeignete Liganden wie sulfoniertes PPh_3 wasserlöslich gemacht wird (der Katalysator lässt sich dann leicht durch Extraktion der organischen Phase, welche die Reaktionsprodukte enthält, mit Wasser abtrennen).

Die technisch durchgeführten katalytischen Prozesse betreffen im Wesentlichen *Umwandlungen, Hydrierungen*, *Carbonylierungen* und *Organylierungen* von *Alkanen*, *Alkenen*, *Alkinen*, *Aromaten* bzw. von deren Derivaten, wie der Tab. 170 entnommen werden kann, welche wichtige katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen sowie die eingesetzten Prozesskatalysatoren zusammenfasst. Auch verweist sie auf Stellen im Lehrbuch, wo nähere Einzelheiten hinsichtlich der betreffenden Katalyseprozesse zu finden sind.

---

[61] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III (vgl. Vorwort); G. Süss-Fink, G. Meister: „*Transition Metal Clusters in Homogeneous Catalysis*“, Adv. Organomet. Chem. **35** (1993) 41–134; W.A. Herrmann, B. Cornils: „*Metallorganische Homogenkatalyse – Quo vadis?*“, Angew. Chem. **109** (1997) 1074–1095; Int. Ed. **36** (1997) 1048; B. Comils, W.A. Herrmann: „*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*“, Wiley-VCH, Weinheim 2000; G.W. Parshall, S. Ittel: „*Homogeneous Catalysis*“, 2nd ed., Wiley-Interscience 1942; U.H.F. Bunz, L. Kloppenburg: „*Alkinmetathese als neues Synthesewerkzeug: ringschließend, ringöffnend und acyclisch*“, Angew. Chem. **111** (1999) 503–505; Int. Ed. **38** (1999) 478; W.A. Herrmann: „*N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse*“, Angew. Chem. **114** (2002) 1342–1363; Int. Ed. **41** (2002) 1290; Ch. Copéret, M. Chabanas, R.P. Saint-Arroman, J.-M. Basset: „Homogene und heterogene Katalyse – Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie“, Angew. Chem. **115** (2003) 164–191; Int. Ed. **42** (2003) 156; K.C. Nicolaou, P.G. Bulger, D. Sarlah: „*Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen in der Totalsynthese*“, „*Metathesereaktionen in der Totalsynthese*“, Angew. Chem. **117** (2005) 4516–4563; 4564–4601; Int. Ed. **44** (2005) 4442, 4490. Vgl. auch die in Tab. 172 wiedergegebenen Seitenhinweise.

Tab. 172 Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen.

Prozess	Prozesskatalysatoren	Näheres
Alken-, Alkinumwandlungen		
Alkenpolymerisation	$TiCl_4/Et_3Al$, $Cp_2ZrCl_2/(MeAlO)_n$	S. 1532, 1541
Butadienoligomerisation	$(Allyl)_2Ni$, $TiCl_4/R_3Al_2Cl_3$	S. 1721
Alkinoligomerisation	Ni(II)	S. 1720
Alkenmetathese	$Mo(CO)_6/Al_2O_3$, WCl_6/R_2AlCl, $MeReO_3$	S. 1606, 1634
Alken-(Olefin-)Isomerisierung	$HCo(CO)_4$, $HNi(PR_3)_2$, $Fe_3(CO)_{12}$	S. 1695
Aldehydolefinierung	$MeReO_3/PR_3$	S. 1634
Hydrierungen		
Alkenhydrierung	u. a. $RhCl(PPh_3)_3$, $HRh(CO)(PPh_3)_3$	S. 1706
CO-Konvertierung	$HCo(CO)_4$, $HFe(CO)_4^-$, $HRu(CO)_4^-$	Erprobung
Oxidation		
Alkenepoxidation	$MeReO_3$	S. 1634
Olefindiolation	OsO_4	S. 1673
Alkenoxidation	$PdCl_2/CuCl_2$	S. 1741
Carbonylierungen		
Hydroformylierung	$Co_2(CO)_8$, $HRh(CO)(PPh_3)_2$	S. 1695, 1707
Alken-, Alkincarbonylierung	$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $HCo(CO)_4$	S. 1721
Methanolcarbonylierung	*cis*-$[RhI_2(CO)_2]^-$	S. 1708
Organylierungen		
Alkenorganylierung	$Pd(OAc)_2/PR_3$	S. 1742
Organylorganylierung	$Pd(OAc)_2/PR_3$	S. 1742
Aminorganylierung	$Pd(OAc)_2/PR_3$	S. 1743
Gruppenadditionen		
Hydrocyanierung	$Ni(PR_3)_4$	S. 1721
Hydrosilylierung	H_2PtCl_6	S. 989

Teil D

Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide

Innere Übergangsmetalle

Lanthanoide

58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**

Actinoide

90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**	93 **Np**	94 **Pu**	95 **Am**	96 **Cm**	97 **Bk**	98 **Cf**	99 **Es**	100 **Fm**	101 **Nd**	102 **No**	103 **Lr**

Transactinoide

Nebengruppen

104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110 **Ds**	111 **Rg**	112 **Eka-Hg**

Hauptgruppen

113 **Eka-Tl**	114 **Eka-Pb**	115 **Eka-Bi**	116 **Eka-Po**	117 **Eka-At**	118 **Eka-Rn**

R. Rutherford beobachtete im Jahre 1919 beim Beschuss von Stickstoff N_2 mit Heliumkernen He^{2+} auf einem dahinter gestellten Leuchtschirm neben hellen, von He^{2+} stammenden Szintillationen schwächere Blitze und gab diesem Befund die kühne Deutung, dass im Zuge der Vereinigung der Stickstoff- mit den Heliumkernen jeweils ein Proton aus ersteren herausgeschossen worden sei, wodurch diese in Sauerstoffkerne übergingen. Heute müssen wir den Scharfsinn menschlichen Geistes bewundern, der aus dem Aufblitzen einiger weniger Lichtpunkte die Lösung eines so uralten Rätsels und Wunschtraums der Menschheit, die künstliche Elementumwandlung, abzuleiten.

EGON WIBERG

Kapitel XXXIII

Lanthanoide und Actinoide (Innere Übergangsmetalle)

1 Periodensystem (Teil IV)[1] der Lanthanoide und Actinoide

In der auf S. 1304 wiedergegebenen Tab. 115 für die Elektronenanordnungen der Übergangselemente und in dem daraus abgeleiteten Periodensystem (S. 1305) wurden nach dem Lanthan (Ordnungszahl 57) und dem Actinium (Ordnungszahl 89) je 14 Elemente mit den Ordnungszahlen 58–71 (**Lanthanoide Ln**)[2] bzw. 90–103 (**Actinoide An**)[2] ausgelassen. Wie damals schon angedeutet, erfolgt bei diesen Elementen der 6. bzw. 7. Periode ein Ausbau der noch nicht gesättigten *drittäußersten* (4. bzw. 5.) Schale durch *vierzehn* f-Elektronen von 18 auf 32 Elektronen („*f-Block-Elemente*"). Im Folgenden wollen wir uns etwas näher mit *Elektronenkonfigurationen* dieser „*inneren*" *Übergangselemente*, sowie mit ihrer *Einordnung in das Periodensystem*, zusammen mit *Trends einiger ihrer Eigenschaften* befassen.

1.1 Elektronenkonfigurationen der Lanthanoide und Actinoide

Die Elektronenanordnungen der Lanthanoide („4f-*Metalle*") und Actinoide („5f-*Metalle*"), die alle der III. Nebengruppe (3. Gruppe) des Periodensystems angehören, sind in der Tab. 173 wiedergegeben. Ersichtlicherweise besitzen alle Elemente *zwei* s-Elektronen in der *äußersten* (6. bzw. 7.) Schale. Die *zweitäußerste* (5. bzw. 6.) Schale enthält neben jeweils zwei s- und sechs p-Elektronen *kein* d-Elektron (Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb bei den Lanthanoiden bzw. Pu, Am, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No bei den Actinoiden), *ein* d-Elektron (La, Ce, Gd, Lu bei den Lanthanoiden bzw. Ac, Pa, U, Np, Cm, Lr bei den Actinoiden) oder *zwei* d-Elektronen (Th bei den Actinoiden). Die mit steigender Ordnungszahl der Lanthanoide und Actinoide neu hinzukommenden Elektronen werden in der *drittäußersten* (4. bzw. 5.) Schale – gegebenenfalls zusammen mit einem d-Elektron aus der zweitäußersten (5. bzw. 6.) Schale – als f-Elektronen eingebaut. Eine Ausnahme bildet nur das Thorium, dessen neu eingebautes Elektron ein d-Elektron ist. Die neu hinzukommenden Elektronen sind in der Spalte „Elektronenkonfiguration" der Tab. 151 durch fetteren Druck hervorgehoben (bezüglich einer Erläuterung der Spalte „Elektronenkonfiguration" vgl. S. 92 und 96).

Ähnlich wie bei den äußeren Übergangsmetallen, bei welchen vielfach ein s-Außenelektron (im Falle von Pd sogar zwei s-Elektronen) in die nächstinnere d-Unterschale übergeht, wechselt somit bei einem inneren Übergangsmetalle das d-Elektron der zweitäußersten Schale häufig in die nächstinnere f-Unterschale über (bei Thorium wechselt umgekehrt ein f-Elektron in die nächstäußere d-Unterschale). Ein Faktor, der u. a. diesen Elektronenwechsel bedingt, ist wieder die Tendenz zur bevorzugten Ausbildung *nicht-, halb-* bzw. *vollbesetzter* Unterschalen. So führt etwa die Übernahme des d-Elektrons als f-Elektron

[1] **Teil I**: S. 70, **Teil II**: S. 299, **Teil III**: S. 1303.
[2] Zu den Lanthanoiden/Actinoiden (≙ Lanthan-/Actinium-ähnliche Elemente) werden vielfach Lanthan und Actinium hinzugezählt.

in der drittäußersten Schale bei „Europium“ (Ordnungszahl 63) und „Americium“ (Ordnungszahl 95) zu einer halb-, bei „Ytterbium“ (Ordnungszahl 70) und „Nobelium“ (Ordnungszahl 102) zu einer vollbesetzten Schale, während die Übernahme des f-Elektrons als d-Elektron in der zweitäußersten Schale im Falle des „Thoriums“ (Ordnungszahl 90) eine nicht besetzte f-Unterschale bedingt. Andererseits führt die Aufnahme des d-Elektrons in die nächstinnere f-Unterschale jeweils zu einer nicht besetzten d-Unterschale. Ausnahmen bilden die Elemente „Cer“, „Protactinium“, „Uran“, „Neptunium“, „Berkelium“, für welche weder die f-, noch die d-Unterschale nicht-, halb- bzw. vollbesetzt ist. Die Ursache des Übergangs eines 6d-Elektrons des „Lawrenciums“ in die 7p-Unterschale ist relativistischer Art (vgl. S. 340).

Tab. 173 Aufbau der Elektronenhülle der Lanthanoide und Actinoide im Grundzustand.

	Elemente E		Elektronenkonfiguration		Schalenaufbau				
	Nr.	E Name	Symbol	Term	1s + 2sp + 3spd	4spdf	5spdf	6spd	7sp
(La + Lanthanoide)	57	**La** Lanthan	[Xe] $5d^1 6s^2$	$^2D_{3/2}$	2 + 8 + 18	18 + **0**	8 + 1	2	
	58	**Ce** Cer	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	$^3H_4$	2 + 8 + 18	18 + **1**	8 + 1	2	
	59	**Pr** Praseodym	[Xe] $4f^3 6s^2$	$^4I_{9/2}$	2 + 8 + 18	18 + **3**	8	2	
	60	**Nd** Neodym	[Xe] $4f^4 6s^2$	$^5I_4$	2 + 8 + 18	18 + **4**	8	2	
	61	**Pm** Promethium	[Xe] $4f^5 6s^2$	$^6H_{5/2}$	2 + 8 + 18	18 + **5**	8	2	
	62	**Sm** Samarium	[Xe] $4f^6 6s^2$	$^7F_0$	2 + 8 + 18	18 + **6**	8	2	
	63	**Eu** Europium	[Xe] $4f^7 6s^2$	$^8S_{7/2}$	2 + 8 + 18	18 + **7**	8	2	
	64	**Gd** Gadolinium	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$^9D_2$	2 + 8 + 18	18 + 7	8 + **1**	2	
	65	**Tb** Terbium	[Xe] $4f^9 6s^2$	$^6H_{15/2}$	2 + 8 + 18	18 + **9**	8	2	
	66	**Dy** Dysprosium	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	$^5I_8$	2 + 8 + 18	18 + **10**	8	2	
	67	**Ho** Holmium	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	$^4I_{15/2}$	2 + 8 + 18	18 + **11**	8	2	
	68	**Er** Erbium	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	$^3H_6$	2 + 8 + 18	18 + **12**	8	2	
	69	**Tm** Thulium	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	$^2F_{7/2}$	2 + 8 + 18	18 + **13**	8	2	
	70	**Yb** Ytterbium	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	$^1S_0$	2 + 8 + 18	18 + **14**	8	2	
	71	**Lu** Lutetium	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$^2D_{5/2}$	2 + 8 + 18	18 + **14**	8 + **1**	2	
(Ac + Actinoide)	89	**Ac** Actinium	[Rn] $6d^1 7s^2$	$^2D_{3/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **0**	8 + 1	2
	90	**Th** Thorium	[Rn] $6d^2 7s^2$	$^3F_2$	2 + 8 + 18	32	18 + 0	8 + **2**	2
	91	**Pa** Protactinium	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$	$^4K_{11/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **2**	8 + 1	2
	92	**U** Uran	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$	$^5L_6$	2 + 8 + 18	32	18 + **3**	8 + 1	2
	93	**Np** Neptunium	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$	$^6L_{11/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **4**	8 + 1	2
	94	**Pu** Plutonium	[Rn] $5f^6 7s^2$	$^7F_0$	2 + 8 + 18	32	18 + **6**	8	2
	95	**Am** Americium	[Rn] $5f^7 7s^2$	$^8S_{7/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **7**	8	2
	96	**Cm** Curium	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$	$^9D_2$	2 + 8 + 18	32	18 + 7	8 + **1**	2
	97	**Bk** Berkelium	[Rn] $5f^9 7s^2$	$^6H_{15/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **9**	8	2
	98	**Cf** Californium	[Rn] $5f^{10} 7s^2$	$^5I_8$	2 + 8 + 18	32	18 + **10**	8	2
	99	**Es** Einsteinium	[Rn] $5f^{11} 7s^2$	$^4I_{15/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **11**	8	2
	100	**Fm** Fermium	[Rn] $5f^{12} 7s^2$	$^3H_6$	2 + 8 + 18	32	18 + **12**	8	2
	101	**Md** Mendelevium	[Rn] $5f^{13} 7s^2$	$^2F_{7/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + **13**	8	2
	102	**No** Nobelium	[Rn] $5f^{14} 7s^2$	$^1S_0$	2 + 8 + 18	32	18 + **14**	8	2
	103	**Lr** Lawrencium	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$	$^2D_{5/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 14	8	2 + **1**

1.2 Einordnung der Lanthanoide und Actinoide in das Periodensystem

Da sich, wie aus Tab. 173 hervorgeht, die Lanthanoide Ln (Ordnungszahlen 58–71) und Actinoide An (Ordnungszahlen 90–103) voneinander im Wesentlichen nur im Bau der *drittäußersten* (4. bzw. 5.) Elektronenschale unterscheiden, welche nur von *sehr geringem Einfluss* auf die chemischen Eigenschaften ist, sind sich die „inneren Übergangselemente“ untereinander *chemisch viel ähnlicher* als die „äußeren Übergangselemente“ (Ausbau der zweitäußersten Elektronenschale; vgl. S. 1305) oder als die „Hauptgruppenelemente“ (Ausbau der äußersten Elektronenschale; vgl. S. 300). Man beobachtet aber auch hier beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element noch eine gewisse, für die Lanthanoide und Actinoide in der Regel analoge und im Falle der Actinoide stärker als im Falle der Lanthanoide ausgeprägte *Änderung der Eigenschaften*. Dieser Gang im Verhalten der beiden Elementgruppen lässt sich durch folgende Anordnung der inneren Übergangselemente zum Ausdruck bringen:

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	**Ln**
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	**An**

Im **Langperiodensystem** (Tafel I) sind die auf das Lanthan und Actinium folgenden und mit diesen beiden Elementen chemisch verwandten Lanthanoide und Actinoide durch einen gestrichelten Pfeil ersetzt und unterhalb des Systems getrennt aufgeführt.

Hinsichtlich einiger ihrer Eigenschaften weisen Lanthan und die Lanthanoide (Ordnungszahl 57–71) sowie Actinium und die Actinoide (Ordnungszahlen 89–103) darüber hinaus eine – allerdings nur schwach ausgeprägte – *doppelte Periodizität* auf, die es rechtfertigt, die beiden Gruppen innerer Übergangselemente gleich den äußeren Übergangselementen oder den Hauptgruppenelementen in ein eigenes Periodensystem einzuordnen, dem zweckmäßigerweise die *dreiwertigen Ionen* zugrunde gelegt werden (vgl. das **kombinierte Periodensystem**, Tafel VI):

Lanthanoide Ln^{3+} ($4f^x5d^06s^0$)

La^{3+} (f^0)	Ce^{3+} (f^1)	Pr^{3+} (f^2)	Nd^{3+} (f^3)	Pm^{3+} (f^4)	Sm^{3+} (f^5)	Eu^{3+} (f^6)	Gd^{3+} (f^7)
Gd^{3+} (f^7)	Tb^{3+} (f^8)	Dy^{3+} (f^9)	Ho^{3+} (f^{10})	Er^{3+} (f^{11})	Tm^{3+} (f^{12})	Yb^{3+} (f^{13})	Lu^{3+} (f^{14})

Actinoide An^{3+} ($5f^x6d^07s^0$)

Ac^{3+} (f^0)	Th^{3+} (f^1)	Pa^{3+} (f^2)	U^{3+} (f^3)	Np^{3+} (f^4)	Pu^{3+} (f^5)	Am^{3+} (f^6)	Cm^{3+} (f^7)
Cm^{3+} (f^7)	Bk^{3+} (f^8)	Cf^{3+} (f^9)	Es^{3+} (f^{10})	Fm^{3+} (f^{11})	Md^{3+} (f^{12})	No^{3+} (f^{13})	Lr^{3+} (f^{14})

Entsprechend dieser Einordnung in ein Periodensystem, in welchem die Ionen La^{3+}, Gd^{3+} und Lu^{3+} bzw. Ac^{3+}, Cm^{3+} und Lr^{3+} als „Edelionen" die Stelle der Edelgase oder Edelmetalle des Haupt- oder Nebensystems einnehmen, vermögen die nach La^{3+} und Gd^{3+} bzw. Ac^{3+} und Cm^{3+} stehenden Ionen unter *Elektronenabgabe*, die vor Gd^{3+} und Lu^{3+} bzw. Cm^{3+} und Lr^{3+} stehenden Ionen unter *Elektronenaufnahme* in den La^{3+}-, Gd^{3+}-, Lu^{3+}- bzw. Ac^{3+}-, Cm^{3+}-, Lr^{3+}-analogen Zustand überzugehen. Die besondere Stabilität von La^{3+} („Xenon-Struktur"), Ac^{3+} („Radon-Struktur"), Lu^{3+} und Lr^{3+} erklärt sich hierbei aus der *Vollbesetzung* aller vorhandenen Elektronenunterschalen (Tab. 173); die Stabilität des Gd^{3+}- und Cm^{3+}-Ions rührt – wie schon erwähnt – daher, dass der in diesem Falle vorhandenen 4f- bzw. 5f-Unterschale von 7 Elektronen (Tab. 173) als einer „*halbbesetzten*" Unterschale eine bevorzugte Beständigkeit zukommt.

Bezüglich der bis zum Jahre 1941 üblichen Einordnung der Elemente Th, Pa und U als schwerste Endglieder der IV.-, V.- und VI. Nebengruppe (Eka-Hf, -Ta, -W) vgl. S. 1964.

2 Trends einiger Eigenschaften der Lanthanoide und Actinoide (Tafel V)

Die Eigenschaften von Lanthan und den Lanthanoiden bzw. von Actinium und den Actinoiden sind vielfach *aperiodischer* Natur, d.h. sie ändern sich stetig und gleichlaufend beim Fortschreiten von einem zum nächsten Glied. Doch lässt sich in manchen Eigenschaften – wie oben bereits erwähnt – auch ein schwach ausgeprägter *periodischer* Verlauf erkennen.

Aperiodische Eigenschaften. Unter den aperiodischen Eigenschaften ist die sogenannte **„Lanthanoid-Kontraktion"**, d.h. die *Abnahme der Ln^{3+}-Ionenradien* der Lanthanoide Ln mit *steigender Atommasse* von 1.172 (La^{3+}) bis 1.001 Å (Lu^{3+}), eine der wichtigsten (Koordinationszahl jeweils 6; vgl. S. 1934). Ihr entspricht die **„Actinoid-Kontraktion"**, also die *Abnahme der*

– bis jetzt ermittelten – *An^{3+}-Ionenradien* der Actinoide An in gleicher Richtung von 1.26 (Ac^{3+}) bis 1.09 (Cf^{3+}) (vgl. S. 1955). Sie erklärt sich durch die Zunahme der positiven Kernladung von 57 (La^{3+}) bzw. 89 (Ac^{3+}) bis 71 (Lu^{3+}) bzw. 103 (Lr^{3+}) und die dadurch bedingte festere Bindung der Elektronenunterschalen an den Kern (vgl. hierzu auch relativistische Effekte, S. 340; die Außenelektronenkonfiguration der Ionen Ln^{3+} ändert sich kontinuierlich von $4f^0$ für La^{3+} bis $4f^{14}$ für Lu^{3+}; Entsprechendes gilt im Falle der Ionen An^{3+}).

Die Lanthanoid- und Actinoid-Kontraktion ist für einen großen Teil der mit dem *Vorkommen* und der *Gewinnung* der inneren Übergangselemente zusammenhängenden Fragen bedeutungsvoll (S. 1929, 1931, 1949). Auch bestimmt sie jene Eigenschaften, die wie die *Hydratations-Enthalpien* der dreiwertigen Ionen von den Ln^{3+}- bzw. An^{3+}-Radien *abhängen* ($-\Delta H_{Hydr.}$ wächst etwa gemäß Tafel V mit abnehmendem Ionenradius). Schließlich ist sie dafür verantwortlich, dass die auf die Lanthanoide in der sechsten Periode folgenden Elemente „Hafnium", „Tantal", „Wolfram" usw. nahezu die gleichen Radien für M^{3+} aufweisen wie ihre leichten Homologen „Zirconium", „Niobium", „Molybdän" usw. in der vorhergehenden (fünften) Periode (vgl. S. 1520, 1542, 1562), während sonst die Ionenradien innerhalb einer senkrechten Gruppe des Periodensystems mit steigender Atommasse wachsen.

Periodische Eigenschaften. Unter den periodischen Eigenschaften von Lanthan und den Lanthanoiden bzw. Actinium und den Actinoiden ist vor allem die **Wertigkeit** zu nennen. So gehen die eine Stelle nach den „Edelionen" La^{3+} und Gd^{3+} im Periodensystem der **Lanthanoide** stehenden Ionen Ce^{3+} und Tb^{3+} unter *Abgabe* je eines Elektrons leicht in den La^{3+}- und Gd^{3+}-analogen *vierwertigen*, die eine Stelle vor den „Edelionen" Gd^{3+} und Lu^{3+} stehenden Ionen Eu^{3+} und Yb^{3+} unter *Aufnahme* je eines Elektrons leicht in den Gd^{3+}- und Lu^{3+}-analogen *zweiwertigen* Zustand über. Mit zunehmender Entfernung von den Randgliedern La^{3+}, Gd^{3+} und Lu^{3+} schwindet allerdings bei den Lanthanoiden diese Neigung zum Übergang in die La^{3+}-, Gd^{3+}- und Lu^{3+}-analoge Elektronenkonfiguration mehr und mehr. So kommen außer „Cer" und „Terbium" nur noch „Praseodym", „Neodym" und „Dysprosium" in *vierwertiger*, „Samarium" und „Thulium" in *zweiwertiger* Form vor. Die *beständigste Oxidationsstufe* ist in jedem Falle die *dreiwertige*:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3	3–4	3–4	3–4	3	2–3	2–3	3	3–4	3–4	3	3	2–3	2–3	3

Die **Actinoide** unterscheiden sich von den Lanthanoiden hinsichtlich ihres Wertigkeitsverhaltens hauptsächlich dadurch, dass ihre 5f-Elektronen *weniger fest* gebunden sind als die entsprechenden (weiter innen als bei den Actinoiden lokalisierten und deshalb gegen ihre Umgebung besser abgeschirmten) 4f-Elektronen der Lanthanoide, sodass sie valenzmäßig ganz (bis „Neptunium") oder teilweise (ab „Plutonium") beansprucht werden können. Die Actinoide betätigen somit außer den beiden äußersten 7s-Elektronen, die die *Zweiwertigkeit* der Elemente als niedrigste Wertigkeit bedingen („Americium" und „Nobelium" erzielen hierdurch die Konfiguration der „Edelionen" Cm^{3+} und Lr^{3+}), und dem dritten Valenzelektron in der 6d-Schale (*Dreiwertigkeit*) teilweise auch noch die über die beständige $5s^2p^6d^{10}$-Achtzehnerschale hinausgehenden f-Elektronen der 5. Schale, sodass „Thorium" maximal *vierwertig*, „Protactinium" maximal *fünfwertig*, „Uran" maximal *sechswertig* und Neptunium" maximal *siebenwertig* ist (die dadurch in allen Fällen erreichte Ac^{3+}-Konfiguration entspricht der des Radons). Bei den darauffolgenden Elementen werden die 5f-Elektronen wegen der wachsenden positiven Kernladung zunehmend fester gebunden, sodass beispielsweise „Plutonium" die Achtwertigkeit praktisch nicht mehr erreicht und auch „Americium", „Plutonium" nicht über die *Siebenwertigkeit*, „Curium" wohl nicht über die *Sechswertigkeit* als maximale Oxidationsstufe hinauskommt (Cm(V) und Cm(VI) sind noch fraglich). Die dann folgenden Elemente „Berkelium" und „Californium" sind maximal *vierwertig* (Bk erreicht hierdurch die Konfiguration des „Edelions" Cm^{3+}), die Elemente „Einsteinium" bis „Lawrencium" maximal *dreiwertig*. In ihren *beständigsten Oxidationsstufen* sind Th 4-, Pa 5-, U 6-, Np 5-, Pu 4-, Am – Md 3-, No 2-, Lr 3-wertig:

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3	3–4	3–5	3–6	3–7	3–7	2–7	3–6?	3–4	2–4	2–3	2–3	2–3	2–3	3

Der periodische Verlauf der Wertigkeiten ist ebenso wie der aperiodische Verlauf der Radienkontraktion (s. o.) für das *Vorkommen* und die *Gewinnung* der Lanthanoide und Actinoide von Bedeutung. Auch bestimmt er jene Eigenschaften, die wie die *Atomvolumina*, *Schmelzpunkte*, *Dichten*, *Verdampfungsenthalpien*, *Ionisierungspotentiale*, *magnetischen Momente*, *Farben* in einer Beziehung mit der Wertigkeit der inneren Übergangselemente stehen (vgl. hierzu S. 1934, 1955 sowie Tafel V).

Unabhängig vom aperiodischen oder periodischen Eigenschaftsverlauf innerhalb der Lanthanoide bzw. Actinoide beobachtet man hinsichtlich aller inneren Übergangselemente eine *Periodizität* vieler Eigenschaften. Unter den Fakten, die diese **Analogie zwischen Lanthanoiden und Actinoiden** zum Ausdruck bringen, seien nur einige herausgegriffen: (i) die sowohl für die Lanthanoide wie für die Actinoide charakteristische *Dreiwertigkeit*, (ii) die der besprochenen *Lanthanoid-Kontraktion* entsprechende *Actinoid-Kontraktion*, (iii) die *Isomorphie* der Trichloride, Dioxide sowie vieler Salze und Komplexsalze der Lanthanoide mit den entsprechenden Verbindungen der Actinoide, (iv) der parallele Kurvenverlauf der *magnetischen Momente* der Lanthanoid- und Actinoid-Ionen M^{3+} (vgl. Fig. 399 auf S. 1936), (v) die bemerkenswerten Ähnlichkeiten der *Absorptionsspektren* entsprechender Lanthanoid- und Actinoid-Ionen (z. B. Nd^{3+}/U^{3+}; Sm^{3+}/Pu^{3+}; Eu^{3+}/Am^{3+}), (vi) das analoge Verhalten der Lanthanoide bei der *Trennung durch das Ionenaustauschverfahren*, bei dem in beiden Fällen die Elemente mit zunehmender Atommasse schwerer adsorbiert und leichter eluiert werden (vgl. Fig. 393 auf S. 1933). Die angesprochene Analogie zwischen Lanthanoiden und Actinoiden besteht allerdings nicht in allen Eigenschaften. So weisen etwa einige Actinoide zum Teil andere Konfigurationen der Außenelektronen auf als entsprechende Lanthanoide (vgl. Tab. 173). Auch unterscheiden sich die *Höchstwertigkeiten* einer Reihe von Actinoiden von denen der homologen Lanthanoide (s. o.).

Die 28 Lanthanoide + Actinoide machen allein etwa 25 % der knapp 120 bisher bekannten Elemente (Transactinoide eingeschlossen) aus und gehören zusammen mit den schon besprochenen vier Stammelementen Sc, Y, La, Ac alle der III. Nebengruppe (3. Gruppe des Langperiodensystems) an, die damit als umfangreichste Gruppe des Periodensystems insgesamt 32 Elemente, d. h. etwa 30 % des gesamten Periodensystems umfasst. Bevor wir uns nun der Besprechung der **Lanthanoide** (S. 1928), **Actinoide** (S. 1948) sowie der jenseits der Actinoide angesiedelten **Transactinoide** (S. 1977) zuwenden, sei noch ein Kapitel über die **Grundlagen der Kernchemie** vorausgeschickt, da das Lanthanoid Promethium und alle Actinoide sowie Transactinoide *radioaktiv* sind und abgesehen von den Anfangsgliedern der Actinoide (Th, Pa, U) in der Natur nicht oder nur in Spuren (Np, Pu) vorkommen, sodass sie synthetisch gewonnen werden müssen.

Kapitel XXXIV

Grundlagen der Kernchemie[1, 2]

Wie aus den Ausführungen über den Bau der Atomkerne (S. 86) hervorgeht, ist *jedes Element* durch eine *bestimmte Anzahl von Protonen* im Kern seiner Atome charakterisiert. Soll sich daher ein Element in ein anderes verwandeln, so muss die *Zahl der Kernprotonen verändert* werden. Dies geschieht in der Natur bei einer Reihe von Elementnukliden *freiwillig* („*natürliche Elementumwandlung*", vgl. nachfolgendes Unterkapitel 1) und lässt sich bei praktisch allen Nukliden durch „Hineinschießen" von Protonen in den Atomkern oder „Herausbombardieren" von Kernprotonen mit „Geschossen" (Elementarteilchen oder Atomkerne) *erzwingen* („*künstliche Elementumwandlung*"; vgl. Unterkapitel 2, S. 1900).

1 Die natürliche Elementumwandlung[1, 2]

Alle Nuklide mit höheren Kernladungszahlen als der des Bismuts sind „radioaktiv". Selbst das bisher als stabil angesehene Bismut $^{209}_{83}$Bi zerfällt noch, wie erst im Jahre 2003 von einem französischen Forscherteam gefunden wurde, sehr langsam ($\tau_{1/2} = 1.9 \times 10^{19}$ Jahre), sodass Blei nach heutiger Kenntnis das schwerste Element mit stabilen Nukliden ($^{206,207,208}_{92}$Pb) darstellt (das als stabil deklarierte Nuklid ^{204}Pb zerfällt ebenfalls extrem langsam; $\tau_{1/2} = 1.4 \times 10^{17}$ Jahre). Die Zerfallshalbwertszeit von $^{209}_{83}$Bi beträgt das Millionenfache der Zeit, die seit dem Urknall vergangen ist. Der natürliche radioaktive Zerfall geht hierbei vom *Atomkern*, nicht von der Elektronenhülle des Atoms aus und führt demzufolge zu einer *Elementumwandlung*. Er verläuft nach dem Schema $A \rightarrow B$ bzw. $A \rightarrow B + C$ (s. u.) und entspricht damit einer monomolekularen Reaktion (S. 374). Die „*Zerfalls-Halbwertszeiten*", d. h. die Zeiten, nach denen die betreffenden radioaktiven Elemente noch zur Hälfte vorliegen, sind

[1] **Literatur.** K. H. Liesen: „*Einführung in die Kernchemie*", 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1991; „*Nuclear and Radiochemistry*", 2nd revised Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001; C. Keller: „*Grundlagen der Radiochemie*", 3. Aufl., Salle, Frankfurt 1993; L. Herforth, H. Koch: „*Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie*", 3. Aufl., Barth, Leipzig 1992. Vgl. auch Anm. 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16.

[2] **Geschichtliches.** Der französische Forscher Henri Becquerel (1852–1908) beobachtete 1896, dass von *Uranverbindungen* eine unsichtbare Strahlung ausgeht, die photographische Platten schwärzte (nach Entwickeln einer photographischen, der Strahlung von Uran ausgesetzten Platte, auf der zufällig ein Schlüssel liegengeblieben war, ergab sich ein Abbild des Schlüssels); ferner macht sie die umgebende Luft leitend und bringt gewisse Stoffe wie $BaPt(CN)_4$ oder ZnS zum Leuchten. Ähnliches fand der deutsche Physiker Gerhard Carl Schmidt (1865–1949) an *Thoriumpräparaten*. Das in Becquerels Labor arbeitende Forscherpaar Pierre (1859–1906) und Marie (1867–1934) Curie entdeckte dann 1898 das in der *Pechblende* U_3O_8 enthaltene stark radioaktive *Polonium* und *Radium* (1902 berichtet M. Curie über die Isolierung von 0.1 g $RaCl_2$ aus 2 t U_3O_8). Kurz darauf (1899/1900) entdeckten der englische Forscher Ernest Rutherford (1871–1937) und andere Physiker (P. und M. Curie, H. Bequerel, P. Villard), dass die von radioaktiven Stoffen ausgehende Strahlung nicht einheitlich ist, sondern entsprechend ihrer Ablenkung in entgegengesetzte Richtungen bzw. Nichtablenkung im magnetischen Feld (vgl. hierzu Massenspektrometrie, S. 62) aus *positiv geladenen Heliumkernen* („*α-Strahlen*"), *negativ geladenen Elektronen* („*β^--Strahlen*") und *ungeladenen Photonen* („*γ-Strahlen*") besteht. Die genauere Untersuchung der Erscheinungen führten dann Rutherford und Soddy 1903 zur kühnen Hypothese, dass die drei Strahlungspartner ihren Ursprung dem *freiwilligen Zerfall radioaktiver Elemente* verdanken. Erst viel später (1939) entdeckten A. Petrzhak und G. N. Flerov (Dubua), dass *Nuklide* wie ^{235}U nicht nur *induziert*, sondern auch *spontan* unter Neutronenemission in *Bruchstückpaare* zerfallen können. Den ersten überzeugenden Hinweis auf einen *Cluster-Zerfall* (Spaltung von $^{232}_{88}$Ra) fanden 1984 H. J. Rose und G. A. Jones (Oxford).

infolgedessen – wie im Falle monomolekularer Reaktionen (S. 374) – *unabhängig* von der *Menge* bzw. *Konzentration* der betrachteten „Radionuklide" (vgl. S. 1894).

Wir wollen uns im Folgenden zunächst mit dem *natürlichen radioaktiven Zerfall* selbst beschäftigen (Abschnitt 1.1) und Kenntnisse über *spontane Kernreaktionen* und *natürliche Radionuklide* erwerben, um dann näher auf die *Energie* (1.2), die *Geschwindigkeit* (1.3) sowie den *Mechanismus* (1.4) des radioaktiven Zerfalls einzugehen.

1.1 Natürlicher radioaktiver Zerfall

Die Erscheinung des natürlichen radioaktiven Kernzerfalls findet sich insbesondere bei den Elementen mit *hoher Kernladungszahl* (> 82), da offenbar die Anhäufung von *sehr vielen positiven Ladungen* den Atomkern *instabil* macht. Der Zerfall äußert sich in der Regel so, dass aus den Atomkernen des betreffenden Elementnuklids einzelne *Bausteine herausgeschleudert* werden. Da der Nuklidkern aus *Protonen* und *Neutronen* besteht (S. 61, 65) und durch wechselseitige Umwandlung der letzteren auch *Negatronen* und *Positronen* entstehen können (S. 88), wäre beim radioaktiven Elementzerfall prinzipiell eine Emission von Protonen und Neutronen (bzw. irgendwelcher Kombinationen beider Bausteine) sowie von negativen und positiven Elektronen möglich. Die Erfahrung zeigt aber in Übereinstimmung mit energetischen Betrachtungen (S. 1893), dass die **„spontanen Kernreaktionen"** hauptsächlich nur zwei dieser verschiedenen Wege wählen: Aus dem Atomkern wird entweder ein aus 2 Protonen und 2 Neutronen bestehender *positiver* Heliumkern He^{2+} („*α-Teilchen*", „*Helion*") oder ein *negatives* Elektron e^- („*β⁻-Teilchen*", „*Negatron*") herausgeschleudert. Im ersteren Falle einer „*spontanen Kernspaltung*" spricht man von einem **„α-Zerfall"** („*α-Radioaktivität*"), im letzteren Falle einer „*spontanen Kernumwandlung*" von einem **„β^--Zerfall"** („*β⁻-Radioaktivität*").

Die freiwillige Abspaltung *anderer Kombinationen aus Protonen und Neutronen* (z. B. ^{14}C-, ^{24}Ne- oder massenreichere Kerne) ist ebenfalls möglich, aber meist weit *weniger wahrscheinlich*. Man bezeichnet derartige – vielfach unter gleichzeitiger Emission von *Neutronen* ablaufende – Fragmentierungsprozesse als **„spontane asymmetrische"** sowie als **„spontane superasymmetrische Spaltungen"** (Näheres s. S. 1887).

Zum Unterschied von Elektronen (β^--Zerfall) und Neutronen werden *Positronen* (**„β^+-Zerfall"**) und *Protonen* (**„p-Zerfall"**) als weitere mögliche Elementarteilchen im Zuge der natürlichen Elementumwandlung *nicht abgegeben* (Ausnahme: $^{40}_{19}K$ geht unter β^+-Zerfall in $^{40}_{18}Ar$ über). Wohl aber treten derartige Kerntrümmer bei der durch hohe Energiezufuhr erzwungenen künstlichen Elementumwandlung (S. 1900) und der hierbei beobachtbaren Begleiterscheinung des „*künstlichen*" *radioaktiven Zerfalls* (S. 1912) auf. Auch lässt sich die Spaltung von Kernen durch Beschuss mit Neutronen künstlich herbeiführen (S. 1915).

Einen besonderen Typus einer spontanen Kernumwandlung stellt der **„K-Einfang"** dar. Er besteht nicht im Herausschleudern, sondern umgekehrt im Einfangen eines Teilchens, nämlich eines Elektrons („*Elektroneneinfang*") aus einer inneren Elektronenschale (meist K-Schale) im Kern des betreffenden Nuklids. Der K-Einfang ist bei den natürlichen Radionukliden ein *äußerst selten anzutreffender Prozess* (gefunden bei $^{40}_{19}K$, $^{50}_{23}V$, $^{123}_{52}Te$, $^{138}_{57}La$, $^{180}_{114}Ta$) und soll im Zusammenhang mit den induzierten Kernreaktionen näher besprochen werden (vgl. S. 1912).

Nachfolgend sei zunächst auf den α- sowie β-Zerfall, dann auf die spontane und superasymmetrische Spaltung eingegangen.

1.1.1 Der α- sowie β-Zerfall

Verschiebungssatz

Bei der **Emission eines Heliumkerns $^4_2He^{2+}$ („α-Zerfall")** *nimmt* naturgemäß die *positive Ladung* des ursprünglichen Atomkerns um *zwei*, seine *Masse* um *vier* Einheiten *ab*. Es entsteht dabei also der Kern eines Elements, das im Periodensystem *2 Stellen vor dem Ausgangselement* steht und das gegenüber letzterem eine um *4 Einheiten verringerte Massenzahl* besitzt, z. B.:

$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha\text{-Zerfall}} {}^{222}_{86}Rn^{2-} + {}^4_2He^{2+} + \text{Energie (vgl. S. 1892).} \qquad (1)$$

Die **Aussendung eines Elektrons e^- („β^--Zerfall“**; Übergang eines Kern-Neutrons in ein Kern-Proton; vgl. S. 88) führt zur *Vermehrung der positiven Ladung* des ursprünglichen Atoms um *eine* Einheit, sodass das neu entstehende Element im Periodensystem *1 Stelle nach dem Ausgangselement* steht und die *gleiche Massenzahl* wie dieses hat (Bildung eines *Isobaren* des Ausgangselements, vgl. S. 87). Da das Elektron eine verschwindend geringe Masse besitzt und zudem vom zurückbleibenden, positiv geladenen Elemention in der Außenhülle wieder aufgenommen wird (s. unten), ändert sich bei dieser Art der radioaktiven Umwandlung die Masse praktisch nicht, z. B.:

$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow{\beta^-\text{-Zerfall}} {}^{227}_{90}\mathrm{Th}^+ + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- + \text{Energie (S. 1892).} \qquad (2)$$

Die **Aussendung eines Positrons („β^+-Zerfall“**; Übergang eines Kernprotons in ein Kernneutron, vgl. S. 89) führt ähnlich wie der – 1927 von L.W. Alvarez entdeckte – **Einfang eines Elektrons („K-Einfang“**, da meist ein Elektron der K-Schale aufgenommen wird, sonst „*L-Einfang*“; Übergang eines Kernprotons in ein Kernneutron, vgl. S. 89) zur *Erniedrigung der positiven Ladung* des ursprünglichen Atomkerns um *eine Einheit*, sodass das neuentstehende Tochterelement im Periodensystem *1 Stelle vor dem Ausgangselement* steht und – wie beim β^--Zerfall – die *gleiche Massenzahl* wie das Mutter-Element hat (Bildung eines *Isobaren*, vgl. S. 87), z. B.:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\beta^+\text{-Zerfall}} {}^{40}_{18}\mathrm{Ar}^- + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^+ + \text{Energie}; \quad {}^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\text{K-Einfang}} {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \text{Energie}. \qquad (3)$$

Bei der Formulierung der **kernchemischen Gleichungen** wie (1), (2) oder (3) kann auf die *Kennzeichnung der Ladungen verzichtet* werden, da sich die gebildeten positiven und negativen Ionen schon bald nach ihrer Entstehung durch Aufnahme bzw. Abgabe von Außenelektronen wieder neutralisieren.

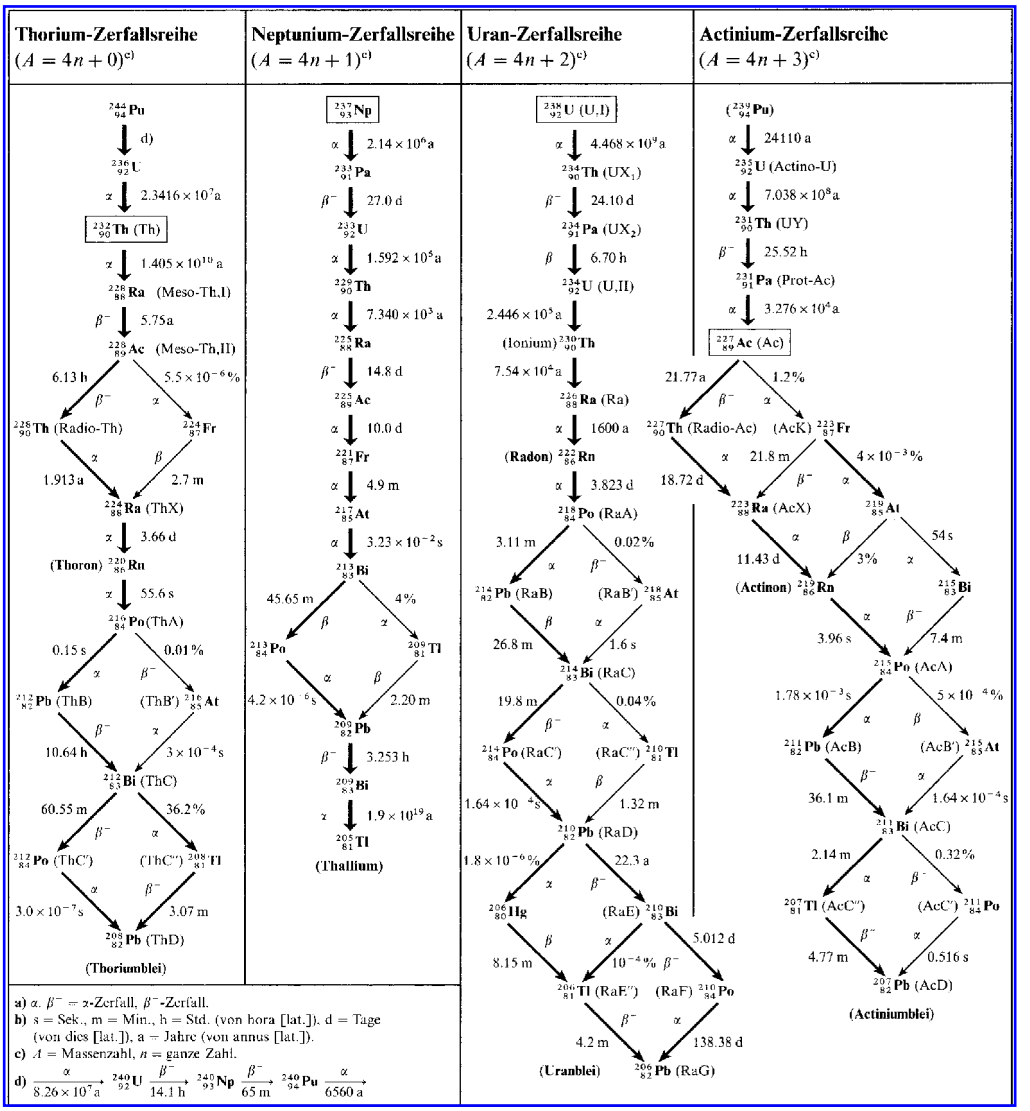
Die vorstehenden Grundgesetze der radioaktiven Umwandlung, gemäß denen je nach der Art der aus dem Atomkern emittierten Teilchen eine gesetzmäßige „Verschiebung“ der Elemente innerhalb des Periodensystems erfolgt, bilden den Inhalt des im Jahre 1913 von K. Fajans, A.S. Russell und F. Soddy aufgestellten **„radioaktiven Verschiebungssatzes“**.

Zerfallsreihen

Das bei der radioaktiven Umwandlung *neu entstehende Element* ist meist seinerseits wieder *radioaktiv*, sodass der Zerfall weitergeht und zu einer ganzen „*Zerfallsreihe*“ Veranlassung gibt. Man fand in der Natur zunächst *drei* derartige Zerfallsreihen. Sie verlaufen über das Thoriumisotop $^{232}_{90}\mathrm{Th}$ (Halbwertszeit 1.405×10^{10} Jahre; **„Thorium-Zerfallsreihe“**), das Uranisotop $^{238}_{92}\mathrm{U}$ (Halbwertszeit 4.468×10^9 Jahre; **„Uran-Zerfallsreihe“**) und das Actiniumisotop $^{227}_{89}\mathrm{Ac}$ (Halbwertszeit 21.77 Jahre; **„Actinium-Zerfallsreihe“**) (vgl. Tab. 174). Die Massenzahlen der Einzelglieder dieser drei Zerfallsreihen entsprechen den Werten $4n + 0$ (Thorium-Zerfallsreihe), $4n + 2$ (Uran-Zerfallsreihe) und $4n + 3$ (Actinium-Zerfallsreihe), wobei n jeweils eine ganze Zahl darstellt. Die fehlende Zerfallsreihe mit den Massenzahlen $4n + 1$ wurde später als „künstliche“ radioaktive Zerfallsreihe (**„Neptunium-Zerfallsreihe“**, Tab. 174) aufgefunden. Da das Neptuniumisotop $^{237}_{93}\mathrm{Np}$ (Halbwertszeit 2.14×10^6 Jahre), wie später entdeckt wurde, auch in der Natur – allerdings nur in sehr geringen Mengen (vgl. S. 1949) – vorkommt, ist die Neptunium-Zerfallsreihe auch zu den natürlichen Zerfallsreihen zu zählen. (Bezüglich der Zerfallsreihe künstlich synthetisierter Actinoide vgl. S. 1965).

Als **Anfangsglieder** der *Thorium-* und *Actinium-Zerfallsreihe* fungieren die Plutoniumisotope $^{244}_{94}\mathrm{Pu}$ (Halbwertszeit 8.26×10^7 Jahre) bzw. $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ (Halbwertszeit 2.411×10^4 Jahre), die auf der Erde die Nuklide mit der höchsten Ordnungszahl darstellen, welche – allerdings nur in verschwindender Menge (vgl. S. 1949) – natürlich vorkommen. Sie gehen in mehreren Schritten unter α- sowie β^--Zerfall auf dem Wege über längerlebige Uranisotope $^{236}_{92}\mathrm{U}$ (Halbwertszeit 2.342×10^7 Jahre) und $^{235}_{92}\mathrm{U}$ (Halbwertszeit 7.038×10^8 Jahre) in $^{232}_{90}\mathrm{Th}$ und $^{227}_{89}\mathrm{Ac}$ über (Tab. 152). Die *Neptunium-* und *Uran-Zerfallsreihe*, die u. a. die längerlebigen Uranisotope $^{233}_{92}\mathrm{U}$ (Halbwertszeit 1.592×10^5 Jahre) und $^{234}_{92}\mathrm{U}$ (Halbwertszeit 2.446×10^5 Jahre) enthalten, beginnen mit den in Tab. 152 wiedergegebenen Nukliden $^{237}_{93}\mathrm{Np}$ bzw. $^{238}_{92}\mathrm{U}$; denn die Vorstufen beider Nuklide, Americium $^{241}_{95}\mathrm{Am}$ (Halbwertszeit 432.6 a) und Plutonium $^{242}_{94}\mathrm{Pu}$

Tab. 174 Thorium-, Neptunium-, Uran- und Actiniumzerfallsreihe: Zerfallsschritte[a)], Halbwertszeiten[b)], alte Namen der Nuklide in Klammern (Th = Thorium, U = Uran, Ac = Actinium).



(Halbwertszeit 3.763×10^5 Jahre) kommen im Unterschied zu $^{244}_{94}$Pu und $^{239}_{94}$Pu nicht mehr natürlich vor (s. u.).

Besonders bemerkenswert als **Zwischenglieder** der Zerfallsreihen sind neben den erwähnten langlebigen Isotopen des auf der Erde noch in großen Mengen vorkommenden *Urans* die drei *gasförmigen* Zerfallsprodukte („Emanationen", lat. = emanatio = Ausfluss), „Actinon", „Thoron" und „Radon", welche die Kernladungszahl 86 besitzen und Isotope des Edelgases *Radon* sind ($^{219}_{86}$Rn, $^{220}_{86}$Rn, $^{222}_{86}$Rn). Sie sind die Ursache dafür, dass jeder in die Nähe eines „*emanierenden*" radioaktiven Stoffs gebrachte Körper selber radioaktiv wird („*induzierte Radioaktivität*"), indem sich die aus dem Stoff entweichende Emanation überallhin verbreitet und sich auf allen Körpern der Umgebung unter Abgabe von α-Teilchen als festes Polonium niederschlägt, das seinerseits wieder radioaktiv zerfällt.

Als **Endglieder** des radioaktiven Zerfalls entsteht bei der U-, Ac- und Th-Zerfallsreihe inaktives Blei, bei der Np-Zerfallsreihe inaktives Thallium (Tab. 174). Das $_{82}$Blei muss entsprechend dem Verschiebungssatz die relative Atommasse 206 („Uranblei"), 207 („*Actiniumblei*") bzw. 208 („Thoriumblei") besitzen, während die rel. Atommasse des gewöhnlichen Bleis 207.2 beträgt. In der Tat ergeben die Atommassenbestimmungen für das in reinen (thoriumfreien) Uranerzen enthaltene Blei den Wert 206 und für das

in reinen Thoriumerzen gefundene Blei den Wert 208. Dem $_{81}$Thallium muss als Folge des Verschiebungssatzes die relative Atommasse 205 zukommen.

Natürliche Radionuklide

Überblick. Wie aus Tab. 174 hervorgeht, gibt es unter den natürlich vorkommenden Elementen mit den **Kernladungszahlen 82–94** (Blei bis Plutonium) – abgesehen von dem extrem langlebigen $^{209}_{83}$Bi – nur 4 Nuklide, die genügend lange Halbwertszeiten besitzen, um das Alter der Erde (4.6×10^9 Jahre) zu überdauern: $^{232}_{90}$Th, $^{235}_{92}$U, $^{238}_{92}$U und $^{244}_{94}$Pu. Diese drei langlebigen Isotope sind dafür verantwortlich, dass auf der Erde die Reihe der natürlich vorkommenden Elemente nicht schon beim Bismut abbricht. Dass die Elemente zwischen $_{83}$Bi und $_{90}$Th sowie das Protactinium $_{91}$Pa trotz ihrer relativ kleinen Halbwertszeiten auf der Erde noch existieren, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass sie aus ihren Muttersubstanzen ständig nachgebildet werden und sich mit diesen in einem „*radioaktiven Gleichgewicht*“ („*Säkulargleichgewicht*“; S. 1896) befinden. Der langen Halbwertszeit des spaltbaren Urans $^{235}_{92}$U (0.7 Milliarden Jahre) verdanken wir es, dass noch ein geringer Teil der ursprünglich gegebenen $^{235}_{92}$U-Menge vorhanden ist und uns in Zukunft mit Kernenergie und mit spaltbarem Plutonium $^{239}_{94}$Pu versorgen kann (S. 1951).

Außer den natürlichen Radionukliden der vier Zerfallsreihen (Tab. 174) im besprochenen Ordnungszahlenbereich 82–94 kennt man auch solche mit **Kernladungszahlen < 82**. So stellen gemäß Tab. 174 Bleinuklide (Ordnungszahl 82) nicht die Zerfallsglieder mit der kleinsten Ordnungszahl dar, sondern Thallium (Ordnungszahl 81) in der Th-, Np- und Ac-Zerfallsreihe und Quecksilber (Ordnungszahl 80) in der U-Zerfallsreihe. Unter den zudem aufgefundenen „leichteren“ Radionukliden weisen die folgenden nur schwächere natürliche Radioaktivität auf und sind demzufolge langlebiger (in Klammern jeweils Zerfallsart und Halbwertszeit $\tau_{1/2}$):

$^{40}_{19}$K ($\beta^{\pm}$, K; 1.28×10^9 a)	$^{123}_{52}$Te (K; 1.24×10^{13} a)	$^{147}_{62}$Sm (α; 1.06×10^{11} a)	$^{180}_{73}$Ta (β^-, K; $> 10^{13}$ a)
$^{87}_{37}$Rb (β^-; 4.8 $\times 10^{10}$ a)	$^{128}_{52}$Te (β^-; 1.5 $\times 10^{24}$ a)	$^{148}_{62}$Sm (α; 7 $\times 10^{15}$ a)	$^{187}_{75}$Re (β^-; 5 $\times 10^{10}$ a)
$^{113}_{48}$Cd (β^-, 9 $\times 10^{15}$ a)	$^{130}_{52}$Te (β^-; 1.0 $\times 10^{21}$ a)	$^{152}_{64}$Gd (α; 1.1 $\times 10^{14}$ a)	$^{186}_{76}$Os (α; 2.0×10^{15} a)
$^{115}_{49}$In (β^-; 4 $\times 10^{14}$ a)	$^{138}_{57}$La (β^-, K; 1.35×10^{11} a)	$^{176}_{71}$Lu (β^-; 3.6 $\times 10^{10}$ a)	$^{190}_{78}$Pt (α; 6.1×10^{11} a)
	$^{144}_{60}$Nd (α; 2.1 $\times 10^{15}$ a)	$^{174}_{72}$Hf (α; 2.0 $\times 10^{15}$ a)	$^{204}_{82}$Pb (α; $> 1.4 \times 10^{17}$ a)

Die Bildung von schwerem Argon $^{40}_{18}$Ar aus dem schweren Kaliumisotop $^{40}_{19}$K durch β^+-Strahlung oder K-Einfang (S. 1884) im Laufe geologischer Zeitepochen ist möglicherweise dafür verantwortlich, dass Argon im Sinne der auf S. 108 erwähnten „*Inversion*“ isotopen-gemittelt schwerer als das im Periodensystem folgende Kalium ist.

Während früher die Reihe der natürlich vorkommenden Elemente mit den Radionukliden der Ordnungszahl 94 endete (s. oben), finden sich heute in der Natur als Folge der *künstlichen Erzeugung von Transuranen* in Kernreaktoren und bei *Atombombenexplosionen* (S. 1922) auch solche mit **Kernladungszahlen > 94** wie $^{141/243}_{95}$Am ($\tau_{1/2}$ = 432.6/7370 Jahre) oder $^{245/246/247/248}_{96}$Cm ($\tau_{1/2}$ = 8500/4730/1.56×10^7/3.397×10^5 Jahre).

Anwendungen. Die Radionuklide ermöglichen in besonders einfacher Weise eine Markierung (**„radioaktive Markierung“**) bestimmter nicht radioaktiver Elemente, da sich die von ihnen ausgehende Strahlung auch von *Nuklidspuren* stets mit großer Empfindlichkeit (vgl. S. 1906) nachweisen lässt. Sie gestatten damit, den Weg und das Schicksal der betreffenden Elemente im Verlaufe **chemischer, biochemischer und medizinischer Reaktionen** zu verfolgen und sind in dieser Hinsicht den zu gleichen Zwecken genutzten, aber weniger leicht analytisch nachweisbaren nichtradioaktiven Nukliden (vgl. „*Isotopenmarkierung*“, S. 67) überlegen. Da für die Organismen die wichtigen Elemente hauptsächlich am Anfang des Periodensystems stehen (C, H, O, N, S, P) und ihre natürlich vorkommenden Nuklide daher nicht radioaktiv sind, muss man hier künstlich-radioaktive Nuklide als Reaktions-Indikatoren verwenden (S. 1912). Beispiele einiger anorganisch-chemischer, durch radioaktive Markierung gelöster Probleme sind etwa (i) *Nachweis von Bleiwasserstoff*: leitet man das durch Protolyse von Mg_2Pb – radiomarkiert mit $^{212}_{82}$Pb – entwickelte Gas ($Mg_2Pb + 4H^+ \rightarrow$ viel $Pb + 2H_2 + 2Mg^{2+}$/wenig $PbH_4 + 2Mg^{2+}$) durch ein erhitztes Glasrohr, so lässt sich nach F.A. Paneth (1920) der infolge Zersetzung von PbH_4 entstehende – unsichtbare – Bleispiegel wegen seiner Radioaktivität eindeutig nachweisen. – (ii) *Bestimmung der Löslichkeit von Bleichromat*: Fällt man gemäß $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \leftrightarrows PbCrO_4$ in Wasser gelöstes Chromat mit einem Pb^{2+}-Salz – radioaktiviert mit $^{212}_{82}$Pb – aus, so kann man durch Vergleich der Radioaktivität des Verdampfungrückstandes der filtrierten Lösung mit der Radioaktivität des ursprünglichen Gemischs die Menge des gelösten $PbCrO_4$ errechnen. – (iii) *Bestimmung von Oberflächen und Oberflächenänderungen*: Mischt man einer Substanz durch Mischkristallbildung einen Emanations-abgebenden radioaktiven Stoff bei, so kann man aus der Menge des von der Oberfläche aus abgegebenen Gases Rückschlüsse auf die Oberfläche der untersuchten Substanz ziehen (Hahn'sche **„Emaniermethode“**). Ebenso lässt sich etwa die Wirksamkeit eines Schmieröls dadurch testen, dass man die Menge des Abriebs eines ölgeschmierten Motors, dessen Metallteile ein Radionuklid enthalten, durch Messung der Aktivität des Öls nach bestimmter Betriebsdauer ermittelt.

1.1.2 Asymmetrische und superasymmetrische Kernspaltung

Wie oben bereits angedeutet wurde, können Radionuklide außer He^{2+}-Kernen vielfach zusätzlich (mit geringer Wahrscheinlichkeit) *andere Kerne* im Zuge von *Spontan-* und *Cluster-Spaltungen* ausschleudern. Die **spontane Kernspaltung** (*spontaneous fission*; **sf-Zerfall**; „*asymmetrische Kernspaltung*) wird nur bei schweren Elementen – nämlich fast allen Nukliden mit Massenzahlen ab 230, jedoch keinem Nuklid mit Massenzahlen unter 230 – beobachtet. Er gewinnt mit wachsender Ordnungszahl des Nuklids, falls dessen Verhältnis von Neutronen zu Protonen hoch ist, an Bedeutung. Die Spaltung führt meist unter **Neutronen-Strahlung** bei Erhalt der Summe der Kernladungen und Nukleonen zu **Paaren massenähnlicher Bruchstücke**, ferner zusätzlich zu *Neutronen*, z. B.:

$$^{252}_{98}\mathrm{Cf} \rightarrow {}^{142}_{56}\mathrm{Ba} + {}^{106}_{42}\mathrm{Mo} + 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}.$$

Man beobachtet die Spontan-Spaltung – in der Regel als langsamen Prozess – neben dem α- oder gelegentlich β^--Zerfall oder – bei den Transplutoniumelementen – auch ausschließlich. Nuklide mit gerader Protonen- und/oder Neutronenzahl unterliegen diesem Zerfall bevorzugt. Einige diesbezügliche Zerfallshalbwertzeiten seien nachfolgend wiedergegeben (für weitere Zerfälle vgl. Tab. 180, S. 1952):

$^{230}_{90}$Th 7.54×10^{4} a	$^{237}_{93}$Np $>10^{18}$ a	$^{243}_{95}$Am 3.3×10^{13} a	$^{249}_{98}$Cf 6.5×10^{10} a	$^{246}_{100}$Fm 2.0×10^{1} s
$^{232}_{90}$Th $>10^{21}$ a	$^{236}_{94}$Pu 3.5×10^{9} a	$^{242}_{96}$Cm 6.5×10^{6} a	$^{250}_{98}$Cf 1.7×10^{4} a	$^{248}_{100}$Fm 10^{1} h
$^{232}_{92}$U 8×10^{13} a	$^{238}_{94}$Pu 5×10^{10} a	$^{244}_{96}$Cm 1.3×10^{7} a	$^{251}_{98}$Cf 10^{8} a	$^{254}_{100}$Fm 2.46×10^{2} d
$^{233}_{92}$U 1.2×10^{17} a	$^{239}_{94}$Pu 5.5×10^{15} a	$^{246}_{96}$Cm 1.8×10^{7} a	$^{252}_{98}$Cf 8.5×10^{1} a	$^{255}_{100}$Fm 9.6×10^{3} a
$^{234}_{92}$U 1.6×10^{16} a	$^{240}_{94}$Pu 1.4×10^{11} a	$^{248}_{96}$Cm 4.2×10^{6} a	$^{254}_{98}$Cf 6.1×10^{1} d	$^{256}_{100}$Fm 6.63×10^{0} h
$^{235}_{92}$U 3.5×10^{17} a	$^{242}_{94}$Pu 7×10^{10} a	$^{249}_{97}$Bk 1.7×10^{9} a	$^{253}_{99}$Es 6.4×10^{5} a	$^{252}_{202}$No 8.5×10^{0} s
$^{236}_{92}$U 2×10^{16} a	$^{244}_{94}$Pu 6.6×10^{10} a	$^{246}_{98}$Cf 2.0×10^{3} a	$^{254}_{99}$Es 2.5×10^{7} a	$^{256}_{102}$No 1.1×10^{3} s
$^{238}_{92}$U 9×10^{15} a	$^{241}_{95}$Am 2.3×10^{14} a	$^{248}_{98}$Cf 3.2×10^{4} a	$^{255}_{99}$Es 2.44×10^{3} a	

Der **Cluster-Spaltung** („*superasymmetrische Kernspaltung*“) können *mittelschwere* bis *schwere* Teilchen mit mehr als 40 Kernprotonen unterliegen. Die Spaltung führt unter Erhalt der Summe der Kernladungen und Nukleonen ausschließlich zu **Paaren massenähnlicher Bruchstücke** und gegebenenfalls zu *Neutronen*. Stark bevorzugt ist in jedem Falle die Emission von Heliumkernen, während die Emission von protonen- und neutronenreichen Kernen (Cluster-Spaltung im engeren Sinne) mit weit geringerer Wahrscheinlichkeit eintritt (bevorzugte Cluster-Kerne sind etwa $^{14}_{6}$C, $^{24}_{10}$Ne, $^{25}_{10}$Ne, $^{28}_{12}$Mg). Wegen der Schwierigkeit des experimentellen Nachweises der extrem schwachen Cluster-Emissionen (Halbwertszeiten 10^{11}–10^{26} Jahre) neben der starken α-Emission ist die Zahl bisher ermittelter Cluster-Zerfälle noch klein. U. a. wurden folgende Cluster-Spaltungen beobachtet (in Klammern relative Häufigkeit, bezogen auf die Häufigkeit 1 des entsprechenden α-Zerfalls des Nuklids):

$^{222}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}$ (10^{-11})	$^{230}_{90}\mathrm{Th} \rightarrow {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{206}_{80}\mathrm{Hg}$ (10^{-12}),	$^{234}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{80\%} {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{210}_{82}\mathrm{Pb}$
$^{223}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{209}_{82}\mathrm{Pb}$ (10^{-10})	$^{231}_{91}\mathrm{Pa} \rightarrow {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{207}_{81}\mathrm{Tl}$ (10^{-12})	$\xrightarrow{20\%} {}^{28}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{206}_{80}\mathrm{Hg}$
$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{212}_{82}\mathrm{Pb}$ (10^{-11})	$^{232}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}$ (10^{-12})	$^{252}_{102}\mathrm{No} \longrightarrow {}^{38}_{16}\mathrm{S} + {}^{214}_{86}\mathrm{Rn}$

Der Nuklidkern $^{234}_{92}$U ist der erste Kern, der nachweislich unter Emissionen dreier verschiedener Fragmente – nämlich Helium, Neon und Magnesium – zerfallen kann.

1.2 Energie des radioaktiven Zerfalls[1, 2]

1.2.1 Energieinhalt und -art der radioaktiven Strahlung

Der im vorausgegangenen Unterkapitel behandelte *natürliche radioaktive Zerfall* der Atomkerne erfolgt freiwillig unter *Abgabe großer Energiemengen*, denen im Sinne des Einstein'schen Gesetzes $E = m \cdot c^2$ (S. 20) ein Massenverlust beim Übergang der Zerfallsausgangs- in die Zerfallsendprodukte entspricht (Näheres S. 1893). Die betreffende Energie wird in Form *kinetischer Energie* der ausgeschleuderten „*Korpuskular-Strahlen*“ und *Schwingungsenergie* der zugleich ausgesandten „*elektromagnetischen Strahlen*“ freigesetzt. Beide Strahlenarten fasst man in etwas unglücklicher Weise unter dem „pleonastischen“ Begriff „*radioaktive Strahlung*“ zusammen (radius (lat.) = Strahl). Hierbei muss man zudem beachten, dass eine strenge *Un-*

terscheidung zwischen Korpuskular- und elektromagnetischer Strahlung nach heutiger Auffassung gar *nicht möglich* ist, da auch eine scheinbar so typische Korpuskularstrahlung wie die der α-Teilchen – welche aufgefangen das Gas Helium ergibt – in anderer Beziehung als interferenzfähige Wellenstrahlung aufgefasst werden kann (vgl. S. 101 und Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Energieverhältnisse des α-Zerfalls

Den von radioaktiven Substanzen emittierten „α-Teilchen" kommen Energien von durchschnittlich 6 Millionen eV zu (Grenze: 4–9 MeV; zum Vergleich: die Reaktion $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ liefert weniger als 3 eV je Molekül H_2O). Diese Energien verleihen ihnen – gemäß der Beziehung $e \cdot U = m \cdot v^2/2$ (vgl. Massenspektrometrie, S. 63) – eine *Anfangsgeschwindigkeit* von rund 6 % der Lichtgeschwindigkeit. Allerdings besitzen die bei einem bestimmten Zerfallsvorgang von Atomkernen ausgesandten **„α-Strahlen"** *nicht alle die gleiche Energie*. Z. B. sendet das Radium $^{226}_{88}$Ra beim Übergang in Radon $^{222}_{86}$Rn (vgl. Gl. 1 auf S. 1883) zwei Gruppen von α-Strahlen aus, deren Energie 4.78 und 4.59 MeV beträgt. Die *Energiedifferenz* von 0.19 MeV entspricht nun genau der Energie von 0.187 MeV, welche die den α-Zerfall des Radiums begleitenden **„γ-Strahlen"** aufweisen. Man muss also annehmen, dass der zwischen Ra und Rn bestehende Energieunterschied entweder in Form eines energiereichen α-Teilchens oder verteilt in Form eines energieärmeren α-Teilchens und eines γ-Strahls ausgesandt werden kann. Dies bedeutet aber, dass auch der *Kern* wie die Atomhülle in *verschiedenen Energiezuständen* (**„Kernisomere"**; z. B. Grundzustand Rn, angeregter Zustand Rn*) auftreten kann (Ra → Rn + α + 4.78 MeV; Ra → Rn* + α + 4.59 MeV), bei deren Übergang in den unangeregten Normalzustand (Rn* → Rn + 0.19 MeV) die γ-Strahlung frei wird. Das Bismutnuklid $^{212}_{83}$Bi ergibt bei seinem α-Zerfall zu $^{208}_{81}$Tl sogar 5 Arten von α-Strahlen (6.084/6.044/5.762/5.620/5.601 MeV), indem das entstehende Thallium entweder im Grundzustand oder in einem seiner vier angeregten Zustände auftritt, die ihrerseits unter Abgabe von γ-Energie in den Grundzustand übergehen (erfolgt der Übergang in den Grundzustand vergleichsweise langsam, so klassifiziert man die angeregten Kerne als „*metastabile Nuklide*"). Die Energie der γ-Strahlen von rund 1 Million eV (Majoritätsbereich 0.1–2 MeV), die als elektromagnetische Strahlen *Lichtgeschwindigkeit* besitzen, entspricht gemäß der Beziehung $e \cdot U = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$ eine durchschnittliche *Wellenlänge* von 10^{-10} cm = 1 pm (vgl. S. 101).

Anstelle der γ-Quanten treten in manchen Fällen auch **„Konversionselektronen" e^-** auf, indem der *Atomkern* seine Anregungsenergie durch direkte Wechselwirkung auf ein Elektron der *Atomhülle* (meist K-Schale) überträgt, welches dann herausgeschleudert wird (**„e^--Zerfall"**; gefunden u. a. bei $^{176}_{71}$Lu, $^{219}_{86}$Rn, $^{228}_{88}$Ra, $^{227}_{89}$Ac, $^{232}_{90}$Th, $^{234}_{91}$Pa, $^{228}_{92}$U, $^{237}_{93}$Np, $^{244}_{94}$Pu). Der e^--Zerfall kann hierbei an der bei der Auffüllung durch ein äußeres Elektron der Atomhülle auftretenden **Röntgen- (X-) Strahlung** (S. 107) erkannt werden (die γ-*Strahlung* stellt eine Folge von *Prozessen der Atomkerne*, die *X-Strahlung* eine Folge von *Prozessen der Atomhülle* dar).

Energieverhältnisse des β-Zerfalls

Die Energie der „β^--Teilchen" beträgt im Durchschnitt 1 Million eV (Grenze 0.02–4; Majorität 0.5–2 Millionen eV), welche ihm eine *Anfangsgeschwindigkeit* von über 99 % der Lichtgeschwindigkeit verleiht[3]. Zum Unterschied von der α-Strahlung weist die **„β-Strahlung"** *kontinuierliche Spektren* auf. Man sollte daher erwarten, dass sich die dadurch nahegelegten Energiestufen der Atomkerne durch die Aussendung eines ebenfalls kontinuierlichen Spektrums der **„γ-Strahlung"** zu erkennen gäbe. *Dies ist aber nicht der Fall*, was dem Gesetz von der Erhaltung der Energie widerspricht. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit ist man nach W. Pauli (1931; weiterentwickelt von E. Fermi 1934) gezwungen, anzunehmen, dass der Kern neben den negativ geladenen Elektronen („Negatronen") noch eine andere, *ladungsfreie* Teilchenart, die **„Antineutrinos" $\bar{\nu}$** (exakt: *Elektronen-Antineutrinos* $\bar{\nu}_e$; von E. Fermi, dem Namensgeber, anfangs als Neutrino bezeichnet) ausstrahlt, deren kinetische Energie die Energie der β^--Strahlen zum jeweils beobachteten Höchstwert E_{max} ergänzt. Letzterer hängt wie im Falle der α-Strahlen davon ab, ob der entstehende Tochterkern im Grund- oder angeregten Zuständen auftritt: so sendet $^{198}_{79}$Au beim β^--Zerfall zu $^{198}_{80}$Hg β-Strahlen von 1.37, 0.96 sowie 0.29 MeV aus, die Differenzen von 1.08 (Hg** → Hg), 0.67

[3] Bei der Berechnung der **Geschwindigkeit der Elektronen** aus ihrer Energie gemäß $e \cdot U = m \cdot v^2/2$ muss man für m statt der gewöhnlichen „*ruhenden Masse*" („*Ruhemasse*") die – infolge der außerordentlich hohen Geschwindigkeit v wesentlich größere – „*bewegte Masse*" $m' = m/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ (c = Lichtgeschwindigkeit) und für die Zahl 2 den Ausdruck $1 + \sqrt{1 - v^2/c^2}$ einsetzen (für den Grenzfall $v = 0$ ist damit $e \cdot U = m \cdot v^2/2$. Der Massenzuwachs $\Delta m = m' - m$ steigt mit zunehmender Geschwindigkeit v rasch an und beträgt beispielsweise bei Elektronen von 0.1 MeV ($v = 0.548\,c$) 20 %, von 0.5 MeV (0.863 c) 98 %, von 1 MeV (0.94 c) 196 % und von 5 MeV (0.996 c) 1080 %.

(Hg** → Hg*) sowie 0.41 MeV (Hg* → Hg) als γ-Strahlung. Andererseits wird z. B. beim β^--Zerfall von ^{14}C zu ^{14}N als Energieäquivalent des dabei auftretenden Massenverlusts von 14.003 242 (C)–14.003 074 (N) = 0.000 168 g/mol gemäß dem Einstein'schen Gesetz $E = m \cdot c^2$ (S. 20) ein Energiebetrag von $0.000\,168 \times 931 = 0.155$ MeV/Atom frei, der sich als kinetische Energie auf das β^--Teilchen e^- und das – fast masselose – Antineutrino $\bar{\nu}_e$ verteilt. In analoger Weise nimmt man bei der Emission von positiv geladenen Elektronen („*Positronen*"), d. h. beim β^+-Zerfall, die gleichzeitige Aussendung von **Neutrinos** ***ν*** (exakt: *Elektronen-Neutrinos* ν_e; früher Antineutrinos) an.

Ein direkter *experimenteller Nachweis* des Elektronen-Antineutrinos gelang erst 1956 (Umsetzung mit Protonen des Wassers in einem großen Tank gemäß $\bar{\nu}_e + p^+ \rightarrow e^+ + n$ zu Positronen und Neutronen). Der analoge Nachweis des Neutrinos (Reaktion mit Neutronen nach $\nu_e + n \rightarrow p^+ + e^-$ zu Protonen und Negatronen) erfolgte drei Jahre später (1959). Durch Wechselwirkung mit Chlor und Gallium wurden des weiteren in neuerer Zeit Neutrinos und Antineutrinos „sichtbar" gemacht ($\nu_e + {}^{37}_{17}Cl \rightarrow {}^{37}_{18}Ar + e^-$; $\nu_e + {}^{71}_{31}Ga \rightarrow {}^{71}_{32}Ge + e^-$). Bezüglich Neutrinos und Antineutrinos vgl. auch das auf S. 88 sowie S. 1904 Besprochene.

1.2.2 Strahlungswechselwirkung mit Materie

Strahlungsenergieabgabe an Materie

Allgemeines. Ihrer hohen Energie entsprechend vermögen die α-, β- und γ-Strahlen *Materie zu durchqueren*, wobei sie durch *Zusammenstöße* mit den Materieteilchen *stufenweise ihre kinetische Energie verlieren*. Die Energieabgabe pro Wegstrecke („***l**inear **e**nergy **t**ransfer*", „*LET*") verhält sich hierbei für α- und β^--Teilchen wie 3000 : 1.

Demgemäß sind die verhältnismäßig großen „α-Teilchen" am *wenigsten durchdringend*. Die α-Strahlen des Radiums werden z. B. bereits durch ein Aluminiumblatt von $\frac{1}{200}$ mm Dicke zur Hälfte zurückgehalten und durch eine Luftschicht von 3 cm Dicke absorbiert. Die „β^--Strahlen" des Radiumzerfalls werden erst durch eine hundertmal dickere Aluminiumschicht von $\frac{1}{2}$ mm und die noch durchdringenderen „γ-Strahlen" sogar erst durch eine Aluminiumplatte von 8 cm Dicke zur Hälfte absorbiert. Man kann demgemäß die radioaktiven Strahlen statt durch ihren Energieinhalt auch durch ihre **Reichweite** ***R*** in einem definierten *Medium* charakterisieren, das die Strahlung zur *Hälfte* zurückhält („*Halbwertsdicke*"). Die Reichweite der *α-Strahlen* hat etwa in *Luft* (0 °C, 1 atm) gemäß der Beziehung $E = 2.12 \times R^{2/3}$ einen Wert von 2.5–9 cm (E = 4–9 MeV), in *Aluminium* einen Wert von 0.02–0.06 mm. Die der *β⁻-Strahlen* in Luft ist bei vergleichbarer Energie etwa 500-mal größer: 150–850 cm (0.5–2 MeV).

Die Endform, in der alle von den radioaktiven Strahlen mitgeführte Energie nach mannigfacher Umwandlung (s. unten) schließlich erscheint, ist die **Wärme** (1 g Ra entwickelt ca. 400 kJ/Stunde). Daher besitzen *radioaktive Substanzen* (z. B. Radiumsalze) immer eine *höhere Temperatur* als ihre Umgebung.

Anwendungen. Entsprechend der außerordentlich hohen kinetischen Energie der α-, β-, und γ-Strahlen sind die beim radioaktiven Zerfall *freiwerdenden Wärmemengen* naturgemäß *gewaltig* (z. B. werden beim Übergang von 1 mol Ra in Pb 3400 Millionen kJ frei, was der Wärmemenge entspricht, die bei der vollständigen Verbrennung von rund 100 000 kg Kohle oder bei der Bildung von rund 250 000 kg Wasser aus Knallgas entwickelt wird.). Daraus ergeben sich wichtige **geologische Folgerungen**: Bekanntlich reicht die **Erwärmung der Erde** durch die Sonnenstrahlung nicht aus, um die Konstanz der Erdtemperatur zu erklären. Der radioaktive Zerfall (hauptsächlich von $^{40}_{19}K$, $^{232}_{90}Th$, $^{235,238}_{92}U$) stellt nun zusammen mit der aus der Ursprungszeit der Erde ererbten Wärmemenge eine Wärmequelle dar, welche den Überschuss der Wärmeausstrahlung der Erde gegenüber der Einstrahlung von der Sonne her zu kompensieren vermag. Eine Gesteinsschicht von 16 km Tiefe würde – falls ihr Gehalt an radioaktiven Substanzen im Durchschnitt der gleiche wie an der untersuchten Oberfläche ist – bereits genügen, um den Wärmeverlust der Erde zu decken (im Erdmantel und erst recht im Erdkern ist der Gehalt um Größenordnungen kleiner). Ebenso lassen sich viele rätselhafte Tatsachen der Erdgeschichte (geologische Zyklen, Gebirgsbildungen, Verschiebungen von Kontinenten) sowie die Erscheinungen des Vulkanismus auf Grund der Annahme verstehen, dass auch die tieferen Schichten der Erdkruste radioaktive Substanzen enthalten, die infolge der gewaltigen Wärmeentwicklung während geologischer Zeiträume zum Schmelzen von Tiefenschichten und damit zu gewaltigen Bewegungen im Erdinnern Veranlassung geben.

Die Wärmeentwicklung radioaktiver Stoffe wird z. B. *in der Raumfahrttechnik* zur Herstellung von **Energiequellen**, die keiner Wartung bedürfen, ausgenutzt. So werden in den sogenannten *SNAP-Generatoren* durch die Wärmeerzeugung radioaktiver Nuklide wie ^{90}Sr, ^{147}Pm, ^{210}Po, ^{238}Pu, ^{242}Cm Thermoelemente erwärmt, deren Thermostrom zum Betrieb elektrischer oder elektronischer Geräte dient (SNAP = **S**ystem for **N**uclear **A**uxiliary **P**ower).

Strahlungsenergieaufnahme von Materie

Allgemeines. Wenn *radioaktive Strahlen* beim Durchgang durch Materie *mit Atomen zusammenstoßen*, so *treffen* sie fast ausschließlich auf deren *Elektronenhülle*, während der im Vergleich zum Gesamtatom winzige *Atomkern* nur äußerst *selten direkt getroffen* wird. Im letzteren Falle kommt es – bei Einwirkung hochenergetischer Strahlung – zu einer Atomumwandlung, von der erst später (S. 1900) die Rede sein soll. Im ersteren Falle wird das Atom „*angeregt*" oder „*ionisiert*". Ist hierbei das Atom *Bestandteil eines Moleküls*, so kann dieses als Folge des Zusammenstoßes zudem *chemisch verändert* werden. Studien derartiger strahlenbedingter Molekülreaktionen sind Gegenstand der „*Strahlenchemie*" bzw. „*Strahlenbiologie*" (vgl. einschlägige Lehrbücher).

Entlang der Bahnen *radioaktiver Strahlen* (auch als „*ionisierende Strahlung*" bezeichnet) entstehen in „*Primärprozessen*" Zigtausende von angeregten und ionisierten Teilchen, welche durch „*Sekundärprozesse*" wie Fragmentierungen, Rekombinationen, Lumineszenzen wieder verschwinden (die angeregten Teilchen bilden sich teilweise auch durch Ion-Elektron-Rekombination). Als Folge der Wechselwirkung *elektromagnetischer* γ*-Strahlung* (Entsprechendes gilt für harte Röntgenstrahlung) bilden sich einerseits Kationen- und Elektronenstrahlen („*Photoeffekt*"; vollständige Übertragung der Photonenenergie) oder Kationen-, Elektronen- und Photonenstrahlen („*Comptoneffekt*"; teilweise Übertragung der Photonenenergie), andererseits – im Falle hochenergetischer γ-Strahlung (> 1.02 MeV) Elektronen- und Positronenstrahlen („*Paarbildung*"; vollständige Umwandlung der Photonenenergie, vgl. S. 1988). α- und $\beta^{\pm}$*-Strahlen* führen zu angeregten und ionisierten Teilchen im Verhältnis von ca. 1.5 : 1, wobei e^+ nach Energieverlust schließlich mit e^- aus einer Atomhülle unter Bildung zweier γ-Quanten abreagiert („*Zerstrahlung*", vgl. S. 1988).

Anwendungen. Das blaue **Leuchten** von Radiumverbindungen an der Luft beruht z. B. auf der Anregung von „*Stickstoffmolekülen*" (vgl. S. 655) und deren Übergang in den Grundzustand: $N_2^* \rightarrow N_2 + h \cdot \nu$. Bei sehr *schwach radioaktiven* Präparaten findet man solche „*Lumineszenz*"-Erscheinungen nur dann, wenn man Substanzen in ihre Nähe bringt, die sich besonders *leicht anregen* lassen. Ein solcher Stoff ist z. B. „*Zinksulfid*". Zinksulfidpräparate, denen geringe Mengen radioaktiver Substanzen (z. B. $^{228}_{90}Th$; heute durch billigere Spaltprodukte aus Kernreaktoren ersetzt) beigemischt sind, zeigen daher ein beständiges, von äußeren Energiequellen unabhängiges Leuchten. Sie dienten früher als „*radioaktive Leuchtfarben*" zum Bestreichen der Zeiger und Ziffern von Uhren und dergleichen.

Auch die wissenschaftliche Forschung macht von der leichten Anregbarbeit des Zinksulfids Gebrauch für die Sichtbarmachung von α-Strahlen: jedes auf einen als **Spinthariskop**[4] bezeichneten Zinksulfid-Leuchtschirm auftreffende α-Teilchen ruft einen im Dunkeln sichtbaren Lichtblitz („*Szintillation*") hervor, sodass man hier die Möglichkeit hat, einzelne Atome zu „sehen" und zu „zählen" („*Szintillationszähler*"). So kann man z. B. die „*Reichweite von* α*-Strahlen*" bestimmen, indem man die *Entfernung* misst, in welcher ein Zinksulfidschirm durch ein radioaktives Präparat *eben noch zum Aufblitzen* angeregt wird. In gleicher Weise lässt sich die „*Dicke von Werkstücken*" dadurch feststellen, dass man die Abschwächung („Absorption") der Strahlung beim Stoffdurchgang misst. Auch kann mithilfe des Spinthariskops recht genau die „*Avogadrosche Konstante*" (S. 42) ermittelt werden, indem man z. B. die von einer bestimmten Radiummenge in einer bestimmten Zeit ausgestrahlte Zahl von α-Teilchen (4.53×10^{18} Heliumatome je Jahr und g Radium) zählt und das von der gleichen Radiummenge in der gleichen Zeit entwickelte Heliumgasvolumen (167 mm^3 je Jahr und g Radium) erfasst.

Anwendungen. Zur experimentellen **Messung der Aktivität von radioaktiven Präparaten** (vgl. S. 1895) lässt man die Strahlen in eine „*Ionisationskammer*" (Fig. 379) eintreten und misst den durch die Ionisierung

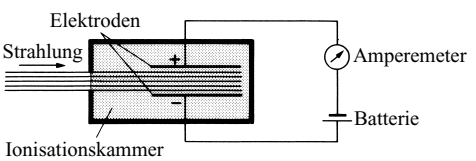


Fig. 379 Ionisationskammer.

[4] spinther (griech.) = Funke; skopein (griech.) = beobachten; scintilla (lat.) = Funke; dosis (griech.) = Gabe.

der Luft hervorgerufenen, zwischen zwei geladenen Elektroden übergehenden *Ionisationsstrom*. Meist ermittelt man dabei nur die durch die γ-Strahlen bewirkte Luftionisation, indem man die übrigen radioaktiven Strahlen ausfiltert; zur Kennzeichnung der Stärke gibt man u. a. die Anzahl mg „Radium" an, welche die gleiche γ-Strahlen-Intensität wie das untersuchte Präparat ergeben. Auf dem Prinzip der Ionisationskammer beruhen u. a. der „*Geiger-Zähler*" und eine Reihe moderner Zählgeräte zur Bestimmung von α-, β^-- und γ-Strahlen.

Als Beispiel für eine durch radioaktive Strahlen hervorgerufene **chemische Reaktion** sei die Bildung von *Ozon* angeführt: in der Nähe jedes stark strahlenden Präparats ist der charakteristische Geruch von Ozon wahrnehmbar (S. 504). Träger des durch die Strahlung hervorgerufenen Anregungszustandes ist in diesem Falle der „*Sauerstoff*" der Luft, welcher den Energieüberschuss nicht wie der Stickstoff (s. oben) zur Emission von Licht, sondern zur Reaktion mit weiterem Sauerstoff verwendet: $O_2^* + 2\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$. „*Wasser*" wird durch radioaktive Strahlen in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten (eine wässrige Radiumsalzlösung entwickelt täglich mehr als 30 cm^3 Knallgas je g Radium); Primärprodukte der – insbesondere für biologische Systeme folgenreichen – Wasser-Zersetzung sind über angeregtes Wasser H_2O^* gebildete *Radikale* ($H\cdot$, $HO\cdot$) und hydratisierte *Wasserkationen* H_2O^+ sowie *Elektronen*. „*Wasserstoff*" wird so stark aktiviert, dass er sich bereits bei Zimmertemperatur mit Schwefel, Arsen und Phosphor zu Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff vereinigt.

Treffen radioaktive Strahlen auf „*Silberbromid*" (Ag^+Br^-) auf, so wird das aus dem Bromid-Ion abgelöste Elektron ($Br^- \rightarrow Br + \ominus$) vom benachbarten Silber-Ion aufgenommen ($Ag^+ + \ominus \rightarrow Ag$), sodass in summa die dem photographischen Prozess bei der Belichtung (S. 1464) zugrunde liegende Spaltung des Silberbromids in Brom und Silber stattfindet ($AgBr \rightarrow Ag + Br$). Dementsprechend wirken radioaktive Strahlen auf *photographische Platten* ein[2]. Das bisweilen in der Natur vorkommende „*blaue Steinsalz*" verdankt seine blaue Farbe „gelöstem" freien Natrium, welches in ganz analoger Weise durch Zersetzung von Natriumchlorid ($NaCl \rightarrow Na + Cl$) unter dem Einfluss radioaktiver Strahlen entsteht. In analoger Weise kommt z. B. der „*violette Flussspat*" CaF_2 durch radiolytische Bildung von freiem Calcium oder der „*Rauchquarz*" SiO_2 durch radiolytische Ausscheidung von freiem Silicium zustande (für Einzelheiten vgl. „*Farbzentren*", S. 176).

Die Einwirkung radioaktiver Substanzen auf den *lebenden Organismus* erfolgt von außen hauptsächlich über die stark durchdringenden „γ-Strahlen" und findet mannigfaltige **Anwendung in der Medizin** (von den inkorporierten Radionukliden sind „α-Strahler" am gefährlichsten). Zwar wirkt radioaktive Strahlung auch auf gesundes Gewebe ein und vermag dort gefährliche Schädigungen hervorzurufen. Da aber das normale Gewebe in den meisten Fällen widerstandsfähiger gegen die Strahlen als das erkrankte ist, gelingt es doch, durch entsprechende *Dosierung* Hautkrankheiten und auch innere Erkrankungen günstig zu beeinflussen. Namentlich bei *Krebserkrankung* wird die heilende oder wenigstens bessernde Wirkung der γ-Strahlen vielfach angewandt. Als γ-Strahler dienten früher in der Medizin natürliche radioaktive Stoffe wie das Radium $^{226}_{88}Ra$ oder $^{228}_{88}Ra$. Heute sind an deren Stelle künstliche radioaktive Elemente getreten, z. B. $^{60}_{27}Co$ oder $^{137}_{55}Cs$ in der Strahlentherapie, $^{170}_{69}Tm$ zu Durchleuchtungszwecken (vgl. auch S. 1914).

Dosimetrie.[4] Die Messung der Stärke einer Veränderung in einem chemischen System durch Strahleneinwirkung (z. B. α-, β^--, γ-, Neutronen-Strahlen) (**„Dosimetrie"**) erfolgt mithilfe geeigneter Instrumente (**„Dosimeter"**), welche u. a. das Ausmaß der Ionisierung („*Ionisierungsdosimeter*"), einer chemischen Reaktion („*chemische Dosimeter*"; z. B. Reaktion mit Ammoniumeisen(II)-sulfat), der Schwärzung einer Photoplatte („*photographische Dosimeter*"), der Leitfähigkeit und andere Festkörpereigenschaften („*Festkörper-Dosimeter*") messen. Die Überwachung der persönlichen Strahlungsbelastung geschieht etwa mit füllfederhalterartigen „Ionisationsdosimetern" (Messung des Abfalls einer vorgegebenen Kondensatorladung) bzw. mit sogenannten „Filmplaketten" (Messung der Schwärzung einer photographischen Schicht).

Das Maß für die Menge der einem Bestrahlungsgut zugeführten *Strahlungsenergie* pro Gewichtseinheit ist die **„Dosis"**, wobei man zwischen Energie-, Ionen- und Äquivalentdosis unterscheidet. Die Einheit der in J/kg gemessenen **„Energiedosis"** (vor 1986 „*Rad*" (rd) von *r*adiation *a*bsorbed *d*ose) ist zu Ehren des englischen Physikers und Radiologen H. Gray (1905–1965) das **„Gray" (Gy)**: 1 Gy = 100 rd = 1 J/kg. Die **„Ionendosis"** wird in Coulomb/kg angegeben (vor 1986: „*Röntgen*" (R): 1 R = 2.082×10^9 erzeugte Ionenpaare pro cm^3 Luft; veraltet: „*Rep*" von *R*öntgen *e*quivalent *p*hysical: 1 Rep = Absorption ionisierender Strahlung der Energie 0.0093 Gy = 0.0093 J/kg).

Die für die Beurteilung der Strahlenbelastung des Menschen genutzte **„Äquivalentdosis"** H stellt das Produkt von *Energiedosis* $D = E/m$ und einem von der Strahlungsart (α-, β^--, γ-, Röntgen-, Neutronen-Strahlung) abhängigen *Qualitätsfaktor* Q dar.

$$H = D \cdot Q = \frac{E \cdot Q}{m}$$

Strahlen	α	β^-	γ	X	n
Q	20	1	1	1	3–10

Ihre Einheit (vor 1986 „*Rem*" von *R*öntgen *e*quivalent *m*an) ist zu Ehren des schwedischen Radiologen R. M. Sievert (1896–1966) das **„Sievert" (Sv)**: 1 Sv = 100 rem = 1 J/kg. Der erwähnte Qualitätsfaktor

Q („*Bewertungsfaktor*“, „*relative biologische Wirksamkeit*“, „*RBW*“) stellt das Verhältnis der Energiedosis einer Referenzstrahlung (meist 200 keV-Röntgenstrahlung oder $^{60}_{77}$Co-γ-Strahlung), die in lebenden Organismen oder Teilen von Organismen eine bestimmte biologische Wirkung erzeugt, zur Energiedosis der untersuchten Strahlung mit gleicher biologischer Wirkung dar. Die an Zellschädigungen und -tötungen sowie Mutationen erkennbare Wirkung von α-, β^--, γ- und Neutronenstrahlen (Folgeerscheinungen: Haarausfall, Blutkrankheiten, Magenblutungen, Verdauungsstörungen, Störungen des zentralen Nervensystems, Unfruchtbarkeit, Krebs) verhält sich etwa wie 20 : 1 : 1 : 3–10. Die unvermeidliche jährliche Strahlungsbelastung des Menschen (im Mittel 10^{-3} Sv/a = 1 mSv/a) geht auf die *kosmische Strahlung* (0.3–0.5 mSv/a), *terrestrische* (Gesteins-, Baustoff-) *Strahlung* (0.2–0.5 mSv/a) sowie auf die Strahlung inkorporierter natürlicher Radionuklide wie $^{40}_{19}$K, $^{87}_{37}$Rb (bis zu 1.6 mSv/a) zurück. Hinzu kommen Belastungen wie z. B. durch den Fallout, die Höhenstrahlung bei Flugreisen, medizinische Untersuchungen, Tabakrauch (^{210}Po; Belastung des Körpers mit 0.07 mSv pro Zigarette). Ganzkörperbestrahlungen mit 1–2 Sv lösen die „*akute Strahlen-Krankheit*“ aus, Äquivalentdosen > 6 Sv wirken in der Regel *tödlich*. Nach Schätzungen der Internationalen Strahlenschutzkommission ist bei 10000 mit 1 Sv/a belasteten Personen mit 125 strahlenbedingten Krebsfällen zu rechnen (Entsprechendes gilt für 10000000 mit je 1 mSv/a belasteten Personen). Genutzt werden kann die schädigende Strahlenwirkung etwa zum Konservieren von Nahrungsmitteln (Abtötung von Bakterien).

1.2.3 Radioaktiver Energieumsatz

Massenverlust durch Strahlung

Wie auf S. 1885 erwähnt, ergibt sich aus den rel. Atommassen des Urans und des Heliums für das Endprodukt der Uranzerfallsreihe, das *Uranblei*, ein rel. Atommassenwert 206, der auch experimentell bestätigt wurde (gefunden z. B. an einem in Dakota gefundenen Uranit: 206.01 statt normal 207.19). Verwendet man nun zur Berechnung die *genauen* rel. Atommassen von Uran und Helium, so resultiert eine *kleine Diskrepanz*. Entsprechend der Abgabe von 8 Heliumatomen $^4_2$He (rel. Atommasse 4.0026) aus dem Uranatom $^{238}_{92}$U (rel. Atommasse 238.0508) sollte man nämlich für das Uranblei $^{206}_{82}$Pb eine rel. Atommasse von $238.0508 - 8 \times 4.0026 = 206.0300$ erwarten, während der wirkliche Wert für $^{206}_{82}$Pb 205.9745 beträgt. Das entspricht einem **Massenverlust** von 206.0300–205.9745 = 0.0555 Atommasseneinheiten. Die β^--Strahlung, die beim Uranzerfall noch auftritt, kann für diesen Massenverlust nicht verantwortlich gemacht werden, da – wie früher erwähnt – die ausgestrahlten Elektronen als Außenelektronen wieder in die Atomhülle aufgenommen werden. Somit scheinen je mol Uran 55.5 mg *spurlos zu verschwinden*.

Eine genauere Betrachtung zeigt nun, dass diese Masse in Form der gewaltigen *Zerfallsenergie* von insgesamt über 50 Millionen Elektronenvolt je Uranatom (entsprechend mehr als 50 Millionen Faradayvolt je Mol Uran) wieder erscheint, welche beim Übergang von Uran in Blei frei wird. Denn nach der früher (S. 20) schon erwähnten Einstein'schen *Masse-Energie-Gleichung*

$$E = m \cdot c^2 \tag{1}$$

entspricht einer Masse m von 1 g eine Energiemenge E von 931.5 Millionen Faradayvolt. Demnach sind die 55.5 mg Massenverlust einer Energiemenge von $0.0555 \times 931.5 = 51.7$ Millionen Faradayvolt äquivalent, was mit dem experimentell festgestellten Wert übereinstimmt. Somit erleidet das Uranatom $^{238}_{92}$U bei seinem Übergang in ein Bleiatom $^{206}_{82}$Pb außer einem *materiellen* Massenverlust von 32.0208 Atommasseneinheiten (Abgabe von 8 Heliumatomen) noch einen *energetischen* Massenverlust von 0.0555 Atommasseneinheiten (Abgabe von 51.7 MeV je Uranatom).

Der Übergang von *Radium* in Blei ist mit einer Energieentwicklung von insgesamt 35 Millionen eV je Radiumatom – in Form kinetischer Energie der α-, β^-- und γ-Strahlung – verknüpft. Diese 35 Millionen eV/Atom bzw. 35 Millionen Faradayvolt/Mol entsprechen einer *Wärmemenge* von ca. 3×10^9 kJ pro Mol Radium, was sich in Übereinstimmung mit der *experimentell* gemessenen Wärmeentwicklung (S. 1889) befindet. Das Massen-Äquivalent dieser Energiemenge beträgt nach (1) 38 mg, welche somit beim Übergang von 1 mol Radium in Blei „verschwinden“.

Kernbindungsenergie

Die Masse eines jeden aus Protonen und Neutronen zusammengesetzten Atomkerns ist kleiner als die Summe der Massen seiner Bestandteile. Die *Differenz* Δm (**„Massendefekt“**) entspricht gemäß der Beziehung (1) der *Bindungsenergie E*, welche beim Aufbau des Atomkerns aus den beiden Bausteinen frei wird, und stellt ein *Maß für die Beständigkeit des Atomkerns* dar.

So beträgt z. B. die genaue rel. Atommasse des *Heliumkerns* $^4_2\mathrm{He}^{2+}$ 4.001506, während sich als Summe der rel. Atommassen von 2 Protonen $^1_1\mathrm{H}^+$ und 2 Neutronen $^1_0\mathrm{n}$ der Wert $(2 \times 1.007276) + (2 \times 1.008665) = 4.031882$ ergibt. Der Massendefekt $\Delta m = 4.031882 - 4.001506 = 0.030376$ entspricht einer bei der Bildung von Heliumkernen aus Protonen und Neutronen freiwerdenden Bindungsenergie von $0.030376 \times 931.5 = 28.3$ Millionen Faradayvolt je Mol Helium, was einer Wärmeentwicklung von 2634 Millionen kJ je Mol oder von 662 Milliarden kJ je kg Helium äquivalent ist:

$$2\,\mathrm{H}^+ + 2\,\mathrm{n} \rightarrow \mathrm{He}^{2+} + 2\,634\,000\,000\,\mathrm{kJ}. \qquad (2)$$

Wollte man demnach Heliumkerne in Protonen und Neutronen *aufspalten*, so müsste man dazu den ungeheuren Energiebetrag von 2634 Millionen Kilojoule je Mol (4.00260 g) *aufwenden*. Dies lässt uns verstehen, warum beim radioaktiven Zerfall *Heliumkerne* und nicht deren Bausteine *ausgeschleudert* werden (vgl. S. 1883). Ein „Zusammenschmelzen“ von je 4 Wasserstoffkernen zu Heliumkernen (*„Kernfusion“*) gelingt beim Erhitzen auf viele Millionen Grad, also bei der Wasserstoffbombe (S. 1927) z. B. im Explosionszentrum einer Uran- oder Plutoniumbombe, und spielt sich – über Zwischenstufen hinweg – u. a. in der Sonne ab (S. 1917), deren Energieausstrahlung dadurch gedeckt wird.

Zur Charakterisierung der *relativen Beständigkeit von Atomkernen* pflegt man meist nicht den oben definierten Massendefekt Δm, sondern die daraus gemäß (1) (s. oben) errechenbare **„Kernbindungsenergie“** E (in MeV) anzugeben, wobei man diese Bindungsenergie des besseren Vergleichs halber jeweils auf 1 Nukleon (Proton oder Neutron) bezieht, die Gesamtbindungsenergie des Kerns also durch die Zahl seiner Nukleonen dividiert (**„Nukleonenbindungsenergie“**). Ganz allgemein liegt die *Bindungsenergie pro Nukleon*, wie Fig. 380 zeigt, bei allen Kernen, abgesehen von einigen sehr leichten Kernen (s. u.), zwischen 7 und 9 (Durchschnitt: 8) MeV. Je *höher* ein Element in der Kurve von Fig. 380 steht, um so *beständiger* sind seine Atomkerne. Das *Maximum der Stabilität* liegt in der Mittelsektion (Fe, Co, Ni; der Erdkern besteht zu 86% aus Fe neben 7% Ni, 1% Co, 6% S) und ist der Grund dafür, dass sowohl die *Spaltung von schweren zu leichteren Kernen* (S. 1915) wie die *Verschmelzung von leichten zu schwereren Kernen* (S. 1917) *nukleare Energie liefert*, da in beiden Fällen die zunehmend festere Bindung (höhere Bindungsenergie) der Nukleonen zum Freiwerden großer Mengen von Kernbindungsenergie führt.

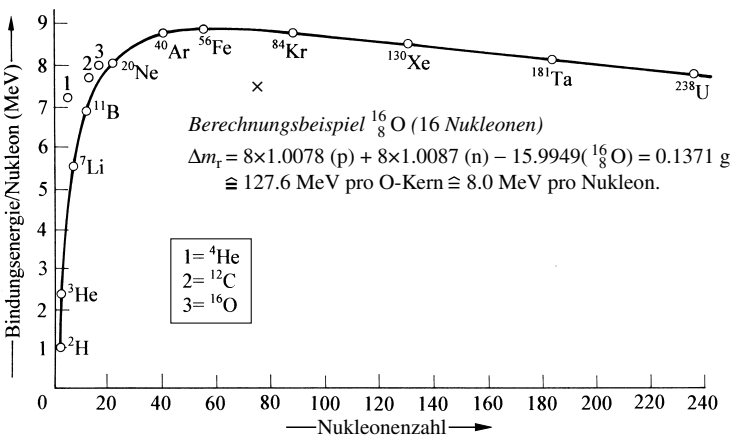


Fig. 380 Abhängigkeit der Kernbindungsenergie pro Nukleon von der Nukleonenzahl der Elementatome.

Da bei der Spaltung von schweren Kernen wesentlich mehr Nukleonen betroffen werden (im Falle von $^{236}_{92}$U z. B. 236 Nukleonen) als bei der Verschmelzung von leichten Kernen (bei der Bildung von $^{4}_{2}$He z. B. 4 Nukleonen), ist die je „Mol" entwickelte nukleare Energie im ersteren Falle wesentlich größer als im letzteren; bezogen auf die „Masseneinheit" ist aber wegen der kleineren Atommasse der leichten Elemente die Energieentwicklung bei der Verschmelzung leichter Elemente wesentlich größer als bei der Spaltung schwerer Elemente (vgl. S. 1917).

Hervorzuheben ist die vergleichsweise *geringe Stabilität* einiger *leichter Kerne*. So beträgt die Kernbindungsenergie im Falle des *Lithiums* $^{7}_{3}$Li 5.6, des *Tritiums* $^{3}_{1}$H 2.8 und des *Deuteriums* $^{2}_{1}$H gar nur 1.1 MeV/Nukleon. Andererseits fällt die im Vergleich zu den Nachbarkernen *große Stabilität* des *Heliumkerns* $^{4}_{2}$He (und seiner Vielfachen $^{12}_{6}$C und $^{16}_{8}$O) auf, die sich durch ihre Lage oberhalb der sonst recht stetigen Kurve zu erkennen gibt (der ebenfalls oberhalb der Kurve, aber noch unter $^{4}_{2}$He liegende Kern $^{8}_{4}$Be zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3×10^{-16} Sekunden spontan in zwei $^{4}_{2}$He-Kerne). Der geringe Energieinhalt von Heliumkernen lässt das Auftreten von α-Teilchen beim radioaktiven Zerfall einleuchtend verstehen und bildete die Grundlage zur Entwicklung der „*Wasserstoffbombe*" (S. 1927), welche die bei der Umwandlung von Wasserstoff in Helium gemäß (2) freiwerdende ungeheure Energie (die auch die Quelle der Sonnenenergie ist; S. 1917) „auszunutzen" sucht. Bezüglich einiger Gründe der unterschiedlichen Stabilität der Nuklidkerne vgl. den Abschnitt 1.4 (S. 1897).

1.3 Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls[1]

1.3.1 Zerfallskonstante, Halbwertszeit, Aktivität

Allgemeines. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls entspricht, wie erwähnt (S. 1882), der einer monomolekularen Reaktion, d. h. die *je Zeiteinheit zerfallende Menge* dN/dt eines radioaktiven Stoffs ist gemäß (1a) in jedem Augenblick der noch *vorhandenen Mol-Menge proportional*:

$$\text{(a)}\ -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot n, \qquad \text{(b)}\ \ln\frac{N_0}{N_t} = \lambda \cdot t, \qquad \text{(c)}\ \tau_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}. \tag{1}$$

Dementsprechend nimmt die Geschwindigkeit einer radioaktiven Zerfallsreaktion mit der Zeit immer mehr ab und nähert sich asymptotisch dem Wert Null. Der *Proportionalitätsfaktor* λ, den wir früher allgemein als Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ bezeichneten (S. 187), hat hier den speziellen Namen **„Zerfallskonstante"**. Sie gibt die Menge eines radioaktiven Stoffs an, die je Sekunde zerfällt, wenn die Mengeneinheit des Stoffs vorliegt (für $N = 1$ wird $-dN/dt = \lambda$)[5]. Die Größe λ ist bei jedem radioaktiven Element wegen der außerordentlich großen Energieentwicklung bei radioaktiven Prozessen *von allen äußeren Bedingungen unabhängig* (eine Ausnahme hiervon bildet der K-Einfang, S. 1883). Die Zerfallsgeschwindigkeit bleibt also stets die gleiche, gleichgültig ob man den radioaktiven Stoff bei $-273\,^{\circ}$C, bei $+3000\,^{\circ}$C, in elementarer Form oder in Form chemischer Verbindungen untersucht.

Zwischen den Grenzen N_0 (ursprünglich vorhandene Menge) und N_t (nach t Sekunden noch vorhandene Menge) integriert (vgl. S. 374), ergibt die Differentialgleichung (1a) die Beziehung (1b), aus der sich bei experimenteller Bestimmung von N_0 und N_t (anstelle der Stoffmengen N können auch die ihnen gemäß (1a) proportionalen Strahlungsintensitäten eingesetzt werden) die Zerfallskonstante λ eines radioaktiven Stoffs ergibt. Ist λ auf diese Weise einmal ermittelt, so kann man (1b) dazu benutzen, um für gegebenes N_0 und N_t die Größe t zu berechnen. So ergibt sich z. B. die Zeit $t = \tau_{1/2}$, in der gerade die *Hälfte* einer radioaktiven Substanz umgewandelt wird ($N_t = N_0/2$; vgl. S. 374) gemäß (1c). In Form dieser **„Halbwertszeit"** $\tau_{1/2}$ wird die Zerfallskonstante λ meist angegeben, weil $\tau_{1/2}$ anschaulicher als λ ist. Für „Radium" $^{226}_{88}$Ra beträgt nach (1c) $\tau_{1/2} = 0.693/1.373 \times 10^{-11} = 5.047 \times 10^{10}$ Sekunden, was 1600 Jahren entspricht. Jede zu irgendeiner Zeit betrachtete beliebige Menge Radium ist demnach 1600 Jahre später zur Hälfte zerfallen. Ganz allgemein erfordert die Abnahme der Menge einer radioaktiven Substanz von 100 auf 50, von 50 auf 25 und von 25 auf 12.5% (erkennbar an der analogen Abnahme der zugehörigen Radioaktivität) jeweils die gleiche Zeit (Halbwertszeit). Die Halbwertszeiten der radioaktiven Elemente können die extremsten Werte besitzen und variieren bei den in der *Natur* vorkommenden Nukliden zwischen einer zehnmillionstel Sekunde ($^{212}_{84}$Po) und mehr als 10 Trillionen Jahren $\approx 10^{26}$ Sekunden ($^{209}_{83}$Bi).

---

[5] **Zerfall von Radium.** λ hat z. B. für $^{226}_{88}$Ra den Wert 1.373×10^{-11}/s; d. h. von 1 g Radium zerfallen je Sekunde $1{,}373 \times 10^{-11}$ g und je Jahr also 0.433 mg. Dass man letztere Menge so berechnen kann, als ob eine lineare Mengenabnahme erfolgt (obwohl sie ja gemäß (1) durch eine Differentialgleichung zu berechnen ist, rührt daher, dass im Laufe eines Jahres die Ausgangsmenge von 1000 mg Ra nur unwesentlich abnimmt, also praktisch konstant bleibt. Da bis zur Stufe von langlebigem $^{210}_{82}$Pb vier He-Kerne je Ra-Kern emittiert werden, entspricht dies einer jährlichen He-Menge von 0.17 cm^3/g Ra. Die experimentell gefundene He-Menge befindet sich damit in Übereinstimmung.

Die Zeit $\tau_{1/1000}$, nach der nur noch ein *Tausendstel* der ursprünglichen Substanz vorhanden, letztere also zu 99.9%, zerfallen ist, ergibt sich nach (2) zu $\tau_{1/1000} = 6.908/\lambda = 9.9 \times \tau_{1/2}$, entsprechend dem rund *Zehnfachen der Halbwertszeit* (3). Nach $1600 \times 10 = 16000$ Jahren ist demnach eine gegebene Radiummenge praktisch völlig zerfallen. Ganz allgemein ist nach p Halbwertszeiten von der ursprünglich vorliegenden Menge eines radioaktiven Elements noch $(\frac{1}{2})^n$ vorhanden:

p	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(\frac{1}{2})^p$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$

Bei Halbwertszeiten, die $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{9}$ oder $\frac{1}{10}$ des Maximal-Alters der Erde (4.6×10^9 Jahre) betragen, war also die anfangs vorhandene Menge des betreffenden Elements rund 250, 500 bzw. 1000 mal größer als heute, und von radioaktiven Elementen mit Halbwertszeiten z. B. von 3×10^8 ($p = 20$), 2×10^8 ($p = 30$) bzw. 1.5×10^8 Jahren ($p = 40$) ist heute nur noch 1 Millionstel bzw. 1 Milliardstel bzw. 1 Billionstel der ursprünglichen Menge übrig, sodass solche Elemente (etwa die Transurane) heute praktisch von der Erde verschwunden sind, sofern sie nicht aus langlebigen Elementen immer wieder nachgebildet werden (vgl. Zerfallsreihen), während z. B. Elemente wie $^{187}_{75}$Re mit Halbwertszeiten von mehr als dem 10fachen Wert des Erdalters (für $p = \frac{1}{10}$ ist $(\frac{1}{2})^p = \frac{1}{1.07}$) heute noch zu mehr als 93% ihrer Anfangsmenge vorliegen.

Die **Aktivität** A eines radioaktiven Zerfalls, d. h. die *je Zeiteinheit zerfallende Menge* (Zahl der Atome) dN/dt eines radioaktiven Stoffs ist wie die Geschwindigkeit des betreffenden Zerfalls gemäß (1) in jedem Augenblick der noch vorhandenen Menge (Atomzahl) m proportional. Somit gilt unter Berücksichtigung der Gleichung (1c):

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N = \frac{0.693}{\tau_{1/2}} \cdot N.$$

D. h., die *Aktivität einer bestimmten Menge eines radioaktiven Stoffs ist umso kleiner je größer die Zerfallshalbwertszeit und je kleiner die Menge dieses Stoffs ist*.

Unter der „*Aktivität*“ **„1 Curie“** (**Ci**) versteht man ab 1950 zu Ehren von M. und P. Curie diejenige Menge einer radioaktiven Substanz, die je Sekunde genau 3.7×10^{10} Teilchen emittiert (tausendster, millionster, millionenfacher, milliardenfacher, billionenfacher Wert: mCi, μCi, MCi, GCi, TCi). Die Aktivität von Radium beträgt z. B. ca. 1 Ci pro Gramm. Ab 1970 bezeichnet man die Anzahl n der Zerfälle (Umwandlungen) pro Sekunde zu Ehren von A. H. Becquerel als **„*n* Becquerel“** (**Bq**) (millionen-, milliarden-, billionenfacher Wert: MBq, GBq, TBq). Es gilt der Zusammenhang: $1\ \text{Bq} = 1\ \text{s}^{-1} \approx 2.7 \times 10^{-11}$ Ci bzw. $1\ \text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ Bq. (Die Einheit Becquerel in s^{-1} wird für statistische, die Einheit Hertz ebenfalls in s^{-1} für zeitlich periodische Vorgänge verwendet.)

Radionuklide mit Halbwertszeiten $> 10^9$ Jahre haben selbst in größeren Mengen auf den Menschen keinen Einfluss mehr. Sind andererseits die Zerfallshalbwertszeiten wie die der Radonisotope kurz, so erzeugen selbst die winzigen, als Emanation des allgegenwärtigen Thoriums $^{232}_{90}$Th und Urans $^{238}_{92}$U sowie $^{235}_{92}$U an die Umgebung abgegebenen Mengen $^{219}_{86}$Rn ($\tau_{1/2} = 3.96$ Sekunden), $^{220}_{86}$Rn ($\tau_{1/2} = 55.6$ Sekunden) und $^{222}_{86}$Rn ($\tau_{1/2} = 3.8$ Tage) deutliche Aktivitäten (im Freien ca. 15 Bq/m^3, in Häusern ca. 40 Bq/m^3).

Anwendungen. Unter den praktischen Nutzanwendungen der Beziehung (2) zwischen umgewandelter Stoffmenge N und Zeit t sei die **Altersbestimmungen von Mineralien**[6] angeführt, die uns Auskunft über das *Mindestalter der Erde* gibt (unter „Alter“ von Mineralien versteht man die Zeit, die seit Aufnahme der Radionuklide wie Uran im erstarrenden Gestein verstrichen ist). Wie aus der Uranzerfallsreihe (Tab. 174, S. 1885) folgt, geht *jedes Uranatom* beim radioaktiven Zerfall schließlich in ein inaktives *Bleiatom* über. Ermittelt man daher in einem Uranmineral analytisch den *Gehalt an Uranblei*, so lässt sich natürlich mithilfe von (2b) die Anzahl Jahre t berechnen, die zum Zerfall der dieser Bleimenge entsprechenden Uranmenge erforderlich war (**Bleimethode**; der Gehalt an natürlichem Pb-Isotopengemisch wird an $^{204}_{82}$Pb erkannt und gemäß dem bekannten Isotopenverhältnis 204/206/207/208 als Blei nichtradiogenen Ursprungs abgezogen). So ergab z. B. die Analyse des in Afrika vorkommenden „*Monogero-Erzes*“ ein Atomverhältnis $^{205}_{82}$Pb: $^{238}_{92}$U = 0.107. Auf 1 mol Uran sind demnach 0.107 mol Uranblei (entstanden aus 0.107 ursprünglich noch zusätzlich vorhandenen Molen Uran) enthalten, sodass $N_0 : N_t = (1 + 0.107) : 1 = 1.107$ ist. Hieraus berechnet sich, dass λ für Uran den Wert 1.54×10^{10} Jahre besitzt, der etwas zu klein ist, da bei der Rechnung die Zwischenprodukte des U-Zerfalls und das im

[6] **Literatur.** S. C. Curran: „*The Determination of Geological Age by Means of Radioactivity*“, Quart. Rev. **7** (1953), 1–18; H. Meier: „*Neuere Beiträge zur Geochronologie und Geochemie*“, Fortschr. Chem. Forsch. **7** (1966/67), 233–321; H. Wänke: „*Meteoritenalter und verwandte Probleme der Kosmochemie*“, Fortschr. Chem. Forsch. **7** (1966/67), 322–408; G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere: „*Potassium-Argon Dating: Principles, Techniques and Applications to Geochronology*“, Freeman, San Francisco 1969; F. Gönnenwein: „*Altersbestimmung mit Radionukliden*“, Physik in unserer Zeit **3** (1972) 81–87.

Uran immer vorliegende Thorium unberücksichtigt blieben (das *Alter der Erde* wird wie das der *Sonne* auf rund 4.6×10^9 Jahre, das *Alter des Universums* auf rund $(15 \pm 3) \times 10^9$ Jahre, wahrscheinlich $(13–14) \times 10^9$ Jahre geschätzt. In analoger Weise lassen sich die Verhältnisse $^{207}_{82}\mathrm{Pb} : {}^{235}_{92}\mathrm{U}$ bzw. $^{208}_{82}\mathrm{Pb} : {}^{232}_{90}\mathrm{Th}$ bzw. $^{206}_{82}\mathrm{Pb} : {}^{207}_{82}\mathrm{Pb} : {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}$ zur Altersbestimmung von Mineralien heranziehen. Durch Messung der Zerfallsmenge von $^{238}_{92}\mathrm{U}$ in einem Stern ließ sich dessen Alter auf 12.5 Milliarden Jahre abschätzen.

Von den bisher nach der „Bleimethode" untersuchten Mineralien erwies sich als eines der *jüngsten* (60 Millionen Jahre) ein in der oberen Kreideformation vorkommender Uraninit, als eines der *ältesten* (3500 Millionen Jahre) ein im unteren Präkambrium enthaltener Uraninit. Das Alter der oberen Kreideformation beträgt somit 60 Millionen Jahre, das des unteren Präkambriums 3.5 Milliarden Jahre.

Nimmt man an, dass bei der Entstehung des Urans die beiden Isotope $^{238}_{92}\mathrm{U}$ und $^{235}_{92}\mathrm{U}$ in praktisch gleichen Mengen gebildet wurden, dann errechnet sich aus ihren Halbwertszeiten (4.47×10^9 bzw. 7.04×10^8 Jahre) und ihrer heutigen – auch in Meteoriten aufgefundenen – relativen Häufigkeit (99.2739 bzw. 0.7205%), dass der Zeitpunkt x, zu dem dies der Fall war, um 5.85×10^9 Jahre zurückliegt. Hiernach betrüge das Alter des Erdurans rund 6 Milliarden Jahre. Entstand andererseits die Erde vor rund 4.6×10^9 Jahren, wie heute allgemein angenommen wird, so ist zu folgern, dass das Verhältnis von $^{235}_{92}\mathrm{U}$ zu $^{238}_{92}\mathrm{U}$ damals um 1 : 3 betragen haben muss.

Statt des Bleis kann man zur Altersbestimmung von Uranmineralien und Meteoriten auch das entwickelte *Heliumgas* (1 g Uran erzeugt zusammen mit seinen Zerfallsprodukten jährlich 1.1×10^{-7} cm³ Heliumgas) ermitteln, das in vielen Fällen zum überwiegenden Teil innerhalb des Minerals *eingeschlossen* bleibt und erst beim Auflösen, Schmelzen oder Erhitzen der gepulverten Erzprobe entweicht und dann aufgefangen und genau gemessen werden kann (**Heliummethode**). Die auf diese Weise gefundenen Alterswerte stimmen mit den nach der „Bleimethode" erhaltenen in allen den Fällen überein, in denen während des Zerfalls noch kein Helium nach außen entwichen ist; andernfalls sind sie naturgemäß etwas kleiner. Der Heliummethode beim Uran entspricht die **Argonmethode** beim Kalium, da das Kaliumisotop $^{40}_{19}\mathrm{K}$ mit einer Halbwertszeit von 1.28×10^9 Jahren durch β^+-Strahlung wie durch K-Einfang (S. 1883, 1913) in $^{40}_{18}\mathrm{Ar}$ übergeht, sodass man aus dem Verhältnis $^{40}_{18}\mathrm{Ar} : {}^{40}_{19}\mathrm{K}$ das Alter des betreffenden Kaliumminerals ermitteln kann (da $^{40}_{19}\mathrm{K}$ auch durch β^--Strahlung in $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$ übergeht, hängt die Genauigkeit der Altersbestimmung von der genauen Kenntnis des Zerfallsverzweigungsverhältnisses ab).

Eine andere geologische Zeitmessung gründet sich auf dem Vorgang $^{87}_{37}\mathrm{Rb}$ (β^--Strahlung; $\tau_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ Jahre) $\rightarrow {}^{87}_{38}\mathrm{Sr}$ (Ermittlung des Verhältnisses $^{87}_{38}\mathrm{Sr} : {}^{87}_{37}\mathrm{Rb}$). Der höchste nach dieser **Strontiummethode** an einem Steinmeteoriten erhaltene Wert entspricht fast dem Erdalter. Des Weiteren kann der Vorgang $^{176}_{71}\mathrm{Lu}$ (β^--Strahlung; $\tau_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ Jahre) $\rightarrow {}^{176}_{72}\mathrm{Hf}$ (Ermittlung des Verhältnisses $^{176}_{72}\mathrm{Hf} : {}^{176}_{71}\mathrm{Lu}$) zur Altersbestimmung herangezogen werden. Da Zirkon-Kristalle immer $^{176}_{71}\mathrm{Lu}$ enthalten, dabei sehr widerstandsfähig sind und erhalten bleiben, auch wenn ihr Muttergestein längst erodiert ist, sind derartige Bestimmungen an Zirkon sehr aussagekräftig. Der Befund, dass die Zirkone hierbei zum Teil 4.4 Milliarden Jahre alt sind, bedeutet, dass die 4.6 Milliarden alte Erde bereits 200 Millionen Jahre nach ihrer Entstehung eine feste Oberfläche besaß. Bei rheniumhaltigen Mineralien kann man die Umwandlung von $^{187}_{75}\mathrm{Re}$ ($\tau_{1/2} = 4.3 \times 10^{10}$ Jahre) in $^{186}_{76}\mathrm{Os}$ zur Altersbestimmung heranziehen (**Osmiummethode**). Bezüglich der **Kohlenstoffmethode** zur Altersbestimmung organischer Stoffe mittels des Gehalts an radioaktivem Kohlenstoff vgl. S. 1914.

1.3.2 Radioaktives Gleichgewicht

Wenn reines „Radium" $^{226}_{88}\mathrm{Ra}$ unter Emission von α-Strahlen in „Radon" $^{222}_{86}\mathrm{Rn}$ und dieses unter α-Strahlung in „Polonium" $^{218}_{84}\mathrm{Po}$ übergeht, so entspricht die je Zeiteinheit zerfallende Ra- bzw. Rn-Menge $-dN_{\mathrm{Ra}}/dt$ bzw. $-dN_{\mathrm{Rn}}/dt$ der je Zeiteinheit gebildeten Rn- bzw. Po-Menge $+dN_{\mathrm{Rn}}/dt$ bzw. $+dN_{\mathrm{Po}}/dt$ und es gelten unter Berücksichtigung von (1a) die Bezeichnungen (2):

$$\text{(a)} \quad -\frac{dN_{\mathrm{Ra}}}{dt} = \lambda_{\mathrm{Ra}} \cdot N_{\mathrm{Ra}} = +\frac{dN_{\mathrm{Rn}}}{dt} \qquad \text{(b)} \quad -\frac{dN_{\mathrm{Rn}}}{dt} = \lambda_{\mathrm{Rn}} \cdot N_{\mathrm{Rn}} = +\frac{dN_{\mathrm{Po}}}{dt}. \tag{2}$$

Zunächst wird die Menge N_{Rn} des unzersetzt vorliegenden Radons mit der Zeit zunehmen, da anfangs $+dN_{\mathrm{Rn}}/dt > -dN_{\mathrm{Rn}}/dt$ ist, d. h. mehr Radon gebildet wird als zerfällt. Nach und nach steigt aber infolge dieser Zunahme von N_{Rn} die je Zeiteinheit zerfallende Radonmenge gemäß (2b) so an, dass schließlich die Beziehung (3a) gilt. Von jetzt ab ändert sich die Radonmenge nicht mehr, da in der Zeiteinheit *ebensoviele Radonatome gebildet werden, wie wieder zerfallen*. Das damit eingestellte Gleichgewicht heißt **„radioaktives Gleichgewicht"**. Die Gleichgewichtsbedingung hierfür lautet nach Einsetzen von (2a) sowie (2b): $\lambda_{\mathrm{Ra}} \cdot N_{\mathrm{Ra}} = \lambda_{\mathrm{Rn}} \cdot N_{\mathrm{Rn}}$ und geht – nach gleichzeitiger Berücksichtigung von (1c) in die Beziehung (3b) über:

$$\text{(a)}\ +\frac{dN_{Rn}}{dt} = -\frac{dN_{Rn}}{dt} \qquad \text{(b)}\ \frac{N_{Ra}}{N_{Rn}} = \frac{\lambda_{Rn}}{\lambda_{Ra}} = \frac{\tau_{1/2,Ra}}{\tau_{1/2,Rn}}. \tag{3}$$

In Worten: *Die im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Atommengen radioaktiver Elemente verhalten sich wie die Halbwertszeiten bzw. umgekehrt wie die Zerfallskonstanten*. Im obigen Fall z. B. hat λ_{Rn} den Wert 2.10×10^{-6}/s und λ_{Ra} den Wert 1.37×10^{-11}/s. Dementsprechend stehen Radium und Radon dann im radioaktiven Gleichgewicht, wenn $(2.10 \times 10^{-6}) : (1.37 \times 10^{-11}) = 153\,000$-mal mehr Radium- als Radonatome vorhanden sind.

Im radioaktiven Gleichgewicht sind im Sinne von (3b) die *Aktivitäten* von Mutter- und Tochterelement, gemessen in Becquerel- (bzw. Curie-)Einheiten, *gleich groß*, da ja in der Zeiteinheit ebensoviele Atome des Tochterelements durch Zerfall einer gleich großen Zahl von Atomen des Mutterelements gebildet werden, wie ihrerseits wieder zerfallen. Bevor das radioaktive Gleichgewicht erreicht ist, nimmt die Aktivität naturgemäß zu oder ab, je nachdem ob das Tochterelement eine kürzere oder längere Halbwertszeit besitzt als das Ausgangselement. In diesem Sinne beobachteten Rutherford und Soddy 1902, dass eine frischpräparierte Thoriumprobe zum Unterschied von einer alten Probe ihre Aktivität über eine längere Zeitperiode hinweg spontan vermehrte (Bildung der kürzerlebigen Zerfallsprodukte).

Die Gesetzmäßigkeit (3b) kann naturgemäß auf sämtliche – benachbarte oder nicht benachbarte – Glieder einer Zerfallsreihe ausgedehnt werden. Daher kann man z. B. aus der Tatsache, dass das Atomverhältnis vom Radium zu Uran in den Uranerzen konstant ist ($N_{Ra} : N_U = 3.60 \times 10^{-7}$ bzw. $N_U : N_{Ra} = 2.78 \times 10^6$), den Schluss ziehen, dass diese beiden Elemente im radioaktiven Gleichgewicht miteinander sind, d. h., dass das Uran die – allerdings nicht unmittelbare – „*Muttersubstanz*" des Radiums ist.

Anwendung. Bei Kenntnis des Gleichgewichtsverhältnisses $N_A : N_B$ und der Zerfallskonstante λ (bzw. Halbwertszeit $\tau_{1/2}$) einer Substanz A kann man die Beziehung (3b) zur **Bestimmung der Zerfallskonstanten (Halbwertszeit)** einer anderen Substanz B nutzen. Auf diese Weise ermittelt man z. B. die Halbwertszeit besonderes *langlebiger Elemente*, deren Zerfallskonstante auf direktem Wege nicht bestimmbar ist. So folgt z. B. aus dem obigen Atomverhältnis $N_{Ra} : N_U = 3.60 \times 10^{-7}$, dass die Halbwertszeit des Urans $1600 : (3.60 \times 10^{-7}) = 4.44 \times 10^9$ Jahre beträgt. In analoger Weise ergibt sich aus den Halbwertszeiten von $^{238}_{92}$U (4.47×10^9 Jahre) und $^{230}_{90}$Th (7.52×10^4 Jahre) gemäß (7), dass auf 1 mol $^{238}_{92}$U im radioaktiven Gleichgewicht $(7.52 \times 10^4) : (4.47 \times 10^9) = 1.68 \times 10^{-5}$ mol $^{230}_{90}$Th bzw. auf 1 g $^{238}_{92}$U $(1.68 \times 10^{-5}) \times 230/238 = 1.62 \times 10^{-5}$ g $^{230}_{90}$Th entfallen, sodass in Uranerzen 16 mg $^{230}_{90}$Th pro kg $^{238}_{92}$U enthalten sind.

Bei besonders *kurzlebigen Elementen* lässt sich die Zerfallskonstante (Halbwertszeit) aus einer von H. Geiger und J. M. Nuttall empirisch aufgefundenen logarithmischen Beziehung zwischen Zerfallskonstante λ und Reichweite R der α-Strahlen in Luft (**„Geiger-Nuttall'sche Regel"**, 1911) errechnen. So folgt z. B. aus der für die Uran-Zerfallsreihe geltenden Gleichung: $\log \lambda = -37.7 + 53.9 \times \log R$, dass die Zerfallskonstante λ von Polonium $^{214}_{84}$Po ($R = 6.60$ cm) in der Größenordnung von 10^6 liegen muss.

1.4 Mechanismus des radioaktiven Zerfalls[1, 7]

Das im vorstehenden Abschnitt über die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls Gesagte regt zu Fragen wie folgende an: Was bestimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Atomkerne? Warum unterliegen bestimmte Nuklide einer Kernspaltung, andere aber nicht? Wieso haben zerfallende Kerne derart unterschiedliche Spaltungsstabilitäten? Nach welchem Mechanismus erfolgen die spontanen (wie induzierten) Kernreaktionen? Eine Beantwortung dieser Fragen ist mit dem „*Zweizentren-Schalenmodell*" möglich geworden. Es stellt eine logische Weiterentwicklung der zuvor von anderen Atomphysikern erarbeiteten Vorstellungen über die Struktur der Atomkerne dar, auf die nachfolgend zunächst eingegangen werden soll (bezüglich des Baus der Atomkerne vgl. S. 86).

Struktur der Atomkerne

Tröpfchenmodell. Wie auf S. 89 angedeutet wurde, ist mit dem schrittweisen Einbau von Nukleonen in den Atomkern ein etwa *gleichbleibender Raumzuwachs* verbunden. Dieses Ergebnis führte neben anderen Befunden zu der Vorstellung, dass sich die Nukleonen eines Atomkerns ähnlich wie die Moleküle eines

[7] **Literatur.** W. Greiner, A. Sandulescu: „*Neue radioaktive Zerfallsarten*", Spektrum der Wissenschaft, Heft **5** (1990) 62–71; W. Greiner, M. Ivascu, D. N. Poenaru, A. Sandulescu in D. A. Bromley (Hrsg.): „Treatise on Heavy Ion Science", Bd. 8, Plenum Press 1989.

Flüssigkeitstropfens verhalten (**„Tröpfchenmodell der Kerne“**; N. Bohr, 1935). Den *Zusammenhalt* der – wie in einer Flüssigkeit frei beweglichen – Nukleonen im Kern (Durchmesser um einige Femtometer = Fermi = 10^{-15} m) bedingt hierbei die für Protonen und Neutronen etwa gleich große *Nukleonen-Anziehungskraft* (starke Bindungskraft), die ihrerseits eine Folgeerscheinung der *starken Wechselwirkung* zwischen den Konstituenten („Quarks“) der Nukleonen ist (vgl. S. 84). Sie ist bei kleinen Nukleonenabständen *sehr stark* und übertrifft hier die *Protonen-Abstoßungskraft* (Coulomb'sche Abstoßung), welche eine Folgeerscheinung der *elektromagnetischen Wechselwirkung* zwischen den positiv geladenen Nukleonen ist: bei 1 fm Distanz ist erstere Kraft 100 mal größer als letztere. Mit der Entfernung nimmt aber die starke Bindungskraft außerordentlich rasch ab, sodass sie bereits bei Abständen um 10 fm nur noch 1/10 der Coulomb'schen Abstoßungskraft beträgt. Mit dem Tröpfchenmodell ließ sich der *Verlauf der Kernbindungsenergie*, bezogen auf ein Nukleon, d. h. die Abnahme der effektiven Kernbindungsenergie sowohl bei den leichten wie den schweren Kernen (vgl. Fig. 380, S. 1893) erstmals in großen Zügen richtig deuten.

Während nämlich in einem Kern nur *benachbarte* Nukleonen über die starke, aber nicht weitreichende *Anziehung* in Wechselwirkung stehen (auch in Flüssigkeiten wechselwirken praktisch nur nächste Partner), ist die Coulomb'sche *Abstoßung* auch zwischen *entfernten* Protonen in großen Kernen bedeutungsvoll und trägt zur Minderung der Kernstabilität bei. Dies erklärt die Abnahme der effektiven Kernbindungsenergie bei den großen Kernen mit zunehmender Protonenzahl und der damit verbundenen wachsenden Coulomb'schen *Abstoßungsenergie*. Bei den leichten Kernen (kleine Massenzahlen), bei denen das Verhältnis von Oberfläche zur Masse hoch ist, setzt umgekehrt die *Oberflächenenergie* die Nukleonenbindungsenergie unter den Durchschnitt herab; denn ähnlich wie in einem Flüssigkeitstropfen sind die an der Kernoberfläche liegenden Teilchen weniger fest gebunden als im Kerninneren, wobei der energiemindernde Einfluss mit wachsender Nukleonenzahl ständig abnimmt, weil prozentual mehr Nukleonen im Kerninneren fest gebunden werden.

Schalenmodell. Feinheiten des Verlaufs der Kernbindungsenergie – z. B. die im Vergleich zu Nachbarnukliden mit *ungerader* Protonen- und/oder Neutronenzahl höhere Stabilität der Nuklide mit *gerader* Protonen- und Neutronenzahl ($^4_2$He sowie Vielfache hiervon, S. 1893; vgl. auch die Mattauch'sche Isobarenregelung S. 88) – vermag das Tröpfchenmodell nicht zu erklären. Auch wäre im Rahmen des Tröpfchenmodells entgegen der Erfahrung bei Atomkernen bis zu hundert Protonen eine beliebige Beteiligung von Neutronen am Kernaufbau denkbar. Kerne mit einer über 100 steigenden Kernladungszahl müssten wegen der wachsenden Protonen/Protonen-Abstoßung zunehmend instabiler werden und sollten – wiederum entgegen der Erfahrung – bei 107, 108 oder gar 109 Kernprotonen nicht mehr existenzfähig sein. Es lag nahe, die besondere Stabilität bestimmter Nukleonenkonfigurationen der Atomkerne ähnlich wie die erhöhte Stabilität bestimmter Elektronenkonfigurationen der Atomhüllen („Edelgas-Konfigurationen“ mit 2, 10, 18, 36, 54, 86 Elektronen) durch ein „Schalenmodell der Elementarteilchen“ zu erklären. Quantenmechanische Berechnungen erhärteten ein derartiges Modell und führten zum Ergebnis, dass Kernen mit den „*magischen Zahlen*“ von 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126 oder 184 Protonen bzw. Neutronen besondere Stabilität zukommt (**„Schalenmodell des Kerns“**; M. Goeppert-Mayer sowie unabhängig J. H. D. Jensen, O. Haxel, H. E. Suess; 1948).

Die Protonen bzw. Neutronen des Kerns besetzen hiernach wie die Elektronen der Hülle diskrete, durch Energielücken getrennte Zustände, charakterisiert durch bestimmte räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elementarteilchen (kein Teilchen kann als Folge des Pauli-Prinzips einen Zustand besetzen, den bereits ein entsprechendes Teilchen innehat). Einige größere Energielücken teilen die einzelnen Zustände für Protonen bzw. Neutronen in Gruppen von Zuständen auf, wobei eine vollständige Besetzung dieser als „Schalen“ interpretierbaren Gruppen eine besondere Stabilität des Atomkerns bedingt (Entsprechendes gilt für die Elektronen der Hülle, vgl. S. 92f). Die innerste Protonen- bzw. Neutronenschale kann hierbei maximal zwei Elementarteilchen entgegengesetzten Spins aufnehmen, die zweite („Haupt“-)Schale maximal sechs Protonen bzw. Neutronen usw. (1. bzw. 2. Elektronenschale: 2 bzw. 8 Elektronen; vgl. S. 92). Im *Kerngrundzustand* besetzen die Protonen wie Neutronen die Energiezustände – beginnend mit dem energieärmsten Zustand – der energetischen Reihe nach. *Angeregte Kernzustände* (**„Kernisomere“**, S. 1888), die sich durch Energieaufnahme (γ-Quanten) aus dem Grundzustand bilden können und unter Energieabgabe wieder in diesen übergehen, sind dadurch charakterisiert, dass gewisse Nukleonen nicht die energieärmsten, sondern energiereichere Schalen besetzen.

Die magischen Zahlen dokumentieren sich u. a. durch folgende Tatsachen: (i) Nuklidkerne mit einer magischen Zahl von Protonen und Neutronen (**„doppelt-magische Kerne“**) wie etwa $^4_2$He, $^{16}_8$O, $^{208}_{82}$Pb zählen zu den *besonders stabilen Kernen*. (ii) Nuklidkerne mit einer magischen Zahl von Protonen oder Neutronen (**„einfach-magische Kerne“**) zeichnen sich, verglichen mit Nachbarnukliden, durch eine besonders *große Zahl stabiler Isotope* bzw. *Isotone* aus ($_{20}$Ca: 6 Isotope, $_{50}$Sn: 10 Isotope; $^{k+50}_{k}$E: 6 Isotone, $^{k+82}_{k}$E: 7 Isotone). (iii) Nuklide eines Elements mit doppelt- oder einfach-magischem Kern weisen, verglichen mit anderen Isotopen des betreffenden Elements, eine besonders *große Häufigkeit* auf: $^4_2$He: 99.9999 %, $^{16}_8$O: 99,759 %, $^{40}_{20}$Ca: 96.97; $^{51}_{23}$V: 99.76 %, $^{88}_{38}$Sr: 82.56, $^{140}_{58}$Ce: 88,48. (iv) Drei der vier na-

türlichen *radioaktiven Zerfallsreihen* (S. 1885) enden bei einem Nuklid mit einer magischen Zahl von 82 Protonen ($^{206}_{82}$Pb, $^{207}_{82}$Pb, $^{208}_{82}$Pb), eine bei einem extrem langlebigen Nuklid mit der magischen Zahl von 126 Neutronen ($^{209}_{83}$Bi). (v) Nuklide wie $^{136}_{54}$Xe oder $^{208}_{82}$Pb, die eine magische Zahl von 82 bzw. 126 Neutronen enthalten, nehmen bei der Beschießung mit Neutronen nicht leicht Neutronen auf (kleiner „*Neutroneneinfangsquerschnitt*"), während dies bei den um 1 Masseneinheit leichteren Nukliden $^{135}_{54}$Xe und $^{207}_{82}$Pb, denen ein Neutron zur magischen Zahl 82 bzw. 126 fehlt, nicht der Fall ist (großer Neutroneneinfangsquerschnitt).

Kollektivmodell. Sowohl für das Tröpfchen- wie für das Schalenmodell besteht eine grundsätzliche Schwierigkeit: die *nicht-kugelförmige* („deformierte"), meist zigarren-, aber auch diskusförmige *Gestalt* vieler Kerne, die aus dem Bestehen von Kernquadrupol-Momenten der betreffenden Nuklidkerne gefolgert werden muss, lässt sich schwer erklären. Erst die Kombination einiger Aspekte des Tröpfchenmodells (freie Bewegungsmöglichkeit der Nukleonen, Verformbarkeit des Kerns) mit Aspekten des Schalenmodells (bestimmte Aufenthalts-Wahrscheinlichkeitsräume der Nukleonen, feste *sphärische* Struktur der Kerne) ermöglicht eine *Deutung der Gestalten sowie auch Deformierbarkeiten* der Kerne (**„Kollektivmodell der Kerne"**; A. N. Bohr, B. R. Mottelson, 1952).

Aus dem Kollektivmodell folgt u. a.: Kerne mit magischen Nukleonenzahlen sind sphärisch und nur schwer deformierbar. Man bezeichnet sie als *hart*. Mit wachsender Entfernung der Kernnukleonenzahl von einer magischen Zahl weicht die Kerngestalt zunehmend von der einer Kugel ab: die Deformation der Kerne erhöht sich (wie deren Kernquadrupol-Momente; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie); auch werden die Kerne deformierbarer (*weicher*). Die *effektive* – experimentell messbare – *Kernbindungsenergie* ergibt sich im Rahmen des Kollektivmodells aus der nach dem Tröpfchenmodell (Zugrundelegen eines strukturlosen, homogenen, geladenen Tröpfchens aus Kernmaterie) errechenbaren Kernbindungsenergie, zu der man die Energie addiert, die aus der Einordnung der – vordem ungeordneten – Nukleonen in Schalen resultiert (vollständige Besetzung aller inneren Schalen und gegebenenfalls auch der äußeren Schale). Die „*Schalenkorrektur*", d. h. die Differenz der effektiven von der nach dem Tröpfchenmodell berechneten Energie gewinnt mit wachsender Zahl von Kernprotonen an Bedeutung. Sie liegt bei kleiner bis mittlerer Protonenzahl unter 1 % der effektiven Kernbindungsenergie und bedingt bei Kernen mit mehr als 106 Protonen deren Stabilität (derartige Kerne wären als Tröpfchen ohne Schalenstruktur nicht erzeugbar, s. oben).

Spaltung und Aufbau der Atomkerne

Nähert man zwei positiv geladene Atomkerne einander, so nimmt der Energiegehalt des Systems beider Kerne aufgrund der wachsenden elektrostatischen Abstoßung zunächst zu, um dann bei jenen kleinen Kernabständen, bei welchen die nicht sehr weit reichenden, aber starken Nukleonenbindungskräfte wirksam werden, sehr rasch abzunehmen. Umgekehrt muss im Zuge der Spaltung eines Mutterkerns in zwei Tochterkerne zunächst zur Überwindung der Kernbindungskräfte solange Energie in das System hineingesteckt werden, bis ein Abstand der Tochterkerne voneinander erreicht ist, bei welchem die elektrostatische Abstoßung der Fragmente die Anziehung der Nukleonen übertrifft. Somit führt die Reaktionskoordinate der Spaltung und des Aufbaus von Atomkernen über ein Energiemaximum („*Aktivierungsenergie*", „*Potential-*" oder „*Spaltbarriere*"). Entsprechend der relativen *energetischen Stabilitäten* von Mutter- und Tochterkernen erfolgt dabei die Kernspaltung entweder unter *Energieabgabe* oder *Energiezufuhr*, d. h. *freiwillig* oder *erzwungenermaßen* (z. B. durch Kernzusammenschluss).

Die hier interessierende *kinetische Stabilität* von Kernen, welche *freiwillig zerfallen* können, wird allerdings nicht durch den Energiegehalt von Mutter- und Tochternukliden, sondern durch die *Höhe der Spaltbarriere* bestimmt. Zur freiwilligen Spaltung von Atomkernen muss diese Barriere im Zuge einer – durch das Kollektivmodell nicht erklärbaren – *großen Kerndeformation* überwunden werden. Tatsächlich ist die den Kernen innewohnende (Schwingungs-, Nullpunkts-)Energie aber viel kleiner als die zur Kernspaltung aufzubringende Aktivierungsenergie, sodass eine *spontane Kernspaltung* nur dann erfolgen kann, wenn eine bestimmte – durch quantenmechanische Berechnungen erfassbare – Wahrscheinlichkeit für Kernfragmente besteht, die Spaltbarriere zu „*durchtunneln*" (bezüglich des „Tunneleffekts" und der empfindlich von der Höhe und Breite des Aktivierungsberges abhängenden „*Tunnelwahrscheinlichkeit*", vgl. Anm. 16 auf S. 673 sowie Lehrbücher der physikalischen Chemie). Eine Aussage darüber, welche Nuklide bevorzugt, d. h. mit höherer Wahrscheinlichkeit aus einem Mutternuklid hervorgehen bzw. zu einem Nuklid verschmelzen ist mithilfe des **„Zweizentren-Schalenmodells der Kerne"** (W. Greiner, U. Mosel, J. A. Maruhn und andere, ab 1969) möglich geworden. Es führte inzwischen zur Vorhersage einer Reihe von neuen und später experimentell erwiesenen *Kernfissionen* (z. B. Cluster-Zerfälle, s. dort) und *Kernfusionen* (z. B. Bildung superschwerer Elemente mit über 103 Kernprotonen, s. dort). Auch ließen sich viele Eigenschaften von Kernen mit dem Modell sehr genau beschreiben.

Das Zweizentren-Schalenmodell stellt eine Erweiterung des Kollektivmodells dar und behandelt den Übergangszustand der Kernspaltung (bzw. der Kernverschmelzung) wie einen „aktivierten Komplex"

(vgl. S. 189), in welchem die beiden durch Spaltung zu erzeugenden Kernbruchstücke als „*Protokerne*“ mit bereits vorgebildeter Schalenstruktur der Nukleonen vorliegen (vgl. Fig. 381). Die aus dem Mutterkern durch Deformation hervorgehenden Protokern-Strukturen verwandeln sich entweder zurück in den Mutterkern oder weiter in die Tochterkerne. Das Modell ermöglicht eine Berechnung des Verlaufs der Kernenergie in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand der Protokerne und von deren Nukleonenzahl. Nur besonders niederenergetische Protokern-Konfigurationen haben eine gewissse Bildungswahrscheinlichkeit. Bevorzugt entstehen vielfach Tochterkerne mit einer magischen Nukleonenzahl. Z. B. ist die Bildung von „doppelt-magischem“ $^{4}_{2}$He als Folge des α-Zerfalls besonders häufig anzutreffen; auch entsteht aus $^{232}_{92}$U unter $^{24}_{10}$Ne-Emission doppelt-magisches $^{208}_{82}$Pb (vgl. S. 1887; die Abspaltung von $^{4}_{2}$He aus $^{232}_{92}$U erfolgt allerdings ca. 10^{12} mal häufiger als die von $^{24}_{10}$Ne). Dass neben der Nukleonenzahl noch andere Effekte eine Rolle für den Weg des Zerfalls spielen, zeigt sich etwa darin, dass sich $^{252}_{102}$No nach Berechnung und experimenteller Bestätigung nicht in einfach-magisches $^{44}_{20}$Ca und doppelt-magisches $^{208}_{82}$Pb, sondern in nicht-magischen Schwefel $^{38}_{16}$S und nicht-magisches Radon $^{214}_{86}$Rn aufspaltet.

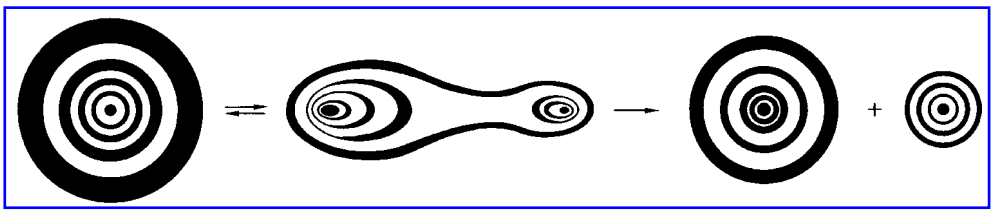


Fig. 381 Kernspaltung nach dem Zweizentren-Schalenmodell (weiße Bereiche: Protonenschalen; schwarze Bereiche: Neutronenschalen).

2 Die künstliche Elementumwandlung[1, 8]

Vergrößert man die Kernprotonenzahl von Elementnukliden durch „Hineinschießen“ von Protonen in den Kern, so entsteht ein im Periodensystem auf das Ausgangselement *folgendes Element*; *verkleinert* man sie durch „Herausbombardieren“ von Protonen aus dem Kern, so gelangt man zu einem im Periodensystem *vorstehenden* Grundstoff mit kleinerer Kernladung. Als „Geschosse“ dienen zweckmäßig die Atomkerne mit den kleinsten Kernladungen 0 (Neutronen), 1 (Wasserstoffkerne) und 2 (Heliumkerne), da Teilchen mit geringer positiver Ladung besonders leicht in andere, ebenfalls positiv geladene Atomkerne einzudringen vermögen. Doch sind in neuerer Zeit auch z. B. mit fünffach positiv geladenen „Bor-“, sechsfach positiv geladenen „Kohlenstoff“-, siebenfach positiv geladenen „Stickstoff“-, achtfach positiv geladenen „Sauerstoff-“, neunfach positiv geladenen „Fluor-“, zehnfach positiv geladenen „Neon-“ und noch höher positiv geladenen Atom-Kernen erfolgreiche Elementumwandlungen vorgenommen worden (S. 1911, 1954, 1977). Man hat bis heute bereits Tausende derartiger **„induzierter Kernreaktionen“** untersucht. Dabei wurden bis jetzt über die schon vorhandenen (ca. 260 stabilen und über 70 radioaktiven) *natürlichen Nuklide* hinaus noch fast 2000 *künstliche* (radioaktive) Nuklide gewonnen, sodass man zur Zeit schon fast 2500 *verschiedene Atomarten* der knapp 120 Elemente kennt.

Im Folgenden seien im Zusammenhang mit den induzierten Kernreaktionen zunächst die *Kern-Einzelreaktionen*, bei denen jeder „Treffer“ nur einen einzigen Elementarakt auslöst, behandelt. Anschließend werden dann die *Kern-Kettenreaktionen* besprochen, bei denen nach Art der Chlorknallgas-Reaktion (S. 390) jeder ausgelöste Elementarakt weitere exotherme

[8] **Literatur.** G. Th. Seaborg: „*Nuclear Milestones*“, Freeman, San Francisco 1972; Ullmann (5. Aufl.): „*Nuclear Technology*“ **A17** (1991) 589–814; P. Armbruster, G. Münzenberg: „*Die schalenstabilisierten schwersten Elemente*“, Spektrum der Wissenschaft, Heft **9** (1988) 42–52; G. Herrmann: „*Vor fünf Jahrzehnten: Von den Transuranen zur Kernspaltung*“, Angew. Chem. **102** (1990) 469–496; Int. Ed. **29** (1990) 439; A. Claxton: „*Aspects of Mesonium Chemistry*“, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 437–448.

Elementarakte zur Folge hat, sodass bei gesteuertem Ablauf eine ständige Entnahme von Energie und Reaktionsprodukten möglich ist („*Atomkraftwerk*“), während bei ungesteuertem Ablauf eine Explosion von verheerender Wirkung erfolgt („*Atombombe*“).

2.1 Die Kern-Einzelreaktion

Um positiv geladene Helium- oder Wasserstoffkerne mit anderen, mehrfach positiv geladenen Atomkernen in Wechselwirkung zu bringen, muss man ersteren zur Überwindung der bei der Annäherung wachsenden gegenseitigen Abstoßung eine hohe kinetische Energie mit auf den Weg geben, was in „*Zirkularbeschleunigern*“ oder „*Linearbeschleunigern*“ (z. B. „*Zyklotron*“, „*Synchroton*“) erfolgen kann.

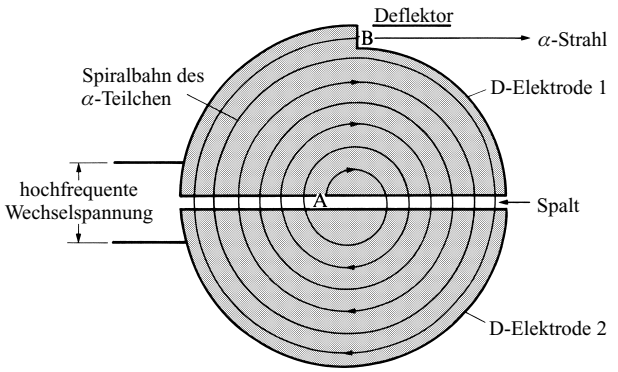


Fig. 382 Wirkungsweise des Zyklotrons (schematisch).

Das unter den **Zirkularbeschleunigern** von den amerikanischen Physikern E. Lawrence und M.S. Livingstone im Jahre 1930 erstmals entwickelte **„Zyklotron“** besteht gemäß Fig. 382 aus zwei halbkreisförmigen, flachen Hohlräumen („*D-Elektroden*“), die in einer evakuierten, zwischen den Polen eines starken Magneten (Magnetpole oberhalb und unterhalb der Papierebene) befindlichen Entladungskammer untergebracht und mit einer hochfrequenten Wechselspannung verbunden sind. Die im Spalt zwischen den beiden Elektroden bei A erzeugten Teilchen werden von dem dort herrschenden elektrischen Feld erfasst und in das Innere eines der beiden Hohlräume gerissen, wo sie – wie in einem Faraday-Käfig dem elektrischen Feld entzogen – unter dem Einfluss des senkrecht zur Papierebene gerichteten homogenen Magnetfeldes einen Halbkreis beschreiben (vgl. S. 64). Bei Wiedereintritt in den Spalt zwischen den beiden Hohlräumen werden die Teilchen durch das synchron mit der Umlaufzeit sein Vorzeichen wechselnde elektrische Feld nachbeschleunigt und so fort, wobei sich der Krümmungsradius des Halbkreises infolge der wachsenden Geschwindigkeit ständig vergrößert, sodass sich die Teilchen auf einer aus Halbkreisen zusammengesetzten Spiralbahn vom Zentrum wegbewegen, bis sie schließlich nach Erreichen der gewünschten Geschwindigkeit bei B durch eine Ablenkplatte („*Deflektor*“; von lat. deflectere = ablenken) aus ihrer Spiralbahn abgelenkt und dem Bestimmungsort, d.h. der Probe („*Target*“) zugeführt werden. Das erste Versuchszyclotron hatte einen Durchmesser von nur 10 cm. Inzwischen sind cyclische Beschleunigungsstrecken mit mehreren Kilometern Durchmesser gebaut worden. *Weiterentwicklungen* stellen *frequenzmodulierte* Zirkularbeschleuniger (**„Synchrozyklotrone“**) und Zirkularbeschleuniger mit *variablen magnetischen Feldern* (**„Synchrotrone“**) dar.

Der auf Entwicklungen von R. Wideroe (1928) und T.S. Walton (1932) zurückgehende **„Linearbeschleuniger“** arbeitet im Prinzip ähnlich wie ein Zirkularbeschleuniger, aber ohne Magnetfeld. Bei ihm werden Teilchen beim Durchfliegen eines langen, aus Abschnitten zunehmender Länge bestehenden Rohres durch eine fortlaufende elektrische Welle, die eine rasche Umpolung der abwechselnd negativ und positiv geladenen Rohrabschnitte bewirkt, beschleunigt. Demgemäß wird ein in den ersten, negativ geladenen Abschnitt gezogenes positives Teilchen nach der rasch erfolgenden Abschnittsumpolung in den längeren, zu diesem Zeitpunkt negativ gepolten zweiten Abschnitt zugleich gestoßen und gezogen usf. Der am Ende aus dem Rohr tretende, *linear beschleunigte* Teilchenstrahl trifft auf das dort lokalisierte Target. Typische Linearbeschleuniger haben eine Länge von mehreren Kilometern.

Heliumkerne. In den α-Strahlen radioaktiver Substanzen liegen Teilchen vor, deren Energie mehrere Millionen eV – entsprechend einer Anfangsgeschwindigkeit von einigen zehntausend

Kilometern je Sekunde – beträgt (S. 1888). In den Anfangszeiten der Kernzertrümmerung bediente man sich daher dieser *natürlichen* α-Teilchen zur Beschießung von Atomkernen. Heutzutage ist man nicht mehr auf natürliche radioaktive Strahlenquellen angewiesen, welche α-Teilchen nur in kleiner Menge und mit begrenztem Energieinhalt liefern, sondern man *erzeugt* „*künstliche*" α-Strahlen *beliebigen* Energieinhalts in Beschleunigungskammern (s. oben).

Wasserstoffkerne benötigen zum Eindringen in andere positiv geladene Atomkerne *keine so große kinetische Energie* wie Heliumkerne, da sie im Vergleich zu letzteren eine nur *halb so große positive Ladung* tragen. Daher genügt hier zur Kernumwandlung schon eine Energie von mehreren hunderttausend eV, entsprechend einer Anfangsgeschwindigkeit der Wasserstoffteilchen von einigen tausend Kilometern je Sekunde. Ja selbst mit Wasserstoffkernen von nur einigen zehntausend eV konnten, wenn auch mit relativ schlechter Ausbeute, Atomumwandlungen beobachtet werden. Als Wasserstoffkerne können sowohl Kerne der Masse 1 (*Protonen*) wie Kerne der Masse 2 (*Deuteronen*) oder 3 (*Tritonen*) dienen. Die Deuteronen und Tritonen sind dabei wegen ihrer größeren Masse wirksamer als die Protonen. Die Erzeugung energiereicher Wasserstoffkerne erfolgt zweckmäßig im Zyklotron (Fig. 382).

Der Durchmesser eines im Europäischen Kernforschungsinstitut in Genf („*CERN*" = *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire*) errichteten „*Protonen-Synchrotrons*" (Beschleunigung von Protonen bis auf 28 Milliarden eV = 28 GeV) beträgt über 200 m. Als Ausgangs-Ionen dienen bei diesem Zyklotron Wasserstoffkerne, die in einem „*Linearbeschleuniger*" auf 50 Millionen eV vorbeschleunigt werden. Darüber hinaus unterhält CERN ein 450 GeV „*Super Protonensynchrotron*", das auch als 900 GeV „*Protonen-Antiprotonen-Kollider*" genutzt werden kann. Weitere wichtige, zurzeit in Betrieb befindliche Protonenbeschleuniger sind u. a.: das Synchrotron im *Fermi National Accelerator Laboratory* („FNAL") in den USA in der Nähe von Chicago, das amerikanische Protonensynchrotron in Brookhaven und das russische Protonensynchrotron in Serpuchow. Für das Lawrence-Radiation-Laboratory in Berkeley (USA) ist ein Vielzweckbeschleuniger („*Omnitron*") in Planung, der Ionen *aller* Elemente von Wasserstoff bis Uran in einem weiten Geschwindigkeitsbereich erzeugen soll (schwerere Ionen mit Maximalwerten von 300–500 MeV).

Neutronen. Wegen der positiven Ladung von Helium- und Wasserstoffkernen gelingt die Umwandlung eines Atomkerns durch Beschießung mit diesen Geschossen um so schwieriger, je höher die positive Kernladung des umzuwandelnden Atoms ist. Keine solche Einschränkung gilt für die Beschießung von Atomkernen mit Neutronen. Diese vermögen auch in die schwersten Atomkerne leicht einzudringen, da sie als *ungeladene Teilchen keine Abstoßung durch die positiven Ladungen* des Kerns erfahren. Und selbst ganz „langsame" Neutronen mit Energien von 1 eV (entsprechend einer Geschwindigkeit von immerhin einigen 10 Kilometern je Sekunde) können noch Kernreaktionen auslösen. Als *Neutronenquelle* dienen dabei im einfachsten Fall (Neutronenausstoß $\sim 10^4$–10^7 Neutronen pro Sekunde und cm^2) Gemische von α-Strahlern (wie $^{210}_{82}Pb$, $^{210}_{84}Po$, $^{226}_{88}Ra$, $^{228}_{90}Th$, $^{239}_{94}Pu$, $^{241}_{95}Am$) oder γ-Strahlern (wie $^{124}_{51}Sb$) mit „Berylliumpulver" (S. 1906, 1908), während die Erzeugung höherer Neutronenintensitäten ($\sim 10^8$–10^{10} Neutronen je s und cm^2) zweckmäßig durch Einwirkung Zyklotron-beschleunigter „Deuteronen" auf Deuterium ^2_1H, Tritium ^3_1H oder Beryllium ^9_4Be (S. 1908) oder noch vorteilhafter (10^8–10^{16} Neutronen je s und cm^2) im „*Uran-Reaktor*" (S. 1922f) sowie durch Einsatz von „Californium" $^{252}_{98}Cf$ vorgenommen wird.

Elektronen. Ähnliche Vorrichtungen wie für die Beschleunigung von α-Teilchen, Deuteronen und Protonen wurden auch für die Beschleunigung von Elektronen entwickelt („*Betatron*", „*Elektronen-Synchrotron*"). Mit ihrer Hilfe ist die Möglichkeit gegeben, auch mittels β^--Strahlen Kernumwandlungen vorzunehmen. Zudem sind die wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiet der *Elementarteilchen* (Mesonen, Protonen, Neutronen) aus der Anwendung von Elektronenbeschleunigern hervorgegangen.

Im Europäischen Kernforschungsinstitut in Genf (vgl. oben) befindet sich ein solcher Elektronenbeschleuniger großen Ausmaßes („*Synchrozyklotron*"; 0.6 GeV). Das „*D*eutsche *E*lektronen-*Sy*nchrotron" („DESY") in Hamburg vermag Elektronen bis zu 7.5 GeV zu beschleunigen. Noch größer ist die

Leistung des seit 1970 in Betrieb befindlichen Elektronenbeschleunigers „SLAC" (Stanford Linear Accelerator) in Palo Alto (USA) (Linearbeschleuniger von rund 3 km Länge, Endenergie von 34 GeV).

Schwere Elementkationen. Die Synthese *superschwerer Elemente* (S. 1977) kann nur durch Beschuss geeigneter Targets mit *hochbeschleunigten schweren Elementkationen* erfolgen. Der der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt zur Verfügung stehende **uni**versal **l**inear **ac**celerator (UNILAC) kann derartige energiereiche Ionen bis hinauf zu Urankationenstrahlen erzeugen.

Kosmische Strahlung. Auf einer außerordentlich starken Beschleunigung der von der Sonne ausgesandten bzw. im Universum herumfliegenden Elementarteilchen durch magnetische Wirbelfelder der Sonne und anderer Fixsterne beruht offenbar die *erstaunlich hohe Energie* (bis 10^{10} und mehr GeV/Teilchen; Teilchen von nahezu Lichtgeschwindigkeit) der aus dem Weltall zu uns dringenden, von V.F. Hess entdeckten **„Höhenstrahlung"** („*Ultrastrahlung*", „*kosmische Strahlung*"). Sie besteht in 30–40 km Höhe – also vor Eintritt in die Erdatmosphäre – aus Kernen von *ungeladenen Teilchen* (z. B. Neutronen, Neutrinos), *elektromagnetischer Strahlung* (Photonen) und *geladenen Teilchen* (ca. 75% Protonen, 20% α-Teichen, 1% schwere Kerne u. a. von B, C, N, O, Ne, Na, Si, P, Ca, V, Fe). Beim Auftreffen dieser **Primärstrahlung** auf die Atmosphäre werden die „Luftmoleküle" zu Protonen, Neutronen, α-Teilchen, Mesonen (π-, K-Mesonen; vgl. Tab. 175), positiven und negativen Elektronen oder großen Kerntrümmern zersplittert und darüber hinaus zu Photonen zerstrahlt. Die so entstehende **Sekundärstrahlung** stößt innerhalb der Lufthülle auf weitere Kerne und löst zusätzliche, zur **Tertiärstrahlung** führende Reaktionen aus, wobei man die Sekundär-und Tertiärstrahlung sogar noch in Bergwerken oder in 1300 m Tiefe des Ozeans nachweisen kann.

Tab. 175 Einige wichtige Elementarteilchen und ihr Bau aus Quarks.[a)]

	Leptonen (Spin 1/2)					**Quarks** (Spin 1/2) (nicht in freiem Zustande existent)			
Substruktur fraglich	Name	Symbol[c)]	Masse[d)] (MeV)	$\tau_{1/2}$ (s)	Ladung[c)] q $\bar{q}$	Name	Symbol[c)] q $\bar{q}$	Masse[d)] (MeV)	Ladung q $\bar{q}$
	e-Neutrinos	ν_e $\bar{\nu}_e$	kleiner	stabil	0 0	up	u $\bar{u}$	300	+2/3 −2/3
	μ-Neutrinos	ν_μ $\bar{\nu}_\mu$	als	stabil	0 0	down	d $\bar{d}$	300	−1/3 +1/3
	τ-Neutrinos	ν_τ $\bar{\nu}_\tau$	0.000 008	stabil	0 0	strange	s $\bar{s}$	450	−1/3 +1/3
	Elektron	e^- e^+	0.5	stabil	−1 +1	charmed	c $\bar{c}$	1 500	+2/3 −2/3
	Myon	μ^- μ^+	106	$\approx 10^{-6}$	−1 +1	bottom[e)]	b $\bar{b}$	4900	−1/3 +1/3
	Tauon	τ^- τ^+	1800		−1 +1	top[f)]	t $\bar{t}$	> 18 000	+2/3 −2/3

	Hadronen									
	Mesonen (Spin 0)[b)]					**Baryonen** (Spin 1/2)[b)]				
Substruktur	Name	Symbol[c)]	Masse[d)] (MeV)	$\tau_{1/2}$ (s)	Quark-struktur	Name	Symbol[c)]	Masse[d)] (MeV)	$\tau_{1/2}$ (s)	Quark-struktur
	Pionen	π^0	135	$< 10^{-16}$	$\bar{u}u/\bar{d}d$	Nukleonen				
		π^+ π^-	140	$\approx 10^{-8}$	$\bar{d}u$	Proton	p^+ p^-	938	stab.	uud
	Kaonen	k^+ $\bar{k}^-$	494	$\approx 10^{-8}$	$\bar{s}u$	Neutron	n $\bar{n}$	940	$\approx 10^3$	udd
		k^0 $\bar{k}^0$	498	$\approx 10^{-10}$	$\bar{s}d$	Hyperonen	Λ^0 $\bar{\Lambda}^0$	1116	$\approx 10^{-10}$	uds
	η-Meson	η^0	549	$\approx 10^{-19}$	$\bar{u}u/\bar{d}d/\bar{s}s$		Σ^+ $\bar{\Sigma}^+$	1189	$\approx 10^{-10}$	uus
	char-	D^0 $\bar{D}^0$	1863		$\bar{u}c$		Σ^0 $\bar{\Sigma}^0$	1192	$\approx 10^{-19}$	uds
	mante	D^+ $\bar{D}^-$	1868		$\bar{d}c$		Σ^- $\bar{\Sigma}^-$	1197	$\approx 10^{-10}$	dds
	Mesonen	η_c^0	2980		$\bar{c}c$		Ξ^0 $\bar{\Xi}^0$	1315	$\approx 10^{-10}$	uss
		B^- $\bar{B}^+$	5260		$\bar{u}b$		Ξ^- $\bar{\Xi}^-$	1321	$\approx 10^{-10}$	dss
		B^0 $\bar{B}^0$	5260		$\bar{d}b$		Λ_c^+ $\bar{\Lambda}_c^+$	2273		udc
		y^0	9460		$\bar{b}b$					

a) Als Träger der in der Natur zu beobachtenden Wechselwirkungen sind zusätzlich folgende Teilchen zu nennen: „*Gluonen*" für die starke Wechselwirkung (S. 85), **„Photonen"** für den Elektromagnetismus (S. 100), **„W- u. Z-Bosonen"** für die schwache Wechselwirkung (S. 85) und **„Gravitonen"** für die Gravitation. – **b)** Man kennt außer den aufgeführten Mesonen (Spin 0; Spinausrichtung ↑↓ der 2 Mesonenquarks) und Baryonen (Spin 1/2; Spinausrichtung ↑↓↑ der 3 Baryonenquarks) auch energiereiche – also schwerere – Mesonen und Baryonen mit paralleler Ausrichtung der Quarkspins (↑↑ bzw. ↑↑↑). Der Gesamtspin beträgt bei ihnen somit 1 bzw. 3/2 (Namen: ϱ-, K*-, Φ-Mesonen; Δ-, Σ*-, Ξ*-, Ω-Baryonen). Teilchen mit Spin 0 oder 1 sind **„Bosonen"**, solche mit Spin 1/2 oder 3/2 **„Fermionen"**. – **c)** Links: Teilchen; rechts: Antiteilchen; Mitte: Teilchen, die zugleich ihr Antiteilchen sind; am Symbol rechts oben: Ladung des Teilchens bzw. Antiteilchens. – **d)** Es handelt sich jeweils um *Ruhemassen* (abgerundet) pro Teilchen. 1 eV ≙ 1.0735×10^{-12} kg. – **e)** Auch „beauty". – **f)** Auch „truth".

Bei der Erforschung der kosmischen Strahlung wurde 1937 von dem amerikanischen Forscher Charles David Anderson, der bereits 1932 das **Positron** (S. 84) als Bestandteil der Höhenstrahlung entdeckt hatte, eine neue Art von Elementarteilchen, das **„Myon"**, gefunden, das wie das Elektron eine *negative* oder *positive Ladung* (μ^-, μ^+), aber eine 206.8 mal *größere Masse* als dieses besitzt (rel. Atommasse ≈ 0.1) und unter Abgabe des Massenunterschieds in Form von kinetischer Energie und von 2 *Neutrinos* (S. 88) rasch in ein *negatives* bzw. *positives Elektron* übergeht (Zerfallshalbwertszeit $\tau_{1/2} = 2.1994 \times 10^{-6}$ s). 1947 wurde dann von C. F. Powell in der Höhenstrahlung das **„Pion"** (**„π-Meson"**) aufgefunden, das schon 12 Jahre vorher (1935) von dem Japaner H. Yukawa vorausgesagt worden war und als *positiv* oder *negativ geladenes Teilchen* (π^+, π^-) eine 272.2fache, als *ungeladenes Teilchen* (π^0) eine 264.2fache Elektronen*masse* besitzt (rel. Atommasse ≈ 0.15). Die geladenen π^+- bzw. π^--Mesonen zerfallen unter Abgabe des Massenunterschieds in Form kinetischer Energie letztendlich in *Elektronen* e^+ bzw. e^- und *Neutrinos* ($\tau_{1/2} = 2.6024 \times 10^{-8}$ s), das ungeladene π^0-Meson ($\tau_{1/2} = 0.84 \times 10^{-16}$ s) ergibt zwei γ-Quanten oder ein e^-/e^+-Paar neben einem γ-Quant. Die geladenen π-Mesonen wandeln sich allerdings zunächst in Myonen gleicher Ladung, letztere in Elektronen gleicher Ladung um, z. B. (über den Pfeilen Halbwertszeiten):

$$\pi^- \xrightarrow{2.6024 \times 10^{-8}\,\mathrm{s}} \mu^- + \bar{\nu}_\mu + \text{Energie}; \qquad \mu^- \xrightarrow{2.1994 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}} e^- + \nu_\mu + \bar{\nu}_e + \text{Energie}.$$

Auf die Erdoberfläche gelangen die Myonen und Pionen teils *unzersetzt* als „*harte kosmische Strahlung*", teils in Form ihrer *Zerfallsprodukte* als „*weiche kosmische Strahlung*".

Im Zuge des *Myonen-* und *Pionenzerfalls* bilden sich die – an verschiedenen Stellen des Buches (z. B. S. 88, 1889) erwähnten – *ungeladenen*, *fast masselosen* **Neutrinos** ν, welche mit Materie praktisch nicht wechselwirken und deshalb Materie (Sterne, Planeten, Organismen) ungehindert durchqueren, sodass sie – einmal erzeugt – Jahrmillionen im Weltall herumgeistern (bzgl. der sehr seltenen Wechselwirkungen von Elektronen-Neutrinos mit Chlor und Gallium vgl. S. 1889). Die μ-Neutrinos und μ-Antineutrinos ν_μ und $\bar{\nu}_\mu$ unterscheiden sich hierbei von den e-Neutrinos und e-Antineutrinos ν_e und $\bar{\nu}_e$ (Bildung z. B. nach: $n \rightarrow p^+ + e^- + \bar{\nu}_e$; $\bar{n} \rightarrow e^+ + \nu_e$) dadurch, dass sie bei der – praktisch nicht erfolgenden – Vereinigung mit Neutronen bzw. Protonen keine Elektronen sondern Myonen liefern: in analoger Weise ergeben die beim *Zerfall von positiv* oder *negativ geladenen Tauonen* τ^+ oder τ^- gebildeten τ-*Neutrinos* oder τ-*Antineutrinos* ν_τ oder $\bar{\nu}_\tau$ bei der – unwahrscheinlichen – Wechselwirkung mit Materie Tauonen. Ein Problem stellte hierbei lange Zeit (seit 1968) der Befund dar, dass der experimentell ermittelte Fluss der Elektronen-Neutrinos von der Sonne (gemessen anhand der Wechselwirkung mit Chlor (in C_2Cl_4) bzw. Gallium Ga, untergebracht in riesigen tiefunterirdischen Tanks) nur etwa ein Viertel der – aufgrund des Sonnenmodells – erwarteten Intensität aufwies. Inzwischen gilt als sicher, dass die Elektronen-Neutrinos auf ihrem Weg vom Zentrum an die Sonnenoberfläche und von dort zur Erde durch *Neutrino-Oszillationen* teilweise in **Myon-** sowie **Tau-Neutrinos** umgewandelt werden, die nicht in gleicher Weise wie die Elektronen-Neutrinos mit Materie wechselwirken. Grundbedingung für eine solche Umwandlung ist, dass Neutrinos *eine von null verschiedene Ruhemasse* haben, was hierdurch bewiesen wurde. Die drei bekannten Neutrinoarten (e, μ, τ) sind demzufolge nur *Überlagerungen von verschiedenen Masse-Eigenzuständen*, welche zwischen den Neutrinoarten umso schneller wechseln können, je „schwerer" d. h. *energiereicher* sie sind (tatsächlich konnte im Falle der durch Höhenstrahlung gebildeten Antineutrinos, deren Energie (10 Milliarden eV) viel größer als die der Sonnen-Antineutrinos (20 Millionen eV) ist, die Umwandlung von Myon- in Tau-Antineutrinos nachgwiesen werden.

Neben den hier und früher erwähnten leichteren Leptonen (Elektronen, Myonen) und den zu den Hadronen (S. 84) zu zählenden Mesonen (π^+, π^-, π^0) sowie Baryonen (Protonen, Neutronen) gibt es noch *geladene schwerere Leptonen sowie geladene und ungeladene schwerere Hadronen*, die meist künstlich durch Beschuss von Materie mit hochbeschleunigten Elektronen oder Protonen erzeugt wurden (man kennt bis heute einige Hundert solcher „Elementarteilchen"). Tab. 175 informiert über einige wichtige Leptonen (Substruktur noch fraglich; möglicherweise Bau aus Präonen) und Hadronen (Bau aus 2 Quarks (Mesonen) bzw. 3 Quarks (Baryonen), vgl. S. 84; Substruktur der Quarks noch fraglich).

Je nach der Energie der zur Bombardierung von Atomkernen benutzten Elementarteilchen sind die Ergebnisse der Umsetzung verschieden. Benutzt man Teilchen verhältnismäßig „*geringer*" *Energie* (bis zu einigen 10 Millionen eV), so findet eine *einfache Kernreaktion* statt, bei welcher das auftreffende Teilchen absorbiert wird oder ein oder zwei Elementarteilchen aus dem getroffenen Kern herausschießt. Sind dagegen die Projektile sehr *energiereich* (einige 100 Millionen eV), so erfolgt eine ausgesprochene *Kernzersplitterung* (engl. „*spallation*"), bei welcher der beschossene Kern bis zu 40 und mehr Masseneinheiten verlieren kann. Besonders interessant ist eine dritte Art der Kernreaktion, die *Kernspaltung* (engl. „*fission*"), bei welcher der Atomkern in zwei Bruchstücke zerfällt. Sie erfolgt bei den instabilen schwereren Kernen häufig schon bei der Bestrahlung mit ganz langsamen Neutronen, bei den stabileren leichten Kernen nur unter der

Einwirkung sehr energiereicher Geschosse. Bei einer vierten Art der Kernreaktion, der *Kernverschmelzung* (engl. „*fusion*“) werden in Umkehrung der Kernspaltung leichte Kerne zu schwereren „zusammengeschweißt“. Im Folgenden werden diese verschiedenen Arten der Kernumwandlung näher besprochen.

2.1.1 Die einfache Kernreaktion

Methoden der Kernumwandlung

Zur einfachen Kernumwandlung werden *Heliumkerne*, *Wasserstoffkerne*, *Neutronen* und *schwerere Kerne* mit einer kinetischen Energie bis zu einigen 10 MeV oder kurzwellige γ-*Strahlen* verwendet. Die Einwirkung von α-Teilchen, Protonen, Deuteronen, Neutronen und γ-Strahlen führt hierbei in der Regel zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Kernladungszahl des beschossenen Elements um maximal 2 Einheiten. Beispielsweise lässt sich Beryllium ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ durch Beschuß mit α-Teilchen unter Herausschleuderung eines Deuterons ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$, Protons ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ bzw. Neutrons ${}^{1}_{0}\mathrm{n}$ in das im Periodensystem rechts stehende nächste Element Bor bzw. übernächste Element Kohlenstoff umwandeln:

$$ {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{11}_{5}\mathrm{B}; \qquad {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{12}_{5}\mathrm{B}; \qquad {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{12}_{6}\mathrm{C}. $$

In analoger Weise verwandelt sich ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ bei der Einwirkung von Protonen in den rechten oder linken Periodennachbarn Bor oder Lithium, bei der Einwirkung von Deuteronen in Lithium, bei der Einwirkung von Neutronen in Lithium oder ein massenreicheres Berylliumisotop und bei der Einwirkung von γ-Strahlen in Lithium oder ein massenärmeres Berylliumisotop.

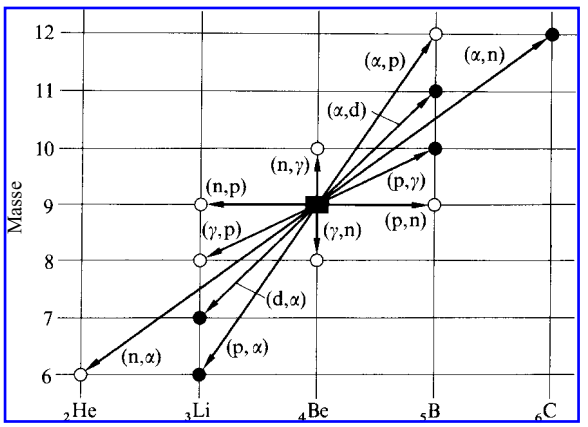


Fig. 383 „Umwandlungsspinne“ des Berylliumkerns ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$.
● = stabile Endkerne
○ = radioaktive Endkerne

In übersichtlicher Form lassen sich die besprochenen Prozesse durch eine **„Umwandlungsspinne“** des Berylliumkerns ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ darstellen (vgl. Fig. 383). Die möglichen Elementumwandlungen sind hierbei durch Klammerausdrücke symbolisiert, wobei in der Klammer zuerst das eingeschossene Teilchen, dann das abgestrahlte Teilchen genannt wird. Demgemäß vereinfachen sich etwa die oben wiedergegebenen drei Prozesse zu:

$$ {}^{9}_{4}\mathrm{Be}\ (\alpha, \mathrm{d})\ {}^{11}_{5}\mathrm{B}; \qquad {}^{9}_{4}\mathrm{Be}\ (\alpha, \mathrm{p})\ {}^{12}_{5}\mathrm{B}; \qquad {}^{9}_{4}\mathrm{Be}\ (\alpha, \mathrm{n})\ {}^{12}_{6}\mathrm{C}. $$

Besondere Bedeutung besitzt die Methode der einfachen Kernumwandlung mit leichten und schweren Kernen sowie Neutronen bei der Gewinnung der nicht oder nur in Spuren natürlich vorkommenden Elemente der Ordnungszahl 43 (*Technetium*; vgl. S. 1621), 61 (*Promethium*; S. 1933) 85 (*Astat*; S. 443), 87 (*Francium*; S. 1273), > 92 (*Transurane*; S. 1951) und >103 (*Transactinoide*; S. 1979). Nachfolgend sei auf Einzelheiten einfacher Kernreaktionen näher eingegangen.

Kernumwandlung mit Heliumkernen

Trifft ein Heliumkern (α-Teilchen) auf einen Atomkern auf, so wird er von diesem im Allgemeinen nicht einfach nur „eingefangen“ (Beispiel: ${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{11}_{5}\mathrm{B}$), sondern schleudert beim Aufprall meist zugleich einen Kernbaustein – ein Proton oder ein Neutron – heraus.

Emission von Protonen. Wird ein Proton aus dem Atomkern herausgeschleudert, so entsteht aus einem Element E der Kernladung k und der Masse m ein Element der Kernladung $k+1$ und Masse $m+3$:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m+3}_{k+1}\mathrm{E}', \tag{1} $$

weil das herausgeschleuderte Proton von den in Form des Heliumkerns zugeführten 2 Ladungs- und 4 Masseneinheiten 1 Ladungs- und 1 Masseneinheit mit sich führt.

Der älteste – schon historisch gewordene – Versuch dieser Art wurde im Jahre 1919 von dem englischen Physiker Lord Rutherford durchgeführt (*erste geglückte Elementumwandlung*). Er ließ die beim Zerfall von ${}^{212}_{83}\mathrm{Bi}$ freiwerdenden, sehr energiereichen α-Strahlen (6 MeV) auf *Stickstoffgas* einwirken und beobachtete auf einem dahinter gestellten Leuchtschirm neben den hellen Lichtblitzen der auftreffenden Heliumkerne (Reichweite bis 7 cm) auch *schwächere Szintillationen* (Reichweite bis 40 cm). Durch exakte mathematische Analyse des Phänomens konnte er zeigen, dass diese schwächeren Lichtblitze von *Wasserstoffkernen* herrührten.

Entsprechend der allgemeinen Gleichung (1) besitzt der bei der Beschießung von Stickstoff mit Heliumkernen neben Wasserstoff gebildete Sauerstoff die rel. Atommasse 17:

$$ {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{17}_{8}\mathrm{O}. \tag{2} $$

Da die Reaktion (2) mit einem *Massenzuwachs* von 16.999130 $({}^{17}_{8}\mathrm{O}) + 1.007825$ $({}^{1}_{1}\mathrm{H}) - 14.003074$ $({}^{14}_{7}\mathrm{N}) - 4.002603$ $({}^{4}_{2}\mathrm{He}) = 0.001278$ g verknüpft ist, der einer Energiemenge von $0.001278 \times 931.5 = 1.19$ MeV entspricht, benötigt man für diese Umsetzung α-Teilchen von *ausreichend hoher Energie*. Man nimmt an, dass sich beim Beschuss von Elementkernen ${}^{m}_{k}\mathrm{E}$ energiereiche „*Zwischenkerne*“ („*Compound-Kerne*“) ${}^{m+4}_{k+2}\mathrm{E}$ bilden (hier ${}^{19}_{9}\mathrm{F}^{*}$), die dann Protonen oder Neutronen (s. unten) abgeben (hier ${}^{19}_{8}\mathrm{F}^{*} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O}$ bzw. ${}^{17}_{9}\mathrm{F}$; das Verzweigungsverhältnis hängt von der Energie der α-Teilchen ab).

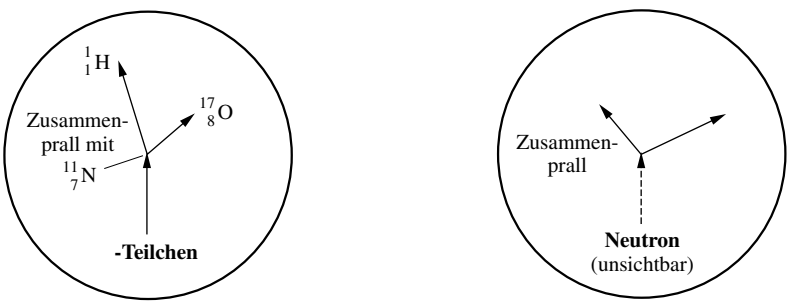


Fig. 384 Schematische Darstellung der Wilson-Aufnahme einer Kernumwandlung durch α-Teilchen bzw. Neutron.

Das Einfangen des α-Teilchens und die Entstehung zweier neuer Kerne bei der Kernreaktion (2) können dem Auge direkt *sichtbar gemacht* werden: Lässt man den Vorgang sich in einer mit gesättigtem Wasser- oder Alkoholdampf gefüllten Kammer (**„Wilson-Kammer“**, „*Nebelkammer*“) abspielen, in der man durch plötzliche Expansion (Abkühlung!) einen vorübergehenden Zustand der Übersättigung erzeugt, so wirken die längs der Bahn der Atomtrümmer durch Zusammenstoß mit Gasmolekülen erzeugten Ionen (vgl. S. 1890) als Kondensationskeime für Wasser- bzw. Alkoholtröpfchen (die Ionisationen durch α-, β- und γ-Strahlen verhalten sich etwa wie 100 000 : 100 : 1; daher sind Bahnspuren von α-Teilchen in der Nebelkammer besonders stark ausgeprägt). Bei geeigneter Beleuchtung kann man daher die Bahnen als weiße „Kondensstreifen“ auf dunklem Hintergrund sehen oder photographieren. Auf solchen „*Nebelaufnahmen*“ finden sich nun (Fig. 384) gelegentlich Bahnen von Heliumkernen, die an einer Stelle *plötzlich abbrechen* (Einfangen des Teilchens durch einen Stickstoffkern), während gleichzeitig *zwei neue Bahnspuren* von dieser Stelle ausgehen: eine dünne Spur des ausgeschleuderten Wasserstoffkerns und eine kräftige Spur des Sauerstoffkerns. Eine Analyse der Impulsbedingungen bei der Gabelung ergibt dabei in Übereinstimmung mit der obigen Reaktionsgleichung (2) die Massen 1 und 17. Eine solche Atomumwandlung findet allerdings bei Verwendung von α-Strahlen aus natürlichen radioaktiven Quellen nur *äußerst selten* statt.

In derselben Weise, in der man Stickstoff durch Bombardieren mit α-Strahlen in Sauerstoff überführen kann, kann man gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (1) z. B. auch „Lithium“ in Beryllium, „Bor“ in Kohlenstoff, „Fluor“ in Neon, „Natrium“ in Magnesium, „Magnesium“ in Aluminium, „Aluminium“ in Silicium, „Silicium“ in Phosphor, „Phosphor“ in Schwefel oder „Calcium“ in Scandium umwandeln. Die Gesamtzahl bisher festgestellter derartiger (α, p)-Prozesse beträgt über 40.

Emission von Neutronen. Bei der Bombardierung von Atomkernen mit Heliumkernen können statt Protonen auch Neutronen herausgeschossen werden. In diesem Falle entsteht aus dem Element E von der Kernladung k und der Masse m ein Element von der Kernladung $k + 2$ und der Masse $m + 3$:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m+3}_{k+2}\mathrm{E}'. \quad (3) $$

Eine besonders wichtige Reaktion dieser Art ist die Umsetzung zwischen „Helium"- und „Beryllium"-kernen, die zur Bildung von Neutronen und Kohlenstoff führt:

$$ {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{12}_{6}\mathrm{C}. \quad (4) $$

Sie diente und dient noch als besonders einfache und ergiebige Neutronenquelle (**„Neutronenkanone"**) zur *Laboratoriumsdarstellung von Neutronen* für weitere Atomumwandlungen (S. 1906). Und zwar benutzt man zu diesem Zwecke ein in ein Glasröhrchen eingeschmolzenes Gemisch von z. B. α-strahlendem *Radium*- ($^{226}_{88}$Ra) bzw. *Americium*salz ($^{241}_{95}$Am) mit metallischem *Beryllium*pulver oder eine in einen Edelstahlbehälter eingeschweißte Polonium-Beryllium-, Plutonium-Beryllium bzw. Americium-Beryllium-Legierung. Die durch α-Beschuss in geringer Ausbeute gebildeten Neutronen (ca. 30 Neutronen pro 1 000 000 α-Teilchen), die im Falle der Verwendung von Radium eine maximale kinetische Energie von 7.8 Millionen eV (entsprechend einer Anfangsgeschwindigkeit von 39 000 km/sec) besitzen, durchdringen als ungeladene Teilchen leicht die Gefäßwand und können so zur Einwirkung auf außerhalb des Glasröhrchens befindliche Materie gebracht werden. Höhere Neutronenintensitäten und -energien erreicht man durch Verwendung Cyclotron-beschleunigter α-Teilchen. Über weitere Neutronenquellen s. S. 1908, 1912, 1925, 1967.

Bei der Durchführung der Reaktion (4) wurden die Neutronen im Jahre 1930 von den deutschen Physikern W. Bothe und H. Becker erstmals *entdeckt*. Allerdings hielten die beiden Forscher die Neutronenstrahlung wegen ihres großen Durchdringungsvermögens zunächst für eine *energiereiche γ-Strahlung*. Das Ehepaar Joliot-Curie zeigte 1931, dass diese Strahlung aus Paraffinwachs Protonen hoher Energie herauszuschießen in der Lage ist, und der englische Physiker J. Chadwick bewies dann 1932 im Laboratorium von E. Rutherford, dass es sich in Wirklichkeit nicht um γ-Strahlen, sondern um *ungeladene Teilchen von der Masse* 1 (rel. Atommasse: 1.008665012) handelt, die 12 Jahre vorher (1920) schon von Rutherford postuliert worden waren und für die W. D. Harkins 1921 den Namen **„Neutronen"** vorgeschlagen hatte (Symbol: n). Die Neutronen sind im freien Zustande *radioaktiv* und zerfallen mit einer Halbwertszeit von 10.6 Minuten unter *β*-Strahlung in Protonen: ${}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p}^{+} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^{-} + \bar{\nu}_{\mathrm{e}}$ (S. 88). Entsprechend der Kernladung 0 ist das Neutron im Periodensystem *vor dem Wasserstoff* einzureihen. Da es *keine Außenelektronen* besitzt und daher auch keine *chemischen Verbindungen* einzugehen in der Lage ist, ist es *chemisch inaktiv*.

Gemäß der durch Gleichung (3) wiedergegebenen Atomumwandlungsmethode kann man z. B. „Lithium" in Bor, „Bor" in Stickstoff, „Kohlenstoff" in Sauerstoff, „Stickstoff" in Fluor, „Fluor" in Natrium, „Natrium" in Aluminium, „Magnesium" in Silicium, „Aluminium" in Phosphor, „Silicium" in Schwefel, „Phosphor" in Chlor oder „Kalium" in Scandium überführen. Insgesamt kennt man bereits weit über 100 solcher (α,n)-Prozesse. Bei genügend großem Energiegehalt der Heliumkerne können auch mehrere (z. B. bis zu 9) Neutronen aus dem getroffenen Atomkern ausgeschleudert werden. So sind über 60 (α,2n)- und über 60 (α, 3n)-Prozesse bekannt. Obwohl die schweren Kerne die α-Partikel wesentlich stärker als die leichten abstoßen, sind auch einige von ihnen durch Heliumkerne hoher Energie (bis 300 MeV) umgewandelt worden, z. B.: ${}^{75}_{33}\mathrm{As} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{78}_{35}\mathrm{Br}$.

Kernumwandlung mit Wasserstoffkernen

Wegen der geringeren erforderlichen kinetischen Energie (vgl. S. 1902) werden die Wasserstoffkerne zum Unterschied von den Heliumkernen durch fremde Kerne häufig nur *eingefangen*, ohne dass es zur Emission irgendwelcher Kernbestandteile kommt. Andererseits können aber auch wie bei der Beschießung mit Heliumkernen Kernbausteine des bombardierten Atomkerns – Heliumkerne, Wasserstoffkerne, Neutronen – *herausgeschossen* und bei genügend hoher Energie sogar *gespalten* werden.

Einfangen von Wasserstoffkernen. Bei der einfachen Aufnahme von Wasserstoffkernen entsteht entsprechend der Vermehrung der positiven Kernladung um 1 Einheit unter gleichzeitiger Abgabe eines γ-Quants das im Periodensystem auf das Ausgangselement folgende Element:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}_{0}h\nu + {}_{k+1}\mathrm{E}'. \quad (5) $$

Die Masse dieses Elements ${}_{k+1}\mathrm{E}$ ist je nachdem, ob Protonen oder Deuteronen zur Anwendung gelangen, um 1 oder 2 Einheiten größer als die des ursprünglichen Grundstoffs (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{m+1}_{k+1}\mathrm{E}'$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{m+2}_{k+1}\mathrm{E}'$).

So kann man auf diese Weise z. B. „Lithium" in Beryllium, „Beryllium" in Bor, „Kohlenstoff" in Stickstoff, „Fluor" in Neon oder „Silicium" in Phosphor umwandeln. Über 25 derartige (p, γ)-Prozesse sind bekannt.

Emission von α-Teilchen. Werden bei der Beschießung von Atomkernen mit Wasserstoffkernen Heliumkerne aus den Atomkernen herausgeschossen, so haben wir eine Umkehrung der Kernreaktion (1) vor uns:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}_{2}\mathrm{He} + {}_{k-1}\mathrm{E}'. \tag{6} $$

Die Masse des entstehenden, im Periodensystem links vom Ausgangselement stehenden Grundstoffs ist je nach der Art der verwendeten Wasserstoffkerne (^{1}H oder ^{2}H) um 3 oder 2 Einheiten kleiner als die des ursprünglichen Elements (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{m-3}_{k-1}\mathrm{E}'$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{m-2}_{k-1}\mathrm{E}'$). Ein Beispiel für diesen Reaktionstypus ist die Umwandlung von „Lithium“ ${}^{7}_{3}$Li durch Protonen in Helium ${}^{4}_{2}$He:

$$ {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}. \tag{7} $$

Eine der Reaktion (7) ganz entsprechende Reaktion gibt das leichtere Lithiumisotop ${}^{6}_{3}$Li mit Deuteronen:

$$ {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}\,. \tag{8} $$

Die dabei gebildeten α-Teilchen besitzen eine höhere kinetische Energie (11 MeV je Teilchen) als alle aus natürlichen radioaktiven Prozessen stammenden α-Strahlen; doch lassen sich im Cyclotron heute um 3–4 Zehnerpotenzen höhere Energien von Heliumkernen erzeugen. Auch das Berylliumnuklid ${}^{9}_{4}$Be geht bei der Beschießung mit Deuteronen in zwei Heliumkerne über: ${}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (bezüglich des entstehenden Tritiums ${}^{3}_{1}$H vgl. auch Gl. (10) und (16)).

Sonstige Beispiele für den Reaktionstypus (6) sind die Umwandlungen von „Beryllium“ in Lithium, „Bor“ in Beryllium, „Kohlenstoff“ in Bor, „Stickstoff“ in Kohlenstoff, „Fluor“ in Sauerstoff, „Natrium“ in Neon, „Magnesium“ in Natrium, „Aluminium“ in Magnesium, „Silicium“ in Aluminium oder „Eisen“ in Mangan. Die Gesamtzahl der bisher untersuchten (p, α)- und (d, α)-Prozesse beträgt über 50.

Emission von Protonen. Werden bei der Beschießung mit Wasserstoffkernen Wasserstoffkerne aus anderen Atomkernen herausgeschossen, so kommt es naturgemäß nicht zu einer Elementumwandlung, da bei der Kernreaktion die Zahl der Kernprotonen in den Atomen des bombardierten Elements unverändert bleibt:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}_{1}\mathrm{H} + {}_{k}\mathrm{E}. \tag{9} $$

Wohl aber geben solche Kernprozesse zur Bildung isotoper Kerne Veranlassung, wenn die aufgenommenen und abgegebenen Wasserstoffkerne verschiedene Masse haben. Bombardiert man beispielsweise Elemente mit Deuteronen oder Tritonen und werden dabei Protonen emittiert, so gelangt man zu Isotopen mit einer um 1 bzw. 2 Einheiten größeren Masse (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m+1}_{k}\mathrm{E}$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m+2}_{k}\mathrm{E}$).

Ein besonders interessanter Fall dieser Art liegt bei der Kernreaktion

$$ {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \tag{10} $$

(Energieentwicklung 4 MeV) vor, bei der M. L. E. Oliphant, P. Harteck und E. Rutherford 1934 erstmals ein *Wasserstoffisotop der rel. Masse* 3 („*Tritium*“ T; vgl. S. 273) entdeckten, das mit einer Halbwertszeit von 12.346 Jahren unter β-Strahlung in ${}^{3}_{2}$He (s. auch unten) übergeht: ${}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$. In analoger Weise lassen sich „Lithium“, „Beryllium“, „Bor“, „Kohlenstoff“, „Stickstoff“, „Natrium“ oder „Aluminium“ in schwerere Isotope verwandeln. Insgesamt kennt man bereits über 160 solcher (d, p)-Prozesse. Weiterhin sind rund 15 (t, p)-Prozesse bekannt.

Emission von Neutronen. Die Bombardierung von Atomkernen mit Wasserstoffkernen unter Emission von Neutronen führt zur Bildung von Elementen, die im Periodensystem rechts vom Ausgangselement stehen:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}_{0}\mathrm{n} + {}_{k+1}\mathrm{E}'. \tag{11} $$

Je nach der Anwendung von Protonen, Deuteronen oder Tritonen ist die Masse dieses Elements ${}_{k+1}$E gleich der Masse des Ausgangselements (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}_{k+1}{}^{m}\mathrm{E}'$) oder um 1 bzw. 2 Einheiten größer (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m+1}_{k+1}\mathrm{E}'$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m+2}_{k+1}\mathrm{E}'$). Vielfach werden auch 2 oder mehr (bis zu 14) Neutronen ausgeschleudert (rund 120 bisher bekannte (p, 2n)- und (d, 2n)-Prozesse, über 70 (p, 3n)- und (d, 3n)-Fälle).

Eine besonders interessante Reaktion der Art (11) ist die Umsetzung von Deuteronen mit Deuterium – vgl. (10) – :

$$ {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} \tag{12} $$

(Energieentwicklung 3.2 MeV), welche zur Bildung von *Helium mit der rel. Atommasse* 3 führt (S. 419). Ein solches Helium wäre ein idealer Füllstoff für Gasballons und Luftschiffe, da es als Helium-Isotop ebenso unentflammbar und reaktionsträge wie das gewöhnliche Helium und dabei um 25 % leichter als

dieses ist. Wegen der kleinen Ausbeuten bei künstlichen Elementumwandlungen[9,10] ist aber an eine präparative Auswertung von Gleichung (12) vorerst noch nicht zu denken. Dagegen lässt sich die Reaktion (12) als ergiebige *künstliche* – d.h. von radioaktiven Stoffen (wie im Falle (4)) unabhängige – *Neutronenquelle* (vgl. S. 1902) benutzen. So kann man auf diesem Wege mit dem Zyklotron unter günstigen Bedingungen Neutronenintensitäten schaffen, die sonst nur ein Gemisch von 100 kg Emanation und Beryllium ergeben würde. Die Energie der Neutronen kann bei Verwendung entsprechend *energiereicher* Deuteronen bis auf 20 MeV gesteigert werden. Auch die Einwirkung Zyklotron-beschleunigter Deuteronen auf Tritium ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (absorbiert an Titan oder Zirconium) oder auf Beryllium ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ wird zur Erzeugung von Neutronen hoher Energie herangezogen:

$$ {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}; \qquad {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{10}_{5}\mathrm{B}. $$

Als weitere Beispiele für den Reaktionstypus (11) seien erwähnt: die Umwandlungen von „Lithium" in Beryllium, „Bor" in Kohlenstoff, „Kohlenstoff" in Stickstoff, „Stickstoff" in Sauerstoff, „Sauerstoff" in Fluor, „Fluor" in Neon, „Natrium" in Magnesium oder „Aluminium" in Silicium. Die Gesamtzahl der bisher bekannten (p, n)- und (d, n)-Prozesse beträgt mehrere hundert.

Emissionen von β^+-Teilchen (Positronen). Die erwähnten *Isotone* (verschiedene Protonen-, gleiche Neutronenzahl) sind infolge des Protonenüberschusses häufig β^+-Strahler (vgl. S. 1883; für Beispiele vgl. S. 1913). *Bedienungsleichte kompakte Zyklotrone* ermöglichen in Kliniken die Herstellung kurzlebiger, positronenliefernder Nuklide (z. B. ${}^{11}_{6}\mathrm{C}$, ${}^{13}_{7}\mathrm{N}$, ${}^{15}_{8}\mathrm{O}$, ${}^{18}_{9}\mathrm{F}$) durch Beschuss geeigneter Targetkerne mit Zyklotron-beschleunigten Protonen oder Deuteronen am Ort ihrer Anwendung (essentiell in Zentren für die **P**ositronen-**E**missions-**T**omographie = PET).

Kernumwandlung mit Neutronen

Einfangen von Neutronen. Erfolgt bei der Beschießung eine einfache Aufnahme des Neutrons durch den bombardierten Kern, so entsteht unter gleichzeitiger Ausstrahlung eines γ-Quants ${}^{0}_{0}h\nu$ ein Isotop des ursprünglichen Elements E:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{0}_{0}h\nu + {}^{m+1}_{k}\mathrm{E}. \tag{13} $$

Diese Art der Atomumwandlung ist heute *bei fast jedem Element* bekannt (festgestellt wurden bisher mehrere hundert derartige (n, γ)-Prozesse) und gelingt naturgemäß besonders leicht mit *langsamen* Neutronen (Energie um 1 eV). Solche Neutronen geringer Energie entstehen, wenn man schnelle Neutronen durch Wasser H_2O oder festes Paraffin C_mH_n hindurchtreten lässt, wobei sie infolge elastischer Zusam-

[9] **Trefferhäufigkeit von α-Teilchen.** Von 100000 α-Teilchen stößt durchschnittlich nur ein einziges in geeigneter Weise mit einem Stickstoffkern zusammen. Daher ist auch eine *chemische Isolierung* und *Charakterisierung* der bei der Kernreaktion (2) entstehenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sehr erschwert, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt: 1 g Radium entwickelt pro Jahr in Form von α-Strahlung 167 mm^3 Helium (S. 1890). Erzeugte jedes Heliumatom ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom, so entstünden – da dann auf 2 Heliumatome 1 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffmolekül entfielen – in 1 Jahr je rund 80 mm^3 Wasserstoff und Sauerstoff. Da aber von 100000 Heliumkernen nur einer wirksam ist, entwickeln sich bei einer einjährigen Bestrahlung von Stickstoff mit 1 g Radium nur je $80 : 100000 = 0.0008$ mm^3 (d.h. rund ${}^{1}/_{1000}$ Kubikmillimeter!) Wasserstoff und Sauerstoff (ermittelbar mit Methoden von A. Paneth, der diese für Altersbestimmungen nach der Heliummethode (S. 1896) entwickelte). Demgegenüber ist bei Verwendung Zyklotron-beschleunigter α-Teilchen infolge der höheren α-Strahlen-Intensität und der vermehrten Trefferausbeute die Gewinnung wägbarer Mengen von Kernreaktionsprodukten in erträglichen Reaktionszeiten durchaus möglich.

[10] **Trefferhäufigkeit von Protonen.** Dass die 1932 von J. D. Cockroft und E. T. S. Walton als erste mit künstlich beschleunigten Geschossen erzwungene Transmutation (7) nicht dazu dienen kann, um Helium in messbaren Mengen aus Lithium und Wasserstoff zu erzeugen, sei wieder an Hand eines *Zahlenbeispiels* erläutert: Wendet man bei der Reaktion (7) Protonen mit einer Energie von 0.2 MeV an, so dringt unter rund 100 Millionen Wasserstoffkernen nur ein einziger in einen Lithiumkern ein. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass es sich – um einen früher (S. 89) gebrauchten Vergleich heranzuziehen – darum handelt, in einem Raum von 1000 Kubikmetern einen bestimmten Kubikmillimeter zu treffen, ohne zu zielen! Würde man einen Protonenstrom von 1 Milliampere Stärke (das ist die obere zur Zeit in Atomumwandlungs-Apparaturen erreichbare Grenze) ein ganzes Jahr lang auf Lithium richten, so entstünde in diesem Zeitraum nicht viel mehr als ${}^{1}/_{10}$ Kubikmillimeter Helium! An eine Umwälzung unserer „*Stoffwirtschaft*" durch das Verfahren der Beschießung von Atomkernen mit *Protonen* oder *Deuteronen* ist also wie im Falle der Beschießung von Atomkernen mit *Heliumkernen* (S. 1905) nicht zu denken. Gleiches gilt für die Frage einer etwaigen Umgestaltung unserer „*Energiewirtschaft*" durch die obigen Arten der Kernumwandlung. Zwar liefert der einzelne Kernvorgang (7) für je 0.2 MeV aufgewandter Energie als Äquivalent für den dabei auftretenden Massenverlust von 0.001863 g/mol nach Abzug der 0.2 MeV einen Betrag von 17.3 MeV in Form kinetischer Energie der beiden entstehenden Heliumatome. Da aber 100 Millionen Wasserstoffkerne von 0.2 MeV Energie notwendig sind, um diese 17.3 Millionen eV zu erzeugen, muss in summa zur Gewinnung einer bestimmten Energiemenge doch ein millionenmal größerer Energiebetrag aufgewendet werden. Im Gegensatz dazu haben die durch *Neutronen* bei den schwersten Atomkernen (ab Th) ausgelösten Kern-*Kettenreaktionen* (S. 1922) eine Umwälzung der Stoff- und Energieerzeugung eingeleitet.

menstöße mit Wasserstoffkernen ihre Energie vermindern. Die Einfangreaktion (13) ist besonders wichtig bei den schweren Elementen (S. 1915), dient aber ebenso bei leichteren Kernen zur Gewinnung von Isotopen (z. B. $^{23}_{11}Na \rightarrow {}^{24}_{11}Na$; $^{27}_{13}Al \rightarrow {}^{28}_{13}Al$; $^{63}_{29}Cu \rightarrow {}^{64}_{29}Cu$).

Emission von β^--Teilchen (Negatronen). Die erwähnten *Isotope* (gleiche Protonen-, verschiedene Neutronenzahl), die sich naturgemäß von den Mutterisotopen chemisch nicht abtrennen lassen, sind infolge des Neutronenüberschusses im Allgemeinen β^--Strahler (vgl. S. 88, 1912). Hiervon macht man bei der von G. v. Hevesy (Nobelpreis 1943) eingeführten **„Aktivierungsanalyse“**[11] Gebrauch, bei der ein – z. B. nur in Spuren vorhandenes – Element (in Gesteinen, Legierungen oder anderen Stoffen) durch Neutronenbeschuss zu einem radioaktiven Isotop aktiviert und mittels der so erzeugten Strahlung (meist γ-Strahlung) identifiziert wird (aus Halbwertszeit und γ-Strahlenintensität lässt sich die Art und Menge der Spurenelemente ableiten). So kann man etwa $^{55}_{25}Mn$, $^{75}_{33}As$ oder $^{197}_{79}Au$ mit Neutronen zu radioaktiven Isotopen $^{56}_{25}Mn$, $^{76}_{33}As$ bzw. $^{198}_{79}Au$ aktivieren, die mit Halbwertszeiten von 2.58 Stunden bzw. 26.4 Stunden bzw. 2.695 Tagen unter Aussendung von β^-- und γ-Strahlen zerfallen, wobei die Empfindlichkeit der Analysenmethode so groß ist, dass sich noch Mengen bis herab zu 10^{-10} g nachweisen lassen.

1936 zeigte E. Fermi als erster, dass eine Reihe von Elementen bei der Bestrahlung mit Neutronen radioaktiv wurden. Im gleichen Jahr wies G. v. Hevesy die Anwesenheit von 0.01 % Dy in einem Y-Präparat sowie von Spuren Eu in Gd-Präparaten nach, indem er die Proben mit Neutronen aus einer Ra-Be-Quelle bestrahlte. Eine eindrucksvolle Aktivierungsanalyse wurde 1961 mit einer Milligramm-Menge einer Haarsträhne von Napoleon I. durchgeführt, die seinerzeit einen Tag nach seinem Tod auf der Insel St. Helena (5. Mai 1821) abgeschnitten und seitdem aufbewahrt worden war. Sie führte zu dem Schluss, dass Napoleon offensichtlich keines natürlichen Todes starb, sondern das Opfer einer Arsenvergiftung wurde. Man konnte nicht nur die Anwesenheit und Menge von Arsen sicherstellen, sondern durch schrittweise Ermittlung des Arsengehalts in einigen 13 cm langen, dem Wachstum eines Jahres entsprechenden Haaren sogar zeigen, dass das Arsen während dieser einjährigen Zeitperiode mit Unterbrechungen gegeben wurde und zu welchen Zeitpunkten dies geschah.

Des Weiteren kann der Neutronenbeschuss in Verbinung mit der Elektronenemission auch zur **Dotierung von Halbleitern**[11] wie etwa Silicium genutzt werden: $^{30}_{14}Si + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{31}_{14}Si \rightarrow {}^{31}_{15}P + {}^{0}_{-1}e^- + \gamma$.

Emission von Neutronen. In gleicher Weise wie bei (13) entsteht ein Isotop (Masse $m - 1$ statt $m + 1$) des beschossenen Elements (z. B. $^{99}_{42}Mo$ aus $^{100}_{42}Mo$), wenn beim Aufprall des Neutrons 2 Neutronen aus dem Kern geschleudert werden ($^{m}_{k}E + {}^{1}_{0}n \rightarrow 2\,{}^{1}_{0}n + {}^{m-1}_{k}E$; Dutzende bisher bekannter (n, 2n)-Prozesse). Das Neutron muss dabei mindestens eine Energie von 8 MeV besitzen, da die Bindungsenergie des Neutrons in den meisten Kernen rund 8 MeV beträgt (S. 1893). Für das Herausschießen von 3 Neutronen – (n, 3n)-Prozesse – ist dementsprechend eine Mindestenergie des Neutrons von 16 (= 24–8) MeV erforderlich.

Emission von Protonen. Werden bei der „Bombardierung“ mit (energiereichen) Neutronen Protonen aus dem Atomkern herausgeschossen, so entsteht in Umkehrung des Reaktionstypus (11) der im Periodensystem vor dem Ausgangselement stehende Grundstoff:

$$^{m}_{k}E + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}_{k-1}{}^{m}E' \,. \qquad (14)$$

Ein besonders wichtiges Beispiel hierfür ist die – auch in der Natur sich abspielende (S. 1912) – Umwandlung von $^{14}_{7}N$ in ein β^--strahlendes und dadurch in $^{14}_{7}N$ zurückverwandeltes Kohlenstoffisotop der Masse 14:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{14}_{6}C; \qquad {}^{14}_{6}C \rightarrow {}^{0}_{-1}e^- + {}^{14}_{7}N + \bar{\nu}_e \,.$$

Man benutzt dieses Isotop als radioaktiven Indikator zur Aufklärung von Mechanismen organischer Reaktionen und zur geschichtlichen Altersbestimmung pflanzlicher und tierischer Organismen (vgl. „Kohlenstoffuhr“, S. 1914).

Auf analoge Weise kann man z. B. „Fluor“ in Sauerstoff, „Natrium“ in Neon, „Magnesium“ in Natrium, „Aluminium“ in Magnesium, „Schwefel“ in Phosphor, „Chrom“ in Vanadium, „Eisen“ in Mangan, „Nickel“ in Cobalt, „Zink“ in Kupfer, „Palladium“ in Rhodium umwandeln usw. Rund 100 derartige (n, p)-Prozesse sind bis heute bekannt.

Anstelle des Protons $^{1}_{1}H$ (p) kann bei Einwirkung schneller Neutronen, z. B. auch ein Triton $^{3}_{1}H$ (t) aus einem Atomkern herausgeschossen werden. So können energiereiche, aus kosmischen Prozessen stammende

[11] **Literatur.** J. W. Winchester: „*Radioactivation Analysis in Inorganic Chemistry*“, Progr. Inorg. Chem. **2** (1960) 1–32; D. H. F. Atkins, A. A. Smales: „*Activation Analysis*“, Adv. Inorg. Radiochem. **1** (1959) 315–345; V. Krivan: „*Entwicklungsstand und Bedeutung der Aktivierungsanalyse*“, Angew. Chem. **91** (1979) 132–155; Int. Ed. **18** (1979) 123; J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson: „*Advances in Activation Analysis*“, Acad. Press, London 1969 (Bd. **1**), 1972 (Bd. **2**); S. S. Nargolwalla, E. P. Przybylowicz: „*Activation Analysis with Neutron Generators*, Wiley, New York 1973; D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste: „*Neutron Activation Analysis*“, Wiley, New York 1972; P. Kruger: „*Principles of Activation Analysis*“, Wiley, New York 1971; F. Kuchar: „*Halbleiterdotieren mit Neutronen*“, Spektrum der Wissenschaft (Sept. 1999) 80–84.

Neutronen gemäß $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{12}_{6}C$ aus Luftstickstoff Tritium bilden, woher in der Hauptsache der geringe Gehalt der Atmosphäre an $^{3}_{1}H$ (vgl. S. 1914) und an $^{3}_{2}He$ ($^{3}_{1}H$ geht als β-Strahler in $^{3}_{2}He$ über) stammt.

Emission von α-Teilchen. Das Herausschießen von Heliumkernen durch energiereiche Neutronen führt in Umkehrung von Reaktionstypus (3) zur Bildung eines im Periodensystem zwei Stellen vor dem Ausgangsstoff stehenden Elements:

$$ {}^{m}_{k}E + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{m-3}_{k-2}E' . \qquad (15)$$

Man verwendet diesen Reaktionstyp z. B. zur Umwandlung von Lithium $^{6}_{3}Li$ in Tritium $^{3}_{1}H$ im Kernreaktor:

$$ {}^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H . \qquad (16)$$

Das Tritium (S. 273) wird hierbei vom Uran als UT_3 absorbiert und beim Erhitzen auf 500 °C wieder abgegeben. Es kann zur Trennung vom Helium auch in T_2O umgewandelt werden, das sich leicht von He abtrennen lässt.

In analoger Weise entsteht z. B. aus „Bor" Lithium, aus „Aluminium" Natrium, aus „Phosphor" Aluminium, aus „Chlor" Phosphor, aus „Scandium" Kalium, aus „Mangan" Vanadium, aus „Cobalt" Mangan, aus „Germanium" Zink, aus „Thorium" Radium usw. Gesamtzahl der bisher festgestellten (n, α)-Prozesse über 50.

Da die Neutronen als *ungeladene Teilchen* die Atome eines Gases frei durchfliegen, ohne sie zu ionisieren, offenbaren sie in einer Wilson-Kammer ihre Anwesenheit nur bei der *Kollision mit einem anderen Atomkern*. Die bei diesem Zusammenstoß gebildeten zwei Atomtrümmer machen sich durch das plötzliche Erscheinen zweier von einem Punkte ausgehender *Nebelspuren* bemerkbar (vgl. Fig. 384 auf S. 1906), während die Bahn des auftreffenden Neutrons *unsichtbar* bleibt.

Im Allgemeinen begünstigen *langsame* Neutronen (kinetische Energie < 1 eV) den Vorgang (13), *mittelschnelle* ($1-10^5$ eV) den Vorgang (14) und *schnelle* ($1-10^5$ eV) den Vorgang (15). Zur Spaltung von Atomkernen mit Neutronen vgl. S. 1915.

Kernumwandlung mit schweren Atomkernen

Erheblich größere Änderungen der Kernladungszahl treten ein, wenn man Kerne mit *schwereren Atomkernen* als $_1$H oder $_2$He beschießt, z. B. mit $^{6}_{3}Li$, $^{9}_{4}Be$, $^{11}_{5}B$, $^{12}_{6}C$, $^{14}_{7}N$, $^{16}_{8}O$, $^{19}_{9}F$ oder $^{20}_{10}Ne$. Da hierbei normalerweise nur Neutronen aus dem getroffenen Kern ausgeschleudert werden, vergrößert sich dabei die Kernladungszahl des Elements um 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 bzw. 10 Einheiten. Beispiele für solche Elementumwandlungen, die zu **mittelschweren bis schweren Elementen** führen, bringt die nachfolgende Tabelle.

$^{58}_{28}Ni + {}^{6}_{3}Li \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{63}_{31}Ga$	$^{115}_{49}In + {}^{14}_{7}N \rightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{125}_{56}Ba$	$^{142}_{60}Nd + {}^{16}_{8}O \rightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{152}_{68}Er$
$^{12}_{6}C + {}^{11}_{5}B \rightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{20}_{11}Na$	$^{141}_{59}Pr + {}^{14}_{7}N \rightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{149}_{66}Dy$	$^{144}_{62}Sm + {}^{16}_{8}O \rightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{154}_{70}Yb$
$^{65}_{29}Cu + {}^{12}_{6}C \rightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{74}_{35}Br$	$^{165}_{67}Ho + {}^{14}_{7}N \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{174}_{74}W$	$^{181}_{73}Ta + {}^{16}_{8}O \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{192}_{81}Tl$
$^{75}_{33}As + {}^{12}_{6}C \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{82}_{39}Y$	$^{182}_{74}W + {}^{14}_{7}N \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{191}_{81}Tl$	$^{197}_{79}Au + {}^{16}_{8}O \rightarrow 9\,{}^{1}_{0}n + {}^{204}_{87}Fr$
$^{79}_{35}Br + {}^{12}_{6}C \rightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{88}_{41}Nb$	$^{197}_{79}Au + {}^{14}_{7}N \rightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{205}_{86}Rn$	
$^{115}_{49}In + {}^{12}_{6}C \rightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{123}_{55}Cs$		$^{141}_{59}Pr + {}^{19}_{9}F \rightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{152}_{68}Er$
$^{121}_{51}Sb + {}^{12}_{6}C \rightarrow 7\,{}^{1}_{0}n + {}^{126}_{57}La$	$^{65}_{29}Cu + {}^{16}_{8}O \rightarrow 2\,{}^{1}_{0}n + {}^{79}_{37}Rb$	$^{142}_{60}Nd + {}^{19}_{9}F \rightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{153}_{69}Tm$
$^{181}_{73}Ta + {}^{12}_{6}C \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{188}_{79}Au$	$^{96}_{44}Ru + {}^{16}_{8}O \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{107}_{52}Te$	$^{144}_{62}Sm + {}^{19}_{9}F \rightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{155}_{71}Lu$
$^{197}_{79}Au + {}^{12}_{6}C \rightarrow 9\,{}^{1}_{0}n + {}^{200}_{85}At$	$^{115}_{49}In + {}^{16}_{8}O \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{126}_{57}La$	
$^{203}_{81}Tl + {}^{12}_{6}C \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{210}_{87}Fr$	$^{139}_{57}La + {}^{16}_{8}O \rightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{149}_{65}Tb$	$^{140}_{58}Ce + {}^{20}_{10}Ne \rightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{152}_{68}Er$
$^{206}_{82}Pb + {}^{12}_{6}C \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{213}_{88}Ra$	$^{140}_{58}Ce + {}^{16}_{8}O \rightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{150}_{66}Dy$	$^{141}_{59}Pr + {}^{20}_{10}Ne \rightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{153}_{69}Tm$
	$^{141}_{59}Pr + {}^{16}_{8}O \rightarrow 7\,{}^{1}_{0}n + {}^{150}_{67}Ho$	$^{142}_{60}Nd + {}^{20}_{10}Ne \rightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{154}_{70}Yb$
		$^{144}_{62}Sm + {}^{20}_{10}Ne \rightarrow 7\,{}^{1}_{0}n + {}^{157}_{72}Hf$

Man kennt heute u. a. schon rund 100 Fälle von Umwandlungen mit Kohlenstoffkernen, über 40 Umwandlungen mit Stickstoffkernen und über 70 Umwandlungen mit Sauerstoffkernen.

Besondere Bedeutung besitzt diese Methode der Kernumwandlung bei der Gewinnung der **schweren Actinoide** ab $_{98}$Cf (vgl. S. 1951) und der **leichten Transactinoide** bis $_{106}$Sg (vgl. S. 1978), während man zur Bildung der **schweren Transactinoide** ab $_{107}$Bh Elemente wie ^{208}Pb oder ^{209}Bi mit – auf ca. 10 % der Lichtgeschwindigkeit *beschleunigten – sehr schweren Atomkernen* wie ^{54}Cr, ^{58}Fe, ^{62}Ni, ^{64}Ni, ^{70}Zn und noch schwereren Kernen beschießt (vgl. S. 1978).

Kernumwandlung mit γ-Strahlen

Auch sehr kurzwellige γ-Strahlen – wie die des Thalliums $^{208}_{91}Tl$ mit einer Energie von 2.6 MeV – können Atomumwandlungen bewirken (**„Kernphotoeffekt"**). Es handelt sich hier um die Umkehrung der Reaktionstypen (5) und (13), die ja wie alle exothermen Kernreaktionen stets mit der gleichzeitigen Emission

von γ-Strahlung verknüpft sind. Erwähnt sei hier etwa die Aufspaltung von „Deuteronen" in Neutronen und Protonen:

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{0}_{0}h\nu \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}.$$

Eine der bekanntesten Reaktionen dieser Art ist die γ-Bestrahlung von $^{9}_{4}$Be gemäß

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{0}_{0}h\nu \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He},$$

die eine leicht zugängliche **Neutronenquelle** darstellt. Als γ-Strahler verwendet man hierbei z. B. $^{124}_{51}$Sb (Halbwertszeit 60.3 Tage), das γ-Strahlen mit Energien bis zu 2.09 MeV emittiert und zum Zwecke der Neutronenerzeugung mit Berylliumpulver innig gemischt wird. Andere verwendete γ-Strahler sind $^{24}_{11}$Na, $^{88}_{39}$Y, $^{116}_{49}$In und $^{140}_{57}$La.

Mit γ-Strahlen *hoher* und *höchster* Energie (20–250 MeV) gelingt auch die Umwandlung besonders stabiler Atomkerne wie etwa des Silbers oder Bors:

$$^{107}_{47}\mathrm{Ag} + {}^{0}_{0}h\nu \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{106}_{47}\mathrm{Ag}; \qquad {}^{11}_{5}\mathrm{B} + {}^{0}_{0}h\nu \rightarrow 3\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{8}_{2}\mathrm{He}.$$

Das in letzterem Fall gebildete Heliumisotop der Masse 8 geht mit einer Halbwertszeit von 122 Millisekunden unter β^--Strahlung in $^{8}_{3}$Li über ($^{8}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- + {}^{8}_{3}\mathrm{Li}$), welches seinerseits unter weiterer β^--Strahlung spontan in zwei Heliumkerne $^{4}_{2}$He zerfällt ($^{8}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- + 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He}$; analog z. B. $^{9}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^-$, $^{8}_{4}\mathrm{Be} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He}$, $^{8}_{5}\mathrm{B} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}^+$, $^{12}_{7}\mathrm{N} \rightarrow 3\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}^+$). Rund 50 ($\gamma$, n)- und ($\gamma$, p)-Prozesse sind bis heute bekannt.

Künstliche Radionuklide[12]

Überblick. Die bei der vorstehend beschriebenen Beschießung von Elementen mit Heliumkernen, Wasserstoffkernen, Neutronen, höheren Kernen oder γ-Strahlen entstehenden neuen Elemente sind in der Mehrzahl der Fälle *nicht beständig*, sondern *radioaktiv* (**„künstliche"** bzw. – sinnvoller – **„induzierte Radioaktivität"**). Der erste Fall einer derartigen künstlichen Radioaktivität mit β^+-Strahlung wurde im Jahre 1934 von dem Forscherehepaar Irène Curie (1897–1956) und Frédéric Joliot (1900–1958) beobachtet. Sie fanden, dass die bei der Beschießung von „Aluminium" mit α-Strahlen des Poloniums neben stabilen Siliciumatomen $^{30}_{14}$Si (95 %; $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{30}_{14}\mathrm{Si}$) entstehenden „Phosphoratome" $^{30}_{15}$P (5 %) unter Abgabe von „Positronen" mit einer Halbwertszeit von 2.50 min radioaktiv zerfallen:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{30}_{15}\mathrm{P}; \qquad {}^{30}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si}^- + {}^{0}_{1}\mathrm{e}^+.$$

Dass die Positronenstrahlung in der Tat von radioaktiven Phosphoratomen ausging, konnte chemisch dadurch bewiesen werden, dass die Strahlung beim Auflösen des verwendeten Aluminiumblechs in Salzsäure ($\mathrm{Al} + 3\,\mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{Al}^{3+} + 3\,\mathrm{H}$) nicht in die Lösung, sondern in das entstehende PH_3-Gas ($\mathrm{P} + 3\,\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{PH_3}$) überging, und dass beim Lösen des aktivierten Aluminiums in Königswasser ($2\,\mathrm{P} + 2\tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + 3\,\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\,\mathrm{H_3PO_4}$) und Zusatz von etwas Phosphat und Zirconiumsalz die Radioaktivität quantitativ mit dem ausfallenden Zirconiumphosphat aus der Lösung entfernt wurde.

Die Energie der Positronen im Augenblick der Aussendung lässt sich leicht aus dem Massenverlust bei der Elementumwandlung und dem Energie/Masse-Äquivalent des Positrons (0.51 MeV) errechnen. Für die Umwandlung

$$^{64}_{29}\mathrm{Cu} \rightarrow {}^{64}_{28}\mathrm{Ni}^- + {}^{0}_{1}\mathrm{e}^+,$$

die mit einem Massenverlust von 63.92922 ($^{64}_{29}$Cu) – 63.92797 ($^{64}_{28}\mathrm{Ni}^-$) = 0.00125 g je mol, entsprechend 1.17 MeV Energie je Atom verknüpft ist, folgt so z. B. für die kinetische Energie der von Kupfer ausgesandten Positronen ein Wert von 1.17 – 0.51 = 0.66 MeV, der auch in der Tat experimentell beobachtet wird.

Seitdem sind zahllose weitere Fälle von künstlicher Radioaktivität aufgefunden worden, sodass man heute von *jedem* der knapp 120 bekannten Elemente mindestens *ein*, gewöhnlich jedoch *mehrere* radioaktive Isotope kennt. Die meisten künstlich gewonnenen radioaktiven Elemente zerfallen dabei entweder unter Ausstrahlung von *positiven* oder unter Ausstrahlung

[12] **Literatur.** A. H. Soloway, W. Tjarks, B. H. Barnum, F.-G. Rong, R. T. Barth, I. M. Codoqui, J. G. Wilson: „*The Chemistry of Neutron Capture Therapy*", Chem. Rev. **98** (1998) 1515–1562; Mehrere Artikel: „*Medicinal Inorganic Chemistry*", Chem. Rev. **99** (1999) 2205–2842; N. Metzler-Nolte: „*Markierung von Biomolekülen für medizinische Anwendungen – Sternstunden der Bioorganometallchemie*", Angew. Chem. **113** (2001) 1072–1076; Int. Ed. **40** (2001) 1040.

von *negativen Elektronen* (**„β^--, β^+-Zerfall“**). Der Ausstrahlung von Positronen aus dem Atomkern ist die Aufnahme von Negatronen („*Elektroneneinfang*“) im Kern aus einer inneren Elektronenschale des Atoms, gewöhnlich der *K*-Schale (**„K-Einfang“**; vgl. S. 1883), äquivalent.

In beiden Fällen wandelt sich das radioaktive Element in das im Periodensystem davorstehende Element um. So geht z. B. radioaktives $^{40}_{19}K$ (S. 1883) zu 11 % durch K-Einfang in das beständige $^{40}_{18}Ar$ über (89 % verwandeln sich unter β^--Strahlung in $^{40}_{20}Ca$). Der **Elektroneneinfang** (erkennbar an der ausgesandten Röntgenstrahlung, S. 108) ist naturgemäß die einzige Art des radioaktiven Zerfalls, die durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst wird (z. B. $\tau_{1/2}$ von $^{7}_{4}Be$ im Salz BeF_2 um 0.08 % größer als im elementaren Be). Bei diesem Prozess wächst die Kernmasse um die Masse eines Negatrons e^- (0.511 MeV) und das Massenäquivalent, das der zur Bildung von Neutronen aus Protonen und Negatronen notwendige Energie von 0.738 MeV entspricht (0.511 + 0.783 = 1.294 MeV), bei der **Positronenausstrahlung** nimmt die Kernmasse um die Masse des Positrons e^+ (0.511 MeV) ab und um das Massenäquivalent, das der zur Bildung von Positronen und Neutronen aus Protonen notwendigen Energie von 1.805 MeV entspricht, zu (Summe: $-0.511 + 1.805 = 1.294$ MeV):

$$p^+ + e^- + 0.783\,\text{MeV} \rightarrow n; \qquad p^+ + 1.805\,\text{MeV} \rightarrow n + e^+.$$

Daher ist in beiden Fällen der Massenzuwachs gleich groß (1.294 MeV), sodass das gebildete Nuklid in beiden Fällen die exakt gleiche Masse besitzt.

Eine Emission von *Heliumkernen* (**„α-Zerfall“**) wie bei den „*natürlichen*“ radioaktiven Elementen wird bei den „*künstlichen*“ radioaktiven Elementen fast ausschließlich bei den *schweren* Elementen, dagegen nur ganz vereinzelt bei den *leichten* Elementen (z. B. $^{8}_{4}Be \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He$) beobachtet; umgekehrt ist der Zerfall unter Bildung von *Protonen* (**„Protonenzerfall“**) nur bei den *künstlichen* Nukliden bekannt. Darüber hinaus vermögen sich die künstlichen wie die natürlichen Nuklide unter **Spontan-** sowie **Cluster-Zerfall** (S. 1887) in Tochternuklide zu spalten.

Ob ein *positives* oder ein *negatives* Elektron ausgestrahlt wird, hängt davon ab, ob in dem durch Beschießen gewonnenen neuen Atomkern das *Verhältnis von Protonen zu Neutronen* gegenüber dem optimalen Zahlenverhältnis *zu groß* oder *zu klein* ist (vgl. S. 88). So sind z. B. die durch *Einfangen von Neutronen* gebildeten radioaktiven Elemente stets „*negatronenaktiv*“, indem die vermehrte Neutronenzahl durch Übergang von Neutronen in Protonen ($n \rightarrow p^+ + e^-$) wieder verringert wird. Umgekehrt sind die durch *Protonenaufnahme* entstehenden radioaktiven Kerne „*positronenaktiv*“, indem sie sich durch Übergang von Protonen in Neutronen ($p^+ \rightarrow n + e^+$) stabilisieren. Die *Geschwindigkeit* des radioaktiven Zerfalls folgt in beiden Fällen den beim *natürlichen radioaktiven Zerfall* besprochenen Zerfallsgesetzen (S. 1894).

Anwendungen. Die *künstlichen Radionuklide* erweitern in willkommener Weise die Zahl der für *radioaktive Bestrahlungs-*, *Energiegewinnungs- und Indikatorzwecke in Analytik*, *Forschung*, *Technik*, *Medizin und Biochemie brauchbaren Grundstoffe*. Erleichtert wird deren Verwendung durch die Tatsache, dass die künstlichen Radionuklide heutzutage im Kernreaktor auch in größeren Mengen *gewonnen* werden können (vgl. S. 1925) und vielfach sogar *leichter erhältlich* und *billiger* sind als die natürlichen Radionuklide (S. 1886). Man nutzt hierbei sowohl „*umschlossene Strahler*“, d. h. Radionuklide in einer Umhüllung, welche für die betreffenden Radionuklide nicht, für deren Strahlung aber sehr wohl durchlässig ist, als auch „*offene Strahler*“. Erstere werden etwa zur Steuerung technischer Prozesse, Materialprüfung, Therapie von Tumoren, letztere in der analytischen, medizinischen und biochemischen Forschung sowie für reaktionsmechanistische Studien und in der medizinischen Diagnostik verwendet.

Als besonders wertvoll für Indikatorzwecke haben sich β^--strahlende sowie (insbesondere in der medizinischen regionalen Funktionsdiagnostik) β^+-strahlende Nuklide wie folgende erwiesen (in Klammern: Zerfallshalbwertszeiten in Jahren, Tagen, Stunden bzw. Minuten):

β^--Strahler				*β^+-Strahler*			
$^{3}_{1}H$	(12.323 a)	$^{45}_{20}Ca$	(163 d)	$^{11}_{6}C$	(20.38 m)	$^{73}_{34}Se$	(7.1 h)
$^{14}_{6}C$	(5730 a)	$^{59}_{26}Fe$	(45.1 d)	$^{13}_{7}N$	(9.96 m)	$^{75}_{35}Br$	(1.6 h)
$^{24}_{11}Na$	(14.96 h)	$^{65}_{30}Zn$	(244 d)	$^{15}_{8}O$	(2.03 m)	$^{77}_{35}Br$	(57.0 h)
$^{32}_{15}P$	(14.3 d)	$^{89}_{38}Sr$	(50.5 d)	$^{18}_{9}F$	(109.7 m)	$^{122}_{53}I$	(3.6 m)
$^{35}_{16}S$	(87.5 d)	$^{131}_{53}I$	(8.02 d)	$^{30}_{15}P$	(2.50 m)		

Die Nutzung der Radionuklide für **radioaktive Markierungen** sowie als **Erzeuger radioaktiver Strahlung** wurde bereits im Zusammenhang mit der natürlichen Radioaktivität erwähnt (vgl. S. 1886 und 1889). Ihre Verwendung in der *Technik* und zur *Materialprüfung* betrifft u. a. Messungen von Beschichtungs-, Folien- und Blechdicken (vgl. S. 1890), von Füllständen, von Verschleißvorgängen (S. 1886), von Strömungsgeschwindigkeiten und Volumina. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch die radioaktive Markierung des Beginns einer neuen Ölcharge, die beim Transport durch Ölleitungen üblicherweise direkt auf die zuvor transportierte Charge gepumpt wird. In *Analytik* und *Forschung* nutzt man die Radionuklide u. a. zur Bestimmung kleinster Stoffmengen (vgl. S. 1886), von Dampfdrücken, Löslichkeiten und anderen physikalischen Größen (S. 1890), zur Überprüfung analytischer Verfahren, für Reinheits- und Gehaltsbestimmungen, für Studien von Reaktionsmechanismen und Katalysatorwirkungen, für Rückstandsuntersuchungen an Nahrungsmitteln, für Studien der Resorption, Verteilung, Speicherung, Ausscheidung und Metabolisierung von Pharmaka, Kosmetika, Umweltchemikalien (Pflanzenschutz, Futter- sowie Lebensmittelzusatz, Tensid).

Erwähnenswert ist ferner die Verwendung des β-strahlenden Kohlenstoffisotops $^{14}_{6}C$ zur **Altersbestimmung** kohlenstoffhaltiger historischer und prähistorischer Organismen (**„Kohlenstoff-Uhr“**). Unter der Einwirkung der kosmischen Strahlung (S. 1903), die Stickstoff in Kohlenstoff umzuwandeln vermag (vgl. S. 1910), hat sich in der Atmosphäre im Laufe der Jahrmillionen eine Gleichgewichtskonzentration von $^{14}CO_2$ eingestellt. Sie entspricht 16 ^{14}C-Atom-Zerfällen je g Kohlenstoff pro Minute, ist also außerordentlich gering. Analoges gilt für die *Pflanzen*, die bei der *Assimilation*, und für die *Tiere*, die über die *Pflanzen* die Gleichgewichtskonzentration von ^{14}C in sich aufnehmen und sie während ihrer Lebenszeit infolge des dauernden Ausgleichs mit der Umwelt konstant erhalten. Sobald aber ein lebender Organismus stirbt, vermag er keinen neuen radioaktiven Kohlenstoff mehr zu inkorporieren. Damit sinkt die ^{14}C-Aktivität nach Ablauf von 5730 Jahren auf die Hälfte (Zerfall von 8 ^{14}C-Atomen je g C pro Min.), nach Ablauf von 11 460 Jahren auf ein Viertel (Zerfall von 4 ^{14}C-Atomen je g C pro Min.) usw. Umgekehrt kann man somit aus dem Maß der in einem abgestorbenen Organismus (z. B. der Holzplanke eines alten Schiffes, den Knochenresten eines prähistorischen Tieres) je Gramm C noch vorhandenen ^{14}C-Aktivität mithilfe der Halbwertszeit von ^{14}C zurückrechnen, zu welchem Zeitpunkt er noch *volle* Aktivität besaß, d. h. wann er gestorben ist. Auf diese Weise ist nach W. F. Libby (ab 1947) eine experimentelle Überprüfung geschichtlicher und vorgeschichtlicher Zeitangaben (Altersbestimmungen zwischen 400 und 30 000 Jahren mit einer Fehlergrenze von durchschnittlich 5 %) möglich. So ließ sich etwa durch die Untersuchung eines Plankenstücks des großen Leichenschiffs des Königs Sesostris III. von Ägypten (1887–1849 v. Chr.) das von den Archäologen angegebene Alter von 3800 Jahren experimentell bestätigen.

In ähnlicher Weise wie bei dem in der Atmosphäre gemäß $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{14}_{6}C$ gebildeten Kohlenstoffisotop $^{14}_{6}C$ hat sich auch bei dem in der Atmosphäre durch eine Nebenreaktion von $^{14}_{7}N$ gemäß $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{12}_{6}C$ gebildeten Wasserstoffisotop Tritium $^{3}_{1}H$ (β^--Strahler) eine Gleichgewichtskonzentration an Tritium im Wasser eingestellt (1 Teil $^{3}_{1}H$ auf 10^{17} Teile $^{1}_{1}H$; die ganze Atmosphäre enthält etwa 6 g T), die sich bei Abtrennung des Wassers von der äußeren Atmosphäre infolge des Zerfalls von $^{3}_{1}H$ mit einer Halbwertszeit von 12.346 Jahren verringert. Man kann daher den Tritiumgehalt eines Wassers z. B. zur Altersnachprüfung von – bis 50 Jahre alten – Weinen oder zur Lösung der Frage heranziehen, ob Untergrund-Wasser aus neueren Regenfällen oder aus großen unterirdischen, von der Atmosphäre abgeschlossenen Reservoiren stammen (**„Tritium-Uhr“**).

Über die vorgenannten Anwendungen hinaus gewinnen die künstlichen radioaktiven Nuklide zunehmende **medizinische und biochemische Bedeutung**, da sie leichter dosierbar sind als die natürlichen radioaktiven Stoffe und zudem im Organismus verbleiben können, weil sie bei ihrem Abklingen vielfach in harmlose Stoffe übergehen. Unter diesen „*Radionukliden*“ seien hier erwähnt das aus gewöhnlichem Natrium ($^{23}_{11}Na$) durch Neutronenbeschuss gewinnbare „*Radio-Natrium*“ $^{24}_{11}Na$, das mit einer Halbwertszeit von 15.03 Stunden in Magnesium übergeht ($^{24}_{11}Na \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + {}^{0}_{-1}e + \gamma$), der aus normalem Phosphor ($^{31}_{15}P$) durch Neutronenbeschuss erhältliche „*Radio-Phosphor*“ $^{32}_{15}P$, welcher mit 14.22 Tagen Halbwertszeit in normalen Schwefel zerfällt ($^{32}_{15}P \rightarrow {}^{32}_{16}S + {}^{0}_{-1}e + \gamma$), das aus natürlichem $^{130}_{52}Te$ durch Neutronenbeschuss erhältliche „*Radio-Iod*“ $^{131}_{53}I$, das mit einer Halbwertszeit von 8.02 Tagen in normales Xenon zerfällt ($^{131}_{53}I \rightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e + \gamma$) oder das aus natürlichem $^{98}_{42}Mo$ durch Neutronenbeschuss erhältliche „*metastabile Radio-Technetium*“ $^{99m}_{43}Tc$, das mit einer Halbwertszeit von 6.03 Stunden in Technetium $^{99}_{43}Tc$ übergeht, welches seinerseits mit einer Halbwertszeit von 2.12×10^5 Jahren in nicht radioaktives Ruthenium zerfällt ($^{99m}_{43}Tc \rightarrow {}^{99}_{43}Tc + \gamma \rightarrow {}^{99}_{44}Ru + {}^{0}_{-1}e + \gamma$). Man injiziert etwa eine $^{24}_{11}$NaCl-Lösung zur Verfolgung des Blutkreislaufs, zur Aufspürung von Blutgerinseln, zur Bestimmung des Blutvolumens ins Blut oder verabreicht einem Patienten zur Diagnose der Schilddrüsenfunktion, Lokalisierung von Gehirntumoren $Na\,^{131}_{53}I$ oder bringt zur Darstellung des Herzens komplexierte $^{99m}_{43}Tc$-Kationen ins Blut. Wichtige Anwendungen in Medizin und Biochemie betreffen ferner Studien der Protein- und Rezeptorbindung von Fremdstoffen, Bestimmung von Hormonspiegeln im Serum oder von tumorassoziierten Antigenen, Untersuchungen in der Histologie, Osteologie, Neurophysiologie, Gastroenterologie, Kardiologie. Zur Therapie von Tumoren, Blut- und Schilddrüsenerkrankungen wird u. a. umschlossenes Cobalt $^{60}_{27}Co$ eingesetzt (vgl. S. 1891).

Bezüglich der Verwendung von Radionukliden als **Energiequellen** vgl. S. 1889.

2.1.2 Die Kernzersplitterung

Wesentlich eingreifender als die besprochenen einfachen Kernreaktionen sind die Umwandlungen, die sich bei der Einwirkung von Geschossen *sehr hoher Energie* (einige 100 MeV) abspielen. Die Beschießung irgendwelcher Elemente des Periodensystems führt in diesem Falle durchweg zu einer überaus großen Anzahl radioaktiver Reaktionsprodukte, deren Ordnungszahl sich häufig über einen Bereich von 10–20 Einheiten erstreckt und deren Massenzahl oft um 20–50 Einheiten von der des Ausgangselements abweicht.

So befindet sich unter den zahlreichen Reaktionsprodukten der Beschießung von „Arsen“ $^{75}_{33}$As mit α-Teilchen von 400 MeV beispielsweise das 37.18-Minuten-Chlorisotop $^{38}_{17}$Cl, dessen Kernladungszahl um 16 und dessen Massenzahl um 37 Einheiten kleiner als die des Ausgangskerns ist. Die Bestrahlung von „Kupfer“ $^{63,65}_{29}$Cu mit Deuteronen von 200 und Heliumkernen von 400 MeV ergab allein in der „Manganfraktion“ Manganisotope der Massenzahl 51 bis 56. Bei der Bestrahlung von „Eisen“ ($_{26}$Fe) mit Protonen von 340 MeV wurden bisher schon zahlreiche radioaktive Isotope der Elemente Natrium (z. B. $^{22}_{11}$Na und $^{24}_{11}$Na) bis Cobalt (z. B. $^{55}_{27}$Co und $^{56}_{27}$Co) aufgefunden. „Aluminium“ wird beim Beschuss mit Protonen von 1–3 GeV gemäß $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 10\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} + 11\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{7}_{4}\mathrm{Be}$ zu Protonen, Neutronen und Beryllium zersplittert. Daraus geht hervor, dass die Einwirkung von Partikeln sehr hoher Energie Kernzertrümmerung zur Folge hat, bei denen Dutzende von Protonen und Neutronen – als solche oder als leichte Atomkerne – emittiert werden.

Besonders leicht finden solche weitgehenden Kernzertrümmerungen bei den instabileren *schweren Elementen* statt. So genügen bereits Deuteronen von 50 MeV, um aus „Uran“ $^{235,\,238}_{92}$U Nuklide (wie $^{211}_{85}$At) zu machen, die sich um nahezu 10 Protonen und 20–30 Masseneinheiten vom Ausgangselement unterscheiden. Geradezu unübersehbar wird in solchen Fällen die Schar der gebildeten Kerntrümmer bei Anwendung von Geschossen höchster Energien. Beispielsweise liefert das Uran bei der Beschießung mit α-Teilchen von 400 MeV Isotope aller Elemente zwischen den Ordnungszahlen ~ 25 und 92, wobei die Elemente oberhalb der Ordnungszahl ~ 70 (Massenzahl $> \sim 180$) offensichtlich durch Kernzersplitterungsreaktionen der eben beschriebenen Art entstehen, während die Elemente unterhalb dieser Ordnungszahl (Kernladungszahl $46 \pm \sim 20$; Massenzahlen $120 \pm \sim 60$) wahrscheinlich durch Spaltung des Urankerns (Ordnungszahl 92) in zwei Bruchstücke (s. folgenden Abschnitt 2.1.3) gebildet werden.

Analoges gilt für die Bestrahlung von Elementen mit γ-Strahlen höchster Energie aus dem Betatron. So wandelt sich beispielsweise „Silicium“ ($^{28}_{14}$Si) unter der Einwirkung elektromagnetischer Strahlung der Energie 100 MeV (Wellenlänge $\approx \frac{1}{100}$ pm) in Natrium ($^{24}_{11}$Na) um, was besagt, dass 3 Protonen und 1 Neutron emittiert werden.

2.1.3 Die Kernspaltung[1, 13, 14]

Neutroneninduzierte Kernspaltung. Bestrahlt man „Uran“ mit *langsamen*, in ihrer Geschwindigkeit gewöhnlichen Gasmolekülen vergleichbaren Neutronen („*thermische Neutronen*“), so spalten sich die Kerne des dabei aus dem Uranisotop $^{235}_{92}$U (Actino-Uran) durch Neutronenaufnahme primär gebildeten Zwischenkerns („*Compound-Kern*“) $^{236}_{92}$U spontan unter *ungeheurer Wärmeentwicklung* (15 Milliarden kJ = 160 Millionen Faradayvolt je Mol Uran, entsprechend 65 Milliarden kJ je kg Uran) unter Freisetzen von 2 bis 3 Neutronen in *je zwei unterschiedlich große Bruchstücke* (Kernladungssummen jeweils 92; vgl. Fig. 385)[13], z. B.:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow \{{}^{236}_{92}\mathrm{U}\} \rightarrow {}^{92}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{142}_{56}\mathrm{Ba} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n};$$
$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow \{{}^{236}_{92}\mathrm{U}\} \rightarrow {}^{90}_{38}\mathrm{Sr} + {}^{143}_{54}\mathrm{Xe} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}.$$

[13] **Literatur.** O. Hahn: „*Vom Radiothor zur Uranspaltung*“, Vieweg, Braunschweig 1962; G. N. Walton: „*Nuclear Fission*“, Quart. Rev. **15** (1961), 71–98; D. C. Aumann: „*Was wissen wir heute über die Kernspaltung*?“, Angew. Chem. **87** (1975) 77–97; Int. Ed. **14** (1975) 117; G. Herrmann: „*Vor fünf Jahrzehnten: Von den „Transuranen zur Kernspaltung*“, Angew. Chem. **102** (1990) 469–496; Int. Ed. **29** (1990) 439.

[14] **Geschichtliches.** Als Folge des *Beschusses von Atomkernen* (^{235}U) *mit langsamen Neutronen entdeckten* Ende 1938 die deutschen Chemiker Otto Hahn und Fritz Strassmann die *Kernspaltung*, womit unser „*Atomzeitalter*“ wissenschaftlich eingeleitet wurde. 1934 hatte schon E. Fermi solche Spaltprodukte in Händen gehabt, aber irrtümlich als Transurane gedeutet. Hätte er schon damals aus seinen Versuchen die richtigen Schlussfolgerungen gezogen, so hätte die Entwicklung des Kernreaktors und der Atombombe bereits 4 Jahre früher begonnen und angesichts der leicht vorauszusehenden militärischen Ausnutzbarkeit möglicherweise vom 2. Weltkrieg abgeschreckt, eine etwas nachdenklich stimmende Feststellung, die die beklemmende Abhängigkeit des Weltgeschehens vom Denkvermögen der Naturforscher erkennen lässt.

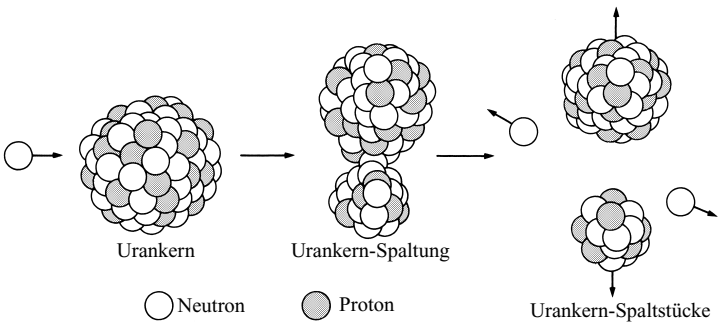


Fig. 385 Spaltung des Urankerns $^{235}_{92}U$ in zwei Bruchstücke bei der Beschießung mit Neutronen.

Die entstehenden neuen Elemente sind wegen des in ihren Atomkernen vorhandenen großen Neutronenüberschusses radioaktiv und zerfallen unter β^--Strahlung (Umwandlung von Kern-Neutronen in Kern-Protonen) weiter (vgl. S. 88), sodass ganze *Zerfallsreihen* auftreten und bis heute bereits 37 verschiedene Elemente ($^{72}_{30}Zn$ bis $^{161}_{66}Dy$) mit Massenzahlen von 72 bis 161 in Form von fast 300 Isotopen (darunter rund 80 stabile Endglieder von über 30 Elementen) als direkte und indirekte Kerntrümmer der Uranspaltung bekannt oder wahrscheinlich gemacht sind. Die Ausbeuten an Spaltprodukten sind bei den Massenzahlen um 95 und 138 besonders hoch ($> 6\,\%$) und nehmen mit zunehmender Entfernung von diesen Massenwerten ab (Fig. 386).

Die beobachtete *Zerfallsenergie* beträgt zusammengenommen 19 Milliarden kJ je Mol Uran (vgl. S. 1925), übertrifft also die aller anderen bisher bekannten Kernreaktionen um ein Vielfaches. Die Rückbildung genügend energiereicher Neutronen beim Zerfall ermöglicht unter geeigneten Bedingungen (im „*Kernreaktor*“; S. 1922) eine selbsttätige Weiterführung der Uranspaltung in Form einer *Kettenreaktion* und damit eine *Nutzbarmachung der hohen Zerfallsenergie* und eine präparative Gewinnung der *entstehenden Nuklide* wie $^{90}_{38}Sr$, $^{99}_{43}Tc$, $^{137}_{55}Cs$, $^{147}_{61}Pm$ (S. 1925).

Das zweite, häufigere (99.3 %) Uranisotop $^{238}_{92}U$ geht bei der Bestrahlung mit *langsamen* Neutronen (< 1 eV) bzw. mittelschnellen Neutronen ($1-10^5$ eV) über einen Zwischenkern $^{239}_{92}U$ unter Elektronenabgabe in Neptunium $^{239}_{93}Np$ über, das seinerseits β^--radioaktiv unter Bildung von „*Plutonium*“ $^{239}_{94}Pu$ weiter zerfällt (S. 1925, 1951). Die Spaltung von $^{238}_{92}U$ erfolgt nur durch *schnelle* Neutronen ($> 10^5$ eV).

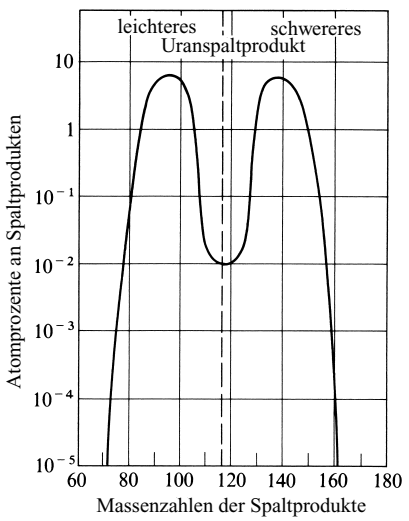


Fig. 386 Ausbeuten und Massenzahlen der Spaltprodukte des Urankernzerfalls, $^{235}_{92}U$.

Wie das Uranisotop $^{235}_{92}U$ lassen sich auch zahlreiche andere *schwere Nuklide* durch Beschießen mit langsamen Neutronen leicht spalten, z. B. die Isotope $^{233}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$, $^{241}_{94}Pu$, $^{242}_{95}Am$. Praktische Anwendungen haben unter diesen Elementen bis jetzt nur $^{235}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$ und $^{233}_{92}U$ gefunden, die schon mit ganz langsamen Neutronen spaltbar sind (vgl. S. 1922). Die beiden letzteren werden durch Neutroneneinfang unter β^--Strahlung aus $^{238}_{92}U$ bzw. $^{232}_{90}Th$ in einem „*Brutprozess*" (S. 1925) gewonnen, wobei $^{239}_{94}Pu$ vom Ausgangs- $^{238}_{92}U$ bzw. $^{233}_{92}U$ vom Ausgangs- $^{232}_{90}Th$ durch einen Extraktionsprozess („*Purex*"- bzw. „*Thorex*"-Prozess) abgetrennt wird (S. 1954). Zur Spaltung der *weniger schweren*, stabileren Nuklide sind wesentlich höhere Geschoßenergien erforderlich. So gelingt die Spaltung von „Bismut" $_{83}Bi$ und „Blei" $_{82}Pb$ erst mit Neutronen von 100 MeV (untere Grenze: 50 MeV), die Spaltung von „Thallium" $_{81}Tl$ mit Deuteronen von 200 MeV und die Spaltung von „Platin" $_{78}Pt$ und „Tantal" $_{73}Ta$ mit α-Teilchen von 400 Mev. Die *Spaltprodukte* sind in diesen Fällen zum Unterschied von den Spaltprodukten des Urans und Plutoniums bevorzugt etwa *gleichschwer*. Zur Erzeugung von Energie (vgl. S. 1922) lassen sich die Spaltungen solcher Elemente nicht verwenden, da wegen der erforderlichen extrem hohen Geschwindigkeit der zur Spaltung notwendigen Partikel die Energie der bei der Spaltung freiwerdenden Teilchen für eine Fortsetzung der Reaktionskette nicht ausreicht.

2.1.4 Die Kernverschmelzung. Evolution des Universums[1, 15]

Die *Spaltung von schwereren Kernen zu leichteren* („*Fission*") ist die *Verschmelzung von leichten Kernen zu schwereren* („*Fusion*") gegenüberzustellen. Letztere gibt wie erstere zur Freisetzung nuklearer Energie Veranlassung, da in beiden Fällen die Bindungsenergie je Nukleon in den Kernen steigt und die größte Stabilität bei den mittleren Elementen um $_{26}Fe$ vorliegt (S. 1893). Die Kernverschmelzung ist für die Austrahlung der *stellaren Energie* ein wesentlicher Faktor und für die Bildung der *stellaren Materie* von ausschlaggebender Bedeutung (stellar von lat. stella = Stern). Auch hat sie – zusammen mit der *Neutronenaufnahme seitens der Kerne* und einigen anderen Prozessen – wesentlich zur *Evolution des Universums* und den heute vorzufindenden *Elementhäufigkeiten im Kosmos* beigetragen.

Stellare Energie. Ihren Ursprung verdankt die stellare Energie der *Gravitation* (S. 1903) sowie der *Verbrennung* („Fusion") des im Weltall als Urelement (s. unten) reichlich vorhandenen Wasserstoffs zu Helium unter β^+-Ausstrahlung:

$$4\,^1_1H^+ \rightarrow {}^4_2He^{2+} + 2\,^0_1e^+ + 2\nu_e + 26.72\,\text{MeV}\,, \tag{1}$$

wobei je Mol ^4_2He (4 g) 26.72 Milliarden eV = 2580 Millionen kJ entwickelt werden.

In „kühleren" Sternen ($\sim 10^7$ K) spielt sich die **Wasserstofffusion** (**Wasserstoffverbrennung**) (1) nach dem von Ch. Critchfield im Jahre 1938 aufgefundenen **Deuterium-Zyklus** („*Protonen-Protonen-Zyklus*"; vgl. nachfolgende Zusammenstellung) ab, wobei ^4_2He aus Protonen in drei Schritten (2a) oder aber sechs Schritten (2a′) gebildet wird, in „heißeren" Sternen ($\sim 5 \times 10^7$ K) und bei Vorhandensein geringer Mengen („katalytisch wirkendem) Kohlenstoff und Stickstoff (wie etwa in der Sonne) zusätzlich gemäß (2b) nach dem im Jahre 1937 von H. Bethe und C. F. von Weizsäcker entdeckten **CNO-Zyklus** („*Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Zyklus*"). Im Inneren der Sonne ($\sim 1.6 \times 10^7$ K) wird die Energie zu etwa gleichen Teilen nach (2a) und (2a′) und nur zu 4% nach (2b) erzeugt. Die Zeiten, innerhalb derer sich die einzelnen Elementarschritte im Mittel abspielen, sind allerdings zum Teil außerordentlich lang. Gleichwohl führt die Reaktion in Anbetracht der riesigen Wasserstoffmengen zu enormen Umsätzen. Bei der *Positronenbildung* oder dem *Negatroneneinfang* werden zugleich *Neutrinos* ν_e in den Weltraum ausgestrahlt, die damit auch auf die Erde gelangen (jeder cm² Erdoberfläche wird von 6×10^{10} Sonnenneutrinos pro Sekunde durchdrungen; bezüglich ihrer Messung vgl. S. 1889).

---

[15] **Literatur.** R. J. Taylor: „*The Origin of the Chemical Elements*", Wykeham Publications, London 1972; L. H. Ahrens: „*Origin and Distribution of the Elements*", Pergamon Press, Oxford 1979; J. D. Barrow, J. Silk: „*The Left Hand of Creation: The Origin and Evolution of the Expanding Universe*", Heinemann, London 1984; C. K. Jørgensen: „*Heavy Elements Synthesized in Supernovae and Detected in Peculiar A-Type Stars*", Struct. Bond. **73** (1990) 199–226; C. K. Jørgensen, G. B. Kauffmann: „*Crookes and Marignac – A Centennial of an Intuitive and Pragmatic Apraisal of Chemical Elements and the Present Astrophysical Status of Nucleosynthesis and Dark Matter*", Struct. Bond. **73** (1990) 227–262; J. B. Jackson, H. F. Gove, R. F. Schwitters: „*Nucleosyntheses*", Ann. Rev. Nucl. Part Sci. **34** (1984) 53–97; H. Beer, F. Käppeler, N. Klay, F. Voß, K. Wisshak: „*Die Entstehung der chemischen Elemente in Roten Riesen – Laborexperimente zur Beschreibung stellarer Prozesse*", Nachr. des Kernforschungszentrums Karlsruhe, **20** (1988) 3–15; J. Müller, H. Lesch: „*Die Entstehung der chemischen Elemente*", Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 100–105.

Wasserstofffusion („*Wasserstoffverbrennung*“; $> 10^7$ K).

$2\times\vert\ {}^1_1\mathrm{H} + {}^1_1\mathrm{H} \rightarrow {}^2_1\mathrm{H} + {}^0_1\mathrm{e}^+ + \nu_e$	+ 1.44 MeV	14×10^9 Jahre	**Deuterium-Zyklus**	**(2a)**
$2\times\vert\ {}^1_1\mathrm{H} + {}^2_1\mathrm{H} \rightarrow {}^3_2\mathrm{He} + \gamma$	+ 5.49 MeV	0.6 Sekunden		
${}^3_2\mathrm{He} + {}^3_2\mathrm{He} \rightarrow {}^4_2\mathrm{He} + 2\,{}^1_1\mathrm{H}^*)$	+ 12.86 MeV	10^6 Jahre		
$\mathbf{4\,{}^1_1H \rightarrow {}^4_2He + 2\,{}^0_1e^+ + 2\nu_e}$	**+ 26.72 MeV**			
${}^1_1\mathrm{H} + {}^{12}_6\mathrm{C} \rightarrow {}^{13}_7\mathrm{N} + \gamma$	+ 1.95 MeV	1.3×10^7 Jahre	**CNO-Zyklus**	**(2b)**
${}^{13}_7\mathrm{N} \rightarrow {}^{13}_6\mathrm{C} + {}^0_1\mathrm{e}^+ + \nu_e$	+ 2.22 MeV	7 Minuten		
${}^1_1\mathrm{H} + {}^{13}_6\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_7\mathrm{N} + \gamma$	+ 7.54 MeV	3×10^6 Jahre		
${}^1_1\mathrm{H} + {}^{14}_7\mathrm{N} \rightarrow {}^{15}_8\mathrm{O} + \gamma$	+ 7.35 MeV	3×10^5 Jahre		
${}^{15}_8\mathrm{O} \rightarrow {}^{15}_7\mathrm{N} + {}^0_1\mathrm{e}^+ + \nu_e$	+ 2.70 MeV	82 Sekunden		
${}^1_1\mathrm{H} + {}^{15}_7\mathrm{N} \rightarrow {}^4_2\mathrm{He} + {}^{12}_6\mathrm{C}$	+ 4.96 MeV	1.1×10^5 Jahre		
$\mathbf{4\,{}^1_1H \rightarrow {}^4_2He + 2\,{}^0_1e^+ + 2\nu_e}$	**+ 26.72 MeV**			

*) Die gebildeten ${}^3_2$He-Kerne können auch wie folgt (2a′) auf dem Wege über Be und Li in ${}^4_2$He übergehen:

$$\left.\begin{array}{l} {}^4_2\mathrm{He} + {}^3_2\mathrm{He} \rightarrow {}^7_4\mathrm{Be} \\ {}^7_4\mathrm{Be} + {}_{-1}^{0}\mathrm{e}^- \rightarrow {}^7_3\mathrm{Li} + \nu_e \\ {}^7_3\mathrm{Li} + {}^1_1\mathrm{H} \rightarrow {}^8_4\mathrm{Be} \rightarrow 2\,{}^4_2\mathrm{He} \end{array}\right\} \quad \textbf{(2a′)}$$

Die ungeheuere Strahlungsleistung unserer Sonne (3.72×10^{23} kW $= 37.2\times10^{22}$ kJ/s, entsprechend 61 300 kW = 61 300 kJ/s je m^2 der Sonnenoberfläche von 6.072×10^{18} m^2) wird aus der Energieentwicklung des Verschmelzungsvorgangs (1) gedeckt. Es müssen zu diesem Zweck pro Sekunde (!) rund 600 Millionen Tonnen Wasserstoff zu 595.5 Millionen Tonnen Helium „verbrannt“ werden. Da aber der Wasserstoffvorrat der Sonne außerordentlich hoch ist (1.0×10^{33} g), wurde seit Entstehung der Sonne (vor 4.6 Milliarden Jahren) pro Jahrmilliarde nur $^1/_{50}$ (0.02×10^{33} g) des vorhandenen Wasserstoffs verbraucht, sodass sie noch eine viele Milliarden Jahre langes, unverändertes Leben vor sich hat. Der relativistische Massenschwund der Sonne (Massenäquivalent der ausgesandten Energie; vgl. S. 20) beträgt pro Jahrmilliarde (Entwicklung von 1.2×10^{40} kJ) 1.3×10^{29} g, entsprechend einem Zehntausendstel der Gesamtmasse. Trotz des beachtlichen Massenschwunds (4.1 Millionen Tonnen pro Sekunde (!)) bleibt also die Masse der Sonne im wesentlichen erhalten.

Zum Unterschied von der auf Kernspaltung („*Fission*“) beruhenden nuklearen Reaktion ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auch die auf Kernverschmelzung („*Fusion*“) beruhende thermonukleare Wasserstoffverbrennung als *gesteuerte* Reaktion im **Fusionsreaktor** durchzuführen. Wenn es möglich wäre, auch hier eine Verschmelzung von Wasserstoff zu Helium in kontrollierter Weise durchzuführen, wäre die Menschheit nach Aufbrauchen der Kohle- und Uranvorräte für weitere lange Zeit von ihren Energiesorgen befreit, da dann die ungeheuren Vorräte an Wasserstoff in den Ozeanen als Ausgangsmaterial für die Kernfusion zur Verfügung stünden. Im Weltall spielt sich die Kernverschmelzung in den Sternen, wie etwa unserer Sonne, in gesteuerter Weise ab und spendet seit Jahrmilliarden ohne Gleichgewichtsstörung thermonukleare Energie. Bei Störung des geregelten Energiehaushalts geht allerdings sowohl bei der Kernspaltung wie bei der Kernverschmelzung die gesteuerte in eine ungesteuerte Kern-Kettenreaktion über und führt dabei sowohl auf der Erde („*Uranbombe*“, „*Wasserstoffbombe*“; S. 1926, 1927) wie im Weltall („*Nova*“, „*Supernova*“, s. unten) zu Explosionen gewaltigen bis kosmischen Ausmaßes.

Stellare Materie. Die *Bildung weiterer Elemente* – nach der um 10^7 K einsetzenden und während des größten Teils der Lebenszeit eines Sternes stattfindenden *Wasserstofffusion* – hat man sich am Ende des Lebens eines Sterns bei Temperaturen von ca. 10^8 bis über 10^9 K im Inneren der Sterne durch Verschmelzen der nach (1) gebildeten Heliumkerne ${}^4_2$He (**Heliumfusion**, **Heliumverbrennung**) sowie der hierbei erzeugten Kohlenstoffkerne ${}^{12}_6$C („*Kohlenstofffusion*“, „*Kohlenstoffverbrennung*“) vorzustellen (vgl. nachfolgende Zusammenstellungen). In ersterem Falle entstehen die sogenannten **„α-Kerne“** $({}^4_2\mathrm{He})_n$ wie ${}^8_4$Be, ${}^{12}_6$C, ${}^{16}_8$O, ${}^{20}_{10}$Ne usw. Und zwar bilden sich durch derartige α-Prozesse unterhalb 10^9 K nur Kohlenstoff, Sauerstoff und Neon, oberhalb von 10^9 K auch höhere α-Kerne (bis ${}^{44}_{22}$Ti; mit wachsender Kernladung der Elementkerne erfordert das Einfangen von α-Teilchen die Überwindung wachsender Aktivierungsbarrieren). Die Umwandlung von He- in Be-Kerne ist dabei nur reversibel schwach exotherm (vgl. Zusammenstellung), das Konzentrationsverhältnis c_{Be}/c_{He} bei 10^8 K deshalb klein (10^{-9}). Die geringe Gleichgewichtsmenge an Be ermöglicht aber die weitere – stark exotherme – Umwandlung von Be in C. Die Bildung von Ne aus O- und He-Kernen kommt ab 10^9 K in das Stadium der Reversibilität, wobei die durch Spaltung von Ne in diesem Temperaturbereich gebildeten α-Teilchen durch exothermere α-Prozesse

verbraucht werden. Die **Kohlenstofffusion** setzt ab 6×10^8 K ein, die **Sauerstoff-** und **Siliciumfusion** um 10^9 K.

Heliumfusion („*Heliumverbrennung*"; bis $^{20}_{10}$Ne: $> 10^8$ K); α-Prozesse (ab $^{20}_{10}$Ne: $> 10^9$ K).

	MeV		MeV		MeV
$^4_2He + {}^4_2He \rightleftarrows {}^8_4Be$	+ 0.094	$^{16}_8O + {}^4_2He \rightleftarrows {}^{20}_{10}Ne$	+ 4.75	$^{28}_{14}Si + {}^4_2He \rightarrow {}^{32}_{16}S$	+ 6.94
$^8_4Be + {}^4_2He \rightarrow {}^{12}_6C$	+ 7.187	$^{20}_{10}Ne + {}^4_2He \rightarrow {}^{24}_{12}Mg$	+ 9.31	$^{32}_{16}S + {}^4_2He \rightarrow {}^{36}_{18}Ar$	+ 6.66
$^{12}_6C + {}^4_2He \rightarrow {}^{16}_8O$	+ 7.148	$^{24}_{12}Mg + {}^4_2He \rightarrow {}^{28}_{14}Si$	+ 10.00	$^{36}_{18}Ar + {}^4_2He \rightarrow {}^{40}_{20}Ca$	+ 7.04

Kohlenstofffusion („*Kohlenstoffverbrennung*"; ab 6×10^8 K).

$^{12}_6C + {}^{12}_6C \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + 13.85$ | $^{12}_6C + {}^{12}_6C \xrightarrow[-{}^1_1H]{} {}^{23}_{11}Na + 2.23$ | $^{12}_6C + {}^{12}_6C \xrightarrow[-{}^4_2He]{} {}^{20}_{10}Ne + 4.62$

Ab ca. 3×10^9 K, wie sie u. a. in einer Supernova vorherrschen (s. unten), stellt sich dann ein Gleichgewicht (engl. equilibrium) zwischen den verschiedenen Kernen, Protonen und Neutronen ein, wodurch insbesondere die sehr stabilen Elemente der *Eisengruppe* (Fe, Co, Ni) erzeugt werden (**e-Prozess**). Da $_{26}$Fe im Kurvenmaximum der Nukleonenbindungsenergie liegt (S. 1893), ist die Erzeugung der Elemente *bis zum Eisen* mit einer *Energieabgabe*, *ab dem Eisen* mit einer *Energiezunahme* verbunden.

Die Elemente oberhalb des Eisens bilden sich anders als die leichteren Elemente nicht mehr durch *thermonukleare Prozesse*, sondern durch Einfangen von *langsamen* bzw. *raschen Neutronen* (engl. **s**low bzw. **r**apid neutrons) im Zuge von **s-** bzw. **r**-Prozessen insbesondere durch die – sehr häufig auftretenden – Elemente in der Umgebung von $_{26}$Fe (vgl. S. 1893). Bei den – bis zu $_{83}$Bi-Kernen führenden – **s-Prozessen** erfolgt die Elektronenaufnahme entsprechend dem *schwachen Neutronenfluss* langsam, wobei sich die um einige *Neutronen* (meist 1, aber auch 2, 3, 4) *reicheren Isomeren* nach n/p-Umwandlung ($n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$; S. 88) in *protonenärmere Isobare* umwandeln, sobald die Halbwertszeit des β^--Zerfalls die Halbwertszeit des Neutroneneinfangs unterschreitet (die betreffenden Neutronen gehen dabei aus Reaktionen wie $^{13}_6C$ (α,n) $^{16}_8O$ (2.20 MeV) oder $^{22}_{10}Ne$(α,n) $^{25}_{12}Mg$ (2.58 MeV) während der Heliumverbrennung hervor). Je kleiner der Neutroneneinfangsquerschnitt eines Nuklids ist, desto mehr reichert es sich an. Hierdurch erklärt sich die vergleichsweise große Häufigkeit der Nuklide wie $^{89}_{39}Y$, $^{90}_{40}Zr$, $^{138}_{56}Ba$, $^{140}_{58}Ce$, $^{208}_{82}Pb$, $^{209}_{83}Bi$ mit einer magischen Zahl von 50, 82, bzw. 126 Neutronen (S. 1898).

Actinoide bilden sich durch den s-Prozess nicht, und zwar wegen des raschen β^--Zerfalls der vor den Actinoiden stehenden leichteren Elemente. Zu diesen Elementen führen jedoch die **r-Prozesse**. Die aus Reaktionen in explodierenden Sternen (s. unten Supernovae) hervorgehenden gewaltigen Neutronenmengen ermöglichen wegen ihres *starken Neutronenflusses* eine Aufnahme sehr vieler Neutronen durch einen Atomkern, der dann erst bei extremer Instabilität einem mehrfachen β^-- oder einem α-Zerfalls unterliegt (z. B. kann $^{209}_{83}Bi$ 35 Neutronen absorbieren bevor der neutronenreiche Kern dem α-Zerfall unterliegt). Wiederum spielen Kerne mit magischer Neutronenzahl wegen ihrer besonderen Stabilität eine Rolle, nur besitzen derartige „magische" Kerne (z. B. $^{130}_{48}Cd$ mit 82 Neutronen) eine exotisch hohe Neutronenzahl (das schwerste stabile Cd-Isotop weist 58 Neutronen auf): Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Nuklide zerfallen bis sie weitere Neutronen aufgenommen haben, ist naturgemäß höher (z. B. $^{130}_{48}Cd \rightarrow$ vergleichsweise stabiles $^{130}_{52}Te$).

Während s- und r-Prozesse *neutronenreiche* Kerne erzeugen, bilden sich im Zuge des ebenfalls möglichen **p-Prozesses** in explodierenden Sternen durch (p,γ)-Reaktion *protonenreiche Kerne* wie z. B. $^{58}_{28}Ni$, $^{74}_{34}Se$, $^{78}_{36}Kr$ usw., doch entsteht bei letzteren Prozessen nur vergleichsweise wenig stellare Materie.

Evolution des Universums. (i) Die ersten 3 Minuten. Man nimmt an, dass der Kosmos durch einen „*Urknall*" (**„big bang"**) vor 14–15 Milliarden Jahren entstand. Unsere heutigen Kenntnisse gestatten allerdings keine Beschreibung des Zustandes zum Zeitpunkt *null* der Geburt des Universums. Bereits 10^{-43} Sekunden später hat man sich das noch sehr kleine „Weltall" als **Kosmos-Ursuppe** *enormer Dichte* (10^{50} g/cm^3) und *Temperatur* (10^{30} K), bestehend aus miteinander im Gleichgewicht befindlichen, sich ineinander umwandelnden *Photonen*, *Elektronen*, *Neutrinos* und *Quarks* vorzustellen. In der Folgezeit *dehnte* sich das Universum – unter *adiabatischer Abkühlung* – schließlich bis auf die heute zutreffende Kosmostemperatur von 2.7 K aus. Etwa 0.000 01 Sekunden nach dem Urknall entstanden in der nunmehr 10^{19} K heißen Ursuppe aus je drei Quarks die – miteinander im Gleichgewicht stehenden und sich ineinander umwandelnden – Neutronen und Protonen, und zwar zunächst im Verhältnis 1 : 1, welches sich im Laufe der nächsten 10 Sekunden und der weiteren Abkühlung von 10^{19} auf 10^{10} K (10 Milliarden K) in das Verhältnis n : p = 1 : 6 umwandelte. Die Bildung der ^4_2He-Kerne setzte dann 200 Sekunden in der nunmehr nur noch 1 Milliarde K heißen Ursuppe ein (u. a. gemäß: $p + n \rightarrow d$; $d + n \rightarrow t$; $t + p \rightarrow \alpha$). Kurze Zeit darauf endete als Folge zu niedriger Temperatur die Synthese von Atomkernen. Praktisch alle vorhandenen Neutronen waren zu dieser Zeit in den He-Kernen gebunden, wobei letztere

6% der Nuklidteilchen neben 94% Protonen und Spuren von $^{2}_{1}$H-, $^{3}_{2}$He-, $^{7}_{3}$Li- und $^{9}_{4}$Be-Kernen ausmachte.

(ii) Die Zeit 3 Minuten bis 300 000 Jahre. Die erwähnten Kerne vereinigten sich in den nächsten 300 000 Jahren (Abkühlung des Universums auf 3000 K) mit Elektronen zu Atomen, die H-Atome miteinander zu H_2-Molekülen. Dieser **Urkosmos** enthielt ca. 75 Massen% Wasserstoff, 25 Massen% schweres Helium und nur sehr geringe Anteile Deuterium, leichtes Helium, Lithium, Berryllium.

(iii) Die Zeit danach. Durch Dichtefluktuationen *ballte sich die kosmische Urmaterie* an gewissen Stellen des Universums überdurchschnittlich stark *zusammen* und *kontrahierte sich* aufgrund ihrer Gravitation in Richtung auf ihren *Schwerpunkt*. Hierdurch bildeten sich zunächst ungeheuer große, *kalte Gasbälle* noch sehr kleiner Dichte, die aber mehr und mehr schrumpften und sich dabei mangels eines Wärmeaustauschs mit ihrer Umgebung adiabatisch *aufheizten*. Schließlich wurden sie so heiß (10^7 K), dass die oben geschilderte exotherme „Wasserstofffusion" zu Helium (2a) einsetzte und sich die Gasbälle in **leuchtende Kosmossterne** (Sterne der *ersten Generation*) umwandelten. Die *weitere Erwärmung der Sterne* (auf 10^9 K und mehr) – eine Folge von Kontraktionen und Wasserstofffusionen – ermöglichte dann die oben beschriebene **„Nukleosynthese"** (He-, C-, O-, Si-Fusionen; α-, s-, r-, e- und p-Prozesse). Nach Verbrauch des „Brennstoffs" *kühlte* sich der Stern *ab* und verlor sein „strahlendes Aussehen", falls er nicht zuvor noch explodierte (s. unten) und dadurch seine „*modifizierte*" *Materie* im Kosmos *verstreute*, die sich dann erneut zu Sternen zusammenballen konnte usw. (Bildung von Sternen der *zweiten und höheren Generationen*), in welchen – dank der Anwesenheit von Kohlenstoff – die Wasserstofffusion auch gemäß (2b) ablaufen konnte (unsere Sonne – zur Zeit im Stadium der Wasserstoffverbrennung – hat bis heute noch keinen eigenen Kohlenstoff erzeugt!). Nach $(14–15) \times 10^9$ Jahren bietet sich uns nunmehr der heutige Zustand des Universums dar.

Die mit dem Leben eines Sterns verknüpften Vorgänge hängen wesentlich mit der Sternenmasse zusammen. So erscheinen Sterne nach Einsetzen der Wasserstofffusion *rot* bis *orangefarben* (Oberfläche 2000 bis 5000 K) bzw. *gelb* (5000 bis 6000 K) bzw. *weiß* bis *blau* (6000 bis über 25 000 K), falls ihre Massen *kleiner als, vergleichbar mit bzw. größer als die Sonnenmasse* sind. Gasballmassen kleiner 10% der Sonnenmasse erwärmen sich durch Kontraktion nicht so stark, dass eine Wasserstoffverbrennung möglich würde. Sie bleiben – wie etwa die Erde (Entsprechendes gilt für andere Planeten und Monde) – dunkel („*Schwarze Zwerge*").

Wenn des weiteren eine mehr oder weniger große Menge des Wasserstoffs der Sterne zu Helium nach (2) verbrannt ist, findet erneut eine gravitationsbedingte, wärmeliefernde Kontraktion statt, wobei sich *Helium* in einem *dichten, heißen Zentralkern* ($d \sim 10^5$ g/cm^3) anreichert und sich *Wasserstoff* unter Ausdehnung des Sterns zu einem „*Roten Riesen*" oder gar „*Superriesen*" um das He-Zentrum in Form einer voluminösen Atmosphäre geringer Dichte als *Hülle* legt (10–1000facher Sonnenradius, Oberflächentemperatur 200–5000 K). Sterne, deren Masse vergleichbar der Sonnenmasse (viel größer als die Sonnenmasse) ist, erreichen diesen Zustand nach rund 10 Billionen Jahren (nach 5 Billionen Jahren). Unsere Sonne ist also erst auf halbem Wege zum Roten Riesen. Ab 2×10^8 K setzt die *Heliumfusion* im Inneren der Roten Riesen ein (Dauer ca. 10 Milliarden Jahre). Es folgen: wärmeliefernde Kontraktion unter Bildung eines dichten Zentralkerns aus Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Neon; Einsetzen der etwa 1000 Jahre andauernden *Kohlenstofffusion* (ab 5×10^8 K), der *α-Prozesse* (ab 10^9 K) und des *e-Prozesses* (ab 3×10^9 K). Zugleich kontrahieren sich die Roten Riesen unter Abgabe von Materie in den interstellaren Raum im Laufe von 1 Milliarde Jahre zu kleinen, dichten „*Weißen Zwergen*", die – falls sie die 1.2–1.5fache Sonnenmasse aufweisen – Erdgröße annehmen ($d \sim 10^6$–10^8 g/cm^3), im Inneren bis 10^9 K heiß sind und sich nach 1 Milliarde Jahren in „*Schwarze* Zwerge" verwandeln („*ausgebrannte* Sterne"). Wegen Überhitzung (Überwiegen der Energieerzeugung gegenüber der Energieausstrahlung) kann aber das stellare Temperaturgleichgewicht gestört sein (Erwärmung bis 5×10^9 K), wodurch die weißen Zwerge instabil werden und unter Explosionen (bei welchen r- und p-Prozesse in Sekundenschnelle ablaufen) enorme Materiemengen in den interstellaren Raum schleudern, wodurch sich ihre Masse verkleinert und sich die stellare Gleichgewichtstemperatur schließlich wieder einstellt. Während einer derartigen „*Nova*" oder „*Supernova*" leuchtet ein bis dahin ganz unauffälliger oder überhaupt noch nicht beobachteter Stern plötzlich als „*Neuer Stern*" (lat. nova stella) zu außerordentlicher Helligkeit auf (Nova/Supernova: bis auf das $10^5/10^9$fache der durchschnittlichen Helligkeit). Man schätzt, dass in der Milchstraße jährlich 30–50 Novae auftreten und auf 10^9 Sterne eine Supernova entfällt.

Weil Wasserstoff der Sterne in der Regel noch „brennt", wenn die Heliumverbrennung im Kern der Sterne beginnt, können im Zwischenbereich Fusionen der Produkte beider Zonen erfolgen, die etwa auf den Wegen

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{13}_{17}\mathrm{N} + \gamma;\ {}^{13}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{0}_{1}\mathrm{e}^{+} + \nu_e;\ {}^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{16}_{8}\mathrm{O} + \mathrm{n} \quad \text{oder}$$

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{18}_{9}\mathrm{F} + \gamma;\ {}^{18}_{9}\mathrm{F} \rightarrow {}^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{0}_{1}\mathrm{e}^{+} + \nu_e;\ {}^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} + \gamma;\ {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{25}_{12}\mathrm{Mg} + \mathrm{n}$$

langsame Neutronen liefern, welche den „*s-Prozess*" ermöglichen. Das hierbei letztendlich entstehende $^{56}_{26}$Fe kann sich im Inneren des Sterns ansammeln, wobei die Kontraktionen bei Sternen ab der 3.5fachen

Sonnenmasse infolge der dann wesentlich stärkeren Gravitationswirkung noch über den Zustand des weißen Zwergs hinausgehen können, indem sich die Protonen des Eisens mit den Elektronen des Sternenplasmas unter dem unvorstellbaren großen Binnendruck zu *schnellen Neutronen* unter Bildung von „Neutronensternen" („*Pulsaren*" elektromagnetischer Strahlung) verwandeln, welche den in Sekundenschnelle ablaufenden „*r-Prozess*" ermöglichen und sich gegebenenfalls in einem „*Gravitationskollaps*" zerstrahlen („*Schwarzes Loch*").

Elementhäufigkeiten im Kosmos, welche Fig. 387 für Elemente bis Bi (Ordnungszahl $Z = 83$) wiedergibt, lassen sich durch die weiter oben geschilderten Gesetzmäßigkeiten des Materieaufbaus interpretieren, sieht man von der Häufigkeit der Nuklide ^{2}H, ^{3}He, ^{6}Li, ^{7}Li, ^{5}Be, ^{10}B und ^{11}B ab. Die Kerne letzterer Elemente entstehen nämlich nicht (oder nur als kurzlebige Zwischenprodukte) durch thermonukleare Prozesse in Sternen, sodass sie viel kleinere Häufigkeiten als beobachtet haben sollten. Wahrscheinlich sind sie durch den sogenannten **X-Prozess** im interstellaren Raum auf dem Wege von Zusammenstößen der kosmischen Höhenstrahlung mit interstellarer Materie entstanden (z. B. $^{13}C(p, \alpha)^{10}B$; $^{14}N(p, \alpha)^{11}C \rightarrow {}^{11}B + \beta^{+}$). Andererseits finden sich im Kosmos nur jene Radionuklide, deren Zerfallsreihen wie im Falle von $^{232}_{90}Th$ (1.405×10^{10} a), $^{235}_{92}U$ (7.038×10^{8} a) oder $^{238}_{92}U$ (4.468×10^{9} a) in der Größenordnung des Alters des Universums liegen, nicht jedoch kurzlebige Nuklide (z. B. Tc, Pm).

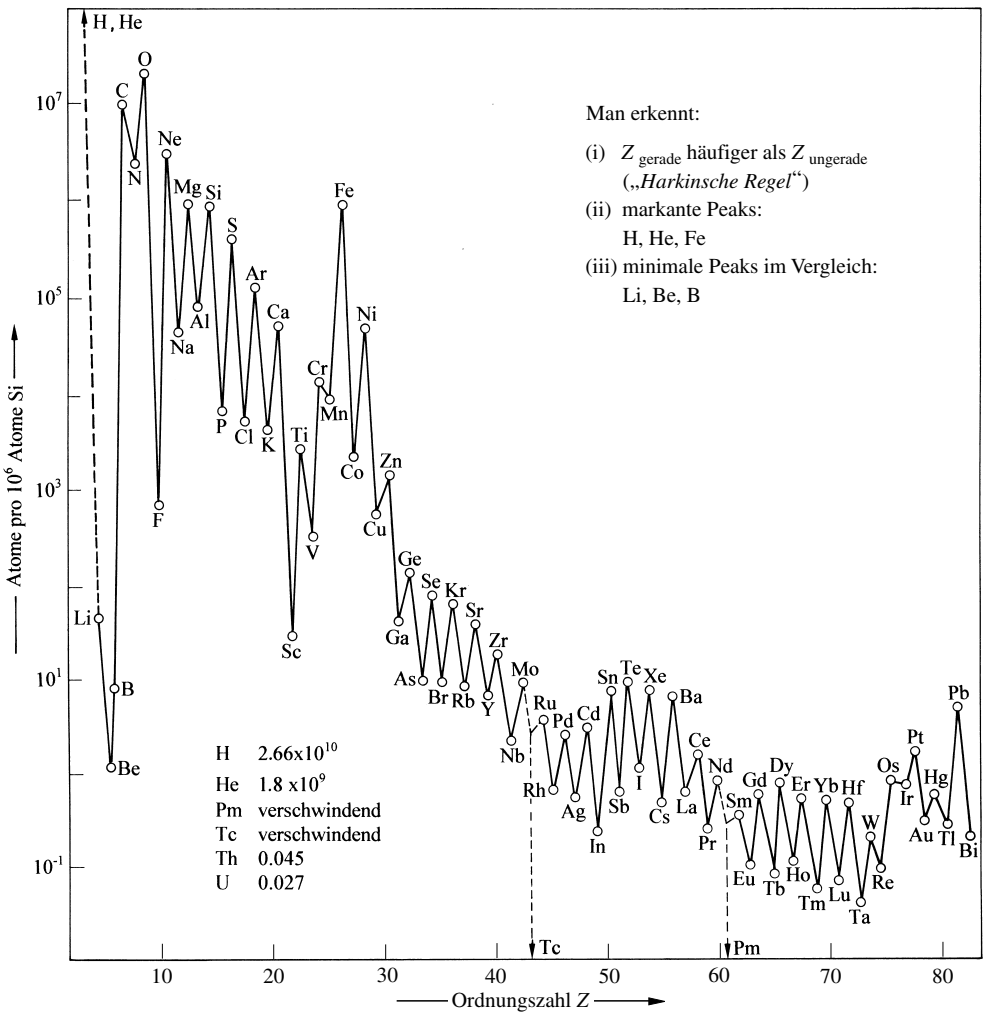


Fig. 387 Kosmische Häufigkeit der Elemente in Atomen pro 10^6 Atomen Silicium.

2.2 Die Kern-Kettenreaktion[1, 16]

Wir erwähnten schon auf S. 1915, dass der durch Neutronenbeschuss bewirkte hochexotherme Zerfall des Urankerns $^{235}_{92}U$ in zwei Bruchstücke zur gleichzeitigen Emission von 2 bis 3 Neutronen je Elementarakt Veranlassung gibt (Fig. 385, S. 1916). Diese Tatsache eröffnete die Möglichkeit zur Weiterführung der Kernspaltung und damit zur technischen Nutzbarmachung der bei der Uranspaltung freiwerdenden Energiemengen und entstehenden Zerfallsprodukte, wenn es gelang, die bei der Spaltung gebildeten Neutronen ihrerseits zur weiteren exothermen Spaltung neuer Urankerne zu veranlassen und auf diese Weise je nach der Steuerung des Prozesses eine gemäßigte oder eine lawinenartig sich steigernde **„Kettenreaktion"** zu erzielen. In beiden Fällen müssen eine Reihe von Vorbedingungen erfüllt werden, auf die wir im Folgenden näher eingehen wollen.

Auf dem Wege zum Endziel der Atomkraftgewinnung waren sehr große Schwierigkeiten zu überwinden, die aber in Amerika in einer erstaunlich kurzen Zeit von nur wenigen Jahren gemeistert wurden, da kurz nach der Entdeckung Otto Hahns der zweite Weltkrieg ausbrach und die militärische Bedeutung des Problems und die Furcht vor einer Überflügelung durch das Entdeckerland Deutschland in Amerika unbegrenzte Mengen an Mitteln und Menschen freimachte, die in atemberaubendem Tempo die Lösung eines Fragenkomplexes ermöglichten, dessen Realisierung in normalen Zeiten eine volle Generation erfordert hätte. Das Ergebnis dieser Bemühungen in dem mit Hunderttausenden von Mitarbeitern, darunter Zehntausenden von Wissenschaftlern und Ingenieuren, mit einem Aufwand von vielen Milliarden Dollar durchgeführten „*Manhattan-Projekt*" war 1942 das erfolgreiche Funktionieren des ersten „*Kernreaktors*" in Chicago sowie 1945 die Erprobung der ersten „*Atombombe*" in New Mexico und der anschließende Abwurf zweier Atombomben in Japan.

2.2.1 Die gesteuerte Kern-Kettenreaktion

Allgemeines. Lässt man auf reines natürliches Uran, das zu 99.3 % aus $^{238}_{92}U$, zu 0.7 % aus $^{235}_{92}U$ und zu 0.006 % aus $^{234}_{92}U$ besteht, *langsame Neutronen* einwirken, so findet *keine* Kettenreaktion statt. Denn die bei der Spaltung von $^{235}_{92}U$ gebildeten 2 bis 3 Neutronen

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow X + Y + 3\,{}^{1}_{0}n \qquad (1)$$

(X und Y = Uranspaltstücke) werden vom Uranisotop $^{238}_{92}U$, das sich anders als das Uranisotop $^{235}_{92}U$ verhält (s. unten), unter Bildung eines radioaktiven Uranisotops $^{239}_{92}U$ *absorbiert* und dadurch der gewünschten Kettenreaktion *entzogen*:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U\,. \qquad (2)$$

Dadurch bleibt es bei einem einzelnen Spaltungsakt (1) je Neutronentreffer. Dem Umstand (2) haben wir es in der Tat zu verdanken, dass sich das natürlich vorkommende Uran trotz der aus kosmischen Quellen stammenden und auf das Uran auftreffenden Neutronen bis heute erhalten hat und nicht schon längst in einer Atomexplosion zerstört wurde[17].

---

[16] **Literatur.** W.P. Allis: „*Nuclear Fusion*", Van Nostrand, New York 1960; R.G. Palmer, A. Platt: „*Schnelle Reaktoren*", Vieweg, Braunschweig 1963; S. Glasstone, R.C. Lorberg: „*Kontrollierte thermonukleare Reaktionen*", Thiemig, München 1964; L.H. Artimovich: „*Gesteuerte thermonukleare Reaktionen*", Gordon und Breach, New York 1965; H. Adam: „*Einführung in die Kerntechnik*", Oldenbourg, München 1967; H.J. Ashe: „*Chemische Aspekte der Fusionstechnologie*", Angew. Chem. **101** (1980) 1–21; Int. Ed. **28** (1989) 1.

[17] **Hinweis.** Dass sich die Uranisotope $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$ in ihrer Reaktion mit Neutronen so *verschieden* verhalten, hat seinen Grund darin, dass $^{235}_{92}U$, wie aus seiner ungeradzahligen Masse 235 hervorgeht, eine *ungerade*, $^{238}_{92}U$ dagegen eine *gerade* Zahl von Neutronen enthält. Da Neutronen – gleiches gilt von den Protonen – bestrebt sind, sich im Atomkern zu *paaren*, wird bei der Vereinigung von ungeradzahligem $^{235}_{92}U$ mit einem Neutron *mehr* Energie (6.8 MeV) frei als bei der Vereinigung von geradzahligem $^{238}_{92}U$ mit einem Neutron (5.5 MeV). Sie *übersteigt* im ersteren Fall die erforderliche *Aktivierungsenergie* der Spaltung (6.5 MeV), während sie im letzteren Fall (erforderlich: 7.0 MeV) bei Anwendung *langsamer* Neutronen dazu nicht ausreicht und nur mit *schnellen* Neutronen erreicht werden kann, deren Eigenenergie die Differenz von Spaltungs- und Bindungsenergie übersteigt. Analoges gilt für die leichte Spaltung von $^{233}_{92}U$ (Spaltungsenergie 6.0, Bindungsenergie 7.0 MeV) und $^{239}_{94}Pu$ (Spaltungsenergie 6.6 MeV) sowie die erschwerte Spaltung von $^{232}_{90}Th$ (Spaltungsenergie 7.5, Bindungsenergie 5.4 MeV).

Die Anlagerungsreaktion (2) erfolgt besonders leicht bei Einwirkung von Neutronen des Energieinhalts von 25 eV (Geschwindigkeit von über 70 km/s), während die Spaltungsreaktion (1) bevorzugt durch langsamere Neutronen von tausendmal kleinerer Energie (0.025 eV), also der Energie etwa der Gasmoleküle bei Zimmertemperatur (entsprechend einer Geschwindigkeit von immerhin noch über 2.2 km/s) ausgelöst wird. Es ist daher zur Effektivitätserhöhung der erwünschten Spaltungsreaktion (1) und zur Zurückdrängung der störenden Absorptionsreaktion (2) erforderlich, durch Einlagerung von „*Bremssubstanzen*“ (**„Moderatoren“**) die hohe Geschwindigkeit der nach (1) gebildeten Neutronen (≈ 2 Millionen eV, entsprechend einer Geschwindigkeit von 20000 km/s) möglichst rasch unter den kritischen Wert der „*Resonanzenergie*“ von 25 eV, bei dem die Absorption durch $^{238}_{92}$U besonders leicht erfolgt, bis auf einen Wert von 0.025 eV, bei dem eine maximale Wechselwirkung mit $^{235}_{92}$U gegeben ist, herabzudrücken. Als Bremssubstanzen haben sich Protonen und Deuteronen in Form von leichtem und schwerem *Wasser* sowie Kohlenstoffkerne in Form von reinem (d. h. von neutronenabsorbierenden Verunreinigungen freiem) *Graphit* bewährt, die in Auswirkung elastischer Zusammenstöße Neutronen rasch zu verlangsamen vermögen, ohne sie zu absorbieren (schweres Wasser wirkt als Moderator besser als billigeres leichtes Wasser oder billigerer Graphit). Dementsprechend umspült man $^{235}_{92}$U-haltige **„Kernbrennstoffelemente“** („*Brennelemente*“, bestehend aus vielen „*Brennstäben*“, s. u.) mit Wasser oder man bettet sie in geeigneter Weise in eine Graphitmasse ein. Die Größe der ganzen Anordnung muss dabei einen bestimmten Schwellenwert (**„kritische Größe“**) übersteigen, damit durch die so bedingte Verkleinerung des *Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen* die Möglichkeit eines Entweichens der im Reaktorvolumen gebildeten Neutronen durch die Oberfläche nach außen erschwert wird (verdoppelt man r einer Urankugel, so wächst die Neutronenproduktion auf das 8fache, der Neutronenverlust durch die Oberfläche nur auf das 4fache, da der Inhalt/die Oberfläche einer Kugel mit r^3/r^2 wächst). Zudem verwendet man zur weiteren Erniedrigung des Neutronenverlustes noch einen „*Reflektor*“ (z. B. aus Wasser, Graphit, Beryllium), der die aus der Oberfläche entweichenden Neutronen zurückstreut. In dieser Anordnung, die als **Reaktor** (vgl. Fig. 388 und unten) bezeichnet wird, gehen etwa gemäß dem Schema der Fig. 389 von je drei nach (1) gebildeten und durch den Moderator verlangsamten Neutronen zwei durch Absorption gemäß (2) bzw. durch Entweichen nach außen verloren, während das dritte den „Zündstoff“ für die Fortführung der Kette (1) liefert. Durch Einschieben bzw. Herausziehen von **„Kontrollstäben“** („*Regelstäben*“) aus borhaltigem Stahl, Borcarbid, Cadmium oder anderen Materialien (Gd, Sm, Eu, Y, Hf) kann die Kettenreaktion (1) nach Belieben *verlangsamt* bzw. *beschleunigt* werden, da diese Stoffe sehr wirksame *Neutronenabsorber* sind (aus diesem Grunde muss das genutzte Uran frei von solchen Elementen sein)[18].

Maßgeblich für das ordnungsgemäße Arbeiten eines Reaktors ist die Größe des sogenannten **„Multiplikationsfaktors“** („*Vermehrungsfaktors*“) k, unter dem man das Verhältnis der – nach Abzug der Neutronenverluste (durch Absorption und Entweichen) – im Reaktor verbleibenden, kettenfortführenden, neugebildeten Neutronen (n_{gebildet}) zur Zahl der zur Bildung dieser wirksamen Neutronen bei den einzelnen Spaltungsakten verbrauchten Neutronen ($n_{\text{verbraucht}}$) versteht: $k = n_{\text{gebildet}}/n_{\text{verbraucht}}$. Ist $k < 1$, so bricht die Kette ab, der Reaktor kommt zum Stillstand; er ist *unter-* oder *subkritisch*. Ist $k > 1$, so geht die gesteuerte Kettenreaktion infolge der lawinenartig anwachsenden Neutronenzahl (vgl. Fig. 390, S. 1927) in eine unkontrollierbare Ketten-Explosion über: der Reaktor ist *über-* oder *superkritisch* und kommt gegebenenfalls zum Schmelzen („*Durchgehen*“ des Reaktors; vgl. Tschernobyl, April 1986). Durch die oben erwähnten – automatisch mittels einer Ionisationskammer nach Maßgabe der Neutronendichte regulierten – Neutronenabsorber muss dementsprechend bei einem Reaktor der Multiplikationsfaktor k dauernd auf dem Wert 1 gehalten werden (*kritischer* Reaktor). Dass dies möglich ist, wird mit dadurch bedingt, dass ein kleiner Teil der bei den Spaltungsvorgängen freiwerdenden Neutronen mit einer gewissen Verzögerung emittiert wird, sodass die Regelung durch die Neutronenabsorber nicht in Bruchteilen von Sekunden zu erfolgen braucht, sondern im Laufe von Minuten vorgenommen werden kann. Die „Zün-

[18] **Geschichtliches.** Da Moderatoren in natürlichen Uranvorkommen in der Regel fehlen, beobachtet man auf der Erde praktisch *keine natürlichen Reaktoren*. Eine Ausnahme bildet Oklo in Gabun an der Westküste Afrikas, wo vor etwa 1.8 Milliarden Jahren mindestens sechs **natürliche Uranreaktoren** ca. 1 Million Jahre lang kritisch waren (Gesamturanvorkommen in Oklo ca. 400000 t; Uranverbrauch während der kritischen Phase ca. 4–6 t; Energieausstoß 10–100 kW). Als Ursache für dieses „*Oklo-Phänomen*“ betrachtet man Erznischen aus Urandioxid, die sich – durch besondere Bedingungen verursacht – in wasserhaltigem, aber Lithium- und Bor-armem Tongestein gebildet hatten (Li und B fungieren als neutronenabsorbierende „Gifte“). Hinsichtlich UO_2, das damals – vor 1.8×10^9 Jahren – noch 3% $^{235}_{92}UO_2$ enthielt, wirkte das Wasser im Tongestein als Moderator (vgl. Leichtwasserreaktor, S. 1924), dessen Menge sich bei einer Reaktionsbeschleunigung (Reaktionsverlangsamung) wegen des hiermit verbundenen Temperaturanstiegs (Temperaturabfalls) der Reaktionszone durch Verdampfung verringerte (durch Kondensation erhöhte), was umgekehrt eine „regelnde“ Verlangsamung (Beschleunigung) der Kernreaktion bewirkte. Als Folge der Reaktortätigkeit enthalten heute die „ausgebrannten“ Minen bei Oklo Uran, das prozentual weniger $^{235}_{92}$U enthält (zum Teil nur noch 0.296%) als das normalerweise in Minen gefundene Uran (0.7202 ± 0.006%). Der erste, von E. Fermi entwickelte **künstliche Uranreaktor** wurde am 2. 12. 1942, 15.25 Uhr Chikagoer Zeit, in Chikago „*kritisch*“ (Geburtsstunde des technischen Atomzeitalters). Heute sind viele große Kernreaktoren von 100 bis 1000 MW Leistung in Betrieb, und erzeugen in einigen Ländern bereits einen Hauptanteil des Stroms.

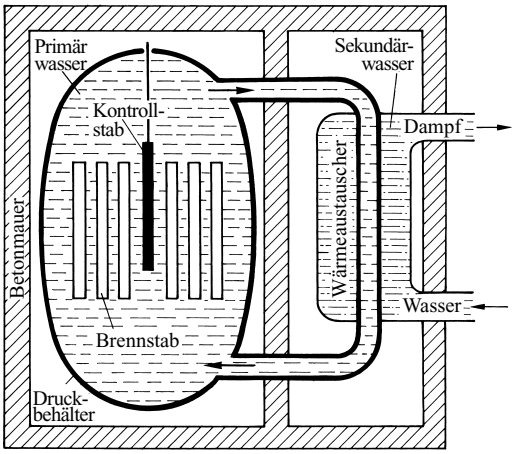


Fig. 388 Schema eines leichtwassermoderierten Druckwasserreaktors.

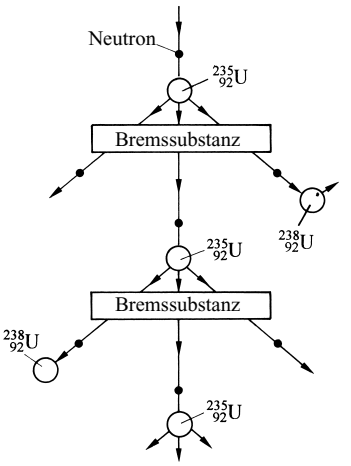


Fig. 389 Schema der gesteuerten Kern-Kettenreaktion ($k = 1$).

dung" eines Reaktors erfolgt durch Neutronenquellen (z. B. $^{252}_{98}Cf$; vgl. S. 1902), die man in die Nähe der Brennelemente bringt.

Nachfolgend sei näher auf heute gebräuchliche Reaktortypen, auf die in Reaktoren produzierten Stoffe sowie auf Nutzanwendungen der Reaktoren eingegangen.

Reaktortypen (*Kern-*, *Atom-*, *Spaltreaktoren*, *Atommeiler*)**.** Am weitesten verbreitet ist heute der **Leichtwasserreaktor („LWR")** (vgl. Fig. 388), der sowohl als *Druckwasser-* wie als *Siedewasserreaktor* („DWR", „SWR") betrieben wird und mit wasserumspülten, ca. 1 cm dicken und 4 m langen Brennstäben aus Edelstahl oder einer Zirconiumlegierung arbeitet, die mit UO_2-Tabletten („*pellets*") gefüllt sind.[19] Man verwendet als „*Brennstoff*" Urandioxid, in welchem $^{235}_{92}U$ auf 2–4 % angereichert vorliegt. Die Anreicherung ist bei Leichtwasserreaktoren (nicht dagegen Schwerwasserreaktoren) nötig, um die unvermeidliche Absorption von Neutronen durch die Protonen des Wassers (Bildung von Deuteronen) auszugleichen.

Neben Leichtwasserreaktoren sind eine Reihe *anderer Reaktortypen* in Gebrauch. Man *klassifiziert die Reaktoren* nach der Art des verwendeten *Kernbrennstoffs* (Uran-, Plutoniumreaktor), des genutzten *Moderators* (Leichtwasser-, Schwerwasser-, Graphitreaktor), der vorliegenden *Kühlung* (Gas-, Wasser-, Druck-, Hochtemperaturreaktor), der kinetischen Energie der kettenfortpflanzenden *Neutronen* (langsamer, schneller Reaktor), der gewonnenen *Spaltstoffe* (Normal-, Brutreaktor). Neben den Leichtwasserreaktoren sind insbesondere noch *Brutreaktoren* (s. unten) sowie **Graphit-Reaktoren** von größerer Bedeutung. Letztere werden sowohl gasgekühlt (*Graphit-Gas-Reaktor*, „GGR"; z. B. in England, Frankreich) als auch siedewassergekühlt (*Graphit-Wasser-Reaktor*, z. B. in Russland und u. a. in Tschernobyl-Ukraine) betrieben. Die Kernspaltungszone der Graphit-Gas-Reaktoren enthält Brennstäbe aus einer Magnesium-Aluminium-Legierung, die mit Uranmetall natürlicher Isotopenzusammensetzung gefüllt und in koaxiale Kanäle von Graphitblöcken eingelagert sind, welche zur Kühlung mit CO_2-Gas durchspült werden (man verwendet auch mit 2 % $^{235}_{92}UO_2$/98 % $^{238}_{92}UO_2$-pellets gefüllte Brennstäbe). Bedeutung haben ferner Reaktoren, die mit $^{233}_{92}U$ bzw. $^{239}_{94}Pu$ betrieben werden. Die Kerne beider Isotope spalten sich nämlich in exothermer Reaktion beim Beschuss mit langsamen Neutronen ähnlich wie $^{235}_{92}U$ unter

[19] **Hinweis.** Die „*Kernspaltungszone*" (der „*Reaktorkern*", „*core*"; vgl. linken Teil der Fig. 388) des leichtwassermoderierten **Druckwasserreaktors** in Biblis (Nähe Worms), Block B, enthält z. B. 193 Brennelemente aus jeweils 236 senkrecht angeordneten Brennstäben mit insgesamt ca. 100 Tonnen Uran. Diese werden von 470 m^3 Wasser bei 157 bar Betriebsdruck sowie 306.5 °C mittlerer Temperatur von unten nach oben umspült (die mittlere Aufwärmspanne des umgepumpten „Primärwassers" beträgt 32.8 °C). Das Wasser dient im Falle der Leichtwasserreaktoren zugleich als Moderator, Reflektor und Kühlmittel. Als zusätzliche Moderatoren werden Kontrollstäbe aus einer AgInCd-Legierung verwendet.

Bildung von 2–3 schnellen Neutronen, wobei die Neutronen ihrerseits – nach Geschwindigkeitsverminderung – weitere Kernspaltungen auslösen können (bezüglich der Gewinnung von $^{233}_{92}U$ und $^{239}_{94}Pu$ s. u.).

Wegen der lebensgefährlichen *radioaktiven Ausstrahlung* des Reaktors und der Reaktionsprodukte müssen natürlich außergewöhnliche Vorsichtsmaßregeln für die Umgebung getroffen werden. So ist der Reaktor zum Schutz gegen die Strahlung von einer starken luftdichten Betonmauer umgeben, welche ihrerseits von einem kugelförmigen, stählernen Sicherheitsbehälter umschlossen wird (charakteristische Silhouette der Reaktoren). Zum Schutz vor mechanischen Einwirkungen (z. B. Flugzeugabsturz) ummantelt man den Sicherheitsbehälter zweckmäßigerweise nochmals mit einer starkwandigen Betonabschirmung (in Fig. 388 nicht wiedergegeben).

Reaktorprodukte. Die *Betriebsdauer* der Reaktorbrennelemente ist – da die spaltbaren Kerne verbraucht und neutronenabfangende Produkte gebildet werden – nicht unbegrenzt. Demgemäß wechselt man die Brennstäbe in der Regel nach 3 Betriebsjahren aus. Der „*Abbrand*" je Tonne Uran mit 3.2 % $^{235}_{92}U$ sowie 96.8 % $^{238}_{92}U$ besteht dann noch aus 0.76 % $^{235}_{92}U$ sowie 94.3 % $^{238}_{92}U$. Neu gebildet haben sich 0.44 % $^{236}_{92}U$, 0.9 % Plutonium (Isotopengemisch), 3.5 % Spaltprodukte (zu ca. 2/3 gebildet aus $^{235}_{92}U$, zu 1/3 aus zwischenzeitlich entstandenem $^{239}_{94}Pu$), 0.1 % weitere Transurane (Np, Am, Cm). Gleichzeitig wird Energie freigesetzt, welche zu 85 % auf die kinetische Energie der Spaltprodukte und Neutronen und zu 15 % auf die Strahlungsenergie zurückgeht. Erstere wird als thermische Energie auf das Kühlmittel direkt übertragen, letztere indirekt auf dem Wege über Ionisations- und Anregungsprozesse. Die Beseitigung („*Entsorgung*") der gebildeten radioaktiven Produkte, die insbesondere bei gasförmigen Radionukliden ($^{85}_{36}Kr$, $^{135}_{54}Xe$) sehr aufwendig ist, sowie die „*Wiederaufbereitung*" des Brennstoffs erfordert naturgemäß größte Vorsicht (vgl. S. 1965f).

Reaktornutzung. Der Reaktor ist sowohl als Energie- als auch Neutronen- und Stoffgenerator von überragender wissenschaftlicher und praktischer Bedeutung. Die **Energie**-Entwicklung (insgesamt 200 Millionen Faradayvolt = 19 Milliarden kJ je mol = 81 Milliarden kJ je kg gespaltenen Urans) eröffnet die Möglichkeit einer laufenden Entnahme von thermischer und damit – auf dem Wege über Dampferzeugung (Sekundärwasser, vgl. Fig. 388 rechter Teil), Dampfturbinen und Generatoren – auch von elektrischer Energie und macht den Reaktor damit zu einer Energiequelle (**„Kernkraftwerk"**). Die Bildung von **Neutronen** beträchtlicher kinetischer Energie macht den Reaktor darüber hinaus zu einer *Neutronenquelle*, die zur präparativen Gewinnung von radioaktiven *Isotopen* aller Elemente verwendet werden kann (die Produktion lässt sich bis auf 10^{15} Neutronen je cm^2 und Sekunde steigern). Zur Ausnutzung der Neutronen werden die umzuwandelnden Elemente entweder an die Oberfläche des Reaktors herangebracht oder mit Sonden in das Reaktorinnere eingeführt. In letzteren Fällen müssen natürlich zur Kompensation des auftretenden Neutronenverlustes die Moderatoren etwas aus dem Reaktor herausgezogen werden. Die Erzeugung von **Stoffen** in Form der Uranspaltprodukte (z. B. Ln, An (wie Pu), Kr, Sr, Zr, Mo, Tc, Ru, I, Cs) dient schon heute zur Gewinnung vieler wissenschaftlich oder technisch wichtiger Isotope (vgl. S. 1912). So wurde durch die Kernreaktion eine Entwicklung angebahnt, die – entgegen ihrer ursprünglich mehr militärischen Ausgangsrichtung – in Anbetracht der mehr und mehr schwindenden Weltvorräte an fossilen Brennstoffen, wie Kohle und Erdöl, und angesichts der zunehmenden Wichtigkeit radioaktiver Isotope in Wissenschaft und Technik von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung gewinnt. Dies gilt insbesondere für die mithilfe des Brutreaktors (s. u.) erschlossene Möglichkeit zur industriellen Erzeugung synthetischer, als Kernbrennstoffe nutzbarer Elemente wie Plutonium.

Brutreaktoren (*Brüter*). Die Bildung von (spaltbarem) Plutonium $^{239}_{94}Pu$ aus – mit $^{235}_{92}U$ angereichertem – natürlichem Uran, die man in Analogie zum artfortpflanzenden Brutvorgang der Vögel als „*Brutprozess*" bezeichnet, erfolgt so, dass das bei der Einwirkung von Neutronen (gebildet durch Spaltung von $^{235}_{92}U$) aus dem Uranisotop $^{238}_{92}U$ entstehende Uranisotop $^{239}_{92}U$ (Halbwertszeit: 23.54 Minuten) wegen Überschreitung des optimalen Verhältnisses von Neutronen zu Protonen unter β^--Ausstrahlung (Umwandlung eines Kernneutrons in ein Kernproton) über ein Neptuniumisotop $^{239}_{93}Np$ (Halbwertszeit: 2.355 Tage) in das Plutoniumisotop $^{239}_{94}Pu$ (Halbwertszeit: 24390 Jahre) übergeht:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{+n} {}^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{94}Pu.$$

Ein anderer Brutprozess verwendet $^{232}_{90}Th$ statt $^{238}_{92}U$ als „*Brutstoff*" und führt das Nuklid durch Neutronenbeschuss (aus der Spaltung von $^{235}_{92}U$ oder $^{239}_{94}Pu$) in $^{233}_{90}Th$ (Halbwertszeit 22.3 Minuten) über, welches unter β^--Strahlung über $^{233}_{91}Pa$ (Halbwertszeit 27.0 Tage) in $^{233}_{92}U$ (Halbwertszeit 159000 Jahre übergeht):

$$^{232}_{90}Th \xrightarrow{+n} {}^{233}_{90}Th \xrightarrow{-\beta^-} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta^-} {}^{233}_{92}U,$$

das wie $^{235}_{92}U$ und $^{239}_{94}Pu$ in einer Kettenreaktion spaltbar ist. Dieser Brutprozess ist deshalb bedeutungsvoll, weil Thorium auf der Erde viermal häufiger ist als Uran und deshalb als besonders wichtiger potentieller Kernbrennstoff angesehen werden kann.

Um $^{233}_{92}U$ bzw. $^{239}_{94}Pu$ kontinuierlich zu erbrüten, verfährt man z. B. im druckgasgekühlten **Hochtemperaturreaktor („HTR“)** so, dass man tennisballgroße Graphitkugeln, die jeweils ca. 5–10 g Brenn-/Brutstoff in Form vieler, ca. 0.2 mm großer, mit pyrolytischem Kohlenstoff überzogener Kügelchen („*coated particles*“) enthalten, durch den Reaktor *hindurchbewegt*, indem man oben neues Material einfüllt und unten $^{233}_{92}U$- bzw. $^{239}_{94}Pu$-haltiges Material entnehmen kann. Der Brenn-/Brutstoff besteht im Falle der Gewinnung von $^{233}_{92}U$ aus 1 Teil $^{235}_{92}UO_2$/9 Teilen $^{232}_{90}ThO_2$, im Falle der Gewinnung von $^{239}_{94}Pu$ aus 1 Teil $^{235}_{92}UO_2$/9 Teilen $^{238}_{92}UO_2$. Als Kühlmittel dient *Helium*, das den Reaktor von oben nach unten durchströmt und dabei Temperaturen von 790 °C bei 40 bar erreicht (die thermische Energie des Heliums wird auf dem Wege über Wasserdampferzeuger und Turbinen in elektrische Energie verwandelt). Die Abtrennung des gebildeten $^{233}_{92}U$ bzw. $^{239}_{94}Pu$ aus dem entstandenen Kernreaktions-Gemisch erfolgt durch einen Lösungsmittel-Extraktionsprozess („*Thorex-Prozess*“ in ersterem, „*Purex-Prozess*“ in letzterem Falle; vgl. S. 1954).

Brutreaktoren erzeugen mehr spaltbares Material als sie zu deren Bildung verbrauchen. Das rührt daher, dass 1 gespaltenes Atom 2–3 Neutronen aussendet, von denen nur eines zur Fortsetzung der Reaktionskette dient, während die restlichen (soweit sie nicht entweichen) zur Bildung von $^{239}_{94}Pu$ aus $^{238}_{92}U$ bzw. von $^{233}_{92}U$ aus $^{232}_{90}Th$ führen und damit je gespaltenen Kern mehr als einen spaltbaren Kern erzeugen können. Man charakterisiert die Wirksamkeit solcher Brutreaktoren z. B. durch die sogenannte „*Verdoppelungszeit*“, unter der man die Zeit versteht, in der sich eine gegebene Menge spaltbaren Materials jeweils verdoppelt. Sie liegt bei durchschnittlich 10 Jahren.

Sehr große Leistungsdichten erreicht man mit den **schnellen Brütern („SBR“)**, die mit schnellen, ungebremsten Neutronen (also ohne Moderatoren) arbeiten, sodass hierbei auch das – mit langsamen Neutronen nicht spaltbare – Uranisotop $^{238}_{92}U$ spaltbar wird (S. 1915) und so als „Brennstoff“ (Spaltneutronenlieferant) für die „Brutreaktion“ (Umwandlung von $^{238}_{92}U$ in $^{239}_{94}Pu$) dienen kann. Natürlich bereiten in diesem Fall die Regel- und Kühlprobleme besondere Schwierigkeiten. Als Kühlmittel verwendet man bisher praktisch ausschließlich flüssiges Natrium (**„schneller natriumgekühlter Reaktor“**, **„SNR“**; z. B. Kalkar/Niederrhein), welches im Primärkühlkreis (615 °C, 10 bar) die zu Brennelementen zusammengefassten Brennstäbe, gefüllt mit Brenn-/Brutstofftabletten aus $^{239}_{94}PuO_2/^{238}_{92}UO_2$), umspült.

Fusionsreaktoren. Zum Unterschied von der auf Kernspaltung („*Fission*“) beruhenden nuklearen Reaktion ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auch die auf Kernverschmelzung („*Fusion*“) beruhende thermonukleare Reaktion als Kern-Kettenreaktion durchzuführen. Wenn es möglich wäre, auch hier z. B. eine Verschmelzung von Wasserstoff zu Helium in kontrollierter Weise durchzuführen, wäre die Menschheit nach Aufbrauchen der Kohle- und Uranvorräte für weitere lange Zeit von ihren Energiesorgen befreit, da dann die ungeheuren Vorräte an Wasserstoff in den Ozeanen als Ausgangsmaterial für die Kernfusion zur Verfügung stünden. Im Weltall spielt sich die Kernverschmelzung in den Sternen, wie etwa unserer Sonne, in gesteuerter Weise ab und spendet seit Jahrmilliarden ohne Gleichgewichtsstörung thermonukleare Energie (S. 1917). Bei Überwiegen der Energieerzeugung gegenüber der Energieausstrahlung geht allerdings sowohl bei der Kernspaltung wie bei der Kernverschmelzung die gesteuerte in eine ungesteuerte Kern-Kettenreaktion über und führt dabei sowohl auf der Erde („*Uranbombe*“, „*Wasserstoffbombe*“; S. 1927) wie im Weltall („*Nova*“, „*Supernova*“; S. 1920) zu Explosionen gewaltigen bis kosmischen Ausmaßes.

2.2.2 Die ungesteuerte Kern-Kettenreaktion

Uran- und Plutoniumbombe. Will man die kontrollierte Kern-Kettenreaktion des Uran-Reaktors in eine ungesteuerte Ketten-*Explosion* übergehen lassen, so muss man aus dem natürlichen Uran das neben $^{235}_{92}U$ (0.7 %) im Überschuss (99.3 %) vorhandene, neutronenabsorbierende und damit kettenhemmende (S. 1915) Uranisotop $^{238}_{92}U$ entfernen, d. h. von dem reinen „Urannuklid“ $^{235}_{92}U$ ausgehen. Die Trennung von $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$ macht naturgemäß große Schwierigkeiten, da sich die beiden Atomarten als Isotope chemisch völlig gleichartig verhalten und daher nur physikalisch aufgrund ihres sehr geringen Massenunterschieds trennbar sind. Zum Ziele führten (seit 1942) die *fraktionierende Diffusion* von gasförmigem Uranhexafluorid UF_6, die – noch wirksamere – *Trennung in Massenseparatoren* („*Calutron*“; vgl. S. 63) und andere Methoden (z. B. Gas-Ultrazentrifuge; vgl. Spezialliteratur).

Wie es nun eine „*kritische Größe*“ gibt, bei der die *Kern-Einzelreaktion* eines mit natürlichem $^{235,238}U$ arbeitenden Uran-Reaktors in eine steuerbare Kern-Kettenreaktion übergeht (S. 1922), gibt es auch eine kritische Größe, oberhalb derer aus der Kern-Einzelreaktion eines Uran-Reaktors ($^{235}_{92}U$) eine gesteuerte bzw. ungesteuerte Ketten-Reaktion wird. Sie ist dann erreicht, wenn die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen des Reaktors und damit der Neutronenverlust nach außen hin so klein geworden ist, dass der Multiplikationsfaktor k (S. 1923) gleich bzw. größer als 1 wird ($\sim$ 50 kg $^{235}_{92}U$, entsprechend einer Uran-

kugel vom Radius 8.4 cm; durch Neutronen-Reflektoren kann die kritische Menge herabgesetzt werden). *Unterhalb* der kritischen Größe ($k < 1$) ist ein $^{235}_{92}$U-Block *harmlos*, *oberhalb* dieser Größe ($k > 1$) kann er wegen der im Bruchteil von Sekunden lawinenartig anwachsenden Zahl kettenfortführender Neutronen (Fig. 390) mit *verheerender Wirkung explodieren* („*Atombombe*“). Die erste gegen Ende des letzten Weltkrieges (am 6.8.1945) auf Hiroshima in Japan abgeworfene Atombombe – deren Herstellung im letzten Weltkrieg den eigentlichen Antriebsmotor zur rasanten Entwicklung der Kernforschung bildete – war eine *Uranbombe* und bestand aus solchem $^{235}_{92}$U. Sie verursachte Hunderttausende von Toten und Verletzten.

Analog dem Nuklid $^{235}_{92}$U explodiert auch das „Plutoniumnuklid“ $^{239}_{94}$Pu bei Überschreitung der kritischen Menge mit ungeheuerer Wucht und furchtbarer Wirkung (kritische Masse ≈ 10 kg $\triangleq$ Plutoniumkugel vom Radius 5 cm; durch Neutronen-Reflektoren bis auf 0.5 kg herabsetzbar). Da $^{239}_{94}$Pu leichter gewinnbar als $^{235}_{92}$U ist (s. oben), stellt es einen noch „geeigneteren“ Atom-Sprengstoff als dieses dar. So war schon die zweite während des letzten Weltkrieges (am 8.8.1945) auf Nagasaki in Japan abgeworfene Atombombe eine aus $^{239}_{94}$Pu bestehende „*Plutoniumbombe*“. Sie hatte die Kapitulation Japans und das Ende der Kampfhandlungen des Weltkrieges zur Folge.

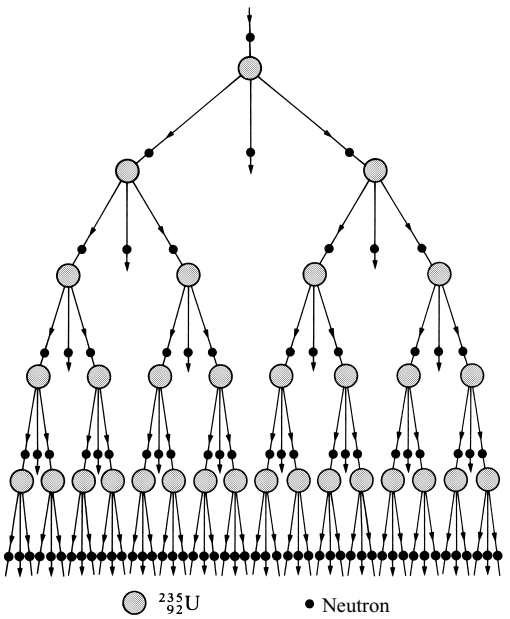


Fig. 390 Schema der ungesteuerten Kern-Kettenreaktion ($k = 2$). (Die *Überschreitung der kritischen Größe einer Atombombe* kann ganz allgemein mithilfe von Sprengstoffen durch Zusammenschießen zweier unterkritischer Stücke oder durch starkes Zusammenpressen eines unterkritischen Stückes (Verkleinerung der Oberfläche) erreicht werden.)

Wasserstoffbombe. Eine noch stärkere Wirkung als die Uran- und Plutoniumbombe hat die „*Wasserstoffbombe*“ („*thermonukleare Bombe*“), die von den USA erstmals 1952 (am 1.11.1952) auf der Insel Eniwetok (Marshall-Inseln) im Pazifik erprobt wurde („*Experiment Mike*“). Ihr liegt nicht wie bei den beiden ersteren eine Kernspaltung (S. 1915), sondern eine *Kernverschmelzung* (S. 1917) zugrunde. Ihre Energie beruht wie die stellare Energie (S. 1917) auf der stark exothermen Bildung des stabilen Heliumkerns $^4_2$He aus Wasserstoff, die an sich auf verschiedene Weise erreicht werden kann: z. B. nach:

$$^1_1\mathrm{H} + {}^3_1\mathrm{H} \rightarrow {}^4_2\mathrm{He}; \qquad {}^2_1\mathrm{H} + {}^3_1\mathrm{H} \rightarrow {}^1_0\mathrm{n} + {}^4_2\mathrm{He};$$
$$^2_1\mathrm{H} + {}^2_1\mathrm{H} \rightarrow {}^4_2\mathrm{He}; \qquad {}^3_1\mathrm{H} + {}^3_1\mathrm{H} \rightarrow 2\,{}^1_0\mathrm{n} + {}^4_2\mathrm{He}.$$

Da das Tritium $^3_1$H u. a. gemäß $^6_3\mathrm{Li} + {}^1_0\mathrm{n} \rightarrow {}^3_1\mathrm{H} + {}^4_2\mathrm{He}$ durch Neutronenbeschuss von $^6_3$Li gewonnen werden kann (S. 1911), kann man diese Gleichung mit der vorletzten der vier obigen Gleichungen zu der Gesamtgleichung

$$^6_3\mathrm{Li} + {}^2_1\mathrm{H} \rightarrow 2\,{}^4_2\mathrm{He} + 22.4\ \mathrm{MeV}$$

kombinieren, die auf die nukleare Zersetzung von „Lithiumdeuterid“ LiD hinausläuft, welche bei Temperaturen von 10^7–10^8 K (also stellaren Bedingungen) erreicht werden kann und 4-mal mehr Energie liefert als eine gleiche Masse $^{235}_{92}$U. Zur Erzeugung einer so hohen Temperatur nutzt man die Energie der Explosion einer Uran- oder Plutoniumbombe aus. Auch *im Weltall* beobachtet man bei Störung des stellaren Temperaturgleichgewichts solche „thermonukleare Bomben“ in Form der „*Novae*“ und „*Supernovae*“ (vgl. S. 1920).

Kapitel XXXV

Die Lanthanoide[1]

Zur Gruppe der auf das *Lanthan* (Ordnungszahl 57) folgenden 14 **„Lanthanoide“** Ln (früher „*Lanthanide*“[2]) oder „*Seltenen Erdmetalle*“ bzw. „*Seltenerdmetalle*“[3] (Ordnungszahl 58–71) gehören die Elemente *Cer* (Ce), *Praseodym* (Pr), *Neodym* (Nd), *Promethium* (Pm), *Samarium* (Sm), *Europium* (Eu), *Gadolinium* (Gd), *Terbium* (Tb), *Dysprosium* (Dy), *Holmium* (Ho), *Erbium* (Er), *Thulium* (Tm), *Ytterbium* (Yb) und *Lutetium* (Lu). Bei ihnen erfolgt, wie früher (S. 1877) auseinandergesetzt, der Ausbau der drittäußersten (vierten) Elektronenschale von der Elektronenzahl 18 auf den Maximalwert $2 \times 4^2 = 32$. Dementsprechend sind sich die Lanthanoide *chemisch außerordentlich ähnlich*, sodass ihre *Isolierung und Reindarstellung* durch Fraktionierung früher die größten *Schwierigkeiten* bereitete und einen großen Aufwand an Arbeit und Zeit erfordert hat, während heute die reinen Lanthanoide durch neuentwickelte chemisch-physikalische Kombinationsmethoden rasch und elegant voneinander getrennt werden können (s. u.). Einige **Eigenschaften** der Lanthanoide, die in ihren Verbindungen in der Regel *dreiwertig* auftreten (Betätigung der äußeren s- und d-Elektronen), sind in Tafel V zusammengestellt.

Geschichtliches (Tafel II). In einem im Jahre 1787 bei Ytterby auf einer schwedischen Insel in der Nähe von Stockholm aufgefundenen Mineral („*Ytterbit*“) entdeckte im Jahre 1794 der finnische Forscher J. Gadolin ein – später **„Yttererde“** bezeichnetes – Oxid des neuen Elements „*Yttrium*“ (vgl. S. 1513). Wenige Jahre darauf (1803) erkannten die schwedischen Chemiker J. J. Berzelius und W. Hisinger in einem anderen schwedischen Mineral („*Cerit*“) und – unabhängig hiervon – der deutsche Chemiker M. H. Klaproth in einem schwedischen „Schwerspat“ ein – später als **„Ceriterde“** benanntes – Oxid des neuen Elements „*Cer*“ (*benannt* von Klaproth nach dem im Jahre 1801 entdeckten Planetoid *Ceres*). Ytter- sowie Ceriterde wurden bis zum Jahre 1839, also noch 35 Jahre lang, für *einheitliche* Stoffe gehalten. In den Folgejahren konnten (u. a. durch fraktionierende Fällung bzw. Kristallisation von Lanthanoidhydroxiden, -oxalaten, -nitraten; vgl. S. 1931) einzelne Lanthanoidoxide isoliert werden:

---

[1] **Literatur.** F. H. Spedding, A. M. Daane (Hrsg.): „*The Rare Earths*“, Wiley, New York 1961; E. V. Kleber (Hrsg.): „*Rare Earth Research*“, Mac Millan, New York 1961; T. Moeller: „*The Lanthanides*“, Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 1–102; Le Roy Eyring (Hrsg.): „*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*“, 3 Bände, Pergamon Press, London 1964/1967/1968; D. N. Trifonov: „*The Rare Earths*“, Pergamon Press, London 1963; N. E. Topp: „*The Chemistry of the Rare Earth Elements*“, Elsevier, New York 1965; R. J. Callow: „*The Industrial Chemistry of the Lanthanous, Yttrium, and Uranium*“, Pergamon Press, New York 1967; K. W. Bagnall (Hrsg.): „*Lanthanides and Actinides*“, Butterworth, New York 1972; K. A. Gschneider (Hrsg.): „*Handbook of Physics and Chemistry of the Rare Earths*“, über 20 Bände, North-Holland, Amsterdam ab 1978 bis heute; E. C. Subbarao, W. E. Wallace (Hrsg.) „*Science and Technology of the Rare Earths Materials*“, Acad. Press, New York 1980; D. A. Johnson: „*Principles of the Lanthanoid Chemistry*“, J. Chem. Educ. **57** (1980) 475–477; W. DeW. Horrocks, jr., M. Albin: „*Lanthanide Ion Luminiscence in Coordination Chemistry and Biochemistry*“, Progr. Inorg. Chem. **31** (1984) 1–104; J. G. Bünzli, C. Pignet: „*Taking advantage of luminescent lanthanide ions*“, Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 1048–1077; G. R. Motson, J. S. Flemming, S. Brooker: „*Potential Applications for the Use of Lanthanide Complexes as Luminescent Biolabels*“, Adv. Inorg. Chem. **55** (2004) 361–432; T. Gunnlangsson, J. P. Leonard: „*Responsive Lanthanide Luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures*“, Chem. Commun. (2005) 3114–3131; A. Døssing: „*Luminescence from Lanthanoide (3+) Ions in solution*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1425–1434; A. Dahlén, G. Hilmerson: „*Samarium(II) Iodide Mediated Reductions – Influence of Various Additives*“, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 3393–3403; S. Cotton: „*Lanthanides and Actinides*“ Macmillan, Basingstoke 1991; G. Meyer, L. R. Morss (Hrsg.) „*Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*“, Kluwer, Dordrecht 1991; Ullmann: „*Cerium Mishmetal, Cerium Alloys, Cerium Compounds*“, **A6** (1986) 139–152; „*Rare Earth Elements*“, **A22** (1993); Compr. Coord. Chem. I/II: „*Lanthanides*“ (vgl. Vorwort). Vgl. auch Anm. 7, 8, 9.

[2] In Anlehnung an die gängige Bezeichnung „*Metalloide*“ für metallähnliche Elemente wurde von der internationalen Nomenklaturkommission die **Bezeichnung „Lanthanoide“** (lanthanähnliche Elemente ≙ Ce bis Lu, ein- oder ausschließlich La) gewählt, da die einfache Endung *-id* (Hydrid, Chlorid, Sulfid usw.) für binäre Salze reserviert ist.

[3] Zu den **„Seltenerdmetallen“** wird normalerweise *Scandium*, *Yttrium* und Lanthan hinzugerechnet. Die Bezeichnung stammt noch aus der Zeit ihrer Entdeckung und rührt daher, dass diese Elemente zuerst in seltenen Mineralien aufgefunden und aus diesen in Form von Oxiden (frühere Bezeichnung: „*Erden*“) isoliert wurden. Wie wir heute wissen, sind die Seltenen Erdmetalle aber entgegen ihrem Namen gar nicht so selten (vgl. S. 1930).

(i) In den Jahren 1839–1843 gelang es einem Schüler und Mitarbeiter von Berzelius, C. C. Mosander, die *Ceriterde* („*Leichterde*"; Lanthan- bis Europiumoxid) in Oxide der Elemente **Cer** (s. o.), „*Lanthan*" (S. 1513) und „*Didym*" (von didymos (griech.) = Zwilling; s. u.), die *Yttererde* („*Schwererde*"; Gadolinium- bis Lutetiumoxid sowie Yttriumoxid) in Oxide der Elemente „*Yttrium*" (S. 1513) sowie **Terbium** und **Erbium** (beide Elemente *benannt* nach dem Ort *Ytterby*) zu zerlegen.

(ii) Aus „Yttererde" wurde ein Oxid des Elements **Ytterbium** (J. C. G. de Marignac, 1878; *benannt* nach dem Ort *Ytterby*) isoliert, das sich jedoch später als Oxidgemisch erwies, und aus dem 1907 noch das Oxid von **Lutetium** abgetrennt werden konnte (C. Auer von Welsbach, und – unabhängig hiervon – G. Urbain; Lu *benannt* von ersterem Entdecker als „*Cassiopeium*" nach dem Sternbild *Cassiopeia*, von letzterem Entdecker als „*Lutetium*" nach *Lutetia* dem alten Namen von Paris).

(iii) Aus „*Ytterbit*" („*Gadolinit*") erhielt man das Oxid von „*Scandium*" (S. 1513) sowie **Dysprosium** (L. de Boisbaudran, 1886; *benannt* nach seiner schweren Zugänglichkeit: *dyspros* (griech.) = schwierig).

(iv) Aus Mosanders „Erbiumoxid" (s. o.) wurden als weitere Bestandteile die Oxide von **Holmium** und **Thulium** abgetrennt (P. T. Cleve und – unabhängig hiervon – J. L. Soret; *benannt* nach den Fundorten Seltener Erden: *Stockholm* bzw. *Thule*, dem alten Namen für Skandinavien).

(v) Mosanders „Didymoxid" (s. o.) konnte in die Oxide von **Praseodym** und **Neodym** aufgetrennt werden (C. Auer von Welsbach, 1885; *benannt* nach *praseos* (griech.) = lauchgrün und neos (griech.) = neu: lauchgrünes und neues Didym).

(vi) Aus „Samarskit", einem in Norwegen aufgefundenen Mineral (Uranotantalit) wurden die Oxide von **Samarium** (L. de Boisbaudran, 1879; *benannt* nach *Samarskit*), **Gadolinium** (J. C. G. de Marignac, 1880; *benannt* nach *Gadolin*, dem Pionier der Lanthanoidforschung) und **Europium** (E. A. Demarcay, 1901; *benannt* nach dem Kontinent *Europa*) isoliert. In analoger Weise wurden die Homologen von Gadolinium und Europium, das *Curium* und *Americium*, nach dem Ehepaar Curie, den Pionieren der Actinoidforschung, und dem Kontinent Amerika benannt.

(vii) Das **Promethium** wurde erstmals 1945 von den amerikanischen Forschern J. A. Marinsky, L. E. Glendenin und C. D. Coryell *identifiziert*. Sie wiesen nach, dass ein bei der Uranspaltung auftretendes Bruchstück der Halbwertszeit 2.62 Jahre ($^{147}_{61}$Pm) ein Isotop des Lanthanoids 61 ist[4] und schlugen für das neue Element zwei Jahre später den Namen Promethium (von *Prometheus*) vor, um „die Kühnheit und den möglichen Missbrauch menschlichen Geistes" bei der Synthese neuer Elemente zu symbolisieren (vgl. S. 1933). 1965 wurden in Lanthanoidkonzentraten eines Apatits geringste Spuren von $^{147}_{61}$Pm nachgewiesen, deren Bildung sich durch Beschuss von $^{146}_{60}$Nd mit Höhenstrahlen deuten lässt.

1 Vorkommen

Bei der ersten Phasentrennung des schmelzflüssigen Erdmagmas in eine *Eisenschmelze* („*Siderosphäre*"), *Sulfidschmelze* („*Chalkosphäre*"), *Silicatschmelze* („*Lithosphäre*") und *Dampfhülle* („*Atmosphäre*") sammelten sich die *Lanthanoide* als lithophile Elemente in der *Lithosphäre*. Im zweiten Stadium, dem der magmatischen Erstarrung, reicherten sie sich mit anderen selteneren Elementen vorwiegend in den *Restschmelzen* der lithophilen Gruppe an, aus denen sie sich dann nach genügender Konzentrierung in eigenen kristallisierten Phasen ausschieden. Diese typische *Sonderung* der dreiwertigen Lanthanoide ist auf ihre *geringe kristallchemische Verwandtschaft zu anderen dreiwertigen Elementen* zurückzuführen, indem ihre verhältnismäßig großen Ionenradien r (1.15–1.00 Å) einen Einbau in die Kristallstrukturen der gewöhnlichen gesteinsbildenden Mineralien weitgehend verhindern (die Ionenradien beziehen sich hier wie nachfolgend auf die Koordinatenzahl 6):

Elemention	B^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	V^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}
r in Å	0.41	0.68	0.76	0.78	0.79	0.79

Die *nahe kristallchemische Verwandtschaft der dreiwertigen Lanthanoide untereinander* dagegen, die in dem relativ kleinen Ionenradien-Intervall von insgesamt 0.15 Å zum Ausdruck kommt, ermöglicht *isomorphe Austauschbarkeit*, wodurch sich das ständig *gemeinsame Vorkommen* der Elemente dieser Gruppe erklärt.

Die Ionenradien der schon besprochenen drei Seltenen Erdmetalle *Scandium*, *Yttrium* und *Lanthan* (S. 1513) nehmen – wie ganz allgemein innerhalb einer Gruppe des Periodensystems – mit steigender Atommasse zu:

[4] Die **vermeintliche Entdeckung des Elements 61** in natürlichen Mineralien durch die amerikanischen Forscher J. A. Harris, L. F. Yntema und B. S. Hopkins im USA-Staat Illinois (1926; „*Illinium*" Il) und durch die italienischen Forscher L. Rolla und L. Fernandes an der Universität Florenz (1926; „*Florentinum*" Fl) hat sich nicht bestätigen lassen. M. L. Pool, J. D. Kurbatov und L. L. Quill, die 1941/43 die Bildung radioaktiver Isotope des Elements 61 bei der Bestrahlung der Nachbarelemente Praseodym und Neodym mit Cyclotron-beschleunigten α-Teilchen, Deuteronen und Neutronen wahrscheinlich machten („Cyclonium" Cy), führten keine chemischen Abtrennungen durch.

Elemention	Sc^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}
r in Å	0.89	1.04	1.17

So kommt es, dass sich die Ionenradien der Lanthanoide (1.15–1.00 Å) in diesen Radienbereich von Scandium bis Lanthan (0.89–1.17 Å) einfügen und auf diese Weise auch Scandium, Yttrium und Lanthan in der Natur mit den Lanthanoiden vergesellschaftet sind. Dabei stehen naturgemäß die *frühen* Lanthanoide (Ceriterden; größere Ionenradien) dem *Lanthan*, die *späten* (Yttererden, kleinere Ionenradien) dem *Yttrium* am nächsten, während das *Scandium* mit seinem verhältnismäßig kleinen Ionenradius von 0.89 Å eine gewisse *Sonderstellung* einnimmt. Besonders hinzuweisen ist auf das *Yttrium*, das mit seinem Ionenradius von 1.04 Å mitten in den Bereich der Lanthanoide hineinfällt und dort neben dem *Holmium* mit dem Ionenradius 1.04 Å seinen Platz findet, was mit der praktischen Erfahrung in Einklang steht, dass Yttrium und Holmium außerordentlich schwer zu trennen sind.

Die *Periodizität* der Eigenschaften macht sich beim *Vorkommen* der Lanthanoide z. B. dadurch bemerkbar, dass das *Europium*, das gemäß dem Periodensystem der dreiwertigen Lanthanoide (S. 1879) auch *zweiwertig* auftreten kann ($r_{Eu^{2+}} = 1.31$ Å), sich häufig als Begleiter des *Strontiums* ($r_{Sr^{2+}} = 1.32$ Å), z. B. im Strontianit $SrCO_3$, findet.

Wichtige Mineralien. Größere Vorkommen an Lanthanoiden finden sich in Skandinavien, Südindien, Südafrika, Brasilien, Australien, Malaysia, GUS, Russland. Eines der *wichtigsten Lanthanoidmineralien* ist – neben dem in Zaire, in New Mexico und in der Sierra Nevada vorkommenden „*Bastnäsit*“ (La,Ln)$[CO_3F]$ – der „*Monazit*“ (La,Th,Ln)$[(P,Si)O_4]$, der sich vor allem in den südnorwegischen Granitpegmatiten findet. Die technische Gewinnung dieses Monazits ist allerdings wegen seiner unregelmäßigen Verteilung in dem harten Begleitgestein wenig lohnend. Von weit größerer Bedeutung für die Industrie der Lanthanoide sind daher die durch natürliche Verwitterungs- und Schlämmungsprozesse aus den *primären* Monazitlagerstätten entstandenen *sekundären* Ablagerungen (**„Monazitsand“**), in denen der Monazit wesentlich *angereichert* ist. Solche sekundären Lagerstätten finden sich vor allem in Brasilien, in Südindien, auf Sri Lanka und in den Vereinigten Staaten.

Der Monazit enthält neben Lanthan (Ordnungszahl 57) und bis zu 20% Thorium (Ordnungszahl 90) bevorzugt die *leichteren* Lanthanoide (**„Ceriterden“**; Ordnungszahlen 58–64; vgl. S. 1928). Gleiches gilt für die ebenfalls wichtigen Silicate vom sogenannten *Orthit-Typus* (z. B. „*Cerit*“, S. 1513), nur dass bei diesen Orthiten die Ceriterden gegenüber den schwereren Lanthanoiden noch etwas stärker am Gesamtbestand beteiligt sind als beim Monazit. Im Bastnäsit fehlen die schwereren Lanthanoide und auch Thorium praktisch vollständig.

Umgekehrt finden sich die *schwereren Lanthanoide* (**„Yttererden“**; Ordnungszahlen 64–71; vgl. S. 1928) zusammen mit dem Yttrium (Ordnungszahl 39) bevorzugt in den Mineralien vom Typus des „*Thalenits*“ $Y_2[Si_2O_7]$, „*Thortveitits*“ $(Y,Sc)_2[Si_2O_7]$, „*Gadolinits*“ $(Be^{II},Fe^{III})_3(Ln^{III},Y^{III})_2[Si_2O_{10}]$ und „*Xenotims*“ YPO_4.

Häufigkeit. Betrachtet man die *relative Häufigkeit* der Seltenen Erdmetalle in den Lanthanoid-Mineralien der Natur (Fig. 391), so macht man die interessante Beobachtung, dass die Elemente mit *geraden* Atomnummern *häufiger* sind (Anteile an der Erdrinde 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%) als die ungeraden Elemente (Anteile an der Erdrinde 10^{-4} bis 10^{-5} Gew.-%; vgl. Tafel II). Ähnliches gilt auch bei den anderen Elementen (**„Harkins'sche Regel“**), sodass es sicher kein Zufall ist, dass alle in der *Natur* nicht oder nur spurenweise aufgefundenen Grundstoffe (Technetium, Promethium, Astat, Francium) ungerade Atomnummern aufweisen (43, 61, 85, 87). Das relativ *seltenste* Element unter den Lanthanoiden ist das *Pro-*

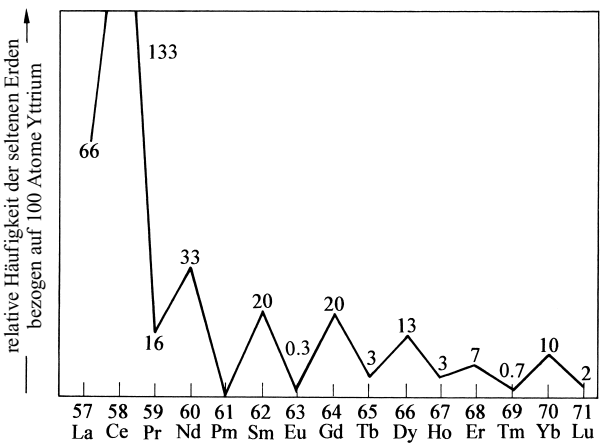


Fig. 391 Relative Häufigkeit der Lanthanoide.

Tab. 176 Natürliche Nuklide der Lanthanoide (Massen radioaktiver Elemente kursiv).

Ln	Massenzahl (% Häufigkeit)	Ln	Massenzahl (% Häufigkeit)
$_{57}$**La**	*138 (0.09)*, 139 (99.91)	$_{64}$**Gd**	*152 (0,20)*, 154 (2.1), 155 (14.8), 156 (20.6), 157 (15.7), 158 (24.8), 160 (21.8)
$_{58}$**Ce**	136 (0.19), 138 (0.25), 140 (88.48), 142 (11.08)	$_{65}$**Tb**	159 (100)
$_{59}$**Pr**	141 (100)	$_{66}$**Dy**	156 (0.06), 158 (0.10), 160 (2.34), 161 (19.0), 162 (25.5), 163 (24.9), 164 (28.1)
$_{60}$**Nd**	142 (27.16), 143 (12.18), *144 (23.80)*. 145 (8.29), 146 (17.19), 148 (5.75), 150 (5.63)	$_{67}$**Ho**	165 (100)
$_{61}$**Pm**	*147* ($< 10^{-19}$)[a]	$_{68}$**Er**	162 (0.14), 164 (1.56), 166 (33.4), 167 (22.9), 168 (27.1), 170 (14.9)
$_{62}$**Sm**	144 (3.1), *146* (2×10^{-7}), *147 (15.1), 148 (11.3),* 149 (13.9), 150 (7.4), 152 (26.6), 154 (22.6)	$_{69}$**Tm**	196 (100)
$_{63}$**Eu**	151 (47.8), 153 (52.2)	$_{70}$**Yb**	168 (0.14), 170 (3.06), 171 (14.3), 172 (21.9), 173 (16.1), 174 (31.8), 176 (12.7)
		$_{71}$**Lu**	175 (97.39), *176 (2.61)*

a) Man kennt zusätzlich noch künstliche $_{61}$Pm-Isotope (^{132}Pm bis ^{154}Pm).

methium ($< 10^{-9}$ %), das relativ *häufigste* das Cer (4.3×10^{-3} %). Es ist weit häufiger als z. B. Blei, Arsen, Antimon, Quecksilber, Cadmium und andere Elemente, welche im üblichen Sinne nicht als „seltene" Stoffe bezeichnet werden, und selbst das – nach Promethium – seltenste Lanthanoid, das Europium (0.99×10^{-5} %), ist noch fast so häufig wie Silber (1×10^{-5} %), und häufiger als etwa Gold oder Platin. Insgesamt beträgt der Gehalt der festen Erdrinde an Lanthanoiden etwa 0.01 Gew.-%.

Isotope (vgl. Anh. III). Die in der Natur vorkommenden Nuklide der Lanthanoide sind in Tab. 176 wiedergegeben.

2 Gewinnung

Um die Lanthanoide aus ihren Mineralien von den übrigen Elementen (z. B. Th, Fe, Ti, Zr, Si) *abzutrennen*, werden Bastnäsit oder Monazit (s. o.) einem *sauren oder basischen Aufschluss* unterworfen. Im Falle des häufiger angewandten sauren Aufschlusses werden die fein gepulverten Mineralien zunächst mit *konzentrierter Schwefelsäure* bei 120–200 °C behandelt, wobei Lanthan, Thorium und die Lanthanoide[2] in lösliche *Sulfate* verwandelt werden (ungelöst bleiben u. a. SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$, $FeTiO_3$, Sand). Dann löst man die Sulfate in *Eiswasser* auf (die Löslichkeit der Sulfate nimmt mit fallender Temperatur zu) und fällt nach *partieller Neutralisation* der Lösung mit Ammoniak zunächst basische Thorium-Salze, dann nach Zusatz von *Oxalsäure* HOOC–COOH die Lanthanoide in Form von $Ln_2(C_2O_4)_3$ aus. Beim *Erhitzen* gehen die Oxalate in *Oxide* über. Vor der Oxalatfällung können aus der Ln^{3+}-Lösung durch Zusatz von *Natriumsulfat* zunächst die Ceriterden in Form unlöslicher Doppelsulfate $Ln_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot n H_2O$ von den Yttererden, deren Doppelsulfate leichter löslich sind, abgetrennt werden.

Die Trennung des erhaltenen Oxidgemischs der Lanthanoide erfolgte früher in mühseliger Operation durch – oft mehrtausendfach wiederholte – *fraktionierende Kristallisation*, *Fällung* bzw. *Zersetzung* geeigneter Verbindungen. Diese Verfahren haben nur mehr historisches Interesse. Heute gelingt die Isolierung der Einzelglieder wesentlich leichter und schneller durch *Lösungsextraktion* oder mit *Ionenaustauschern*. In einzelnen Fällen ist aufgrund des periodischen Verhaltens der dreiwertigen Lanthanoide auch eine Trennung durch *Wertigkeitsänderung*, d. h. *Oxidation* (*Reduktion*) zu einer höheren (niederen) Wertigkeitsstufe möglich.

Trennung der dreiwertigen Lanthanoide

Fraktionierende Kristallisation. Bei dem Verfahren der – auf geringen Löslichkeitsunterschieden basierenden – fraktionierenden Kristallisation von *Doppelnitraten*, *-sulfaten*, *-carbonaten*, *-oxalaten* geht man gemäß nachstehendem stark gekürztem Fraktionierungsschema (Fig. 392) von einer Lösung L_0 aus, die teilweise zur Kristallisation gebracht wird, wobei man Kristalle K_1 (schwerer löslicher Anteil) und eine Mutterlauge L_1 (leichter löslicher Anteil) erhält. Die Kristalle K_1 werden erneut gelöst und fraktionierend kristallisiert, wobei Kristalle K_2 und eine Lösung L_2 erhalten werden, in welcher man die durch Weiterauskristallisieren der Lösung L_1 neben der Mutterlauge L'_2 erhaltenen Kristalle K'_2 auflöst usw. Auf diese Weise kommt man bei genügend häufiger (bis zu 40 000-maliger) Wiederholung der Operation

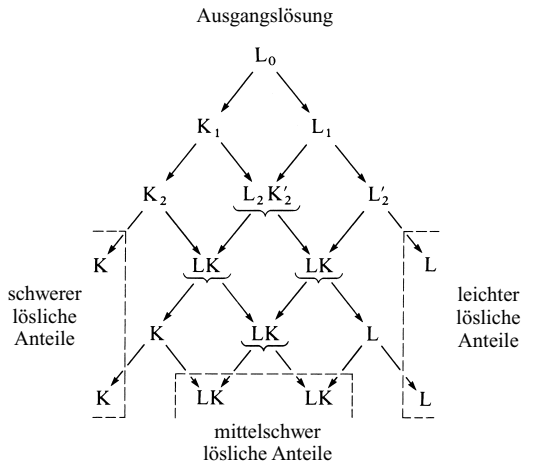


Fig. 392 Fraktionierende Kristallisation z. B. von *Doppelnitraten* $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, gebildet aus Ln^{3+} und $2Bi(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ (Löslichkeitabnahme in Richtung Lu- → La-Salze).

schließlich zu einer Trennung in *schwerer*, *mittelschwer* und *leichter lösliche* Anteile, die ihrerseits wieder zum Ausgangspunkt für *neue Fraktionierungen* gemacht werden können. Die fraktionierende Kristallisation hat heute nur noch historische Bedeutung. Sie wird jedoch noch zur Trennung von Radium und Barium genutzt (S. 1238).

Fraktionierende Lösungsextraktion. Bei der Lösungsextraktion werden die Lanthanoide z. B. aus 14 M-Salpetersäure mit Tributylphosphat TBP gemäß der Stärke ihrer Adduktbildungstendenz fraktionierend als $Ln(NO_3)_3 \cdot 3\,TBP$ extrahiert. Nach diesem, erstmals 1952 entwickelten Verfahren wurden z. B. Kilogramm-Mengen von Nd, Sm, Gd und Dy gewonnen. Das Verfahren hat sich allerdings nicht allgemein durchsetzen können, da es eine sehr große Zahl von Extraktionsstufen und kompliziertere technische Einrichtungen voraussetzt.

Fraktionierende Fällung. Die *Basizitäten* und *Löslichkeitsprodukte* der Hydroxide der Lanthanoide nehmen mit steigender Atommasse von 1.0×10^{-19} ($La(OH)_3$) bis auf 2.5×10^{-24} ($Lu(OH)_3$) ab, da infolge des abnehmenden Ionenradius die Hydroxid-Gruppen in zunehmendem Maße fester an das Kation Ln^{3+} gebunden werden. Diese Abstufung kann man in der Weise zur Trennung der Lanthanoide benutzen, dass man die Lösung ihrer Salze *fraktionierend mit Basen* (z. B. Natronlauge, Ammoniak, Magnesia, Lanthanoidoxiden, siedendem Wasser) *fällt*, wobei *zuerst* die schwächer basischen (schwerer löslichen) *Yttererden* (schwerere Lanthanoide) und *dann* die stärker basischen (leichter löslichen) *Ceriterden* (leichtere Lanthanoide) ausfallen. Indem man die so erhaltenen Fraktionen ihrerseits wieder auftrennt und dabei jeweils die letzte Fraktion der ersten Fällung mit der ersten der zweiten Fällung vereinigt und diese Kombination erneut der Fraktionierung unterwirft, kommt man wie bei dem vorher erwähnten, ganz analog verlaufenden Verfahren der fraktionierenden Kristallisation nicht nur zu einzelnen Gruppen, sondern schließlich bis zu den *Einzelgliedern*.

Fraktionierende Zersetzung. Eine andere, ebenfalls auf den Basizitätsunterschieden beruhende Trennungsmethode ist die *fraktionierende Zersetzung der Nitrate*. Da die Nitrate *schwacher* Basen *leichter* zerlegbar sind als diejenigen starker Basen, zersetzen sich beim Erhitzen der Erdmetallnitrate auf steigende Temperaturen *zuerst* die Nitrate der *Yttergruppe* und *dann* die der *Ceritgruppe*. Durch Ausziehen mit Wasser kann man dabei jeweils die noch unzersetzten Nitrate von den zersetzten abtrennen.

Ionenaustausch und Komplexbildung. Die Tendenz der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen Ln^{3+} zum *Ionenaustausch* (vgl. S. 527) mit Kationenaustauschern HR (oder deren Salzen; R^- = Anion des organischen Austauscherharzes) gemäß

$$Ln^{3+}\ (\text{gelöst}) + 3\,HR\ (\text{fest}) \rightleftarrows LnR_3\ (\text{fest}) + 3\,H^+\ (\text{gelöst})$$

wächst mit *zunehmendem Ionenradius*, also vom Lutetium zum Lanthan hin. Dieser Effekt allein ist aber nicht groß genug für eine ausreichende Trennung, sodass man ihn mit einem zweiten Effekt, der Tendenz zur *Komplexbildung* kombiniert. In *umgekehrter Richtung* wie die Ionenaustausch-Tendenz, d. h. vom Lanthan zum Lutetium hin, wächst nämlich die Tendenz der Lanthanoide zur Bildung anionischer Komplexe mit Komplexbildnern HA (oder deren Salzen: A^- = Anion des organischen Komplexbildners) gemäß LnR_3 (fest) + 4 HA (gelöst) ⇄ $HLnA_4$ (gelöst) + 3 HR (fest).

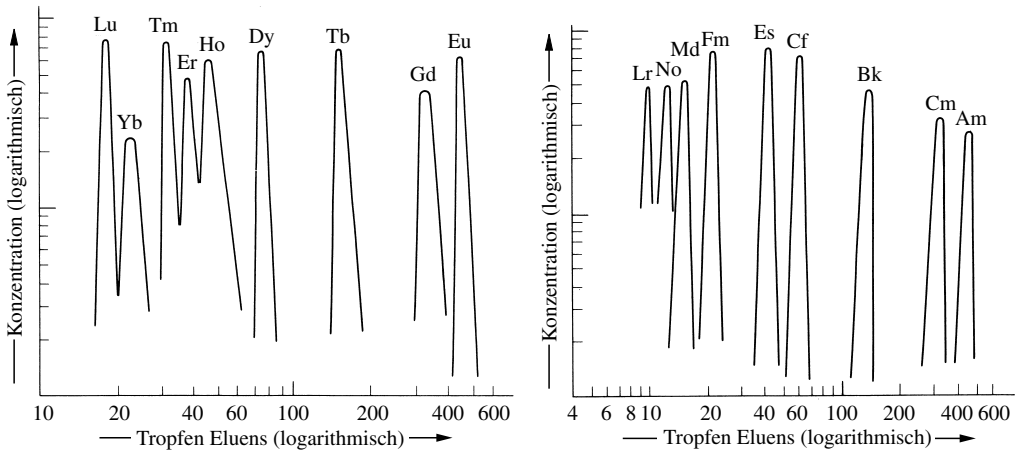


Fig. 393 Elution von Lanthanoid- (a) bzw. Actionoidionen (b) Ln^{3+} bzw. An^{3+} aus dem Ionenaustauscher-Harz Dowex-50 mit Ammonium-α-hydroxyisobutyrat.

Gießt man dementsprechend die wässrige Lösung eines Gemisches von *Lanthanoid-Salzen* auf eine Austauschersäule (z. B. Ammonium-polystyrol-sulfonat; vgl. S. 1954), so reichern sich *oben die leichteren*, *unten die schwereren* Lanthanoide an (also Lanthan zuerst, Lutetium zuletzt gebunden). Wäscht man anschließend die Säule mit der Lösung eines *Komplexbildners* (z. B. Pufferlösung von Citronensäure/Ammoniumcitrat vom pH-Wert ~ 5; vgl. S. 527) aus, so werden die *unten* befindlichen (schwereren) Lanthanoide *leichter* als die *oberen* (leichteren) in lösliche Komplexsalze übergeführt, sodass bei geeigneter Länge der Säule die verschiedenen Lanthanoid-Ionen Ln^{3+} in der abtropfenden Lösung („*Eluat*"; von lat. eluere = auswaschen) in umgekehrter Reihenfolge ihrer Atommassen (also Lutetium zuerst, Lanthan zuletzt eluiert) erscheinen (vgl. Fig. 393a).

Bei einem anderen Trennverfahren durch Ionenaustausch wird auf die – zunächst mit Cu^{2+}-Ionen beladene – Austauschersäule eine salzsaure (0.1-molare) Lanthanoid-Lösung gegeben. Anschließend eluiert man mit einer Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA, vgl. S. 1321, 1332) oder von Diethylentriaminpentaessigsäure bei pH = 8.5. Die so mögliche einfache Trennung von Lanthanoiden, die auf F. H. Spedding zurückgeht (1947), stellt heute die wirksamste Methode ihrer Fraktionierung dar und gestattet eine Gewinnung *spektroskopisch reiner* Lanthanoide in 100 kg-Mengen.

Trennung der Lanthanoide durch Wertigkeitsänderung

In einzelnen Fällen kann man sich zur Trennung von Lanthanoiden des Umstandes bedienen, dass einige zum Unterschied von den übrigen – durchweg dreiwertigen – Lanthanoiden *zwei-* bzw. *vierwertig* aufzutreten imstande sind. Entsprechend ihrer Stellung im *Periodensystem der Lanthanoide* (S. 1879) lassen sich z. B. *Europium* und *Ytterbium* durch Reduktionsmittel wie Zinkstaub ($2\,Eu^{3+} + Zn \rightarrow 2\,Eu^{2+} + Zn^{2+}$) leicht zur *zweiwertigen* Stufe *reduzieren* (S. 1939), während *Cer* und *Terbium* durch Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat ($2\,Ce^{3+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,Ce^{4+} + 2\,SO_4^{2-}$) leicht zum *vierwertigen* Zustand *oxidiert* werden können (vgl. hierzu S. 1939). Da die Elemente in dieser niedrigeren bzw. höheren Wertigkeitsstufe natürlich ganz andere chemische Eigenschaften als im dreiwertigen Zustande haben, sind sie leicht von den bei der Oxidation (Reduktion) unverändert gebliebenen Lanthanoiden abzutrennen (z. B. Eu^{2+} durch Fällung als $EuSO_4$ in schwefelsaurer, Ce^{4+} durch Fällung als $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ in salpetersaurer Lösung).

Gewinnung der elementaren Lanthanoide

Die *elementaren* Lanthanoide werden mit Vorteil durch *Reduktion* der *wasserfreien Chloride* und insbesondere *Fluoride* mit *Calcium* bzw. der *geschmolzenen Halogenide* (z. B. $LnCl_3/NaCl$, $LnCl_3/CaCl_2$) mit *elektrischem Strom* bzw. der *Oxide* mit *Lanthan* (im Falle von Sm, Eu, Yb) gewonnen. Eine Reinigung der Lanthanoide kann durch Zonenschmelzen erfolgen. Die Gesamtweltproduktion an Lanthanoiden beträgt fast 20000 Jahrestonnen (vgl. Verwendung, S. 1940).

Da **Promethium** in der Natur nur in verschwindenden Mengen ($< 10^{-19}$ %) vorkommt, muss es künstlich gewonnen werden. Man kennt bis heute 23 Promethiumisotope, deren Massenzahlen von 132 bis 154 und deren Halbwertszeiten von 4 Sekunden bis zu 17.7 Jahren variieren (je 2 Kernisomere der Mas-

senzahlen 140, 148, 154; 3 Kernisomere der Masse 152). Sie entstehen bei der Beschießung des Nachbarelements *Neodym* ($_{60}$Nd) mit Protonen, Deuteronen oder α-Teilchen sowie als (indirekte) Spaltungsprodukte des Urans (vgl. S. 1915) und gehen beim radioaktiven Zerfall unter β^+-Strahlung (bzw. K-Einfang; S. 1913) in Neodym ($_{60}$Nd) oder unter β^--Strahlung in Samarium ($_{62}$Sm) über.

$$^{141}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[20.9\,\mathrm{m}]{\beta^+} {}^{141}_{60}\mathrm{Nd} \qquad ^{146}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[5.53\,\mathrm{a}]{\beta^-} {}^{146}_{62}\mathrm{Sm} \qquad ^{148}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[5.37\,\mathrm{d}]{\beta^-} {}^{148}_{62}\mathrm{Sm}$$

$$^{145}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[17.7\,\mathrm{a}]{\mathrm{K}} {}^{145}_{60}\mathrm{Nd} \qquad ^{147}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[2.62\,\mathrm{a}]{\beta^-} {}^{147}_{62}\mathrm{Sm} \qquad ^{151}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[28\,\mathrm{h}]{\beta^-} {}^{151}_{62}\mathrm{Sm}$$

Von den aufgeführten Isotopen beansprucht das Isotop $^{147}_{61}$Pm das meiste Interesse, da es in Uran-Reaktoren mittlerer Leistung (100 MW) mit einer Spaltungsausbeute von 2.6% in einer Menge von etwa $1\frac{1}{2}$ g täglich ($\sim\frac{1}{2}$ kg jährlich) produziert werden kann und sich wegen seiner Halbwertszeit von 2.62 Jahren noch bequem in substantiellen Mengen untersuchen lässt, zumal die ausgestrahlte β^--Strahlung verhältnismäßig weich ist (0.223 MeV). Es kann auch durch Bestrahlung von Neodym mit Reaktor-Neutronen gewonnen werden ($^{146}_{60}\mathrm{Nd}(\mathrm{n},\gamma)\,^{147}_{60}\mathrm{Nd}(\tau_{1/2} = 10.98\,\mathrm{d}) \rightarrow {}^{147}_{61}\mathrm{Pm} + \beta^-$). Aus den Reaktorabbränden lässt sich $^{147}_{61}$Pm durch Überführen des bei der Aufarbeitung anfallenden Oxids in das Chlorid oder Fluorid und dessen Reduktion mit Calcium erhalten.

3 Physikalische Eigenschaften[1]

Die *freien Elemente* stellen *weiche*, *silberglänzende Metalle* dar. Gd ist unterhalb 16 °C (Curie-Temperatur, S. 1417) ferromagnetisch. Auch Dy, Ho, Er werden beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff ferromagnetisch. In ihren Raumtemperatur-Modifikationen kristallisieren die Lanthanoide mit Ausnahme von Sm (rhomboedrisch) und Eu (kubisch raumzentriert) in dichtesten Kugelpackungen (teils hexagonal, teils kubisch). Bezüglich ihrer Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Sublimationsenthalpien, Atom- und Ionenradien, Hydratationsenthalpien, Redoxpotentiale, Ionisierungspotentiale und anderer Daten vgl. Tafel V. Diese physikalischen Eigenschaften sind teils aperiodischer, teils periodischer Natur.

Unter den **aperiodischen physikalischen Eigenschaften** wurde bereits auf die **Lanthanoid-Kontraktion**, d. h. die *Abnahme des Ln^{3+}-Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl der Lanthanoide* hingewiesen (vgl. S. 1879 und Fig. 394). In analoger Weise sind alle Eigenschaften, die wie das molare Ionenvolumen oder die Hydrationsenthalpien (Tafel V) von den Ln^{3+}-Radien abhängen, *aperiodischer Natur*.

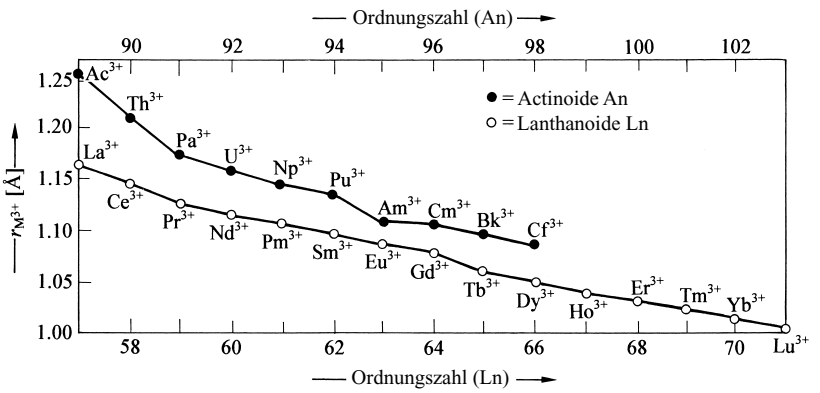


Fig. 394 Lanthanoid- und Actinoid-Kontraktion dreiwertiger Ionen $M^{3+} = Ln^{3+}$, An^{3+} (eine analoge Kontraktion beobachtet man bei den vierwertigen Ionen M^{4+}; vgl. Anhang IV).

Unter den **periodischen physikalischen Eigenschaften der freien Lanthanoide** ist das molare Atomvolumen der Metalle zu nennen, unter dem man das *je Mol Metall eingenommene Volumen* versteht. Es nimmt zum Unterschied vom molaren Ionenvolumen nicht stetig ab, sondern weist, wie aus Fig. 395 hervorgeht, einen *periodischen Verlauf* auf. Die *Maxima* des Atomvolumens der Lanthanoide kommen den Elementen Europium und Ytterbium zu. Sie sind, wie magnetische Messungen zeigen (s. u.), darauf zurückzuführen, dass diese beiden Elemente im metallischen Zustande zum Unterschied von den übrigen

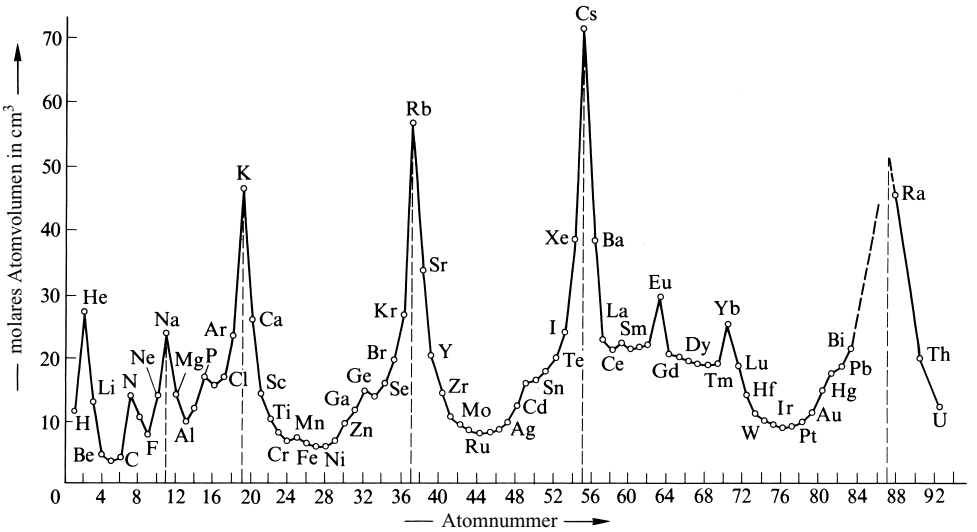


Fig. 395 Atomvolumenkurve der (festen) Elemente. Die „*Atomvolumina*" sind natürlich nur ein *angenähertes* Maß der aus den Atomradien hervorgehenden Volumina der *Einzelatome*, da die Atome ja nicht bei allen Stoffen *in gleicher Weise* angeordnet sind und dementsprechend auch nicht stets den *gleichen Bruchteil* des ihnen im Volumen eines Mols zur Verfügung stehenden Raums ausfüllen.

dreiwertigen Lanthanoiden *zweiwertig* sind, also nur 2 Elektronen je Atom an das Elektronengas abgeben (Erreichung einer halb- bzw. vollbesetzten 4f-Schale). Die hierdurch bedingte geringere Anziehung zwischen Metallionen und Elektronengas, die auch *Minima* der Dichten (Fig. 396), der Schmelzpunkte (Tafel V), der Sublimationsenthalpien (Tafel V) und – korrespondierend – *Maxima* der Metallatomradien (Fig. 397) beim Europium und Ytterbium zur Folge hat, führt zu einer Ausweitung der Metallstrukturen und damit zu einer Volumenvergrößerung. In analoger Weise finden sich die vorhergehenden Maxima der Atomvolumenkurve bei den *einwertigen* Alkalimetallen Na, K, Rb, Cs und Fr (Fig. 395). Eine kleinere, bei metallischem „Cer" beobachtete entgegengesetzte Abweichung (Minimum der Atomvolumenkurve und – wenig augenfällig – des Atomradius, Maximum der Dichte; vgl. Fig. 395, 396, 397) geht auf die Anwesenheit von *vierwertigen* neben dreiwertigen Ce-Ionen zurück.

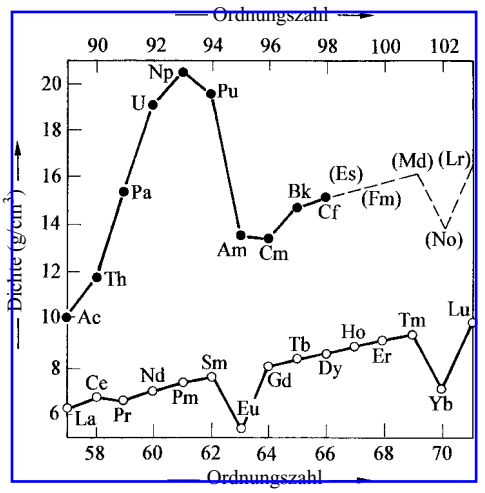


Fig. 396 Dichten der Lanthanoide und Actinoide.

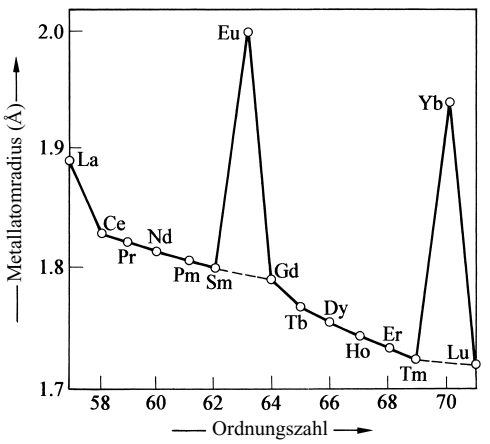


Fig. 397 Metallatomradien der Lanthanoide.

Einen periodischen Verlauf zeigen unter den Eigenschaften der **Lanthanoid-Ionen** neben ihren magnetischen Momenten (s. unten und Fig. 399) sowie ihren Farben (s. unten und Tab. 177, S. 1937) auch ihre dritten Ionisierungsenergien (Fig. 398). *Maxima* dieser Ionisierungsenergien kommen den zweiwertigen Elementen „*Europium*" und „*Ytterbium*", *Minima* den zweiwertigen Elementen „*Lanthan*", „*Gadolinium*" und „*Lutetium*" zu, was darauf zurückzuführen ist, dass Eu^{2+} bzw. Yb^{2+} eine halb- bzw. vollbesetzte 4f-Schale aufweisen, wogegen La^{2+}, Gd^{2+} bzw. Lu^{2+} zusätzlich zur nicht-, halb- bzw. vollbesetzten 4f-Schale ein überzähliges Elektron beherbergen.

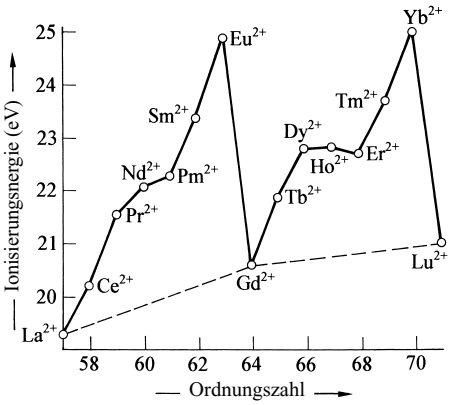


Fig. 398 Dritte Ionisierungsenergien der Lanthanoide.

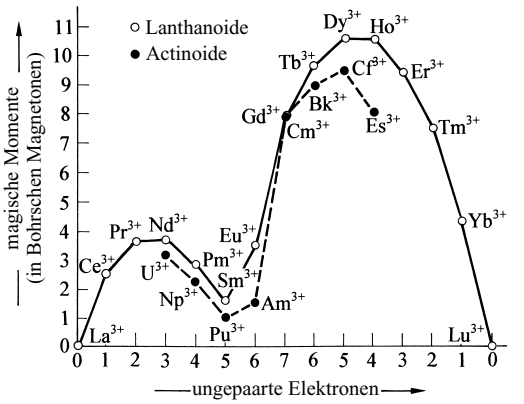


Fig. 399 Magnetische Momente der Lanthanoid- und Actinoid-Ionen M^{3+}.

Magnetisches Verhalten. Die magnetischen Momente der dreiwertigen *inneren Übergangselemente* hängen ähnlich wie deren Farben mit der Art und dem Energiegehalt der den betreffenden Ionen zukommenden **Mehrelektronenzustände (Terme)** $^{2S+1}L_J$ der f-Elektronen zusammen (in analoger Weise ergibt sich das magnetische und optische Verhalten der dreiwertigen *äußeren Übergangselemente* aus Mehrelektronenzuständen der d-Elektronen; vgl. S. 1355, 1368). Näherungsweise lassen sich die Terme für Ln^{3+}-Ionen nach dem auf S. 96 besprochenen *Russel-Saunders-Kopplungsschema* ableiten, wobei sich die nachfolgend wiedergegebenen Grundterme der dreiwertigen Ionen mittels der *Hund'schen Regeln* (S. 98) ergeben:

	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
	$(4f^0)$	$(4f^1)$	$(4f^2)$	$(4f^3)$	$(4f^4)$	$(4f^5)$	$(4f^6)$	$(4f^7)$	$(4f^8)$	$(4f^9)$	$(4f^{10})$	$(4f^{11})$	$(4f^{12})$	$(4f^{13})$	$(4f^{14})$
	$^1S_0$	$^2F_{5/2}$	$^3H_4$	$^4I_{9/2}$	$^5I_4$	$^6H_{5/2}$	$^7F_0$	$^8S_{7/2}$	$^7F_6$	$^6H_{15/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$	$^3H_6$	$^2F_{7/2}$	$^1S_0$
$\mu_{mag.}^{ber.}$ =	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0 [BM]

Bei Kenntnis der – im Termsymbol zusammengefassten – Quantenzahlen S (Gesamtspin-Quantenzahl), L (Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl) und J (Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl) lässt sich das magnetische Moment der dreiwertigen Ionen der Lanthanoide verhältnismäßig leicht gemäß folgender Gleichung berechnen:

$$\mu_{mag} = g\sqrt{J(J+1)} \text{ mit } g = \left[1.5 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right].$$

Für Ce^{3+} (Grundterm $^2F_{5/2}$: $2S+1 = 2$, d.h. $S = \frac{1}{2}$; $L \triangleq F = 3$; $J = \frac{5}{2}$) folgt dann in einfacher Weise $\mu_{mag.}^{ber.}$ zu 2.54 BM (für weitere Werte $\mu_{mag.}^{ber.}$ vgl. obige Zusammenstellung).

Da der energetische Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand bei Ionen Ln^{3+} mit Ausnahme von Sm^{3+} und Eu^{3+} derart groß ist, dass der erste angeregte Zustand thermisch unter Normalbedingungen unerreichbar ist, stehen die aus S-, L- und J-Werten der Grundterme *berechneten* magnetischen Momente der betreffenden Ionen in guter Übereinstimmung mit den *gefundenen* Momenten $\mu_{mag}^{gef.}$ (vgl. Tafel V; bei Sm^{3+} und Eu^{3+} wird erst bei tiefen Temperaturen Übereinstimmung erzielt).

Aus der Übereinstimmung von berechneten und gefundenen magnetischen Momenten lassen sich umgekehrt Rückschlüsse auf Wertigkeiten von Metallionen ziehen. Vergleicht man etwa die effektiven magnetischen Momente der *Lanthanoide im metallischen Zustand*:

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\mu_{mag}^{gef.}$ =	0	2.3	3.5	3.7	?	2.1	8.3	7.8	9.0	10.9	10.6	9.5	7.6	0	0 [BM]

mit berechneten Momenten verschiedener Wertigkeitsstufen der Lanthanoide[5] und setzt den geringen Paramagnetismus des *Elektronengases* der Metalle in Rechnung, so stellt man fest, dass *Europium* und *Ytterbium* – in Übereinstimmung mit ihrer Stellung im Periodensystem der Lanthanoide (vgl. S. 1879) – aus *zweiwertigen* Metallionen aufgebaut sind und dass *Samarium* neben drei- auch zweiwertige Metallionen im Kristall aufweist. Beim *Cer* und *Terbium* dürfte nach dem Ergebnis der magnetischen Messung – in Übereinstimmung mit ihrer Stellung im Lanthanoidsystem – neben drei- auch *vierwertige* Ionen am Aufbau des Metalls beteiligt sein. Bei den übrigen Lanthanoiden liegen im Metall praktisch nur *dreiwertige* Ionen vor.

In analoger Weise folgt aus den magnetischen Momenten von 0 BM für CeO_2, 2.6 BM für CeS_2 und 7.9 BM für $EuCl_2$, dass die betreffenden Verbindungen im Sinne der Formulierung $Ce^{4+}(O^{2-})_2$, $Ce^{3+}(S^{2-})(S_2^{2-})_{1/2}$, $Eu^{2+}(Cl^-)_2$ vierwertiges sowie dreiwertiges Cer bzw. zweiwertiges Europium enthalten[5]. Somit ist das Disulfid CeS_2 nicht analog dem formelgleichen Dioxid CeO_2 aufgebaut, auch liegt im Dichlorid $EuCl_2$ – anders als im Diiodid CeI_2 ($\triangleq Ce(I^-)_2(e^-)$) – kein dreiwertiges Lanthanoid vor.

Optisches Verhalten. Während die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen mit nicht-, halb- und vollbesetzter 4f-Schale (La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}) *farblos* sind und auch die unmittelbar benachbarten Ionen (Ce^{3+}, Tb^{3+} bzw. Eu^{3+}, Yb^{3+}) praktisch keine Farbe aufweisen, zeigen die übrigen dreiwertigen Ionen der Lanthanoide mit zunehmender Entfernung von diesen Randgruppen eine charakteristische *Färbung* (Tab. 177). So sind die rechts bzw. links zunächst angrenzenden Glieder (Pr^{3+}, Dy^{3+} bzw. Sm^{3+}, Tm^{3+}) *gelb* bis *grün*, während die restlichen Mittelglieder (Nd^{3+}, Ho^{3+}, Pm^{3+}, Er^{3+}) mit Ausnahme von Ho^{3+} eine *rote* bis *violette* Farbe aufweisen. Für die „anomalen" Wertigkeiten + 2 und + 4 der Lanthanoid-Ionen gelten die in Tab. 177 ebenfalls wiedergegebenen Farben.

Da die optischen *Absorptionsspektren* der farbigen Salze für die einzelnen Lanthanoide charakteristisch sind, nutzt man sie zur Unterscheidung der Elemente. Farblose Verbindungen, wie sie etwa vom dreiwertigen Lanthan, Gadolinium oder Lutetium bekannt sind, geben im Sichtbaren kein Absorptionsspektrum, dagegen linienreiche *Emissionsspektren*. Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung und Reinheitsprüfung von Lanthanoiden sind *Lumineszenzspektren*, die diese seltenen Erdmetalle bei Gegenwart kleiner Verunreinigungen an anderen Erden (0.1–1 %) im Vakuum unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen ausstrahlen.

Die durch Lichtabsorption hervorgerufenen Farben der Ln^{3+}-Ionen gehen in der Regel auf **f → f-Übergänge**, seltener auf **f → d-Übergänge** zurück (vgl. S. 174, 1368). Zur *Deutung der* f → f-*Übergänge* geht man wie im Falle der Deutung der d → d-Übergänge (Methode des schwachen Feldes; S. 1370) von den durch Spin- und Bahnwechselwirkung hervorgerufenen *Mehrelektronenzuständen* (*Termen*) der M^{3+}-Ionen aus (s. o.). Während aber die Terme der dreiwertigen d-Elemente durch *Ligandeneinflüsse* vielfach eine beachtliche Aufspaltung in Unterterme erfahren (Energieabstände bis über 40 000 cm^{-1}; vgl. S. 1371), führt das Ligandenfeld im Falle der dreiwertigen f-Elemente nur zu vernachlässigbar kleinen Termauf-

Tab. 177 Farben von Lanthanoid-Ionen in wässriger Lösung.

–	–	–	–	–	**Sm^{2+}** *blutrot*	**Eu^{2+}** *farblos*	–
La^{3+} *farblos*	**Ce^{3+}** *farblos*	**Pr^{3+}** *gelbgrün*	**Nd^{3+}** *violett*	**Pm^{3+}** *violettrosa*	**Sm^{3+}** *tiefgelb*	**Eu^{3+}** *farblos*	**Gd^{3+}** *farblos*
–	**Ce^{4+}** *orangegelb*	**Pr^{4+}** *gelb*	**Nd^{4+}** *blauviolett*	–	–	–	–
–	–	–	–	–	**Tm^{2+}** *violettrot*	**Yb^{2+}** *gelbgrün*	
Gd^{3+} *farblos*	**Tb^{3+}** *farblos*	**Dy^{3+}** *gelbgrün*	**Ho^{3+}** *gelb*	**Er^{3+}** *tiefrosa*	**Tm^{3+}** *blassgrün*	**Yb^{3+}** *farblos*	**Lu^{3+}** *farblos*
–	**Tb^{4+}** *rotbraun*	**Dy^{4+}** *orangegelb*	–	–	–	–	–

[5] Gemäß dem **„Kossel'schen Verschiebungssatz"** (S. 1313) haben die Paare La^{3+}/Ce^{4+}; Ce^{3+}/Pr^{4+}; Sm^{2+}/Eu^{3+}; Eu^{2+}/Gd^{3+}; Gd^{3+}/Tb^{4+}; Tb^{3+}/Dy^{4+}; Tm^{2+}/Yb^{3+}; Yb^{2+}/Lu^{3+}; Lu^{3+}/Hf^{4+} gleiche magnetische Momente.

spaltungen, weil f-Elektronen der Ln^{3+}-Ionen durch die anderen Elektronen wirksam von ihrer chemischen Ligandenumgebung abgeschirmt werden (vgl. Lanthanoid-Kontraktion, oben). Die erwähnten charakteristischen Farben von Ln^{3+}-Ionen sind eine Folge dieses geringen Ligandeneinflusses.

Die durch *Spin-Bahn-Kopplung* hervorgerufene Aufspaltung der Terme ^{2S+1}L (charakterisiert durch die *Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J* als Index am Termsymbol; vgl. S. 98) ist bei den Ln^{3+}-Ionen wesentlich größer (ca. 2000 cm^{-1}) als die durch Ligandenfeldeinflüsse bedingte (ca. 100 cm^{-1}). Sie reicht allerdings nicht für eine Elektronenanregung im sichtbaren, sondern nur im infraroten Bereich aus. Tatsächlich beruhen die f → f-Absorptionen sichtbaren Lichts auf Übergängen zwischen multiplizitätsgleichen Termen unterschiedlicher *Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahlen L*, hervorgerufen durch *Bahn-Bahn-Kopplung*. Fehlen derartige Terme in „richtigem" Energieabstand, so erscheinen die Ionen farblos (vgl. Tab. 177).

Wegen des geringen Ligandeneinflusses sind die f → f-Elektronen-Übergangsverbote der Ln^{3+}-Ionen weniger gelockert als die d → d-Übergangsverbote der dreiwertigen d-Elemente; aus gleichem Grunde werden die Absorptionsbanden nur wenig von bandenverbreiternden Ligandenschwingungen beeinflusst. Die f → f-Absorptionen von Ln^{3+}-Ionen sind demgemäß von *geringer Intensität* und *kleiner Halbwertsbreite*. Die Intensitäten einiger f → f-Absorptionen („*hypersensitive Banden*") von Ln^{3+}-Ionen hängen als Folge eines geringen Ligandeneinflusses immerhin etwas von der Art koordinierter Liganden ab (die durch das Ligandenfeld verursachten geringfügigen Termaufspaltungen können eine Feinstruktur der Absorptionsbanden verursachen). Liegt der Lichtabsorption andererseits ein f → d-Übergang wie im Falle von Ce^{3+} oder Tb^{3+} zugrunde, der zum Unterschied von den verbotenen f → f-Übergängen erlaubt ist (vgl. S. 1370), so beobachtet man naturgemäß intensivere Absorptionsbanden[6].

4 Chemische Eigenschaften[1, 7]

Entsprechend ihren stark negativen Normalpotentialen ε_0 (Ln/Ln^{3+}) (vgl. Anh. VI) sind die Lanthanoide wie die im Langperiodensystem links benachbarten Alkali- und Erdalkalimetalle *kräftige Reduktionsmittel* (von der Stärke etwa des Magnesiums), die Wasser und Säuren unter H_2-Entwicklung zersetzen (→ Ln^{3+}-Lösungen), an Luft matt werden und bei erhöhter Temperatur verbrennen (→ CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7, sonst Ln_2O_3). Beim Erhitzen reagieren sie zudem mit den meisten anderen Nichtmetallen (vgl. S. 1940). Am weitaus reaktivsten ist Europium.

Auch bei den chemischen Eigenschaften der Lanthanoide kann man zwischen aperiodischen und periodischen Eigenschaften unterscheiden. Von den **aperiodischen chemischen Eigenschaften** haben wir die mit der Lanthanoid-Kontraktion (S. 1879) zusammenhängende *Abnahme der Basizität der Oxide* Ln_2O_3 und *Hydroxide* $Ln(OH)_3$ mit steigender Atommasse des Lanthanoids Ln bereits erwähnt (S. 1932). So stehen die stärker basischen Hydroxide der (leichteren) *Ceriterdengruppe* in ihrer Basizität dem *Calcium* nahe, während die schwächer basischen Hydroxide der (schwereren) *Ytererdengruppe* mehr mit dem Aluminium zu vergleichen sind. Entsprechend der Abnahme der Basizität nimmt bei den Salzen in der Richtung vom Lanthan zum Lutetium der Grad der *Hydrolyse* in wässriger Lösung und die Leichtigkeit der *thermischen Zersetzung* zu. Die mit NaOH fällbaren Lanthanoid-hydroxide $Ln(OH)_3$ sind zum Unterschied von $Al(OH)_3$ im Überschuss von NaOH unlöslich, also *nicht amphoter*. Lediglich die schwächer basischen beiden letzten Glieder der Lanthanoidreihe, $Yb(OH)_3$ und $Lu(OH)_3$, zeigen insofern einen gewissen amphoteren Charakter, als sie beim Erhitzen mit konz. NaOH im Autoklaven in ein „*Ytterbat*" $Na_3Yb(OH)_6$ bzw. „*Lutetat*" $Na_3Lu(OH)_6$ übergehen.

Unter den **periodischen chemischen Eigenschaften** ist vor allem auf die im Einklang mit dem Periodensystem der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen (S. 1880) *zusätzlich* zu beobachtende *Zweiwertigkeit* von *Europium* und *Ytterbium* (in schwächerem Ausmaß auch bei Samarium und Thulium) und *Vierwertigkeit* von *Cer* und *Terbium* (in schwächerem Ausmaß auch bei Praseodym, Neodym und Dysprosium) hinzuweisen, die zur einfachen Abtrennung dieser Elemente von den übrigen Lanthanoiden benutzt werden kann (S. 1933).

---

[6] **f → d-Übergänge** sind im Falle von Ln^{3+}-Ionen energiereich und meist nicht sichtbar. Dass sie bei Ce^{3+} und Tb^{3+} Absorptionen im sichtbaren Bereich veranlassen, erklärt sich damit, dass nach Übergang eines f-Elektrons in einen d-Zustand eine nicht- bzw. halbbesetzte f-Schale verbleibt. Kleinere f/d-Energieabstände weisen auch Ln^{2+}-Ionen auf. Sie liefern deshalb intensivere Absorptionen, die wegen des größeren Ligandenfeldeinflusses auf Ln^{2+}-Ionen zudem vergleichsweise breit und wegen der ebenfalls möglichen f → f-Übergänge von starken Banden überlagert sind.

[7] **Literatur.** L. B. Asprey, B. B. Cunningham: „*Unusual Oxidation States of Some Actinide and Lanthanide Elements*", Prog. Inorg. Chem. **2** (1960) 267–302: D. A. Johnson: „*Recent Advances in the Chemistry of the Less-Common Oxidation States of the Lanthanide Elements*", Adv. Inorg. Radiochem. **20** (1977) 1–132; A. Simon: „*Kondensierte Metall-Cluster*", Angew. Chem. **93** (1981), 23–44; Int. Ed. **20** (1981) 1; N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya: „*Complex Formation of the Lanthanides and Actinides in Lower Oxidation States*", Coord. Chem. Rev. **109** (1991) 1–59; H. Yersin (Hrsg.): „*Transition Metal and Rare Earth Compounds I, II, III*", **213** (2001), **214** (2001), **241** (2004).

La, Gd und Lu sind praktisch nur dreiwertig (f^0, f^7, f^{14}). Dieselben stabilen f-Konfigurationen werden erreicht in Ce^{IV}, Tb^{IV}, Eu^{II} und Yb^{II}. Die Oxidationsstufen Sm^{II}, Tm^{II}, Pr^{IV}, Nd^{IV} und Dy^{IV}, bei denen dies nicht der Fall ist, sind instabil. Die beobachteten Wertigkeiten der Lanthanoide sind in Tab. 178 zusammengestellt. Bezüglich ihrer Oxidationsstufen ist im Einzelnen folgendes zu bemerken:

Tab. 178 Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Lanthanoide in Verbindungen.[a)]

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	(2)	(2)	*2*	(2)	*2*	2		(2)	*2*	(2)	(2)	*2*	*2*	
[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]
	4	*4*	*4*					*4*	*4*					

a) Die beständigsten Oxidationsstufen sind umrandet; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von LnX_2 in Erdalkalihalogeniden MX_2, kursiv gedruckte Wertigkeiten nicht in wässriger Lösung, sondern nur im Feststoff bzw. Komplexen auf.

Zweiwertigkeit. Eu^{2+} ist durch Reduktion von Eu^{3+} mit Zinkamalgam oder durch kathodische Reduktion auch in *wässriger Lösung* erhältlich (ε_0 für $Eu^{2+}/Eu^{3+} = -0.35$ V, vergleichbar mit ε_0 für $Cr^{2+}/Cr^{3+} = -0.408$ V):

$$2\,Eu^{3+} + Zn \rightarrow 2\,Eu^{2+} + Zn^{2+}, \qquad Eu^{3+} + \ominus \rightleftarrows Eu^{2+},$$

während Yb^{2+}, Sm^{2+} und Tm^{2+} gemäß ihren stärker negativen Normalpotentialen Ln^{2+}/Ln^{3+} (Yb: -1.05, Sm: -1.55, Tm: -2.3 V) als *starke Reduktionsmittel* Wasser unter H_2-Entwicklung *zersetzen* und daher in wässriger Lösung *instabil* sind. Man kann dementsprechend zwar die Dihalogenide LnX_2 von Eu, nicht aber die von Yb, Sm und Tm zur Umwandlung in andere Ln^{II}-Verbindungen im wässrigen System verwenden. Von zweiwertigen Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb konnten Komplexe isoliert werden. In flüssigem Ammoniak lösen sich Europium und Ytterbium wie die Erdalkali- und Alkalimetalle (S. 1278) mit blauer Farbe unter Bildung von Ln^{2+} und solvatisierten Elektronen.

Wichtige *Koordinationszahlen* zweiwertiger Lanthanoide sind 6 und 8 (z. B. LnO mit oktaedrisch koordiniertem Eu^{2+}, Yb^{2+} oder LnF_2 mit kubisch-koordiniertem Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}; vgl. Tab. 183, S. 1958).

Dreiwertigkeit. Die Lanthanoide treten *bevorzugt dreiwertig* auf. Demgemäß bleibt ein Großteil der Lanthanoidchemie auf die Oxidationsstufe + 3 der Elemente beschränkt, die sich in jedem Falle in *wässriger Lösung* unter Wasserstoffentwicklung bildet ($H_2/H^+ = 0.00$ V bei pH = 0, -0.414 V bei pH = 7 und -0.828 bei pH = 14):

$$Ln \rightarrow Ln^{3+} + 3\ominus \quad \text{(für } \varepsilon_0 \text{ vgl. Tafel V)}.$$

Ln(III)-Verbindungen entstehen darüber hinaus in der Regel als Produkte der Umsetzung von Lanthanoiden mit *Nichtmetallen*, und selbst Verbindungen der Lanthanoide, die wie die Dihalogenide LnX_2 oder Monochalkogenide LnY nach ihrer Summenformel *zweiwertige* Lanthanoide enthalten sollten, sind in vielen (jedoch nicht allen) Fällen Ln^{3+}-Verbindungen (vgl. S. 1941, 1943). Sie wirken dann als metallische Leiter und sind dementsprechend als $Ln^{3+}(X^-)_2e^-$ bzw. $Ln^{3+}(Y^{2-})e^-$ zu formulieren. Dass andererseits *vierwertige* Lanthanoide nur in Ausnahmefällen gebildet werden, erklärt sich mit der wachsenden energetischen Stabilisierung der 4f-Elektronen mit zunehmender Oxidationsstufe (vgl. Lanthanoid-Kontraktion, oben). Tatsächlich sind die verbleibenden 4f-Elektronen *dreiwertiger* Lanthanoide bereits so stark gebunden, dass ein zusätzliches f-Elektron nur noch dann *chemisch ablösbar* ist, wenn (i) die Kernladung wie bei den leichteren Lanthanoiden noch vergleichsweise klein ist (Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}), (ii) nach Elektronenabgabe eine nicht- oder halbbesetzte f-Schale verbleibt (Ce^{3+}, Tb^{3+}) und/oder (iii) die Vierwertigkeit durch Komplexbildung stabilisiert wird (Nd^{3+}, Dy^{3+}).

Wegen ihrer vergleichsweise großen Ionenradien (vgl. Anhang IV) bevorzugen Ln^{3+}-Ionen hohe *Koordinationszahlen* im Bereich 6–9 (vgl. Tab. 183, S. 1958). Nur sehr sperrige Liganden führen zu Koordinationszahlen < 6 (z. B. $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$), nur chelatbildende Liganden zu Koordinationszahlen > 9 (z. B. $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ oder $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$; vgl. Tab. 183, S. 1958).

Vierwertigkeit. Von den im vierwertigen Zustand existierenden Lanthanoiden ist nur Ce^{4+} auch in *wässriger Lösung* erhältlich (ε_0 für Ce^{3+}/Ce^{4+} in $HClO_4 = +1.72$ V), während Tb^{4+}, Pr^{4+}, Dy^{4+} und Nd^{4+} gemäß ihren weit stärker positiven Normalpotentialen Ln^{3+}/Ln^{4+} (Tb: +3.1, Pr: +3.2 V) als *starke Oxidationsmittel* Wasser (ε_0 in saurer Lösung +1.229 V) unter O_2-Entwicklung *zersetzen* (die Oxidation

von H_2O durch Ce^{4+}, obwohl thermodynamisch möglich, erfolgt aus mechanistischen Gründen sehr langsam). Der leicht erfolgende Übergang zwischen drei- und vierwertigem Cer gemäß

$$\underset{farblos}{Ce^{3+}} \rightleftarrows \underset{gelb}{Ce^{4+}} + \ominus$$

ermöglicht die Benutzung von Cer(IV)-sulfat-Lösungen als Oxidationsmittel in der oxidimetrischen Maßanalyse (**„Cerimetrie"**). Die umgekehrte Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} gelingt nur mit starken Oxidationsmitteln wie MnO_4^- oder $S_2O_8^{2-}$.

Ähnlich wie die dreiwertigen Lanthanoide bevorzugen auch die vierwertigen Koordinationszahlen ≥ 6 (z. B. $CeCl_6^{2-}$ mit oktaedrisch koordiniertem Ce^{4+}; LnO_2 mit kubisch koordiniertem Ce^{4+}, Pr^{4+}, Tb^{4+}; $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ mit ikosaedrisch koordiniertem Ce^{4+}; vgl. Tab. 183, S. 1958).

Verwendung der Lanthanoide. Die „*Lanthanoide*" finden u. a. zur Herstellung von *Leuchtfarbstoffen* für *Fernsehbildröhren* (z. B. $Y_2O_2S + 6\,\%$ Eu für die Rotkomponente), in *Feststofflasern* (z. B. Nd-Laser), als Legierungsbestandteile in *Permanentmagneten*, als NMR-*Shift-Reagens* (Eu(III)- und Pr(III)-Komplexe) Verwendung. Das „*Neodym*", dessen Verbindungen eine Absorptionsbande im Gelben besitzen und daher violett erscheinen, ist ein Bestandteil des als *Sonnenschutzbrille* im Handel befindlichen „*Neophan*"-Glases. Mit „*Neodym*-" und „*Praseodymoxid*" gefärbte Gläser sind wegen ihrer eigentümlich schönen Färbung als *Kunstgläser* geschätzt. Die hohe Bildungsenthalpie des sehr beständigen „*Cerdioxids*" CeO_2 ($\Delta H_f = -976$ kJ/mol) bedingt die Verwendung des metallischen Cers als Legierungsbestandteil der „*Zündsteine*" (70 % Ce + 30 % Fe) von *Taschenfeuerzeugen*. Cerdioxid wird auch zum *Polieren* von Glas und zur Behandlung der Innenwände „selbstreinigender" Haushaltsöfen (Verhinderung der Ablagerung teerartiger Verbrennungsprodukte) genutzt. Eine der wichtigsten Anwendungen der Lanthanoide besteht weiterhin in deren Verwendung bei der Herstellung *niedriglegierter Stähle* zur Blech- und Rohrverarbeitung, da bereits ein Zusatz von 1 % Ln/La die Festigkeit des Stahls wesentlich erhöht und seine Verarbeitbarkeit verbessert. Darüber hinaus dienen einige Ln-Mischoxide als *Katalysatoren* beim Cracken von Erdöl.

5 Verbindungen der Lanthanoide

5.1 Anorganische Verbindungen der Lanthanoide[1, 8]

Wasserstoffverbindungen

Mit Wasserstoff reagieren die Lanthanoide je nach Druck und Temperatur unter Bildung *schwarzer*, an der Luft pyrophorer, wasserzersetzlicher, fester **binärer Hydridphasen** der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $LnH_{<2}$ und $LnH_{<3}$. In ihnen werden in kubisch-dichtesten Lanthanoid-Atompackungen zunächst die tetraedrischen (→ MH_2), dann die oktaedrischen Lücken (→ MH_3) besetzt (S. 282). Dabei lassen sich die Oktaederlücken bei den leichten Lanthanoiden (La–Nd) vollständig, bei Yttrium und den schweren Lanthanoiden (Gd–Lu) jedoch nur teilweise – ohne Änderung der Metallstruktur – mit H-Atomen auffüllen (z. B. bis zur Grenzstöchiometrie $SmH_{2.55}$, $HoH_{2.24}$, $ErH_{2.31}$, $YbH_{2.55}$; im Falle von YbH_2 nimmt nur die metastabile Phase mit CaF_2-Struktur, nicht dagegen die stabile Phase mit $PbCl_2$-Struktur weiteren Wasserstoff auf). Bei höheren Wasserstoffdrücken bilden sich bei Yttrium und in den zuletzt genannten Fällen neue Hydridphasen aus, in welchen die Metallatome nicht mehr kubisch-, son-

[8] **Literatur.** K. M. Mackay: „*Hydrides of Scandium, Yttrium and Lanthanons*", in Compr. Inorg. Chem. **1** (1973) 40–47; M. Ephrilikhine: „*Synthesis, Structures, and Reactions of Hydride, Borohydride and Aluminiumhydride Compounds of the f-Elements*", Chem. Rev. **97** (1997) 2193–2242; D. Brown: „*Halides of the Lanthanides and Actinides*", Wiley, New York 1968; J. Burgess, J. Kijowski: „*Lanthanide, Yttrium and Scandium Trihalides. Peparation of the Anhydrous Materials and Solution Chemistry*", Adv. Inorg. Radiochem. **24** (1981) 57–117; J. C. Taylor: „*Systematic Features in the Structural Chemistry of the Uranium Halides, Oxyhalides, and Related Transition Metals and Lanthanide Halides*", Coord. Chem. Rev. **20** (1976) 197–273; J. H. Hollaway, D. Laycock: „*Preparations and Reactions of Oxide Fluorides of the Transition Metals, the Lanthanides and the Actinides*", Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 73–93; G. Meyer: „*Praseodym und Neodym: Zwei (ungleiche) Didynium-Zwillinge*", Chemie in unserer Zeit **35** (2001) 116–123; D. K. Koppikar et al.: „*Complexes of the Lanthanides with Neutral Oxygen Donor Ligands*", Struct. Bonding **34** (1978) 135–213; J. H. Forsberg: „*Complexes of the Lanthanide(III)-Ions with Nitrogen Donor Ligands*", Coord. Chem. Rev. **10** (1973) 195–226; M. S. Wickleder: „*Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions*", Chem. Rev. **102** (2002) 2011–2087; K. Dehnicke, A. Greiner: „*Ungewöhnliche Komplexchemie der Seltenerdelemente: großer Ionenradius – kleine Koordinationszahlen*", Angew. Chem. **115** (2003) 1378–1392; Int. Ed. **42** (2003) 1340; H. B. Kagan (Hrsg.): „*Frontiers in Lanthanide Chemistry*", Chem. Rev. **102** (2002) 1805–2476; M. N. Bochkarev: „*Molecular compounds of ‚new' divalent lanthanides*", Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 835–852.

dern (verzerrt) hexagonal-dicht gepackt sind und der Wasserstoff alle tetraedrischen sowie zusätzlich oktaedrischen Lücken besetzt (Grenzstöchiometrie LnH_3).

Man kennt auch **ternäre Hydridphasen** der Lanthanoide wie z. B. $Eu(MgH_3)_2$ und $EuMgH_4$. In ersterer Phase bildet MgH_3 wie ReO_3 eine dreidimensionale Raumstruktur aus allseitig eckenverknüpften MgH_6-Oktaedern, in welcher die Hälfte aller kuboktaedrischen Lücken mit Eu^{2+}-Ionen besetzt sind (in Perowskiten ABX_3 besteht vollständige Besetzung dieser Lücken; vgl. S. 1746). Im Falle von $EuMgH_4$ bildet der Mg/H-Teil nur eine zweidimensionale Schichtstruktur aus eckenverknüpften MgH_6-Oktaedern; die zwischen den Schichten eingelagerten Eu^{2+}-Ionen werden von neun H-Atomen an den Ecken eines verzerrten dreifach-überkappten trigonalen Prismas koodiniert.

Halogenverbindungen

Zusammensetzung, Farben und Schmelzpunkte bisher bekannter **Lanthanoidhalogenide LnX_4, LnX_3, LnX_2** und **$LnX_{<2}$** sind in Tab. 179 wiedergegeben. Ihre **Darstellung** erfolgt durch direkte *Halogenierung* der Elemente mit Halogenen (möglich im Falle aller Halogenide) oder mit 1,2-Diiodethan $ICH_2–CH_2I$ (Diiodide) bzw. durch *Reduktion* der Trihalogenide mit Wasserstoff oder Lanthanoiden (Di- und andere Subhalogenide, vgl. Tab. 179). PrF_4 wird auf dem Wege über den Hexafluorokomplex Na_2PrF_6 (erhältlich aus NaF, F_2, PrF_3) gewonnen, der durch Extraktion mit flüssigem Fluorwasserstoff von NaF befreit wird. Die beständigeren Diiodide (SmI_2, EuI_2, YbI_2) lassen sich auch durch *thermischen Zerfall* der Triiodide gewinnen (das Gleichgewicht $LnX_3(f) \rightleftharpoons LnX_2(f) + \frac{1}{2}X_2$ liegt im Falle X = I auf der rechten, im Falle X = F, Cl, Br auf der linken Seite). Zudem können Ln^{2+}-Lösungen in *kristallinem Fluorit* hergestellt werden, indem man Ln^{3+}-haltiges CaF_2 mit Ca-Dampf reduziert. *Wasserhaltige* Fluoride $LnF_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ erhält man beim Versetzen wässriger $Ln(NO_3)_3$-Lösungen mit *Fluorwasserstoff* HF als schwerlösliche Niederschläge, wasserhaltige Chloride, Bromide, Iodide in Lösung beim Behandeln von Ln_2O_3 oder $Ln_2(CO_3)_3$ mit wässrigen *Halogenwasserstoffen* HX. Sie lassen sich durch *Entwässern* in einer HX-Atmosphäre in die wasserfreien Trihalogenide überführen.

Strukturen. Die „*Tetrafluoride*" CeF_4, PrF_4 und TbF_4 sind isomorph mit UF_4 (antikubisch). Unter den „*Trichloriden*" hat $CeCl_3$ bis $GdCl_3$ hexagonale UCl_3-Raumstruktur (9fache, dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination von Ln^{3+}, S. 1970), $TbCl_3$ eine hiervon abweichende Raumstruktur (8fache, zweifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination von Ln^{3+}) und $DyCl_3$ bis $LuCl_3$ kubische $AlCl_3$-Schichtstruktur (6fache, oktaedrische Koordination von Ln^{3+}, S. 1152). Die schwereren (kleineren) dreiwertigen Lanthanoide weisen also eine niedrigere Koordinationszahl auf als die leichteren (größeren). Die leichteren „*Trifluoride*" CeF_3 bis EuF_3 sind analog $CeCl_3$—$GdCl_3$, die schwereren Trifluoride GdF_3 bis LuF_3 analog $TbCl_3$ strukturiert, während die leichten, mittelschweren bzw. schweren „*Tribromide*" und „*Triiodide*" analog $CeCl_3$—$GdCl_3$, $TbCl_3$, $DyCl_3$—$LuCl_3$ gebaut sind. Die „*Dihalogenide*" entsprechen hinsichtlich der Struktur den Erdalkalihalogeniden. So ist etwa SmF_2 mit CaF_2, SrF_2, BaF_2 (Fluorit-Raumstruktur), TmI_2 mit MgI_2, CaI_2 (Brucit-Schichtstruktur), EuF_2 mit SrF_2 (Fluoritstruktur), YbI_2 mit CaI_2 (CdI_2-Schichtstruktur) isomorph. Die in Tab. 179 wiedergegebenen „*Subhalogenide*" $LnX_{<2}$ enthalten wie entsprechende Sc-, Y- und La-Halogenide (s. dort) Metallcluster (gegebenenfalls mit interstitiellen Atomen).

Eigenschaften. Die „*Trihalogenide*" stellen salzartige, hochschmelzende (Tab. 179) Substanzen dar. Die Fluoride sind wasserunlöslich, die übrigen Halogenide wasserlöslich und zerfließlich. Beim Erhitzen der wasserhaltigen Chloride, Bromide, Iodide entstehen „*Halogenidoxide*" LnOX. Die – ebenfalls salzartigen – *Dihalogenide* oxidieren sich mit Ausnahme von EuX_2 an Luft sehr leicht, reagieren mit Wasser unter H_2-Entwicklung und disproportionieren bei höheren Temperaturen gemäß: $3\,LnX_2 \rightarrow 2\,LnX_3 + Ln$. Zum Unterschied von den übrigen Dihalogeniden zeigen die Iodide CeI_2, PrI_2 und GdI_2 im Sinne der Formulierung $Ln^{3+}(I^-)_2e^-$ metallischen Glanz und hohe elektrische Leitfähigkeit.

Während die *zweiwertigen* Lanthanoide ähnlich wie die schweren Erdalkalimetallionen keine größere Neigung zur Bildung von **Halogenokomplexen** aufweisen, kennt man von den *dreiwertigen* Lanthanoiden viele Koordinationsverbindungen mit Halogenid. U. a. existieren Komplexe des Typus $NaLnF_4$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination), $M^I_3LnF_6$ (M^I = K, Rb, Cs), $M^I_3LnX_6$ (M^I = Alkalimetalle, NH_4, pyH usw., X = Cl, Br, I; meist oktaedrische Ln^{3+}-Koordination), $M^I_2LnX_5$ bzw. $M^I_3Ln_2X_9$ (eckenverknüpfte bzw. flächenverknüpfte LnX_6-Oktaeder). Unter den *vierwertigen* Lanthanoiden bilden die Tetrafluoride Fluorokomplexe des Typus $M^I_3LnF_7$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy; pentagonal-bipyramidale Ln^{4+}-Koordination), Na_2PrF_6, $(NH_4)_2CeF_6$, $(NH_4)_4CeF_8$ (in letzteren beiden Fällen quadratisch-antiprismatische Ce^{4+}-Koordination). Die Komplexe mit den Ionen NdF_7^{3-} und DyF_7^{3-} stellen die einzigen stabilen Verbindungen des vierwertigen Neodyms und Dysprosiums dar. Von Ce^{4+} sind auch Chlorokomplexe $M^I_2CeCl_6$ bekannt (M^I z. B. Cs, NH_4; oktaedrische Ce^{4+}-Koordination.

Tab. 179 Farben und Schmelzpunkte (°C) binärer Lanthanoidhalogenide (Z = Zersetzung).[a)]

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
LnX_4	**CeF_4** *farbl.*	**PrF_4** *cremef.*, Z. 90°	**NdF_4** als NdF_7^{3-}	–	–	–	–
LnX_3	**CeF_3** *farbl.* 1460 °C	**PrF_3** *grün* 1399 °C	**NdF_3** *violett* 1410 °C	**PmF_3** *rosa* 1338 °C	**SmF_3** *farbl.* 1300 °C	**EuF_3** *farbl.* 1390 °C	**GdF_3** *farbl.* 1232 °C
	$CeCl_3$ *farbl.* 848 °C	**$PrCl_3$** *grün* 786 °C	**$NdCl_3$** *pink* 784 °C	**$PmCl_3$** *violett* 655 °C	**$SmCl_3$** *gelb* 682 °C	**$EuCl_3$** *gelb* 623 °C	**$GdCl_3$** *farbl.* 609 °C
	$CeBr_3$ *farbl.* 722 °C	**$PrBr_3$** *grün* 693 °C	**$NdBr_3$** *grün* 684 °C	**$PmBr_3$** *rot* 660 °C	**$SmBr_3$** *gelb* 664 °C	**$EuBr_3$** *grau* 702 °C	**$GdBr_3$** *farbl.* 785 °C
	CeI_3 *gelb* 761 °C	**PrI_3** *grün* 737 °C	**NdI_3** *grün* 775 °C	**PmI_3** *rot* 695 °C	**SmI_3** *orange* 850 °C	**EuI_3** *farbl.* ~ 877 °C	**GdI_3** *gelb* 931 °C
LnX_2[a)]	–	–	–	–	**SmF_2** *purpur* 1417°	**EuF_2** *grüngelb* 1416°	–
	–	–	**$NdCl_2$** *grün* 841 °C	–	**$SmCl_2$** *braun* 859 °C	**$EuCl_2$** *farbl.* 757 °C	–
	–	–	**$NdBr_2$** *grün* 725 °C	–	**$SmBr_2$** *braun* 700 °C	**$EuBr_2$** *farbl.* 683 °C	–
	CeI_2 *bronze* 799 °C	**PrI_2** *bronze* 758 °C	**NdI_2** *violett* 562 °C	–	**SmI_2** *grün* 527 °C	**EuI_2** *grün* 580 °C	**GdI_2** *bronze* 831 °C
Ln_2X_3	–	–	–	–	–	–	**Gd_2X_3**
	Tb	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
LnX_4	**TbF_4** *farbl.* Z. 300°	**DyF_4** als DyF_7^{3-}	–	–	–	–	–
LnX_3	**TbF_3** *farbl.* 1172 °C	**DyF_3** *grün* 1154 °C	**HoF_3** *rosa* 1143 °C	**ErF_3** *rosa* 1146 °C	**TmF_3** *farbl.* 1158 °C	**YbF_3** *farbl.* 1162 °C	**LuF_3** *farbl.* 1184 °C
	$TbCl_3$ *farbl.* 588 °C	**$DyCl_3$** *farbl.* 718 °C	**$HoCl_3$** *gelb* 720 °C	**$ErCl_3$** *violett* 776 °C	**$TmCl_3$** *gelb* 824 °C	**$YbCl_3$** *farbl.* 865 °C	**$LuCl_3$** *farbl.* 892 °C
	$TbBr_3$ *farbl.* 827 °C	**$DyBr_3$** *farbl.* 881 °C	**$HoBr_3$** *gelb* 914 °C	**$ErBr_3$** *violett* 950 °C	**$TmBr_3$** *farbl.* 952 °C	**$YbBr_3$** *farbl.* Z. 956°	**$LuBr_3$** *farbl.* 1025 °C
	TbI_3 *farbl.* 955 °C	**DyI_3** *grün* 955 °C	**HoI_3** *gelb* 1010 °C	**ErI_3** *violett* 1020 °C	**TmI_3** *gelb* 1021 °C	**YbI_3** *gelb* Z. 700 °C	**LuI_3** *gelb* 1050 °C
LnX_2[a)]	–	–	–	–	–	**YbF_2** *grau*, 1407 °C	–
	–	**$DyCl_2$** *schwarz*, 721 °C	–	–	**$TmCl_2$** *grün* 697 °C	**$YbCl_2$** *grün* 720 °C	–
	–	**$DyBr_2$** *schwarz*	–	–	**$TmBr_2$** *dunkelgrün*	**$YbBr_2$** *gelb* 677 °C	–
	–	**DyI_2** *purpur* 695 °C	–	–	**TmI_2** *schwarz* 756°	**YbI_2** *gelb* 780 °C	–
Ln_2X_3	**Tb_2Cl_3**	–	–	**Er_2Cl_3**	–	–	**Lu_2Cl_3**

a) Alle Halogenide **LnX** sind Clusterverbindungen mit interstitiellen C- oder H-Atomen (Ausnahme LaI), ebenso Ln_5X_{11}, $Ln_{11}X_{24}$, Ln_6Br_{13}, Ln_7X_{12} usw.

Sauerstoffverbindungen

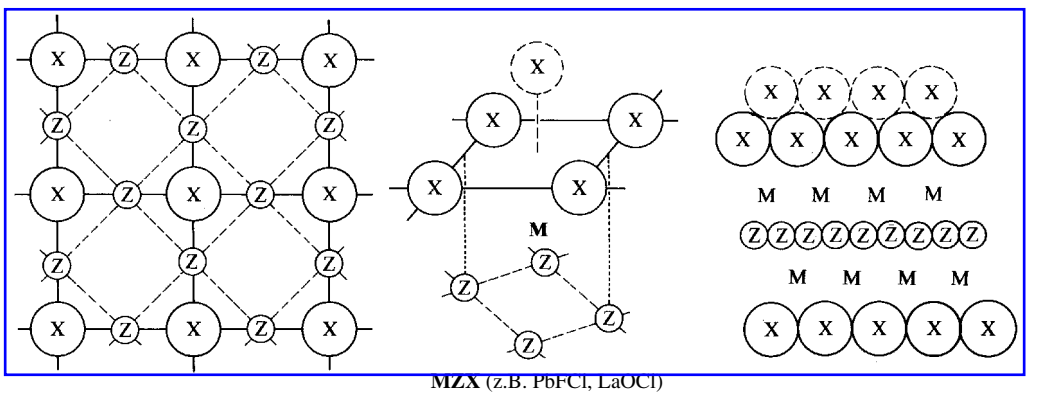
Die Lanthanoide bilden **Oxide LnO_2** (Ln = Ce, Pr, Tb), **Ln_2O_3** (Ln = La bis Lu) und **LnO** (Ln = Nd, Sm, Eu, Yb). Darüber hinaus existieren von den Lanthanoiden nichtstöchiometrische Phasen **$LnO_{1.5-2.0}$**, ferner **Hydroxide $Ln(OH)_3$**, **Hydrate $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$** sowie **Oxidhalogenide LnOX**.

Darstellung. Durch *Verbrennung* gehen die Lanthanoide Ce, Pr, Tb in „Dioxide" LnO_2 (exakte Formeln: CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7), die übrigen Lanthanoide in „*Sesquioxide*" Ln_2O_3 über. Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 lassen

sich mit *Sauerstoff* weiter zu Dioxiden PrO_2 und TbO_2 oxidieren (Pr_6O_{11}: O_2 bei 280 bar/400 °C; Tb_4O_7: atomarer Sauerstoff bei 450 °C). Kontrollierte Reduktion mit *Wasserstoff* führt CeO_2, Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 in Sesquioxide Ln_2O_3 über. Durch Reduktion einiger Sesquioxide Ln_2O_3 mit *Lanthanoiden* bilden sich zudem die „*Monoxide*" LnO (Ln = Nd, Sm, Eu, Yb), durch Teilhydrolyse von Trihalogeniden LnX_3 „*Oxidhalogenide*" LnOX.

Strukturen. Unter den **Oxiden** besitzen die „*Dioxide*" LnO_2 „CaF_2-Struktur" (auch $LnO_{<2}$ weisen Fluoritstruktur – allerdings mit Anionenleerstellen – auf). Den „*Monoxiden*" kommt andererseits „NaCl-Struktur" zu, wobei NdO und SmO im Sinne von $Ln^{3+}(O^{2-})e^-$ elektrische Leiter darstellen, wogegen EuO und YbO zweiwertige Lanthanoide enthalten. Im Falle der „*Sesquioxide*" unterscheidet man drei Strukturtypen: (i) hexagonaler **„A-Oxid-Typ"** (erhältlich von Ce_2O_3 bis Pm_2O_3, also von den *leichten* Lanthanoiden; enthält überkappt-oktaedrische LnO_7-Einheiten); (ii) monokliner **„B-Oxid-Typ"** (erhältlich von Pm_2O_3 bis Lu_2O_3 also von den *mittelschweren* bis *schweren* Lanthanoiden; enthält überkappt-trigonal-prismatische und überkappt-oktaedrische LnO_7-Einheiten); (iii) kubischer **„C-Oxid-Typ"** (erhältlich von Eu_2O_3 bis Lu_2O_3, also von den *schweren* Lanthanoiden; defekte Fluoritstruktur mit verzerrt-oktaedrischen LnO_6- und tetraedrischen OLn_4-Einheiten).

Die **Oxidhalogenide** LnOX (X = Cl, Br, I) kristallisieren mit der **„PbClF-Struktur"**, einer „*Schichtstruktur*", die man häufig bei Salzen MXZ mit großen M-Kationen und stark unterschiedlich großen Anionen, nämlich größeren X- und kleineren Z-Ionen auffindet (X etwa Cl, Br, I; Z = F, H, O; z. B.; PbXF, BaXF, CaHCl, MOX mit M = Bi, Lanthanoide, Actinoide). In ihr bilden sowohl die großen wie die kleinen Anionen quadratisch-gepackte Schichten (a). Da die Z-Anionen jeweils über den Kanten der Quadrate der X-Schicht liegen, ist der ZZ-Abstand um den Faktor $\frac{1}{2}\sqrt{2} = 0.707$ kleiner als der XX-Abstand in (a). Tatsächlich enthält die Z-Schicht doppelt so viele Ionen wie die X-Schicht, wobei je vier Z- und X-Ionen ein quadratisches Antiprisma mit zwei verschieden großen quadratischen Deckflächen aufspannen, in welchem sich das M-Kation befindet (b). Je zwei X-Schichten bilden mit einer mittleren Z-Schicht ein Schichtpaket (c). Die Schichtpakete sind im Kristall so gestapelt, dass die X-Ionen auf Lücke liegen, wodurch die Koordinationssphäre von M durch ein fünftes X-Ion ergänzt wird (in (b) und (c) gestrichelt; Koordinationszahl von M: 4 + 4 + 1 = 9).



MZX (z.B. PbFCl, LaOCl)

(a) (b) (c)

Eigenschaften. Unter den „*Dioxiden*" und „*Monoxiden*" sind nur CeO_2 (*blassgelb,* wasserunlöslich) und EuO (*dunkelviolett*) wasserbeständig, während PrO_2 (*dunkelbraun*) und TbO_2 (*dunkelrot*) bzw. NdO (*goldgelb*), SmO (*goldgelb*) und YbO (*hellgrün*) mit Wasser unter Bildung der dreiwertigen Stufe reagieren. Alle „*Sesquioxide*" Ln_2O_3 (ΔH_f negativer als im Falle von Al_2O_3) lösen sich – auch nach langem Glühen – in Säuren. Sie sind in Wasser unlöslich, nehmen aber H_2O unter Bildung der stark basisch wirkenden, ebenfalls wasserunlöslichen, aber säurelöslichen **Hydroxide Ln(OH)$_3$** auf (vgl. hierzu auch S. 1932). Kristalline Trihydroxide (9fache, dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination) erhält man durch längere Einwirkung von konzentrierter NaOH auf Ln_2O_3 bei höheren Temperaturen und Drücken („*hydrothermale Alterung*"). In Säuren lösen sich die Lanthanoid(III)-oxide bzw. -hydroxide unter Bildung der *farbigen* **Hydrate $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$** (bezüglich der Farben vgl. Tab. 177, S. 1937). Die *Hydratationszahl n* beträgt – unabhängig davon, ob die hydratisierten Ionen im Kristall oder in wässeriger Lösung vorliegen – in der Regel *neun* (dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination). Die betreffenden Hydrate wirken als Kationsäuren und sind nur in saurem Milieu gegen *Hydrolyse*, d. h. Bildung hydratisierter Hydroxide wie $Ln(OH)^{2+}$, $Ln(OH)_2^+$ stabil (vgl. S. 1938). Auch existieren sie nur in Anwesenheit schwach Lewis-basischer Gegenionen X^-, da anderenfalls hydratisierte Komplexe des Typs

LnX^{2+}, LnX_2^+ usw. entstehen. Im Falle der *zweiwertigen* Lanthanoide ist nur das farblose Hydrat von Eu^{2+} in Abwesenheit von Sauerstoff und Katalysatoren wie Pt für die (prinzipiell mögliche) Reaktion $Eu^{2+} + H_2O \rightarrow Eu(OH)^{2+} + \frac{1}{2}H_2$ (vgl. S. 1939) über längere Zeit in Wasser haltbar. Demgegenüber oxidieren sich blassgrünes Yb_{aq}^{2+} bzw. blutrotes Sm_{aq}^{2+} in Wasser mit Halbwertszeiten von ca. 2.8 bzw. 4.6 h unter H_2-Entwicklung, die Ionen Tm_{aq}^{2+}, Er_{aq}^{2+} und Gd_{aq}^{2+} in Bruchteilen einer Sekunde. Unter den *vierwertigen* Lanthanoiden ist nur Ce_{aq}^{4+} (orangegelb) in Abwesenheit von Katalysatoren wie RuO_2 für die (prinzipiell mögliche) Reaktion $2Ce^{4+} + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$ wasserstabil (vgl. S. 1939 und Tab. 177), wobei das Aqua-Ion nur in starken Mineralsäuren vorliegt (bei pH-Erhöhung bildet sich über $Ce(OH)^{3+}$ und Isopolyoxokationen schließlich $CeO_2 \cdot xH_2O$). Pr^{4+} (gelb) sowie Tb^{4+} (rotbraun) sind nur in stark alkalischer Carbonatlösung redoxstabil.

Sonstige binäre Verbindungen

Mit *Schwefel*, *Selen* und *Tellur* reagieren die Lanthanoide unter Bildung schwarzer **Monochalkogenide LnY** mit „NaCl-Struktur", welche mit Ausnahme der Verbindungen von Sm, Eu, Yb, Tm (Formulierung: $Ln^{2+}Y^{2-}$) metallische Leitfähigkeit zeigen (Formulierung: $Ln^{3+}(Y^{2-})e^-$) und leicht hydrolysieren bzw. in der Wärme mit Luftsauerstoff reagieren (→Chalkogenwasserstoffe bzw. basische Ln^{3+}-Salze). **Sesquichalkogenide Ln_2Y_3** bilden sich andererseits aus den Elementen unter verschärften Bedingungen oder durch Einwirkung von Chalkogenwasserstoff auf die Chloride. Die durch Erhitzen von Ln_2Y_3 mit überschüssigem Chalkogen bei 600 °C im geschlossenen Bombenrohr erhältlichen **Dichalkogenide LnY_2** enthalten Ln^{3+}-Ionen und Polychalkogenid. Mit *Stickstoff*, *Phosphor*, *Arsen*, *Antimon* und *Bismut* bilden die Lanthanoide **Pentelide LnZ** mit „NaCl-Struktur". Kombination mit *Kohlenstoff* ergibt **Carbide $Ln^{II}C_2$**, **$Ln^{III}C_3$** und **$Ln_2^{III}C_3$** (S. 884). Mit *Bor* entstehen **Boride** des Typus **LnB_4** und **LnB_6** (S. 1048).

Salze

Ln(III)-Salze. Die **Carbonate** $Ln_2(CO_3)_3$ lassen sich aus Ln^{3+}-Lösungen mit $NaHCO_3$ fällen. Die sehr leicht löslichen **Nitrate** $Ln(NO_3)_3$ vereinigen sich mit $Mg(NO_3)_2$ und NH_4NO_3 zu *Doppelnitraten* des Typus $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ und $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$, deren Löslichkeiten mit wachsender Ordnungszahl der Lanthanoide zunehmen (vgl. S. 1931). Die **Sulfate** $Ln_2(SO_4)_3$ (deren Löslichkeit mit fallender Temperatur zunimmt) bilden keine Alaune $M^{I}Ln^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, da sich Ln^{3+}-Ionen mit mehr als $6H_2O$ assoziieren (s. o.), aber *Doppelsulfate* des Typus $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ und $Ln_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Unter ihnen sind die Salze der leichteren Lanthanoide in Sulfatlösung nur wenig, die der schwereren Lanthanoide merklich löslich, was früher zur Trennung der Lanthanoide in zwei Gruppen verwendet wurde (S. 1931). Die **Phosphate** und **Oxalate** lösen sich in Wasser und verdünnten Säuren nur spärlich, wobei die Schwerlöslichkeit der Oxalate zur Abtrennung der Lanthanoide von anderen Elementen dienen kann (S. 1931).

Ln(II)-Salze. Ähnlich wie von dreiwertigen Lanthanoiden kennt man von den zweiwertigen Lanthanoiden Eu^{2+}, Yb^{2+}, Sm^{2+} und Tm^{2+} Salze (z. B. *Carbonate*, *Phosphate*, *Sulfate*, *Chromate*, *Perchlorate*). Sie sind den entsprechenden Erdalkali-, speziell Strontiumverbindungen vergleichbar (z. B. $EuSO_4$ wie $SrSO_4$ oder $BaSO_4$; deformierte NaCl-Struktur).

Ln(IV)-Salze. Unter den **Ce(IV)-Salzen** ist das wasserlösliche, für Oxidationen mit Ce^{4+} genutzte „*Doppelnitrat*" $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ besonders wichtig. Genannt seien auch die „*Sulfate*" $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 4, 8, 12$) und $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$.

Komplexe

Man kennt eine große Anzahl von Komplexen der *zwei-*, *drei-* und *vierwertigen* Lanthanoide mit *ein-* und *mehrzähnigen* Liganden. Unter den Verbindungen mit **einzähnigen Liganden** wurden die *Halogenokomplexe* und die *Hydrate* bereits besprochen (s. o.). Nachfolgend sei auf Beispiele des zweiten Typus eingegangen: Anionen EO_n^{m-} von Elementsauerstoffsäuren wie *Nitrat*, *Sulfat*, *Carbonat* wirken bezüglich Lanthanoid-Ionen vielfach als *zweizähnige* Chelatliganden und führen zu **Chelatkomplexen** mit hohen Koordinationszahlen der Lanthanoide, z. B. 12 in $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ bzw. $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ (ikosaedrische Ce^{4+}- bzw. Ce^{3+}-Koordination; oktaedrische Anordnung der NO_3-Liganden), 10 in $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ ($Ln^{3+} = Ce^{3+}$, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}; zweifach-überkappt-dodekaedrische Ln^{3+}-Koordination; trigonal-bipyramidale NO_3-Anordnung). Mit *Ethylendiamin* $H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2$ bilden die dreiwertigen Lanthanoide Komplexe des Typs $[Ln(en)_4]^{3+}$, mit *β-Diketonaten* $O{\cdots}CR{\cdots}CH{\cdots}CR{\cdots}O^-$ Komplexe wie $[Ce(acac)_4]$ (quadratisch-antiprismatische Ce^{4+}-Koordination mit Acetylacetonat $O{\cdots}CMe{\cdots}CH{\cdots}CMe{\cdots}O^-$) oder $[Ln(dpm)_3]$ (dpm = Dipivaloylmethanat $O{\cdots}CtBu{\cdots}CH{\cdots}CtBu{\cdots}O^-$, tBu = $(CH_3)_3C$). Letztere Komplexe liegen im kristallinen Zustand teils in dimerer Form (Ln = Ce – Dy), teils in monomerer Form

vor (Ln = Tb – Lu; u.a. trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination). In basischen Lösungsmitteln L wie H_2O, ROH, R_3PO bilden sich Addukte $[Ln(dpm)_3L]$ (u.a. überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination). Die erstaunlich flüchtigen, thermisch stabilen, in unpolaren Medien löslichen dmp-Komplexe werden als „*NMR-Shiftreagenzien*" genutzt (vgl. Lehrbücher der Spektroskopie). Ein weiterer wichtiger *acyclischer* Chelatligand für dreiwertige Lanthanoide ist *Ethylendiamintetraacetat* $EDTA^{4-}$, mit dem in Wasser Komplexe $[Ln(EDTA)(H_2O)_3]^-$ (Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Dy) und $[Ln(EDTA)(H_2O)_2]^{2-}$ (Ln = Eu, Yb) gebildet werden (vgl. S. 1321). *Cyclische Liganden* M wie *Kronenether*, *Phthalocyanin*, *Kryptate* (vgl. S. 1321) vereinigen sich mit dreiwertigen Lanthanoiden in Anwesenheit anderer Liganden L zu beständigen **makrocyclischen Komplexen** $[Ln(Makrocyclus)L_n]$, z.B. $[Nd(18\text{-Krone-6})(NO_3)_3]$ mit der Koordinationszahl 12 von Nd^{3+} (Nd^{3+} inmitten des wannenförmig konformierten Kronenethers; zwei NO_3^- auf der einen, ein NO_3^- auf der anderen Komplexseite). Erwähnt sei schließlich u.a. die **Stabilisierung der zweiwertigen Lanthanoide** durch Komlexbildung. So ließen sich – abgesehen von Komplexen der stabilen Ionen Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+} – auch solche einiger weniger stabiler Ln^{2+}-Ionen in Form von $[LnI_2(DME)_3]$ (Ln = Nd, Dy, Tm; DME = $MeOCH_2CH_2OMe$), $[LnI_2(THF)_5]$ (Ln = Nd, Dy) und $[TmI_2(DME)_2(THF)]$ gewinnen. Die Ln^{2+}-Ionen sind hierbei verzerrt-pentagonal-bipyramidal koordiniert (Iodid in axialer Stellung; im Falle von $LnI_2(DME)_3$ liegen zwei DME Moleküle zweizähnig, eines einzähnig vor).

5.2 Organische Verbindungen der Lanthanoide[9,10]

Insbesondere in jüngster Zeit wurden die Lanthanoidorganyle, die sich insgesamt durch extreme Wasser- und Luftempfindlichkeit, Unlöslichkeit in vielen organischen Medien und – als Folge ihrer hohen Lewis-Acidität – durch Adduktbildungsneigung auszeichnen, eingehend studiert[10]. In ihren organischen Verbindungen weisen die Lanthanoide meist die Oxidationsstufe + 3, seltener + 2 und + 4 auf (bisher wurden nie alle drei Oxidationsstufen für das gleiche Element aufgefunden). Die Bindungen zwischen den 4f-Elementen und Kohlenstoff sind im Sinne der Formulierung $Ln^{\delta+}C^{\delta-}$ vorwiegend heterovalent (ionisch). Ferner zeigen die 4f-Elemente – anders als die d-Elemente – nur eine schwache Neigung zur Ausbildung von „Rückbindungen" Ln→C, sodass Lanthanoidorganyle mit typischen π-Akzeptorliganden wie CO, CNR oder C_6H_6 geringe Bildungstendenz aufweisen ($C_5H_5^-$ vereinigt sich demgegenüber wegen seiner negativen Ladung leicht mit den Ln-Kationen).

Lanthanoid(II)-organyle[11] sind mit Alkinylen C≡CR (R = Me, *t*Bu, Ph) sowie mit substituierten Cyclopentadienylen Cp* = C_5Me_5 oder Cp′ = 1,3-$C_5H_3(SiMe_3)_2$ zugänglich. Ihre Bildung kann aus Ln und HCCR sowie $Hg(CCR)_2$ bzw. LnI_2 und LiCp* sowie LiCp′ erfolgen.

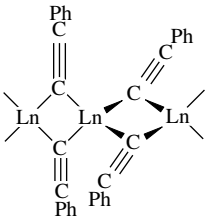
Die Ln(II)-organyle weisen eine hohe Lewis-Acidität auf. Dementsprechend kommt den Alkinylen $Ln(C{\equiv}CR)_2$ *polymerer* Bau zu (a), während die Cyclopentadienyle $LnCp^*_2$ (Ln = Sm, Er, Yb) als Folge der hohen Raumbeanspruchung der Cp*-Reste *monomer* (b) vorliegen (die gewinkelte Struktur der „*Lanthanoidocene*" beruht offenbar auf der van-der-Waals-Anziehung zwischen den Me-Gruppen der beiden Cp*-Reste). Letztere Verbindungen addieren leicht σ-Donatoren wie Tetrahydrofuran, Arduengo-Carbene (Bildung von (c), z.B. $Cp^*_2Ln(THF)_n$, $Cp^*_2Ln(Carben)_n$; $n = 1, 2$), aber auch π-Donatoren wie Acetylene C_2R_2 oder Stickstoff N_2 (Bildung von (c) oder (d)). In $Cp^*_2Yb(\eta^2\text{-}C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ liegt π-gebundenes Ethylen (!) vor.

---

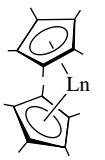
[9] **Literatur.** T.J. Marks: „*Chemistry and Spectroscopy of f-Element Organometallics. Part I: The Lanthanides*", Progr. Inorg. Chem. **24** (1978) 51–107; W.J. Evans: „*Organometallic Lanthanide Chemistry*", Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 131–177; C.J. Schaverien: „*Organometallic Chemistry of the Lanthanides*" Adv. Organomet. Chem. **36** (1994) 283–362; K. Izod: „*Eine neue Ära in der Chemie der zweiwertigen Organolanthanoide?*", Angew. Chem. **114** (2002) 769–770; Int. Ed. **41** (2002) 743; Ch. Elschenbroich: „*Organometallchemie*", 5. Aufl., Teubner, Stuttgart 2005, S. 735–768; Compr. Organomet. Chem. I/II/II: „*Organolanthanides*" (vgl. Vorwort).

[10] **Geschichtliches.** Nach ersten Erfolgen der Synthesen von Lanthanoidorganylen ($LnCp_3$ mit Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, aber auch Sc, Y, La durch G. Wilkinson und seine Mitarbeiter um 1954) setzte erst in jüngster Zeit wieder eine bemerkenswerte Forscheraktivität auf dem Gebiet der organischen Verbindungen der 4f-Elemente ein, nachdem man deren Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese und der homogenen Katalyse (z.B. Olefinpolymerisation) erkannt hatte. Hervorgehoben sei die erstmalige Synthese eines „*Lanthanoidocens*", $SmCp^*_2$ im Jahre 1985 durch W.J. Evans und sein Forscherteam. Das Anion $[Ce(C_8H_8)_2]^-$ weist die gleiche Sandwichstruktur wie „Uranocen" $U(C_8H_8)_2$ (S. 1976) auf.

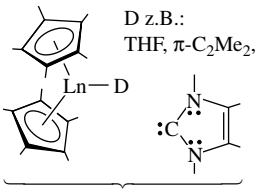
[11] **Niedrigwertige Lanthanoidorganyle** lassen sich durch Cokondensation aller Lanthanoidatome sowie Sc, Y, La mit 1,3,5-$C_6H_3tBu_3$ (Benzol*) bei 77 K gewinnen: Ln (g) + 2 Benzol* → $Ln^0(\eta^6\text{-Benzol*})_2$ (Sandwichstruktur). Diese sind bis auf Verbindungen mit Ln = La, Ce, Sm, Eu, Tm, Yb selbst bei Raumtemperatur haltbar. Ansonsten kennt man nur η^6-C_6Me_6-Komplexe mit dem von $LnCl_3$ abgeleiteten Tetrachloraluminat $Ln(AlCl_4)_3$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Yb): (η^6-C_6Me_6)$Ln(AlCl_4)_3$ (die $AlCl_4$-Anionen bilden jeweils zwei Cl-Brücken zu Ln^{3+} aus).



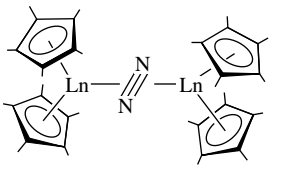
(a) $[Ln(C_2Ph)_2]_x$
(Pr, Sm – Tb, Er, Yb)



(b) $LnCp^*_2$
(Sm, Er, Yb)



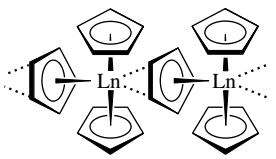
(c) $Cp^*_2Ln{\cdot}D$
(Sm, Yb)



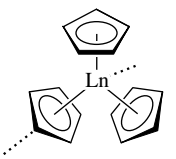
(d) $(Cp^*_2Ln)_2{\cdot}N_2$
(z.B. Sm)

Lanthanoid(III)-organyle. Triorganyle LnR_3 **mit σ-gebundenen Resten R** (noch selten) lassen sich aus $LnHal_3$ und LiR gewinnen. Beispiele sind *polymeres* $LuMe_3$ (bildet mit $AlMe_3$ den Komplex $Lu(AlMe_4)_3$, in welchem von Lu(III) sechs oktaedrisch orientierte LuMeAl-Brücken ausgehen) sowie *monomeres* $Sm(Dsi)_3$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; der Verbindung kommt – wie $La(Dsi)_3$ und $U(Dsi)_3$ – *pyramidale* Struktur zu, die durch eine γ-agostische CH-Bindung zum Tetraeder ergänzt wird; vgl. Formel auf S. 1976). Durch Addition von Me^- lassen sich die Trimethyle $LnMe_3$ in stabile Komplexionen $[LnMe_6]^{3-}$ umwandeln (Ln = Pr, Nd, Sm, Er, Tm, Yb, Lu; Gegenion $Li(tmeda)^+$; *oktaedrisch*; gewinnbar aus $LnCl_3$/LiMe in Et_2O/tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$). Triorganyle mit raumerfüllenderen Gruppen R wie CH_2SiMe_3, *t*Bu, 2,6-$C_6H_3Me_2$ koordinieren nur ein Organylanion unter Bildung von $[LnR_4]^-$ (Ln = Sm, Er, Yb, Lu; Gegenion $Li(THF)_4^+$; *tetraedrisch*; gewinnbar aus $LnCl_3$/LiR in THF). Auch neutrale Donoren wirken stabilisierend (z. B. Bildung von $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$; Ln = Er, Tm, Yb, Lu).

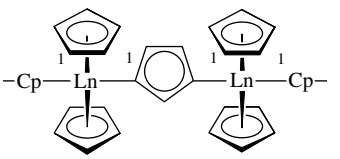
Leichter zugänglich sind Ln(III)-organyle LnR_3 **mit π-gebundenen Resten R** wie C_5H_5 (Cp). Man kennt inzwischen[10] von jedem 4f-Element – einschließlich der Elemente der Scandiumgruppe – unsolvatisierte „*Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide*" $LnCp_3$. Die betreffenden luft- und wasserempfindlichen, bis auf thermolabiles $EuCp_3$ sublimierbaren Verbindungen (Smp. 240–435 °C) lassen sich durch Reaktion von $LnHal_3$ mit NaCp, KCp, $BeCp_2$, $MgCp_2$ gewinnen. Sie liegen in der festen Phase gemäß (e), (f), (g) polymer vor (jeweils *tetraedrische* Ln-Koordination), wobei die Cp-Reste teils η^5-, teils nur η^2- und η^1-gebunden sind und die Koordinationszahlen KZ_{Ln} mit abnehmendem Ionenradius von Ln^{3+}, also in Richtung $Ce^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$, abnehmen (alle C-Atome gezählt; die Verbindungen (f) sind nur schwach miteinander verknüpft und dementsprechend fast trigonal-planar gebaut). Komplexe mit ringsubstituierten Cp-Resten weisen naturgemäß geringere Neigung zur Assoziation auf. So liegt etwa $SmCp^*_3$ monomer vor.



(e) $LnCp_3$
(Y, La, Ce, Pr, Nd)



(f) $LnCp_3$
(Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb)



(g) $LnCp_3$
(Lu, Sc)

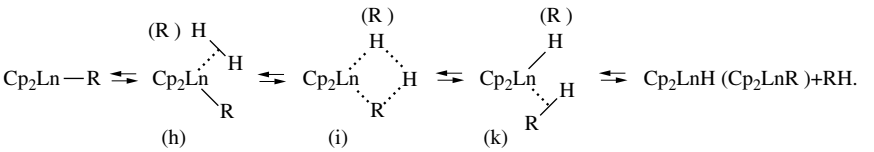
Die betreffenden Verbindungen verhalten sich – als Folge der „vollständigeren" Lanthanoidumhüllung – weniger Lewis-sauer als die Verbindungen $LnCp_2$ (s. oben). So bilden sie mit N_2 keine isolierbaren π-Komplexe; doch katalysieren sie (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) die Reduktion von N_2 zu NH_3 in Anwesenheit von $NaC_{10}H_8$, was eine intermediäre Addition von N_2 unter π-Komplexbildung andeutet. Doch lassen sich Addukte von $LnCp_3$ mit stärkeren Basen wie Cp^- gewinnen: Bildung von $LnCp_4^-$ mit Ln = La, Ce, Nd, Pr. Auch kennt man etwa $Cp_3Yb(CNR)$. Höhere Reaktivität zeigt die monomere Verbindung $SmCp^*_3$ gegenüber CO, THF, C_2H_4, H_2, RCN, Ph_3PSe usw. (in letzerem Falle Bildung von $Cp^*_3Sm(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}Se_2)SmCp^*_3$).

Thermisch lassen sich die Spezies $LnCp_3$ unter Bildung von elementaren Lanthanoiden zersetzen und damit zum Aufbringen dünner Schichten auf Substraten durch „**m**etal**o**rganic **c**hemical **v**apor **d**eposition (MOCVD) oder Einbringen von Atomen in Halbleiter zu deren Dotierung *verwenden* (z. B. n-Halbleiter InP mit Yb oder Er dotiert).

Verbindungen des Typs Cp_2LnX und Cp^*_2LnX (X z. B. H, Organyl, Hal) wurden eingehend untersucht. Die aus $LnCl_3$ und NaCp oder TlCp zugänglichen Chloride Cp_2LnCl weisen dimeren Bau auf (zwei Cl^--Brücken; *tetraedrisch* koordiniertes Ln^{3+}) und lassen sich mit Donoren in Monomere überführen (z. B. $(Cp_2LnCl)_2 + 2THF \rightarrow 2Cp_2LnCl(THF)$; unsolvatisiert monomer ist nur Cp^*_2ScCl mit dem sehr kleinen Sc^{3+}-Ion). Halogenide Cp_2LnHal dienen der Gewinnung von unsolvatisierten oder solvatisierten, monomeren oder dimeren Derivaten z. B. gemäß (R = Alkyl, Aryl, Alkinyl):

$$Cp_2LnHal + MR \rightarrow Cp_2LnR + MHal; \qquad Cp_2LnR + H_2 \rightarrow Cp_2LnH + RH.$$

Die Geschwindigkeit letzterer *Hydrogenolyse* hängt hierbei stark von der Natur des Lanthanoids, der Organylgruppe R und des Reaktionsmediums ab. So reagiert H_2 mit dimeren Verbindungen Cp_2LnMe (Ln = Y, Eu, Yb, Lu) in Toluol sehr langsam, mit monomeren Verbindungen Cp_2Ln*t*Bu in Toluol rasch, in THF dagegen nicht (Bildung von Cp_2Ln*t*Bu(THF)) und mit monomeren Verbindungen Cp_2LnMe in THF rasch (langsam), falls die Ln^{3+}-Ionen wie Y^{3+}, Er^{3+} groß sind (wie Yb^{3+}, Lu^{3+} klein sind), und zwar jeweils unter Bildung von dimeren Hydriden Cp_2LnH (in THF solvatisiert). Offensichtlich bildet H_2 mit Cp_2LnR zunächst einen σ-Komplex (h), der auf dem Weg über (i) in das Endprodukt (k) übergeht („*σ-Bindungsmetathese*“):



Nach dem gleichen Mechanismus lassen sich auch Organylgruppen R in Cp_2LnR gegen andere Gruppen R′ austauschen (z. B. $Cp_2^*Ln—CH_3 + {}^{13}CH_4 \leftrightarrows Cp_2^*Ln—{}^{13}CH_3 + CH_4$; $2\,Cp_2LnMe + 2\,HC{\equiv}CR \rightarrow (Cp_2LnC{\equiv}CR)_2$), was die Möglichkeit der Lanthanoidorganyle zur „*CH-Aktivierung*“ andeutet (vgl. S. 1833).

Ähnlich wie Moleküle mit σ-Bindungen können sich auch solche mit π-Bindungen (z. B. $CH_2{=}CH_2$) an das Lanthanoid in Cp_2LnR addieren, um sich anschließend in die LnR-Bindungen einzuschieben; daraus hervorgehendes Cp_2LnR' (z. B. $Cp_2LnCH_2CH_2R$) kann wiederum ungesättigte Moleküle addieren usw. So vermögen Verbindungen des Typs $Cp_2^*LnMe(OEt_2)$ *Ethylen* zu *polymerisieren* sowie *Propylen zu oligomerisieren* und damit als *Katalysatoren für die Olefinpolymerisation* zu wirken. Auch CO insertiert in LnC-Bindungen, z. B.: Cp_2Ln*t*Bu + CO → $Cp_2Ln—CO($*t*Bu) (→ Folgeprodukte).

Noch wenig eingehend sind Verbindungen vom Typ **$CpLnX_2$** bzw. **Cp^*LnX_2** (X z. B. H, Organyl, Hal) untersucht worden. Verbindungsbeispiele sind etwa die *Neutralkomplexe* $CpNdCl_2(THF)_3$, $Cp^*LnI_2(THF)_3$ (Ln = La, Ce), $Cp^*Ce(Dsi)_2$ (solvatfrei; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$) und der *at-Komplex* $Cp^*LnMe_3^-$ (Gegenion $(Li(tmeda)_2^+$).

Lanthanoid(IV)-organyle lassen sich selbst von Cer, das vergleichsweise leicht die Oxidationsstufe + 4 annimmt, nur in Ausnahmefällen gewinnen, z. B.: Cp_3CeOR (R = *i*Pr, *t*Bu; *tetraedrisch*).

Kapitel XXXVI

Die Actinoide[1]

Die Gruppe der **„Actinoide“** An (früher *Actinide*[2]) umfasst die auf das *Actinium* (Atomnummer 89) folgenden 14 Elemente der Ordnungszahl 90–103, und zwar: *Thorium* (Th), *Protactinium* (Pa), *Uran* (U), *Neptunium* (Np), *Plutonium* (Pu), *Americium* (Am), *Curium* (Cm), *Berkelium* (Bk), *Californium* (Cf), *Einsteinium* (Es), *Fermium* (Fm), *Mendelevium* (Md), *Nobelium* (No) und *Lawrencium* (Lr; zunächst Lw). Man kennt von diesen Actinoiden bisher bereits rund 200 Isotope, die alle radioaktiv zerfallen und in Tab. 180 (S. 1952) zusammengestellt sind und zu denen noch rund 50 kernisomere Isotope kommen. Die Elemente ab Ordnungszahl 93 werden auch als **„Transurane“** bezeichnet, da sie im Periodensystem der Elemente jenseits (lat.: trans) des Urans stehen. Einige **Eigenschaften** der Actinoide, die in ihren Verbindungen *zwei-* bis *siebenwertig* auftreten (Betätigung der äußeren s-, d- und gegebenenfalls f-Elektronen), sind in Tafel V zusammengestellt (vgl. hierzu auch S. 1957).

Geschichtliches (Tafel II). Unter den *natürlich vorkommenden Actinoiden* Th, Pa, U, die früher (vor 1941) als schwerste Endglieder der Titan-, Vanadium- und Chromgruppe (Eka-Hf, Eka-Ta, Eka-W) angesehen wurden (vgl. S. 1964), ist **Uran** am längsten bekannt. Es wurde 1789 von M. H. Klaproth in einem aus Pechblende isolierten Oxid *entdeckt* (*benannt* von Klaproth nach dem 1781 von W. Herschel neu entdeckten Planeten *Uranus*). Die erstmalige Gewinnung von *elementarem* Uran gelang 1841 B. Peligot durch Reduktion des Tetrachlorids mit Kalium. In analoger Weise *entdeckte* 1828 J. J. Berzelius das **Thorium** als Oxid in einem als „*Thorit*“ bezeichneten Erz und stellte es durch Reduktion von K_2ThF_6 mit Alkalimetallen im darauffolgenden Jahr erstmals in *elementarer* Form dar (*benannt* von Berzelius nach dem nordischen Kriegsgott „*Thor*“). Die Entdeckung des selteneren Actinoids **Protactinium** erfolgte erst relativ spät (1913) durch K. Fajans und O. Göhring als instabiles Zwischenglied der $^{238}_{92}$U-Zerfallsreihe ($\rightarrow {}^{234}_{91}$Pa) und 1917 durch O. Hahn und L. Meitner sowie – unabhängig hiervon – durch F. Soddy und J. A. Cranston als Zwischenglied der $^{235}_{92}$U-Zerfallsreihe ($\rightarrow {}^{231}_{91}$Pa; der von Hahn gewählte Name soll andeuten, dass Pa unter α-Strahlung in *Actinium* übergeht; *protos* (griech.) = zuerst).

Die in der Natur nicht oder nur in verschwindender Menge (Np, Pu) vorkommenden *Transurane* wurden allesamt *künstlich* in den Jahren 1940–1961 *erzeugt* (Np und Pu hatten erstmals 1934 E. Fermi und seine römische Arbeitsgruppe in den Händen, als sie Uran mit Neutronen bestrahlten, erkannten aber die wahre Natur der betreffenden Transurane nicht): **Neptunium** $^{239}_{93}$Np im Jahr 1940 durch E. M. McMillan und P. Abelson (Beschuss von $^{238}_{92}$U mit Neutronen; *benannt* nach dem jenseits des Uranus folgenden Planeten Neptun). – **Plutonium** $^{238}_{94}$Pu im Jahre 1940 durch G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. Wahl (Beschuss von $^{238}_{92}$U mit Deuteronen; *benannt* nach dem jenseits des Neptuns folgenden Planeten Pluto; angesichts der infernalischen Wirkung der Pu-Bombe erscheint die Ableitung des Namens von Pluto, dem Gott der Unterwelt, gerechtfertigter!). – **Americium** $^{241}_{95}$Am sowie **Curium** $^{242}_{96}$Cm im Jahre 1944 durch G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso und – im Falle Am – zudem L. O. Morgan (Beschuss von $^{239}_{94}$Pu mit Neutronen sowie mit α-Teilchen; *benannt* entsprechend den homologen Lanthanoiden Europium (Erdteil Europa) und Gadolinium (Ln-Forscher Gadolin) nach dem Erdteil

---

[1] **Literatur.** J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss: „*The Chemistry of the Actinide Elements*“, 2 Bände, Chapman and Hall, London 1986; K. W. Bagnall: „*Actinides*“, Compr. Inorg. Chem. **5** (1973) 1–635; A. J. Freeman, G. H. Landon, C. Keller (Hrsg.): „*Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*“, mehrere Bände, North-Holland, Amsterdam ab 1984; G. T. Seaborg, W. D. Loveland: „*The Elements beyond Uranium*“, Wiley, New York 1990; G. T. Seaborg: „*Transuranium Elements: Past*, *Present*, *and Future*“, Acc. Chem. Res. **28** (1995) 257–264; L. R. Morss, J. Fuger (Hrsg.): „*Transuranium Elements: A Half Century*“, American Chem. Soc., Washington 1972; G. Meyer, L. R. Morss (Hrsg.): „*Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*“, Kluwer Dordrecht 1991; Compr. Coord. Chem., I/II: „*Actinides*“ (vgl. Vorwort); Gmelin: „*Thorium*“, System-Nr. **44**, „*Protactinium*“, System-Nr. **51**, „*Uran*“, System-Nr. **55**, „*Transuranium Elements*“, System-Nr. **71**; Ullmann: „*Thorium and Thorium Compounds*“, **A27** (1995); „*Uranium and Uranium Alloys*“, „*Uranium Compounds*“ **A27** (1995); „*Radionuclides*“, **A22** (1993). Vgl. auch Anm. 3, 6, 7, 8.

[2] In Anlehnung an die gängige Bezeichnung „*Metalloide*“ für metallähnliche Elemente wurde von der internationalen Nomenklaturkommission die **Bezeichnung „Actinoide“** (actiniumähnliche Elemente ≙ Th bis Lr, ein- oder ausschließlich Ac) gewählt, da die einfache Endung *-id* (Hydrid, Chlorid, Oxid) für binäre Salze reserviert ist.

Amerika und dem Forscherehepaar Curie). – **Berkelium** $^{243}_{97}$Bk im Jahre 1949 sowie **Californium** $^{245}_{98}$Cf im Jahre 1950 durch S.G. Thompson, A. Ghiorso, G.T. Seaborg und – im Falle von Cf – zusätzlich K. Street (Beschuss von $^{241}_{95}$Am sowie $^{242}_{96}$Cm mit α-Teilchen; *benannt* nach dem Entdeckungsort Berkeley (Calif.) sowie dem Entdeckerland Kalifornien). – **Einsteinium** $^{253}_{99}$Es sowie **Fermium** $^{255}_{100}$Fm im Jahre 1952 durch ein amerikanisches Forscherteam (Berkeley, Argonne, Los Alamos) im Staub der ersten thermonuklearen Explosion (Beschuss von $^{238}_{92}$U mit Neutronen; *benannt* nach den Forschern Einstein und Fermi). – **Mendelevium** $^{256}_{101}$Md im Jahre 1955 durch A. Ghiorso. B.H. Harvey, G.R. Choppin, S.G. Thompson und G.T. Seaborg (Beschuss von $^{253}_{99}$Es mit α-Teilchen; *benannt* nach dem Forscher D.J. Mendelejew). – **Nobelium** $^{252}_{102}$No im Jahre 1958 durch A. Ghiorso, T. Sikkeland, J.R. Walton und G.T. Seaborg (Beschuss von $^{246}_{96}$Cm mit Kohlenstoffkernen; *benannt* in Anlehnung an das nach A. Nobel benannte Stockholmer Institut, in dem das Element möglicherweise 1957 entdeckt wurde). – **Lawrencium** $^{257}_{103}$Lr im Jahre 1961 durch A. Ghiorso, T. Sikkeland, A.E. Larsh und R.M. Latimer (Beschuss von $^{252}_{98}$Cf mit Borkernen; *benannt* nach dem Forscher E.O. Lawrence). Unabhängig von den amerikanischen Forschern wurden $^{252}_{96}$No und $^{257}_{103}$Lr von russischen Forschern (z.B. G.N. Flerov) in Dubna etwa durch Beschuss von $^{241}_{94}$Pu und $^{243}_{95}$Am mit Sauerstoffkernen erzeugt. In Anerkennung ihrer besonderen Verdienste auf dem Gebiet der Actinoid-Forschung erhielten G.T. Seaborg und E.M. McMillan im Jahre 1951 den Nobelpreis für Chemie.

1 Vorkommen

In der *Natur* treten nur Thorium, Protactinium, Uran und – in Spuren – Neptunium sowie Plutonium auf (vgl. hierzu radiochemische Eigenschaften, S. 1965):

Natürliche An-Nuklide	$^{232}_{90}$**Th**	$^{231}_{91}$**Pa**	$^{234}_{91}$**Pa**	$^{234}_{92}$**U**	$^{235}_{92}$**U**	$^{238}_{92}$**U**	$^{237}_{93}$**Np**	$^{239}_{94}$**Pu**	$^{244}_{94}$**Pu**
rel. Isotopenhäufigkeit (%)	100	100	Spuren	0.005	0.720	99.275	100	variabel	
Zerfallshalbwertszeit	$10^{10.1}$ a	$10^{4.5}$ a	6.7 h	$10^{5.4}$ a	$10^{8.8}$ a	$10^{9.6}$ a	$10^{6.3}$ a	$10^{4.4}$ a	$10^{7.9}$ a
Gew.-% in der Erdkruste	10^{-3}	9×10^{-11}		2×10^{-4}			4×10^{-17}	2×10^{-19}	

Hierbei sind die Nuklide $^{232}_{90}$Th, $^{235,238}_{92}$U und – möglicherweise – $^{244}_{94}$Pu bei der Bildung der Erdmaterie entstanden und noch heute vorhanden, während das Vorkommen der Nuklide $^{231,234}_{91}$Pa, $^{234}_{92}$U, $^{237}_{93}$Np und $^{239}_{94}$Pu auf kontinuierlich verlaufende radioaktive Prozesse zurückgeht. (Entsprechendes gilt für $^{227-231,234}_{90}$Th und $^{232,236}_{92}$U). Das Thorium ist in der Erdkruste etwa so häufig wie B, das Uran häufiger als Sb, Hg, Cd, Bi, Ag, Sn, Pb oder Au.

Das Element mit der *höchsten Atommasse* und *Kernladung* aller natürlich vorkommenden Elemente ist hiernach das Plutonium. Sieht man andererseits von den Elementen Neptunium und Plutonium wegen ihres außerordentlich geringen Vorkommens ab, so kommt dem Element Uran die höchste Atommasse und Kernladung zu. Es ist in den natürlichen Zerfallsreihen (vgl. Tab. 174, S. 1885), um ein Wortspiel zu gebrauchen, gewissermaßen der „Urahn" der nachfolgenden Elementfamilien. Demgemäß müssen alle *Transurane* auf künstlichem Wege erzeugt werden (s.u.).

Wichtige Mineralien. Das technisch wichtigste Ausgangsmaterial zur Gewinnung des **Thoriums** $^{232}_{90}$Th, das in enger Beziehung zu den Lanthanoiden steht und sich daher in der Natur zusammen mit diesen findet, stellt der „*Monazitsand*" (S. 1930) dar, der bis zu 20% (meist 5–10%) ThO_2 enthält und u.a. in Australien, Südafrika, Südindien, Brasilien, Malaysia gefunden wird. Geringere Bedeutung hat der in Kanada vorkommende, ca. 0.4% Thorium enthaltende *Uranothorit* (Th- und U-haltiges Silicat). **Protactinium** $^{231}_{91}$Pa findet sich als *radioaktives Zerfallsprodukt* des Urannuklids $^{235}_{92}$U in Uranmineralien. Allerdings hat das Hauptmineral, die Joachimsthaler *Pechblende*, nur einen Pa-Gehalt bis zu einem Pa : U-Verhältnis von 10^{-7} : 1 (einige 100 mg Pa je Tonne U). Das wichtigste Mineral des **Urans** $^{234,235,238}_{92}$U ist das *Uranpecherz* (*Uraninit*, *Pechblende*) UO_2, das Sauerstoff etwa bis zum Verhältnis U_3O_8 aufnehmen kann. Die größten derartigen Pechblendelager finden sich in Zaire (Katanga), Kanada (am Bärensee) und Tschechien (bei Joachimsthal). Weitere wichtige Uranerze sind (i) *Mischoxide* mit vorwiegend U^{IV} wie „*Brannerit*" MM'_2O_6 (M = U, Th, Ca, Ln, Y, Fe; M′ = Ti, Fe^{II}; in Kanada) und „*Davidit*" $MM'_{2,5}O_6$ (M = U, Ce, Fe, Ca, Zn, Th; M′ = Ti, Fe^{III}, Cr, V; in Australien), (ii) *Silicate* mit vorwiegend U^{IV} wie „*Coffinit*" $USiO_4$ (in USA) und „*Uranothorit*" $(U,Th)SiO_4$ (in Kanada, Madagaskar), (iii) „*Uranglimmer*" mit vorwiegend U^{VI} wie „*Torbernit*" $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ (in USA, Argentinien), „*Autunit*" $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ (in Frankreich, Portugal) und „*Carnotit*" $K(UO_2)(VO_4)\cdot 1.5H_2O$ (in Australien, Argentinien). Doch sind nur relativ wenige Uranerzlager wirtschaftlich nutzbar (Erze mit einem Gehalt von 0.1–0.5%). Die gesicherten Reserven an Uran betragen in der westlichen Welt etwa 2.5 Millionen Tonnen, die vermuteten Reserven liegen nochmals in der gleichen Größenordnung.

2 Gewinnung[1,3]

2.1 Gewinnung von Thorium, Protactinium und Uran

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von **Thorium** dient insbesondere der Monazitsand. Zur Abtrennung des Thoriums von den seltenen Erden schließt man diesen mit heißer konzentrierter Schwefelsäure auf, löst den Aufschluss in Eiswasser und fällt aus der Lösung basische Thorium-Salze durch Zugabe von Ammoniak. Nach Lösen dieser Salze in Salpetersäure lässt sich das enthaltene Thorium mithilfe von Tributylphosphat Bu_3PO_4 (TBP), verdünnt mit Kerosin, als $[Th(NO_3)_4 \cdot (TBP)_2]$ extrahieren. *Elementares* Thorium wird durch *Reduktion* des Oxids mit Ca in einer Argonatmosphäre bei 1000 °C gewonnen ($ThO_2 + 2\,Ca \rightarrow Th + 2\,CaO$); es fällt nach Weglösen von CaO mit verdünnten Säuren in Form eines Pulvers an, das gepresst und gesintert oder im Lichtbogenofen umgeschmolzen wird (Smp. 1750 °C!). In analoger Weise erhält man es durch Reduktion von ThF_4 mit Ca oder $ThCl_4$ mit Mg. *Reinstes* Thorium lässt sich durch *thermische Zersetzung* des Iodids ThI_4 an einem Glühdraht erzeugen (vgl. S. 1522).

Das **Protactinium** findet sich in Erzen wie der Pechblende UO_2 nur in sehr kleiner Menge (s. o.), sodass die Isolierung des Elements große Schwierigkeiten bereitet. Es reichert sich bei der Aufbereitung von Erzen zur Urangewinnung in der Endfraktion an (s. u.), aus welcher es durch Lösungsmittelextraktion im 100 g-Maßstab isoliert werden kann (Reinigung durch Ionenaustausch). Die Darstellung von *elementarem* Protactinium erfolgt u. a. durch Reduktion des Tetrafluorids PaF_4 mit Ba oder Li bei 1400 °C oder durch Umsetzung des Oxids Pa_2O_5 mit Kohlenstoff zum Carbid PaC, welches mit Iod in das – an einem heißen W-Draht in Pa und I_2 zersetzbare – Iodid PaI_5 übergeführt wird.

Während **Uran** bis zur Entdeckung der Uranspaltung (1938) durch Otto Hahn und Fritz Strassmann (S. 1915) keine große technische Bedeutung besaß, ist es heute als „Brennstoff" der Kernreaktoren (S. 1922) und als Ausgangsstoff für die Darstellung des im Periodensystem nachfolgenden Plutoniums von weltweiter Bedeutung, sodass das radioaktive Element jetzt technisch in sehr großen Mengen gewonnen wird. Zu diesem Zwecke *trennt* man das Uran, das in uranhaltigen Erzen meist nur in kleiner Menge enthalten ist, zunächst von anderen Erzbestandteilen als Dioxid UO_2 *ab* und *reduziert* UO_2 dann zu elementarem Uran. Gegebenenfalls *reichert* man zuvor das Isotop $^{235}_{92}U$ *an*.

Zur **Gewinnung von Urandioxid** schließt man die fein gemahlenen und *gerösteten* Erze (insbesondere Pechblende) mit *Schwefelsäure* oder *Soda* auf:

$$UO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_3O^+ + [UO_2(SO_4)_3]^{4-};$$
$$UO_3 + Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3 \rightleftharpoons 4\,Na^+ + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + H_2O.$$

(Der saure Aufschluss mit *Salpetersäure* wird im Rahmen der „Wiederaufbereitung" zum Lösen abgebrannter Kernbrennstoffe genutzt; s. u.: „Purex-Prozess".) Anschließend schickt man die gewonnenen uranhaltigen Lösungen über *Anionenaustauscherharze*, *eluiert* die Sulfatokomplexe mit einer Sulfatlösung, die Carbonatokomplexe mit einer Carbonatlösung und fällt das Uran aus den Eluaten durch Zugabe von *Ammoniak* bzw. *Natronlauge* als Polyuranatgemisch aus (Summenformel $(NH_4)_2U_2O_7$; vgl. S. 1963), das – getrocknet – als gelber Kuchen („*yellow cake*") anfällt:

$$2[UO_2(SO_4)_3]^{4-} + 6\,NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 2\,(NH_4)_2SO_4 + 4\,SO_4^{2-};$$
$$2[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6\,NaOH \rightarrow Na_2U_2O_7 + 2\,Na_2CO_3 + 4\,CO_3^{2-} + 3\,H_2O.$$

Nun löst man den gelben Kuchen in Salpetersäure, *extrahiert* gebildetes $UO_2(NO_3)_2$ mit Tributylphosphat (TBP), verdünnt mit Kerosin oder Dodecan, und erhält – nach Eindampfen der gewonnenen $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$-haltigen organischen Phase – reines Uranyldinitrat $UO_2(NO_3)_2$. Das hieraus durch *Erhitzen* auf 300 °C erzeugte Urantrioxid UO_3 wird durch *Reduktion* mit H_2 bei 700 °C in Urandioxid UO_2 verwandelt. (Die durch Extraktion von Uran befreite HNO_3-Lösung enthält noch Protactinium; vgl. Pa-Gewinnung.)

Die **Gewinnung von elementarem Uran** aus dem Dioxid UO_2 erfolgt auf dem Wege über Urantetrafluorid UF_4 („*grünes Salz*", Smp. 960 °C), das durch Reaktion von UO_2 mit wasserfreiem *Fluorwasserstoff* bei 550 °C gewonnen wird und sich mit *Magnesium* oder *Calcium* bei 700 °C reduzieren lässt:

---

[3] **Literatur.** E. K. Hyde, I. Perlman, G. T. Seaborg: „*Man-made Transuranium Elements*", Bände I–III, Prentice-Hall, New Jersey 1964; C. Keller: „*Zum Aufbau von Transcurium-Elementen durch Kernreaktionen mit schweren Ionen*", Angew. Chem. **77** (1965) 981–993; Int. Ed. **4** (1965) 903; „*Die künstlichen Elemente*", Chemie in unserer Zeit **2** (1968) 167–177; „*Transurane*", Chemie in unserer Zeit **6** (1972) 37–43, 74–81; G. Herrmann: „*Synthese schwerster chemischer Elemente – Ergebnisse und Perspektiven*", Angew. Chem. **100** (1988) 1471–1491; Int. Ed. **27** (1988) 1417; J. L. Spirlet, J. R. Peterson, L. B. Asprey: „*Preparation and Purification of Actinide Metals*", Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 1–41.

$$UO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+4HF} UF_4 \xrightarrow[-2MgF_2]{+2Mg} U.$$

Zur **Anreicherung des Urannuklids $^{235}_{92}$U**, das als eigentlicher Kernbrennstoff dient, führt man das Tetrafluorid $^{235,238}_{92}UF_4$ zunächst durch Fluorierung mit elementarem *Fluor* in das Hexafluorid $^{235,238}_{92}UF_6$ über (*farblose* Festsubstanz, Sblp. 57 °C), in welchem man dann durch *Diffusions-*, *Zentrifugen-*, *Trenndüsen-* und sonstige *Trenn-Verfahren* (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) $^{235}_{92}$U anreichert (zum Teil bis auf fast 100 %, häufig auf 2–4 %). Schließlich wird das mit $^{235}_{92}$U angereicherte Hexafluorid auf dem Wege über das Trioxid UO_3 (Behandlung mit wässerigem Ammoniak) in das Dioxid UO_2 verwandelt, das meist direkt als Brennstoff für Reaktoren dient (S. 1924) oder zu elementarem Uran reduziert wird (s. o.). Das als Kernbrennstoff neben $^{235}_{92}$U noch genutzte **Urannuklid $^{233}_{92}$U** – lässt sich durch Neutronenbeschuss von $^{232}_{90}$Th erzeugen und – nach seiner Oxidation – durch Lösungsmittelextraktion vom entstandenen Kernreaktionsgemisch abtrennen (s. u.: „Thorex-Prozess“).

2.2 Gewinnung der Transurane

Erzeugung der Transurane

Die durch Beschuss von Uran oder einem daraus synthetisierten höheren Element mit *Neutronen* oder *beschleunigten Ionen* künstlich gewonnenen *Nuklide* der Transurane, die *alle* radioaktiv zerfallen, sind in Tab. 180 zusammen mit ihren *Zerfallshalbwertszeiten* wiedergegeben. Da sich die Bildung der Transurane im *Kernreaktor* während seines Betriebs in großem Umfang abwickelt, nutzt man den „Abbrand“ des Kernreaktors (vgl. S. 1925) mit Vorteil als Quelle für Transurane. Allerdings bilden sich diese nur im Gemisch mit vielen anderen chemischen Stoffen, sodass der Gewinnung *elementarer* Actinoide nicht nur eine sorgfältige Trennung der Actinoide untereinander, sondern auch eine Trennung der Actinoide von den Lanthanoiden und anderen Elementen vorausgehen muss. Nachfolgend sei zunächst auf *Synthesemöglichkeiten* der Transurane durch künstliche Elementumwandlung, dann auf Methoden der *Actinoidabtrennung* sowie *-auftrennung* und schließlich auf die Gewinnung der *elementaren Actinoide* eingegangen.

Gemäß dem auf S. 1909 Besprochenen kann der **Kernbeschuss mit Neutronen** zu Isotopen des ursprünglichen Elements mit *größerer* bzw. *kleinerer* Masse führen, je nachdem langsame bzw. schnelle Neutronen verwendet werden. Sind die erhaltenen Nuklide β^--Strahler, so bilden sich Nuklide von Elementen der *nächst höheren Ordnungszahl*. Auf diese Weise entsteht **Neptunium** $^{239}_{93}$Np (β-Strahler, $\tau_{1/2} = 2.355$ d; in großen Mengen verfügbar) bzw. $^{237}_{93}$Np (α-Strahler, längstlebiges Np-Isotop, $\tau_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ a; in großen Mengen verfügbar) aus $^{238}_{92}$U durch Beschuss mit langsamen bzw. schnellen Neutronen:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[-\gamma]{+n} {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23.47\,m]{-\beta^-} {}^{239}_{93}Np; \qquad {}^{238}_{92}U \xrightarrow[-2n]{+n} {}^{237}_{92}U \xrightarrow[6.75\,d]{-\beta^-} {}^{237}_{93}Np.$$

Das im „Uran-Reaktor“ entstehende Nuklid $^{237}_{93}$Np wird hauptsächlich gewonnen, um daraus durch Neutronenbeschuss **Plutonium** $^{238}_{94}$Pu zu erhalten (in größeren Mengen verfügbar), das als α-Strahler ($\tau_{1/2} = 87.74$ a) für die Energieversorgung z. B. von Raumsatelliten, Tiefseetauchanzügen, Herzschrittmachern verwendet wird (vgl. S. 1967). Weit wichtiger als $^{238}_{94}$Pu ist aber das langlebige Plutoniumisotop $^{239}_{94}$Pu (α-Strahler, $\tau_{1/2} = 24110$ a), das sich aus $^{239}_{93}$Np bildet und als Folgeprodukt der Bestrahlung von $^{238}_{92}$U mit Neutronen im „Uran-Brutreaktor“ technisch im Tonnen-Maßstab produziert wird[4]. Es lässt sich gemäß dem auf S. 1954 Besprochenen – nach seiner Oxidation – durch Lösungsmittelextraktion („*Purex-Prozess*“) vom entstehenden Kernreaktions-Gemisch abtrennen und unterliegt bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen einer Kettenspaltreaktion (vgl. Pu-Reaktor und -Bombe, S. 1924, 1926):

$$^{237}_{93}Np \xrightarrow[-\gamma]{+n} {}^{238}_{93}Np \xrightarrow[2.117\,d]{-\beta^-} {}^{238}_{94}Pu; \qquad {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.355\,d]{-\beta^-} {}^{239}_{94}Pu.$$

[4] **Geschichtliches.** Die technische Großdarstellung von $^{239}_{94}$Pu im Brutreaktor (S. 1925) stellt eine Meisterleistung wissenschaftlicher Zusammenarbeit dar. So wurden die Riesenanlagen zur täglichen Gewinnung und Isolierung von Kilogrammengen $^{239}_{94}$Pu nach Forschungsergebnissen entworfen und errichtet, die B. B. Cunningham und Mitarbeiter 1942 an Mikrogrammengen erzeugten Plutoniums $^{239}_{94}$Pu in „Reagensgläsern“ und „Bechergläsern“ von 1/1 000 000 bis 1/10 cm^3 Inhalt gewonnen hatten. Es war ein bewundernswertes Ergebnis dieser Forschungsarbeit, dass die gewaltigen Trennanlagen zur Großgewinnung von Plutonium sofort nach Inbetriebnahme erfolgreich arbeiteten, obwohl sich die hier produzierten Mengen zu den bei den ultramikrochemischen Orientierungsversuchen verwendeten Mengen wie 1 000 000 000 : 1 verhielten.

Tab. 180 Bis jetzt bekannte Nuklide der Actinoide (verfügbar bzw. im Handel: grau unterlegt): *Massenzahlen*; *Zerfallsarten* (α = Zerfall unter Abgabe von He-Kernen, $\beta^{\mp}$ = Zerfall unter Abgabe von Negatronen bzw. Positronen, e^- = Zerfall unter Abgabe von Konversionselektronen, K = Elektroneneinfang, sf = spontane Kernspaltung (spontaneous fission); meist zusätzlich γ-Strahlung); *Halbwertszeiten* (längstlebiges Isotop fett)[a), b)].

	222	**223**	**224**	**225**	**226**	**227**	**228**	**229**	**230**	**231**	**232**	**233**	**234**	**235**	**236**	**237**	**238**	**239**	**240**	**241**	
90 Th[c)]	α 2.2 ms	α 0.66 s	α, e^- 1.04 s	α, K 8.72 m	α, e^- 30.9 m	α, e^- 18.72 d	α, e^- 1.913 a	α, e^- 7880 a	α, e^- 75400 a	β^-, e^- 25.52 h	**α, sf 1.405 × 10¹⁰ a**	β^-, e^- 22.3 m	β^-, e^- 24.10 d	β^- 7.1 m	β^- 37.5 m	β^- 5.0 m	β^- 9.4 m				**90 Th**[c)]
91 Pa[d)]	α 4.3 ms	α 6.5 ms	α 0.95 s	α 1.8 s	α, K 1.8 m	α, K 38.3 m	K, α 22 h	K, α, e^- 1.50 d	K, β^- 17.4 d	**α 32760 a**	β^-, e^- 1.31 d	β^-, e^- 27.0 d	β^-, e^- 6.70 h	β^- 24.2 m	β^- 9.1 m	β^- 8.7 m	β^- 2.3 m	β^- 1.8 h	β^- ≈ 2 m		**91 Pa**[d)]
92 U[e)]	α 1 µs	α 18 µs	α 0.7 µs	α 95 ms	α 0.2 s	α, e^- 1.1 m	α, K, e^- 9.1 m	K, α, e^- 58 m	α, e^- 20.8 d	K, α, e^- 4.2 d	α, e^- 68.9 a	α, e^- 1.592×10^5 a	α, e^-, sf 245500 a	α, sf 7.038×10^8 a	α, e^-, sf 2.3416×10^7 a	β^-, e^- 6.75 d	**α, e^-, sf 4.468 × 10⁹ a**	β^- 23.47 m	β^- 14.1 h	β^- ∼ 5 m	**92 U**[e)]
93 Np[f)]				α ?	α 31 ms	α 0.51 s	α, K, sf 61.4 s	α, K 4.0 m	K, α 4.6 m	K, α 48.8 m	K, e^- 14.7 m	K, α 36.2 m	K, β^+ 4.4 d	K, e^-, α 396.1 d	K, β^-, e^-, α 1.54×10^5 a	**α, e^-, sf 2.144 × 10⁶ a**	β^-, e^- 2.117 d	β^-, e^- 2.355 d	β^-, e^- 65 m	β^- 13.9 m	**93 Np**[f)]

	232	**233**	**234**	**235**	**236**	**237**	**238**	**239**	**240**	**241**	**242**	**243**	**244**	**245**	**246**	**247**	**248**	**249**	**250**	**251**	
94 Pu[g)]	K, α 34.1 m	K, α 20.9 m	K, α, e^- 8.8 h	K, e^-, α, sf 25.3 m	α, e^-, sf 2.858 a	K, α, e^-, sf 45.2 d	α, e^-, sf 87.74 a	α, e^-, sf 24110 a	α, e^-, sf 6550 a	β^-, α, e^-, sf 14.4 a	α, e^-, sf 375000 a	β^-, sf 4.956 h	**α, e^-, sf 8.00 × 10⁷ a**	β^-, sf 10.5 h	β^- 10.85 d	β^- 2.27 d					**94 Pu**[g)]
95 Am[h)]	K, sf, α 1.31 m	K, α 3.2 m	K, α, sf 2.32 m	K, α 10.3 m	K, α 3.7 m	K, α, sf 73.0 m	K, α, sf 1.63 h	K, e^-, sf 11.9 h	K, α, sf 50.8 h	α, e^-, sf 432.2 a	β^-, K, e^-, sf 16.02 h	**α, sf 7370 a**	β^-, e^-, sf 10.1 h	β^-, e^-, sf 2.05 h	β^-, sf 39 m	β^-, e^- 22 m	β^- ∼ 10 m	β^- ∼ 2 m			**95 Am**[h)]
96 Cm[i)]	sf 1 m	α, K ?	K, α ∼ 2 m	K, α 5 m	K, α ∼ 10 m	K, α ∼ 20 m	K, α 2.4 h	K 2.9 h	α, s 27 d	K, α, s 32.8 d	α, e^-, s 162.8 d	α, K, e^-, s 28.5 a	α, e^-, s 18.11 a	α, s 8500 a	α, e^-, s 4730 a	**α, β⁻ 1.56 × 10⁷ a**	α, s, e^- 339700 a	β^- 64.2 m	s 11300 a	β^- 16.8 m	**96 Cm**[i)]

	240	**241**	**242**	**243**	**244**	**245**	**246**	**247**	**248**	**249**	**250**	**251**	**252**	**253**	**254**	**255**	**256**	**257**	**258**	**259**	
97 Bk[k)]	K, sf 5 m		K, sf 7 m	K, α, sf 4.5 h	K, α, sf 4.35 h	K, α, e^-, sf 4.90 d	K, e^- 1.80 d	**α 1380 a**	β^-, K, e^- 23.7 h	β^-, α, sf 320 d	β^- 3.217 h	β^- 55.6 m	β, α ∼ 2 m	β^- ∼ 10 m	β^- ∼ 2 m						**97 Bk**[k)]
98 Cf[l)]	α, sf 1.06 m	K, α 3.78 m	α, K 3.68 m	K, α 10.7 m	K, α 19.7 m	K, α 43.6 m	α, e^-, sf 35.7 h	K, α, e^- 3.11 h	α, e^-, sf 333.5 d	α, sf 350.6 a	α, e^-, sf 13.08 a	**α 898 a**	α, e^-, sf 2.645 a	β^-, α 17.81 d	sf, α 60.5 d	β^- 1.4 h	sf 12.3 m				**98 Cf**[l)]
99 Es	α, K 1 s	α ∼ 8.5 s	K, α ∼ 7 s	α, K 21 s	K, sf 37 s	K, α 1.1 m	K, α 7.7 m	K, α 4.55 m	K, α, sf 27 m	K, α 1.70 h	K, e^- 8.6 h	K, α 33 h	**α, K 471.7 d**	α, e^-, sf 20.47 d	α, K, β^- 275.7 d	β^-, α, sf 39.8 d	β^-, sf 25.4 m	sf, β^- 7.8 d	K, α 3 m		**99 Es**

	242	**243**	**244**	**245**	**246**	**247**	**248**	**249**	**250**	**251**	**252**	**253**	**254**	**255**	**256**	**257**	**258**	**259**	**260**	**261**	
100 Fm	sf 0.8 ms	α 0.18 s	sf 3.0 ms	α 4.2 s	α, sf 1.1 s	α, K 35 s	α, sf 36 s	K, α 2.6 m	α, sf 30 m	K, α, e^- 5.30 h	α, sf, e^- 25.39 h	K, α 3.0 d	α, e^-, sf 3.24 h	α, sf 20.1 h	sf, α 2.63 h	**α, e^-, sf 100.5 d**	sf 0.38 ms	sf 1.5 s	sf ∼ 4 ms		**100 Fm**
101 Md[m)]				α, sf 0.35 s	α 1 s	α, sf 1.12 s	K, α 7 s	K, α 24 s	K, α, sf 52 s	K, α 4.0 m	K 2.3 m	K ∼ 6 m	K 28 m	K, α 27 m	K, α 1.3 h	K, α 5.52 h	**α, K 51.5 d**	sf 95 m	sf 31.8 d	α 40 m	**101 Md**[m)]
102 No[n)]							sf < 2 µs	sf 54 µs	sf 0.25 ms	α 0.8 s	α, sf 2.3 s	α 1.7 m	α, sf, K 55 s	α, K, e^- 3.1 m	α, sf 2.91 s	α 26 s	sf 1.2 ms	**α, K 58 m**	sf 106 ms	β^-, α ?	**102 No**[n)]
103 Lr[o)]										K, α ?	α, K, sf 0.36 s	α 1.3 s	α, K 13 s	α 21.5 s	α 25.9 s	α 0.65 s	α 3.9 s	α, sf 6.3 s	**α 3 m**	sf, K 39 m	**103 Lr**[o)]

a) Bei Kernisomeren ist $t_{1/2}$ des längstlebigen Teilchens angegeben. – **b)** s/m/h/d = Sekunden/Minuten/Stunden/Tage. – **c)** Weitere **Th-Isotope** der Massen: 209 (α, 3.8 ms), 210 (α, 9 ms), 211 (α, 37 ms), 212 (α, 30 ms), 213 (α, 0.14 s), 214 (α, 0.10 s), 215 (α, 1.2 s), 216 (α, 28 ms), 217 (α, 252 µs), 218 (α, 0.1 µs), 219 (α, 1.05 µs), 220 (α, 9.7 µs), 221 (α, 1.68 ms). – **d)** Weitere **Pa-Isotope** der Massen: 213 (α, 5.3 ms), 214 (α, 17 ms), 215 (α, 14 ms), 216 (α, 0.2 s), 217 (α, 4.9 ms), 218 (α, 0.12 ms), 219 (α, 53 ns), 220 (α, 0.78 µs), 221 (α, 5.9 µs). – **e)** Weitere **U-Isotope** der Masse 217 (α, 16 ms), 218 (α, 1.5 ms), 219 (α, ∼ 42 µs), 220 (α, ∼ 60 ns), 221 (α, ∼ 0.7 µs), 242 (β^-, 16.8 m). – **f)** Weitere **Np-Isotope** der Masse 242 (β^-, 5.5 m), 243 (β^-, 1.85 m), 244 (β^-, 2.29 m). – **g)** Weitere **Pu-Isotope** der Masse 228 (α, ?), 229 (α, ?), 230 (α, ?), 231 (K, α, 8.5 min). – **h)** Weiteres **Am-Isotop** der Masse 231 (α, K, ∼ 10 s). – **i)** Weiteres **Cm-Isotop** der Masse 252 (β^-, < 2 d). – **k)** Weitere **Bk-Isotope** der Masse 235 (K, α, ∼ 20 s), 236 (α, K, ∼ 42 s), 237 (K, α, ∼ 1 m), 238 (α, sf, 144 s). – **l)** Weitere **Cf-Isotope** der Masse 237 (sf, 2.1 s), 238 (sf, 21 ms), 239 (K, α, ∼ 39 s). – **m)** Weiteres **Md-Isotop** der Masse 262 (sf, α, 3 m). – **n)** Weitere **No-Isotope** der Masse 262 (sf, 5 ms), 263 (α, 20 m), 264 (α, 1 m). – **o)** Weitere **Lr-Isotope** der Masse 262 (K, 3.6 h), 263 (α, 5 h), 264 (α, sf, 10 h), 265 (α, sf, 10 h), 266 (α, sf, 1 h).

Noch langlebiger als $^{238,239}_{94}$Pu sind die aus $^{239}_{94}$Pu durch wiederholte Neutronenaufnahme erhältlichen Isotope $^{242}_{94}$Pu (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 376300$ a; in großen Mengen verfügbar) und insbesondere $^{244}_{94}$Pu (α-Strahler; längstlebiges Pu-Isotop, $\tau_{1/2} = 8.26 \times 10^7$ a; nur in kleinen Mengen verfügbar), instabiler als die Isotope $^{238,239}_{94}$Pu sind die durch Neutronenaufnahme aus $^{239}_{94}$Pu ebenfalls erhältlichen Plutoniumisotope $^{241}_{94}$Pu (β-Strahler; $\tau_{1/2} = 14.4$ a; nur in kleinen Mengen verfügbar) und insbesondere $^{243}_{94}$Pu (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 4.956$ h). Ein Gemisch aller erwähnten Pu-Isotope ($^{238-244}_{94}$Pu) bildet sich – neben anderen Spaltprodukten – im Uran-Reaktor bzw. -Brutreaktor (Hauptkomponente in letzterem Falle $^{239}_{94}$Pu). Insgesamt werden auf diese Weise weltweit über 50 Tonnen Pu pro Jahr gewonnen (man schätzt, dass der Weltbestand an Pu im Jahre 2000 um 2500 Tonnen betrug).

Letztere Isotope $^{241,243}_{94}$Pu gehen unter β^--Abgabe in **Americium** $^{241}_{95}$Am (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 432.6$ a; verfügbar in kg-Mengen) und $^{243}_{95}$Am (α-Strahler; längstlebiges Am-Isotop; $\tau_{1/2} = 7380$ a; verfügbar in kg-Mengen) über:

$$^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow[-\gamma]{+2\text{n}} {}^{241}_{94}\text{Pu} \xrightarrow[14.4\text{ a}]{-\beta^-} {}^{241}_{95}\text{Am}; \qquad ^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow[-\gamma]{+4\text{n}} {}^{243}_{94}\text{Pu} \xrightarrow[4.956\text{ h}]{-\beta^-} {}^{243}_{95}\text{Am}.$$

Die so erhältlichen Isotope $^{241,243}_{95}$Am lassen sich ihrerseits durch (n,β)-Prozesse in **Curium** $^{242}_{96}$Cm (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 162.8$ d; verfügbar in 100 g-Mengen) sowie $^{244}_{96}$Cm (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 18.11$ a; verfügbar in kg-Mengen) verwandeln, während das für präparative Studien wichtige, langlebige Isotop $^{248}_{96}$Cm (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 339700$ a; verfügbar in 10 mg-Mengen) aus $^{252}_{98}$Cf durch α-Zerfall gewonnen wird:

$$^{241}_{95}\text{Am} \xrightarrow[-\gamma]{+\text{n}} {}^{242}_{95}\text{Am} \xrightarrow[16\text{ h}]{-\beta^-} {}^{242}_{96}\text{Cm}; \qquad ^{243}_{95}\text{Am} \xrightarrow[-\gamma]{+\text{n}} {}^{244}_{95}\text{Am} \xrightarrow[10.1\text{ h}]{-\beta^-} {}^{244}_{96}\text{Cm}; \qquad ^{252}_{98}\text{Cf} \xrightarrow[2.638\text{ a}]{-\alpha} {}^{248}_{96}\text{Cm}.$$

Durch entsprechende Prozesse kann auch das bisher stabilste Cm-Isotop $^{247}_{98}$Cm (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 1.56 \times 10^7$ a) sowie das ebenfalls langlebige Isotop $^{245}_{98}$Cm bzw. das Isotop $^{246}_{98}$Cm (jeweils α-Strahler; vgl. Tab. 158) nahezu rein in mg-Mengen gewonnen werden.

Die Gewinnung der „*Transcurium-Elemente*“ durch (n,β)-Prozesse gestaltet sich in Richtung Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr zunehmend schwieriger wegen der wachsenden Elementinstabilitäten in gleicher Richtung. So führte etwa die anderthalbjährige intensive Neutronenbestrahlung von 400 g $^{242}_{94}$Pu zur Isolierung von nur 0,4 mg **Berkelium** $^{249}_{97}$Bk und 5 mg **Californium** $^{249-254}_{98}$Cf (Hauptkomponente $^{252}_{98}$Cf, das als Quelle für $^{248}_{96}$Cm (s. u.) sowie für Neutronen dient), während zugleich 40 g $^{243}_{95}$Am und 150 g $^{244}_{96}$Cm gewonnen wurden[5]. Das Nuklid $^{249}_{97}$Bk (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 320$ d; verfügbar in mg-Mengen; Vorstufe für $^{252}_{99}$Es) sowie die erwähnten Cf-Isotope (in g-Mengen verfügbar) lassen sich für präparative Zwecke im Kernreaktor durch Neutronenbestrahlung von $^{239}_{94}$Pu (aus $^{238}_{92}$U) oder aus $^{239}_{94}$Pu-erzeugten Isotopen wie $^{241,243}_{95}$Am bzw. $^{244,248}_{96}$Cm synthetisieren, das Nuklid $^{249}_{98}$Cf (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 350.6$ a; in mg-Mengen verfügbar) zudem durch β^--Zerfall des Nuklids $^{249}_{97}$Bk:

$$^{244}_{96}\text{Cm} \xrightarrow[-\gamma]{+4\text{n}} {}^{248}_{96}\text{Cm} \xrightarrow[-\gamma]{+\text{n}} {}^{249}_{96}\text{Cm} \xrightarrow[64.2\text{ m}]{-\beta^-} {}^{249}_{97}\text{Bk} \xrightarrow[320\text{ d}]{-\beta^-} {}^{249}_{98}\text{Cf}.$$

Das längstlebige Bk-Isotop $^{247}_{97}$Bk ist wie das längstlebige Cf-Isotop $^{251}_{98}$Cf ein α-Strahler (vgl. Tab. 180).

Das **Einsteinium** und das **Fermium** wurden 1952/1953 von mehreren Arbeitsgruppen in den Trümmern der thermonuklearen Explosion „Mike“ (S. 1949) entdeckt, die am 1.11.1952 im Pazifik erfolgte. Es entstanden hier als Folge des hohen Neutronenflusses im Explosionszentrum aus $^{238}_{92}$U durch wiederholte Neutronenaufnahme und β^--Emission die Nuklide $^{253}_{99}$Es und $^{255}_{100}$Fm. Dieser erste Nachweis erfolgte mit nicht mehr als einigen 100 Atomen, eine Meisterleistung der Experimentiertechnik. Später konnten dann im Kernreaktor *wägbare* Mengen Es und Fm in Form der Isotope $^{253,254,255}_{99}$Es (in mg-Mengen verfügbar; Hauptkomponente $^{253}_{99}$Es) und $^{255,256,257}_{100}$Fm (in µg-Mengen verfügbar; Hauptkomponente $^{257}_{100}$Fm) durch Neutronenbeschuss von $^{238}_{92}$U auf dem Wege über $^{239}_{94}$Pu gewonnen werden:

$$^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow[-5\beta^-]{+14,\ 15,\ 16\text{n}} {}^{253,254,255}_{99}\text{Es}; \qquad ^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow[-6\beta^-]{+16,\ 17,\ 18\text{n}} {}^{255,256,257}_{100}\text{Fm}.$$

$^{255}_{100}$Fm wird in µg-Mengen zudem aus $^{255}_{99}$Es durch einen β^--Prozess erzeugt. Die längstlebigen Es- und Fm-Isotope sind $^{252}_{99}$Es (aus $^{249}_{97}$Bk durch einen (α,n)-Prozeß; $\tau_{1/2} = 471.7$ d) und $^{257}_{100}$Fm ($\tau_{1/2} = 100.5$ d; vgl. Tab. 180).

---

[5] Hauptweg der **Bildung von Transplutoniumelementen** bei Neutronenbeschuss von ^{239}Pu (in Klammern Ausbeuten gebildeter Nuklide sowie Verluste durch spontane Kernspaltung (sf); Ausbeuten ab Californium sehr klein): ^{239}Pu($\frac{2}{3}$sf) → ^{240}Pu(30 %) → ^{241}Pu($\frac{2}{3}$sf) → ^{242}Pu(10 %) → ^{243}Pu → ^{243}Am → ^{244}Am → ^{244}Cm → ^{245}Cm($\frac{4}{5}$sf) → ^{246}Cm(1.5 %) → ^{247}Cm($\frac{1}{2}$sf) → ^{248}Cm(0.8 %) → ^{249}Cm → ^{249}Bk → ^{250}Bk → ^{250}Cf → ^{251}Cf($\frac{1}{2}$sf) → ^{252}Cf(0.3 %) → ^{253}Cf → ^{253}Es → → ^{255}Es → ^{255}Fm → → → → ^{259}Fm → ^{259}Md → ^{260}Md → ^{260}No → → → → → ^{265}No → ^{265}Lr.

Eine Synthese der verbleibenden Actinoide Md, No sowie Lr gelingt nicht mehr durch Beschuss schwerer Kerne mit Neutronen, sondern nur noch durch **Kernbeschuss mit Ionen** (z. B. H-, He-, C-, N-, O-, F- oder Ne-Kernen), deren Kernladungszahl die des Ausgangselements auf die des erstrebten Transurans erhöhen. Hierdurch kann man z. B. *Uran* nach Belieben in Np, Pu, Cf, Es, Fm, No oder *Plutonium* nach Belieben in Am, Cm, No unter gleichzeitiger Neutronenabgabe umwandeln:

$$\begin{aligned} {}_{92}\mathrm{U} + {}_{1}\mathrm{H} &\rightarrow {}_{93}\mathrm{Np} \\ + {}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}_{94}\mathrm{Pu} \\ + {}_{6}\mathrm{C} &\rightarrow {}_{98}\mathrm{Cf} \end{aligned} \qquad \begin{aligned} {}_{92}\mathrm{U} + {}_{7}\mathrm{N} &\rightarrow {}_{99}\mathrm{Es} \\ + {}_{8}\mathrm{O} &\rightarrow {}_{100}\mathrm{Fm} \\ + {}_{10}\mathrm{Ne} &\rightarrow {}_{102}\mathrm{No} \end{aligned} \qquad \begin{aligned} {}_{94}\mathrm{Pu} + {}_{1}\mathrm{H} &\rightarrow {}_{95}\mathrm{Am} \\ + {}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}_{96}\mathrm{Cm} \\ + {}_{8}\mathrm{O} &\rightarrow {}_{102}\mathrm{No} \end{aligned}$$

Das **Mendelevium** ${}^{256}_{101}\mathrm{Md}$ (α-Strahler, K-Einfang; $\tau_{1/2} = 1.3$ h) wurde hierdurch bei der Einwirkung energiereicher α-Strahlen (40 MeV) auf eine winzige Menge ${}^{253}_{99}\mathrm{Es}$ (≈ 1 Milliarde Atome) entdeckt (vgl. S. 1949). Bei jedem einzelnen dieser Versuche entstand nur 1 Atom (!) Md; insgesamt kamen weniger als 20 Atome zur Untersuchung. Spätere Versuche mit größeren Es-Mengen führten dann zur Erzeugung von Millionen Md-Atomen (auch als ${}^{255}_{101}\mathrm{Md}$), die die schwachen, aus den ersten Versuchen erschlossenen Hinweise bestätigten. In analoger Weise kann **Nobelium** ${}^{255}_{102}\mathrm{No}$ (α-Strahler, K-Einfang; $\tau_{1/2} = 3.1$ min; verfügbar in 1000-Atom-Mengen) durch Beschuss von ${}^{249}_{98}\mathrm{Cf}$ mit Kohlenstoffkernen und **Lawrencium** ${}^{256}_{103}\mathrm{Lr}$ (α-Strahler, K-Einfang; $\tau_{1/2} = 28$ s; verfügbar in 10-Atom-Mengen) beim Beschuss von ${}^{249}_{98}\mathrm{Cf}$ mit Borkernen erhalten werden (längstlebige, aber schlechter zugängliche Nuklide: ${}^{258}_{101}\mathrm{Md}$, ${}^{259}_{102}\mathrm{No}$, ${}^{260}_{103}\mathrm{Lr}$; vgl. Tab. 180):

$${}^{253}_{99}\mathrm{Es} \xrightarrow[-\,\mathrm{n}]{+\,{}^{4}_{2}\mathrm{He}} {}^{256}_{101}\mathrm{Md}; \qquad {}^{249}_{98}\mathrm{Cf} \xrightarrow[-\,2\mathrm{n},\,-\alpha]{+\,{}^{12}_{6}\mathrm{C}} {}^{255}_{102}\mathrm{No}; \qquad {}^{249}_{98}\mathrm{Cf} \xrightarrow[-\,4\mathrm{n}]{+\,{}^{11}_{5}\mathrm{B}} {}^{256}_{103}\mathrm{Lr}.$$

Trennung der Transurane

Bei der Abtrennung der einzelnen Actinoide aus bestrahltem Kernbrennstoff muss man zwei Probleme unterscheiden: 1. Abtrennung der Actinoidgruppe von der Lanthanoidgruppe (die ja bei der Kernbeschießung infolge Kernspaltung ebenfalls auftritt), 2. Trennung der Actinoide voneinander. Das erste Problem lässt sich z. B. durch Extraktion der dreiwertigen Actinoid-Ionen aus einer 8- bis 12-molaren LiCl-Lösung mit Aminharzen bewerkstelligen („*Tramex-Prozess*“). Dreiwertige Lanthanoid-Ionen werden unter diesen Bedingungen praktisch nicht extrahiert. Durch 8-molare Salzsäure können die Actinoid-Ionen anschließend wieder eluiert werden. Das zweite Problem der Isolierung einzelner Glieder der so abgetrennten Actinoide kann wie bei den Lanthanoiden durch *Fraktionierung* (wichtig: Lösungsmittelextraktion, Ionenaustausch; weniger wichtig: fraktionierende Fällung, Kristallisation) oder durch Ausnutzung der verschiedenen *Beständigkeit der Oxidationsstufen* erfolgen.

Der **Lösungsmittelextraktion** bedient man sich u. a. zur Gewinnung des im „*Brutreaktor*“ aus ${}^{238}_{92}\mathrm{U}$ bzw. ${}^{232}_{90}\mathrm{Th}$ gebildeten Plutoniums ${}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ bzw. Urans ${}^{233}_{92}\mathrm{U}$ (vgl. S. 1925). Auch werden Extraktionsmethoden bei der Wiederaufbereitung und Regenerierung bestrahlter Uranbrennelemente, d. h. zur Abtrennung von ${}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ und der Spaltprodukte von „unverbranntem“ Uran genutzt. Zur Gewinnung und Abtrennung von ${}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ nach dem **Purex-Prozess** (**P**lutonium-**U**ran-**R**ecovery-**Ex**traktion) löst man die Brennelemente – nach etwa 100-tägiger Verweilzeit in mit Wasser gefüllten „*Abklingbecken*“ (Zerfall der kurzlebigen, hochradioaktiven Spezies wie ${}^{131}_{53}\mathrm{I}$) – in 7molarer HNO_3. Bei der nachfolgend durchgeführten Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) in Kerosin (10–30%ige Lösung) gehen bevorzugt U^{VI} und Pu^{IV} in Form von $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ und $[Pu(NO_3)_4(TBP)_2]$ in die organische Phase. Plutonium wird dann nach Reduktion zur dreiwertigen Oxidationsstufe zurückextrahiert, während das schwerer reduzierbare Uran anschließend durch Zugabe von Wasser zurückextrahiert wird. In analoger Weise erfolgt zur Gewinnung von ${}^{233}_{92}\mathrm{U}$ nach dem **Thorex-Prozess** (**Thor**ium-**Ex**traktion) zunächst eine Extraktion von Th^{IV} und U^{VI} aus der Salpetersäure-Lösung mit Tributylphosphat in Kerosin (40%ige Lösung). Anschließend wird durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure zuerst Thorium, dann Uran zurückextrahiert.

Das **Ionenaustauschverfahren** (vgl. S. 1932), das sich für kleinere und kleinste Mengen eignet und für die Trennung der Transamericium-Elemente unentbehrlich ist, beruht darauf, dass beim Aufgießen einer wässerigen Actinoidsalzlösung auf eine *Austauschersäule* die Actinoid-Ionen An^{3+} von dem Kationenaustauscherharz MR der Säule um so *leichter festgehalten* werden, je *kleiner* die Ordnungszahl des Actinoids ist (leichte Actinoide oben, schwere unten), während sie umgekehrt aus dieser Säule bei Behandlung mit der Lösung eines *Komplexbildners* MA (z. B. gepufferte Citrat- oder Lactat-Lösung) um so *leichter* infolge Bildung löslicher Komplexe gemäß $AnR_3\,(\mathrm{fest}) + 4\,MA\,(\mathrm{gelöst}) \rightarrow M[AnA_4] + 3\,MR\,(\mathrm{fest})$ *eluiert* werden, je größer die Ordnungszahl des Actinoids ist (schwere Actinoide zuerst, leichte zuletzt; vgl. Fig. 393, S. 1933). G. T. Seaborg, der Entdecker zahlreicher Transurane, setzte das Verfahren selbst dann erfolgreich ein, wenn nur einige Atome des zu charakterisierenden Elements in Lösung waren. Andererseits lassen sich größere Mengen der Elemente nicht durch Ionenaustausch trennen, da das Austau-

scherharz (z. B. „*Dowex*-50" = sulfonsäurehaltiges Styrol/Divinylbenzol-Mischpolymerisat) durch die intensive radioaktive Strahlung zersetzt wird.

Bei der **Trennung durch Wertigkeitsänderung** bedient man sich z. B. der Tatsache, dass die Beständigkeit der An(VI)-Ionen in der Reihenfolge $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+} > AmO_2^{2+}$ ab-, die der An^{3+}-Ionen dagegen in gleicher Richtung zunimmt: $U^{3+} < Np^{3+} < Pu^{3+} < Am^{3+}$, sodass es durch Wahl geeigneter Oxidations- und Reduktionsmittel möglich ist, die Actinoide in einer Lösung in verschiedene Oxidationsstufen überzuführen, welche verschieden reagieren und so voneinander getrennt werden können. Beispielsweise kann man Pu als PuO_2^{2+} und Am als Am^{3+} erhalten, wobei PuO_2^{2+} durch *Lösungsmittelextraktion*, Am^{3+} durch *Fällung* als Fluorid abtrennbar ist, da ganz allgemein AnO_2^{2+}-Verbindungen zum Unterschied von An^{3+}-Verbindungen durch geeignete organische Lösungsmittel leicht extrahierbar und An^{3+}-Verbindungen zum Unterschied von AnO_2^{2+}-Verbindungen mit Fluoriden fällbar sind (vgl. hierzu Purex- und Thorex-Prozess, oben).

Gewinnung der elementaren Transurane

Die *elementaren* Transurane lassen sich durch Reduktion der Halogenide (insbesondere Fluoride) und Oxide mit Alkali- und Erdalkalimetallen bei höheren Temperaturen gewinnen (z. B. NpF_3/Ba bei 1200 °C; PuF_4/Li, Ca, Ba bei 1200 °C; CmF_3/Ba bei 1275 °C; BkF_3/Li bei 1025 °C; Cf_2O_3/La, Th; EsF_3/Li). Wägbare Mengen von elementarem Md, No und Lr wurden bisher noch nicht isoliert.

3 Physikalische Eigenschaften[1]

Die in *wägbaren* Mengen zugänglichen *freien Actinoide* Th bis Es stellen wie die Lanthanoide *silberglänzende Metalle* dar. Sie kristallisieren – mit Ausnahme von Cf – in mehreren Modifikationen (z. B. 6 allotrope Pu-Modifikationen), wobei die Metallatome in den unter Normalbedingungen stabilen Modifikationen bevorzugt dichtest gepackt sind. Einige physikalische Eigenschaften der Actinoide wie Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Atom- und Ionenradien, Redoxpotentiale fasst Tafel V zusammen. Sie zeigen wie entsprechende Eigenschaften der Lanthanoide teils aperiodischen, teils periodischen Verlauf.

Unter den physikalischen Eigenschaften mit **aperiodischem Verlauf** ist insbesondere die **Actinoid-Kontraktion**, d. h. die Abnahme des An^{n+}-Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl der Actinoide zu nennen (vgl. Fig. 394 auf S. 1934 sowie Tafel V). Sie geht wie bei den dreiwertigen Lanthanoiden (vgl. Lanthanoid-Kontraktion) auf die in Richtung $Ac^{n+} \rightarrow Lr^{n+}$ wachsende Kernladung zurück, die hinsichtlich der f-Elektronen nur unvollständig durch die restlichen Elektronen abgeschirmt wird, sodass die f-Elektronen in gleicher Richtung stärker durch die Atomkerne angezogen werden. Allerdings wirkt sich die zusätzliche energetische Stabilisierung der 5f-Elektronen beim Übergang von den ungeladenen zu den geladenen Actinoiden weniger drastisch aus als die der 4f-Elektronen beim Übergang von den ungeladenen zu den geladenen Lanthanoiden (vgl. S. 1934). Demgemäß sind die f-Elektronen in Actinoid-Ionen weniger stark im Elektronenrumpf eingebettet und weniger wirkungsvoll gegen ihre chemische Umgebung abgeschirmt als die f-Elektronen der Lanthanoid-Ionen (s. unten und relativistische Effekte, S. 340). Auch kommt die mit steigender positiver Atomladung in Richtung $ns < (n-1)d < (n-2)f$-Elektronen wachsende energetische Stabilisierung der äußeren Atomelektronen bei den Actinoiden (zumindest den leichteren) weniger zum Tragen als bei den Lanthanoiden (S. 1934).

Da die schweren Actinoide ab Fermium („*Transeinsteinium-Elemente*") nur in *geringsten* (Fm) bzw. *unwägbaren* Mengen (Md, No, Lr) zugänglich sind, sodass über die makroskopischen Eigenschaften dieser Elemente bisher nichts bekannt ist, lassen sich zum Teil noch keine sicheren Aussagen darüber machen, inwieweit Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Metallatomradien und andere physikalische Eigenschaften der **freien Actinoide** einen **periodischen Verlauf** zeigen. Die Dichten der Elemente durchlaufen gemäß Fig. 396 auf S. 1935 mit steigender Kernladung ein *Maximum* bei Neptunium, korrespondierend mit einem Minimum der Metallatomradien und einem Maximum der Siedepunkte (vgl. Tafel V). Im weiteren Dichteverlauf folgt ein *Minimum* im Bereich Am, Cm, Bk. Der Grund für den *Anstieg* der Dichten und die *Verkleinerung* der Metallatomradien in Richtung $Ac \rightarrow Np \leftarrow Cm$ beruht wohl auf der wachsenden Anzahl von Elektronen, die von den Actinoiden in gleicher Richtung zur metallischen Bindung beigesteuert werden. Hiermit übereinstimmend erhöht sich der Wert der stabilsten Oxidationsstufe in der Elementreihe Ac bis Cm, wie weiter unten auseinandergesetzt wird, zunächst von drei (Ac) bis auf sechs (U), um dann wieder auf drei (Cm) abzusinken (im Falle der homologen Elemente La bis Gd findet sich – entsprechend der geringeren Neigung zur Ausbildung höherer Oxidationsstufen – nur ein kleines Dichtemaximum bei Ce; vgl. Fig. 396, S. 1935). Dass die Dichte beim Übergang von Cm zu Am nur wenig, beim Übergang von Am zu Pu besonders stark ansteigt, hängt möglicherweise mit der vergleichsweise geringen Tendenz von Am (Entsprechendes gilt für No) zur Abgabe von Elektronen zusammen (Erreichung einer halb- bzw. vollbesetzten 5f-Schale bei Bildung zweiwertiger Ionen Am^{2+}, No^{2+}; vgl. Eu^{2+}, Yb^{2+}).

Einen *periodischen Verlauf* zeigen unter den Eigenschaften der **Actinoid-Ionen** auch das *magnetische und optische Verhalten* dieser Ionen, worauf nachfolgend eingegangen sei:

Magnetisches Verhalten. Der energetische Abstand des auf den Grundterm der dreiwertigen Actinoide folgenden Terms ist kleiner als der entsprechende energetische Abstand im Falle der homologen dreiwertigen Lanthanoide. Die betreffenden Energieniveaus liegen – zumindest bei den leichten An^{3+}-Ionen – so nahe beieinander, dass der erste angeregte Zustand thermisch erreichbar und bei Raumtemperatur teilweise besetzt wird. Dies führt zu einer Erschwernis der Vorhersage der magnetischen Momente für die Actinoid-Ionen. Die unter Normalbedingungen aufgefundenen magnetischen Momente der An^{3+}-Ionen sind in Fig. 399 (S. 1936) wiedergegeben. Ihre Größe und ihr Verlauf entspricht in etwa der Größe und dem Verlauf der experimentell bestimmten magnetischen Momente der Ln^{3+}-Ionen.

Optisches Verhalten. Die Actinoid-Ionen (vgl. Tab. 181) sind ähnlich wie die Lanthanoid-Ionen (Tab. 177 auf S. 1937) *farblos* oder fast farblos, falls sie eine nicht- oder halb-besetzte f-Außenschale besitzen (Ac^{3+}, Th^{4+}, PaO_2^+, UO_2^{2+}, Cm^{3+}, Bk^{4+}; No^{2+}, Lr^{3+} sind wohl *farblos*; die *grüne* Farbe von $Np^{VII}O_6^{5-}$ bzw. $Np^{VII}O_2^{3+}$ geht wohl ähnlich wie die *violette* Farbe von $Mn^{VII}O_4^-$ auf eine CT-Absorption zurück, vgl. S. 176). In den übrigen Fällen weisen die Actinoid-Ionen *kräftige Farben* auf.

Tab. 181 Farben von Actinoid-Ionen in wässriger Lösung.

Ac^{3+} *farblos*	**(Th^{3+})** *tiefblau*	**(Pa^{3+})** *blauschwarz*	**U^{3+}** *purpurrot*	**Np^{3+}** *purpurviolett*	**Pu^{3+}** *tiefblau*	**Am^{3+}** *gelbrosa*	**Cm^{3+}** *farblos*	**Bk^{3+}** *gelbgrün*	**Cf^{3+}** *grün*	**Es^{3+}** *blassrosa*
–	**Th^{4+}** *farblos*	**Pa^{4+}** *blassgelb*	**U^{4+}** *smaragdgrün*	**Np^{4+}** *gelbgrün*	**Pu^{4+}** *orangebraun*	**Am^{4+}** *gelbrot*	**Cm^{4+}** *blassgelb*	**Bk^{4+}** *beige*	**Cf^{4+}** *grün*	–
–	–	**$Pa^{V}O_2^+$** *farblos*	**$U^{V}O_2^+$** *blasslila*	**$Np^{V}O_2^+$** *grün*	**$Pu^{V}O_2^+$** *rotviolett*	**$Am^{V}O_2^+$** *gelb*	–	–	–	–
–	–	–	**$U^{VI}O_2^{2+}$** *gelb*	**$Np^{VI}O_2^{2+}$** *rosarot*	**$Pu^{VI}O_2^{2+}$** *rosagelb*	**$Am^{VI}O_2^{2+}$** *zitronengelb*	–	–	–	–
–	–	–	–	**$Np^{VII}O_2^{3+}$** *tiefgrün*	**$Pu^{VII}O_2^{3+}$** *blaugrün*	**($Am^{VII}O_6^{5-}$)** *dunkelgrün*	–	–	–	–

Die durch Lichtabsorption hervorgerufenen Farben der An^{3+}-Ionen beruhen auf f → f-, f → d- und CT-Übergängen (vgl. S. 176). Die auf **f → f-Übergänge** zurückgehenden Absorptionen liegen im *sichtbaren* und *ultravioletten* Bereich und bedingen die Farben der Lösungen einfacher Actinoidsalze (vgl. Tab. 181). Zur Deutung der f → f-Übergänge der Actinoid-Ionen geht man wie im Falle der Deutung der f → f-Übergänge der Lanthanoid-Ionen (S. 1937) von dem durch *Spin-* und *Bahnkopplung* hervorgerufenen Mehrelektronenzuständen (*Termen*) aus. Da jedoch die 5 f-Elektronen stärker exponiert sind als die 4 f-Elektronen (vgl. das weiter oben Besprochene) beobachtet man im Falle der An-Ionen anders als im Falle der Ln-Ionen einen deutlichen *Ligandenfeldeinfluss* der zu einer energetischen Aufspaltung der betreffenden Terme in Unterterme führt (vgl. hierzu Deutung der d → d-Übergänge, S. 1368). Als Folge des erhöhten Ligandeneinflusses, der zu Ligandenfeldaufspaltungen in der Größenordnung der *Spin-Bahnkopplungen* von 5f-Elektronen führt (ca. 2000–4000 cm^{-1}), sind die Absorptionsspektren der An-Ionen *komplizierter* und *weniger charakteristisch* als die der Ln-Ionen. Auch bedingt der Ligandeneinfluss eine Lockerung der f → f-Übergangsverbote und eine Verstärkung der Kopplungen von f → f-Übergängen mit Anregungen von Ligandenschwingungen. Die f → f-Absorptionen der An-Ionen sind demgemäß ca. 10-mal *intensiver* und 2-mal *breiter* als die f → f-Absorptionen der Ln-Ionen.

Zur Auslösung der **f → d-Übergänge** benötigt man im Falle der An-Ionen langwelligeres Licht als im Falle der Ln-Ionen, da der energetische Abstand zwischen 5f- und 6d-Orbitalen aus den oben diskutierten Gründen kleiner ist als der zwischen 4f- und 5d-Orbitalen. Die „erlaubten" und deshalb sehr intensiven f → d-Absorptionen liegen aber selbst im Falle der dreiwertigen Actinoide meist im *ultravioletten* Bereich und beeinflussen demgemäß die Farbe der An-Ionen in der Regel nicht.

Die erlaubten und damit ebenfalls intensiven **Charge-Transfer- (CT-)Übergänge** (vgl. S. 176) sind insbesondere für die Farben von Actinoidkomplexen verantwortlich, die Actinoide in hoher Oxidationsstufe

und Liganden leichter Oxidierbarkeit enthalten. Da Lanthanoide in ihren Verbindungen maximal vierwertig vorliegen, spielen derartige CT-Absorptionen für die 4f-Elemente keine Rolle.

4 Chemische Eigenschaften[1, 6]

Die freien Actinoide schließen sich in ihrem *unedlen Charakter* den noch elektropositiveren benachbarten Erdalkali- und Alkalimetallen an und besitzen hohe *chemische Aktivität* (für ε_0-Werte vgl. Anh. VI). Sie laufen an der *Luft* an und entzünden sich in feinverteiltem Zustand spontan. Beim Erhitzen reagieren sie mit den meisten *Nichtmetallen*. Von *Wasser* und *Alkalien* werden die Actinoide nicht angegriffen. Siedendes *Wasser* führt zur Bildung einer Oxidschicht auf den Metalloberflächen. In *Säuren* wie Salzsäure lösen sich die Actinoide mehr oder weniger vollständig unter H_2-Entwicklung und Bildung von An-Ionen in ihrer beständigsten Oxidationsstufe (vgl. Tab. 182; unlösliche Rückstände im Falle von Th, Pa, U). Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure führt zur Passivierung von Th, U, Pu. Letztere unterbleibt in Anwesenheit von *Fluorid*, sodass die betreffenden Elemente mit Vorteil in F^--haltiger Salpetersäure aufgelöst werden.

Gemäß Tab. 182, welche beobachtete Wertigkeiten der Actinoide zusammenfassend wiedergibt, vermögen die 5f-Elemente 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7-wertig aufzutreten. Die höchsten Wertigkeiten 5, 6 und 7 sind dabei auf die Anfangsglieder Pa bis Am beschränkt (Cm^V und Cm^{VI} sind noch unsicher).

Tab. 182 Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Actinoide in Verbindungen.[a)]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	*2*	(2)	(2)	*2*	*2*	2	2	[2]	
[3]	(3)	(3)	3	3	3	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	3	[3]
	[4]	4	4	4	[4]	4	4	4	*4*					
		[5]	5	[5]	5	5	*5*?							
			[6]	6	6	6	*6*?							
				7	*7*	*7*								

a) Die beständigsten Oxidationsstufen sind umrandet; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von Halogeniden AnX_2 in Erdalkalimetallhalogeniden MX_2, kursiv gedruckte Wertigkeiten nicht in wässriger Lösung, sondern nur im Feststoff auf. Die Iodide ThI_2, ThI_3 und PaI_3 entsprechen der Formulierung $An^{4+}(X^-)_2(e^-)_2$ bzw. $An^{4+}(X^-)_3(e^-)$ mit vierwertigem Actinoid.

Wie ein Vergleich möglicher Oxidationsstufen der Actinoide mit denen homologer Lanthanoide lehrt, unterscheidet sich das Redoxverhalten der leichteren 5f-Elemente (bis Cm) deutlich von dem der leichteren 4f-Elemente. Tatsächlich zeigen die Actinoide Th, Pa, U hinsichtlich ihres Redoxverhaltens gewisse Ähnlichkeiten mit den Nebengruppenelementen Hf, Ta und W, weshalb die betreffenden Actinoide früher der IV., V. und VI. Nebengruppe zugeordnet wurden (vgl. S. 1964). Dass sie dennoch Glieder der Acti-

[6] **Literatur.** N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya: „*Complex Formation of the Lanthanides and Actinides in Lower Oxidation States*“, Coord. Chem. Rev. **109** (1991) 1–59; M. Pepper, B. E. Burster: „*The Electronic Structure of Actinide-Containing Molecules: A Challenge to Applied Quantum Chemistry*“, Chem. Rev. **91** (1991) 719–741; I. R. Beattie: „*Eine kritische Bewertung der experimentellen Daten über Molekülstrukturen und Spektren der Halogenide, Oxide und Hydride der s-, d- und f-Block-Elemente*“, Angew. Chem. **111** (1999) 3494–3507; Int. Ed. **38** (1999) 3294. – Thorium. J. F. Smith, O. N. Carlson, D. T. Peterson, T. E. Scott: „*Thorium, Preparation and Properties*“, Iowa State University Press, Iowa 1975; vgl. Uran. – Protactinium. C. Keller: „*Die Chemie des Protactiniums*“, Angew. Chem. **78** (1966) 85–98; Int. Ed. **5** (1966) 23; D. Brown: „*Some Recent Preparative Chemistry of Protactinium*“, Adv. Inorg. Radiochem. **12** (1969) 1–51. – Uran. J. H. Gittus: „*Uranium*“, Butterworths, London 1963; E. H. P. Cordfunke: „*The Chemistry of Uranium including its Applications in Nuclear Technology*“, Elsevier, Amsterdam 1969; I. Santos, A. P. de Matos, A. G. Maddock: „*Compounds of Thorium and Uranium in Low (< IV) Oxidation State*“, Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 65–144. – Neptunium. C. Keller: „*Die Chemie des Neptuniums*“, Fortschr. Chem. Forsch. **13** (1969/70) 1–124. – Plutonium. M. Taube: „Plutonium“, Pergamon Press, Oxford 1964; M. Taube: „*Plutonium, ein allgemeiner Überblick*“, Verlag Chemie, Weinheim 1974; F. L. Oetting: „*The Chemical Thermodynamic Properties of Plutonium Compounds*“, Chem. Rev. **67** (1967) 299–315; G. J. Wick: „*Plutonium Handbook*“, Gordon and Breach, New York 1967; J. M. Cleveland: „*The Chemistry of Plutonium*“, Gordon and Breach, New York 1970. – Transplutoniumelemente. F. Weigel: „*Die Chemie der Transplutoniumelemente*“, Fortschr. Chem. Forsch. **4** (1963) 51–137; P. R. Fields, Th. Moeller: „*Lanthanide/Actinide-Chemistry*“, Advances in Chemistry Series **71**, Am. Chem. Soc., Washington 1967; C. Keller: „*The Chemistry of the Transuranium Elements*“, Verlag Chemie, Weinheim 1971; O. L. Keller: „*Chemistry of the Heavy Actinides and Light Transactinides*“, Radiochim. Acta **37** (1984) 169–180.

Tab. 183 Stereochemie der Lanthanoide und Actinoide (Ox = Oxidationsstufe; KZ = Koordinationszahl; vgl. hierzu Tab. 45, S. 320 und Tab. 120, S. 1334).

Ox	KZ	Koordinationsgeometrie	Beispiele
+2	6	oktaedrisch	YbI_2, LnO, AnO, LnY (Ln = Sm, Eu, Yb; Y = S, Se, Te)
	8	kubisch	LnF_2 (Sm, Eu, Yb)
+3	3	pyramidal	$[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (Nd, Eu, Yb, U)
	4	tetraedrisch	$[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3(OPPh_3)]$ (La, Eu, Lu), $LuMes_4^-$
	5	trigonal-bipyramidal	AcF_3, $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$ (Er, Tm)
	6	oktaedrisch	MX_6^{3-} (Ln, U bis Bk; X = Cl, Br), $LnCl_3$ (Dy bis Lu)
		trigonal-prismatisch	$[Pr\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_3]$
	7	überkappt-trig.-prism.	$[Y(acac)_3 \cdot H_2O]$, $[Dy(O{\cdots}C^tBu{\cdots}CH{\cdots}C^tBu{\cdots}O)_3(H_2O)]$
		überkappt-oktaedrisch	$[Ho(O{\cdots}CPh{\cdots}CH{\cdots}CPh{\cdots}O)_3(H_2O)]$
	8	antikubisch	$[Eu(acac)_3(phen)]$
		dodekaedrisch	$[Eu(S_2CNEt_2)_4]^-$
		2fach-überkappt-trig.-prismatisch	LnF_3 (Sm bis Lu), $TbCl_3$, CfF_3, $AnBr_3$ (Pu bis Bk)
	9	3fach-überkappt-trig.-prismatisch	$[Ln(H_2O)_9]^{3+}$, MCl_3 (La bis Gd, U bis Es), UF_5^-
		überkappt-antikubisch	$[Pr(terpy)Cl_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O$
	10	2fach-überkappt-dodekaedrisch	$[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ (Ce, Eu, Ho, Er)
	12	ikosaedrisch	$[Ce(NO_3)_6]^{3-}$
+4	4	verzerrt-tetraedrisch	$[U(NPh_2)_4]$
	5	trigonal-bipyramidal	$[U_2(NEt_2)_8]$, $[UH\{N(SiMe_3)_2\}_3]$
	6	oktaedrisch	$CeCl_6^{2-}$, AnX_6^{2-} (U, Np, Pu; X = Cl, Br), $[UCl_4(OPR_3)_2]$
	7	pentagonal-bipyramidal	UBr_4, UF_7^{3-}, $NpBr_4$
	8	kubisch	$[An(NCS)_8]^{4-}$ (Th bis Pu), LnO_2, AnO_2
		antikubisch	$[M(acac)_4]$ (Ce, Th bis Pu), MF_4 (Ce, Pr, Tb, Th bis Np), ThI_4, $[U(NCS)_8]^{4-}$
		dodekaedrisch	$[Th(ox)_4]^{4-}$, $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (Th, U, Np, Pu)
	9	3fach-überkappt-trig.-prismatisch	ThF_7^{3-}
		überkappt-antikubisch	$[Th(Tropolon)_4(H_2O)]$
	10	2fach-überkappt-antikubisch	$[Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2]$
	11	komplex	$[Th(NO_3)_4(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$
	12	ikosaedrisch	$[M(NO_3)_6]^{2-}$ (Ce, Th, U, Np, Pu), $[An(BH_4)_4]$ (Np, Pu)
	14	2fach-überk.-hexag.-antiprismatisch	$[An(BH_4)_4]$ (Th, Pa, U)
+5	6	oktaedrisch	AnF_6^- (U, Np, Pu), UF_5, UCl_5, $PaBr_5$
	7	pentagonal-bipyramidal	AnF_5 (Pa, U, Np), $PaCl_5$
	8	kubisch	AnF_8^{3-} (Pa, U, Np)
	9	3fach-überkappt-trig.-prismatisch	PaF_7^{2-}, PuF_7^{2-}
+6	6	oktaedrisch	AnF_6 (U, Np, Pu), UCl_6, $UO_2X_4^{2-}$ (X = Cl, Br)
	7	pentagonal-bipyramidal	$[UO_2(S_2CNEt_2)_2(ONMe_3)]$, $[UO_2(NCS)_5]^{3-}$, $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$
	8	hexagonal-bipyramidal	$[UO_2(NO_3)_2(H_2O_2)]$, $[UO_2(NO_3)_3]^-$, $[UO_2(O_2)_3]^{4-}$
+7	6	oktaedrisch	AnO_6^{5-} (Np, Pu)

noidgruppe sind, geht allerdings nicht nur aus dem spektroskopisch ermittelten Bau ihrer Elektronenhüllen, sondern auch aus dem Gang einer Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften hervor (s. u.). Die redoxchemischen Ähnlichkeiten der Actinoide mit Nebengruppenelementen verschwinden bei den Transuranen in Richtung Np, Pu, Am zusehends. Deutliche Ähnlichkeiten des Redoxverhaltens mit dem der Lanthanoide weisen allerdings erst die schweren Actinoide ab Cm auf.

Im Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften der Actinoide (besonders eingehend untersucht: Th, U, Pu) sei nachfolgend das *Redox*-, *Säure-Base*-, *Löslichkeits*- und *Hydrolyse*-Verhalten der Actinoid-Ionen, geordnet nach ihren *Oxidationsstufen*, sowie ihre Darstellung eingehender besprochen (bezüglich der zum Eigenschaftsstudium angewandten experimentellen Methoden vgl. S. 1966). Eine Übersicht über die *Stereochemie* der An-Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten gibt die Tab. 183 zusammen mit der Stereochemie entsprechender Ln-Ionen wieder.

Einwertigkeit. Einwertige Verbindungen von Mendelevium (vollbesetzte f-Schale) konnten bisher nicht gewonnen werden.

Zweiwertigkeit. Die zweiwertige Stufe ist für Actinoidverbindungen im Falle von Am sowie Cf bis No (insgesamt 6 Elemente) nachgewiesen. Ihre Darstellung ist durch *Oxidation* der betreffenden Actinoide mit milden Oxidationsmitteln (z. B. $Am + \overline{HgX_2} \rightarrow AmX_2 + Hg$ bei 400–500 °C; X = Cl, Br, I) oder durch *Reduktion* der dreiwertigen Stufe möglich (z. B. Md^{3+}, $No^{3+} + \ominus \rightarrow Md^{2+}$, No^{2+}; Reduktionsmittel: Zn, Cr^{2+}, Eu^{2+}, V^{2+} in wässriger Lösung).

Redoxverhalten. *Charakteristisch* ist die Zweiwertigkeit insbesondere für das mit Europium elementhomologe *Americium* und das mit Ytterbium elementhomologe *Nobelium*, da die Elemente in diesem Valenzzustand eine halb- bzw. vollbesetzte f-Schale aufweisen. Während jedoch zweiwertiges **Americium** Am^{2+} redoxinstabiler ist als Eu^{2+} und – anders als Eu^{2+} – mit Wasser unter H_2-Entwicklung reagiert ($\varepsilon_0 = -2.3$ V für Am^{2+}/Am^{3+}; -0.35 V für Eu^{2+}/Eu^{3+}), zeigt zweiwertiges **Nobelium** No^{2+} umgekehrt eine höhere Redoxstabilität als Yb^{2+} und verhält sich – anders als Yb^{2+} – wasserstabil ($\varepsilon_0 = +1.45$ V für No^{2+}/No^{3+}; -1.05 V für Yb^{2+}/Yb^{3+}). Die zweiwertigen Stufen der vor Am und No stehenden Actinoide werden mit wachsendem Abstand des Elements zunehmend instabiler hinsichtlich ihres Übergangs in die dreiwertige Stufe. Dies hat wegen der vergleichsweise niedrigen Stabilität von Am^{2+} und hohen Stabilität von No^{2+} (stabilste Oxidationsstufe) zur Folge, dass das vor Am stehende Pu in Verbindungen nicht mehr zweiwertig auftritt, während die vor No stehenden Elemente **Mendelevium** und **Fermium** sogar wasserstabile zweiwertige Stufen bilden (Md^{2+} ist sogar noch stabiler als Eu^{2+}), und selbst von den Elementen **Einsteinium** und **Californium** noch zweiwertige Verbindungen existieren (Es^{2+} und Cf^{2+} zersetzen Wasser unter H_2-Entwicklung).

Säure-Base-Verhalten. In ihren Säure-Base-Reaktionen ähneln die wasserstabilen Actinoid-Ionen No^{2+} und Md^{2+} den Erdalkali-Ionen Ca^{2+} oder Sr^{2+}. Dementsprechend neigen Salze AnX_2 nicht zur Hydrolyse; auch wirken die Hydrate $An(H_2O)_n^{2+}$ nicht sauer.

Dreiwertigkeit. Die dreiwertige Stufe ist für die Actinoide U bis Lr (insgesamt 12 Elemente) nachgewiesen. Ihre Darstellung erfolgt im Falle von U^{3+}, Np^{3+} und Pu^{3+} durch *Reduktion* höherer Wertigkeiten (z. B. U^{IV}, $\overline{Np^{V}}$, $\overline{Pu^{IV}}$) auf elektrischem sowie chemischem Wege (z. B. Zink oder H_2/Pt), in den übrigen Fällen durch *Oxidation* der Actinoide (z. B. Lösen in Säure).

Redoxverhalten. Die dreiwertige Stufe der Actinoide ist hinsichtlich einer Überführung in die *nullwertige* Stufe sehr stabil. Nach Lage der in folgender Zusammenstellung wiedergegebenen Redoxpotentiale für die Prozesse $An \rightleftharpoons An^{3+} + 3\ominus$ können die An^{3+}-Ionen nicht durch Zink, wohl aber durch Alkalimetalle zu den Elementen reduziert werden (experimentelle Werte in 1 M-$HClO_4$: -1.7 bis -2.1 V; eingeklammerte Werte berechnet; ε_0 für $Th/Th^{4+} = -1.83$ V); für $Pa/Pa^{5+} = -1.19$ V).

[Volt]	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
I/III	−1.66	−1.79	−2.00	−2.07	−2.06	−1.96	−1.91	−1.98	−2.07	−1.74	−1.26	−2.1
II/III	(−4.7)	(−4.7)	(−3.5)	−2.3	(−3.7)	(−2.8)	(−1.6)	(−1.6)	(−1.2)	−0.15	+1.45	–

Hinsichtlich der Überführung der An^{3+}-Ionen in eine *höherwertige* Stufe nimmt die *Stabilität* der Ionen in der Reihe Thorium bis Lawrencium zu. So sind dreiwertiges **Thorium** Th^{3+} und **Protactinium** Pa^{3+} in Wasser wegen ihrer hohen Reduktionskraft *nicht existenzfähig*, und selbst Verbindungen wie ThI_3 oder PaI_3, die nach ihrer Summenformel dreiwertige Actinoide enthalten sollten, müssen entsprechend ihrer metallischen Leitfähigkeit im Sinne von $An^{4+}(I^-)_3e^-$ mit vierwertigem Actinoid formuliert werden. Dreiwertiges **Uran** U^{3+} ist bereits in Wasser erhältlich. Die wässrigen Lösungen *zersetzen* sich aber auch in Abwesenheit von Sauerstoff langsam unter H_2-Entwicklung ($\varepsilon_0 = -0.52$ für U^{3+}/U^{4+}). Die dreiwertige Stufe lässt sich durch Fällung von U(III)-Doppelsulfaten oder -chloriden, die sich ihrerseits

zur Darstellung anderer U(III)-Komplexe in nichtwässrigen Medien eignen, stabilisieren. Wässrige Lösungen des dreiwertigen **Neptuniums** Np^{3+} sind anders als Lösungen von U^{3+} in Wasser bereits beständig, werden aber durch *Luft* leicht in Lösungen von Np^{4+} verwandelt. Verbindungen des dreiwertigen **Plutoniums** Pu^{3+} sind sowohl gegen Wasser als auch gegen Luft beständig, lassen sich jedoch in wässriger Lösung schon durch *milde Oxidationsmittel* leicht zu Pu^{4+} oxidieren (Oxidation erfolgt auch durch die Wirkung der α-Strahlung von $^{239}_{94}Pu$). Für die Elemente **Americium** bis **Mendelevium** sowie **Lawrencium** ist schließlich die Dreiwertigkeit der bevorzugte Zustand. Bezüglich der Überführbarkeit der An^{3+}-Ionen in den *zweiwertigen* Zustand siehe oben. Eine ausgeprägte Neigung hierfür hat nur das dreiwertige **Nobelium** No^{3+} (vgl. Potential-Zusammenstellung).

Säure-Base-Verhalten. In ihren *Fällungsreaktionen* ähneln die Actinoid-Ionen An^{3+} den entsprechenden Lanthanoid-Ionen Ln^{3+}. So sind die Fluoride, Hydroxide und Oxalate in Wasser *unlöslich*, die Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate, Perchlorate *löslich*. Die *Basizität* der dreiwertigen Actinoid-oxide An_2O_3 und -hydroxide $An(OH)_3$ sinkt als Folge der Actinoid-Kontraktion (S. 1955) ähnlich wie die der dreiwertigen Lanthanoid-oxide und -hydroxide (S. 1934) mit steigender Atommasse des Ions An^{3+} In gleicher Richtung nimmt naturgemäß die Neigung von Salzen AnX_3 zur *Hydrolyse* zu. Die in saurer Lösung vorliegenden Ionen $[An(H_2O)_n]^{3+}$ ($n = 8–9$) stellen nur schwache *Kationsäuren* dar, deren Acidität mit wachsender Ordnungszahl ansteigt (pK_S ca. 7–5):

$$[An(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [An(OH)(H_2O)_{n-1}]^{2+} + H_3O^+ \quad \text{bzw. } An^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AnOH^{2+} + H^+.$$

Sie sind allerdings saurer als die hydratisierten zweiwertigen Actinoid-Ionen. Bei Zugabe von Alkali (Neutralisation der sauren An^{3+}-Lösungen) bilden sich unlösliche *Niederschläge* $An(OH)_3$ bzw. $An_2O_3 \cdot xH_2O$.

Stereochemie (vgl. Tab. 183). Ähnlich wie die Ln^{3+}-Ionen bevorzugen die An^{3+}-Ionen hohe *Koordinationszahlen* im Bereich 6–9 (z. B. $AnCl_6^{3-}$ mit *oktaedrisch*-koordiniertem Np^{3+}, Am^{3+}, Bk^{3+}; $AnBr_3$ mit zweifach-*überkappt-trigonal-prismatisch* koordiniertem Pu^{3+}, Am^{3+}, Cm^{3+}, Bk^{3+}; $AnCl_3$ mit *dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch* koordiniertem U^{3+} bis Es^{3+}).

Vierwertigkeit. Die vierwertige Stufe konnte für die Actinoide Th bis Cf (insgesamt 9 Elemente) verwirklicht werden. Die Ionen M^{4+} treten damit bei den Actinoiden häufiger auf als bei den homologen Lanthanoiden, bei denen nur Ce^{4+}, Pr^{4+}, Nd^{4+}, Tb^{4+}, Dy^{4+} in Verbindungen (Ce^{4+} auch in wässriger Lösung) bekannt sind. Ihre Darstellung in wässriger Lösung erfolgt teils durch *Oxidation* niedriger Wertigkeiten (**Th** + HNO_3/F^-, **U^{3+}/Np^{3+}** + O_2; **Pu^{3+}/Bk^{3+}** + BrO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+}; **Am^{3+}/Cm^{3+}** + Strom (s. u.)), teils durch *Reduktion* höherer Wertigkeiten (**Pa^{V}/U^{VI}** + Strom, Zn, Cr^{2+}, Ti^{3+}; **Np^{V}/Pu^{VI}** + Fe^{2+}, I^-, SO_2).

Redoxverhalten. *Charakteristisch* ist die Vierwertigkeit insbesondere für das mit Cer elementhomologe Thorium und das mit Terbium elementhomologe Berkelium, da die Elemente in diesem Valenzzustand eine nicht- bzw. halbbesetzte f-Schale aufweisen. Vierwertiges **Thorium** Th^{4+} ist unter den Ionen An^{4+} besonders stabil. Thorium bildet sowohl in wässriger Lösung wie in anorganischen Verbindungen überhaupt keine anderen Wertigkeitsstufen (auch Substanzen wie ThI_2, ThS, ThI_3, Th_2S_3 enthalten vierwertiges Thorium; man kennt jedoch ThR_3 mit $R = C_5H_5$). In seiner ausschließlichen Vierwertigkeit unterscheidet sich Thorium vom elementhomologen Cer, das sowohl vier-, als auch dreiwertig auftritt (S. 1939).

Vierwertiges **Berkelium** Bk^{4+} (wasserstabil) lässt sich anders als Th^{4+} in den dreiwertigen Zustand überführen. Es ist bezüglich der Oxidationsstufe + 3 sogar instabiler als U^{4+}, Np^{4+} und Pu^{4+}, wie aus folgender Potential-Zusammenstellung hervorgeht, die Potentiale von Ionen-Umladungen III/IV und IV/V der Elemente Pa bis Es umfasst (1 M-$HClO_4$-Lösung; eingeklammerte Werte berechnet):

[Volt]	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
III/IV	(− 1.4)	− 0.52	+ 0.15	+ 1.01	+ 2.62	+ 3.1	+ 1.67	(+ 3.2)	(+ 4.5)
IV/V	− 0.05	+ 0.38	+ 0.64	+ 1.04	+ 0.82	–	–	–	–

Den wiedergegebenen Potentialen ist zu entnehmen, dass (i) die Oxidationskraft (Reduzierbarkeit) der An^{4+}-Ionen in der Richtung U → Np → Pu → Am → Cm und ihre Reduktionskraft (Oxidierbarkeit) in umgekehrter Richtung zunimmt, (ii) die Oxidationskraft von Bk^{4+} beim Übergang Cm → Bk entgegen Regel (i) nicht zu-, sondern abnimmt, entsprechend der erwarteten herausragenden Stabilität von Bk^{4+} (halbbesetzte f-Schale).

Die auf Thorium folgenden Elemente **Protactinium**, **Uran**, **Neptunium** und **Plutonium** sind in vierwertigem Zustand wie Th^{4+} und Bk^{4+} *wasserstabil* (die mögliche Oxidation von Pa(IV) ist kinetisch gehemmt). Wegen der nahezu gleichen Größe des Redoxpotentials für Pu^{III}/Pu^{IV} (+ 1.01 V), Pu^{IV}/Pu^{V}

($+1.04$ V) und Pu^{V}/Pu^{VI} ($+1.02$ V) sind in wässriger Lösung alle vier Oxidationsstufen III, IV, V und VI des Plutoniums nebeneinander beständig:

$$Pu^{4+} + Pu^{V}O_2^{+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + Pu^{VI}O_2^{2+}.$$

Beim Auflösen von Pu(IV)-Verbindungen in Wasser wandelt sich Plutonium in der Tat innerhalb weniger Stunden in ein Gleichgewichtsgemisch aller vier Oxidationsstufen um ($3\,Pu^{IV} \rightleftharpoons 2\,Pu^{III} + Pu^{VI}$; $Pu^{III} + Pu^{VI} \rightleftharpoons Pu^{IV} + Pu^{V}$). In konzentrierten Säuren (z. B. 6 M-HNO_3) ist Pu^{4+} demgegenüber disproportionierungsstabil. Durch *Luft* wird Pa^{4+} in Wasser rasch zu Pa(V), U^{4+} und Np^{4+} langsam zu U(VI) und Np(V) oxidiert (rasche Oxidation in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Ce^{4+}, MnO_2, H_2O_2, PbO_2, $Cr_2O_7^{2-}$); wässrige Pu^{4+}-Lösungen sind demgegenüber luftstabil.

Die auf Plutonium folgenden Elemente **Americium** und **Curium** sind ebenso wie das auf Berkelium folgende Element **Californium** im vierwertigen Zustand sehr *starke Oxidationsmittel* und anders als Th^{4+}, Pa^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+} bzw. Bk^{4+} in Wasser, welches sie zu Sauerstoff oxidieren (Bildung von Am^{3+}, Cm^{3+}, Cf^{3+}), instabil. Im Falle von Am^{4+} beobachtet man zudem Disproportionierung in Am^{3+} und – seinerseits weiter in Am^{3+} und AmO_2^{2+} disproportionierendes (s. u.) – AmO_2^{+}:

$$2\,Am^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Am^{3+} + Am^{V}O_2^{+} + 4\,H^{+}.$$

Es findet zudem eine rasche Selbstreduktion von Am^{4+} und Cm^{4+} als Folge der Wirkung der α-Aktivität statt. Stabilisiert werden Am^{4+}- und Cm^{4+}-Lösungen durch anwesendes Fluorid in hoher Konzentration (Bildung von AmF_6^{2-}, CmF_6^{2-}). Am^{4+} ist zudem in *alkalischer* Lösung beständiger, da das Redoxpotential III/IV dann um 2.1 V weniger positiv ist als in saurer Lösung ($+0.5$ V gegenüber $+2.62$ V). Demgemäß kann $Am(OH)_3$ im Alkalischen auch durch Hypochlorit leicht in $Am(OH)_4$ übergeführt werden. In *saurer* Lösung reicht demgegenüber das Redoxpotential von Am^{4+} an das des Fluors heran ($\varepsilon_0 = 3.05$ für F^-/F_2). Demgemäß lässt sich die Oxidation von Am^{3+} zu Am^{4+} in solchen Lösungen nicht einmal durch Ag^{2+}, wohl aber durch F_2 erzielen. Noch schwerer gelingt die Oxidation von Cm^{3+} zu Cm^{4+} ($\varepsilon_0 = +3.1$ V). Dies steht in Übereinstimmung damit, dass dem Cm^{3+}-Ion analog dem elementhomologen Gd^{3+}-Ion als einem Ion mit halbbesetzter f-Schale eine besondere Stabilität zukommt. Eine Oxidation von Cm^{3+} gelingt demgemäß nur mit starken Oxidationsmitteln oder durch anodische Oxidation, sofern Cm^{4+} durch Fluorid stabilisiert wird. Gebildetes CmF_6^{2-} zersetzt sich in Wasser mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h.

Säure-Base-Verhalten. In ihren *Fällungsreaktionen* ähneln die Actinoid-Ionen An^{4+} dem Cer-Ion Ce^{4+} (*unlösliche* Fluoride, Hydroxide, Oxalate; *lösliche* Nitrate, Sulfate, Perchlorate, Chloride; zersetzliche Sulfide). Als kleine hochgeladene Ionen neigen die An^{4+}-Ionen stärker als die An^{3+}-Ionen zur *Hydrolyse* und zur *Komplexbildung* (s. u.). Auch wirken die Ionen $[An(H_2O)_n]^{4+}$ ($n = 8$–9) bereits als mittelstarke *Kationsäuren* (pK_S ca. 1 bis 4) und sind damit saurer als die Ionen $[An(H_2O)_n]^{3+}$ (ganz allgemein wächst die Acidität hydratisierter Ionen M^{m+} mit der Ladung m):

$$[An(H_2O)_n]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons [An(OH)(H_2O)_{n-1}]^{3+} + H_3O^{+} \quad \text{bzw. } An^{4+} + H_2O \rightleftharpoons AnOH^{3+} + H^{+}.$$

Die Säurestärke der Ionen erhöht sich in der Reihe $Th^{4+} < U^{4+}$, $Np^{4+} < Pu^{4+}$, also mit zunehmender Ordnungszahl des Actinoids. Eine Ausnahme bildet nur Pa^{4+}, das saurer wirkt als Pu^{4+}. Ohne Hydrolyse sind die Hydrate $[An(H_2O)_n]^{4+}$ nur in überaus saurer Lösung existenzfähig, während sie in saurer bis schwach saurer Lösung unter Bildung von (hydratisierten) ein- oder mehrkernigen Kationen wie $An(OH)^{3+}$, $An(OH)_2^{2+}$, $An_2(OH)_2^{6+}$ (An^{4+} über zwei OH-Brücken miteinander verknüpft), $An_3(OH)_5^{7+}$, $An_4(OH)_8^{8+}$, $An_6(OH)_{15}^{9+}$ hydrolysieren. (Fünf-, sechs- und siebenfach geladene Ionen An^{m+} existieren selbst in überaus saurer Lösung nur hydrolysiert in Form von AnO_2^{+}, AnO_2^{2+} und AnO_2^{3+}; s. u.) Die einkernigen Ionen $An(OH)^{3+}$ und $An(OH)_2^{2+}$ sind insbesondere in stark verdünnter saurer Lösung beständig, während sich in konzentrierter, weniger saurer Lösung Isopolyoxo-Kationen von kolloiden Dimensionen bilden können. Bei Zugabe von Alkali (Neutralisation der sauren Lösungen) entstehen unlösliche *Niederschläge* $An(OH)_4$ bzw. $AnO_2 \cdot x\,H_2O$.

Stereochemie (vgl. Tab. 183). Ähnlich wie die dreiwertigen Actinoide bevorzugen auch die vierwertigen Koordinationszahlen im Bereich 6–9 (z. B. $AnCl_6^{4-}$ mit *oktaedrisch* koordiniertem U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}; UBr_4 mit *pentagonal-bipyramidal* koordiniertem U^{4+}; $An(NCS)_8^{4-}/An(S_2CNEt_2)_4/An(acac)_4$ mit *kubisch-/dodekaedrisch-/quadratisch-antiprismatisch* koordiniertem Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}; ThF_7^{3-} mit *dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch* koordiniertem Th^{4+}). Nur raumbeanspruchende Liganden führen zu Koordinationszahlen < 6 (z. B. $U(NPh_2)_4$ mit *verzerrt-tetraedrisch-*, $U_2(NEt_2)_8$ mit *trigonal-bipyramidal* koordiniertem U^{4+}), nur chelatbildende Liganden zu Koordinationszahlen > 9 (z. B. $Th(ox)_4^{4-}$: 10fache, *zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatische* Koordination; $[Th(NO_3)_4(H_2O)_3]$: 11fache Koordination; $Th(NO_3)_6^{2-}$: 12fache, *ikosaedrische* Koordination; $[U(BH_4)_4(THF)_2]$: 14fache, *zweifach-überkappt-hexagonal-antiprismatische* Koordination).

Fünfwertigkeit. Die – bei den Lanthanoiden nicht beobachtete – fünfwertige Stufe wird im Falle der Actinoide Pa bis Am (insgesamt 5 Elemente) angetroffen (die Existenz von Cm(V) ist unsicher; Cf(V) mit halbbesetzter f-Schale konnte bisher nicht nachgewiesen werden). Ihre Darstellung erfolgt durch *Oxidation* niedriger Wertigkeiten (**Pa** + HNO_3/F^-; **Np^{4+}** + O_2, Cl_2; **Am^{3+}** + Strom, $S_2O_8^{2-}$ bei pH < 2; **CmO_2** + Na_2O_2 im Ozonstrom?) bzw. *Reduktion* höherer Wertigkeiten (**UO_2^{2+}** + Strom, Zn-Amalgam, H_2; **NpO_2^{2+}** + HNO_2, H_2O_2, Sn^{2+}, SO_2; **PuO_2^{2+}** + I^-, SO_2) unter Bildung von $PaO(OH)^{2+}$, UO_2^+, NpO_2^+, PuO_2^+, AmO_2^+, Na_3CmO_4(?). Die Actinoid(V)-Ionen AnO_2^+ sind *linear* gebaut (abnehmende Bindungsstärke mit steigender Ordnungszahl) und *farbig* (vgl. Tab. 181 auf S. 1956).

Redoxverhalten. Der fünfwertige Zustand stellt beim **Protactinium** den normalen stabilen Oxidationszustand dar. Eine Reduktion zur vierwertigen Stufe ($\varepsilon_0 = -0.05$ für Pa(IV)/Pa(V)) ist etwa mit Zn, Cr^{2+}, Ti^{3+} möglich. Analog Pa(V) und zum Unterschied von U(V), Pu(V) und Am(V) ist fünfwertiges **Neptunium** NpO_2^+ wasser- und disproportionierungsstabil. Demgegenüber wandeln sich fünfwertiges **Uran** UO_2^+ bzw. **Plutonium** PuO_2^+ in Wasser rasch unter Disproportionierung in die vier- und sechswertige Stufe um, eine Reaktion, die im Falle von NpO_2^+ erst bei hohen Aciditäten beobachtet wird:

$$2\,An^{V}O_2^+ + 4\,H^+ \rightleftharpoons An^{4+} + An^{VI}O_2^{2+} + 2\,H_2O \quad (K = 10^{9.3}(U),\ 10^{-6.7}(Np),\ 10^{4.3}(Pu))$$

(gebildetes Pu^{4+} setzt sich noch mit PuO_2^+ gemäß $Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$ ins Gleichgewicht, s. oben). Am haltbarsten sind UO_2^+-Lösungen im pH-Bereich 2–4, PuO_2^+-Lösungen bei pH-Werten um 2. Auch fünfwertiges **Americium** AmO_2^+ vermag sich – allerdings nur in stark saurer Lösung – zu disproportionieren:

$$3\,Am^{V}O_2^+ + 4\,H^+ \rightleftharpoons Am^{3+} + 2\,Am^{VI}O_2^{2+} + 2\,H_2O.$$

Unter der Wirkung der α-Aktivität von $^{241}_{95}Am$ zersetzt sich AmO_2^+ in Wasser zudem rasch unter Reduktion zu niedrigeren Wertigkeiten.

Säure-Base-Verhalten. Die Ionen AnO_2^+ (An = U, Np, Pu, Am) verhalten sich wie große, einfach geladene Kationen vom Alkalimetalltyp ohne nennenswerte Neigung für *Fällungs-* und *Komplexbildungsreaktionen* in wässeriger Lösung (möglich ist etwa die Ausfällung von AnO_2^+-Ionen aus starken Kaliumcarbonat-Lösungen als $K(AnO_2)[CO_3]$). Die *Hydrolyseneigung* und *Acidität* der Ionen $[AnO_2(H_2O)_n]^+$ ist demgemäß kleiner als die der entsprechenden Ionen $[An(H_2O)_n]^{4+}$. Pa(V) bildet in stark saurer Lösung das hydratisierte Ion $PaO(OH)^{2+}$, in schwach saurer Lösung das Ion $PaO(OH)_2^+$. Zugabe von Alkali zu AnO_2^+-Lösungen führt zur Fällung von Hydroxidniederschlägen bzw. Oxometallaten(V). In Lösung (insbesondere bei Verwendung von $Me_4N^+OH^-$ als Base) verbleiben unter diesen Bedingungen hydratisierte Ionen des Typus $PaO(OH)_4^-$ und $AnO_2(OH)_2^-$, was auf einen amphoteren Charakter der fünfwertigen Stufe deutet:

$$AnO_2(OH)_2^- \overset{\pm\,OH^-}{\rightleftharpoons} \mathbf{AnO_2(OH)} \overset{\pm\,H^+}{\rightleftharpoons} AnO_2^+ + H_2O.$$

Stereochemie (vgl. Tab. 183). Die fünfwertigen Actinoide treten wie die drei- und vierwertigen bevorzugt sechs- bis neunzählig auf (z. B. AnF_6^- mit *oktaedrisch*-koordiniertem U^{5+}, Np^{5+}, Pu^{5+}; $PaCl_5$ mit *pentagonal-bipyramidal* koordiniertem Pa^{5+}; AnF_8^{3-} mit *kubisch* koordiniertem Pa^{5+}, U^{5+}, Np^{5+}; PaF_7^{2-} mit *dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch* koordiniertem Pa^{5+}).

Sechswertigkeit. Die – bei den Lanthanoiden nicht beobachtete – sechswertige Stufe lässt sich für die Actinoide U, Np, Pu, Am verwirklichen (die Existenz von Cm(VI), erzeugt gemäß $^{242}_{95}AmO_2^+$ ($-\beta^-$, $\tau = 16.07$ h) → CmO_2^{2+}, ist unsicher). Ihre Darstellung erfolgt ausschließlich durch *Oxidation* niedriger Wertigkeiten (**U** + HNO_3/F^-; **U^{4+}** + O_2; **NpO_2^+** + Ce^{4+}, Ag^{2+}, Cl_2, O_3, MnO_4^-, BiO_3^-; **Pu^{4+}** + Ag^{2+}, HOCl, BrO_3^-; **Am^{3+}** + Strom (5 M-H_3PO_4), $S_2O_8^{2-}$ in Anwesenheit von Ag^+). Die An(VI)-Ionen AnO_2^{2+} sind wie die An(V)-Ionen AnO_2^+ *linear* gebaut und *farbig* (vgl. Tab. 181 auf S. 1956; das mit UO_2^{2+} isoelektronische, monomolekulare, matrixisolierte ThO_2 hat gewinkelte Struktur: ∢ OThO = 122°). Die AnO-Bindungsstärke nimmt mit steigender Ordnungszahl von An ab und entspricht im Falle des Uranyl-Ions im Sinne der Formulierung $O{\equiv}U{\equiv}O^{2+}$ einer Bindungsordnung > 2 (UO-Bindungsabstand um 1.80 Å).

Redoxverhalten. Die *Stabilität* der Actinoyl-Ionen AnO_2^{2+} nimmt mit steigender Ordnungszahl von An hinsichtlich der vierwertigen Stufe ab, wie aus folgender Zusammenstellung von Ionenumladungen des Typus IV/VI hervorgeht:

[Volt]	U	Np	Pu	Am
IV/VI	+ 0.27	+ 0.94	+ 1.03	+ 1.21

Demgemäß bilden sich die gelben Salze des sechswertigen **Urans** UO_2^{2+} (wasserstabil) bei längerer Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit letztendlich aus allen Uranverbindungen niedriger Wertigkeit. *Uranyl*-Verbindungen UO_2^{2+} stellen besonders typische Verbindungen des Urans dar. Mit Zink kann UO_2^{2+} in U^{4+} übergeführt werden. Leichter als UO_2^{2+} lässt sich sechswertiges **Neptunium** NpO_2^{2+} (wasserstabil) reduzieren, während Np^{4+} umgekehrt schwerer oxidierbar ist als U^{4+}. Dementsprechend wirken *Neptunyl*-Verbindungen NpO_2^{2+} stärker oxidierend als die isomorphen Uranyl-Verbindungen UO_2^{2+} und die Np(IV)-Verbindungen schwächer reduzierend als die entsprechenden U(IV)-Verbindungen. In noch erhöhtem Maße gilt dies für das in der Actinoidreihe auf Np folgende Element **Plutonium**. Beispielsweise werden Np^{4+}-Verbindungen – anders als U^{4+}-Verbindungen – zwar nicht mehr durch Brom, dagegen durch Dichromat, Bromat, Permanganat und Peroxodisulfat oxidiert, während Pu^{4+}-Verbindungen unter diesen Bedingungen nur noch durch Peroxodisulfat zu *Plutonyl*-Verbindungen PuO_2^{2+} (wasserstabil) oxidierbar sind. Auch wirkt PuF_6 bereits so stark oxidierend, dass es analog PtF_6 (vgl. S. 1728) sogar Xenon zu XeF_2 fluoriert. Von der Tatsache der abnehmenden Reduktionskraft in der Reihe U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+} und wachsenden Oxidationskraft in der Reihe UO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, PuO_2^{2+} macht man bei der Abtrennung des Neptuniums und Plutoniums vom Uran Gebrauch (vgl. Purex-Prozess, S. 1954). Sechswertiges **Americium**, das ähnlich wie PuO_2^{2+} nur durch stärkste Oxidationsmittel wie $S_2O_8^{2-}$ aus Am^{4+} bzw. Am^{3+} zugänglich ist, stellt in Form des *Americyl*-Ions AmO_2^{2+} (wasserstabil) ein sehr starkes Oxidationsmittel dar, das – wie auch das Plutonyl-Ion PuO_2^{2+} – unter der Wirkung der α-Aktivität des zugrundeliegenden Actinoids reduziert wird.

Säure-Base-Verhalten. Die Ionen AnO_2^{2+} (An = U, Np, Pu, Am) verhalten sich näherungsweise wie kleine, harte, zweiwertige Metallionen mit großer *Komplexbildungs*tendenz für F^- und Liganden mit Sauerstoffligatoren (z. B. OH^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, RCO_2^-). Demgemäß stellen die Hydrate $[AnO_2(H_2O)_n]^{2+}$ ($n = 5$) *Kationsäuren* dar:

$$[AnO_2(H_2O)_n]^{2+} \underset{+H_3O^+}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} [AnO_2(OH)(H_2O)_{n-1}]^+ \text{ bzw. } AnO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons AnO_2(OH)^+ + H^+.$$

Die Acidität wächst hierbei in der Reihenfolge $PuO_2^{2+} < NpO_2^{2+} < UO_2^{2+}$ sowie $AnO_2^+ < An^{3+} < AnO_2^{2+} < An^{4+}$ (jeweils gleiches Actinoid). Lösungen von Actinoid(VI)-Salzen unterliegen aus den besprochenen Gründen der *Hydrolyse* und reagieren deutlich sauer. Die Actinoid(VI)-Ionen sind wie die An^{4+}-Ionen nur in stark saurer Lösung hydrolysestabil und kondensieren in saurer bis schwach saurer Lösung auf dem Wege über $AnO_2(OH)^+$ (existiert in stark verdünnter Lösung) unter Bildung von hydratisierten Isopolyoxo-Kationen wie $(AnO_2)_2(OH)_2^{2+}$ (AnO_2^{2+}-Ionen über 2 OH-Brücken miteinander verknüpft), $(AnO_2)_3(OH)_5^+$, $(AnO_2)_4(OH)_6^{2+}$, $(AnO_2)_5(OH)_8^{2+}$. Die Neigung zur Bildung kolloidaler Isopolyoxo-Kationen vor ihrer Fällung als Hydroxide $AnO_2(OH)_2$ ist im Falle von AnO_2^{2+} geringer als im Falle von An^{4+}. Zugabe von Alkali zu den AnO_2^{2+}-Lösungen führt zur Fällung von Oxometallaten(VI). Beispielsweise bildet sich bei Verwendung von Ammoniak als Base ein als „*yellow cake*" bezeichnetes Gemisch (früher als Diuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ angesehen) aus $UO_3 \cdot 2H_2O$ und den *Polyuranaten* $(NH_4)_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2U_3O_{10} \cdot 3H_2O$. In Lösung verbleiben (insbesondere bei Verwendung von $NMe_4^+OH^-$ als Base) Ionen des Typus $AnO_2(OH)_4^{2-}$ (als Dihydrate), was auf einen *amphoteren* Charakter der Hydroxide $AnO_2(OH)_2$ weist:

$$AnO_2(OH)_4^{2-} \underset{}{\overset{\pm 2OH^-}{\rightleftharpoons}} \mathbf{AnO_2(OH)_2} \underset{}{\overset{\pm 2H^+}{\rightleftharpoons}} AnO_2^{2+} + 2H_2O.$$

Stereochemie (vgl. Tab. 183). Abgesehen von einigen AnO_2^{2+}-freien Verbindungen (z. B. AnF_6 mit *oktaedrisch*-koordiniertem U^{6+}, Np^{6+}, Pu^{6+}) enthalten sechswertige Komplexe der Actinoide meist lineare Actinoyl-Ionen AnO_2^{2+}, in welchen das An^{6+}-Zentrum neben den zwei axial gebundenen Sauerstoffliganden noch weitere vier, fünf oder sechs äquatorial gebundene Liganden aufweist, was *oktaedrische*, *pentagonal-bipyramidale* bzw. *hexagonal-bipyramidale* Koordination bedingt (z. B. $UO_2Cl_4^{2-}$, $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$).

Siebenwertigkeit. Im Jahre 1967 wurden erstmals Verbindungen beobachtet, in denen die Actinoide **Neptunium** und **Plutonium** siebenwertig auftreten. Die Existenz von siebenwertigem **Americium** ist noch unsicher. Darstellung. Entsprechend der Normalpotentiale für die Oxidation von Np(VI) bzw. Pu(VI), die im sauren Milieu ($An^{VI}O_2^{2+} + H_2O \rightarrow An^{VII}O_3^+ + 2H^+ + \ominus$) mehr als + 2 V, im alkalischen Milieu ($An^{VI}O_2(OH)_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow An^{VII}O_2(OH)_6^{3-} + 2H^+ + \ominus$) aber nur + 0.6 V (Np) bzw. 0.94 V (Pu) betragen, oxidiert man Np(VI) bzw. Pu(VI) mit Vorteil in stark alkalischer Lösung durch starke Oxidationsmittel wie Ozon oder auf elektrochemischem Wege. Die siebenwertige Stufe erhält man auch durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen von Li_2O und AnO_2 im O_2-Strom auf 400 °C: $5Li_2O + 2AnO_2 + 1.5O_2 \rightarrow 2Li_5AnO_6$ (An = Np, Pu). Am(VII) soll durch *Disproportionierung* von Am(VI)-Salzen in stark alkalischer Lösung gemäß $2AmO_2(OH)_2 + 3OH^- \rightarrow AmO_2(OH) + AmO_5^{3-} + 3H_2O$ oder durch anodische *Oxidation* von Am(IV) in alkalischer Lösung bei 0 °C entstehen.

Redoxverhalten. Die stark oxidierend wirkenden Neptunate(VII) und Plutonate(VII) sind in alkalischer Lösung (*tiefgrün*) beständig und zersetzen sich in saurer Lösung (*grün*) rasch (Np(VII)) bzw. sehr rasch (Pu(VII)) unter Bildung von Np(VI) und Pu(VI).

Säure-Base-Verhalten. In alkalischer Lösung liegen Np(VII) und Pu(VII) in Form der Anionen $AnO_2(OH)_6^{3-}$, in saurer Lösung in Form der (instabilen) Kationen AnO_2^{3+} bzw. AnO_3^+ vor, da die den Salzen zugrundeliegenden Actinoyl(VII)-Verbindungen $AnO_2(OH)_3$ sowohl als Säure wie als Base fungieren können (vgl. das analoge *amphotere* Verhalten der An(V)- und An(VI)-Verbindungen, oben):

$$AnO_2(OH)_6^{3-} \overset{\pm 3OH^-}{\rightleftharpoons} \mathbf{AnO_2(OH)_3} \overset{\pm 3H^+}{\rightleftharpoons} AnO_2^{3+} + 3H_2O.$$

$NpO_2(OH)_3$ fällt als *schwarzer* Niederschlag bei der vorsichtigen Neutralisation einer alkalischen Np(VII)-Lösung im pH-Bereich 5–9 aus. $NpO_2(OH)_6^{3-}$ konnte als $[Co(NH_3)_6][NpO_2(OH)_6]$ isoliert werden. Salze mit AnO_2^{3+}- bzw. AnO_3^+-Kation bzw. $PuO_2(OH)_6^{3-}$-Anion sind unbekannt.

Achtwertigkeit. Achtwertige Verbindungen von Plutonium (unbesetzte f-Schale) konnten bisher nicht gewonnen werden.

Th, Pa und U als Actinoide. Die ausgeprägte „*Vierwertigkeit*“ von Th, „*Fünfwertigkeit*“ von Pa und „*Sechswertigkeit*“ von U war die Veranlassung dafür, dass man bis zum Jahre 1941 die Elemente *Thorium*, *Protactinium* und *Uran* als *schwerste Endglieder* der *Titan*-, *Vanadium*- bzw. *Chromgruppe* (Eka-Hafnium, Eka-Tantal, Eka-Wolfram) ansah. Erst als man ab 1940 die Eigenschaften der zwei dann folgenden synthetischen Transurane *Neptunium* und *Plutonium* kennenlernte (s. u.), welche bei Fortführung dieser Einordnung die *Endglieder* der *Mangan*- und *Eisengruppe* (Eka-Rhenium, Eka-Osmium) hätten sein sollen, aber nur näherungsweise waren, postulierte G. T. Seaborg 1944, dass alle Elemente ab Actinium in Wirklichkeit Glieder einer den 14 Lanthanoiden (Ordnungszahl 58–71) homologen – von Niels Bohr bereits 1922 (Nobelvortrag) postulierten – Reihe von *Actinoiden* (Ordnungszahl 90–103) sind, bei denen wie im Falle der Lanthanoide die f-Zustände der drittäußersten Elektronenschale aufgefüllt werden. Erst die Elemente 104, 105, 106, 107, 108 usw. (**„Transactinoide“**) sind als Eka-Hafnium, Eka-Tantal, Eka-Wolfram, Eka-Rhenium, Eka-Osmium usw. zu behandeln (vgl. S. 1977).

Dass etwa *Uran* in seinen Eigenschaften den nachfolgenden Elementen Neptunium, Plutonium und Americium näher als der Chromgruppe, in die es zunächst als schwerstes Glied eingeordnet wurde (s. o.), steht, geht nicht nur aus dem Gang der *Dichten* und *Schmelzpunkte* in der Chromgruppe hervor:

	Cr	Mo	W	U
Dichte [g/cm³]	7.14	10.28	19.26	19.16
Smp. [°C]	1903	2620	3410	1133,

sondern auch aus einer Reihe chemischer Eigenschaften, von denen die folgenden herausgegriffen seien: (**i**) Uran kommt *in der Natur* nicht vergesellschaftet mit Molybdän und Wolfram, sondern mit Thorium und den Lanthanoiden vor. – (**ii**) Das sechswertige Uran ist in Form der Uranate *farbig* (*gelb*). Wäre Uran ein Homologes des Wolframs, so müssten die Uranate wie die Molybdate und Wolframate farblos sein, da ganz allgemein in den Nebengruppen die Verbindungen der höchsten Wertigkeitsstufe mit steigender Atommasse farbloser werden (vgl. *violettes* MnO_4^-, *blassgelbes* TcO_4^-, *farbloses* ReO_4^-). – (**iii**) In den Nebengruppen nimmt ganz allgemein mit steigender Atommasse die Beständigkeit der höheren *Wertigkeit* zu, der niedrigeren ab. Man sollte daher bei der Beständigkeit der sechswertigen Wolframverbindungen erwarten, dass die Verbindungen des vierwertigen Urans schwer zugänglich und instabil seien, was der Erfahrung widerspricht. – (**iv**) Uran bildet analog den Lanthanoiden ein *Hydrid* UH_3, das in seinen Eigenschaften dem Lanthanhydrid LaH_3 ähnlich ist und wie dieses einen Übergangstypus zwischen salzartigen und legierungsartigen Hydriden darstellt. – (**v**) Urandioxid UO_2 kristallisiert wie alle *Dioxide* AnO_2 im Fluorittypus, während die Dioxide MoO_2 und WO_2 eine (verzerrte) Rutilstruktur bilden. – (**vi**) Aus den im sauren Milieu beständigen U^{VI}-Lösungen (Bildung von UO_2^{2+}) fallen bei *Zusatz von Base* unlösliche Alkalimetalluranate aus, während Mo^{VI}- und W^{VI}-Lösungen umgekehrt im alkalischen Bereich beständig sind (Bildung von Polymolybdaten und -wolframaten) und umgekehrt bei *Säurezusatz* in unlösliche Trioxid-Hydrate übergehen. – (**vii**) Während Chrom, Molybdän und Wolfram sehr stabile *Hexacarbonyle* $M(CO)_6$ bilden (vgl. S. 1781), konnte vom Uran keine derartige Verbindung dargestellt werden. Das wird verständlich, wenn Uran nicht als Eka-Wolfram, sondern als Actinoid (Eka-Neodym) betrachtet wird, da dann durch Aufnahme von 6 CO-Molekülen = 12 Elektronen nicht wie im Falle des Chroms, Molybdäns und Wolframs die Schale des nächsten Edelgases, sondern nur die des Eka-Hafniums erreicht würde (Eka-Radon hat bei Annahme einer zwischengeschalteten Actinoidreihe die Ordnungszahl 118, sodass Uran 26 Elektronen = 13 CO-Moleküle aufnehmen müsste, um zu einer Edelgasschale zu gelangen).

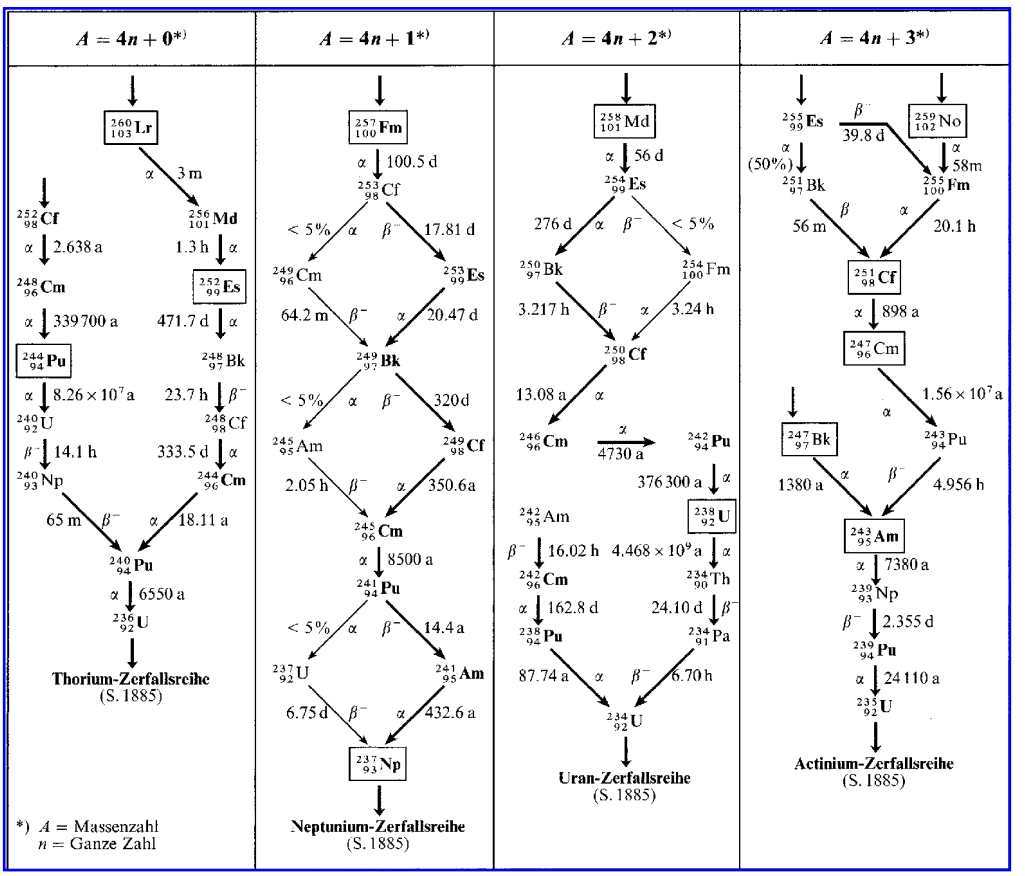
Analoge Betrachtungen beim *Thorium* und *Protactinium* zeigen, dass auch diese Elemente weniger als Eka-Hafnium und Eka-Tantal denn als Eka-Lanthanoide zu betrachten sind.

Verwendung der Actinoide. Eine praktische Verwendung finden insbesondere die Actinoide *Thorium*, *Uran*, *Plutonium*, *Americium* und *Californium*, wobei die Nutzung des radioaktiven Elementzerfalls als *Energiequelle* und *Neutronenlieferant* im Vordergrund steht (vgl. S. 1967). Weiterhin dient das beim Glühen von Thoriumhydroxid oder von Thoriumsalzen flüchtiger Säuren (z. B. Thoriumnitrat) hinterbleibende weiße Thoriumdioxid (Smp. 3220 °C) als *hochfeuerfestes Material* in der Feinmetallurgie. Da ThO_2, namentlich bei Gegenwart von 1 % CeO_2, in der Gasflamme ein helles Licht ausstrahlt, benutzt man es in Form eines feinmaschigen Oxidgerüstes („*Gasglühlichtstrumpf*“, „*Auer-Strumpf*“) zur Erzeugung eines intensiven Lichts. Legiert mit Mg dient Thorium als *Kernreaktorwerkstoff*, auch als Legierungszusatz für die *Heizdrähte* elektrischer Öfen wird es genutzt. Wenig umfangreich ist demgegenüber die Verwendung von Uran zum *Färben* von Glas und Keramik.

5 Radiochemische Eigenschaften[1]

Actinoid-Zerfallsreihen. Alle Actinoid-Nuklide sind *radioaktiv* und wandeln sich unter Helium-lieferndem *α-Zerfall* (Hauptzerfall), Elektronen-lieferndem *β⁻-Zerfall*, Strahlen lieferndem *γ-Zerfall*, Neutronen-liefernder *spontaner Kernspaltung* und anderen Prozessen (z. B. β^+-Zerfall, e^--Zerfall, K-Einfang, Cluster-Zerfall) in andere Elemente um (unter den Lanthanoiden existieren nur von einem Element, Promethium, ausschließlich radioaktive Isotope). Das hierbei aus einem künstlichen Radionuklid *neu entstehende Element* ist ähnlich wie das Tochterelement eines natürlichen Radionuklids meist seinerseits wieder *radioaktiv*, sodass der Zerfall weitergeht und zu vielen „*künstlichen Zerfallsreihen*“ der Actinoide (**„Actinoid Zerfallsreihen“**) Veranlassung gibt. Die Tab. 184 gibt vier derartige Actinoid-Zerfallsreihen, geordnet nach

Tab. 184 Radioaktive Zerfallsreihen einiger künstlicher Elemente (umrandet: längstlebiges Element-Isotop; fett: verfügbare Nuklide).



Massenzahlen $A = 4n + m$ (n = ganze Zahl; $m = 0, 1, 2, 3$), für die längstlebigen und/oder besser verfügbaren Transurane wieder, die letztendlich in die bereits besprochenen „*natürlichen Zerfallsreihen*" (Th-, Np-, U-, Ac-Zerfallsreihe; vgl. S. 1885) einmünden.

Die *Zerfallshalbwertszeiten* der Nuklide nehmen mit wachsender Ordnungszahl des Actinoids im Mittel stark ab (Tab. 180, S. 1952); dementsprechend sinkt in gleicher Richtung die Verfügbarkeit der Elemente so entscheidend, dass Berkelium, Californium sowie Einsteinium nur in mg-Mengen, Fermium in µg-Mengen und Mendelevium, Nobelium sowie Lawrencium in unwägbaren Mengen verfügbar sind (vgl. S. 1954 und unten).

Die aufwendige und begrenzte Zugänglichkeit sowie kleine Lebenserwartung vieler Actinoide macht für ihr chemisches Studium rasch durchführbare *ultramikrochemische Manipulationen* mit Substanzmengen im Mikro- bis Nanogrammbereich notwendig (Anm.[4], S. 1951), wobei sich zur Substanzisolierung und -identifizierung Verfahren der *Chromatographie* und *Lösungsmittelextraktion* (S. 1954) bewährt haben. Mit **„Tracer-Techniken"** lassen sich sogar höchstverdünnte Lösungen ($< 10^{-12}$ mol/l) der nur in unwägbaren Mengen zugänglichen Actinoide Md, No, Lr studieren. Hierzu führt man die chemischen Reaktionen (Fällungen, Komplexbildungen usw.) in Anwesenheit von wohlfeilen, ähnlich reagierenden Elementen („*Trägerelementen*") durch und bestimmt anhand der Radioaktivität der Reaktionsprodukte (Niederschläge, Komplexe usw.) den Actinoidanteil, der dann seinerseits Rückschlüsse auf bestimmte Actinoideigenschaften (Löslichkeiten, Komplexbildungstendenzen usw.) zulässt.

Die mit der Radioaktivität verbundene α, β-, und Neutronen-Strahlung bedingt nicht nur eine *Erwärmung* der chemischen Umgebung (kompaktes $^{238}_{94}$Pu erhitzt sich z. B. bis zur Weißglut; die beim Zerfall von Thorium und Uran freiwerdende Energie ist wohl im Wesentlichen für die hohen Temperaturen im Erdinneren verantwortlich), sondern sie löst auch *Reaktionen* aus, die gegebenenfalls Veränderungen der chemischen Umgebung bewirken (Bildung von Gitterdefekten in An-Verbindungen, von Wasserstoffperoxid in wässrigen An-Lösungen) oder lebensgefährliche Folgen für Organismen haben können. Insbesondere aus letzteren Gründen sind im Umgang mit Actinoiden und ihren Verbindungen (**„heiße Chemie"**) – sieht man von den schwach radioaktiven Elementen Thorium und Uran ab – außergewöhnliche Vorsichtsmaßregeln zu treffen: Alle Arbeitsvorgänge wie Auflösen, Fällen, Oxidieren, Reduzieren usw. müssen in geschlossenen Glove-Boxen über Gummihandschuhe oder – besser – in starkwandigen Betonzellen über eine Fernbedienung gesteuert und überwacht werden. Auch nutzt man unter den leichter zugänglichen Actinoid-Isotopen mit Vorteil die langlebigsten. Für chemische Studien wurden bisher insbesondere folgende Transurane herangezogen (in Klammern: verfügbare Mengen):

$^{237}_{93}$Np	$^{239,242,244}_{94}$Pu	$^{241,243}_{95}$Am	$^{242,244,248}_{96}$Cm	$^{249}_{97}$Bk	$^{249}_{98}$Cf	$^{253,254}_{99}$Es	$^{255,257}_{100}$Fm	$^{256}_{101}$Md	$^{255}_{102}$No	$^{256}_{103}$Lr
(groß)	(groß)	(groß)	(groß)	(mg)	(mg)	(mg/µg)	(µg/ng)	(10^6 Atome)	(10^3 Atome)	(10 Atome)

(bezüglich der Halbwertszeiten vgl. Tab. 180, S. 1952). Unter ihnen sind Nuklide, die wie etwa $^{248}_{96}$Cm, $^{253}_{99}$Es einem häufigen Spontanzerfall mit starkem Neutronenausstoß unterliegen (vgl. S. 1887), besonders gefährlich (Neutronen lassen sich als ungeladene Teilchen – anders als die geladenen α- und β-Teilchen – durch einfache Schutzvorrichtungen weniger leicht zurückhalten). Aus letzterem Grunde wird etwa für präparative Studien statt des Nuklids $^{252}_{98}$Cf lieber das weniger verfügbare Isotop $^{249}_{98}$Cf verwendet.

Nachfolgend soll kurz auf Umweltaspekte, Toxizität sowie Anwendungen der Actinoide eingegangen werden.

Actinoide in der Umwelt. Verbreitung. *Thorium* $^{232}_{90}$Th und *Uran* $^{234,235,238}_{92}$U sind auf unserer Erde mehr oder weniger gleichmäßig verbreitet: jedes Gramm Erdkruste enthält ca. 5–20 µg Th und 1–10 µg U, jeder Liter Wasser bis zu 1 µg Th und 0.01–10 µg U (man schätzt den Gehalt an Uran in der Erdkruste bzw. im Meer auf ca. 10^{14} bzw. 10^{10} Tonnen). Der Erdaushub für ein Einfamilienhaus enthält durchschnittlich 1 kg Uran und 3 kg Thorium. Die lebenden Organismen müssen mit dieser „Radioaktivität" der Erde leben. Die Mengen an natürlich vorkommendem *Protactinium* $^{231}_{91}$Pa, *Neptunium* $^{237}_{93}$Np bzw. *Plutonium* $^{239,244}_{94}$Pu waren früher – verglichen mit den Th- und U-Anteilen – vernachlässigbar klein (vgl. S. 1949), wurden aber – wie auch die Mengen an nicht natürlich vorkommenden Transplutoniumelementen sowie anderen radioaktiven Stoffen – durch Menschenhand in den letzten Jahren deutlich erhöht. Ursache hierfür sind (i) nukleare, in den Jahren 1950–1963 durchgeführte Bombentestversuche in der Atmosphäre, wodurch 4.2 Tonnen Plutonium samt radioaktiven Explosionsfolgeprodukten in die Atmosphäre gelangten (90% hiervon haben sich inzwischen auf der Erde abgelagert), (ii) nukleare Bombentestversuche auf bzw. unter der Erde mit 1.4 Tonnen Plutonium, (iii) Satelliten mit $^{238}_{94}$Pu-Energiequellen, die nach Eintritt in die Atmosphäre verglühen, (iv) Atomreaktoren, deren hochradioaktiver Abbrand entweder wiederaufgearbeitet oder endgelagert wird (der Abbrand eines mit 1 Tonne Uran beladenen Reaktors setzt sich nach 3-jähriger Brennzeit aus ca. 35 kg Spaltprodukten und 15 kg Plutonium sowie Transplutonium-Elementen zusammen).

Ablagerung. Die Art und Weise, in welcher sich die Elemente Uran bis Curium in der Umwelt ablagern (die Transcuriumelemente müssen wegen ihrer vernachlässigbaren Konzentration nicht berücksichtigt

werden), ist durch deren chemische Eigenschaften bestimmt. In der *Hydrosphäre* sind nach den Ausführungen auf S. 1959f die Wertigkeiten $Np^{V}O_2^+$, $U^{VI}O_2^{2+}$, Pu^{4+}, Am^{3+} und Cm^{3+} beständig, wobei sich Pu^{4+}, Am^{3+} und Cm^{3+} unter den pH-Bedingungen im Ozean bei Abwesenheit von CO_2 vollständig in unlösliche Hydroxide oder Oxide umwandeln und als Meeressedimente absetzen (CO_2 aus der Atmosphäre erhöht in Form von Carbonat, $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$, die Löslichkeit der An-Ionen durch Komplexbildung). In der *Lithosphäre* liegen die Actinoide in Form von Isopolyoxokationen, an Gesteine adsorbiert, vor; auch werden sie bevorzugt von Tonmineralen mit Ionenaustauschqualitäten festgehalten. Die Endlagerung von Reaktorabbränden erfolgt mit Vorteil in tiefgelegenen Höhlen ohne Wasserzirkulation, die vor geologischen und menschlichen Katastrophen (Erdbeben, Vulkantätigkeit, Flugzeugabsturz) sicher sind und die großen, beim radioaktiven Zerfall entwickelten Wärmemengen gut abzuleiten vermögen. Bewährt haben sich insbesondere Salzlagerstätten. In die Biosphäre gelangen die Actinoide im Falle der Meereslebewesen durch Adsorption an der Körperoberfläche bzw. durch Wasseraufnahme, im Falle vieler Landeslebewesen durch Atmung bzw. durch die Nahrung. Bei den höheren Tieren erfolgt eine gewisse Anreicherung der eingeatmeten bzw. über die Körperflüssigkeiten transportierten Actinoide (z. B. Pu^{4+} als Transferrin- sowie Citratkomplex) in der Lunge bzw. in der Leber und insbesondere im Knochen. Die Ausscheidung einmal abgelagerter Actinoide wickelt sich über die Niere (Pu^{4+}, Am^{3+}, Cm^{3+} als Citratkomplexe, UO_2^{2+} als Bicarbonatkomplex, NpO_2^+ unkomplexiert) bzw. über den Kot (auf dem Wege Leber, Galle) nur langsam ab ($\tau_{1/2}$ des Pu-Abbaus aus den Knochen beträgt 65–130 Jahre). Eine Anreicherung der Actinoide in der Nahrungskette wurde nicht beobachtet. Die Einnahme geeigneter Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure H_4EDTA (vgl. S. 1330) bewirkt eine rasche Ausscheidung von gelöstem – aber nicht von abgelagertem – Plutonium(IV).

Toxizität. Werden Transurane (aus Reaktorabbränden, Atomexplosionen usw.) in die Umwelt gebracht, und berücksichtigt man deren relative Anteile bei der Bildung (vgl. S. 1925) sowie Zerfallshalbwertszeiten der einzelnen Radionuklide und deren Tochternuklide (vgl. Tab. 184 sowie Tab. 174 auf S. 1885), so lässt sich ersehen, dass die Gefahren zunächst (bis zu 10000 Jahren) auf einige Uran- und Plutoniumisotope, das Nuklid $^{241}_{95}$Am sowie einige Curiumisotope zurückgehen und dann im Wesentlichen auf die Nuklide $^{239,240}_{94}$Pu sowie $^{243}_{95}$Am. Die betreffenden Actinoide zeigen für den Menschen als Schwermetalle eine *akute Wirkung* wie andere Schwermetalle und als α-strahlende Nuklide eine *Langzeitwirkung* wie andere Radionuklide. Die α-Aktivität inkorporierten Plutoniums kann, wie aus Versuchen mit Tieren folgt, ab einer Aktivität von 37 Bq pro Gramm Lunge bzw. 0.06 Bq pro kg Knochen zu Karzinomen führen (bzgl. Bq vgl. S. 1895). Pu-Aktivitäten dieses Ausmaßes sind bisher bei keinem Menschen der Erde auch nur annähernd erreicht worden.

Verwendung der Actinoide. In *radiochemischer* Sicht dienen die Actinoide (insbesondere Th, U, Pu, Am, Cf) in Labor, Technik und Medizin der Erzeugung von Stoffen, Energie und energiereichen Helium- und anderen Atomkernen, Neutronen sowie γ-Quanten (für *nichtradiochemische* Anwendungen vgl. S. 1965). Stofferzeugung. Auf die Gewinnung von in der Natur nicht vorkommenden Nukliden durch *Kernspaltung* aus Uran $^{233,235}_{92}$U und Plutonium $^{239}_{94}$Pu bzw. durch *Neutroneneinfang* aus Thorium $^{232}_{90}$Th, Uran $^{238}_{92}$U, Plutonium $^{239}_{94}$Pu und anderen Elementen wurde bereits auf S. 1913 bzw. 1925 hingewiesen. Im großen Maßstab wird im Brutreaktor $^{232}_{90}$Th in $^{233}_{92}$U und $^{238}_{92}$U in $^{239}_{94}$Pu verwandelt. Bedeutung hat darüber hinaus die Darstellung einiger Transneptuniumisotope durch α- bzw. β^--*Prozesse*, z. B.: $^{242}_{96}\text{Cm} \rightarrow {}^{238}_{94}\text{Pu}$ (wegen hoher Isotopenreinheit für Herzschrittmacher geeignet), $^{252}_{98}\text{Cf} \rightarrow {}^{248}_{96}\text{Cm}$, $^{249}_{97}\text{Bk} \rightarrow {}^{249}_{98}\text{Cf}$, $^{255}_{99}\text{Es} \rightarrow {}^{255}_{100}\text{Fm}$. Energieerzeugung. Die Verwendung von Uran $^{233,235}_{92}$U und Plutonium $^{239}_{94}$Pu als *Kernbrennstoffe* zur Erzeugung von elektrischer Energie bzw. zum Bau von Bomben wurde bereits eingehend besprochen (S. 1925, 1926). Darüber hinaus wird Plutonium $^{238}_{94}$Pu in Verbindung mit thermoelektrischen PbTe-Elementen als kompakte (kleindimensionierte) zuverlässige Stromquelle für Tauchanzugheizungen, Herzschrittmacher, Raumsatelliten usw. genutzt (die von 1 g $^{238}_{94}$Pu produzierte thermische Energie durch α-Zerfall in $^{234}_{92}$U beträgt ca. 0.56 W; $\tau_{1/2} = 87.74$ a; typische Herzschrittmacher enthalten 160 mg $^{238}_{94}$Pu, umgeben von einer Legierung aus Ta, Ir und Pt). Erzeugung von α-Teilchen, γ-Quanten. Americium $^{241}_{95}$Am findet als Quelle monoenergetischer α-Teilchen (5.44 und 5.49 MeV) sowie γ-Strahlen (59.6 keV) vielseitige Anwendung und dient etwa zur Bestimmung von *Stoffdichten* und *-dicken*, zur Luftionisierung in *Smoke-Detektoren* und in Verbindung mit Beryllium als – vielfach genutzte (s. u.) – *Neutronenquelle* ($^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{12}_{6}\text{C}$; vgl. S. 1907). Erzeugung von Neutronen. Als Neutronenquelle wird heute neben der erwähnten Kombination $^{241}_{95}\text{Am}/{}^{9}_{4}\text{Be}$ (1.0×10^7 Neutronen pro Sekunde und Gramm Americium) hauptsächlich Californium $^{252}_{98}$Cf genutzt, das sowohl unter normalem Zerfall α-Teilchen als auch unter spontanem Zerfall Neutronen produziert. $^{252}_{98}$Cf-Neutronenquellen sind wegen des hohen Neutronenflusses (2.4×10^{12} Neutronen pro Sekunde und Gramm Californium) von kleinem Ausmaß und deshalb besonders geschätzt. Sie dienen u. a. zum „*Zünden*“ von Reaktorbrennelementen (S. 1922), in der *Aktivierungsanalyse* (S. 1910) sowie in der *Medizin* (Therapie bestimmter Geschwüre). Erzeugung energiereicher Atomkerne. Eine weitere Anwendung von $^{252}_{98}$Cf betrifft die Massenspektrometrie wenigflüchtiger Stoffe hoher Molekülmassen ($^{252}_{98}$*Cf-Plasma-Desorptions-Massenspektroskopie*, „*Cf-PDMS*“), wobei allerdings nicht die Neutronen, sondern die durch spontane Spaltung entstehenden

hochenergetischen Bruchstücke der Cf-Kerne genutzt werden. Sie bringen die Stoffmoleküle, deren Masse bestimmt werden soll, durch Zusammenstöße in die Gasphase.

6 Verbindungen der Actinoide[7]

6.1 Anorganische Verbindungen der Actinoide[1, 7]

Wasserstoffverbindungen

Gegenüber Wasserstoff verhalten sich die Actinoide wie die Lanthanoide (S. 1940): Es bilden sich nichtstöchiometrische Hydridphasen der Zusammensetzung $AnH_{<2}$ (An = Th, Np, Pu, Am, Cm, Bk), $AnH_{<3}$ (An = Pa, U, Np, Pu, Am, Cm) sowie $AnH_{<4}$ (Th_4H_{15}) mit Bildungsenthalpien ΔH_f von -100 bis -200 kJ/mol (AnH_2 mit Fluoritstruktur, AnH_3 mit komplexer Struktur, vgl. S. 282). Die Actinoidhydride eignen sich als reaktive Substanzen oft besser zur Darstellung von Actinoidverbindungen als die Metalle selbst. So reagiert etwa „*Urantrihydrid*" UH_3 mit Cl_2 bei 200 °C zu UCl_4, mit HCl bei 250–300 °C zu UCl_3, mit H_2O bei 350 °C zu UO_2, mit HF bei 400 °C zu UF_4 und mit H_2S bei 450 °C zu US_2. Beim Erhitzen hinterlässt UH_3 ($\Delta H_f = -127$ kJ/mol; ΔH_f (UD_3, UT_3) $= -130$ kJ/mol) Uran als extrem reaktives, feinverteiltes Metall.

Halogenverbindungen[7]

Zusammensetzung, Farben und Schmelzpunkte bisher bekannter **Actinoidhalogenide AnX_6, AnX_5, AnX_4, AnX_3** und **AnX_2** sind in Tab. 185 zusammen mit U_4F_{17}, Pu_4F_{17}, Pa_2F_9 sowie U_2F_9 wiedergegeben. Ersichtlicherweise existieren keine *Heptahalogenide* und nur vier *Hexahalogenide* (UF_6, UCl_6, NpF_6, PuF_6) sowie acht *Pentahalogenide* (PaX_5, UF_5, UCl_5, UBr_5, NpF_5). Die Stabilität der *Tetrahalogenide* nimmt ähnlich wie die der Pentahalogenide mit steigender Ordnungszahl des Actinoids sowie Halogens ab. Dementsprechend sind Tetrafluoride bis Californium, Tetrachloride und -bromide bis Neptunium und Tetraiodide bis Uran gewinnbar. *Trihalogenide* (Fluoride bis Iodide) lassen sich mit Ausnahme von ThX_3 und PaX_3 wohl von jedem Actinoid, *Dihalogenide* (Chloride, Bromide, Iodide) von Americium sowie von Californium bis Nobelium verifizieren (bezüglich ThI_3, ThI_2, PaI_3 s. u.).

Darstellung. Die Synthese der Actinoidhalogenide erfolgt durch Halogenierung, Halogenidierung sowie Dehalogenierung. Die Halogenierung mit *elementarem Halogen* führt zu hohen und höchsten Oxidationsstufen der betreffenden Actinoide:

$$An + \tfrac{n}{2}X_2 \rightarrow AnX_n .$$

So lassen sich die Tetrafluoride AnF_4 (An = U, Np, Pu) mit Fluor in AnF_5 und AnF_6 überführen, die Trifluoride AnF_3 (An = Am, Cm, Bk, Cf) in AnF_4 und die elementaren Actinoide Th bis Np mit Chlor, Brom bzw. Iod in ThX_4, PaX_5, $UCl_{3,4,5}$, $UBr_{3,4,5}$, $NpCl_4$, $NpBr_4$. Das auf diese Weise großtechnisch gewonnene UF_6 ist für die Trennung der Uranisotope nach dem Gasdiffusionsverfahren und anderen Verfahren von Bedeutung (vgl. S. 1951). Mit geeigneten *Halogenierungsmitteln* sind allerdings auch niedrige Halogenide zugänglich, z. B. AmX_2 durch Halogenierung von Am mit Quecksilber(II)-halogenid HgX_2 bei 400–500 °C (X = Cl, Br).

Als Edukte für Halogenidierungen verwendet man in der Regel Actinoidoxide, die sich mit *Halogenwasserstoffen* gemäß ($n = 2m$)

$$AnO_m + 2mHX \rightarrow AnX_n + mH_2O$$

[7] **Literatur.** Compr. Coord. Chem. I/II: „*Actinides*" (vgl. Vorwort); K. M. Mackay: „*Actinium und Actinide Hydrides*", Compr. Inorg. Chem. **1** (1973) 47–51; D. Brown: „*Compounds of Actinides: Hydrides*", Compr. Inorg. Chem. **5** (1973) 141–150; J. J. Katz, I. Sheft: „*Halides of Actinide Elements*", Adv. Inorg. Radiochem. **2** (1960) 195–236; N. Hodge: „*The Fluorides of the Actinide Elements*", Adv. Fluorine Chem. **2** (1961) 138–182; K. W. Bagnall: „*The Halogen Chemistry of the Actinides*" in V. Gutmann: „Halogen Chemistry" **3** (1967) 303–382; D. Brown: „*Halides of the Lanthanides and Actinides*", Wiley New York 1968; J. C. Taylor: „*Systematic Features in the Structural Chemistry of the Uranium Halides, Oxyhalides and Related Transition Metal and Lanthanide Halides*", Coord. Chem. **20** (1976) 197–273; L. E. J. Roberts: „*The Actinide Oxides*", Quart. Rev. **15** (1961) 442–460; W. Bacher, E. Jakob: „*Uranhexafluorid-Chemie und Technologie eines Grundstoffs des nuklearen Brennstoffkreislaufes*", Chemiker Zeitung **106** (1982) 117–136; J. H. Holloway, D. Laycock: „*Preparations and Reactions of Oxide Fluorides of the Transition Metals, the Lanthanides, and the Actinides*", Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 73–93; U. Caselatto, M. Vidali, P. A. Vigato: „*Actinide Complexes with Chelating Ligands Containing Sulfur and Amidic Nitrogen Donor Atoms*", Coord. Chem. Rev. **28** (1979) 231–277; N. Kaltsoyannis: „*Recent developments in computional actinide chemistry*", Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 9–16; C. Den Auwer, E. Simoni, S. Conradson, C. Madic: „*Investigating Actinyl Oxo Cations by X-ray Absorption Spectroscopy*", Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 2843–3859.

Tab. 185 Farben und Schmelzpunkte (°C; Z = Zersetzung) binärer Actinoidhalogenide.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
AnX_6	–	–	UF_6 [a] *farbl.* 64 °C	NpF_6 [a] *orangef.* 55 °C	PuF_6 [a] *rotbraun* 52 °C	–	–	–	–	–
	–	–	UCl_6 *grün* 178 °C	–	–	–	–	–	–	–
AnX_5	–	PaF_5 [c] *farblos*	UF_5 *farblos* 348 °C	NpF_5 *hellblau*	–	–	–	–	–	–
	–	$PaCl_5$ *gelb* 306 °C	UCl_5 *braun* 327 °C	–	–	–	–	–	–	–
	–	$PaBr_5$ *rot* 310 °C	UBr_5 *schwarz* Z.	–	–	–	–	–	–	–
	–	PaI_5 *schwarz*	UI_5 als UI_6^-	–	–	–	–	–	–	–
AnX_4	ThF_4 *farbl.* 1110 °C	PaF_4 [b] *rotbraun*	UF_4 [b] *grün* 960 °C	NpF_4 *grün*	PuF_4 [b] *braun* 1037 °C	AmF_4 *fleischf.*	CmF_4 *graugrün*	BkF_4 *gelbgrün*	CfF_4 *hellgrün*	–
	$ThCl_4$ *farbl.* 770 °C	$PaCl_4$ *gelbgrün*	UCl_4 *grün* 590 °C	$NpCl_4$ *braun* 538 °C	$PuCl_4$ (584 °C)	–	–	–	–	–
	$ThBr_4$ *farbl.* 679 °C	$PaBr_4$ *orangerot*	UBr_4 *braun* 519 °C	$NpBr_4$ *rot* 464 °C	–	–	–	–	–	–
	ThI_4 *gelb* 566 °C	PaI_4 *schwarz*	UI_4 *schwarz* 506 °C	–	–	–	–	–	–	–
AnX_3	–	–	UF_3 *purpur* 1140 °C	NpF_3 *purpur*	PuF_3 *violett* 1425 °C	AmF_3 *rosa* 1393 °C	CmF_3 *farbl.* 1406 °C	BkF_3 *gelbgrün*	CfF_3 *gelbgrün*	–
	–	–	UCl_3 *rot* 837 °C	$NpCl_3$ *grün* 800 °C	$PuCl_3$ *grün* 760 °C	$AmCl_3$ *rosa* 715 °C	$CmCl_3$ *farbl.* 695 °C	$BkCl_3$ *grün* 603 °C	$CfCl_3$ *grün* 545 °C	$EsCl_3$ *orangef.*
	–	–	UBr_3 *rot* 730 °C	$NpBr_3$ *grün*	$PuBr_3$ *grün* 681 °C	$AmBr_3$ *hellgelb*	$CmBr_3$ *hellgrün* 625 °C	$BkBr_3$ *hellgrün*	$CfBr_3$ *grün*	$EsBr_3$ *weißgelb*
	ThI_3 *schwarz*	PaI_3 *schwarz*	UI_3 *schwarz* 766 °C	NpI_3 *braun* 767 °C	PuI_3 *grün* 777 °C	AmI_3 *hellgelb* 950 °C	CmI_3 *farblos*	BkI_3 *gelb*	CfI_3 *orangef.*	EsI_3 *bernsteinf.*
AnX_2	–	–	–	–	–	$AmCl_2$ *schwarz*	–	–	$CfCl_2$ *cremef.* 685 °C	–
	–	–	–	–	–	$AmBr_2$ *schwarz*	–	–	$CfBr_2$ *bernsteinf.*	–
	ThI_2 *golden*	–	–	–	–	AmI_2 *schwarz* 700 °C	–	–	CfI_2 *violett*	–

a) Flüchtig im Vakuum; Sblp. UF_6 = 57 °C; Sdp. NpF_6 = 56 °C; Sdp. PuF_6 = 62 °C. – **b)** Pa_2F_9: schwarz; U_2F_9: schwarz; U_4F_{17}: schwarz; Pu_4F_{17}: rot. – **c)** Sblp. 500 °C im Vakuum.

beim Erhitzen in Actinoidhalogenide verwandeln lassen. So bilden sich aus Pa_2O_5 mit HX die Pentahalogenide PaX_5, aus AnO_2 (An = Th bis Pu) mit HF die Tetrafluoride AnF_4 (zur Verhütung der Oxidation von PaF_4 bzw. Reduktion von NpF_4 und PuF_4 wird in Anwesenheit von H_2 bzw. O_2 gearbeitet). Beim Erhitzen von AnO_2 (An = U bis Pu) mit HX in Anwesenheit von H_2 bzw. von An_2O_3 (An = Pu bis Cf) mit HX entstehen andererseits Trihalogenide AnX_3. Als Halogenidierungsmittel wirken darüber hinaus CCl_4, $AlBr_3$ und AlI_3 bei höheren Temperaturen und führen etwa ThO_2 in ThX_4, Pa_2O_5 in PaX_5 über. Auch die Bildung von UCl_6 erfolgt durch Halogenidierung von UF_6 mit $AlCl_3$. *Wasserhaltige Fluoride* $AnF_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ und $AnF_3 \cdot H_2O$ erhält man beim Versetzen wässriger Lösungen der Ionen An^{4+} bzw. An^{3+} mit Fluorid als schwerlösliche Niederschläge.

Die Bildung niederer Actinoidhalogenide durch Dehalogenierung höherer Halogenide kann etwa mit *Wasserstoff* (Bildung von UF_3 aus UF_4, von CfX_2 aus CfX_3), mit den betreffenden *Actinoiden* (Bildung von $ThI_{<4}$ aus ThI_4, von CfX_2 aus CfX_3) oder durch *Erwärmen* (Bildung von PaI_3 aus PaI_5) erfolgen.

Strukturen (vgl. Tab. 183, S. 1958). Die Actinoide weisen ähnlich wie die Lanthanoide (S. 1941) in ihren Halogenverbindungen hohe Koordinationszahlen im Bereich 6–9 auf, wobei die Zähligkeit von An mit wachsender Oxidationsstufe sowie zunehmender Ordnungszahl des Actinoids (Actinoid-Kontraktion!) sowie zunehmender Ordnungszahl des Halogens (Radienvergrößerung) abnimmt. In diesem Sinne beträgt die Koordinationszahl von An in den „*Hexahalogeniden*" UF_6, NpF_6, PuF_6, UCl_6 *sechs* (*oktaedrische* Koordination, $d_{UF} = 1.994$, $d_{NpF} = 1.981$, $d_{PuF} = 1.969$ Å), in den weniger hoch oxidierten „*Pentahalogeniden*" PaF_5, UF_5, NpF_5, $PaCl_5$ *sieben* (*pentagonal-bipyramidale* Koordination; über gemeinsame Kanten verknüpfte AnX_7-Polyeder, vgl. Fig. 357a), vermindert sich aber beim Übergang von $PaCl_5$ zu UCl_5 (schwereres Actinoid) bzw. $PaCl_5$ zu $PaBr_5$ (schwereres Halogen) wieder um eine Einheit auf *sechs* (*oktaedrische* Koordination; über eine gemeinsame Kante verknüpfte AnX_6-Polyeder, vgl. Fig. 400b). Unter den „*Tetrahalogeniden*" haben die Actinoide in den Fluoriden AnF_4 und Chloriden $AnCl_4$ (An = Th,

Pa, U, Np) sowie den leichteren Bromiden $AnBr_4$ (An = Th, Pa) die Koordinationszahl *acht* (Fluoride: *quadratisch-antiprismatisch*, Chloride, Bromide: *dodekaedrisch*), in den schwereren Bromiden $AnBr_4$ (An = U, Np) die Koordinationszahl *sieben* (*pentagonal-bipyramidal*) und in UI_4 die Koordinationszahl *sechs* (*oktaedrisch*). Im Falle der „*Trihalogenide*" beträgt die höchste beobachtbare Koordinationszahl „*neun*" (Tetrahalogenide: acht; Pentahalogenide: sieben; Hexahalogenide: sechs). Sie liegt allen Fluoriden bis BkF_3, allen bisher bekannten Chloriden und allen Bromiden bis $NpBr_3$ zugrunde (*dreifach-überkappt-trigonal-prismatische* An-Koordination) und vermindert sich beim Übergang von $BkF_3 \rightarrow CfF_3$, von $NpBr_3 \rightarrow PuBr_3$ bis $BkBr_3$ und von $UBr_3 \rightarrow UI_3$ bis AmI_3 um eine Einheit auf *acht* (*zweifach-überkappt-trigonal-prismatische* An-Koordination), beim Übergang von $BkBr_3 \rightarrow CfBr_3$ und von $AmI_3 \rightarrow CmI_3$ bis CfI_3 um weitere zwei Einheiten auf *sechs* (*oktaedrische* An-Koordination). Unter den „*Dihalogeniden*" haben die Actinoide in den Verbindungen ThI_2 (Schichtstruktur) die Koordinationszahl 6, in $AmCl_2$ ($PbCl_2$-Struktur, s. u.) die KZ 9, in $AmBr_2$ ($SrBr_2$-Struktur) die KZ 8/7, in AmI_2 (SrI_2-Struktur) die KZ 7 und in $CfBr_2$ die KZ 8/7.

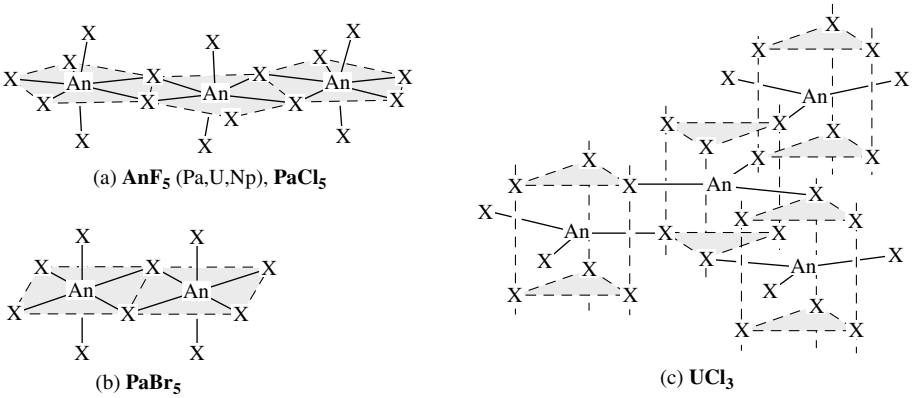


Fig. 400 Strukturen von Actinoidhalogeniden.

Die Trichloride $AnCl_3$ (An = U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es) sowie Tribromide $AnBr_3$ (An = U) kristallisieren in der **„Urantrichlorid-Struktur"**: In ihr sind *dreifach-überkappt-trigonal-prismatische* AnX_9-Baueinheiten paarweise in der in Fig. 400c wiedergegebenen Weise so miteinander verknüpft, dass jeweils ein Basis- und ein überkappendes Halogen einer Einheit das überkappende bzw. Basis-Atom einer anderen Einheit bilden. Dabei fungiert jedes der drei überkappenden Halogene einer Einheit als Basisatom einer von drei anderen Baueinheiten (vgl. mittlere Einheit in Fig. 400c) und jedes der sechs Basishalogene einer Einheit als überkappendes Atom einer von sechs anderen Baueinheiten. Die AnX_9-Einheiten sind ihrerseits über gemeinsame Basisflächen zu Stapeln verknüpft. Insgesamt lassen sich auf diese Weise die AnX_9-Polyeder spannungsfrei zu einer Raumstruktur verbinden. Das X-Teilgitter bildet hierbei eine Packung mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatischen Lücken, die teilweise mit An besetzt, teilweise unbesetzt sind. Die UCl_3-Struktur wird nicht nur von den erwähnten Actinoidhalogeniden, sondern auch von einigen Lanthanoidtrichloriden $LnCl_3$ (Ln = La bis Gd), -tribromiden $LnBr_3$ (Ln = La, Ce, Pr), -trihydroxiden $Ln(OH)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb) und von $Y(OH)_3$ eingenommen. Von der UCl_3-Struktur leitet sich die **„Bleidichlorid-Struktur"** dadurch ab, dass die Blei-Ionen an die Stelle der Uran-Ionen treten und zudem noch die erwähnten Lücken der UCl_3-Raumstruktur besetzen. Mit $PbCl_2$-Struktur kristallisieren außer $PbCl_2$ und $PbBr_2$ etwa auch $AmCl_2$, $EuCl_2$, $SmCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2.

Eigenschaften. Der salzartige Charakter der Actinoidhalogenide wächst mit sinkender Oxidationsstufe des Actinoids und abnehmender Ordnungszahl des Halogens. Dementsprechend stellen die Hexahalogenide vergleichsweise flüchtige Substanzen mit niedrigen Schmelzpunkten, die Trihalogenide wenig flüchtige Substanzen mit hohen Schmelzpunkten dar (vgl. Tab. 185). Mit Ausnahme der Fluoride der vier- und dreiwertigen Actinoide, die wasserunlöslich sind, zerfließen bzw. *hydrolysieren* die Actinoidhalogenide in Kontakt mit *Wasser* (z. B. Bildung von $An^{VI}O_2X_2$, $An^{V}O_2X$, $An^{IV}O_2$, $[An^{III}X_2(H_2O)_6]^+$ $An^{III}OX$, $An^{III}_2O_3$). Die *Hexahalogenide* wirken als starke *Halogenierungsmittel*. Ihre Stabilität nimmt zum PuF_6 hin so stark ab, dass dieses nur bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden kann (AmF_6 ist bereits nicht mehr gewinnbar). Die *Dihalogenide* oxidieren sich an *Luft* und reagieren mit *Wasser* unter H_2-Entwicklung. ThI_2 und ThI_3 zeigen im Unterschied zu den anderen Di- und Trihalogeniden metallischen Glanz sowie elektrische Leitfähigkeit und müssen im Sinne von $Th^{4+}(I^-)_2(e^-)_2$ bzw. $Th^{4+}(I^-)_3(e^-)$ formuliert werden.

Die Actinoidhalogenide bilden eine Reihe von **Halogenokomplexen**. So leiten sich von den „*Trihalogeniden*" ähnlich wie von den Lanthanoid(III)-halogeniden u. a. Komplexe des Typus $M^{I}AnF_4$ (An = U, Pu, Am; *dreifach-überkappt-trigonal-prismatische* An^{3+}-Koordination), $M^{I}_2AnCl_5$ (An = U, Np, Pu; *einfach-überkappt-trigonal-prismatische* An^{3+}-Koordination) und $M^{I}_3AnCl_6$ (An = U, Np, Pu, Bk) sowie $M^{I}_3AnBr_6$ (An = U, Pu; jeweils *oktaedrische* An^{3+}-Koordination) ab. Die „*Tetrahalogenide*" bilden u. a. Fluorokomplexe des Typus AnF_5^- (*dreifach-überkappt-trigonal-prismatische* An^{4+}-Koordination), AnF_6^{2-}/AnF_7^{3-} (9fache An^{4+}-Koordination), AnF_8^{4-} (*dodekaedrische* An^{4+}-Koordination), $An_6F_{31}^{7-}$ (viele Möglichkeiten für An = Th bis Bk). Die Chloro-, Bromo- und Iodokomplexe der vierwertigen Actinoide haben die Zusammensetzung AnX_6^{2-} (An = Th bis Pu, Bk; *oktaedrische* An^{4+}-Koordination). Von den Halogenokomplexen der „*Pentahalogenide*" lassen sich die komplexen Fluoride AnF_6^- (An = Pa, U, Np, Pu), PaF_7^{2-} und PaF_8^{3-} aus wässrigen HF-Lösungen fällen, die Fluorokomplexe AnF_7^{2-} (An = U, Np, Pu) und AnF_8^{3-} (An = U, Np) durch Fluorierung eines Gemischs von $M^{I}F$ und AnF_4 mit Fluor darstellen. Der Bau der Anionen (sechs-, sieben-, acht- bzw. neunfache An^{5+}-Koordination) wird vom Actinoid sowie vom Gegenion diktiert. Interessanterweise ist An = Pa, U, Np in Na_3AnF_8 *kubisch* von Fluorid umgeben. Von den übrigen Halogeniden kennt man nur Komplexe AnX_6^- des fünfwertigen Protactiniums und Urans (*oktaedrische* An^{5+}-Koordination). Unter den „*Hexahalogeniden*" bildet UF_6 die Fluorokomplexe UF_7^-, UF_8^{2-}, UF_9^{3-} und UF_{10}^{4-}.

Sauerstoffverbindungen[7]

Die Actinoide bilden nichtstöchiometrische **Oxide** der Grenzzusammensetzung **AnO_3**, **An_3O_8**, **An_2O_5**, **AnO_2**, **An_2O_3** und **AnO** (vgl. Tab. 186). Darüber hinaus existieren *wasserhaltige Oxide*, *Hydroxide* bzw. *Peroxide* $AnO_4 \cdot xH_2O$ ($\triangleq UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$), $AnO_3 \cdot H_2O$ ($\triangleq AnO_2(OH)_2$), $AnO_2 \cdot xH_2O$ ($\triangleq An(OH)_4$), $An_2O_3 \cdot xH_2O$ ($\triangleq An(OH)_3$) sowie **Oxidhalogenide** des Typus $AnOX_4$, AnO_2X_2, $AnOX_3$, AnO_2X, $AnOX_2$, AnOX.

Darstellung. Das „*Trioxid*" UO_3 (7 Modifikationen), welches als einziges An(VI)-Oxid in wasserfreiem Zustand zugänglich ist, entsteht beim Erhitzen von Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ (gewinnbar durch Lösen von UO_2 in Salpetersäure) auf 600 °C. Erwärmt man andererseits eine wässrige $UO_2(NO_3)_2$-Lösung im Autoklaven auf 300 °C, so bildet sich durch „*Hydrothermalreaktion*" ein Monohydrat $UO_3 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2$ („*Uranyldihydroxid*"; auch gewinnbar aus $UO_2(NO_3)_2$-Lösungen durch Fällung mit schwachen Basen wie Pyridin). Anders als im Falle von U(VI)-Salzen entstehen beim Erhitzen von Np(VI)- und Pu(VI)-Salzen flüchtiger Säuren statt der Trioxide sauerstoffärmere Dioxide. Es lassen sich jedoch durch Oxidation der in Wasser suspendierten Dioxide die Sauerstoffverbindung Np_2O_5 mit Ozon Monohydrate $AnO_3 \cdot H_2O = AnO_2(OH)_2$ („*Neptunyl-*", „*Plutonyldihydroxid*") gewinnen. Im Falle von UO_3 erfolgt die Sauerstoffabgabe erst bei Erhitzen auf 700–900 °C. Es bildet sich hierbei das Oxid U_3O_8, das bei gleichen Temperaturen auch aus UO_2 oder anderen Uranoxiden an der Luft entsteht und zur „*gravimetrischen Uranbestimmung*" genutzt werden kann.

U_3O_8 lässt sich im Wasserstoffstrom bei 700 °C oder im Kohlenmonoxidstrom bei 350 °C auf dem Wege über weitere nichtstöchiometrische Phasen bis zur UO_2-Stufe reduzieren. U. a. wird hierbei die Stufe des „*Pentaoxids*" An_2O_5 durchlaufen, die auch im Falle von Pa und Np existiert und für beide Elemente das höchste, in wasserfreiem Zustand erhältliche Oxid darstellt. Pa_2O_5 entsteht bei Erhitzen von $Pa^{VI}O(OH)_3$ und anderen Pa-Verbindungen an Luft auf 650 °C, Np_2O_5 bei der Oxidation von NpO_2 mit Ozon oder beim Erhitzen von $Np^{VI}O_2(OH)_2$ im Vakuum auf 300 °C.

Eine häufig angewandte Methode zur Gewinnung der „*Dioxide*" AnO_2 besteht in der thermischen Zersetzung der An(IV)-oxalate bzw. im Erhitzen der An(IV)-hydroxide (im Falle von Cm und Cf in einer O_2-Atmosphäre). Zur PaO_2-Darstellung reduziert man Pa_2O_5. Die festen Dioxide zeichnen sich durch besondere Stabilität aus, sodass selbst Elemente wie Pa, Am, Cm, deren An^{4+}-Ionen in wässriger Lösung instabil sind, beständige feste Dioxide bilden. Die ab Pu erhältlichen „*Trioxide*" („*Sesquioxide*") An_2O_3 sind u. a. durch Erhitzen der An(III)-hydroxide, die ab Pa erhältlichen „*Monoxide*" AnO als Oberflächenschichten durch Erhitzen der elementaren Actinoide an der Luft gewinnbar.

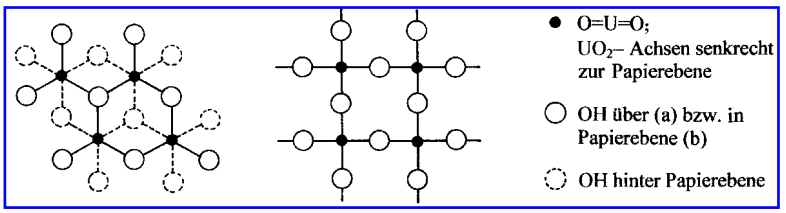
Strukturen (vgl. Tab. 183, S. 1958). Die „Monoxide" MO kristallisieren alle in der „*Steinsalz-Struktur*" („NaCl-Struktur"; *oktaedrische* An^{2+}-Koordination), die „Dioxide" MO_2 in der „*Fluorit-Struktur*" („CaF_2-Struktur"; *kubische* An^{4+}-Koordination), während die „Sesquioxide" M_2O_3 ähnlich wie die Trioxide der Lanthanoide (S. 1943) den *A*-, *B*- oder *C-Oxid-Typ* einnehmen (7fache und/oder 6fache An^{3+}-Koordination).

Wie oben besprochen, nimmt UO_2 beim Erhitzen Sauerstoff bis zur Zusammensetzung $U_3O_8 = UO_{2.67}$ auf. Zunächst – bis zur Stöchiometrie $U_4O_9 = UO_{2.25}$ – werden kubische Lücken im CaF_2-strukturierten UO_2-Kristall von Sauerstoff besetzt. In U_3O_8 (α-Form) sind alle U-Atome 7fach *verzerrt-pentagonal-bipyramidal* von Sauerstoff koordiniert, wobei die pentagonalen UO_7-Bipyramiden über gemeinsame äquatoriale Kanten zu zweidimensionalen Schichten verbunden sind, deren dreidimensionale Verknüp-

Tab. 186 Farben, Schmelzpunkte (°C) und Bildungsenthalpien (kJ/mol) der Actinoidoxide (berechnete Werte in Klammern).[a)]

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
VI	–	–	UO_3 (β-Form)[b)] *orangef.* 650 °C −1220 kJ	$NpO_3 \cdot H_2O$ *schwarz* −1379 kJ	$PuO_3 \cdot H_2O$ *goldbraun*	–	–	–	–	–
V	–	Pa_2O_5 *farblos*	U_2O_5[c)], *schwarz* (−2340 kJ)	Np_2O_5 *dunkelbraun*	–	–	–	–	–	–
IV	ThO_2 *farblos* 3390 °C −1226 kJ	PaO_2 *farblos* (−1109 kJ)	UO_2 *schwarzbraun* 2875 °C −1085 kJ	NpO_2 *braun* 2600 °C −1074 kJ	PuO_2 *gelbgrün* 2390 °C −1056 kJ	AmO_2 *schwarzbraun* −932 kJ	CmO_2 *schwarzbraun* −911 kJ	BkO_2 *beigebraun* (−1021 kJ)	CfO_2 *schwarz* (−858 kJ)	–
III	–	–	–	–	Pu_2O_3 *schwarz* 2085 °C (−1656 kJ)	Am_2O_3 *rotbraun* 2205 °C −1692 kJ	Cm_2O_3 *farblos* 2260 °C −1682 kJ	Bk_2O_3 *gelbgrün* 1920 °C (−1694 kJ)	Cf_2O_3 *gelbgrün* 1750 °C −1653 kJ	Es_2O_3 *farblos* (−1696 kJ)
II[d)]	–	PaO	UO	NpO	PuO	AmO	CmO	BkO	CfO	–

a) Halogenidoxide: UOF_4, $NpOF_4$, $PuOF_4$; UO_2X_2, NpO_2F_2, PuO_2F_2, PuO_2Cl_2, AmO_2F_2; $PaOBr_3$, $UOCl_3$, $UOBr_3$, $NpOF_3$; PaO_2F, PaO_2I, UO_2Cl, UO_2Br; $ThOX_2$, $PaOCl_2$, UOX_2, $NpOCl_2$; UOCl, NpOI, PuOX, AmOX, CmOX, BkOX, CfOX, EsOX. – **b)** $UO_3 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2$: *grüngelb*, $\Delta H_f = -1531$ kJ/mol. – **c)** U_3O_8 (*dunkelgrün*, Smp. 1150°, $\Delta H_f = -3575$ kJ/mol) bildet sich als wichtiges Oxid beim Erhitzen aller Uranoxide an Luft auf 700–900 °C. Es stellt wie U_2O_5 und viele andere Uranoxide im Bereich UO_2 bis UO_3 eine nichtstöchiometrische Phase dar. – **d)** Alle Oxide **MO** *dunkel*, *glänzend*.



(a) **-$UO_2(OH)_2$** (b) **-$UO_2(OH)_2$**

Fig. 401 Strukturen von $UO_2(OH)_2$.

fung über gemeinsame axiale Sauerstoffatome erfolgt. Eine entsprechende Struktur kommt α-UO_3 zu, nur sind einige UO_7-Polyeder nicht mit Uran besetzt. In den anderen sechs UO_3-Modifikationen liegt teils 7fache, teils 6fache, teils 7- und 6fache Koordination vor (δ-UO_3 kristallisiert in der „*ReO_3-Struktur*“ (S. 1630) mit *oktaedrischer* U^{6+}-Koordination). „Uranyldihydroxid“ $UO_2(OH)_2$ („Urantrioxid-Hydrat“ $UO_3 \cdot H_2O$) kristallisiert in drei Formen. In der α-*Form* sind $UO_2(OH)_6$-Polyeder über gemeinsame Kanten in der in Fig. 401a wiedergegebenen Weise zu Schichten verknüpft: Uran(VI) ist hierbei 8fach (*zweifach-überkappt-oktaedrisch*) von 2 axial angeordneten Sauerstoffatomen und 6 äquatorial, an den Ecken eines gewellten Sechsrings lokalisierten Hydroxylgruppen koordiniert. Die β-*Form* (Fig. 401b) besteht andererseits aus Schichten eckenverknüpfter *oktaedrischer* $UO_2(OH)_4$-Einheiten (2 axiale O-Atome, 4 äquatoriale OH-Gruppen). Die γ-*Form* weist eine ähnliche Struktur auf wie die β-Form, die ihrerseits unter leichtem Druck (Erhöhung der Dichte von 5.73 auf 6.73 g/cm^3) in die α-Form übergeht. Analoge Strukturen wie $UO_2(OH)_2$ kommen den anderen Actinoyldihydroxiden zu.

Eigenschaften. Bezüglich der Farben, Schmelzpunkte und Bildungsenthalpien der Actinoidoxide vgl. Tab. 186. Die Oxide stellen gering-flüchtige Substanzen dar (ThO_2 ist das Oxid mit dem höchsten Schmelzpunkt). Sie wirken in Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, als *Basen* und lassen sich (teils unter Oxidation) in Säuren lösen, z. B. ThO_2, NpO_2, PuO_2 in konzentrierter F^--haltiger HNO_3, Pa_2O_5 in Flusssäure, alle Uranoxide in konzentrierter HNO_3 oder $HClO_4$. In stark saurer Lösung existieren **Hydrate** des Typus $[An(H_2O)_n]^{2+/3+/4+}$, $[An^{V}O_2(H_2O)_n]^+$, $[An^{VI}O_2(H_2O)_n]^{2+}$ sowie redoxinstabiles $[An^{VII}O_3(H_2O)_n]^+$ (vgl. S. 1959 f). Bis auf $[An(H_2O)_n]^{2+}$ verwandeln sich diese bei Zugabe von Basen in wasserunlösliche basisch wirkende, säurelösliche (hydratisierte) **Hydroxide** (*Oxidhydrate*) $An(OH)_3$, $An(OH)_4$, $AnO_2(OH)$, $AnO_2(OH)_2$, $AnO_2(OH)_3$ bzw. in unlösliche Oxometallate (s. unten) sowie lösliche, hydratisierte Hydroxometallate $An^{V}O_2(OH)_2^-$, $An^{VI}O_2(OH)_4^{2-}$, $An^{VII}O_2(OH)_6^{3-}$ (vgl. S. 1959 f).

Die wenig charakterisierten Tetrahydroxide $An(OH)_4$ und unbekannten Penta- und Hexahydroxide $An(OH)_5$ und $An(OH)_6$ lassen sich in Form von Alkoholaten $An(OR)_4$ (An = Th, U, Np, Pu), $An(OR)_5$ (An = Pa, U, Np) sowie $An(OR)_6$ (An = U) gewinnen.

Hinsichtlich Alkali- und Erdalkalimetalloxiden vermögen die höheren Actinoidoxide auch als *Säuren* zu wirken. Dementsprechend erhält man **Oxometallate** $BaAn^{IV}O_3$ (An = Th bis Am; Perowskit-Struktur (S. 1527); *oktaedrische* An-Koordination) beim Erhitzen von BaO mit AnO_2, wobei im Falle der Pa-, U-, Np- bzw. Pu-Verbindung unter strengem Ausschluss, im Falle der Am-Verbindung in Gegenwart von Sauerstoff gearbeitet werden muss. *Fünfwertige*, *oktaedrisch* koordinierte Actinoide An = Pa bis Am, Cm? liegen in den Alkalimetall-oxometallaten M^IAnO_3 (Perowskit-Struktur), $M^I_3AnO_4$ (NaCl-Struktur mit Fehlstellen) und $M^I_7AnO_6$ (*hexagonal-dichteste* Sauerstoffpackung) vor. Ihre Darstellung erfolgt durch Erhitzen der An(IV)- bzw. An(V)-oxide mit M_2O in einer Sauerstoffatmosphäre (Ozon im Falle von CmO_2) oder von An(VI)-oxometallaten (s. unten) mit $An^{IV}O_2$.

Die Oxometallatbildung ist mit einer Stabilisierung der höheren Wertigkeitsstufen der Actinoide verbunden. Demgemäß existieren zwar keine An(V)-oxide des Plutoniums und Americiums, aber An(V)-oxometallate. Entsprechendes gilt für die Oxometallate der *sechswertigen* Actinoide An = U bis Am. Es ließen sich hier gemischte Oxide u. a. des Typus $M^I_2AnO_4$, $M^I_4AnO_5$, $M^I_6AnO_6$ bzw. $M^{II}AnO_4$, $M^{II}_2AnO_5$, $M^{II}_3AnO_6$ (meist mit *oktaedrischer* An-Koordination) durch Erhitzen niederer An-oxide mit Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden in einer Sauerstoffatmosphäre synthetisieren. Unter den – besonders eingehend untersuchten – „*Uranaten*" besitzt $CaUO_4$ eine verzerrte α-$UO_2(OH)_2$-Struktur (Fig. 401 a, UO_2-Achsen nicht senkrecht zur Papierebene; O anstelle von OH; Ca^{2+} in Lücken), $SrUO_4$ sowie $BaUO_4$ die β-$UO_2(OH)_2$-Struktur (Fig. 401 b) und Ca_3UO_6 eine Struktur mit isolierten UO_6-Oktaedern. Neben Uranaten sind von U(VI) auch „*Polyuranate*" $M^I_2U_nO_{3n+1}/M^{II}U_nO_{3n+1}$ (n = 2, 3, 6, 7, 13, 16), $M^{II}_2U_3O_{11}$, $M^I_6U_7O_{24}$, $M^I_8U_{16}O_{52}$ bekannt.

Durch Oxometallatbildung lassen sich die Actinoide An = Np und Pu (Am noch fraglich) sogar in ihrer *siebenwertigen* Stufe in Form von $M^I_5AnO_6$ (M^I = Li, Na), $Ba_2M^INpO_6$ (M^I = Li, Na), M^INpO_4 (M^I = K, Rb, Cs), $M^I_3PuO_5$ (M^I = Rb, Cs) stabilisieren (jeweils *oktaedrische* An-Koordination). Die grünbraunen bis schwarzen, in Wasser mit *grüner* Farbe löslichen, in Säuren redoxinstabilen Verbindungen entstehen z. B. beim Erhitzen von AnO_2 mit Li_2O, M^IO_2 oder BaO im Sauerstoffstrom auf 400 bis 250 °C (vgl. S. 1963).

Außer Oxometallaten kennt man von U(VI) und Np(VI) **Peroxometallate** des Typus $M^I_4AnO_2(O_2)_3 \cdot 9H_2O$ (lineare AnO_2^{2+}-Gruppe mit drei Peroxogruppen O_2^{2-} in der äquatorialen Ebene; *hexagonal-bipyramidale* An^{6+}-Koordination mit O-Atomen). Auch bildet sich durch Reaktion von Uranylsalzen mit H_2O_2 bei pH = 3 gelbes *Uranylperoxid* $UO_2(O_2) = UO_4$ als Di- bzw. Tetrahydrat.

Sonstige binäre Verbindungen

Mit *Schwefel*, *Selen*, *Tellur* reagieren die Actinoide unter Bildung dunkelfarbiger **Chalkogenide** der Zusammensetzung **AnY**, $\mathbf{An_3Y_4}$, $\mathbf{An_2Y_3}$, $\mathbf{AnY_2}$ und $\mathbf{AnTe_3}$ (nicht alle Möglichkeiten verifiziert). Es handelt sich wie im Falle der Oxide um nichtstöchiometrische Phasen, wobei die Verbindungen mit Actinoiden in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen halbmetallisches Verhalten zeigen. Mit *Stickstoff* bilden die Actinoide wie die Lanthanoide **Nitride AnN** („NaCl-Struktur"), die übrigen *Pentele* (*Phosphor*, *Arsen*, *Antimon*, *Bismut*) **Pentelide AnZ**, $\mathbf{An_3Z_4}$, $\mathbf{AnZ_2}$. Kombination mit *Kohlenstoff* liefert **Carbide AnC**, $\mathbf{An_2C_3}$, $\mathbf{AnC_2}$, Kombination mit *Bor* **Boride** u. a. des Typus $\mathbf{AnB_4}$, $\mathbf{AnB_6}$, $\mathbf{AnB_{12}}$.

Salze

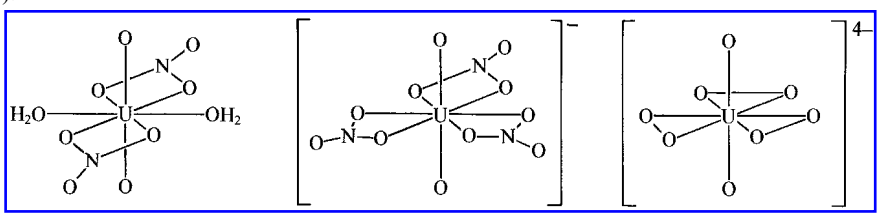
Von den **drei- und vierwertigen Actinoiden** An^{3+} und An^{4+} sind ähnlich wie von den analogen Lanthanoiden $Ln^{3+/4+}$ (S. 1944) Salze mit Anionen der Elementsauerstoffsäuren bekannt, unter denen etwa die „*Oxalate*" und „*Phosphate*" in Wasser unlöslich, die „*Carbonate*", „*Nitrate*", „*Sulfate*", „*Perchlorate*" löslich sind. Wegen der Basizität von CO_3^{2-} erhält man allerdings – mit Ausnahme von $Pu(CO_3)_4^{4-}$ – nur basische An(IV)-Carbonate. Stabile An(IV)-Nitrate $An(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ sind von Th und Pu erhältlich, wobei $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ das wichtigste Salz des Thoriums darstellt (11fach mit 4 zweizähnig wirkenden NO_3-Gruppen und 3 H_2O-Molekülen koordiniertes Th^{4+} bzw. Pu^{4+}). Beide Salze lösen sich in O-Donatoren wie Me_2SO oder Ph_3PO unter Bildung von $An(NO_3)_4(D)_2$ (10fache An^{4+}-Koordination). Von Interesse sind weiterhin die durch Umsetzung der Tetrafluoride AnF_4 mit Aluminiumboranat $Al(BH_4)_3$ erhältlichen „*Boranate*" (*Hydroborate*) $An(BH_4)_4$:

$$AnF_4 + 2Al(BH_4)_3 \rightarrow An(BH_4)_4 + 2AlF_2BH_4.$$

Unter ihnen sind $Np(BH_4)_4$ und $Pu(BH_4)_4$ unbeständig, leichtflüchtig, flüssig und monomer (12fache, *ikosaedrische* An^{4+}-Koordination wie im Falle von $Zr(BH_4)_4$ mit vier dreizähnigen BH_4-Gruppen), $Th(BH_4)_4$, $Pa(BH_4)_4$ und $U(BH_4)_4$ beständig, schwerflüchtig, fest und polymer (14fache, *zweifach-über-*

kappt-hexagonal-antiprismatische An^{4+}-Koordination mit zwei endständigen dreizähnigen und vier brückenständigen zweizähnigen BH_4-Gruppen).

Unter den Salzen $AnO_2^+X^-$ und $AnO_2^{2+}2X^-$ der **fünf- und sechswertigen Actinoide** Pa bis Am wurden Actinoyl(VI)-Verbindungen besonders eingehend untersucht. Sie enthalten *linear* gebaute AnO_2^{2+}-Ionen mit kurzen AnO-Bindungslängen (vgl. S. 1962). Dass hierbei etwa *Uranylverbindungen* UO_2X_2 zum Unterschied von den Chromylverbindungen CrO_2X_2 nicht kovalent, sondern *salzartig* aufgebaut sind, geht daraus hervor, dass sie in wässriger Lösung unter Bildung des gelben Ions UO_2^{2+} dissoziieren, wie durch Absorptions- und Ramanspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Das wichtigste Uranylsalz ist das durch Lösen aller Uranoxide in konzentrierter Salpetersäure erhältliche *Uranyldinitrat-Hexahydrat* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Es zeichnet sich durch Löslichkeit in Ethern, Alkoholen, Ketonen und Estern (z. B. Tributylphosphat) aus, was man zur Trennung des Urans von anderen, durch diese Lösungsmittel nicht in gleicher Weise extrahierbaren Metallnitraten ausnutzt. In $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ist das Uran ähnlich wie in den durch Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2$ mit überschüssigem Nitrat oder mit H_2O_2 erhältlichen Anionen $UO_2(NO_3)_3^-$ und $UO_2(O_2)_3^{4-}$ 8fach, *hexagonal-bipyramidal* koordiniert (vgl. die Strukturbilder a, b und c).



(a) **$[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$** (b) **$[UO_2(NO_3)_3]^-$** (c) **$[UO_2(O_2)_3]^{4-}$**

Erstaunlich stabil sind die *Actinoylphosphate* $M^I(AnO_2)PO_4 \cdot xH_2O$ (M^I = Wasserstoff, Alkali- bzw. $\frac{1}{2}$ Erdalkalimetall; An = U, Np, Pu, Am) und die entsprechenden *Actinoylarsenate*. Die grünen Pu(VI)-phosphate spielen eine gewisse Rolle beim Purex-Prozess (S. 1954) als „nicht-extrahierbare" Komponente, die zitronengelben Am(VI)-phosphate und -arsenate gehören zu den beständigsten sechswertigen Am-Verbindungen.

Salze des Typs $AnO_2^{3+}3X^-$ bzw. $AnO_3^+X^-$ mit den **siebenwertigen Actinoiden** Np und Pu konnten wegen der hohen Oxidationskraft von AnO_2^{3+} bzw. AnO_3^+ bisher nicht dargestellt werden. Es ließ sich aber im Falle des Neptuniums mit der Verbindung $[Co(NH_3)_6]^{3+}[AnO_2(OH)_6]^{3-}$ ein Salz mit anionischer An^{VII}-Komponente gewinnen.

Komplexe

Von den Actinoiden unterschiedlicher Oxidationsstufe kennt man ähnlich wie von den Lanthanoiden zahlreiche Komplexe mit *ein-* und *mehrzähnigen* Liganden. Unter den Verbindungen mit **einzähnigen Liganden** wurden die *Halogenokomplexe* und die *Hydrate* bereits besprochen (s. o.). Insgesamt wirken die Actinoid-Ionen etwas stärker komplexierend als die Lanthanoide. Als *harte Zentren* bilden sie mit F^-, H_2O sowie sauerstoffhaltigen Liganden *starke* Komplexe, während koordinierte Verbindungen mit den schwereren Halogeniden und Chalkogeniden, aber auch mit stickstoffhaltigen Liganden *schwach* sind. Dementsprechend lassen sich in wässriger Lösung zwar koordinierte Wassermoleküle an den Actinoid-Ionen leicht durch Fluorid und gegebenenfalls durch Donatoren mit Sauerstoffligatoren ersetzen, aber nicht durch Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfid usw. (z. B. $U^{4+} + X^- \rightleftharpoons UX^{3+}$: $\log K = 8.96$ (F^-), 0.30 (Cl^-), 0.18 (Br^-); $UO_2^{2+} + X^- \rightleftharpoons UO_2X^+$: $\log K = 4.54$ (F^-), -0.10 (Cl^-), -0.30 (Br^-)). Bezüglich eines bestimmten Liganden wie F^- wächst die Komplexstabilität eines Actinoid-Ions (i) bei gleichen Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufe in Richtung $MO_2^+ < M^{3+}$, $MO_2^{2+} < M^{4+}$, (ii) bei ungleichen Metallzentren gleicher Oxidationsstufe in Richtung zunehmender Ordnungszahl, d. h. abnehmendem Ionenradius (in letzterem Falle beobachtet man jedoch vielfach Irregularitäten). Die Koordinationszahlen der An^{3+}- und An^{4+}-Komplexe sind meist hoch und liegen im Bereich > 6. Entsprechendes gilt für Komplexe der AnO_2^{2+}-Ionen, welche weitere vier, fünf oder sechs Liganden (z. B. H_2O, R_3PO, py, Halogenid) in der Äquatorebene der linearen AnO_2^{2+}-Ionen koordinieren, sodass einschließlich der zwei mit An verknüpften Sauerstoffatome *oktaedrische* 6fach-, *pentagonal-bipyramidale* 7fach- bzw. *hexagonal-bipyramidale* 8fach-Koordination resultiert.

Erhöhte Stabilität kommt den Actinoid-Komplexen mit *zwei-* und *mehrzähnigen* **Chelatliganden** zu. Beispiele bieten Anionen EO_n^{m-} von Elementsauerstoffsäuren, die in Richtung $NO_3^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < PO_4^{3-}$ Chelatkomplexe wachsender Stabilität bilden, z. B. $[An(NO_3)_6]^{2-}$ (*ikosaedrische* Koordination von Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}; *oktaedrische* Anordnung der NO_3-Liganden), $[An(CO_3)_5]^{6-}$ (10fache Koordination von Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}; *trigonal-bipyramidale* CO_3-Anordnung), $[AnO_2(CO_3)_3]^{4-/5-}$ (*hexagonal-bipyramidale* An^{VI}- bzw. An^V-Koordination). Weitere zweizähnige Liganden, die mit An^{4+}-

Ionen Chelatkomplexe bilden, sind *Oxalat* $C_2O_4^{2-}$ und *Diethylthiocarbamat* $Et_2NCS_2^-$. In letzterem Falle erhält man etwa Komplexe des Typs $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (*dodekaedrische* Koordination von Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}). Starke Komplexe werden darüber hinaus mit *β-Diketonaten* $O{\cdots}CR{\cdots}CH{\cdots}CR{\cdots}O^-$ als zweizähnigen Liganden gebildet. Von Interesse sind etwa Komplexe $[An(acac)_4]$ der vierwertigen Actinoide mit Acetylacetonat $O{\cdots}CMe{\cdots}CH{\cdots}CMe{\cdots}O^-$ (*quadratisch-antiprismatische* An^{4+}-Koordination). Sie werden trotz ihrer Wasserlöslichkeit mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff vollständig aus Wasser extrahiert. Das Diketonat $O{\cdots}CR'{\cdots}CH{\cdots}CR''{\cdots}O$ ($R' = C_4H_3$, $R'' = CF_3$) wird zur Extraktion von Plutonium-Ionen aus Wasser in organischen Medien genutzt. Ein wichtiger mehrzähniger Ligand für drei- und vierwertige Actinoide ist schließlich *Ethylendiamintetraacetat* $EDTA^{4-}$ (vgl. S. 1321). EDTA-Komplexe werden zur Trennung von Actinoid-Ionen genutzt; ihre Stärke wächst in Richtung Pu^{3+} bis Cf^{3+} bzw. $An^{3+} < An^{4+}$ bzw. $Np^{4+} < U^{4+}$, Pu^{4+}.

6.2 Organische Verbindungen der Actinoide[8,9]

Eingehender untersucht sind vor allem die organischen Verbindungen der leichten Actinoide Th, Pa und U, doch kennt man auch Organyle von Np, Pu, Am, Cm, Bk und Cf. In ihren organischen Verbindungen weisen die Actinoide im Wesentlichen die Oxidationsstufen + 3 und + 4 auf. Die Bindungen zwischen den 5f-Elementen und Kohlenstoff sind etwas weniger heterovalent (etwas kovalenter) als die zwischen 4f-Elementen und Kohlenstoff (so wirkt etwa UCp_4 im Unterschied zu NaCp, $MgCp_2$ und $LnCp_3$ nicht als Cp^--Übertragungsreagenz). Auch weisen die Actinoide hinsichtlich π-Akzeptorliganden wie CO, CNR, C_6H_6 eine etwas ausgeprägtere Elektronen-Rückbindungstendenz als die Lanthanoide auf. Beide Sachverhalte (geringere Heterovalenz, größere Rückbindungstendenz) sind Folgen der – verglichen mit den Lanthanoid-Ionenradien – größeren Actinoid-Ionenradien und die für Actinoide bereits wesentlichen relativistischen Effekte (S. 340).

Actinoid(II)-organyle.[10] Als Folge der hohen Oxidationskraft von 5f-Elementen ließen sich bisher *keine Diorganyle* AnR_2 der frühen Actinoide mit *σ-gebundenen Organylresten R* erzeugen (die Synthese von Verbindungen AnR_2 mit den späteren, leichter im zweiwertigen Zustande auftretenden Actinoiden wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden An-Mengen noch wenig eingehend studiert). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die „inverse" Sandwichverbindung (a), in welcher zwei Moleküle des Uran(II)-amids $U(NR_2)_2$ ($NR_2 = NtBu(3,5\text{-}C_6H_3Me_2)$) an Toluol *π-gebunden* vorliegen.

Actiniod(III)-organyle. Triorganyle AnR_3 **mit σ-gebundenen Resten R** sind in der Regel thermolabil. Doch führt die Umsetzung von $An(OR)_3$ (An = U, Np, Pu; $R = 2,6\text{-}C_6H_5tBu_2$) mit $LiCH(SiMe_3)_2 = LiDsi$ zu monomeren, *pyramidal gebauten* Spezies $An(Dsi)_3$, welche im Sinne von (c) eine agostische $CH_2SiMe_2CH_2$—H-Bindung aufweisen. Mithin sind die An^{3+}-Ionen in ihnen *tetraedrisch* von 3 Dsi-Gruppen und einer C—H-Funktion koordiniert (am thermostabilsten ist *königsblaues* $U(Dsi)_3$). Die Triorganyle wirken als starke Lewis-Säuren, weshalb sich durch Reaktion von UCl_3 mit LiDsi nicht $U(Dsi)_3$, sondern das Chloridaddukt $[UCl(Dsi)_3]^-$ bildet.

Leichter zugänglich sind Triorganyle AnR_3 **mit π-gebundenen Resten R** wie C_5H_5 (Cp). *„Tris(cyclopentadienyl)actinoide"* $AnCp_3$ (An = Th bis Cf; aber auch Ac) entstehen durch Reaktion von $AnCl_3$ mit geschmolzenem $BeCp_2$ (die Th-, Pa-, U-Verbindungen sind auch aus $AnCl_3$ und KCp oder $MgCp_2$ zugänglich). Sie zeichnen sich zum Teil durch hohe Radioaktvität aus ($AmCp_3$ leuchtet im Dunkeln!) und sind analog $LnCp_3$ mit frühen bis mittleren Lanthanoiden gebaut (vgl. S. 1946). Als starke Lewis-Säuren addieren sie anionische und neutrale Donatoren z. B. unter Bildung von Cp_3UCl^-, $Cp_3U(BH_4)^-$, Cp_3UR^- (R = H, Me, Bu, *i*Pr, CH_2Ph, Cp usw.), $Cp_3An(THF)$ (An = U, Np, Pu). Die THF-Addukte entstehen im Medium THF direkt aus $AnCl_3$ und NaCp bzw. Cp_3AnCl und Na, die Cp^--Addukte durch elektrochemische Reduktion von $AnCp_4$ (s. unten; vgl. hierzu auch die Reduktion von $Th(C_3H_5)_4$ zum Anion $Th(C_3H_5)_4^-$). Es lassen sich sogar *tetraedrisch gebaute* CO-Addukte $Cp^*_3U(CO)$ und $Cp'_3U(CO)$ gewinnen ($Cp^* = C_5Me_5$; $Cp' = C_5H_4SiMe_3$), deren kurzer U—CO-Abstand und niedrige CO-Valenzschwingungsfrequenz auf deutliche Elektronen-Rückkoordination weisen: $[U{\leftarrow}C{\equiv}O \leftrightarrow U{\leftrightarrows}C{=}O]$. Auch Addukte mit Carbenen wie z. B. $Cp_3U(CHPR_3)$ konnten isoliert werden.

Als Zwischenprodukte der $AnCp_3$-Bildung erhält man Chloride Cp_2AnCl bzw. Cp^*_2AnCl, die sich leicht zu Cp_2AnX bzw. Cp^*_2AnX derivatisieren lassen (X außer Hal z. B. H, Organyl, OR, NR_2; auch

---

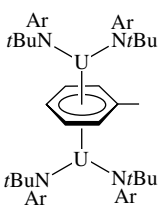
[8] **Literatur.** COMPR. ORGANOMET. CHEM. I/II/III: *„Organoactinides"* (vgl. Vorwort); Ch. Elschenbroich: *„Organometallchemie"* 5. Aufl., Teubner, Stuttgart 2005.

[9] **Geschichtliches.** Mit Cp_3UCl wurde von G. Wilkinson 1956 das erste Actinoidorganyl synthetisiert. Eine große Überraschung war dann das durch A. Streitwieser 1968 gewonnene Uranorganyl $U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2$ (*„Uranocen"*), welches die Klasse der Sandwichverbindungen entscheidend erweiterte. Die hohe Radioaktivität der Transuraniumelemente schränkte die Erforschung der organischen Verbindungen der schweren 5f-Elemente naturgemäß ein.

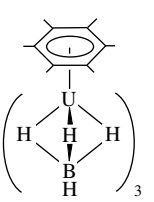
[10] **Niedrigwertige Actinoidorganyle** konnten – anders als niedrigwertige Ln-organyle (S. 1945) – bisher nicht unter normalen Bedingungen isoliert werden. In der Tieftemperaturmatrix ließ sich die Existenz von $U(CO)_6$ nachweisen.

direkt durch Umsetzung von $AnCp_3$ mit HX zugänglich). Entsprechendes gilt wohl für Verbindungen des Typs **$CpAnX_2$**, die aber bisher noch wenig eingehend untersucht wurden. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang der π-Komplex von $U(BH_4)_3$ mit *Hexamethylbenzol* (b).

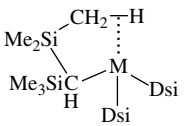
Actinoid(IV)-organyle. Tetraorganyle **AnR_4 mit σ-gebundenen Resten R** sind ähnlich wie die Triorganyle AnR_3 in der Regel thermolabil. So bilden sich etwa als Folge der Umsetzung von UCl_4 mit LiR neben LiCl und elementarem U organische Produkte. Doch ließen sich einige *tetraedrisch gebaute* Th(IV)-organyle wie $Th(CH_2Ph)_4$ (aus $ThCl_4/LiCH_2Ph$ in THF bei $-20^\circ C$) gewinnen. *Donoraddukte* der betreffenden Tetraorganyle verhalten sich etwas thermostabiler. Beispiele hierfür sind etwa: **$[UR_6]^{2-}$** (R = Me, Ph, CH_2SiMe_3; Gegenion z. B. $Li(THF)_4^+$; *oktaedrisch*), **$[ThMe_7]^{3-}$** (Gegenion $Li(tmeda)^+$; *gelbe* pyrophore Substanz, Zers. 82°C; *überkappt-trigonal-prismatisch*), **AnR_4(diphos)** (An = Th, U; R = Me, CH_2Ph; diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$), Beispiele für Derivate **$R_{4-n}AnX_n$** der Tetraorganyle AnR_4 sind: $RAn(Bsa)_3$ (R = H, Me; An = Th, U; Bsa = $N(SiMe_3)_2$), $(PhCH_2)_2U(OCtBu_3)_2$. Leichter zugänglich sind Tetraorganyle **AnR_4 mit π-gebundenen Resten R**. So lassen sich „*Tetra(π-allyl)actinoide*“ $An(C_3H_5)_4$ (d) aus $AnCl_4$ und C_3H_5MgBr gewinnen, wobei das zu $[Th(C_3H_5)_4]^-$ reduzierbare – verglichen mit $U(C_3H_5)_4$ thermostabilere – $Th(C_3H_5)_4$ als hervorragender Katalysator für Arenhydrierungen wirkt. Eingehend untersucht wurden die aus AnF_4 bzw. $AnCl_4$ und KCp oder geschmolzenem $MgCp_2$ sowie $BeCp_2$ zugänglichen „*Tetra(η^5-cyclopentadienyl)actinoide*“ **$AnCp_4$** (An = Th, Pa, U, Np; *tetraedrisch*). Die Einwirkung von Hal_2 oder HX (z. B. in Form von NH_4X) auf $AnCp_4$ führt zu *Derivaten* **Cp_3AnX** (hauptsächlich untersucht mit An = U, aber auch Th, Np). Sie lassen sich einfacher aus den durch Cyclopentadienylierung von $AnCl_4$ mit NaCp oder TlCp zugänglichen Chloriden Cp_3AnCl mit sich anschließender Substitution von Cl^- gegen andere Anionen gewinnen (X^- außer Hal^- z. B. Pseudohal$^-$, BH_4^-, AlH_4^-, OR^-, SR^-, NR_2^-, PR_2^-, NO_3^-, $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, $\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$, H^-, Organyl$^-$, SiR_3^-; mit Na verwandelt sich Cp_3AnCl in $AnCp_3$). Die C-Organyl-Bindungen von Cp_3An(Organyl) insertieren bereitwillig ungesättigte Moleküle wie CO, CNR, CO_2, SO_2. Die von Cp_3UCl durch Bindungsheterolyse ableitbaren Kationen Cp_3U^+ sind in Gegenwart gering basischer Anionen wie BPh_4^-, $Pt(CN)_4^{2-}$ existenzfähig. Verbindungen des Typs **Cp_2AnX_2** lassen sich mit sperrigen Gruppen X unsolvatisiert erhalten (z. B. $Cp_2Th(NEt_2)_2$, $Cp_2U(BH_4)_2$). Wiederum sind Halogenide Cp_2AnHal_2 oder $Cp_2^*AnHal_2$ wichtige Synthone für Derivate (z. B. Bildung des Tetraorganyls $Cp_2^*Th(CH_2tBu)_2$, das bei 50°C in die Verbindung $Cp_2^*Th(—CH_2CMe_2CH_2—)$ mit einem ThC_3-Vierring übergeht, oder Bildung von $Cp_2^*ThH_2$). Acetonitril führt Cp_2UI_2 in das Salz $[Cp_2U(NCMe)_5]^{2+}\,2I^-$ über, worin der Cp_2U^{2+}-Einheit der Bau eines Metallocens zukommt („*Uranocen*“; parallel ekliptisch ausgerichtete η^5-C_5H_5-Reste). Die fünf MeCN-Liganden umgeben das pentagonal-bipyramidal koordinierte U(IV)-Ion als „Gürtel“. Verbindungen **$CpAnX_3$** existieren nur als Addukte mit O- und N-haltigen Donoren.



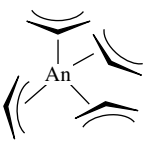
(a) (^{6}-C_6H_5Me){$U(NR_2)$}$_2$ (Ar = 3,5-$C_6H_3Me_2$)



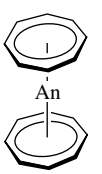
(b) (^{6}-C_6Me_6)$U(BH_4)_3$



(c) **M(Dsi)$_3$** (z.B. Sm, La, U)



(d) **An(** ^{3}-C_3H_5)$_4$ (Th, U)



(e) **An(** ^{8}-C_8H_8)$_2$ (Th, Pa, U, Np, Pu)

Bei den aus $K_2C_8H_8$ und $AnCl_4$ erhältlichen thermostabilen „*Bis(cyclooctatetraen)-actinoiden*“ **$An(C_8H_8)_2$** (An = Th bis Pu) handelt es sich im Sinne von (e) um *Sandwichverbindungen*, in welchen planare C_8H_8-Ringe – ähnlich wie die C_5H_5-Ringe im Ferrocen $Fe(C_5H_5)_2$ (S. 1850) – auf beiden Seiten des Actinoids parallel angeordnet sind. Sie werden aus diesem Grunde ebenfalls (nicht ganz richtig) als Metallocene bezeichnet (isoelektronisch mit $Ac^{IV}(C_8H_8)_2$ sind $Ln^{III}(C_8H_8)_2^-$; auch die Komplexe $An^{IV}(C_8H_8)_2$ lassen sich zu $An^{III}(C_8H_8)_2^-$ reduzieren; An = U, Np, Ph, Am). „*Uranocen*“ $U(C_8H_8)_2$ bildet hydrolysestabile, pyrophore *grüne* Kristalle, die in Kohlenwasserstoffen nur wenig löslich sind. Einen sandwichartigen Bau weist auch das aus $UCl_4/C_7H_8/K$ in 18-Krone-6-haltigem THF zugängliche Anion $[U(C_7H_7)_2]^-$ auf, in welchem naturgemäß kein dreifach negatives Uran und einfach-positives $C_7H_7^+$ vorliegt. Nach quantenchemischen Rechnungen kommt dem Uran in der Verbindung die Ladung +2.54, dem C_7H_7-Liganden die Ladung −1.77 zu. Während sich hiernach die Liganden in $An(C_5H_5)_4$ bzw. $An(C_8H_8)_2$ als $(4n+2)$-Aromaten klassifizieren lassen, trifft Entsprechendes nicht für den Liganden in $[U(C_7H_7)_2]^-$ zu.

Actinoid(V)-organyle. Pentaorganyle AnR_5 mit *fünf σ- bzw. π-gebundenen Resten R* sind noch unbekannt. Uran (V) enthalten wohl die at-Komplexe **$[UR_8]^{3-}$** (R = CH_3, CH_2SiMe_3; Gegenion $Li(OEt_2)_4^+$). Auch bilden sich Verbindungen des Typus $(C_5H_4Me)_3U{=}NAr$ mit fünfwertigem Uran durch Reaktion von *p*- bzw. *m*-Diazidobenzol $C_6H_4(N_3)_2$ mit $(C_5H_4Me)_3U(THF)$.

Kapitel XXXVII

Die Transactinoide („Superschwere Elemente“)[1]

Von der Enträtselung einiger Geheimnisse chemischer Elemente, die viel schwerer als die aus unserer Umwelt zugänglichen sind, träumen Science Fiction Literaten[2] und Naturwissenschaftler schon sehr lange. Nun wurde der Traum zum Erstaunen der wissenschaftlichen Welt in den vergangenen Jahren durch die Arbeiten verschiedener Forscherteams Wirklichkeit. Die Synthese **„Superschwerer Elemente“**, worunter man die nach (*trans*) dem Actinoid Lawrencium (Ordnungszahl 103) im Periodensystem (PS) angesiedelten **„Transactinoide“** (Ordnungszahl > 103) versteht, ist in Laboratorien mit Ionenbeschleunigern gelungen! (Leicht merkbar: Ordnungszahl und Gruppe der Transactinoide 103–118 im PS = 100 + Gruppennummer des Transactinoids; demnach steht etwa das Element 108 („Hassium“) in der 8. Gruppe des PS und ist somit ein Eka-Osmium.)

Geschichtliches Das um 1930 entwickelte Tröpfchenmodell der Kerne (S. 1897), welches eine wachsende Wahrscheinlichkeit der Spontanspaltung mit zunehmender Ordnungszahl und – als Folge hiervon – ein Ende des Periodensystems beim Element 100 vorhersagte, ließ zunächst wenig Hoffnung auf eine Synthese superschwerer Elemente aufkommen. Das *Schalenmodell der Kerne* und insbesondere dessen Kombination mit dem Tröpfchenmodell (S. 1999) sagte dann 20 Jahre später „*Inseln der Stabilität*“ superschwerer Elemente voraus, deren Protonen- oder Neutronenschalen vollständig besetzt sind (z. B. 108, **114**, 120, 126 Protonen und 126, 162, **184** Neutronen; vgl. durchgezogene und gestrichelte Linien in Fig. 187, S. 1983). Nach den kühnsten Vorhersagen sollten superschwere Elemente um $^{298}_{114}$Eka-Blei (vollbesetzte Schalen mit 114 Protonen, 184 Neutronen) aufgrund ihrer großen Halbwertszeiten in der Natur aufzufinden sein, was weltweit eine „goldgräbervergleichbare“ Suche nach ihnen in geeigneten Gesteinen selbst in kleinen Radiochemielabors auslöste.

Die Suche blieb vergeblich (neuere Berechnungen verkürzten die Inselelement-Halbwertszeiten mehr und mehr auf wenige Jahre oder gar bis zu Minuten herab), und die „Alchemisten“ kehrten zu bewährten Traditionen zurück: Geduldig und in mühevoller Kleinarbeit wurde das Periodensystem Schritt um Schritt

---

[1] **Literatur.** S. Hofmann, V. Pershina, D. Trubert, C. LeNaour, A. Türler, K.E. Gregorich, J.V. Kratz, B. und R. Eichler, H.W. Gäggeler, G. Herrmann in M. Schädel (Hrsg.): „*The Chemistry of Superheavy Elements*“, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 2003; B. Fricke, W. Greiner: „*Superschwere Elemente*“, Physik in unserer Zeit **1** (1970) 21–30; B. Fricke: „*Superheavy Elements – A Prediction of Their Chemical and Physical Properties*“, Struct. Bonding **21** (1975) 89–144; G. Herrmann: „*Synthese schwerster chemischer Elemente – Ergebnisse und Perspektiven*“, Angew. Chem. **100** (1988) 1471–1491; Int Ed. **27** (1988) 1417; G. Münzenberg: „*Die schalenstabilisierten schwersten chemischen Elemente*“, Spektrum der Wissenschaft, Heft 9 (1988) 42–52; V.G. Pershina: „*Electronic Structures and Properties of the Transactinides and Their Compounds*“, Chem. Rev. **96** (1996) 1977–2010; V.G. Pershina: „*The chemistry of the superheavy elements and relativistic effects*“, in P. Schwerdtfeger (Hrsg.) „*Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2. Applications*“, Elsevier 2004, S. 1–80; S.A. Cotton: „*After the Actinides, then what?*“, Chem. Soc. Rev. **25** (1996) 219–227; J.V. Kratz: „*Chemie der schweren Elemente*“, Chemie in unserer Zeit **29** (1995) 194–206; S. Hofmann: „*Synthesis of Superheavy Elements Using Radioactive Beams and Targets*“, Progress in Particle and Nuclear Physics **46** (2001) 293–302; S. Hofmann, G. Münzenberg: „*The Discovery of the heaviest elements*“, Rev. Modern Physics **72** (2000) 733–767; M. Schädel: „*The Chemistry of Transactinide Elements – Experimental Achievements and Perspectives*“, J. Nucl. Radiochem. Sciences **3** (2002) 113–120; „*The Chemistry of Superheavy Elements*“, Acta Physica Polonica **34B** (2003) 1701–1728; S. Hofmann, G. Münzenberg, M. Schädel: „*On the Discovery of Superheavy Elements*“, Nucl. Physics News **14** (2004) 5–13; A. Türler, A.B. Yakushev: „*Superheavy Element Chemistry*“, Nucl. Physics News **14** (2004) 14–22; S. Hofmann: „*Über die Entdeckung der Superschweren Elemente*“, Phys. Journal **5** (2005) 37–43; M. Schädel: „*Chemie superschwerer Elemente*“, Angew. Chem. **118** (2006) 378–414; Int. Ed. **45** (2006) 368; L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Hrsg.): „*The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*“, Springer, Dordrecht 2006.

[2] **Literatur.** Vgl. z. B. Hans Dominik: „*Atomgewicht 500*“, Heyne Verlag Bd. 8112 (1997) 3-453-13375-7 ISBN.

erweitert. Es folgte ab ca. 1960 bis heute die „*Entdeckung*“ (richtiger „*Ersterzeugung*“) von nahezu 20 neuen Elementen. Und zwar wurden die Transfermium-Elemente Md (Ordnungszahl 101), No (102), Lr (103) (vgl. S. 1949), dann die Transactinoide **Rutherfordium** Rf (104), **Dubnium** Db (105), **Seaborgium** Sg (106) in den Jahren von 1955 bis 1974 am „Lawrence Berkeley National Laboratory“ (LBNL) – teilweise in Zusammenarbeit mit einem Forscherteam vom „Lawrence Livermore National Laboratory“ (LLNL), beide in Kalifornien – sowie am „Joint Institute for Nuclear Research“ (JINR) in Dubna, 120 km nördlich von Moskau, erstmals durch Bombardierung dünner Schichten u. a. von Oxiden, Fluoriden des Plutoniums, Curiums, Californiums und Einsteiniums mit stark bechleunigten B-, He-, C-, O- und Ne-Ionenstrahlen gewonnen. Danach bestrahlte man in Dubna, aber auch bei der „Gesellschaft für Schwerionenforschung“ (GSI) in Darmstadt, nahe Frankfurt, am dort stehenden **Uni**versal **L**inear **Ac**celerator (UNILAC) ab 1976 Targets aus Blei und Bismut mit – auf 10 % der Lichtgeschwindigkeit – beschleunigten Ti-, Cr-, Fe-, Ni- und Zn-Ionen. Hierbei erzeugte das GSI-Forscherteam 1981 erstmals **Bohrium** Bh (Ordnungszahl 107), 1984 **Hassium** Hs (108), 1982 **Meitnerium** Mt (109), 1994 **Darmstadtium** Ds (110) sowie **Röntgenium** Rg (111) und 1996 **Eka-Quecksilber** Eka-Hg (112), ferner ein Forscherteam am „Institute of Physical and Chemical Research“ (RIKEN) in Wako, nahe Tokio, im Jahre 2004 **Eka-Bor** (113). Des Weiteren bestrahlten Forscher am JINR (Dubna) in den Jahren 1998 bis heute Targets aus Plutonium, Americum und Californium mit Ca-Ionenprojektilen; sie fanden hierbei offensichtlich die Elemente **Eka-Blei** (114), **Eka-Bismut** (115), **Eka-Polonium** (116) und – noch unsicher – **Eka-Radon** (118). Das Element 113 entstand hierbei als Tochterprodukt des Elements 115 bei einer Messung im Jahre 2004 (es ist bisher unentschieden, ob Eka-Bor zuerst in Riken oder aber in Dubna „gesehen“ wurde). Bezüglich weiterer Einzelheiten zur „Darstellung“ der Transactinoide siehe das nachfolgende Unterkapitel, bezüglich einer Übersicht über bisher erzeugte Transactinoide Fig. 187, S. 1983.

1 Erzeugung und Radiochemie der Transactinoide

1.1 Allgemeines zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide

Die Transactinoide werden im Zuge des Durchtritts beschleunigter *Ionenstrahlen* durch dünne *Folien eines anderen Elements* („*Target*“) auf dem Wege der *Kernfusion* erzeugt.

Apparatives. Die Schwerionenerzeugung erfolgt einschließlich der Trennung und dem Nachweis der betreffenden Ionen in Geräten, die *Massenspektrometern* bzw. *-separatoren* (vgl. S. 62) ähnlich sind. In der **Ionenquelle** dieser Apparaturen werden die Projektilstrahlen erzeugt. Im Falle des UNILAC in Darmstadt (GSI) dient hierzu eine *Elektron-Zyklotron-Resonanz-Quelle* (EZR-Quelle), welche stabile hohe Projektilströme hochpositiv geladener Ionen liefert. Dadurch kann die **Ionenbeschleunigung** bis auf 10 % der Lichtgeschwindigkeit mit geringem Aufwand erfolgen (Ströme bis zu 6×10^{12} Ionen pro Sekunde) und der Materialverbrauch (0.5–2 mg/h) gering gehalten werden (die benötigten isotopenangereicherten Ausgangsstoffe sind meist sehr teuer). Inzwischen wurde in Dubna unter Leitung von Y. T. Oganessian eine EZR-Ionenquelle gebaut, die bei einem Materialverbrauch von 0.3 mg/h Ströme bis zu 8×10^{12} Ionen pro Sekunde liefert, allerdings sind die Ionenströme im Pulsbetrieb bei GSI deutlich höher als in Dubna.

Die *Trennung der Ionenstrahlen*, welche die Targets verlassen, in solche aus „gesuchten“ *superschweren Elementionen* und „störenden“ Projektilionen bzw. „ebenfalls gebildeten“ Kernbruchstückionen erfolgt dann durch „*Schwerionenseparation*“ in elektrischen und magnetischen Feldern (vgl. Massenspektrometrie, S. 62). Ein Forscherteam um P. Armbruster, S. Hofmann und G. Münzenberg entwickelte hierzu in Darmstadt (GSI) zur **Ionentrennung** am UNILAC einen 11 m langen **s**eperator of **h**eavy **i**on reaction **p**roducts (SHIP). Die Flugzeit der Fusionsprodukte durch dieses System, welche naturgemäß die gerade noch messbare Lebensdauer von Nukliden bestimmt, beträgt ca. 1 Mikrosekunde. Die Projektile treten durch dünne Trägerfolien aus Kohlenstoff (0.2 µm), auf denen das Targetmaterial (Pb, Bi) aufgedampft ist (Schichtdicke ca. 0.4 µm), in das SHIP. Die beschichteten Trägerfolien sind ihrerseits in ein sich 1.125 mal pro Minute drehendes Rad in Form von mehreren bananenförmigen Segmenten eingespannt. Das Drehen des Rads führt selbst bei hoher Projektilintensität nicht zum Schmelzen der Pb- bzw. Bi-Targets (Smp. 327 bzw. 271 °C; für Ströme bis zu 6×10^{13} Ionen pro Sekunde sollte man besser PbS- bzw. Bi_2O_3-Targets (Smp. 1118 bzw. 817 °C) nutzen und gegebenenfalls mit Helium vom Druck 1 mbar kühlen). Die Trennung der Fusions- von anderen Projektilstrahlionen erfolgte in Dubna durch ein SHIP-analoges Gerät VASSILISSA (benannt nach einer Fee eines russischen Märchens) und in den letzten Jahren durch einen mit Wasserstoff gefüllten Separator (Dubna Gas-Filled Recoil Separator, DGFRS). Die Targets

bestehen in letzterem Falle zum Teil aus Titan mit darauf – z. B. durch Elektro- oder Molekularplating – aufgebrachten Radionukliden (Pu, Am, Cm, Cf).

Zum **Ionennachweis** dienen schließlich mehrere extrem empfindliche Detektoren, die einzelne, zum Teil nur alle Tage oder Wochen erzeugte geladene superschwere Elementatome sowie deren Zerfallsprodukte und Zerfallshalbwertszeiten registrieren.

Nicht angesprochen wurden im Vorherstehenden eine Vielzahl apparativer Techniken und Entwicklungen, die für *chemische Studien superschwerer Elemente* bedeutungsvoll sind.

Experimentelles. Gewonnen werden die Transactinoide durch *kalte* oder *heiße Fusion*. Im Falle der **kalten Fusion** bestrahlt man Targets aus $^{208}_{82}$Pb oder $^{209}_{83}$Bi mit neutronenreichen mittelschweren Projektilkernen (u. a. Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn) und erzeugt hierbei *wenig-angeregte* „*kalte*" Compoundkerne $\{E^*\}$, die unter *Abgabe* meist nur *eines Neutrons* in die „Verdampfungsrestkerne" übergehen, falls sie sich nicht prompt spalten; z. B.:

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{m}_{k}\mathrm{E} \rightarrow \{^{208+m}_{82+k}\mathrm{E}\}^* \xrightarrow{10^{-14}\,\mathrm{s}} ^{207+m}_{82+k}\mathrm{E} + ^{1}_{0}\mathrm{n}.$$

Im Falle der **heißen Fusion** bestrahlt man andererseits Targets aus radioaktiven, neutronenreichen Actinoiden ($^{232}_{90}$Th, $^{238}_{92}$U, $^{252,244}_{94}$Pu, $^{243}_{95}$Am, $^{248}_{96}$Cm, $^{249}_{98}$Cf, $^{254}_{99}$Es) mit leichten bis mittelschweren Projektilkernen (O, N, F, Ne, Mg, Ca) und erzeugt hierbei *angeregte* „*heiße*" Compoundkerne, die unter *Abgabe* von meist *drei bis fünf Neutronen* in die Verdampfungsrestkerne – also die gewünschten Produkte – übergehen, z. B.:

$$^{244}_{94}\mathrm{Pu} + ^{m}_{k}\mathrm{E} \rightarrow \{^{244+m}_{94+k}\mathrm{Pu}\}^* \xrightarrow{10^{-14}\,\mathrm{s}} ^{239/240/241+m}_{94+k}\mathrm{E} + 3/4/5\,^{1}_{0}\mathrm{n}.$$

Trotz dieser „Neutronenabdampfung" sind die verbleibenden „Restkerne" im Falle der heißen Fusion neutronenreicher, als die durch kalte Fusion erzeugten (vgl. hierzu Fig. 187, S. 1983, rechte Seite). Somit ist es mit heißer Fusion eher möglich, an die ersehnte magische Neutronenzahl 184 und damit an das Zentrum der oben erwähnten „Stabilitätsinsel" heranzukommen oder zumindest langlebigere Isotope superschwerer Elemente zu gewinnen, die man für chemische Reaktionen der Transactinoide benötigt (s. unten). Allerdings sind die Verluste durch prompte Spaltung der Compoundkerne im Falle der heißen Fusion größer als im Falle der kalten.

Alle Transactinoide sind erwartungsgemäß **radioaktiv** und wandeln sich hauptsächlich durch α-*Zerfall* (Aussenden eines He-Kerns) sowie *Spontanspaltung* (**s**pontaneous **f**ission = sf) bzw. selten durch β^+-*Zerfall* sowie *K-Einfang* in protonenärmere Elemente um (Zerfallshalbwertszeiten im Bereich von Mikrosekunden bis zu Stunden; vgl. Fig. 187). Das aus einem Transactinoid durch α-Zerfall (gegebenenfalls β^+ -Zerfall) *neu entstehende Element* ist seinerseits wieder *radioaktiv*, sodass der Zerfall weitergeht und zu **α-Zerfallsreihen** (gegebenenfalls mit β^+-Zerfallszwischenschritten) führt. Diese Ketten können bei Nukliden enden, die durch Spontanspaltung zerfallen, z. B.:

$$^{272}_{111}\mathrm{Rg} \xrightarrow[1.6\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{268}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[42\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{264}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[1.0\,\mathrm{s}]{-\alpha} ^{260}_{105}\mathrm{Db} \xrightarrow[1.5\,\mathrm{s}]{-\alpha} ^{256}_{103}\mathrm{Lr} \xrightarrow[25.9\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots\ldots$$

Aus den bekannten, im Zerfall beobachteten Tochternukliden lassen sich umgekehrt Rückschlüsse auf die Existenz eines erzeugten neuen Nuklids ziehen.

1.2 Spezielles zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide

Rutherfordium Rf („*Eka-Hafnium*", „*Element 104*"). 1964 berichteten G. N. Flerov und Mitarbeiter (Kernforschungszentrum Dubna) erstmals über die Erzeugung einiger Atome von rasch zerfallendem $^{260}_{104}$Eka-Hafnium ($t_{1/2} = 20$ ms) durch „*heiße Fusion*" (Bestrahlung von Pu-Targets mit Ne-Kernen der Energie 115 MeV), dem sie den Namen *Kurchatovium* (Ku) gaben (benannt nach dem russischen Physiker I. W. Kurchatov, 1903–1960). A. Ghiorso und Mitarbeiter in Berkeley konnten die Ergebnisse in dieser Weise nicht bestätigen (möglicherweise hatten die russischen Forscher $^{259}_{104}$Eka-Hf in Händen) und erzeugten dann gemäß (1) in „*heißer Fusion*" $^{257}_{104}$Eka-Hf und $^{259}_{104}$Eka-Hf durch Beschuss von *Californiumtargets* mit *Kohlenstoffkernen* (73 MeV) und später noch $^{261}_{104}$Eka-Hf durch Beschuss von *Curiumtargets* mit *Sauerstoffkernen* (90–100 MeV). Das neue Element 104 bezeichneten die amerikanischen Forscher mit dem – nunmehr allgemein anerkannten – Namen **Rutherfordium Rf** ($^{259}_{104}$Rf entsteht auch in „*heißer Fusion*" durch Beschuss von $^{248}_{96}$Cm mit $^{16}_{8}$O-Kernen, ferner $^{257}_{104}$Rf in „*kalter Fusion*" durch Beschuss von $^{208}_{82}$Pb mit $^{50}_{22}$Ti-Kernen; bzgl. weiterer Isotope vgl. Fig. 187). Die Isotope $^{257,259,261}_{104}$Rf (α-Strahler; $t_{1/2} = 4.7$ s, 3.1 s, 78 s) wurden durch ihre Tochternuklide $^{253,255,257}_{102}$No ($t_{1/2} = 1.7$ m, 3.1 m, 26 s) identifiziert (2).

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{257}_{\mathbf{104}}\mathrm{Rf} + 4\mathrm{n}; \quad {}^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{13}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{259}_{\mathbf{104}}\mathrm{Rf} + 3\mathrm{n};$$
$$^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{261}_{\mathbf{104}}\mathrm{Rf} + 5\mathrm{n}; \tag{1}$$

$$^{257}_{\mathbf{104}}\mathrm{Rf} \xrightarrow[4.7\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{253}_{102}\mathrm{No}; \quad {}^{259}_{\mathbf{104}}\mathrm{Rf} \xrightarrow[3.1\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{255}_{102}\mathrm{No}; \quad {}^{261}_{\mathbf{104}}\mathrm{Rf} \xrightarrow[7.8\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{257}_{102}\mathrm{No}. \tag{2}$$

Die „Entdeckung“ von Element 104 wurde, nach vorausgehendem jahrelangem Ringen um den Entdeckungsanspruch den Teams in Dubna und Berkeley zu gleichen Teilen zugesprochen

Dubnium Db („*Eka-Tantal*“, „*Element 105*“). Atome des Elements Eka-Tantal der Massen 260 und 261 wollen G.N. Flerov und Mitarbeiter am Kernforschungsinstitut in Dubna 1967 durch Beschuss von $^{243}_{95}\mathrm{Am}$ mit $^{22}_{10}\mathrm{Ne}$-Kernen gewonnen haben („*heiße Fusion*“). Die Forscher schlugen für das Element 105, dessen erzeugte Isotope sich nach deren Studien unter α-Strahlung in $^{256,257}_{103}\mathrm{Lr}$ umwandelten, zu Ehren von Niels Bohr den Namen „*Nielsbohrium*“ vor. Von A. Ghiorso und Mitarbeitern in Berkeley konnten die russischen Befunde in dieser Form bis heute nicht bestätigt werden. Es gelang letzteren Forscherteam 1970/71 aber, durch Beschuss von *Californiumtargets* mit *Stickstoffkernen* bzw. *Berkeliumtargets* mit *Sauerstoffkernen* in „*heißer Fusion*“ gemäß (3) je Stunde etwa 6 Atome des Elements 105 mit den Massen 260, 261 und 262 darzustellen. Zu Ehren des Kernforschungszentrums in Dubna erhielt das Element den Namen **Dubnium Db**. Die Isotope $^{260,261,262}_{105}\mathrm{Db}$ gehen als α-Strahler mit $t_{1/2}$ von 1.5 s, 18 s und 34 s in $^{256,267,258}_{103}\mathrm{Lr}$ über (4).

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{260}_{\mathbf{105}}\mathrm{Db} + 4\mathrm{n}; \quad {}^{250}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{261}_{\mathbf{105}}\mathrm{Db} + 4\mathrm{n}; \tag{3}$$
$$^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{16}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{261}_{\mathbf{105}}\mathrm{Db} + 4\mathrm{n}; \quad {}^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{262}_{\mathbf{105}}\mathrm{Db} + 5\mathrm{n}. \tag{4}$$

Für das Element 105 (Db), von dem inzwischen noch einige andere Isotope erzeugt wurden (vgl. Fig. 187), und dessen Entdeckung den Teams in Dubna und Berkeley zu gleichen Teilen zugesprochen wurde, schlugen die amerikanischen Forscher zu Ehren von Otto Hahn – dem Altmeister der Kernchemie – zunächst den Namen „*Hahnium*“ (Ha), die IUPAC-Kommission – zu Ehren von J.F. Joliot, dem Entdecker der künstlichen Radioaktivität (zusammen mit seiner Frau I. Joliot-Curie) – zunächst den Namen „*Joliotium*“ (Jl) vor. Das Isotop $^{262}_{105}\mathrm{Db}$ ist wegen seiner Nutzung für Studien der chemischen Eigenschaften von Db bedeutungsvoll.

Seaborgium Sg („*Eka-Wolfram*“, „*Element 106*“). Die russische Arbeitsgruppe um G.N. Flerov in Dubna berichtete 1974 über ein neues Nuklid, das beim Beschuss von *Bleitargets* mit *Chromkernen* in „*kalter Fusion*“ entstehen soll: $^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{54}_{24}\mathrm{Cr} \rightarrow {}^{261}_{106}\mathrm{Sg} + \mathrm{n}$. Diese Studie wurde jedoch nicht als signifikanter Hinweis auf das Element 106 gewertet. Allein eine ebenfalls im Jahre 1974 durchgeführte Studie der amerikanischen Arbeitsgruppe um A. Ghiorso in Berkeley zur Erzeugung von Atomen dieses Elements durch Beschuss von Californiumtargets durch Sauerstoffkerne in „*heißer Fusion*“ gemäß (5) wird als Entdeckungsexperiment für das Element 106 angesehen. Es zerfällt gemäß (6) unter α-Strahlung zunächst in Rf, dann in No. Des Weiteren ließen sich Isotope der Massen 265 und 266 in „*heißer Fusion*“ durch Bestrahlung von *Curium* mit *Ne-Kernen* erzeugen (5); sie zerfallen mit $t_{1/2}$ von etwa 20 s in Rf (bezüglich weiterer Sg-Isotope vgl. Fig. 187). Das Element 106 erhielt zu Ehren des Kernforschers G.T. Seaborg (Nobelpreis 1951) den Namen **Seaborgium Sg**.

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{263}_{\mathbf{106}}\mathrm{Sg} + 4\mathrm{n}; \quad {}^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{265}_{\mathbf{106}}\mathrm{Sg} + 5\mathrm{n};$$
$$^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{266}_{\mathbf{106}}\mathrm{Sg} + 4\mathrm{n}; \tag{5}$$

$$^{263}_{\mathbf{106}}\mathrm{Sg} \xrightarrow[0.9\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{259}_{104}\mathrm{Rf} \xrightarrow[3.1\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{255}_{102}\mathrm{No} \xrightarrow[3.1\,\mathrm{m}]{-\alpha} \ldots\ldots \tag{6}$$

Zur Untersuchung chemischer Eigenschaften benutzt man die Sg-Nuklide der Massen 265 und 266.

Bohrium Bh („*Eka-Rhenium*“, „*Element 107*“). Die deutsche Arbeitsgruppe um P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) berichtete 1981 über ein Nuklid des Elements 107, das beim Beschuss eines *Bismuttargets* mit *Chromkernen* im UNILAC durch „*kalte Fusion*“ gemäß (7) gewonnen wurde (der einwöchige Beschuss erbrachte *sechs Atome* des Elements). Für das neue Element, von dem noch weitere Isotope erzeugt wurden (vgl. (7) und Fig. 187), schlug das Darmstädter Forscherteam zu Ehren des Atomphysikers Niels Bohr den – inzwischen von der IUPAC-Kommission bestätigten – Namen **Bohrium Bh** vor. Unter α-Strahlung zerfällt $^{262}_{107}\mathrm{Bh}$ im Sinne von (8) in $^{258}_{105}\mathrm{Db}$ und $^{254}_{103}\mathrm{Lr}$.

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{54}_{24}\mathrm{Cr} \rightarrow {}^{262}_{\mathbf{107}}\mathrm{Bh} + \mathrm{n}; \quad {}^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{267}_{\mathbf{107}}\mathrm{Bh} + 4\mathrm{n}; \tag{7}$$

$$^{262}_{\mathbf{107}}\mathrm{Bh} \xrightarrow[0.10\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{258}_{105}\mathrm{Db} \xrightarrow[4.4\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{254}_{103}\mathrm{Lr} \xrightarrow[20\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots. \tag{8}$$

(Möglicherweise sind einige Atomkerne des Elements 107 schon durch Y.T. Oganessian in Dubna gewonnen worden; die Entdeckung der russischen Arbeitsgruppe ist aber außerhalb Russlands umstritten.)

Hassium Hs („*Eka-Osmium*", „*Element 108*"). Im Jahre 1984 konnte die Arbeitsgruppe um P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) durch einwöchigen Beschuss von *Bleitargets* mit *Eisenkernen* am UNILAC in „*kalter Fusion*" gemäß (9) erstmals *drei Atome* des Elements 108 herstellen (unter optimierten experimentellen Bedingungen erbrachte (9) 1994 dann 75 Atome des Elements 108 pro Woche). Für das Element, von dem inzwischen weitere Isotope bekannt sind (vgl. (9) und Fig. 187), schlug das Darmstädter Forscherteam zu Ehren des Landes Hessen den – von der IUPAC anerkannten Namen – **Hassium Hs** vor. Durch α-Strahlung geht $^{265}_{108}$Hs in Sg und Rf über (10).

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \rightarrow {}^{265}_{\mathbf{108}}\mathrm{Hs} + \mathrm{n}; \quad {}^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{26}_{12}\mathrm{Mg} \rightarrow {}^{269,270}_{\mathbf{108}}\mathrm{Hs} + 5 \text{ bzw. } 4\mathrm{n}; \tag{9}$$

$$^{265}_{\mathbf{108}}\mathrm{Hs} \xrightarrow[1.7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{261}_{106}\mathrm{Sg} \xrightarrow[0.23\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{257}_{104}\mathrm{Rf} \xrightarrow[4.7\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{10}$$

Chemische Untersuchungen des Elements wurden bisher mit ^{269,270}Hs durchgeführt.

Meitnerium Mt („*Eka-Iridium*", „*Element 109*"). Nach der gleichen Methode wie Bohrium im Jahre 1981 wurde im Jahre 1982 von der Arbeitsgruppe um P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) erstmals das Element 109 am UNILAC durch Beschuss von *Bismuttargets* mit *Eisenkernen* in „*kalter Fusion*" gewonnen (11). Auf diese Weise bildete sich am 29. 8. 1982 nach einwöchigem Beschuss *ein Atom*, das durch seinen α-Zerfall in $^{262}_{107}$Bh und über den weiteren, bereits bekannten α-Zerfall letzteren Nuklids charakterisiert wurde (12). Auf Vorschlag der Darmstädter Gruppe und der IUPAC-Kommission heißt das neue Element, von dem heute einige weitere Isotope bekannt sind (Fig. 187) – zu Ehren der Atomphysikerin L. Meitner – **Meitnerium Mt**.

$$^{209}_{83}\mathrm{Pb} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \rightarrow {}^{266}_{\mathbf{109}}\mathrm{Mt} + \mathrm{n}; \tag{11}$$

$$^{266}_{\mathbf{109}}\mathrm{Mt} \xrightarrow[7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{262}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[0.10\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{258}_{105}\mathrm{Db} \xrightarrow[4.4\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{12}$$

Darmstadtium Ds („*Eka-Platin*", „*Element 110*"). Nach der bei der Erzeugung von Bohrium bewährten Methhode wurde 1994 von der Gruppe S. Hofmann, P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) erstmals auch das Element 110 am UNILAC durch Beschuss eines *Bleitargets* mit *Nickelkernen* der Masse 62 in „*kalter Fusion*" gewonnen (13). Auf diese Weise bildete sich am 9. 11. 1994 um 16.39 Uhr nach zweitägigem Beschuss das *erste* von *drei Atomen* der Masse 269, die durch ihren α-Zerfall in Hs und Sg charakterisiert wurden (14). In den folgenden Wochen produzierten die Darmstädter dann *neun Atome* des schwereren Isotops der Masse 271 des Elements 110 durch Bestrahlung von *Bleiftargets* mit *Nickelkernen* der Masse 64 (13). Für das Element 110, von dem noch weitere Isotope erzeugt wurden (Fig. 187), schlug die Darmstädter Forschergruppe zu Ehren des GSI-Standorts Darmstadt den – von der IUPAC-Kommission bestätigten – Namen **Darmstadtium Ds** vor.

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{62}_{28}\mathrm{Ni} \rightarrow {}^{269}_{\mathbf{110}}\mathrm{Ds} + \mathrm{n}; \quad {}^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{64}_{28}\mathrm{Ni} \rightarrow {}^{271}_{\mathbf{110}}\mathrm{Ds} + \mathrm{n}; \tag{13}$$

$$^{269}_{\mathbf{110}}\mathrm{Ds} \xrightarrow[0.17\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{265}_{108}\mathrm{Sg} \xrightarrow[1.7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{261}_{106}\mathrm{Sg} \xrightarrow[0.23\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots. \tag{14}$$

Röntgenium Rg („*Eka-Gold*", „*Element 111*"). Am 8. 12. 1994 um 5.49 Uhr gewann die Arbeitsgruppe um S. Hofmann, P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) am UNILAC nach dreitägigem Beschuss eines *Bismuttargets* mit beschleunigten *Nickelkernen* der Masse 64 in „*kalter Fusion*" das *erste* von *drei Atomen* des Elements 111 der Masse 272 (15), die durch den α-Zerfall in Mt und Bh charakterisiert wurden (16). Auf Vorschlag des Darmstädter Forschungsteams und der IUPAC-Kommission heißt das neue Element, von dem inzwischen weitere Isotope erzeugt wurden (vgl. Fig. 187) – zu Ehren des Physikers W.C. Röntgen – **Röntgenium Rg**.

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{64}_{28}\mathrm{Ni} \rightarrow {}^{272}_{\mathbf{111}}\mathrm{Rg} + \mathrm{n}; \tag{15}$$

$$^{272}_{\mathbf{111}}\mathrm{Rg} \xrightarrow[1.6\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{268}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[42\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{264}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[1.0\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots. \tag{16}$$

Element 112 („*Eka-Quecksilber*"). Gut zwei Jahre nach der Entdeckung des Röntgeniums, nämlich am 9. 2. 1996, gelang der Arbeitsgruppe um S. Hofmann, P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) am UNILAC durch Beschuss eines *Bleitargets* mit *Zinkkernen* der Masse 70 in „*kalter Fusion*" Atome des Elements 112 der Masse 277 zu erzeugen (17) und durch deren α-Zerfall in Ds, Hs, Sg, Rf, No und Fm zu charakterisieren (18).

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{70}_{30}\mathrm{Zn} \rightarrow {}^{277}_{\mathbf{112}}\text{Eka-Hg} + \mathrm{n}; \tag{17}$$

$$^{277}_{\mathbf{112}}\text{Eka-Hg} \xrightarrow[0.7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{273}_{110}\mathrm{Ds} \xrightarrow[0.17\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{269}_{108}\mathrm{Hs} \xrightarrow[10\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots\ldots \tag{18}$$

Die Forschungsaktivitäten am UNILAC in Darmstadt aber auch an den Beschleunigern des RIKEN Labors in Wako (Japan) sowie in Dubna (Russland) erbrachten noch weitere neutronenreichere, längerlebige Nuklide von **Eka-Quecksilber**, dem bisher *schwersten Element der äußeren Übergangsmetalle* (vgl. Fig. 187). Ein Name für das Element 112 wird wohl noch im Jahre 2006 von der IUPAC-Kommission vergeben werden.

Element 113 („*Eka-Thallium*“). In einem groß angelegten Versuch gelang es dem Forscherteam am Beschleuniger des RIKEN Labors in Wako (Japan) nach zwanzigwöchiger Bestrahlung eines *Bismuttargets* mit *Zinkkernen* der Masse 70 am 23. 7. 2004 in „*kalter Fusion*“ *ein Atom* des Elements 113 der Masse 278 zu erzeugen (19) und durch dessen α-Zerfall in Rg, Mt usw. zu charakterisieren (20).

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{70}_{30}\mathrm{Zn} \rightarrow {}^{278}_{\mathbf{113}}\text{Eka-Tl} + \mathrm{n}; \tag{19}$$

$$^{278}_{\mathbf{113}}\text{Eka-Tl} \xrightarrow[0.24\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{274}_{111}\mathrm{Rg} \xrightarrow[6.4\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{270}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[6.0\,\mathrm{ms}]{-\alpha} \ldots. \tag{20}$$

Der gemessene *Bildungsquerschnitt* des **Eka-Thalliums** (inzwischen gibt es Hinweise auf zwei weitere Isotope, Fig. 187) ist mit 55 Femtobarn der kleinste bei dieser Art von Kernreaktionen gemessene Wert ($1\,\mathrm{barn} = 10^{-28}\,\mathrm{m}^2$; zum Vergleich: Wirkungsquerschnitt der Bildung von Eka-Hg gemäß Reaktion (17) = 400 Femtobarn).

Elemente 114 bis 118 („*Eka-Blei*“ bis „*Eka-Radon*“). Vom Forscherteam in Dubna wurden in den Jahren von 1998 bis heute Targets aus $^{238}_{92}\mathrm{U}$, $^{242,244}_{94}\mathrm{Pu}$, $^{243}_{95}\mathrm{Am}$, $^{245,248}_{96}\mathrm{Cm}$ sowie $^{249}_{98}\mathrm{Cf}$ mit $^{48}_{20}\mathrm{Ca}$-*Projektilionen* bestrahlt sowie über Zerfallsreihen neu entstandener Nuklide berichtet. Die den jeweiligen Targets entsprechenden neuen Elemente hat diese Experimentiergruppe – bisher nicht allgemein anerkannt – dem $_{\mathbf{114}}$Eka-Blei („*Element 114*“), $_{\mathbf{115}}$Eka-Bismut („*Element 115*“), $_{\mathbf{116}}$Eka-Polonium („*Element 116*“) und – noch unsicher – $_{\mathbf{118}}$Eka-Radon (*Element 118*) zugeordnet (das Tochterprodukt $_{113}$Eka-Thallium von $_{115}$Eka-Bismut soll bei einer Messung im Sommer 2004 – wie oben bereits erwähnt – entstanden sein). Die beobachteten α-Zerfälle der Elemente 114 bis 118 endeten nach mehreren Heliumkerne-liefernden Schritten jeweils mit einer Spontanspaltung, doch in keinem Fall bei einem bekannten Nuklid, was weder die eindeutige Massen- noch die Elementzuordnung der neu erzeugten Nuklide (d. h. die Bestimmung der Ordnungszahl und der im Zuge der heißen Fusion gebildeten Zahl an Neutronen) erlaubte. Verbesserte Experimentiertechniken ergaben allerdings in neuerer Zeit – trotz fehlender Anbindungen von Tochternukliden an bekannte Kerne – in sich konsistente Zuordnungsschemata (bezüglich der bisher – unter Vorbehalt – erzeugten Isotope der Elemente 114 bis 118 vgl. Fig. 187). Hingewiesen sei auf die vergleichsweise hohe Halbwertszeit von 21 s des $^{290}_{114}$Eka-Bleis (magische Zahl von 114 Protonen).

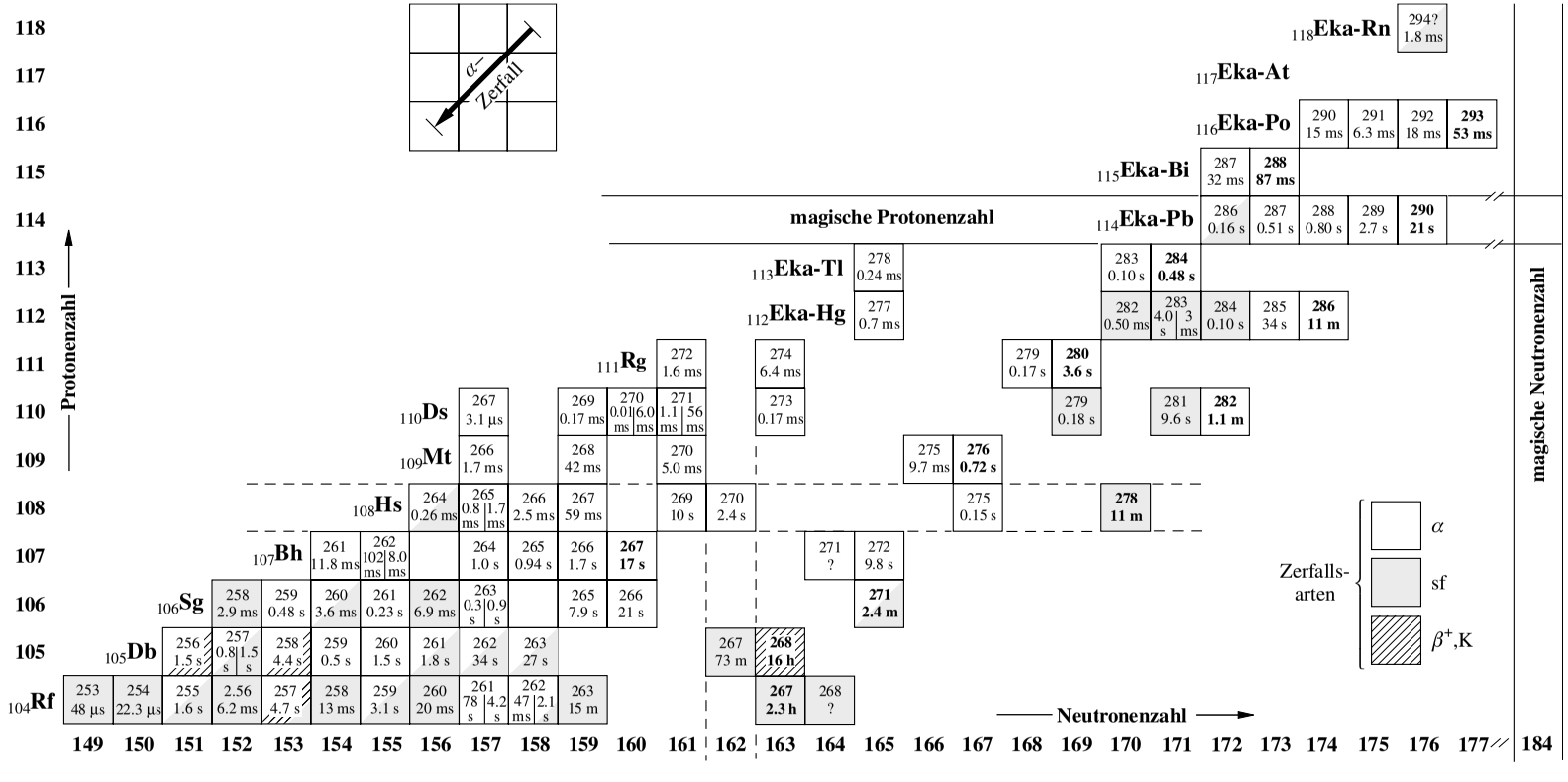
2 Eigenschaften der Transactinoide

Die *physikalischen und chemischen Eigenschaften* der *Transactinoide* sind wegen der winzigen bisher zugänglichen Elementmengen naturgemäß auf *experimentellem Wege sehr schwer zugänglich,* da immer nur einzelne kurzlebige Atome verfügbar sind. Doch ließen sich in den letzten Jahren einige chemische Eigenschaften von Rf, Db, Sg, Bh, Hs erforschen. Einblicke in die Reaktionen der Transactinoide erbrachten demgegenüber *theoretische Studien*. Hiernach unterscheiden sich die Eigenschaften der Elemente 104–118 *nicht prinzipiell*, sondern nur mehr oder weniger *graduell* von ihren leichteren Gruppenhomologen, sodass ihre in den Tafeln I und VI (vgl. Buchdeckelinnenseiten) getroffene Einordnung in das Periodensystem stimmig ist.

2.1 Physikalische Eigenschaften

Die **relativistischen Effekte** spielen bei den schwersten Elementen einer Gruppe eine besonders große Rolle. Sie führen in Atomen – wie auf S. 340 erörtert und in Fig. 402 veranschaulicht – zu einer *energetischen* Aufspaltung der drei p- bzw. fünf d- bzw. sieben f-Orbitale in ein energieärmeres $p_{1/2}$- und zwei energiereichere $p_{2/3}$-Orbitale bzw. zwei energieärmere $d_{3/2}$- und drei energiereichere $d_{5/2}$-Orbitale bzw. drei energieärmere $f_{5/2}$- und vier energiereichere $f_{7/2}$-Orbitale (*relativistischer Spin-Bahn-Effekt*), ferner zu einer energiestabilisierenden s- und $p_{1/2}$-*Orbitalkontraktion* (*direkter relativistischer Effekt*) sowie einer

Tab. 187 Nuklidkarte der Transactinoide: Ordinate/Abszisse = *Protonen-/Neutronenzahl* der durch Kästchen symbolisierten Nuklide. Die Kästchen, die durch ihre „Schraffur" die *Zerfallsarten* des Nuklids wiedergeben (zu $< 5\%$ beschrittene Zerfallswege blieben unberücksichtigt), enthalten die *Massenzahlen* und *Zerfallshalbwertszeiten* der betreffenden Nuklide (bisher längstlebiges Nuklid eines Elements fett; bei 2 aufgeführten Halbwertszeiten bezieht sich der erste/zweite Wert auf die Bildung des Produktkerns im metastabilen/im Grundzustand).



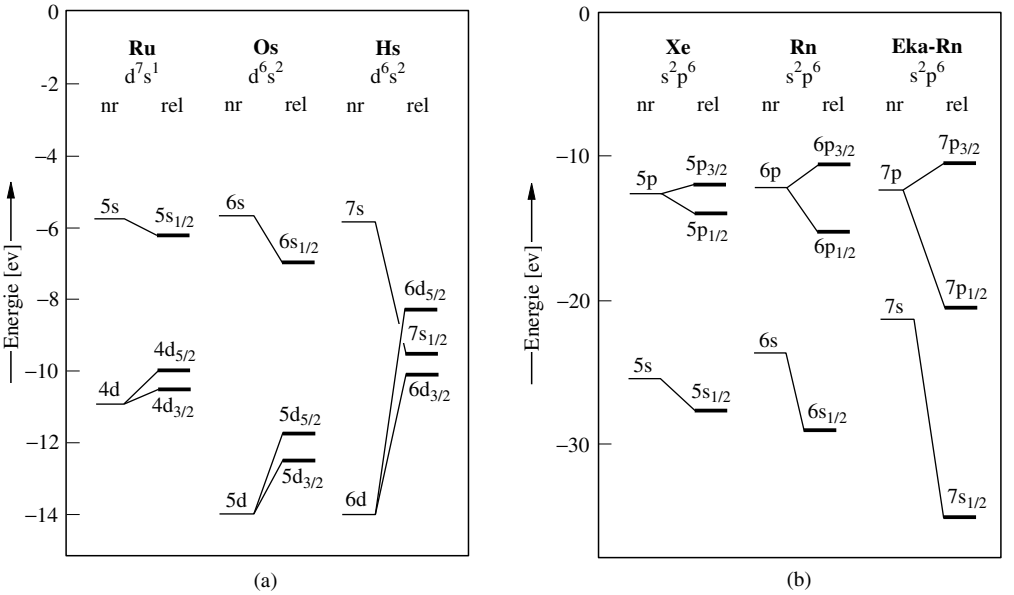


Fig. 402 Nichtrelativistische (nr) und relativistische (rel) Energieniveaus (a) der *n*s und $(n-1)$d Valenzorbitale der Eisengruppenelemente Ru, Os, Hs sowie (b) der *n*s und *n*p Valenzorbitale der Edelgase Xe, Rn, Eka-Rn (die $p_{1/2}$-/$p_{2/3}$-Energieaufspaltung beträgt bei Hs 11.8 eV).

energiedestabilisierenden $p_{3/2}$-, d- und f-*Orbitalexpansion* (*indirekter relativistischer Effekt*). Bei gleicher Hauptquantenzahl n erniedrigt sich die Spin-Bahn-Aufspaltung mit zunehmender Nebenquantenzahl *l*, was bedeutet, dass die $np_{1/2}$-/$np_{2/3}$-Aufspaltung größer ist als die $nd_{3/2}$-/$nd_{5/2}$-Aufspaltung und diese wiederum größer ist als die $nf_{5/2}$-/$nf_{7/2}$-Aufspaltung. Die drei relativistischen Effekte sind von gleicher Größenordnung und verstärken sich – bei vergleichbarer Elektronenkonfiguration einer Elektronenschale – mit dem Quadrat der Kernladungszahl. Die Fig. 402 veranschaulicht diesen Sachverhalt anhand der *n*s- und $(n-1)$d- bzw. *n*s- und *n*p-Valenzorbitale der Elemente Ru, Os, Hs der 8. Gruppe (VIII. Nebengruppe, erste Spalte) bzw. Xe, Rn, Eka-Rn der 18. Gruppe (VIII. Hauptgruppe).

Als Folge der relativistischen Erniedrigung der Energien der 7s-Orbtale bzw. Erhöhung der Energien der 6d-Orbitale liegen die Energieniveaus beider „Valenzorbitale“ bei den superschweren Übergangselementen 104–112 im gleichen Energiebereich (vgl. Fig. 402a, Element Hs), was naturgemäß die gleichzeitige Abgabe der 7s- und 6d-Elektronen dieser Elemente an Reaktionspartner, d. h. die Bildung hoher Elementoxidationsstufen, erleichtert. Der Effekt der ns-Orbital-Kontraktion erreicht innerhalb der 7. Periode beim Element 112 (Eka-Quecksilber) sein Maximum, während dieses Maximums innerhalb der 6. Periode nicht bei Hg (Element 80), sondern bereits bei Au (Element 79) liegt. Das rührt daher, dass die Grundzustands-Elektronenkonfigurationen zwar im Falle der Elemente 111 und 112 (Eka-Au, Eka-Hg) vom gleichen Typ sind ($6d^97s^2$ und $6d^{10}7s^2$), während sich diese im Falle der Elemente Au und Hg typmäßig unterscheiden ($5d^96s^1$ und $5d^{10}6s^2$).

Die sich aus der Reihenfolge der Atomorbitale ergebende **Elektronenkonfiguration** der Atome bestimmt deren *Einordnung in das Periodensystem* und damit deren *chemische Eigenschaften* (s. unten). Eine Abweichung der Elektronenkonfiguration vom „Erwarteten“ weist der linke Periodennachbar des Rutherfordiums Rf (104), das *Lawrencium* Lr (103), auf: die starke relativistische Energieabsenkung des $7p_{1/2}$-Orbitals führt hier zu einem $7s^2p^1_{1/2}$-Zustand anstelle des erwarteten, um 0.16 eV energiereicheren $6d^17s^2$-Zustands (vgl. S. 1877; das leichtere Gruppenhomologe Lu liegt im $5d^17s^2$-Zustand vor). Bedingt durch die relativistische Stabilisierung der 7s-Orbitale besitzen die Elemente 104–112 demgegenüber gemäß Tab. 188 ausnahmslos die „erwarteten“ $6d^x7s^2$-Zustände ($x = 2$–10) und die superschweren Hauptgruppenelemente 113–118 die „erwarteten“ $7s^2p^x$-Zustände ($x = 1$–6). Abweichungen davon beobachtet man hier bei den leichteren Homologen Pt und Au, welche $5d^96s^1$- und $5d^{10}6s^1$-Elektronenkonfigurationen aufweisen (Tab. 188; die nichtrelativistische Elektronenkonfiguration für Rg (Element 111) wäre wie die von Au $d^{10}s^1$). Die relativistische Stabilisierung der $7p_{1/2}$-Elektronen manifestiert sich in einigen „unerwarteten“ *angeregten Zuständen der superschweren Elemente*. So haben Hf und Rf gemäß Tab. 188 gleiche Grundzustände d^2s^2-Hf ($^3F_2$) und d^2s^2-Rf ($^3F_2$), aber unterschiedliche erste angeregte Zustände d^2s^2-Hf* ($^3F_3$) und $d^1s^2p^1_{1/2}$-Rf* ($^3D_2$). Ferner spielt die relativistische Stabilisierung der $p_{1/2}$-Elektronen bei den

nach Eka-Radon folgenden-Elementen eine Rolle. So besitzen die Elemente 121 und 122 die Elektronenkonfigurationen $8s^2 8p^1_{1/2}$ und $7d^1 8s^2 8p^1_{1/2}$ anstelle der energiereicheren „normalen" Konfigurationen $7d^1 8s^2$ und $7d^2 8s^2$. Element 122 ist vorerst das letzte Element, für das eingehende relativistische Berechnungen vorliegen. Nach dem Element 121 komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, dass bei den noch schwereren Elementen die 7d, 6f und 5g-Zustände energetisch so benachbart sind, dass eine Klassifizierung der Elemente aufgrund einfacher Elektronenkonfigurationen schwierig wird.

Die Tab. 188 gibt die **Ionisierungsenergien** der Elemente Hafnium bis Radon (experimentelle Werte) sowie Rutherfordium bis Eka-Radon (berechnete Werte) wieder. In der zweiten Elementreihe durchlaufen die Ionisierungsenergien ein Maximum beim letzten äußeren Übergangsmetall Eka-Hg, wobei der Wert von Eka-Hg einer der höchsten aller Elementatome darstellt (höhere Ionisierungsenergien besitzen N, O, F, Cl, He—Xe). Die Ionisierung der Elemente der 6. und 7. Periode führt von (meist) gleichen Zuständen der ungeladenen, zu teils gleichen, teils unterschiedlichen Zuständen der einfach positiv geladenen Atome z. B.:

4. **Hf/Rf**	5. **Ta/Db**	6. **W/Sg**	7. **Re/Bh**	8. **Os/Hs**	9. **Ir/Mt**	10. **Pt/Ds**	11. **Au/Rg**	12. Gruppe **Hg/Eka-Hg**
d^2s^2-	d^3s^2-	d^4s^2-	d^5s^2-	d^6s^2-	d^7s^2-	d^9s^1/d^8s^2-	$d^{10}s^1/d^9s^2$-	$d^{10}s^2$- **E**
d^1s^2-	d^2s^2-	d^4s^1/d^3s^2-	d^5s^1/d^4s^2-	d^6s^1/d^5s^2-	d^7s^1/d^6s^2-	d^9/d^7s^2-	d^{10}/d^8s^2-	$d^{10}s^1/d^9s^2$- $\mathbf{E}^+$

Als Folge der relativistischen Stabilisierung des $7p_{1/2}$-Orbitals der superschweren Elemente weist Element 113 (Eka-Tl; $7s^2 7p^1_{1/2}$-Konfiguration) eine besonders hohe **Elektronenaffinität** auf (0.68 eV; zum Vergleich Tl: EA = 0.4 eV), während sich Element 114 (Eka-Pb) mit seiner abgeschlossenen Elektronenschale ($7s^2 7p^2_{1/2}$-Konfiguration) edelgasähnlich verhält und eine niedrige Elektronenaffinität (ca. 0 eV), aber eine besonders hohe Ionisierungsenergie (8.54 eV) besitzt, und Element 115 (Eka-Bi $7s^2 7p^2_{1/2} p^1_{3/2}$-Konfiguration) mit einem Elektron im destabilisierten energiereichen $p_{3/2}$-Orbital eine besonders niedrige Ionisierungsenergie (5.58) eV) hat. Auch ist die Elektronenaffinität des Elements 117 (Eka-At; $7s^2 7p^2_{1/2} 7p^3_{3/2}$-Konfiguration) die kleinste der Halogene, die von Element 119 (Eka-Fr; $7s^2 7p^6 8s^1$-Konfiguration) als Folge der relativistischen Stabilisierung des 8s-Zustands die höchste (0.86 eV) der Alkalimetalle (die Ionisierungsenergie von Eka-Fr beträgt 4.53 eV). Wegen der Stabilisierung des 8s-Orbitals von Element 118 (Eka-Rn; $7s^2 7p^6$-Konfiguration) kommt dem Element sogar eine positive Elektronenaffinität von 0.056 eV zu (die **Elektronegativität** von Eka-Rn soll die geringste der Elemente der Edelgasgruppe sein).

Tab. 188 Aufbau der Elektronenhülle sowie Ionisierungsenergien der Elemente Hafnium bis Radon sowie Rutherfordium bis Eka-Radon.

6. Periode des Periodensystems				*7. Periode des Periodensystems*			
Elemente E Nr. E	**Name**	**Elektronenkonfiguration**	**Ionisierungsenergie [eV]**	**Elemente E Nr. E**	**Name**	**Elektronenkonfiguration**	**Ionisierungsenergie [eV]**
72 **Hf**	Hafnium	$Xe + 4f^{14} + 5d^2 6s^2$	6.65	104 **Rf**	Rutherfordium	$Rn + 5f^{14} + 6d^2 7s^2$	6.01
73 **Ta**	Tantal	$Xe + 4f^{14} + 5d^3 6s^2$	7.89	105 **Db**	Dubnium	$Rn + 5f^{14} + 6d^3 7s^2$	6.9
74 **W**	Wolfram	$Xe + 4f^{14} + 5d^4 6s^2$	7.98	106 **Sg**	Seaborgium	$Rn + 5f^{14} + 6d^4 7s^2$	7.8
75 **Re**	Rhenium	$Xe + 4f^{14} + 5d^5 6s^2$	7.88	107 **Bh**	Bohrium	$Rn + 5f^{14} + 6d^5 7s^2$	7.7
76 **Os**	Osmium	$Xe + 4f^{14} + 5d^6 6s^2$	8.71	108 **Hs**	Hassium	$Rn + 5f^{14} + 6d^6 7s^2$	7.6
77 **Ir**	Iridium	$Xe + 4f^{14} + 5d^7 6s^2$	9.12	109 **Mt**	Meitnerium	$Rn + 5f^{14} + 6d^7 7s^2$	8.7
78 **Pt**	Platin	$Xe + 4f^{14} + 5d^9 6s^1$	9.02	110 **Ds**	Darmstadtium	$Rn + 5f^{14} + 6d^8 7s^2$	9.6
79 **Au**	Gold	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} 6s^1$	9.22	111 **Rg**	Röntgenium	$Rn + 5f^{14} + 6d^9 7s^2$	10.6
80 **Hg**	Quecksilber	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} 6s^2$	10.44	112 **Eka**-Quecksilber		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} 7s^2$	11.97
81 **Tl**	Thallium	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^1$	6.11	113 **Eka**-Thallium		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^1$	7.31
82 **Pb**	Blei	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^2$	7.42	114 **Eka**-Blei		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^2$	8.54
83 **Bi**	Bismut	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^3$	7.29	115 **Eka**-Bismut		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^3$	5.58
84 **Po**	Polonium	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^4$	8.42	116 **Eka**-Polonium		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^4$	6.6
85 **At**	Astat	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^5$	9.64	117 **Eka**-Astat		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^5$	7.7
86 **Rn**	Radon	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^6$	10.75	118 **Eka**-Radon		$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^6$	8.7

2.2 Chemische Eigenschaften

Theoretische Vorhersagen. Gemäß dem vorstehenden Unterkapitel schließen sich die 15 Transactinoide mit den Ordnungszahlen 104–118 hinsichtlich ihrer Elektronenkonfigurationen den leichteren Homologen mit den Ordnungszahlen 72–86 an (Ausnahmen Pt, Au; vgl. Tab. 188). Die superschweren Elemente sollten sich demgemäß *chemisch vergleichbar* wie ihre jeweilig leichteren Gruppenhomologen verhalten. Besäße etwa Rutherfordium nicht die Elektronenkonfiguration $6d^27s^2$, sondern $7s^27p_{1/2}^2$, so würde sich das Element in seinen chemischen Eigenschaften vielleicht teilweise nicht wie Hafnium, sondern wie Blei verhalten (wegen der sehr kleinen Promtionsenergie vom $7p_{1/2}$- zum 6d-Zustand und den häufig sehr viel stärkeren Bindungen mit den d-Orbitalen könnte das Verhalten von Rf aber trotzdem Hf-analog sein). Demgemäß können, wie theoretische Studien ergaben, Rf (104), Db (105), Sg (106), Bh (107) und Hs (108) mit den ihrer Gruppennummer entsprechenden **maximalen Wertigkeiten** 4, 5, 6, 7 und 8 auftreten und sollten in der Gasphase Verbindungen wie RfX_4, DbX_5, $DbOX_3$, SgF_6, $SgOX_4$, SgO_2X_2, SgO_3, BhO_3X, HsO_4 bilden (X = Hal). Als höchste Oxidationsstufe erwartet man für Mt (109), Ds (110) und Rg (111) – in Übereinstimmung mit den aufgefundenen höchsten Wertigkeiten der leichteren Homologen – die Werte 6, 6 und 5 (z. B. MtF_6 (bisher unbekannt), DsF_6, RgF_6^-). Als Folge der für Eka-Hg bzw. Eka-Tl hohen relativistischen Effekte sollten beide Elemente – anders als ihre maximal 2- bzw. 3-wertigen leichteren Homologen – auch 4- bzw. 5-wertig auftreten (Bildung von Eka-HgF_4 und Eka-TlF_6^- (bisher unbekannt)), während die Bildung chemischer Verbindungen von Eka-Bi(V), Eka-Po(VI), Eka-At(VII) und Eka-Rn(VIII) nicht mehr möglich sein soll (Bi(V)- und Po(VI)-Verbindungen sind selten und stellen sehr starke Oxidationsmittel dar, At(VII)- und Rn(VIII)-Verbindungen sind unbekannt; es existieren aber I(VII)- und Xe(VIII)-Verbindungen).

Bezüglich der **niedrigen Wertigkeiten** der Elemente 104–118 ergaben theoretische Studien Folgendes: Die stabilsten Oxidationsstufen der Elemente 107–109 sollen in wässriger Lösung 3 (Bh), 4 bzw. 3 (Hs) und 1 (Mt) sein (Rf, Db und Sg sind auch in Lösung bevorzugt 4-, 5-, und 6-wertig). Zugänglich sind offensichtlich des weiteren Verbindungen mit 2-wertigem Eka-Hg (112), 3- bzw. 1-wertigem Eka-Tl (113), 2-wertigem Eka-Pb (114), 3- und 1-wertigem Eka-Bi (115), 4- und 2-wertigem Eka-Po (116), 5-, 3-, 1- bzw -1-wertigem Eka-At (117) und 6-, 4- bzw. 2-wertigem Eka-Rn (118) (das Tetra- bzw. Difluorid von Eka-Rn soll *tetraedrisch* bzw. gewinkelt gebaut sein!). Für die Verbindungen von Eka-Tl(I), Eka-Pb(II), Eka-Bi(I), Eka-Po(II), Eka-At(I, -I) und Eka-Rn(II) erwartet man elektrovalenten (ionischen) Bau, für elementares Ds (Eka-Pt) und Eka-Hg wie für Pt und Hg eine „edles“ Verhalten.

Experimentelle Ergebnisse. Das Studium der chemischen Eigenschaften der superschweren Elemente (bisher Rf, Db, Sg, Bh, Hs) erfordert wegen des meist schnellen radioaktiven Elementzerfalls ein rasches Experimentieren. Demgemäß muss das gebildete superschwere Element schnell in eine Apparatur transportiert werden, wo es zur gewünschten Reaktion gebracht wird (Letzteres ist auch vor oder während des Transports möglich). Es folgt eine Abtrennung des (gegebenenfalls zunächst noch chemisch charakterisierten) Reaktionsprodukts.

Im Falle des **Rutherfordiums** (Element 104) ließ sich auf diese Weise die Bildung der Tetrahalogenide $RfCl_4$ sowie $RfBr_4$ nachweisen, die in Übereinstimmung mit theoretischen – relativistische Effekte einschließenden – Überlegungen flüchtiger als $HfCl_4$ sowie $HfBr_4$ sind, ferner in Anwesenheit von Sauerstoffspuren in weniger flüchtige Oxidhalogenide übergehen ($RfX_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrows RfOX_2 + Cl_2$). In stark HX-saurem Milieu (X = F, Cl, Br) liegt Rf(IV) in Form von Halogenidokomplexen vor, wobei die Tendenz zur Bildung von Fluoridokomplexen in Richtung Zr(IV) > Hf(IV) > Rf(IV) abnimmt.

Für die Pentahalogenide $DbCl_5$ und $DbBr_5$ des **Dubniums** (Element 105), deren Gewinnung wegen ihrer hohen Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit (→ $DbOCl_3$, $DbOBr_3$) experimentell sehr aufwendig ist, wurde anders als für die Tetrahalogenide $RfCl_4$ und $RfBr_4$ – entgegen der theoretischen Vorhersage für die reinen (!) Halogenide – eine geringere Flüchtigkeit als für die leichteren Homologen aufgefunden (möglicherweise waren bisher untersuchte Proben nicht frei von Oxidhalogeniden!). In saurer wässriger Lösung bildet auch Db(V) Halogenidokomplexe, wobei die Fluoridokomplexe stabiler als die Chloridokomplexe und diese stabiler als die Bromidokomplexe sind. Mit wachsender Konzentration von HCl in Wasser bilden Nb(V), Ta(V), Db(V) der Reihe nach Komplexe des Typs $M(OH)_2Cl_4^-$, $MOCl_4^-$, $MOCl_5^{2-}$ und MCl_6^-.

Von **Seaborgium** (Element 106) ließen sich bisher keine Hexahalogenide gewinnen, wohl aber das Dichloriddioxid SgO_2Cl_2, dessen Flüchtigkeit geringer als von WO_2Cl_2 ist, und die hiervon abgeleitete Säure $SgO_2(OH)_2$ (Anion: SgO_4^{2-}), welche bei hoher Temperatur offensichtlich in ihr Anhydrid SgO_3 übergeht (ein dem Uranylkation UO_2^{2+} analoges Seaborgylkation SgO_2^{2+} existiert nicht: Sg ist eben ein Homologes des Übergangsmetalls Wolfram und nicht des Actinoids Uran!). Seaborgium soll eines der schwerflüchtigsten Stoffe oder sogar das schwerstflüchtigste aller bekannten Elemente sein.

Auch von **Bohrium** (Element 107) konnten erwartungsgemäß – wie von den leichteren Elementen der 7. Nebengruppe – bisher keine binären Halogenide (z. B. BhX_7) synthetisiert werden, wohl aber das Chloridtrioxid BhO_3Cl, das hinsichtlich der Flüchtigkeit eine Mittelstellung zwischen SgO_2Cl_2 und HsO_4 ein-

nimmt und das schwerstflüchtige der homologen Chloridtrioxide MO_3Cl (M = Tc, Re, Bh) darstellt. Die von Bh abgeleitete Säure BhO_3OH (Anion BhO_4^-; vgl. MnO_4^-, TcO_4^-, ReO_4^-) ist noch unbekannt.

Das Transactinoid **Hassium** (Element 108) bildet ein Tetraoxid HsO_4, das weniger flüchtig ist als das homologe Tetraoxid OsO_4 und mit NaOH unter Komplexbildung reagiert ($HsO_4 + 2NaOH \leftrightarrows Na_2HsO_4(OH)_2$).

Nach vorläufigen Berichten (Presse, 2006)[3] sollen sich Atome von **Eka-Quecksilber** der Masse 283, welche im Heliumstrom über goldüberzogene Detektoren geblasen werden, wie das homologe (goldamalgambildende) Quecksilber mit dem Gold verbinden.

[3] **Bemerkung.** Die Unsitte, neuere Forschungsergebnisse vor Darlegung in einer begutachteten wissenschaftlichen Originalpublikation zunächst der Presse mitzuteilen, sollte nach Meinung des Buchautors tunlichst unterbunden werden.

Schlusswort
Die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie

Im Verlaufe einer Atomkern-Umwandlung ändert sich zwar die *Verteilung*, nicht aber die *Gesamtzahl* der Ladungs- und Nukleonenzahlen. Daher ist bei allen angegebenen Umwandlungsprozessen die Summe der unteren (Zahl der Ladungseinheiten) bzw. der oberen (Zahl der Nukleonen) Atom-Indizes auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe. Setzt man aber in die Reaktionsgleichung nicht die abgerundeten ganzzahligen, sondern die *genauen Massenzahlen* ein, so ergeben sich *kleine Abweichungen* (vgl. S. 1892). So beträgt beispielsweise bei der auf S. 1908 erwähnten Kernreaktion zwischen „Lithium" und „Wasserstoff":

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \;\rightarrow\; ^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{1}$$

die Summe der genaueren rel. Atommassen auf der linken Seite 7.016005 ($^{7}_{3}$Li) + 1.007825 ($^{1}_{1}$H) = **8.023830**; auf der rechten Seite dagegen 2×4.002603 ($^{4}_{2}$He) = **8.005206**. Das ergibt einen *Massenverlust* von $8.023830 - 8.005206 = 0.018624$ Atommasseneinheiten. Je Mol Lithium verschwinden also bei der Reaktion mit Wasserstoff **18.624 mg** Substanz. Da nach der Einstein'schen *Masse-Energie-Äquivalenzbeziehung*

$$m = \frac{E}{c^2} \tag{2}$$

eine Masse von 1.074 mg einer Energiemenge von 1 Million Faradayvolt äquivalent ist (S. 1892, 1989), entspricht dieser Massenverlust von 18.624 mg einer Energiemenge von $(10^6 \times 18.624) : 1.074 =$ **17.3 MeV/Lithiumatom**. Dies ist aber gerade die *kinetische Energie* der beiden nach (1) aus $^{7}_{3}$Li entstehenden Heliumatome (S. 1908).

Wir ersehen daraus (vgl. S. 20), dass das *Gesetz von der Erhaltung der Masse* nur begrenzte Gültigkeit besitzt und streng genommen ein Grenzfall des *Gesetzes von der Erhaltung der Energie* (S. 48) ist, so wie man das Gesetz von der Erhaltung der Energie als Grenzfall des Gesetzes von der Erhaltung der Masse (S. 15) ansehen kann, da Masse und Energie nur zwei verschiedene Erscheinungsformen der Materie sind. Nur in solchen Fällen, in denen die bei Materie-Umsetzung entwickelten oder aufgenommenen Energiemengen E im Hinblick auf die Gleichung (2) klein sind, gilt das Gesetz von der Erhaltung der Masse praktisch genau. Dies trifft z. B. für alle *normalen chemischen Reaktionen* zu, da deren Reaktionsenthalpie zu klein ist, um sich in Form eines messbaren Massendefekts zu äußern. So beträgt beispielsweise die Reaktionsenthalpie der stark exothermen Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid 394 kJ je Mol Kohlendioxid. Das entspricht einem Massenverlust von 0.0000000044 g je Mol (44 g) Kohlenstoffdioxid, d. h. von 10^{-8} %. Da demgegenüber die von Landolt und von Eötvös zur Prüfung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse benutzten Waagen eine maximale Genauigkeit von „nur" 10^{-6} % erreichten (S. 20), konnte bei chemischen Reaktionen die begrenzte Gültigkeit des Massengesetzes damals nicht festgestellt werden. Erst bei *Kernreaktionen* wie der obigen (1) mit ihren ungeheuren Energieumsätzen ergab sich die Notwendigkeit, den *Gültigkeitsbereich des Gesetzes einzuschränken* und die getrennten Einzelprinzipien der Erhaltung von Masse und Erhaltung von Energie durch das **Gesamtprinzip der Erhaltung von Masse + Energie** zu ersetzen.

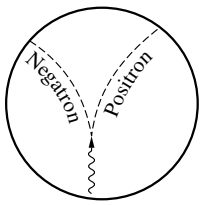


Fig. 403 Schematische Darstellung der Wilson-Aufnahme einer Negatron/Positron-Paarbildung im magnetischen Feld.

Im Falle der Kernreaktion zwischen Lithium und Wasserstoff (1) erfolgt eine *Umwandlung von Masse in Energie*. Auch der umgekehrte Weg einer *Umwandlung von Energie in Masse* ist möglich. So kann man beispielsweise *Photonen*, also *Energie* teilchen, in *Elektronen*, also *Masse* teilchen, verwandeln, sofern die Energie der Lichtquanten groß genug ist. Die Photonen von „rotem" Licht der Frequenz 4×10^{14}/Sekunde (entsprechend einer Energiemenge von 1.6 eV) oder von „ultraviolettem" Licht der Frequenz 20×10^{14}/Sekunde (entsprechend einer Energie von 8 eV) sind allerdings für eine Umwandlung in Elektronen viel zu *energiearm*. Lässt man dagegen Photonen von *mehreren Millionen* eV, wie sie in den γ-Strahlen radioaktiver Substanzen zur Verfügung stehen, auf ein Schwermetall auftreffen, so beobachtet man häufig – wie erstmals I. Curie und F. Joliot 1933 mit γ-Strahlung von $^{208}_{91}$Th der Energie 2.65 MeV nachwiesen – eine **„Elektronen-Paarbildung"**, d. h. die *gleichzeitige Entstehung eines Negatrons und eines Positrons* von einer gemeinsamen Ursprungsstelle aus (Fig. 403). Die Summe der kinetischen Energie beider Teilchen ist dabei um 1.022 MeV kleiner als die der angewandten γ-Strahlung. Es *verschwindet* also je „Mol" Photonen eine *Energiemenge* von 1.022 Millionen Faradayvolt, während gleichzeitig in Form der positiven und negativen Elektronen (Summe der elektrischen Ladung gleich Null) eine äquivalente *Massemenge* von 2×0.5486 (Elektronenmasse) = 1.097 mg *entsteht*, wie es der Masse-Energie-Gleichung (2) entspricht, aus der sich die Äquivalenzbeziehungen

1 Million Faradayvolt (= 96.485 Millionen kJ) ≙ 1.0735 mg Masse
1 mg Masse ≙ 0.93154 Millionen Faradayvolt (= 89.876 Millionen kJ)

ergeben[1]. In Übereinstimmung mit dieser Energiebilanz vermögen sich aus γ-Strahlen von geringerer Energie als 1 MeV keine Elektronenzwillinge zu bilden. Zwangsläufig ergibt sich damit die Schlussfolgerung, dass auf dem geschilderten Wege eine „*Materialisierung von Energie*" stattfindet.

Fig. 403 gibt die Nebelbahn einer Paarbildung in der Wilson-Kammer bei Vorhandensein eines Magnetfeldes wieder. Wie man sieht, werden Negatron und Positron entsprechend ihrer entgegengesetzten Ladung nach verschiedenen Richtungen hin abgelenkt. Durch derartige Nebelaufnahmen und ihre Auswertung wurde das Positron bei der Untersuchung der Höhenstrahlung (S. 1748) von C. D. Anderson im Jahre 1932 erstmals nachgewiesen.

Die Umkehrung der Elektronen-Paarbildung, die Vernichtung („*Annihilation*")[2] der Masse eines Negatrons und Positrons unter Bildung von γ-Strahlen von 1.022 MeV Gesamtenergie je Elektronenpaar („*Zerstrahlung von Materie*") lässt sich – wie erstmals J. Thibaud und F. Joliot 1934 zeigten – ebenfalls verwirklichen. Lässt man Positronen auf die Elektronen einer Aluminium- oder Bleischicht auftreffen, so beobachtet man für jedes sich mit einem Elektron vereinigende Positron 2 Quanten γ-Strahlung von je 0.511 MeV (entsprechend einer

[1] Je g Materie würde bei völliger Zerstrahlung somit eine Energiemenge von 93.154 Millionen Faradayvolt entstehen, welche der Wärmemenge entspricht, die bei der Verbrennung einer $2\frac{1}{2}$ Milliarden mal größeren Masse von Kohle entwickelt würde. Im Uranreaktor, in dem 1‰ der Uranmasse in Energie übergeht, wird je g Uranmasse naturgemäß nur $\frac{1}{1000}$ des maximal denkbaren Energie/Masse-Äquivalentes frei.

[2] nihil (lat.) = nichts.

Wellenlänge von 2.427 pm) oder in anderen Fällen[3] auch 1 Quant γ-Strahlung von 1.022 MeV (entsprechend einer Wellenlänge von $\frac{1}{2} \times 2.427$ pm). Bei der Vereinigung der beiden Elementarteilchen bildet sich, wie M. Deutsch 1951 feststellte, intermediär eine kurzlebige ($< 10^{-6}$ s), dem Wasserstoffatom (Proton + Elektron) vergleichbare „Atomart", das **„Positronium"**-Atom (Symbol: Ps), bei dem Positron und Elektron um den gemeinsamen Masse- und Ladungsschwerpunkt kreisen[4].

Die Myonen und Pionen (S. 1749), die eine 207- bzw. 273fache Elektronenmasse besitzen, sind einer Energiemenge von $207 \times 0.511 = 106$ bzw. $273 \times 0.511 = 140$ MeV äquivalent. Es muss daher analog der Elektronen-Paarbildung unter geeigneten Bedingungen möglich sein, kinetische Energie von $2 \times 106 = 212$ bzw. $2 \times 140 = 280$ MeV zur **Myonen-** und **Pionen-Paarbildung** (Summe der elektrischen Ladung gleich Null) zu nutzen. In der Tat konnte 1948 bei der Beschießung von positiv geladene Elektroden aus Graphit, Beryllium, Kupfer und anderen Elementen mit α-Teilchen von 300–400 MeV Energie die Entstehung derartiger Paare photographisch nachgewiesen werden.

Als besonders weittragend ist das Problem der künstlichen *Verwandlung von Energie in Protonen und Neutronen* (1836.1- bzw. 1838.6fache Elektronenmasse) anzusehen, da hierbei in Wiederholung des „Schöpfungsaktes" die Urbausteine der chemischen Grundstoffe erschaffen werden. Theoretisch ist zur **Protonen-** bzw. **Neutronen-Paarbildung** eine Mindestenergie von 1.88 GeV erforderlich. In der Tat wurde 1955 bei der Beschießung von Kupfer mit Protonen von 6.2 GeV die Bildung von negativen („*Antiprotonen*") und positiven Protonen (Summe der elektrischen Ladung gleich Null) beobachtet, die beim Zusammentreffen unter Bildung von zwei γ-Quanten von je 0.94 GeV Energie pro Protonenpaar zerstrahlen können bzw. – häufiger – in neue Teilchen (vornehmlich Mesonen) und γ-Quanten übergehen. Ein Jahr später (1956) gelang die Darstellung von „*Antineutronen*", die zum Unterschied von den in Protonen und Elektronen (Negatronen) zerfallenden normalen Neutronen spontan in Antiprotonen und Antielektronen (Positronen) übergehen und beim Zusammentreffen mit normalen Neutronen zwei γ-Quanten von je 0.94 GeV Energie ergeben.

Möge sich der Mensch bei der Weiterentwicklung seiner hochfliegenden Pläne zur künstlichen Umwandlung von Energie in Masse und von Masse in Energie stets der Vermessenheit und möglichen Folgen solcher Eingriffe in den natürlichen Schöpfungsablauf unseres Planeten Erde bewusst bleiben!

---

[3] Zum Beispiel bei der Vernichtung von Positronen durch sehr fest an Kerne gebundene Elektronen.

[4] **a)** Man kennt zwei Formen des Positroniums: Energieärmeres (und demgemäß leichteres), kürzerlebiges (1.25×10^{-10} s) „*Parapositronium*" mit antiparalleler Ausrichtung der Spins von Negatron und Positron, sowie energiereicheres (und demgemäß schwereres), längerlebiges (1.4×10^{-7}s) „*Orthopositronium*" mit paralleler Ausrichtung der Elektronenspins. Als Folge des Massen- und Spinerhaltungssatzes zerstrahlt Parapositronium immer in zwei, Orthopositronium in drei Photonen ($E_\gamma^1 + E_\gamma^2 = 0.512 + 0.512 = 1.24$ MeV; $E_\gamma^1 + E_\gamma^2 + E_\gamma^3 = 10.2$ MeV). **b) Literatur.** J. Green, J. Lee: „*Positronium-Chemistry*", Academic Press, New York 1964; H.J. Ache: „*Chemie des Positrons und Positroniums*", Angew. Chem. **84** (1972), 234–255; Int. Ed. **11** (1972) 179; H.J. Ache: „*Positronium and Myonium Chemistry*", Advances in Chem. Series **175**, Am. Chem. Soc. 1979.

Teil E
Anhang

I	**Zahlentabellen**	1993
II	**SI-Einheiten**	1995
III	**Natürliche Nuklide**	1999
IV	**Radien von Atomen und Ionen**	2002
V	**Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen**	2006
VI	**Normalpotentiale**	2007
VII	**Nobelpreise für Chemie und Physik**	2011
VIII	**Nomenklatur der Anorganischen Chemie**	2017

Anhang I

Zahlentabellen

Atomare Konstanten[1]

Größe	Symbol	Wert
Atommasseneinheit	$u = 1\,g/Z_A$	$1.66053886 \times 10^{-27}$ kg $\triangleq$ 931.500848 MeV/c^2
Avogadro Konstante/Avogadro Zahl	N_A/Z_A	6.0221415×10^{23} mol^{-1}/ohne Dim.
Bohr'sches Magneton	$\boldsymbol{\mu_B}$	$9.27400949 \times 10^{-24}$ A m^2 [$\triangleq$ JT^{-1}]
Bohr'scher Radius	r_B, a_0	$5.291772108 \times 10^{-11}$ m
Boltzmann'sche Konstante	k_B	$1.3806505 \times 10^{-23}$ JK^{-1}
Elektron e, relative Masse[2]	M_r(e)	0.00054827990945
Ruhemasse	m_e	$0.00091093826 \times 10^{-27}$ kg
Energieäquivalent	$E_e = m_e \cdot c^2$	0.510998918 MeV
Ladung	e	$1.60217653 \times 10^{-19}$ C
mag. Moment	$\boldsymbol{\mu_e}$	$-1.0011596521931859\,\mu_B \triangleq -9.28476412$ A m^2 [$\triangleq$ JT^{-1}]
Radius	r_e	$< 10^{-19}$ m
Einstein'sche Konstante	$E = N_A \cdot h$	3.990312716 J s mol^{-1}
Elektrische Feldkonst. (Permittivität)	$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 \cdot c^2$	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F m^{-1} [$\triangleq$ C^2 J^{-1} m^{-1}]
Elementarladung	e	$1.60217653 \times 10^{-19}$ C
Elementarlänge, Planck'sche	$\sqrt{G \cdot h/2\pi \cdot c^{-3}}$	1.617×10^{-35} m
Elementarzeit, Planck'sche	$\sqrt{G \cdot h/2\pi \cdot c^{-5}}$	5.394×10^{-44} s
Faraday'sche Konstante	$F = N_A \cdot e$	96485.3383 C mol^{-1}
Gaskonstante	$R = N_A \cdot k_B$	8.314472 JK^{-1} mol^{-1}
		0.0842467 l atm K^{-1} mol^{-1}
		0.0831451 l bar K^{-1} mol^{-1}
Gravitationskonstante	G	6.6742×10^{-11} m^3 kg^{-1} s^{-2}
Kern-Magneton	$\boldsymbol{\mu_K}$	$5.0507866 \times 10^{-27}$ A m^2 [$\triangleq$ JT^{-1}]
Landé-Faktor	$g_e = 2\,\mu_e/\mu_B$	2.0023193043718
Lichtgeschwindigkeit (Vak.)	c	2.99792458×10^8 m s^{-1}
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ H m^{-1}
Molares Gasvolumen	$V_m = RT_0/p_0$	22.41409 l mol^{-1} (bei 1 atm)
		22.71108 l mol^{-1} (bei 1 bar)
Neutron n, relative Masse[2]	M_r(n)	1.00866491560
Ruhemasse	m_n	$1.67492728 \times 10^{-27}$ kg
Energieäquivalent	$E_n = m_n \cdot c^2$	939.565360 MeV
mag. Moment	$\boldsymbol{\mu_n}$	$-1.04187563\,\mu_K \triangleq -1.04187563 \times 10^{-26}$ A m^2 [$\triangleq$ JT^{-1}]
Radius	r_n	$\approx 1.3 \times 10^{-15}$ m
Planck'sche Konstante	h	$6.6260693 \times 10^{-34}$ J s
Proton p, relative Masse[2]	M_r(p)	1.00727646688
Ruhemasse	m_p	$1.67262171 \times 10^{-27}$ kg
Energieäquivalent	$E_p = m_p \cdot c^2$	938.272029 MeV
mag. Moment	$\boldsymbol{\mu_p}$	$2.792847351\,\mu_K \triangleq 1.41060761 \times 10^{-26}$ A m^2 [$\triangleq$ JT^{-1}]
Radius	r_p	$\approx 1.3 \times 10^{-15}$ m
Rydberg'sche Konstante	R_∞	$1.0973731568525 \times 10^7$ m^{-1}
Wasserstoffatom $^1_1$H, rel. Masse	A_r(H)	1.007825032
Ruhemasse	m_H	1.008247×10^{-27} kg
Energieäquiv.	$E_H = m_H \cdot c^2$	938.783 MeV
Ionisierungsenerg.	E_I	13.5984 eV

[1] **Literatur.** International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): „*Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie*", VCH, Weinheim 1996; P.J. Mohr, B.N. Taylor: „*CODATA recommended values of the fundamental physical constants 2002*", Reviews of Modern Physics **7** (2005) 1–107. Das Lehrbuch nutzt in der Regel noch die geringfügig von obigen Werten abweichenden **Konstanten von 1979 bis 1997**.

[2] Daten weiterer **Elementarteilchen** auf S. 1903, **natürlicher Nuklide** auf S. 1999
$M_r(D^+) = 2.013553213$; $M_r(^3He^{2+}) = 3.014932243$; $M_r(^4He^{2+}) = 4.001506179$.

Kosmische Daten

Himmelskörper[a]	mittl. Sonnenabstand [10^6 km]	Durchmesser Äquator [km]	Masse [Erde]	mittlere Dichte [g/cm³]	Rotationszeit um Achse	Rotationszeit um Sonne	mittl. Oberflächen-Temp. [K]	Oberflächen-Druck [bar]	Mondzahl
Merkur	57.9	4879	0.055	5.44	59.6 d	0.24 a	620	–	–
Venus	108.2	12104	0.815	5.27	243.0 d	0.62 a	740	93	–
Erde[b]	149.6	12756	1.000[c]	5.514[d]	23.9 h	1.00 a	290	1	1
Mond	–	3470	0.012	3.342	365.24 d	–[e]	425/125[f]	–	–
Mars	227.9	6794	0.108	3.95	24.6 h	1.88 a	225	0.007	2
Jupiter	778.3	142984	318.36	1.31	9.9 h	11.86 a	170	hoch	12
Saturn	1429.4	120536	95.22	0.70	10.7 h	29.46 a	140	hoch	10
Uranus	2875.0	51118	14.58	1.21	17.2 h	84.01 a	80	hoch	5
Neptun	4504.3	49528	17.26	1.66	16.1 h	164.79 a	80	hoch	2
Pluto	5900.0	2300	0.0017	~1	6.4 d	248.43 a	80	–	–
Sonne[b]	–[g]	1393×10^5	333000	1.409	26 d	–[h]	5500	hoch	–
Universum	–	2.6×10^{23}	$\sim 10^{28}$ [i]	$\sim 10^{-29}$	–	–	–	–	–

a) Alter: Sonne + 8 Sonnenplaneten + Zwergplanet Pluto 4.6×10^9 a, Universum rund 14.5×10^9 a. – **b) Bahngeschwindigkeit:** Erde 29.755 km/s, Sonne 250 km/s; **Druck im Inneren:** Erde 3.6×10^6 bar, Sonne 200×10^9 bar; **Oberfläche:** Erde 5.09×10^8 km² (davon 29.2% Land, 70.8% Meer), Sonne 6.07×10^{12} km². – **c) Erdmasse:** 5.976×10^{21} t. – **d)** Vgl. S. 79. – **e)** Rotation um Erde: 27 d 7 h 43 m 11.5 s. – **f)** Tagseite/Nachtseite. – **g)** Abstand von **Milchstr.-Zentr.** 33000 Lichtjahre = 3×10^{17} km. – **h)** Rotation um Milchstraße: 200×10^6 a. – **i)** Relativistischer **Massenschwund**: 4.14×10^6 t/s; **Strahlungsleistung** 3.72×10^{26} W (= kJ/s).

Wichtige Symbole (vgl. auch atomare Konstanten)

A	Arbeit freie Energie (Helmholtz-Energie) Massenzahl Aktivität des rad. Zerfalls	F	Kraft	$\boldsymbol{\mu}_{mag}$	magnetisches Moment
		G	freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	N	Teilchenzahl
		H	Enthalpie	n	Atomzahl (auch m, o usw.) Molzahl Neutronenzahl
A_r	relative Atommasse	$\boldsymbol{H}$	magnetische Feldstärke		
a	Aktivität	h	Höhe	ν	Frequenz
α	Dissoziationsgrad	η	Überspannung	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\boldsymbol{B}$	magnetische Induktion	I	Stromstärke	p	Druck Protonenzahl
C	molare Wärmekapazität	K	Kraft Gleichgewichtskonstante – Basereaktionen K_B – Gasreaktionen K_p – Lösungsreaktionen K_c – Säurereaktionen K_S	Q	Wärme (auch W)
c	Konzentration			R	Elektrischer Widerstand
χ	Elektronegativität magnetische Suszeptibilität			r	Radius Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\rightarrow}$
d	Durchmesser, Abstand Dichte	k	Konstante Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$	S	Entropie
δ	Partialladung			T	absolute Temperatur
Δ	Differenz (z. B. ΔH = Reaktionsenthalpie $= H_{Produkte} - H_{Edukte}$) Wärmezufuhr bei chem. Reaktionen	L	Löslichkeitsprodukt	t	Celsiustemperatur Zeit
		l	Abstand, Länge	$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
		Λ	molare Leitfähigkeit	U	Elektrische Spannung innere Energie
		λ	Wellenlänge Zerfallskonstante rad. Stoffe	V	Volumen
E	Energie – Aktivierungs E_a – kinetische E_k – potentielle E_p			v	Geschwindigkeit Reaktionsgeschwindigkeit $v_{\rightarrow}$
		M	molare Masse		
		M_r	relative Molekülmasse		
		$\boldsymbol{M}$	Magnetisierung	y	Aktivitätskoeffizient
E_{MK}	elektromotorische Kraft	m	Masse Atomzahl	Z	Ionenladungszahl Kernladungszahl
e	Elementarladung				
ε	Dielektrizitätskonstante Redoxpotential	μ	Dipolmoment magnetische Permeabilität		

Chemische Zahlentabellen

Affinitäten
Elektronen- S. 70; Taf. III–V
Protonen- S. 70
Bindungslängen S. 147, Anh. V
Elektronegativitäten S. 146; Taf. III–V
Energien
Atomisierungs- S. 72; Taf. III–V
Bindungs- S. 143
Dissoziations- S. 385
Hydratations- S. 531
Ionisierungs- S. 94, 111; Taf. III–V
Gleichgewichtskonstanten
Komplexbildungsk. S. 1328
Löslichkeitsprod. S. 215
Säurekonstanten S. 246
Lichtäquivalente S. 101
Normalpotentiale S. 224f; Anh. VI
Radien
Ionen- S. 129; Anh. IV
Kovalenz- S. 138; Anh. IV
Metallatom- S. 114; Anh. IV
van-der-Waals- S. 99; Anh. IV

Anhang II

SI-Einheiten[1]

SI-Grundeinheiten[2]

Physikalische Größe Name	Symbol	SI-Einheit Name	Symbol
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Zeit	t	Sekunde	s
el. Stromstärke	I	Ampere[a)]	A
Temperatur	T	Kelvin[b)]	K
Stoffmenge	n	Mol	mol
Lichtstärke	I_V	Candela	cd

a) Nach dem französischen Physiker und Mathematiker André-Marie Ampère. **b)** Nach dem englischen Physiker Lord Kelvin (Sir William Thomson).

Abgeleitete SI-Einheiten[3]

Physikalische Größe Name	Symbol	SI-Einheit Name	Symbol und Definition	Dimension
Kraft (= Masse × Beschleunigung)	F	Newton[a)]	N ($\triangleq 1\,\mathrm{kg}\cdot 1\,\mathrm{m/s^2}$)	$\mathrm{kg\,m/s^2}$
Arbeit, Energie (= Kraft × Weg)	E	Joule[b)] ($\triangleq$ Wattsekunde)	J ($\triangleq \mathrm{N\cdot m = W\cdot s = C\cdot V}$)	$\mathrm{kg\,m^2/s^2}$
Druck (= Kraft/Fläche)	p	Pascal[c)]	Pa ($\triangleq \mathrm{N/m^2}$)	$\mathrm{kg/m\,s^2}$
Leistung (= Arbeit/Zeit)	P	Watt[d)] ($\triangleq$ Amperevolt)	W ($\triangleq \mathrm{J/s = A\cdot V}$)	$\mathrm{kg\,m^2/s^3}$
Elektrizitätsmenge (Ladung) (= Stromstärke × Zeit)	Q	Coulomb[e)] ($\triangleq$ Amperesekunde)	C ($\triangleq \mathrm{A\cdot s = J/V}$)	$\mathrm{A\cdot s}$
Elektr. Spannung (= Energie/Ladung)	U	Volt[f)]	V ($\triangleq$ J/C)	$\mathrm{kg\,m^2/A\,s^3}$
Elektr. Widerstand (= Spannung/Stromstärke)	R	Ohm[g)]	Ω ($\triangleq$ V/A)	$\mathrm{kg\,m^2/A^2\,s^3}$
Elektr. Leitvermögen (= Stromstärke/Spannung)	G	Siemens[h)] ($\triangleq$ reziproke Ohm)	S ($\triangleq \mathrm{A/V = 1/\Omega}$)	$\mathrm{A^2\,s^3/kg\,m^2}$
Frequenz (= Schwingungszahl/Sekunde)	ν	Hertz[i)]	Hz	1/s

a) Nach dem englischen Physiker und Mathematiker Isaac Newton. – **b)** Nach dem englischen Physiker James Prescott Joule. – **c)** Nach dem französischen Mathematiker Blaise Pascal. – **d)** Nach dem englischen Erfinder James Watt. – **e)** Nach dem französischen Physiker Charles Augustin de Coulomb. – **f)** Nach dem italienischen Physiker Alessandro Volta. – **g)** Nach dem deutschen Physiker Georg Simon Ohm. – **h)** Nach dem Begründer der Elektrotechnik Werner v. Siemens. – **i)** Nach dem deutschen Physiker Heinrich Hertz.

[1] **Literatur.** Vgl. Anm.[1] auf S. 1993.

[2] SI = *S*ystème *I*nternational d'Unités (Abkürzung „SI" seit 1960). Das SI-System wurde vom IUPAC-Konzil in Cortina d'Ampezzo am 7.7.1969 zusammenfassend angenommen.

[3] Abgeleitet aus den SI-Grundeinheiten durch Multiplikation und/oder Division.

Vorsilben zur Bezeichnung von Vielfachen und Teilen einer Einheit

Potenz	Name[a] Abkürzung	Herkunft (g = griech.)	Potenz	Name, Abkürzung	Herkunft (g = gr., l = lat., i = ital., d = dän.)
10^1	**Deka-, da**	deka (g) = zehn	10^{-1}	**Dezi-, d**	decimus (l) = Zehnter
10^2	**Hekto-, h**	hekaton (g) = hundert	10^{-2}	**Zenti-, c**	centisimus (l) = Hundertster
10^3	**Kilo-, k**	chilioi (g) = tausend	10^{-3}	**Milli-, m**	millesimus (l) = Tausendster
10^6	**Mega-, M**	megas (g) = groß	10^{-6}	**Mikro-, μ**[d]	mikros (g) = klein
10^9	**Giga-, G**	gigas (g) = Riese	10^{-9}	**Nano-, n**[e]	nannos (g) = Zwerg
10^{12}	**Tera-, T**	teras (g) = Ungeheuer	10^{-12}	**Piko-, p**[f]	piccolo (i) = klein
10^{15}	**Peta-, P**	penta[b] ohne n	10^{-15}	**Femto-, f**[g]	femten (d) = fünfzehn
10^{18}	**Exa-, E**	hexa[c] ohne h	10^{-18}	**Atto-, a**	atten (d) = achtzehn

a) Deutsche Benennung: 10^3 Tausend, 10^6 Million, 10^9 Milliarde, 10^{12} Billion, 10^{15} Billiarde, 10^{18} Trillion usw. – **b)** $10^{15} = 1000^5$. – **c)** $10^{18} = 1000^6$. – **d)** 1 µm (Mikrometer) = 10^{-6} m wurde früher 1 µ (gesprochen: mü) genannt und als „1 Mikron" bezeichnet. – **e)** 1 nm (Nanometer) = 10^{-9} m wurde früher 1 mµ genannt und als „1 Millimikron" bezeichnet. Die zehnmal kleinere Längeneinheit 0.1 nm = 10^{-10} m nennt man „1 Å". – **f)** 0.1 pm = 10^{-13} m wurde früher auch als „1 X-Einheit" bezeichnet. – **g)** 1 fm = 10^{-15} m wurde früher auch als „1 Fermi" bezeichnet.

Definition der SI-Grundeinheiten

Meter. Ursprünglich (1790) wurde das Meter definiert als der 40millionste Teil eines Erdmeridians, seit 1875 durch den Strichabstand auf einem im Internationalen Büro für Gewichte und Maße in Sèvres bei Paris aufbewahrten Platin-Iridium-Normalstab („*Urmeter*"). Als neuere und genauere Definition des Meters hat eine internationale Kommission 1960 das 1 650 763.73fache der Wellenlänge der von den Atomen des Kryptonisotops $^{86}_{36}\mathrm{Kr}$ beim Übergang vom Zustand $5d_5$ zum Zustand $2p_{10}$ im Vakuum ausgesandten orangeroten Spektrallinie festgelegt. Seit 1983 ist die Grundeinheit der Länge als die Strecke definiert, die Licht im Vakuum während des Zeitintervalls von 1/299 792 458 Sekunden durchläuft.

Kilogramm. 1 Kilogramm ist definiert als die Masse eines im Internationalen Büro für Gewichte und Maße in Sèvres bei Paris aufbewahrten Platin-Iridium-Zylinders („*Urkilogramm*") und wurde ursprünglich der Masse von 1 Liter reinem Wasser bei 4 °C gleichgesetzt. Die Tatsache, dass das Volumen von 1 kg Wasser bei 4 °C in Wirklichkeit nicht 1000, sondern 1000.028 cm^3 beträgt, gab dann 1964 Veranlassung, unter 1 Liter nicht mehr das Volumen von 1 kg Wasser bei 4 °C, sondern das Volumen von 1000 cm^3 zu verstehen.

Sekunde. Unter 1 Sekunde verstand man früher die aus der Erdumdrehung gewonnene „*Weltzeitsekunde*", die gleich dem 86 400sten Teil des mittleren Sonnentages ist. Sie wurde dann, um sich von den Schwankungen der Erdumdrehung unabhängig zu machen, 1956 als der 31 556 925.9747te Teil eines (seinerseits genau definierten) tropischen Sonnenjahres definiert. Seit 1967 definiert man die Sekunde noch genauer als das 9 192 631 770fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustandes von Atomen des Cäsiumisotops $^{133}_{55}\mathrm{Cs}$ entsprechenden Strahlung („*Atomsekunde*").

Ampere. Als 1 Ampere wurde ursprünglich (seit 1908) eine Stromstärke von 1 Coulomb/Sekunde bezeichnet. 1948 wurde diese Definition wie folgt präzisiert: 1 Ampere ist die Stärke eines elektrischen Stroms, der beim Fluss durch zwei im Vakuum parallel im Abstand von 1 m voneinander angeordnete und genauer definierte Leiter zwischen diesen je 1 m Länge des Doppelleiters eine Kraft von 2×10^{-7} N hervorruft.

Kelvin. 1 Kelvin ist der 273.16te Teil der Differenz zwischen der Temperatur des absoluten Nullpunktes der Thermodynamik und der absoluten Temperatur des Tripelpunktes von reinem Wasser. Nach einer 1967 erfolgten internationalen Übereinkunft soll der bis dahin übliche Zusatz Grad (°) bei der Angabe der Kelvintemperaturen entfallen[4].

Mol. Unter 1 Mol eines Stoffs verstand man ursprünglich eine numerisch der relativen Molekülmasse dieses Stoffes entsprechende Gramm-menge. Seit 1969 bedeutet 1 Mol die Stoffmenge eines Systems gegebener Zusammensetzung, die aus ebensovielen kleinsten Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen, Protonen, Radikalen, Formeleinheiten, Photonen usw.) besteht, wie C-Atome in genau 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}\mathrm{C}$ enthalten sind, nämlich Z_A (s. dort).

[4] Die Temperaturskala von A. Celsius gründet sich auf den Schmelz- und Siedepunkt reinen luftgesättigten Wassers bei Atmosphärendruck: Smp. = 0 °C, Sdp. = 100 °C. 1 Celsiusgrad (1 °C) ist dementsprechend der hundertste Teil dieses Temperaturintervalls.

Candela. Ein Candela entspricht derjenigen Lichtstärke, die in senkrechter Richtung von 1/600000stel Quadratmeter eines schwarzen Körpers bei der Temperatur des erstarrenden Platins bei einem Druck von 101325 Nm^{-2} abgestrahlt wird.

Definition abgeleiteter SI-Einheiten

1 Newton ist gleich der Kraft, die einem Körper der Masse 1 kg die Beschleunigung 1 m/s^2 erteilt[5].

1 Joule ist gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft 1 N in Richtung der Kraft um 1 m verschoben wird. Passiert eine Elektrizitätsmenge von 1 Coulomb (1 Amperesekunde) eine Potentialdifferenz von 1 Volt, so wird dabei eine Energiemenge von 1 Joule (= 1 Coulombvolt) frei.

1 Pascal ist gleich dem auf eine Fläche von 1 m^2 gleichmäßig und senkrecht wirkenden Druck von 1 N.

1 Watt ist gleich der Leistung, bei der während einer Zeit von 1 s eine Energie von 1 J umgesetzt wird.

1 Coulomb ist gleich der Elektrizitätsmenge, die während 1 s bei einer Stromstärke 1 A durch den Querschnitt eines Leiters fließt.

1 Volt ist gleich der elektrischen Spannung zwischen zwei Punkten eines Leiters, in dem bei einer Stromstärke 1 A zwischen den beiden Punkten eine Leistung von 1 W erbracht wird.

1 Ohm ist gleich dem elektrischen Widerstand zwischen zwei Punkten eines Leiters, durch den bei der Spannung 1 V zwischen den beiden Punkten ein Strom der Stärke 1 A fließt.

1 Siemens ist gleich dem elektrischen Leitwert eines Leiters vom elektrischen Widerstand 1 Ω.

1 Hertz ist gleich der Frequenz eines periodischen Vorgangs der Periodendauer 1 s.

1 Tesla ($\triangleq 10^4$ Gauß). Zur Definition vgl. S. 1411.

Umrechnungsfaktoren: Energie ↔ Masse ↔ Potential ↔ Wellenzahl
(1 kJ = 0.238846 kcal; 1 kcal = 4.18680 kJ)

	kJ	**kg**	**V**	$\tilde{\nu}$
Eine Energiemenge von **1 kJ** $\triangleq$	1	1.1126×10^{-14}	1.0364×10^{-2}	8.3599×10^{1}
Eine Masse von **1 kg** $\triangleq$	8.9876×10^{13}	1	9.3154×10^{11}	7.5131×10^{15}
Ein Potential von **1 Volt** $\triangleq$	9.6485×10^{1}	1.0735×10^{-12}	1	8.0657×10^{3}
Eine Wellenzahl von **1 cm^{-1}** $\triangleq$	1.1963×10^{-2}	1.3310×10^{-16}	1.2398×10^{-4}	1

Mithilfe dieser Tabelle kann man kJ-Mengen[6] (z. B. Reaktionswärmen, freie Energien), Massen kg (z. B. Massenverluste bei Kernreaktionen, Massenäquivalente bei Materialisierung von Strahlung), Potentiale V (z. B. Normalpotentiale, Ionisierungspotentiale) und Wellenzahlen[7] ν_0 (z. B. Ramanfrequenzen, Lichtwellenlängen) wechselseitig ineinander umrechnen. In grober Näherung gilt laut Tabelle:

$$1\ \text{kJ} \triangleq 10^{-14}\ \text{kg} \triangleq 0.01\ \text{V} \triangleq 100/\text{cm}.$$

---

[5] Als Einheit des *Gewichts* benutzte man früher die *Kraft*, welche die Masse von 1 g bzw. 1 kg bei dem Normwert g_n der Schwerebeschleunigung (9.80665 m/s^2 bei 45° geographischer Breite, Meeresniveau) auf die Unterlage ausübt. Da somit Masse und Gewicht Größen verschiedener Art waren, hatte man für die Einheit des Gewichts die Bezeichnung **Pond** (p) bzw. **Kilopond** (kp) eingeführt (pondus (lat.) = Gewicht):

$$1\ \text{p} = 1\ \text{g} \cdot g_n; \qquad 1\ \text{kp} = 1\ \text{kg} \cdot g_n = 9.80665\ \text{N}; \qquad 1\ \text{N} = 0.1019716\ \text{kp}.$$

Bei der üblichen Wägung spielt die Größe der Schwerebeschleunigung keine Rolle, da sie auf beide Waagschalen mit dem gleichen Wert wirkt. Man pflegte daher im täglichen Leben auch das *Gewicht* in *Gramm* bzw. *Kilogramm* anzugeben. Heute versteht man unter *Gewichtsangaben* immer *Massenangaben*. Gewicht als Kraft ist nicht mehr zulässig.

[6] Bei Umrechnung von Reaktionsenthalpien in V oder $\tilde{\nu}$ (bzw. umgekehrt) ist die kJ-Menge pro Umsatz von 1 Faradayvolt ($N_A \cdot eV$) bzw. 1 Einstein ($N_A \cdot h\nu$) zu verstehen.

[7] Und damit auch Frequenzen $\nu\,(\text{sec}^{-1}) = \tilde{\nu}\,(\text{cm}^{-1}) \cdot c\,(\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1})$ oder Wellenlängen $\lambda\,(\text{nm}) = 10^7/\tilde{\nu}\,(\text{cm}^{-1})$.

Beispiele

kJ → kg Je 1 kJ Reaktionsenthalpie bei chemischen Umsetzungen tritt ein Massenverlust von 1.1126×10^{-14} kg auf (vgl. S. 20).

kJ → V Aus der freien Enthalpie 118.67 kJ des Vorgangs $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$ geht hervor, dass die Verbrennung von Wasserstoff im galvanischen „*Knallgaselement*" eine Potentialdifferenz von $118.67 \times 1.0364 \times 10^{-2} = 1.229$ V liefert (vgl. S. 222f).

kJ → $\tilde{\nu}$ Die Spaltung von Chlor gemäß $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl$, die die Zufuhr einer freien Enthalpie von 211.53 kJ erfordert, könnte mit Licht der Mindestwellenzahl $\tilde{\nu} = 211.53 \times 8.3599 \times 10^{1} = 17684\,cm^{-1}$, entsprechend einer maximalen Wellenlänge $\lambda = 10^7/\tilde{\nu} = 565.5$ nm (gelbgrünes Licht) erzwungen werden. Da Chlor aber erst im blauen und violetten Spektralbereich absorbiert, ist für die Spaltung allerdings energiereicheres blaues Licht erforderlich (vgl. S. 102).

kg → kJ Einem Massenverlust von 1 mg bei Kernreaktionen entspricht eine freiwerdende Energie von $10^{-6} \times 8.9876 \times 10^{13} = 98.876$ Millionen kJ (vgl. S. 1988).

kg → V Bei der Annihilation von Negatron/Positron-Paaren (1.097 mg/mol) wird eine Energiemenge von $1.097 \times 10^{-6} \times 9.3154 \times 10^{11} = 1.022$ Millionen Faradayvolt/mol (= 1.022 MeV/Paar) frei (vgl. S. 1989).

kg → $\tilde{\nu}$ Die bei der Zerstrahlung von Negatron/Positron-Paaren (1.097 mg/mol) entstehende Strahlung hat eine Wellenzahl $\tilde{\nu}$ von $1.097 \times 10^{-6} \times 7.5131 \times 10^{15} = 8.2420 \times 10^{9}\,cm^{-1}$, entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 10^7/\tilde{\nu}$ von 0.001213 nm, oder tritt in Form zweier Strahlen der doppelten Wellenlänge (= der halben Energie) auf (vgl. S. 1989).

V → kJ Die Potentialdifferenz 2.714 V des Redoxvorgangs $Na + H^+ \rightarrow Na^+ + \frac{1}{2}H_2$ entspricht einer freien Reaktionsenthalpie von $2.714 \times 9.6485 \times 10^{1} = 261.86$ kJ (vgl. S. 102).

V → kg Eine Strahlungsenergiemenge von 1 Million Faradayvolt pro Mol Photonen (= 1 MeV/Photon) kann in eine Masse von $10^6 \times 1.0735 \times 10^{-6} = 1.0736$ mg umgewandelt werden (vgl. S. 1989).

V → $\tilde{\nu}$ Durch Elektronen einer Spannung von 2.10 V wird die D-Linie des Natriums ($\lambda = 589.3$ nm, entsprechend $\tilde{\nu} = 10^7/\lambda = 16969\,cm^{-1}$) angeregt („*Elektronenstoßanregung*"), was mit dem Beispiel $\tilde{\nu}$ → V (siehe unten) übereinstimmt, wonach 2.1038 V einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ von $2.1038 \times 8.0657 \times 10^{3} = 16969\,cm^{-1}$ entsprechen.

$\tilde{\nu}$ → kJ Die zur Anregung der CC-Valenzschwingung $993\,cm^{-1}$ im Ethanmolekül $H_3C{-}CH_3$ erforderliche Energie beträgt $993 \times 1.1963 \times 10^{-2} = 11.88$ kJ/mol.
Einer Wellenzahl $\tilde{\nu} = 14286\,cm^{-1}$ (rotes Licht der Wellenlänge 700 nm) entspricht ein Energieäquivalent von $14286 \times 1.1963 \times 10^{-2} = 170.90$ kJ pro Mol Photonen (vgl. S. 102).

$\tilde{\nu}$ → kg 1 „Mol" Licht (Photonen) der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 8.2420 \times 10^{9}\,cm^{-1}$ (entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 10^7/\tilde{\nu} = 0.001213$ nm) lässt sich in eine Masse von $8.2420 \times 10^{9} \times 1.3310 \times 10^{-16} \times 10^{6} = 1.097$ mg (= Atommasse eines Negatron/Positron-Paares) umwandeln (vgl. S. 1989).

$\tilde{\nu}$ → V Die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 16969/cm$ der D-Linie des Natriums (Übergang von Elektronen vom 3p- zum 3s-Niveau) entspricht einer Potentialdifferenz von $16969 \times 1.2398 \times 10^{-4} = 2.1038$ V zwischen diesen beiden Unterschalen. – Lithium spaltet bei Bestrahlung mit Licht der maximalen Wellenlänge 318 nm (entsprechend einer Mindestwellenzahl $\tilde{\nu} = 10^7/\lambda = 31446\,cm^{-1}$) Elektronen ab, was einer „*Austrittsarbeit*" für die Elektronen von $31.446 \times 1.2398 \times 10^{-4} = 3.899$ eV/Elektron („*Photoeffekt*") entspricht.

Anhang III

Natürliche Nuklide[1]

In nachfolgender Tabelle enthält die erste Spalte **Atomsymbole E** mit **Kernladungszahlen**, die zweite Spalte **Massenzahlen MZ** der Nuklide, die dritte und vierte Spalte prozentuale **Häufigkeiten** und relative **Massen**, die fünfte und sechste Spalte **Kernspins** (I; in Einheiten $h/2\pi$) und **kernmagnetische Momente** (μ_{mag}; in Kernmagnetonen) des betreffenden Nuklids (die *Summe der Nuklidhäufigkeit* beträgt jeweils 100 %; Massenzahlen, Häufigkeiten, Massen und Momente von *Radionukliden* sind kursiv gedruckt; Radionuklide werden neben stabilen Nukliden des betreffenden Elements aufgeführt, wenn ihre Häufigkeit $> 10^{-3}$ % ist (Ausnahme Tritium ^{3}H); unter den natürlichen Radionukliden von Elementen ohne stabile Nuklide sind neben den häufigsten (fett) alle nachgewiesenen berücksichtigt).

Nuklide E	MZ	Häufigkeit %	relative Nuklidmasse	Nukleus I	μ_{mag}
$_1$**H**	1	99.985	1.007825	1/2	+ 2.7928
	2	0.015	2.014102	1	+ 0.8574
	3	*≈ 10^{-15}*	*3.01605*	*1/2*	*+ 2.9789*
$_2$**He**	3	0.000137	3.016029	1/2	− 2.1276
	4	99.999863	4.002603	0	
$_3$**Li**	6	7.5	6.015123	1	+ 0.8220
	7	92.5	7.016005	3/2	+ 3.2564
$_4$**Be**	9	100	9.012183	3/2	− 1.1775
$_5$**B**	10	19.9	10.012938	3	+ 1.8006
	11	80.1	11.009305	3/2	+ 2.6885
$_6$**C**	12	98.90	12.000000	0	
	13	1.10	13.003355	1/2	+ 0.7024
$_7$**N**	14	99.634	14.003074	1	+ 0.4036
	15	0.366	15.000109	1/2	− 0.2831
$_8$**O**	16	99.762	15.994915	0	
	17	0.038	16.999130	5/2	− 1.8937
	18	0.200	17.999159	0	
$_9$**F**	19	100	18.998403	1/2	+ 2.6283
$_{10}$**Ne**	20	90.48	19.992439	0	
	21	0.27	20.993845	3/2	− 0.6618
	22	9.25	21.991384	0	
$_{11}$**Na**	23	100	22.989770	3/2	+ 2.2174
$_{12}$**Mg**	24	78.99	23.985045	0	
	25	10.00	24.985839	5/2	− 0.8564
	26	11.01	25.982595	0	
$_{13}$**Al**	27	100	26.981541	5/2	+ 3.6413
$_{14}$**Si**	28	92.23	27.976928	0	
	29	4.67	28.976469	1/2	− 0.5553
	30	3.10	29.973772	0	
$_{15}$**P**	31	100	30.973763	1/2	+ 1.1317
$_{16}$**S**	32	95.02	31.972072	0	
	33	0.75	32.971459	3/2	+ 0.6435
	34	4.21	33.967868	0	
	36	0.02	35.967079	0	
$_{17}$**Cl**	35	75.77	34.968853	3/2	+ 0.8218
	37	24.23	36.965903	3/2	+ 0.6841
$_{18}$**Ar**	36	0.337	35.967546	0	
	38	0.063	37.962732	0	
	40	99.600	39.962383	0	
$_{19}$**K**	39	93.2581	38.963708	3/2	+ 0.3914
	40	*0.0117*	*39.963999*	4	*− 1.2981*
	41	6.7302	40.961825	3/2	+ 0.2149
$_{20}$**Ca**	40	96.941	39.962591	0	
	42	0.647	41.958622	0	
	43	0.135	42.958770	7/2	− 1.3173
	44	2.086	43.955485	0	
	46	0.004	45.953690	0	
	48	0.187	47.952532	0	

Nuklide E	MZ	Häufigkeit %	relative Nuklidmasse	Nukleus I	μ_{mag}
$_{21}$**Sc**	45	100	44.955914	7/2	+ 4.7559
$_{22}$**Ti**	46	8.0	45.952633	0	
	47	7.4	46.951765	5/2	− 0.7885
	48	73.8	47.947947	0	
	49	5.5	48.947871	7/2	− 1.0417
	50	5.4	49.944786	0	
$_{23}$**V**	*50*	*0.250*	*49.947161*	*6*	*+ 3.3470*
	51	99.750	50.943962	7/2	+ 5.1485
$_{24}$**Cr**	50	4.345	49.946046	0	
	52	83.789	51.940510	0	
	53	9.501	52.940651	3/2	− 0.4745
	54	2.365	53.938882	0	
$_{25}$**Mn**	55	100	54.938046	5/2	+ 3.449
$_{26}$**Fe**	54	5.8	53.939612	0	
	56	91.72	55.934939	0	
	57	2.2	56.935396	1/2	+ 0.0904
	58	0.28	57.933278	0	
$_{27}$**Co**	59	100	58.933198	7/2	+ 4.627
$_{28}$**Ni**	58	68.077	57.935347	0	
	60	26.223	59.930789	0	
	61	1.140	60.931059	3/2	− 0.7500
	62	3.634	61.928346	0	
	64	0.926	63.927968	0	
$_{29}$**Cu**	63	69.17	62.929599	3/2	+ 2.2228
	65	30.83	64.927792	3/2	+ 2.3812
$_{30}$**Zn**	64	48.6	63.929145	0	
	66	27.9	65.926035	0	
	67	4.1	66.927129	5/2	+ 0.8752
	68	18.8	67.924846	0	
	70	0.6	69.925325	0	
$_{31}$**Ga**	69	60.108	68.925281	3/2	+ 2.0145
	71	39.892	70.924701	3/2	+ 2.5597
$_{32}$**Ge**	70	21.23	69.924250	0	
	72	27.66	71.922080	0	
	73	7.73	72.923464	9/2	− 0.8792
	74	35.94	73.921179	0	
	76	7.44	75.921403	0	
$_{33}$**As**	75	100	74.921595	3/2	+ 1.439
$_{34}$**Se**	74	0.89	73.922477	0	
	76	9.36	75.919207	0	
	77	7.63	76.919908	1/2	+ 0.534
	78	23.78	77.917304	0	
	80	49.61	79.916520	0	
	82	*8.73*	*81.916709*	*0*	
$_{35}$**Br**	79	50.69	78.918336	3/2	+ 2.1055
	81	49.31	80.916289	3/2	+ 2.2696
$_{36}$**Kr**	78	0.35	77.920396	0	
	80	2.25	79.916375	0	

[1] **Literatur.** „*Radionuklide*, *Halbwertszeiten*, *Massen*“, Pure Appl. Chem. **71** (1999); „*Spontaneous fission*, *half lifes for ground state nuclides*“, Pure Appl. Chem. **72** (2000) 1525–1562.

Nuklide E	MZ	Häufigkeit %	relative Nuklidmasse	Nukleus I	μ_{mag}
	82	11.6	81.913482	0	
	83	11.5	83.914134	9/2	− 0.970
	84	57.0	83.911506	0	
	86	17.3	85.910614	0	
$_{37}$**Rb**	85	72.165	84.911800	5/2	+ 1.3524
	87	*27.835*	*86.913358*	*3/2*	*+ 2.750*
$_{38}$**Sr**	84	0.56	83.913429		
	86	9.86	85.909273	0	
	87	7.00	86.908890	9/2	− 1.093
	88	82.58	87.905625	0	
$_{39}$**Y**	89	100	88.905856	1/2	− 0.1373
$_{40}$**Zr**	90	51.45	89.904708		
	91	11.22	90.905644	5/2	− 1.303
	92	17.15	91.905039		
	94	17.38	93.906319		
	96	2.80	95.908272		
$_{41}$**Nb**	93	100	92.906378	9/2	+ 6.167
$_{42}$**Mo**	92	14.84	91.906809	0	
	94	9.25	93.905086	0	
	95	15.92	94.905838	5/2	− 0.9135
	96	16.68	95.904675	0	
	97	9.55	96.906018	5/2	− 0.9327
	98	24.13	97.905405	0	
	100	9.63	99.907472	0	
$_{43}$**Tc**	–	–	–	–	
$_{44}$**Ru**	96	5.52	95.907594	0	
	98	1.88	97.905286	0	
	99	12.7	98.905937	5/2	− 0.413
	100	12.6	99.904217	0	
	101	17.0	100.905581	5/2	− 0.7188
	102	31.6	101.904347	0	
	104	18.7	103.905422	0	
$_{45}$**Rh**	103	100	102.905503	1/2	− 0.0883
$_{46}$**Pd**	102	1.02	101.905608	0	
	104	11.14	103.904025	0	
	105	22.33	104.905075	5/2	− 0.642
	106	27.33	105.903475	0	
	108	26.46	107.903893	0	
	110	11.72	109.905169	0	
$_{47}$**Ag**	107	51.839	106.905095	1/2	− 0.1135
	109	48.161	108.904753	1/2	− 0.1305
$_{48}$**Cd**	106	1.25	105.906461	0	
	108	0.89	107.904185	0	
	110	12.49	109.903007	0	
	111	12.80	110.904182	1/2	− 0.5943
	112	24.13	111.902761	0	
	113	*12.22*	*112.904401*	*1/2*	*− 0.6217*
	114	28.73	113.903361	0	
	116	7.49	115.904758	0	
$_{49}$**In**	113	4.3	112.904055	9/2	+ 5.5229
	115	*95.7*	*114.903874*	*9/2*	*+ 5.5348*
$_{50}$**Sn**	112	0.97	111.904822		
	114	0.65	113.902780	0	
	115	0.34	114.903344	1/2	− 0.9178
	116	14.53	115.901743	0	
	117	7.68	116.902954	1/2	− 1.000
	118	24.23	117.901607	0	
	119	8.59	118.903310	1/2	− 1.0461
	120	32.59	119.902199	0	
	122	4.63	121.903439	0	
	124	5.79	123.905271	0	
$_{51}$**Sb**	121	57.36	120.903824	5/2	+ 3.3592
	123	42.64	122.904222	7/2	+ 2.5466
$_{52}$**Te**	120	0.096	119.904021	0	
	122	2.603	121.903055	0	
	123	*0.908*	*122.904278*	*1/2*	*− 0.7359*
	124	4.816	123.902825	0	
	125	7.139	124.904435	1/2	− 0.8871
	126	18.95	125.903311	0	
	128	*31.69*	*127.904464*	*0*	
	130	*33.80*	*129.906228*	*0*	
$_{53}$**I**	127	100	126.904476	5/2	+ 2.8091
$_{54}$**Xe**	124	0.10	123.906118	0	
	126	0.09	125.904281	0	
	128	1.91	127.903531	0	
	129	26.4	128.904780	1/2	− 0.7768
	130	4.1	129.903509	0	
	131	21.2	130.905076	3/2	+ 0.6908
	132	26.9	131.904148	0	
	134	10.4	133.905394	0	
	136	8.9	135.907219	0	
$_{55}$**Cs**	133	100	132.905432	7/2	+ 2.5779
$_{56}$**Ba**	130	0.106	129.906277	0	
	132	0.101	131.905042	0	
	134	2.417	133.904489	0	
	135	6.592	134.905668	3/2	+ 0.8365
	136	7.854	135.904555	0	
	137	11.23	136.905815	3/2	+ 0.9357
	138	71.70	137.905235	0	
$_{57}$**La**	*138*	*0.0902*	*137.907113*	5	*+ 3.707*
	139	99.9098	138.906354	7/2	+ 2.778
$_{58}$**Ce**	136	0.19	135.907135	0	
	138	0.25	137.905996	0	
	140	88.48	139.905441	0	
	142	*11.08*	*141.909248*	*0*	
$_{59}$**Pr**	141	100	140.907656	5/2	+ 4.16
$_{60}$**Nd**	142	27.13	141.907730	0	
	143	12.18	142.909822	7/2	− 1.063
	144	*23.80*	*143.910095*	*0*	
	145	*8.30*	*144.912581*	*7/2*	*− 0.654*
	146	17.19	145.913126	0	
	148	5.76	147.916900	0	
	150	5.64	149.920899	0	
$_{61}$**Pm**	*147*	*100*	*146.915148*	*7/2*	*+ 2.62*
$_{62}$**Sm**	144	3.1	143.912008		
	147	*15.0*	*146.914906*		
	148	*11.3*	*147.914831*	*7/2*	*− 0.813*
	149	13.8	148.917192	7/2	− 0.670
	150	7.4	149.917285		
	152	26.7	151.919741		
	154	22.7	153.922218		
$_{63}$**Eu**	151	47.8	150.919860	5/2	+ 3.463
	153	52.2	152.921242	5/2	+ 1.530
$_{64}$**Gd**	*152*	*0.20*	*151.919803*	0	
	154	2.18	153.920876	0	
	155	14.80	154.922629	3/2	− 0.2584
	156	20.47	155.922129	0	
	157	15.65	156.923966	3/2	− 0.3388
	158	24.84	157.924110	0	
	160	21.86	159.927060	0	
$_{65}$**Tb**	159	100	158.925350	3/2	+ 2.008
$_{66}$**Dy**	156	0.06	155.924286	0	
	158	0.10	157.924412	0	
	160	2.34	159.925202	0	
	161	18.9	160.926939	5/2	− 0.482
	162	25.5	161.926805	0	
	163	24.9	162.928736	5/2	+ 0.676
	164	28.2	163.929181	0	
$_{67}$**Ho**	165	100	164.930331	7/2	+ 4.12
$_{68}$**Er**	162	0.14	161.928786	0	
	164	1.61	163.929210	0	
	166	33.6	165.930304	0	

Nuklide E	MZ	Häufigkeit %	relative Nuklidmasse	Nukleus I	μ_{mag}
	167	22.95	166.932060	7/2	− 0.5665
	168	26.8	167.932383	0	
	170	14.9	169.935476	0	
$_{69}$Tm	169	100	168.934225	1/2	− 0.231
$_{70}$Yb	168	0.13	167.933907	0	
	170	3.05	169.934772	0	
	171	14.3	170.936337	1/2	+ 0.4919
	172	21.9	171.936392	0	
	173	16.12	172.938222	5/2	− 0.6776
	174	31.8	173.938872	0	
	176	12.7	175.942576	0	
$_{71}$Lu	175	97.41	174.940784	7/2	+ 2.203
	176	*2.59*	*175.942693*	*7*	*+ 3.18*
$_{72}$Hf	*174*	*0.162*	*173.940064*	*0*	
	176	5.206	175.941420	0	
	177	18.606	176.943232	7/2	+ 0.7935
	178	27.297	177.943710	0	
	179	13.629	178.945827	9/2	− 0.6409
	180	35.100	180.946560	0	
$_{73}$Ta	*180*	*0.012*	*179.947569*	0	
	181	99.988	180.948013	7/2	+ 2.370
$_{74}$W	*180*	*0.13*	*179.946726*	*0*	
	182	26.3	181.948225	0	
	183	14.3	182.950244	1/2	+ 0.1178
	184	30.67	183.950953	0	
	186	28.6	185.954376	0	
$_{75}$Re	185	37.40	184.952976	5/2	+ 3.172
	187	*62.60*	*186.955764*	*5/2*	*+ 3.204*
$_{76}$Os	184	0.02	183.952514	0	
	186	*1.58*	*185.954710*	*0*	
	187	1.6	186.955764	1/2	+ 0.0643
	188	13.3	187.955850	0	
	189	16.1	188.958155	3/2	+ 0.6565
	190	26.4	189.958454	0	
	192	41.0	191.961486	0	
$_{77}$Ir	191	37.3	190.960603	3/2	+ 0.1454
	193	62.7	192.962942	3/2	+ 0.1583
$_{78}$Pt	*190*	*0.01*	*189.959938*	*0*	
	192	0.79	191.961048	0	
	194	32.9	193.962678	0	
	195	33.8	194.964785	1/2	+ 0.6095
	196	25.3	195.964947	0	
	198	7.2	197.967878	0	
$_{79}$Au	197	100	196.966559	3/2	+ 0.1449
$_{80}$Hg	196	0.15	195.965812	0	
	198	9.97	197.966758	0	
	199	16.87	198.968269	1/2	+ 0.5027
	200	23.10	199.968315	0	
	201	13.18	200.970292	3/2	− 0.5567
	202	29.86	201.970632	0	
	204	6.87	203.973480	0	
$_{81}$Tl	203	29.524	202.972335	1/2	+ 1.6115
	205	70.476	204.974410	1/2	+ 1.6274
$_{82}$Pb	*204*	*1.4*	*203.973035*	*0*	
	206	24.1	205.974455	0	
	207	22.1	206.975885	1/2	+ 0.5783
	208	52.4	207.976640	0	
$_{83}$Bi	*209*	*100*	*208.980388*	*9/2*	*+ 4.080*
$_{84}$Po	***210***		*209.982864*	*0*	
	211		*210.986641*	*9/2*	
	212		*211.988856*	*0*	
	214		*213.995191*	*0*	
	215		*214.999420*	*9/2*	
	216		*216.001899*	*0*	
	218		*218.005595*	*0*	
$_{85}$At	*215*		*214.998646*		
	216		*216.002401*	*1*	
	217		*217.004704*	*9/2*	
	218		*218.008695*		
	219		*219.01130*		
$_{86}$Rn	*215*		*214.998734*		
	216		*216.000263*	*0*	
	217		*217.003918*	*9/2*	
	218		*218.005595*	*0*	
	219		*219.009480*	*5/2*	
	220		*220.011378*	*0*	
	222		*222.017574*	*0*	
$_{87}$Fr	***223***		*223.019734*	*3/2*	
$_{88}$Ra	*223*		*223.018502*	*1/2*	
	224		*224.020196*	*0*	
	226		*226.025406*	*0*	
	228		*228.031069*	*0*	
$_{89}$Ac	***227***		*227.027751*	*3/2*	*+ 1.1*
	228		*228.031020*	*3*	
$_{90}$Th	*227*		*227.027704*	*3/2*	
	228		*228.028726*	*0*	
	230		*230.033131*	*0*	
	231		*231.036298*	*5/2*	
	232	100	*232.038054*	*0*	
	234		*234.043598*	*0*	
$_{91}$Pa	***231***		*231.035881*	*3/2*	*+ 2.01*
	234		*234.043316*	*4*	
$_{92}$U	*233*		*233.039629*	*5/2*	
	234	*0.0055*	*234.040947*	*0*	
	235	0.7200	*235.043925*	*7/2*	*− 0.*43
	236		*236.045563*	*0*	
	238	*99.2745*	*238.050786*	*0*	
$_{93}$Np	***237***		*237.048169*	*5/2*	*+ 3.14*
$_{94}$Pu	*239*		*239.052158*	*1/2*	*+ 0.203*
	244		*244.064200*	*0*	

Anhang IV

Radien von Atomen und Ionen[1]

Die nachfolgende Zusammenstellung gibt für Elementatome und -ionen in Verbindungen (1. Spalte) mit der Koordinationszahl **KZ** (3. Spalte) die Radien ***r*** (4. Spalte) wieder, und zwar für folgende Radienarten **R** (2. Spalte): (i) **Van-der-Waals-Radien** (vgl. S. 99): Sie betreffen zwischenmolekulare Abstände und sind durch die Abkürzung **W** gekennzeichnet. – (ii) **Kovalenzradien** (vgl. S. 138): Sie betreffen kovalent-einfach-, -doppelt- oder -dreifach-gebundene Molekülatome und sind durch die Abkürzung **K**, **K(2)** oder **K(3)** symbolisiert. Zur Berechnung von Bindungsabständen aus Kovalenzradien muss gegebenenfalls korrigiert werden, wenn die Bindungspartner stark unterschiedliche Elektronegativität oder – im Falle leichter Atome – freie Elektronenpaare aufweisen (vgl. Anhang V). – (iii) **Metallatomradien** (vgl. S. 114): Sie sind durch die Abkürzung **M** symbolisiert und beziehen sich auf den halben Atomabstand im betreffenden Metall mit dichtester, kubisch-innenzentrierter oder anderer Metallatompackung. Gegebenenfalls erfolgt eine Umrechnung der Radien auf KZ = 12 (mit wachsender Koordinationszahl vergrößert sich der Metallatomradius). – (iv) **Ionenradien** (vgl. S. 129): Die Basis der aufgelisteten, durch die Abkürzung **I** symbolisierten „*effektiven Ionenradien*" von Shannon und Prewitt[1] stellt der Radius von F^- mit 1.19 Å dar. Die Radien sind für Kationen um 0.14 Å größer, für Anionen um 0.14 Å kleiner als die besten „*traditionellen Ionenradien*". Es bedeuten hierbei in der 3. Spalte: **q** = quadratisch-planare Ligandenanordnung (in den übrigen Fällen für KZ = 4: tetraedrische Anordnung); **p** = pyramidale Struktur mit den betreffenden Ionen an der Pyramidenspitze; in der 2. Spalte: **hs** = high-spin: **ls** = low-spin.

Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]
Ac	M	12	1.878		K(1)	3	1.21		K	2	0.93	Ca^{2+}	I	6	1.14
Ac^{3+}	I	6	0.81		(2)	2	1.11	Be^{2+}	I	3	0.30		I	7	1.20
Ag	W		1.7	As^{3+}	I	6	0.72		I	4	0.41		I	8	1.26
	M	12	1.445	As^{5+}	I	4	0.475		I	6	0.59		I	9	1.32
Ag^+	I	2	0.81		I	6	0.60	**Bi**	W		2.4		I	10	1.37
	I	4	1.14	**At**	K	1	1.41		K	3	1.50		I	12	1.48
	I	4q	1.16	At^-	I	6	2.13		M	3	1.535	**Cd**	W		1.6
	I	5	1.23	**Au**	W		1.7		M	12	1.82		M	12	1.489
	I	6	1.29		M	12	1.442	Bi^{3+}	I	5	1.10	Cd^{2+}	I	4	0.92
	I	7	1.36	Au^+	I	6	1.51		I	6	1.17		I	5	1.01
	I	8	1.42	Au^{3+}	I	4q	0.82		I	8	1.31		I	6	1.09
Ag^{2+}	I	4q	0.93		I	6	0.99	Bi^{5+}	I	6	0.90		I	7	1.17
	I	6	1.08	Au^{5+}	I	6	0.71	**Bk**	M	12	1.703		I	8	1.24
Ag^{3+}	I	4q	0.81	**B**	K(1)	3	0.82	Bk^{3+}	I	6	1.10	**Ce**	M	12	1.825
	I	6	0.89			4	0.88	Bk^{4+}	I	6	0.97	Ce^{3+}	I	6	1.15
Al	M	12	1.432		K(2)	3	0.78		I	8	1.07		I	7	1.21
	K(1)	3	1.30		(3)	2	0.71	**Br**	W		1.9		I	8	1.283
	(2)	2	1.20	B^{3+}	I	3	0.15		K	1	1.14		I	9	1.336
	(3)	1	1.15		I	4	0.25	Br^-	I	6	1.82		I	10	1.39
Al^{3+}	I	4	0.53		I	6	0.41	Br^{3+}	I	4q	0.73		I	12	1.48
	I	5	0.62	**Ba**	M	8	2.174	Br^{5+}	I	3p	0.45	Ce^{4+}	I	6	1.01
	I	6	0.675		M	12	2.24	Br^{7+}	I	4	0.39		I	8	1.11
Am	M	12	1.730	Ba^{2+}	I	6	1.49		I	6	0.53		I	10	1.21
Am^{2+}	I	7	1.35		I	7	1.52	**C**	W		1.7		I	12	1.28
	I	8	1.40		I	8	1.56		K(1)	4	0.77	**Cf**	M	12	1.69
	I	9	1.45		I	9	1.61		(2)	3	0.67	Cf^{3+}	I	6	1.09
Am^{3+}	I	6	1.115						(3)	2	0.60	Cf^{4+}	I	6	0.961
	I	8	1.23		I	10	1.66	C^{4+}	I	3	0.06		I	8	1.06
Am^{4+}	I	6	0.99		I	11	1.71		I	4	0.29	**Cl**	W		1.8
Ar	W		1.9		I	12	1.75		I	6	0.30		K	1	0.99
As	W		2.0	**Be**	M	12	1.113	**Ca**	M	12	1.974	Cl^-	I	6	1.67

[1] **Literatur.** R. D. Shannon, C. T. Prewitt: „*Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*", Acta Crystallogr. **B 25** (1969) 925–946; R. D. Shannon: „*Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*", Acta Crystallogr. **A 32** (1976) 751–767; A. Haaland: „*Periodic Variation of Prototype El-C, El-H and El-Cl Bond Distances where El is a Main Group Element*", J. Molecular Struct. **97** (1983) 115–128; R. Blom, A. Haaland: „*A Modification of the Schomaker-Stevenson Rule for Prediction of Single Bond Distances*", J. Molecular Struct. **128** (1985) 21–27; D. Bergmann, J. Hinze: „*Elektronegativität und Moleküleigenschaften*", Angew. Chem. **108** (1996) 162–176; Int. Ed. **35** (1996) 150.

Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]
Cl^{5+}	I	3p	0.26	Eu^{3+}	I	6	1.087		I	8	1.155	Mn^{6+}	I	4	0.395
Cl^{7+}	I	4	0.22		I	7	1.15		I	9	1.212	Mn^{7+}	I	4	0.39
	I	6	0.41		I	8	1.206		I	10	1.26		I	6	0.60
Cm	M	12	1.743		I	9	1.260	**I**	W		2.1	**Mo**	M	8	1.363
Cm^{3+}	I	6	1.11	**F**	W		1.5		K	1	1.33		M	12	1.40
Cm^{4+}	I	6	0.99		K (1)	1	0.64	I^-	I	6	2.06	Mo^{3+}	I	6	0.83
	I	8	1.09				(0.72)	I^{5+}	I	3p	0.58	Mo^{4+}	I	6	0.790
Co	M	12	1.253		(2)	1	0.60		I	6	1.09	Mo^{5+}	I	4	0.60
Co^{2+}	Ihs	4	0.72	F^-	I	2	1.145	I^{7+}	I	4	0.56		I	6	0.75
	I	5	0.81		I	3	1.16		I	6	0.67	Mo^{6+}	I	4	0.55
	Ils	6	0.79		I	4	1.17	**In**	W		1.9		I	5	0.64
	hs		0.885		I	6	1.19		K (1)	3	1.44		I	6	0.73
		8	1.04	**Fe**	M	8	1.241		(2)	2	1.34		I	7	0.87
Co^{3+}	Ils	6	0.685		M	12	1.26		M	12	1.67	**N**	W		1.6
	hs		0.75	Fe^{2+}	Ihs	4	0.77	In^{3+}	I	4	0.76		K (1)	3	0.70
Co^{4+}	I	4	0.54			4q	0.78		I	6	0.940				(0.74)
	Ihs	6	0.67		Ils	6	0.75		I	8	1.06		(2)	2	0.60
Cr	M	8	1.249		hs		0.920	**Ir**	M	12	1.357		(3)	1	0.55
	M	12	1.29		Ihs	8	1.06	Ir^{3+}	I	6	0.82	N^{3-}	I	4	1.32
Cr^{2+}	Ils	6	0.87	Fe^{3+}	Ihs	4	0.63	Ir^{4+}	I	6	0.765	N^{3+}	I	6	0.30
	hs		0.94		I	5	0.72	Ir^{5+}	I	6	0.71	N^{5+}	I	3	0.044
Cr^{3+}	I	6	0.755		Ils	6	0.69	**K**	M	8	2.272		I	6	0.27
Cr^{4+}	I	4	0.55		hs		0.785		M	12	2.35	**Na**	M	8	1.858
	I	6	0.69		Ihs	8	0.92	K^+	I	4	1.51		M	12	1.91
Cr^{5+}	I	4	0.485	Fe^{4+}	I	6	0.725		I	6	1.52	Na^+	I	4	1.13
	I	6	0.63	Fe^{6+}	I	4	0.39		I	7	1.60		I	5	1.14
		8	0.71	**Fm**	–	–	–		I	8	1.65		I	6	1.16
Cr^{6+}	I	4	0.40	**Fr**	M	8	2.7		I	9	1.69		I	7	1.26
	I	6	0.58	Fr^+	I	6	1.94		I	10	1.73		I	8	1.32
Cs	M	8	1.655	**Ga**	W		1.9		I	12	1.78		I	9	1.38
	M	12	2.72		K (1)	3	1.26	**Kr**	W		2.0		I	12	1.53
Cs^+	I	6	1.81		(2)	2	1.16	**La**	M	12	1.870	**Nb**	M	8	1.429
	I	8	1.88		M	7	1.35	La^{3+}	I	6	1.172		M	12	1.47
	I	9	1.92		M	12	1.53		I	7	1.24	Nb^{3+}	I	6	0.86
	I	10	1.95	Ga^{3+}	I	4	0.61		I	8	1.300	Nb^{4+}	I	6	0.82
	I	11	1.99		I	5	0.69		I	9	1.356		I	8	0.93
	I	12	2.02		I	6	0.760		I	10	1.41	Nb^{5+}	I	4	0.62
Cu	W		1.4	**Gd**	M	12	1.787		I	12	0.87		I	6	0.78
	M	12	1.278	Gd^{3+}	I	6	1.078	**Li**	M	8	1.52		I	7	0.83
Cu^+	I	2	0.60		I	7	1.14		M	12	1.57		I	8	0.88
	I	4	0.74		I	8	1.193	Li^+	I	4	0.730	**Nd**	M	12	1.814
	I	6	0.91		I	9	1.247		I	6	0.90	Nd^{2+}	I	8	1.43
Cu^{2+}	I	4	0.71	**Ge**	K (1)	4	1.22		I	8	1.06		I	9	1.49
	I	4q	0.71		(2)	3	1.12	**Lr**	–	–	–	Nd^{3+}	I	6	1.123
	I	5	0.79	Ge^{2+}	I	6	0.87	**Lu**	M	12	1.718		I	8	1.249
	I	6	0.87	Ge^{4+}	I	4	0.530	Lu^{3+}	I	6	1.001		I	9	1.303
Cu^{3+}	Ils	6	0.68		I	6	0.670		I	8	1.117		I	12	1.41
Dy	M	12	1.752	**H**	W		1.4		I	9	1.172	**Ne**	W		1.6
Dy^{2+}	I	6	1.21		K	1	0.37	**Md**	–	–	–	**Ni**	W		1.6
	I	7	1.27	H^+	I	1	−0.24	**Mg**	M	12	1.599		M	12	1.246
	I	8	1.33		I	2	−0.04	Mg^{2+}	I	4	0.71	Ni^{2+}	I	4	0.69
Dy^{3+}	I	6	1.052	**He**	W		1.8		I	5	0.80		I	4q	0.63
	I	7	1.11	**Hf**	M	12	1.564		I	6	0.860		I	5	0.77
	I	8	1.167	Hf^{4+}	I	4	0.72		I	8	1.03		I	6	0.830
	I	9	1.223		I	6	0.85	**Mn**	M	12	1.37	Ni^{3+}	Ils	6	0.70
Er	M	12	1.734		I	7	0.90	Mn^{2+}	Ihs	4	0.80		hs		0.74
Er^{3+}	I	6	1.030		I	8	0.97		Ihs	5	0.89	Ni^{4+}	Ils	6	0.62
	I	7	1.085	**Hg**	W		1.5		Ils	6	0.81	**No**	–	–	–
	I	8	1.144		M	12	1.62		hs		0.970	No^{2+}	I	6	1.24
	I	9	1.202	Hg^+	I	3	1.11		Ihs	7	1.04	**Np**	M	12	1.503
Es	–	–	–		I	6	1.33		I	8	1.10	Np^{2+}	I	6	1.24
Eu	M	12	1.995	Hg^{2+}	I	2	0.83	Mn^{3+}	I	5	0.72	Np^{3+}	I	6	1.15
Eu^{2+}	I	6	1.31		I	4	1.10		Ils	6	0.72	Np^{4+}	I	6	1.01
	I	7	1.34		I	6	1.16		hs		0.785		I	8	1.12
	I	8	1.39		I	8	1.28	Mn^{4+}	I	4	0.53	Np^{5+}	I	6	0.89
	I	9	1.44	**Ho**	M	12	1.743		I	6	0.670	Np^{6+}	I	6	0.86
	I	10	1.49	Ho^{3+}	I	6	1.041	Mn^{5+}	I	4	0.47	Np^{7+}	I	6	0.85

Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]
O	W		1.5	**Pr**	M	12	1.820	**Se**	W		1.9	**Th**	M	12	1.798
	K (1)	2	0.66	Pr^{3+}	I	6	1.13		K (1)	2	1.17	Th^{4+}	I	6	1.08
			(0.74)		I	8	1.266		(2)	1	1.07		I	8	1.19
	(2)	1	0.56		I	9	1.319	Se^{2-}	I	6	1.84		I	9	1.23
	(3)	1	0.55	Pr^{4+}	I	6	0.99	Se^{4+}	I	6	0.64		I	10	1.27
O^{2-}	I	2	1.21		I	8	1.10	Se^{6+}	I	4	0.42		I	11	1.32
	I	3	1.22	**Pt**	W		1.7		I	6	0.56		I	12	1.35
	I	4	1.24		M	12	1.373	**Si**	W		2.1	**Ti**	M	12	1.448
	I	6	1.26	Pt^{2+}	I	4q	0.74		K (1)	4	1.17		K	4	1.32
	I	8	1.28		I	6	0.94		(2)	3	1.07	Ti^{2+}	I	6	1.00
OH^-	I	2	1.18	Pt^{4+}	I	6	0.765		(3)	2	1.00	Ti^{3+}	I	6	0.810
	I	3	1.20	Pt^{5+}	I	6	0.71	Si^{4+}	I	4	0.40	Ti^{4+}	I	4	0.56
	I	4	1.21	**Pu**	M	12	1.523		I	6	0.540		I	5	0.65
	I	6	1.23	Pu^{3+}	I	6	1.14	**Sm**	M	12	1.802		I	6	0.745
Os	M	12	1.338	Pu^{4+}	I	6	1.00	Sm^{2+}	I	7	1.36		I	8	0.88
Os^{4+}	I	6	0.770		I	8	1.10		I	8	1.41	**Tl**	W		2.0
Os^{5+}	I	6	0.715	Pu^{5+}	I	6	0.88		I	9	1.46		M	12	1.700
Os^{6+}	I	5	0.63	Pu^{6+}	I	6	0.85	Sm^{3+}	I	6	1.098	Tl^+	I	6	1.64
	I	6	0.685	**Ra**	M	8	2.23		I	7	1.16		I	8	1.73
Os^{7+}	I	6	0.665		M	12	2.30		I	8	1.219		I	12	1.84
Os^{8+}	I	4	0.53	Ra^{2+}	I	8	1.62		I	9	1.272	Tl^{3+}	I	4	0.89
P	W		1.9		I	12	1.84		I	12	1.38		I	6	1.025
	K (1)	3	1.10	**Rb**	M	8	2.475	**Sn**	W		2.2		I	8	1.12
	(2)	2	1.01		M	12	2.50		K (1)	4	1.40	**Tm**	M	12	1.724
	(3)	1	0.93	Rb^+	I	6	1.66		(2)	3	1.30	Tm^{2+}	I	6	1.17
P^{3+}	I	6	0.58		I	7	1.70		M	6	1.53		I	7	1.23
P^{5+}	I	4	0.31		I	8	1.75		M	12	1.58	Tm^{3+}	I	6	1.02
	I	5	0.43		I	9	1.77	Sn^{4+}	I	4	0.69		I	8	1.134
	I	6	0.52		I	10	1.80		I	5	0.76		I	9	1.192
Pa	M	12	1.642		I	11	1.83		I	6	0.830	**U**	M	12	1.542
Pa^{3+}	I	6	1.18		I	12	1.86		I	7	0.89	U^{3+}	I	6	1.165
Pa^{4+}	I	6	1.04		I	14	1.97		I	8	0.95	U^{4+}	I	6	1.03
	I	8	1.15	**Re**	M	12	1.371	**Sr**	M	12	2.151		I	7	1.09
Pa^{5+}	I	6	0.92	Re^{4+}	I	6	0.77	Sr^{2+}	I	6	1.32		I	8	1.14
	I	8	1.05	Re^{5+}	I	6	0.72		I	7	1.35		I	9	1.19
	I	9	1.09	Re^{6+}	I	6	0.69		I	8	1.40		I	12	1.31
Pb	W		2.0	Re^{7+}	I	4	0.52		I	9	1.45	U^{5+}	I	6	0.90
	K	4	1.46		I	6	0.67		I	10	1.50		I	7	0.98
	M	12	1.750	**Rh**	M	12	1.345		I	12	1.58	U^{6+}	I	2	0.59
Pb^{2+}	I	4p	1.12	Rh^{3+}	I	6	0.805	**Ta**	M	8	1.430		I	4	0.66
	I	6	1.33	Rh^{4+}	I	6	0.74		M	12	1.47		I	6	0.87
	I	7	1.37	Rh^{5+}	I	6	0.69	Ta^{3+}	I	6	0.86		I	7	0.95
	I	8	1.43	**Rn**	–	–	–	Ta^{4+}	I	6	0.82		I	8	1.00
	I	9	1.49	**Ru**	M	12	1.325	Ta^{5+}	I	6	0.78	**V**	M	8	1.311
	I	10	1.54	Ru^{3+}	I	6	0.82		I	7	0.83		M	12	1.35
	I	11	1.59	Ru^{4+}	I	6	0.760		I	8	0.88	V^{2+}	I	6	0.93
	I	12	1.63	Ru^{5+}	I	6	0.705	**Tb**	M	12	1.763	V^{3+}	I	6	0.780
Pb^{4+}	I	4	0.79	Ru^{7+}	I	4	0.52	Tb^{3+}	I	6	1.063	V^{4+}	I	5	0.67
	I	5	0.87	Ru^{8+}	I	4	0.50		I	7	1.12		I	6	0.72
	I	6	0.915	**S**	W		1.8		I	8	1.180		I	8	0.86
	I	8	1.08		K (1)	2	1.04		I	9	1.235	V^{5+}	I	4	0.495
Pd	W		1.6		(2)	1	0.94	Tb^{4+}	I	6	0.90		I	5	0.60
	M	12	1.376		(3)	1	0.87			8	1.02		I	6	0.68
Pd^+	I	2	0.73	S^{2-}	I	6	1.70	**Tc**	M	12	1.352	**W**	M	8	1.37
Pd^{2+}	I	4q	0.78	S^{4+}	I	6	0.51	Tc^{4+}	I	6	0.785		M	12	1.41
	I	6	1.00	S^{6+}	I	4	0.26	Tc^{5+}	I	6	0.74	W^{4+}	I	6	0.80
Pd^{3+}	I	6	0.90		I	6	0.43	Tc^{7+}	I	4	0.51	W^{5+}	I	6	0.76
Pd^{4+}	I	6	0.755	**Sb**	W		2.2		I	6	0.70	W^{6+}	I	4	0.56
Pm	M	12	1.810		K (1)	3	1.41	**Te**	W		2.1		I	5	0.65
Pm^{3+}	I	6	1.11		(2)	2	1.31		K (1)	2	1.37		I	6	0.74
	I	8	1.233	Sb^{3+}	I	4p	0.90		(2)	1	1.27	**Xe**	W		2.2
	I	9	1.284		I	5	0.94	Te^{2-}	I	6	2.07	Xe^{8+}	I	4	0.54
Po	–	–	–		I	6	0.90	Te^{4+}	I	3	0.66		I	6	0.62
Po^{2-}	I	6	2.16	Sb^{5+}	I	6	0.74		I	4	0.80	**Y**	M	12	1.776
Po^{4+}	I	6	1.08	**Sc**	M	12	1.606		I	6	1.11	Y^{3+}	I	6	1.040
	I	8	1.22	Sc^{3+}	I	6	0.885	Te^{6+}	I	4	0.57		I	7	1.10
Po^{6+}	I	6	0.81		I	8	1.010		I	6	0.70		I	8	1.159

Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]
	I	9	1.215		I	7	1.065		I	5	0.82		I	6	0.86
Yb	M	12	1.940		I	8	1.125		I	6	0.880		I	7	0.92
Yb^{2+}	I	6	1.16		I	9	1.182		I	8	1.04		I	8	0.98
	I	7	1.22	**Zn**	W		1.4	**Zr**	M	12	1.590		I	9	1.03
	I	8	1.28		M	12	1.335	Zr^{4+}	I	4	0.73				
Yb^{3+}	I	6	1.008	Zn^{2+}	I	4	0.74		I	5	0.80				

Anhang V

Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen

Die Bindungslänge d_{AB} zweier durch eine **ein-**, **zwei-** oder **dreifache Kovalenz** miteinander verbundener Atome A und B lässt sich als *Summe von Kovalenzradien* r_A und r_B der Atome A und B (Anhang IV) wiedergeben. Dabei muss man die *bindungsverkürzende* Wirkung des durch verschiedene Atomelektronegativitäten χ_A und χ_B bedingten *polaren Bindungscharakters* durch Abzug eines *Korrekturgliedes* berücksichtigen: $d_{AB} = r_A + r_B - c\ |\chi_A - \chi_B|$ (c = Proportionalitätsfaktor; $|\chi_A - \chi_B|$ = Absolutwert der Elektronegativitätsdifferenz; vgl. Anm. 31a, S. 145). Der Faktor c beträgt bei allen Bindungen mit mindestens *einem* Atom der *ersten* Achterperiode 0.08, bei Bindungen von Si, P oder S mit einem nicht der ersten Achterperiode angehörenden elektronegativeren Atom 0.06, bei entsprechenden Bindungen von Ge, As, Se bzw. Sn, Sb, Te 0.04 bzw. 0.02, während bei entsprechenden Bindungen zwischen C und Elementen der V., VI. und VII. Hauptgruppe keine Korrektur anzubringen ist ($c = 0$). Einige auf diese Weise errechnete Bindungslängen für *Einfach-*, *Doppel-* und *Dreifachbindungen* in [**Å**] sind nachfolgend zusammengestellt (für N, O, F wurden die Radien 0.74, 0.74, 0.72 Å verwendet):

1. Achterperiode			**2. Achterperiode**		
B—B 1.76	B═B 1.56	B≡B 1.42	Si—Si 2.34	Si═Si 2.14	Si≡Si 2.00
B—C 1.61	B═C 1.40	B≡C 1.27	Si—C 1.88	Si═C 1.67	Si≡C 1.54
B—N 1.56	B═N 1.28	B≡N 1.18	Si—N 1.80	Si═N 1.56	Si≡N 1.44
B—O 1.50	B═O 1.26	B≡O 1.09	Si—O 1.77	Si═O 1.53	Si≡O 1.41
B—S 1.89	B═S 1.69	B≡S 1.55	Si—S 2.17	Si═S 1.97	Si≡S 1.83
B—F 1.43	B═F 1.21	–	Si—F 1.70	Si═F 1.48	–
B—Cl 1.80	B═Cl 1.60	–	Si—Cl 2.09	Si═Cl 1.89	–
B—Br 1.96	B═Br 1.76	–	Si—Br 2.25	Si═Br 2.05	–
B—I 2.19	B═I 1.99	–	Si—I 2.47	Si═I 2.27	–
C—C 1.54	C═C 1.33	C≡C 1.20	P—C 1.87	P═C 1.67	P≡C 1.53
C—N 1.47	C═N 1.22	C≡N 1.11	P—N 1.76	P═N 1.52	P≡N 1.40
C—O 1.43	C═O 1.19	C≡O 1.07	P—P 2.20	P═P 2.00	P≡P 1.86
C—F 1.36	C═F 1.14	–	P—O 1.72	P═O 1.48	P≡O 1.36
C—Cl 1.76	C═Cl 1.56	–	P—S 2.11	P═S 1.91	P≡S 1.77
C—Br 1.91	C═Br 1.71	–	P—F 1.66	P═F 1.52	–
C—I 2.10	C═I 1.90	–	P—Cl 2.04	P═Cl 1.84	–
N—N 1.48	N═N 1.20	N≡N 1.10	P—Br 2.20	P═Br 2.00	–
N—O 1.45	N═O 1.17	N≡O 1.07	P—I 2.42	P═I 2.22	–
N—F 1.38	N═F 1.14	–	S—C 1.81	S═C 1.61	S≡C 1.47
N—Cl 1.71	N═Cl 1.47	–	S—N 1.73	S═N 1.49	S≡N 1.37
N—Br 1.85	N═Br 1.61	–	S—O 1.70	S═O 1.46	S≡O 1.34
N—I 2.00	N═I 1.76	–	S—S 2.08	S═S 1.88	S≡S 1.74
O—O 1.48	O═O 1.20	O≡O 1.10	S—F 1.63	S═F 1.41	–
O—F 1.41	O═F 1.10	–	S—Cl 2.01	S═Cl 1.81	–
O—Cl 1.68	O═Cl 1.44	–	S—Br 2.16	S═Br 1.96	–
O—Br 1.82	O═Br 1.58	–	S—I 2.36	S═I 2.16	–
O—I 1.97	O═I 1.73	–	Cl—F 1.61	Cl═F 1.39	–
F—F 1.44	F═F 1.20	–	Cl—Cl 1.98	Cl═Cl 1.78	–
3. Achterperiode des Kurzperiodensystems			**4. Achterperiode des Kurzperiodensystems**		
As—N 1.88	As═N 1.64	–	Sb—N 2.05	Sb═N 1.81	–
As—O 1.85	As═O 1.61	–	Sb—O 2.02	Sb═O 1.78	–
As—S 2.24	As═S 2.04	–	Sb—S 2.44	Sb═S 2.24	–
As—F 1.78	As═F 1.56	–	Sb—F 1.95	Sb═F 1.73	–
As—Cl 2.17	As═Cl 1.97	–	Sb—Cl 2.38	Sb═Cl 2.18	–
Se—Se 2.34	Se═Se 2.14	–	Te—Te 2.74	Te═Te 2.54	–
Br—Br 2.28	Br═Br 2.08	–	I—I 2.66	I═I 2.46	–

Anhang VI

Normalpotentiale[1]

Die wiedergegebenen Normalpotentiale ε_0 beziehen sich auf *wässerige Lösungen* (meist in Abwesenheit, teils auch in Anwesenheit von komplexbildenden Partnern wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NH_3) bei pH = 0 (ε_0, **sauer**) und pH = 14 (ε_0, **basisch**) der links stehenden, alphabetisch geordneten, für saures Milieu formulierten **Redox-Systeme**.

Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/v	$\varepsilon_0^{bas.}$/v	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/v	$\varepsilon_0^{bas.}$/v	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/v	$\varepsilon_0^{bas.}$/v
Ac/Ac^{2+}	−0.7	–	**Au**/Au^+	+1.691	–	CH_3OH/CH_2O	+0.232	−0.59
Ac^{3+}	−2.13	−2.5	$AuCl_2^-$	+1.154	–	CH_2O/HCO_2H	+0.034	−1.07
Ac^{2+}/Ac^{3+}	−4.9	–	$AuBr_2^-$	+0.960	–	HCO_2H/CO_2	−0.20	−1.01
Ag/Ag^+	+0.7991	+0.342	AuI_2^-	+0.578	–	**Ca**/Ca^{2+}	−2.84	−3.02
AgCl	+0.222	–	$Au(CN)_2^-$	+0.20	–	**Cd**/Cd^{2+}	−0.4025	−0.824
AgBr	+0.071	–	Au^{3+}	+1.498	+0.70	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	−0.622	–
AgI	−0.152	–	Au^+/Au^{3+}	+1.401	–	$Cd(CN)_4^{2+}$	−1.09	–
AgCN	–	−0.017	$AuCl_2^-/AuCl_4^-$	+0.926	–	**Ce**/Ce^{3+}	−2.34	−2.78
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	+0.017	–	$AuBr_2^-/AuBr_4^-$	+0.802	–	Ce^{4+}	−1.33	−2.26
$Ag(NH_3)_2^+$	–	+0.373	AuI_2^-/AuI_4^-	+0.55	–	Ce^{3+}/Ce^{4+}	+1.72	−0.7
$Ag(CN)_2^-$	–	−0.31	$\mathbf{B_2}H_6/B$	−0.14	−0.98	**Cf**/Cf^{2+}	−1.97	–
Ag^{2+}	+1.390	+0.473	$B(OH)_3$	−0.52	−1.11	Cf^{3+}	−1.91	–
AgO^+	+1.6	+0.562	$B/B(OH)_3$	−0.890	−1.24	Cf^{2+}/Cf^{3+}	−1.60	–
Ag^+/Ag^{2+}	+1.980	+0.604	BF_4^-	−1.284	–	Cf^{3+}/Cf^{IV}	+3.2	–
AgO^+	+2.0	+0.672	**Ba**/Ba^{2+}	−2.92	−2.166	$\mathbf{Cl}^-/Cl_2$	+1.3583	−1.3583
Ag^{2+}/AgO^+	+2.1	+0.887	**Be**/Be^{2+}	−1.97	−2.62	HClO	+1.494	+0.890
Al/Al^{3+}	−1.676	−2.310	**Bi**H_3/Bi	−0.97	–	ClO_3^-	+1.450	+0.692
AlF_6^{3-}	−2.067	–	Bi/Bi^{III}	+0.317	−0.452	$Cl_2/HClO$	+1.630	+0.421
Am/Am^{2+}	−1.95	–	Bi^V	+1	–	$HClO_2$	+1.659	+0.594
Am^{3+}	−2.07	−2.53	Bi^{III}/Bi^V	+2	–	ClO_3^-	+1.458	+0.474
Am^{IV}	−0.90	−1.77	**Bk**/Bk^{2+}	−1.54	–	$HClO/HClO_2$	+1.647	+0.681
Am^{2+}/Am^{3+}	−2.3	–	Bk^{3+}	−1.96	–	ClO_3^-	+1.428	+0.488
Am^{3+}/Am^{IV}	+2.62	+0.5	Bk^{2+}/Bk^{3+}	−2.80	–	$HClO_2/ClO_3^-$	+1.181	+0.295
AmO_2^+	+1.72	+0.6	Bk^{3+}/Bk^{IV}	+1.67	–	ClO_2	+1.188	+1.071
AmO_2^{2+}	+1.60	+0.7	$\mathbf{Br}^-/Br_2$	+1.065	+1.065	ClO_2/ClO_3^-	+1.175	−0.481
Am^{IV}/AmO_2^+	+0.82	+0.7	HBrO	+1.335	+0.766	ClO_3^-/ClO_4^-	+1.201	+0.374
AmO_2^{2+}	+1.21	+0.8	BrO_3^-	+1.410	+0.584	**Cm**/Cm^{2+}	−1.2	–
AmO_2^+/AmO_2^{2+}	+1.60	+0.9	$Br_2/HBrO$	+1.604	+0.455	Cm^{3+}	−2.06	−2.53
AsH_3/As	−0.225	−1.37	BrO_3^-	+1.478	+0.485	Cm^{2+}/Cm^{3+}	−3.7	–
H_3AsO_3	+0.008	−1.03	$HBrO/BrO_3^-$	+1.447	+0.492	Cm^{3+}/Cm^{IV}	+3.1	+0.7
H_3AsO_4	+0.146	−0.94	BrO_3^-/BrO_4^-	+1.853	+1.025	**Co**/Co^{2+}	−0.277	−0.733
As/H_3AsO_3	+0.240	−0.68	**C**H_4/C	+0.132	–	Co^{3+}	+0.414	−0.432
H_3AsO_4	+0.368	−0.68	CO	+0.260	–	Co^{2+}/Co^{3+}	+1.808	+0.170
H_3AsO_3/H_3AsO_4	+0.560	−0.67	CO_2	+0.169	–	$Co(CN)_6^{4-/3-}$	−0.83	–
$\mathbf{At}^-/At_2$	+0.25	+0.25	C/CO	+0.517	–	$Co(NH_3)_6^{2+/3+}$	+0.058	–
$At_2/HAtO$	+0.7	0.0	CO_2	+0.206	–	$Co(ox)_3^{4-/3-}$	+0.57	–
$HAtO_3$	+1.3	+0.1	CO/CO_2	−0.106	–	Co^{3+}/CoO_2	> +1.8	+0.7
$HAtO/HAtO_3$	+1.4	+0.5	CH_4/CH_3OH	+0.59	−0.2	**Cr**/Cr^{2+}	−0.913	–

[1] **Literatur.** A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Hrsg.): „*Standard Potentials in Aqueous Solution*", Dekker, New York 1985; L. R. Morss: „*Thermodynamic Properties*" in J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss (Hrsg.): „The Chemistry of the Actinide Elements", Chapman and Hall, London 1986, Seiten 1278–1360.

Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V
Cr^{3+}	−0.744	−1.33	GeO/GeO_2	−0.370	–	MnO_4^{2-}	+2.09	+0.60
$Cr_2O_7^{2-}$	+0.293	−0.72	**H**$^-$/H_2	−2.25	−2.25	MnO_4^-	+1.695	+0.60
Cr^{2+}/Cr^{3+}	−0.408	−1.33	H/H^+	−2.1065	−2.93	MnO_4^{3-}/MnO_4^{2-}	+1.28	+0.35
$[Cr(CN)_6]^{4-/3-}$		−1.28	H_2/H^+	0.000	−0.828	MnO_4^{2-}/MnO_4^-	+0.90	+0.564
Cr^{3+}/Cr^{IV}	+2.10	–	**Hf**/Hf^{IV}	−1.70	−2.50	**Mo**/Mo^{3+}	−0.20	–
Cr^V	+1.72	–	**Hg**/Hg_2^{2+}	+0.7889	–	$Mo_2(OH)_2^{4+}$	+0.005	–
$Cr_2O_7^{2-}$	+1.38	−0.11	Hg_2Cl_2	+0.2676	–	MoO_2	−0.152	−0.980
Cr^{IV}/Cr^V	+1.34	–	Hg_2Br_2	+0.1397	–	MoO_3	0.0	−0.913
$Cr^V/Cr_2O_7^{2-}$	+0.55	–	Hg_2I_2	−0.0405	–	Mo^{3+}/MoO_2	−0.008	–
Cs/Cs^+	−2.923	−2.923	Hg^{2+}	+0.8595	+0.0977	MoO_2/MoO_3	+0.646	−0.780
Cu/Cu^+	+0.521	−0.358	$HgCl_4^{2-}$	+0.40	–	$Mo_2O_4^{2+}$	+0.15	–
CuCl	+0.137	–	$HgBr_4^{2-}$	+0.223	–	$Mo_2O_4^{2+}/MoO_3$	+0.50	–
CuBr	+0.033	–	HgI_4^{2-}	−0.038	–	**N**$H_4^+/N_2H_5^+$	+1.275	+0.10
CuI	−0.185	–	$Hg(CN)_4^{2-}$	−0.37	–	NH_3OH^+	+1.35	+0.42
$Cu(NH_3)_2^+$	−0.100	−0.12	Hg_2^{2+}/Hg^{2+}	+0.920	–	N_2	+0.278	−0.74
$Cu(CN)_2^-$	−0.44	−0.429	**Ho**/Ho^{3+}	−2.33	−2.85	HNO_2	+0.866	−0.44
Cu^{2+}	+0.340	−0.219	**I**$^-$/I_2	+0.5355	+0.535	NO_3^-	+0.884	−0.33
Cu^+/Cu^{2+}	+0.159	−0.080	I_3^-	+0.536	–	$N_2H_5^+/NH_3OH^+$	+1.41	+0.73
$CuCl/Cu^{2+}$	+0.537	–	HIO	+0.988	+0.48	N_2	−0.23	−1.16
$CuBr/Cu^{2+}$	+0.641	–	HIO_3	+1.08	−0.26	NH_3OH^+/N_2	−1.87	−3.04
CuI/Cu^{2+}	+0.859	–	I_2/HIO	+1.44	+0.42	N_2O	−0.05	−1.05
$Cu(NH_3)_2^{+/2+}$	+0.10	–	HIO_3	+1.19	+0.20	$H_2N_2O_2$	+0.496	−0.76
$Cu(CN)_2^-/Cu^{2+}$	+1.12	+1.103	HIO/HIO_3	+1.13	+0.15	N_2/N_2O	+1.77	+0.94
Cu^{2+}/CuO^+	+1.8	–	HIO_3/H_5IO_6	+1.60	+0.65	$H_2N_2O_2$	+2.65	+1.52
Dy/Dy^{2+}	−2.2	–	**In**/In^+	−0.126	–	NO	+1.68	+0.97
Dy^{3+}	−2.29	−2.80	In^{3+}	−0.338	–	HNO_2	+1.45	+0.41
Dy^{2+}/Dy^{3+}	−2.5	–	In^+/In^{3+}	−0.444	–	NO_3^-	+1.25	+0.25
Dy^{3+}/Dy^{IV}	+5.7	+3.5	**Ir**/Ir^{3+}	+1.156	–	N_2O/NO	+1.59	+0.76
Er/Er^{3+}	−2.32	−2.84	$IrCl_6^{3-}$	+0.86	–	HNO_2	+1.297	+0.15
Es/Es^{2+}	−2.2	–	IrO_2	+0.923	–	$H_2N_2O_2/HNO_2$	+0.l86	−0.14
Es^{3+}	−1.98	–	Ir^{3+}/IrO_2	+0.223	–	NO	+0.71	+0.18
Es^{2+}/Es^{3+}	−1.55	–	$IrCl_6^{3-/2-}$	+0.867	–	NO/NHO_2	+0.996	−0.46
Es^{3+}/Es^{IV}	+4.5	–	$IrBr_6^{3-/2-}$	+0.805	–	NO_3^-	+0.959	−0.15
Eu/Eu^{2+}	−2.80	–	$IrI_6^{3-/2-}$	+0.49	–	HNO_2/NO_2	+1.07	+0.867
Eu^{3+}	−1.99	−2.51	**K**/K^+	−2.925	−2.925	NO_3^-	+0.94	+0.01
Eu^{2+}/Eu^{3+}	−0.35	–	**La**/La^{3+}	−2.38	−2.80	NO_2/NO_3^-	+0.803	−0.86
FH/F_2	+3.053	+2.866	**Li**/Li^+	−3.040	−3.040	**Na**/Na^+	−2.713	−2.713
Fe/Fe^{2+}	−0.440	−0.877	**Lr**/Lr^{3+}	−2.1	–	**Nb**/Nb^{3+}	−1.099	–
$Fe(CN)_6^{4-}$	−1.16	–	**Lu**/Lu^{3+}	−2.30	−2.83	Nb_2O_5	−0.644	–
Fe^{3+}	−0.036	−0.81	**Md**/Md^{2+}	−2.53	–	Nb^{3+}/Nb_2O_5	+0.038	–
Fe^{2+}/Fe^{3+}	0.771	−0.69	Md^{3+}	−1.74	–	**Nd**/Nd^{2+}	−2.2	–
$Fe(CN)_6^{4-/3-}$	+0.361	–	Md^{2+}/Md^{3+}	−0.15	–	Nd^{3+}	−2.32	−2.78
Fe^{3+}/Fe^{VI}	+2.20	+0.55	**Mg**/Mg^{2+}	−2.356	−2.687	Nd^{2+}/Nd^{3+}	−2.6	–
Fm/Fm^{2+}	−2.5	–	**Mn**/Mn^{2+}	−1.180	−1.55	Nd^{3+}/Nd^{IV}	+4.9	+2.5
Fm^{3+}	−2.07	–	Mn^{3+}	−0.28	−1.12	**Ni**/Ni^{2+}	−0.257	−0.72
Fm^{2+}/Fm^{3+}	−1.15	–	MnO_2	+0.025	−0.80	NiO_2	+0.711	−0.12
Fm^{3+}/Fm^{IV}	+5.2	–	MnO_4^-	+0.74	−0.20	Ni^{2+}/NiO_2	+1.678	−0.490
Fr/Fr^+	−2.9	–	Mn^{2+}/Mn^{3+}	+1.51	−0.25	**No**/No^{2+}	−2.6	–
Ga/Ga^{3+}	−0.529	−1.22	MnO_2	+1.23	−0.05	No^{3+}	−1.26	–
Gd/Gd^{3+}	−2.28	−2.28	MnO_4^-	+1.51	+0.33	No^{2+}/No^{3+}	+1.45	–
GeH_4/Ge	< -0.3	< -1.1	$Mn(CN)_6^{4-/3-}$	−0.22	–	**Np**/Np^{2+}	−0.3	–
Ge/GeO	+0.225	–	Mn^{3+}/MnO_2	+0.95	+0.15	Np^{3+}	−1.79	−2.23
GeO_2	−0.036	−0.89	MnO_2/MnO_4^{3-}	+2.90	+0.85	Np^{IV}	−1.30	−2.20

Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V
Np^{2+}/Np^{3+}	−4.7	–	$PdBr_4^{2-}$	+0.49	–	**Ru**/Ru^{2+}	+0.81	–
Np^{3+}/Np^{IV}	+0.15	−2.1	PdO_2	+1.05	+1.18	Ru^{3+}	+0.623	–
NpO_2^+	+0.40	−0.9	Pd^{2+}/PdO_2	+1.194	+1.47	$RuCl_6^{3-}$	+0.60	–
NpO_2^{2+}	+0.68	−0.4	$PdCl_4^{2-}/PdCl_6^{2-}$	+1.47	–	RuO_2	+0.68	–
Np^{IV}/NpO_2^+	+0.64	+0.3	**Pm**/Pm^{3+}	−2.29	−2.76	RuO_4	+1.03	–
NpO_2^{2+}	+0.94	+0.5	**Po**H_2/Po	< −1.0	< −1.4	Ru^{2+}/Ru^{3+}	+0.249	–
NpO_2^+/NpO_2^{2+}	+1.24	+0.6	Po/Po^{2+}	+0.65	+0.65	RuO_2	+0.55	–
NpO_2^{2+}/NpO_3^+	+2.04	+0.6	PoO_2	+0.724	+0.748	$Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$	+0.10	–
OH_2/O_2H_2	+1.763	+0.867	PoO_3	+0.99	+0.99	$Ru(CN)_6^{4-/3-}$	+0.86	–
OH	+2.85	+2.02	Po^{2+}/PoO_2	+0.798	+0.847	RuO_2/RuO_4^{2-}	+1.98	–
O_2	+1.229	+0.401	PoO_3	+1.161	+1.16	RuO_4^-	+1.52	–
O	+2.422	+1.594	PoO_2/PoO_3	+1.524	+1.474	RuO_4	+1.387	–
O_3	+2.075	+1.246	**Pr**/Pr^{3+}	−2.35	−2.79	RuO_4^{2-}/RuO_4^-	+0.593	–
O_2H_2/O_2H	+1.515	+0.20	Pr^{IV}	−0.96	−1.89	RuO_4^-/RuO_4	+1.00	–
O_2	+0.695	−0.065	Pr^{3+}/Pr^{IV}	+3.2	+0.8	**S**H_2/S_8	+0.144	−0.476
O_2/O_3	+2.075	+1.246	**Pt**/PtO	+0.980	+0.15	SO_2	+0.381	−0.598
Os/$OsCl_3^{3-}$	+0.71	–	Pt^{2+}	+1.188	–	SO_4^{2-}	+0.365	−0.566
OsO_2	+0.687	–	$PtCl_4^{2-}$	+0.758	–	$S_8/S_2O_3^{2-}$	+0.600	−0.742
OsO_4	+0.846	–	$PtBr_4^{2-}$	+0.698	–	SO_2	+0.500	−0.659
$Os(CN)_6^{4-/3-}$	+0.634	–	PtI_4^{2-}	+0.40	–	SO_4^{2-}	+0.386	−0.751
$OsCl_6^{3-/2-}$	+0.45	–	PtO_2	+1.01	–	$S_2O_3^{2-}/HS_2O_4^-$	+0.87	−0.04
$OsBr_6^{3-/2-}$	+0.45	–	PtO/PtO_2	+1.045	–	SO_2	+0.400	−0.576
OsO_2/OsO_4	+1.005	–	Pt^{2+}/PtO_2	+0.837	–	$HS_2O_4^-/SO_2$	−0.07	−1.12
$OsO_2(OH)_4^{2-}$	+1.61	–	$PtCl_4^{2-}/PtCl_6^{2-}$	+0.726	–	$SO_2/S_2O_6^{2-}$	+0.569	–
OsO_4^-	+1.31	–	$PtBr_4^{2-}/PtBr_6^{2-}$	+0.631	–	SO_4^{2-}	+0.158	−0.936
PH_3/P_4	−0.063	−0.89	PtI_4^{2-}/PtI_6^{2-}	+0.329	–	$S_2O_6^{2-}/SO_4^{2-}$	−0.253	–
P_2H_4	−0.006	−0.8	**Pu**/Pu^{2+}	−1.2	–	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	+2.01	+1.0
H_3PO_3	−0.283	−1.31	Pu^{3+}	−2.00	−2.46	**Sb**H_3/Sb	−0.510	−1.338
H_3PO_4	−0.281	−1.26	Pu^{IV}	−1.25	−2.20	Sb_2O_3	−0.18	−0.989
P_4/H_3PO_2	−0.508	−2.05	Pu^{2+}/Pu^{3+}	−3.5	–	Sb_2O_5	+0.040	−0.858
H_3PO_3	−0.502	−1.73	Pu^{3+}/Pu^{IV}	+1.01	−1.4	Sb/Sb_2O_3	+0.150	−0.639
H_3PO_4	−0.412	−1.49	PuO_2^+	+1.03	−0.25	Sb_2O_5	+0.370	−0.569
H_3PO_2/H_3PO_3	−0.499	−1.57	PuO_2^{2+}	+1.02	−0.07	Sb_2O_3/Sb_2O_4	+0.342	–
$H_3PO_3/H_4P_2O_6$	+0.380	−0.061	Pu^{IV}/PuO_2^+	+1.04	+0.9	Sb_2O_5	+0.699	−0.465
H_3PO_4	−0.276	−1.12	PuO_2^{2+}	+1.03	+0.6	Sb_2O_4/Sb_2O_5	+1.055	–
$H_4P_2O_6/H_3PO_4$	−0.933	−2.18	PuO_2^{2+}/PuO_3^+	–	+0.94	**Sc**/Sc^{3+}	−2.03	−2.6
Pa/Pa^{2+}	+0.3	–	**Ra**/Ra^{2+}	−2.916	−1.319	ScF_3	−2.37	–
Pa^{3+}	−1.5	–	**Rb**/Rb^+	−2.924	−2.924	**Se**H_2/Se_2H_2	−0.11	−0.67
Pa^{IV}	−1.47	–	**Re**/Re_2O_3	+0.3	−0.333	Se	−0.40	−0.92
Pa^V	−1.19	–	ReO_2	+0.276	−0.552	H_2SeO_3	+0.36	−0.55
Pa^{2+}/Pa^{3+}	−5.0	–	$ReCl_6^{2-}$	+0.51	–	SeO_4^{2-}	+0.56	−0.40
Pa^{3+}/Pa^{IV}	−1.4	–	ReO_4^-	+0.415	−0.570	Se/H_2SeO_3	+0.74	−0.366
Pa^{IV}/Pa^V	−0.05	–	Re_2O_3/ReO_2	+0.2	−0.88	SeO_4^{2-}	+0.88	−0.23
Pb/Pb^{2+}	−0.125	−0.50	ReO_2/ReO_4^{2-}	+0.51	−0.446	H_2SeO_3/SeO_4^{2-}	+1.15	+0.03
$PbCl_2$	−0.268	–	ReO_4^-	+0.60	−0.594	**Si**H_4/Si	+0.102	−0.73
$PbBr_2$	−0.280	–	$ReCl_6^{2-}/ReO_4^-$	+0.12	–	Si/SiO	−0.808	–
PbI_2	−0.365	–	ReO_3/ReO_4^-	+0.768	−0.890	SiO_2	−0.909	−1.69
$PbSO_4$	−0.356	–	**Rh**/Rh_2O_3	+0.88	–	SiF_6^{2-}	−1.2	–
PbO_2	+0.7865	+0.97	Rh^{3+}	+0.76	–	**Sm**/Sm^{2+}	−2.67	–
Pb^{2+}/PbO_2	+1.698	+0.28	$RhCl_6^{3-}$	+0.44	–	Sm^{3+}	−2.30	−2.80
$PbSO_4/PbO_2$	+1.46	–	$Rh(CN)_6^{4-/3-}$	+0.9	–	Sm^{2+}/Sm^{3+}	−1.55	–
Pd/Pd^{2+}	+0.915	+0.897	$RhCl_6^{3-/2-}$	+1.2	–	**Sn**H_4/Sn	−1.071	–
$PdCl_4^{2-}$	+0.62	–	$RhO_4^{3-/2-}$	+1.87	–	Sn/Sn^{2+}	−0.137	−0.909

Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V	Redox-Syst.	ε_0^{sauer}/V	$\varepsilon_0^{bas.}$/V
SnO	− 0.104	–	Th^{2+}/Th^{3+}	− 4.9	–	**V**/V^{2+}	− 1.186	− 0.820
SnO_2	− 0.096	− 0.92	Th^{3+}/Th^{IV}	− 3.8	–	V^{3+}	− 0.876	− 0.709
SnF_6^{2-}	− 0.25	–	**Ti**/Ti^{2+}	− 1.638	− 2.13	VO^{2+}	− 0.567	− 0.396
Sn^{2+}/Sn^{IV}	+ 0.154	− 0.93	Ti^{3+}	− 1.208	− 2.07	VO_2^+	− 0.254	− 0.119
SnO/SnO_2	− 0.088	–	TiO^{2+}	− 0.882	− 1.90	V^{2+}/V^{3+}	− 0.256	− 0.486
Sr/Sr^{2+}	− 2.89	− 2.99	TiF_6^{2-}	− 1.191	–	VO^{2+}	+ 0.052	+ 0.028
Ta/Ta_2O_5	− 0.812	–	Ti^{2+}/Ti^{3+}	− 0.369	− 1.95	V^{3+}/VO^{2+}	+ 0.359	+ 0.542
TaF_7^{2-}	− 0.45	–	Ti^{3+}/TiO^{2+}	+ 0.099	− 1.38	VO_2^+	+ 0.680	+ 0.767
Tb/Tb^{3+}	− 2.31	− 2.82	**Tl**/Tl^+	− 0.3363	–	VO^{2+}/VO_2^+	+ 1.000	+ 0.991
Tb^{3+}/Tb^{IV}	+ 3.1	+ 0.9	$TlCl$	− 0.557	–	**W**/WO_2	− 0.119	− 0.982
Tc/TcO_2	+ 0.28	–	$TlBr$	− 0.658	–	WO_3	− 0.090	− 1.074
TcO_4^-	+ 0.48	–	TlI	− 0.557	–	WO_2/W_2O_5	− 0.031	–
TcO_2/TcO_4^{2-}	+ 0.825	–	Tl^{3+}	+ 0.72	–	WO_3	− 0.030	− 1.259
TcO_4^-	+ 0.738	–	Tl^+/Tl^{3+}	+ 1.25	–	$W(CN)_8^{4-/3-}$	+ 0.57	–
TcO_4^{2-}/TcO_4^-	+ 0.569	–	**Tm**/Tm^{2+}	− 2.3	–	W_2O_5/WO_3	− 0.029	–
TeH_2/Te_2H_2	− 0.64	− 1.445	Tm^{3+}	− 2.32	− 2.83	**Xe**/XeF_2	+ 2.32	–
Te	− 0.69	− 1.143	Tm^{2+}/Tm^{3+}	− 2.3	–	XeO_3	+ 2.12	+ 1.24
H_2TeO_3	+ 0.15	− 0.661	**U**/U^{2+}	− 0.1	–	H_4XeO_6	+ 2.18	+ 1.18
H_2TeO_4	+ 0.35	− 0.478	U^{3+}	− 1.66	− 2.10	XeF_2/XeO_3	+ 1.92	–
Te_2H_2/Te	− 0.74	− 0.84	U^{IV}	− 1.38	− 2.23	XeO_3/H_4XeO_6	+ 2.42	+ 0.99
Te/H_2TeO_3	+ 0.57	− 0.42	UO_2^+	− 1.03		**Y**/Y^{3+}	− 2.37	− 2.85
$TeCl_6^{2-}$	+ 0.55	–	UO_2^{2+}	− 0.83	− 1.58	**Yb**/Yb^{2+}	− 2.8	–
H_2TeO_4	+ 0.69	− 0.26	U^{2+}/U^{3+}	− 4.7	–	Yb^{3+}	− 2.22	− 2.74
H_2TeO_3/H_2TeO_4	+ 0.93	+ 0.07	U^{3+}/U^{IV}	− 0.52	− 2.6	Yb^{2+}/Yb^{3+}	− 1.05	–
Th/Th^{2+}	+ 0.7	–	U^{IV}/UO_2^+	+ 0.38	–	**Zn**/Zn^{2+}	− 0.7626	− 1.285
Th^{3+}	− 1.16	–	UO_2^{2+}	+ 0.27	− 0.3	$Zn(CN)_4^{2-}$	− 1.26	–
Th^{IV}	− 1.83	− 2.56	UO_2^+/UO_2^{2+}	+ 0.17	–	**Zr**/Zr^{IV}	− 1.55	− 2.36

Anhang VII

Nobelpreise für Chemie und Physik

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
J. H. van't Hoff (Berlin): Entdeckung der Gesetze der chemischen Dynamik und des osmotischen Drucks in Lösungen.	**1901**	**W. C. Röntgen** (München): Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen („*Röntgenstrahlen*").
E. H. Fischer (Berlin): Synthetische Arbeiten auf dem Gebiet der Zucker- und Puringruppen.	**1902**	**H. A. Lorentz** (Leiden) und **P. Zeemann** (Amsterdam): Untersuchungen über die Einwirkung des Magnetismus auf die Strahlungsphänomene.
S. A. Arrhenius (Stockholm): Theorie der elektrolytischen Dissoziation.	**1903**	**H. A. Becquerel** (Paris): Entdeckung der natürlichen Radioaktivität. **P. Curie** und **M. Sklodowska-Curie** (Paris): Gemeinsame Untersuchungen über die von Becquerel entdeckten Strahlen.
Sir W. Ramsay (London): Entdeckung der Edelgase und deren Einordnung im Periodensystem.	**1904**	**Lord Rayleigh** (J. W. Strutt) (London): Arbeiten über die Dichte von Gasen und die Entdeckung des Argons.
A. v. Baeyer (München): Arbeiten über organische Farbstoffe und hydroaromatische Verbindungen.	**1905**	**Ph. Lenard** (Kiel): Arbeiten über Kathodenstrahlen.
H. Moissan (Paris): Untersuchung und Isolierung des Fluors und Einführung des elektrischen Ofens („*Moissan-Ofen*").	**1906**	**Sir J. J. Thomson** (Cambridge): Untersuchungen über den Transport der Elektrizität durch Gase.
E. Buchner (Berlin): Entdeckung und Untersuchung der zellfreien Gärung.	**1907**	**A. A. Michelson** (Chicago): Optische Präzisionsinstrumente und die damit ausgeführten spektrometrischen Arbeiten.
Sir E. Rutherford (Manchester): Untersuchungen über den Elementzerfall und die Chemie der radioaktiven Stoffe.	**1908**	**G. Lipmann** (Paris): Farbphotographisches Aufnahmeverfahren auf der Grundlage von Interferenzerscheinungen.
W. Ostwald (Leipzig): Arbeiten über Katalyse sowie über chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten.	**1909**	**G. Marconi** (Bologna) und **K. F. Braun** (Straßburg): Entwicklung der drahtlosen Telegraphie.
O. Wallach (Göttingen): Pionierarbeiten über alicyclische Verbindungen.	**1910**	**J. D. van der Waals** (Amsterdam): Arbeiten über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten.
M. Curie (Paris): Entdeckung des Radiums und Poloniums und Charakterisierung, Isolierung und Untersuchung des Radiums.	**1911**	**W. Wien** (Würzburg): Entdeckung der Gesetze der Wärmestrahlung.
V. Grignard (Nancy): Entdeckung der „*Grignard-Reagenzien*". **P. Sabatier** (Toulouse): Hydrierung von organischen Verbindungen bei Anwesenheit feinverteilter Metalle.	**1912**	**N. G. Dalén** (Stockholm): Erfindung selbsttätiger Regulatoren zur Beleuchtung von Leuchttürmen und Leuchtbojen.
A. Werner (Zürich): Arbeiten über Bindungsverhältnisse der Atome in Molekülen.	**1913**	**H. Kamerlingh Onnes** (Leiden): Untersuchungen über das Verhalten der Materie bei tiefen Temperaturen (flüssiges Helium).
Th. W. Richards (Cambridge/USA): Genaue Bestimmung der rel. Atommasse zahlreicher chemischer Elemente.	**1914**	**M. v. Laue** (Berlin): Entdeckung der Röntgenstrahlen-Interferenz in Kristallen.
R. Willstätter (München): Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe, besonders das Chlorophyll.	**1915**	**Sir W. H. Bragg** (London) und **Sir W. L. Bragg** (Cambridge): Kristallstrukturanalysen mit Röntgenstrahlen.
(Keine Preisverteilung)	**1916**	(Keine Preisverteilung)
(Keine Preisverteilung)	**1917**	**Ch. G. Barkla** (Edinburgh): Entdeckung der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente.
F. Haber (Berlin): Synthese des Ammoniaks aus den Elementen.	**1918**	**M. K. E. L. Planck** (Berlin): Verdienste um die Entwicklung der Physik durch die Entdeckung des Wirkungsquantums.
(Keine Preisverteilung)	**1919**	**J. Stark** (Greifswald, zuvor Aachen): Entdeckung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen und Aufspaltung von Spektrallinien im elektrischen Feld.
W. H. Nernst (Berlin): Arbeiten auf dem Gebiet der Thermochemie.	**1920**	**Ch. E. Guillaume** (Sèvres): Verdienste um die Präzisionsphysik durch die Entdeckung der Anomalien von Nickel-Stahl-Legierungen.
F. Soddy (Oxford): Arbeiten über Vorkommen und Natur der Isotope und Untersuchungen radioaktiver Stoffe.	**1921**	**A. Einstein** (Berlin, später Princeton): Verdienste um die theoretische Physik, besonders Entdeckung des für den photoelektrischen Effekt geltenden Gesetzes.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
F. W. Aston (Cambridge): Entdeckung vieler Isotope in nichtradioaktiven Elementen mit dem Massenspektrographen.	**1922**	**N. H. D. Bohr** (Kopenhagen): Erforschung des Aufbaus der Atome und der von ihnen ausgehenden Strahlen.
F. Pregl (Graz): Entwicklung der Mikroanalyse organischer Stoffe.	**1923**	**R. A. Millikan** (Pasadena): Arbeiten über die elektrische Elementarladung und über den lichtelektrischen Effekt.
(Keine Preisverteilung)	**1924**	**K. M. G. Siegbahn** (Uppsala): Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Röntgenstrahlenspektroskopie.
R. A. Zsigmondy (Göttingen): Aufklärung der heterogenen Natur kolloidaler Lösungen.	**1925**	**J. Franck** (Göttingen) und **G. L. Hertz** (Berlin): Entdeckung der Stoßgesetze zwischen Elektronen und Atomen.
Th. Svedberg (Uppsala): Arbeiten über disperse Systeme.	**1926**	**J. B. Perrin** (Paris): Arbeiten über den diskontinuierlichen Aufbau der Materie und insbesondere Entdeckung des Sedimentationsgleichgewichtes.
H. O. Wieland (München): Forschungen über die Konstitution der Gallensäuren und verwandter Substanzen.	**1927**	**A. H. Compton** (Chicago): Entdeckung des nach ihm benannten Effektes („*Compton-Effekt*“). **Ch. Th. R. Wilson** (Cambridge): Verfahren, durch Nebelbildung die Bahnen elektrisch geladener Teilchen sichtbar zu machen.
A. Windaus (Göttingen): Erforschung des Aufbaues der Sterine und ihres Zusammenhangs mit den Vitaminen.	**1928**	**Sir O. W. Richardson** (London): Arbeiten über die Erscheinung der Glühemission und insbesondere Entdeckung des nach ihm benannten Gesetzes.
A. Harden (London) und **H. v. Euler-Chelpin** (Stockholm): Forschungen über Zuckervergärung und die dabei wirksamen Enzyme.	**1929**	**L.-V. Duc de Broglie** (Paris): Entdeckung der Wellennatur des Elektrons.
H. Fischer (München): Arbeiten über die Struktur der Blut- und Blattfarbstoffe und die Synthese des Hämins.	**1930**	**Sir Ch. V. Raman** (Kalkutta): Arbeiten über die Diffusion des Lichtes und Entdeckung des nach ihm benannten Effektes („*Raman-Effekt*“).
C. A. Bosch und **F. Bergius** (Heidelberg): Entdeckung und Entwicklung chemischer Hochdruckverfahren.	**1931**	(Keine Preisverteilung)
I. Langmuir (New York): Forschungen und Entdeckungen im Bereich der Oberflächenchemie.	**1932**	**W. Heisenberg** (München): Aufstellung der Quantenmechanik, deren Anwendung u. a. zur Entdeckung der allotropen Formen des Wasserstoffs führte.
(Keine Preisverteilung)	**1933**	**E. Schrödinger** (Berlin) und **P. A. M. Dirac** (Cambridge): Entdeckung neuer fruchtbarer Formulierungen der Atomtheorie.
H. C. Urey (New York): Entdeckung des schweren Wasserstoffs.	**1934**	(Keine Preisverteilung)
F. Joliot und **I. Joliot-Curie** (Paris): Synthese neuer radioaktiver Elemente.	**1935**	**Sir J. Chadwick** (Liverpool): Entdeckung des Neutrons.
P. J. W. Debye (Berlin): Beiträge zur Molekülstruktur durch Arbeiten über Dipolmomente und über Diffraktion von Röntgenstrahlen und Elektronen in Gasen.	**1936**	**V. F. Hess** (Innsbruck) und **C. D. Anderson** (Pasadena): Entdeckung der kosmischen Strahlung und des Positrons.
Sir W. N. Haworth (Birmingham): Forschungen über Kohlenhydrate und Vitamin C. **P. Karrer** (Zürich): Forschungen über Carotinoide, Flavine und Vitamine A und B_2.	**1937**	**C. J. Davisson** (New York) und **Sir G. P. Thomson** (London): Experimenteller Nachweis von Interferenzerscheinungen bei der Bestrahlung von Kristallen mit Elektronen.
R. Kuhn (Heidelbereg): Arbeiten über Carotinoide und Vitamine.	**1938**	**E. Fermi** (Rom, Chicago): Erzeugung neuer Radioelemente durch Bestrahlung mit Neutronen und hierbei gemachte Entdeckung von Kernreaktionen mithilfe langsamer Neutronen.
A. Butenandt (Berlin): Arbeiten über Sexualhormone. **L. Ruzicka** (Zürich): Arbeiten über Polymethylene und höhere Terpenverbindungen.	**1939**	**E. O. Lawrence** (Berkeley): Erfindung des Cyclotrons und damit erhaltene Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich künstlich-radioaktiver Elemente.
(Keine Preisverteilung)	**1940**	(Keine Preisverteilung)
(Keine Preisverteilung)	**1941**	(Keine Preisverteilung)
(Keine Preisverteilung)	**1942**	(Keine Preisverteilung)
G. v. Hevesy (Stockholm): Arbeiten über die Verwendung von Isotopen als Indikatoren bei der Erforschung chemischer Prozesse.	**1943**	**O. Stern** (Pittsburgh): Beiträge zur Entwicklung der Molekularstrahlmethode und Entdeckung des magnetischen Moments des Protons.
O. Hahn (Göttingen): Entdeckung der Kernspaltung bei schweren Atomen.	**1944**	**I. I. Rabi** (New York): Resonanzmethode zur Registrierung magnetischer Eigenschaften des Atomkerns.
A. I. Virtanen (Helsinki): Entdeckung auf dem Gebiet der Agrikultur- und Ernährungschemie, insbesondere Methoden zur Konservierung von Futtermitteln.	**1945**	**W. Pauli** (Zürich): Aufstellung des nach ihm benannten Ausschließungsprinzips („*Pauli-Prinzip*“).

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
J. B. Summer (Ithaca): Entdeckung der Kristallisierbarkeit von Enzymen. **J. H. Northrop** und **W. M. Stanley** (Princeton): Reindarstellung von Enzymen und Virus-Proteinen.	**1946**	**P. W. Bridgman** (Cambridge/USA): Apparatur zur Erzeugung extrem hoher Drücke und Entdeckungen auf dem Gebiete der Hochdruckphysik.
Sir R. Robinson (Oxford): Untersuchungen über biologisch wichtige Pflanzenprodukte, insbesondere Alkaloide.	**1947**	**Sir E. V. Appleton** (London): Arbeiten über die Physik der Atmosphäre, besonders Entdeckung der sogenannten Appletonschicht.
A. W. K. Tiselius (Uppsala): Arbeiten über Analysen mittels Elektrophorese und Adsorption, insbesondere Entdeckungen über die komplexe Natur von Serum-Proteinen.	**1948**	**P. M. S. Blackett** (Manchester, zuvor London): Verbesserung der Wilsonmethode und Entdeckungen auf dem Gebiete der Kernphysik und kosmischen Strahlung.
W. F. Giauque (Berkeley): Beiträge zur chemischen Thermodynamik, insbesondere Untersuchungen über das Verhalten der Stoffe bei extrem tiefen Temperaturen.	**1949**	**H. Yukawa** (Kyoto): Voraussage der Existenz der Mesonen im Zusammenhang mit theoretischen Untersuchungen über die Kernkräfte.
O. P. H. Diels (Kiel) und **K. Alder** (Köln): Entdeckung und Entwicklung der Dien-Synthese („*Diels-Alder-Synthese*“).	**1950**	**C. F. Powell** (Bristol): Entwicklung der photographischen Methode zum Studium von Kernprozessen und dabei gemachte Entdeckungen betreffs der Mesonen.
E. M. McMillan und **G. Th. Seaborg** (Berkeley): Entdeckungen auf dem Gebiete der Transurane.	**1951**	**Sir J. D. Cockcroft** und **E. Th. S. Walton** (Cambridge): Umwandlung von Atomkernen mit künstlich beschleunigten atomaren Teilchen.
A. J. P. Martin (London) und **R. L. M. Synge** (Bucksburn): Erfindung der Verteilungschromatographie.	**1952**	**F. Bloch** (Stanford/Calif.) und **E. M. Purcell** (Cambridge): Entwicklung neuer Methoden für kernmagnetische Präzisionsmessungen und dabei gemachte Entdeckungen.
H. Staudinger (Freiburg): Entdeckungen auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie.	**1953**	**F. Zernike** (Groningen): Erfindung des Phasenkontrastmikroskops und Entwicklung des Phasenkontrastverfahrens.
L. C. Pauling (Pasadena): Forschungen über die chemische Bindung, insbesondere Strukturaufklärung von Proteinen (Helix).	**1954**	**M. Born** (Göttingen): Forschungsarbeiten zur Quantenmechanik; statistische Interpretation der Wellenfunktion. **W. W. G. F. Bothe** (Heidelberg): Koinzidenzmethode und damit gemachte Entdeckungen.
V. du Vigneaud (New York): Isolierung der Hormone der Hypophyse „*Vasopressin*“ und „*Oxytocin*“ und deren Totalsynthese.	**1955**	**W. E. Lamb** (Stanford/Calif.): Entdeckungen im Zusammenhang mit der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums. **P. Kusch** (New York): Präzisionsbestimmung des magnetischen Moments des Elektrons.
Sir C. N. Hinshelwood (Oxford) und **N. N. Semjonow** (Moskau): Aufklärung der Mechanismen von Kettenreaktionen, besonders im Zusammenhang mit Explosionsphänomenen.	**1956**	**W. B. Shockley** (Pasadena), **J. Bardeen** (Urbana) und **W. H. Brattain** (Murray Hill): Untersuchungen an Halbleitern und Entdeckung des Transistoreffekts.
Sir A. Todd (Cambridge): Erforschung von Nucleinsäuren und Coenzymen und Synthese von Nucleotiden.	**1957**	**Ch. N. Yang** (Princeton) und **T. D. Lee** (New York): Arbeiten zum Problem der Parität, die zu wichtigen Entdeckungen der Elementarteilchenphysik führten.
F. Sanger (Cambridge): Aufklärung der Aminosäure-Sequenz des Insulins.	**1958**	**P. A. Cherenkov** (Tscherenkow), **I. J. Tamm** und **I. M. Frank** (Moskau): Entdeckung und Deutung des Cherenkov-Effektes.
J. Heyrovsky (Prag): Entdeckung und Entwicklung der polarographischen Analysenmethode.	**1959**	**E. G. Segrè, O. Chamberlain** (Berkeley): Entdeckung des Antiprotons.
W. F. Libby (Los Angeles): Arbeiten über ^{3}H und über die Altersbestimmung mit ^{14}C.	**1960**	**D. A. Glaser** (Berkeley): Erfindung der Blasenkammer.
M. Calvin (Berkeley): Arbeiten über die photochemische CO_2-Assimilation.	**1961**	**R. Hofstadter** (Stanford/Calif.): Untersuchungen über die Elektronenstreuung an Atomkernen und dabei gemachte Entdeckungen betreffs der Struktur der Nukleonen. **R. L. Mössbauer** (München): Arbeiten zur Resonanzabsorption von γ-Strahlen und Entdeckung des nach ihm benannten Effekts („*Mössbauer-Effekt*“).
J. C. Kendrew und **M. F. Perutz** (Cambridge): Röntgenographische Strukturbestimmung von Myoglobin und Hämoglobin.	**1962**	**L. D. Landau** (Moskau): Theorie der kondensierten Zustände, insbesondere des flüssigen Heliums.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
K. Ziegler (Mülheim/Ruhr) und **G. Natta** (Mailand): Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie von Hochpolymeren.	**1963**	**J. H. D. Jensen** (Heidelberg) und **M. Goeppert-Mayer** (La Jolla): Schalentheorie des Atomkerns. **E. P. Wigner** (Princeton): Beiträge zur Theorie der Atomkerne und Elementarteilchen, besonders Entdeckung und Anwendung grundlegender Symmetrieprinzipien.
D. Crowfoot-Hodgkin (Oxford): Strukturaufklärung biochemisch wichtiger Stoffe mittels Röntgenstrahlen.	**1964**	**Ch. H. Townes** (Cambridge/USA), **N. G. Basov**, **A. M. Prochorov** (Moskau): Arbeiten auf dem Gebiete der Quantenelektronik, die zur Herstellung von Oscillatoren und Verstärkern nach dem Maser-Laser-Prinzip führten.
R. B. Woodward (Cambridge/USA): Strukturaufklärung und Synthese von Naturstoffen.	**1965**	**R. Feynman** (Pasadena), **J. Schwinger** (Cambridge/USA) und **S. Tomonaga** (Tokyo): Arbeiten auf dem Gebiete der Quanten-Elektrodynamik, mit tiefgreifenden Konsequenzen für die Physik der Elementarteilchen.
R. S. Mulliken (Chicago): Quantenmechanische Arbeiten, insbesondere Entwicklung der MO-Theorie.	**1966**	**A. Kastler** (Paris): Magnetische Resonanzuntersuchungen mit optischen Methoden und Entdeckung des Phänomens der optischen Pumpen.
M. Eigen (Göttingen), **R. G. W. Norrish** (Cambridge) und **G. Porter** (London): Untersuchung extrem schnell verlaufender chemischer Reaktionen.	**1967**	**H. A. Bethe** (Ithaca): Erforschung der Energieerzeugung in der Sonne.
I. Onsager (Connecticut): Untersuchungen zur Thermodynamik irreversibler Prozesse und deren mathematisch-theoretische Bewältigung.	**1968**	**L. W. Alvarez** (Berkeley): Arbeiten zur Entdeckung von Elementarteilchen und Methoden zur Feststellung auch äußerst kurzlebiger Elementarteilchen (Lebensdauer bis herab zu 10^{-24} s).
O. Hassel (Oslo) und **D. H. Barton** (London): Arbeiten über die Konformation chemischer Verbindungen.	**1969**	**M. Gell-Mann** (Pasadena): Untersuchungen zur Systematik der Elementarteilchen („*Quark-Theorie*“).
L. F. Leloir (Buenos Aires): Entdeckung der Zuckernucleotide und ihre Rolle bei der Biosynthese der Kohlenhydrate.	**1970**	**H. O. G. Alfvén** (Stockholm): Arbeiten und Entdeckungen auf dem Gebiete der Magnetohydrodynamik und ihrer Anwendung in der Plasmaphysik. **L. Neél** (Grenoble): Entdeckungen auf dem Gebiete des Antiferromagnetismus.
G. Herzberg (Ottawa): Beiträge zur Kenntnis der Elektronenstruktur und Geometrie der Moleküle, insbesondere der freien Radikale.	**1971**	**D. Gabor** (London): Erfindung und Entwicklung der holographischen Methode.
Ch. B. Anfinsen (Bethesda), **S. Moore** und **W. H. Stein** (New York): Aufklärung und Bau der Ribonuclease; Untersuchungen zum Verständnis der biochemischen Wirkungsweise von Ribonuclease.	**1972**	**J. Bardeen** (Urbana), **L. N. Cooper** (Providence) und **J. R. Schrieffer** (Philadelphia): Entwicklung einer Theorie der Supraleitung („*BCS-Theorie*“).
E. O. Fischer (München) und **G. Wilkinson** (London): Pionierarbeiten auf dem Gebiete der „Sandwich“-Verbindungen.	**1973**	**L. Esaki** (Yorktown Heigths), **I. Giaever** (Schenectady) und **B. D. Josephson** (Cambridge): Theoretische und experimentelle Entdeckungen auf dem Gebiete des „*Tunneleffekts*“.
P. J. Flory (Stanford/Calif.): Theoretische und experimentelle Arbeiten auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie.	**1974**	**A. P. Hewish** und **Sir M. Ryle** (Cambridge): Entdeckung der „*Pulsare*“ (Neutronensterne).
J. W. Cornforth (Sussex) und **V. Prelog** (Zürich): Stereochemischer Ablauf molekularer Reaktionen.	**1975**	**A. Bohr, B. Mottelson** (Kopenhagen) und **J. Rainwater** (New York): Weiterführende Theorie der Struktur der Atomkerne.
W. N. Lipscomb (Cambridge/USA): Strukturklärende und bindungstheoretische Arbeiten im Zusammenhang mit Boranen.	**1976**	**B. Richter** (Stanford/Calif.) und **S. C. C. Ting** (Cambridge/USA): Entdeckung eines neuartigen schweren Elementarteilchens („*Psi-Teilchen*“).
I. Prigogine (Brüssel): Beiträge zur Thermodynamik von Nichtgleichgewichtszuständen; Theorie „dissipativer“ Strukturen.	**1977**	**P. W. Anderson** (Murray Hill), **N. F. Mott** (Cambridge) und **J. H. van Vleck** (Cambridge/USA): Fundamentale theoretische Arbeiten über die Elektronenstruktur magnetischer und ungeordneter Systeme.
P. Mitchell (Bodmin/Cornwall): Beiträge zum Verständnis der biologischen Energieübertragung; Entwicklung der „chemiosmotischen“ Theorie.	**1978**	**P. L. Kapitsa** (Moskau): Entdeckungen auf dem Gebiet der Tieftemperaturphysik. **A. A. Penzias** (Holmdel) und **R. W. Wilson** (Holmdel): Entdeckung der kosmischen Hintergrundstrahlung („3 K-Strahlung“, „Urknallstrahlung“).
H. C. Brown (Purdue) und **G. Wittig** (Heidelberg): Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Organobor- und Organophosphorchemie.	**1979**	**S. L. Glashow** (Cambridge/USA), **A. Salam** (London) und **S. Weinberg** (Cambridge/USA): Aufstellung einer einheitlichen Theorie der schwachen und elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen Elementarteilchen.
P. Berg (Stanford/Calif.), **W. Gilbert** (Cambridge/USA) und **F. Sanger** (Cambridge/USA): Untersuchungen zur Biochemie und zur Basen-Sequenz von Nucleinsäuren.	**1980**	**J. W. Cronin** (Chicago) und **V. L. Fitch** (Princeton): Entdeckung von Verletzungen der fundamentalen Symmetriegesetze beim Zerfall neutraler K-Mesonen.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
K. Fukui (Kyoto) und **R. Hoffmann** (Ithaca): Quantenmechanische Studien zur chemischen Reaktivität.	**1981**	**K. M. Siegbahn** (Uppsala), **N. Bloembergen** (Cambridge/USA) und **A. L. Schawlow** (Stanford/Calif.): Weiterentwicklung der hochauflösenden Elektronen-Spektroskopie sowie Laser-Spektroskopie.
A. Klug (Cambridge): Klärung der molekularen Strukturen von Proteinen, Nucleinsäuren und deren Komplexen durch Elektronenmikroskopie.	**1982**	**K. G. Wilson** (Ithaca): Theorie kritischer Phänomene im Zusammenhang mit Phasenübergängen.
H. Taube (Stanford/Calif.): Erforschung von Elektronenübertragungsmechanismen der Metallkomplexe.	**1983**	**S. Chandrasekar** (Chicago) und **W. A. Fowler** (Pasadena): Theorien über wichtige physikalische Prozesse der Entstehung von Sternen sowie der Bildung von Elementen im Universum.
R. B. Merrifield (New York): Entwicklung einer Methode zur Synthese von Eiweißstoffen in fester Phase.	**1984**	**C. Rubbia** (Cambridge, USA) und **S. van der Meer** (Genf): Entdeckung der w- und z-Bosonen, Vermittler der schwachen Wechselwirkung.
H. A. Hauptmann (Buffalo, New York) und **J. Karle** (Washington): Aufdeckung eines Zusammenhangs zwischen Amplituden und Phasen von Beugungsexperimenten (Phasenproblem).	**1985**	**K. von Klitzing** (Stuttgart): Entdeckung des Quanten-Hall-Effekts.
D. R. Herschbach (Cambridge, USA) und **A. T. Lee** (Berkeley): Untersuchung chemischer Elementarreaktionen in Molekularstrahlen. **J. C. Polany** (Toronto): Nachweis der Produktenergieverteilung durch Infrarot-Chemiluminenszenz.	**1986**	**E. Ruska** (Berlin): Entwicklung des Elektronenmikroskops. **G. Binnig** und **H. Rohrer** (IBM, Rüschlikon bei Zürich): Konstruktion des Raster-Tunnel-Mikroskops.
D. Cram (Los Angeles), **J.-M. Lehn** (Straßburg) und **Ch. Pedersen** (Dupont, Wilmington): Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wirkung von hoher Selektivität.	**1987**	**J. G. Bednorz** und **K. A. Müller** (IBM, Rüschlikon bei Zürich): Entdeckung von Hochtemperatur-Supraleitern.
R. Huber (München-Martinsried), **J. Deisenhofer** (Dallas, USA), **H. Michel** (Frankfurt): Bestimmung der dreidimensionalen Struktur eines photosynthetischen Reaktionszentrums.	**1988**	**L. M. Ledermann** (Batavia, Illinois), **M. Schwartz** (Mountain View, Kalifornien), **J. Steinberger** (CERN in Genf): Entwicklung der Neutrino-Strahlenmethode. Nachweis der Paar-Struktur der Leptonen durch Entdeckung des Myonneutrinos.
S. Altmann (Montreal, Kanada), **R. Ceck** (Chicago, USA): Nachweis der enzymatischen Wirksamkeit von Ribonukleinsäure (RNS).	**1989**	**N. F. Ramsey** (Cambridge, USA): Methode voneinander getrennter oszillierender Felder und ihre Anwendung auf den Wasserstoffmaser und andere Atomuhren. **W. Paul** (Bonn) und **H. G. Dehmelt** (Washington, USA); Entwicklung der Ionenkäfigtechnik.
E. J. Corey (Cambridge, USA): Entwicklung von Methoden der experimentellen und computergesteuerten Synthese natürlicher Wirkstoffe.	**1990**	**G. E. Friedman**, **H. W. Kendall** (beide Cambridge, USA), **R. E. Taylor** (Dentford, USA): Experimentelle Bestätigung des Quarkmodells in der Teilchenphysik durch Studien der unelastischen Streuung von Elektronen an Protonen und Neutronen.
R. R. Ernst (ETH Zürich): Bahnbrechende Beiträge zur Entwicklung der Methode hochauflösender NMR-Spektroskopie.	**1991**	**P.-G. de Gennes** (Paris): Verallgemeinerung von Methoden zur Beschreibung der Ordnung in einfachen Systemen wie Flüssigkristallen, Polymeren, Supraleitern.
R. A. Marcus (Pasadena, USA): Entwicklung einer Theorie („Marcus-Theorie“) der Elektronenübergangs-Reaktionen in chemischen Systemen.	**1992**	**G. Charpak** (CERN, Genf): Erfindung und Entwicklung von Teilchen-Detektoren auf dem Gebiet der Hochenergiephysik.
K. B. Mullis (San Diego, USA): Erfindung der Polymerase-Kettenreaktion (PCR). **M. Smith** (Vancouver, USA): Entwicklung der ortspezifischen Mutation.	**1993**	**R. A. Hulse, J. H. Taylor** (beide New Jersey, USA): Entdeckung eines Doppelpulsars („Hulse-Taylor-Pulsar“).
G. A. Olah (Los Angeles): Bahnbrechende Arbeiten über die Struktur, Eigenschaften und Reaktionen von Carbokationen.	**1994**	**B. Brockhouse** (Kanada) und **C. Shull** (USA): Bahnbrechende Leistungen bei der Entwicklung von Neutronen-Streuungstechniken.
P. J. Grutzen (MPI, Mainz, Germany), **M. J. Molina** (MIT, Cambridge, USA), **F. S. Rowland** (UCA, Irvine, USA): Atmosphärische Chemie, insbesondere Bildung und Zerfall von Ozon.	**1995**	**M. L. Perl** (University Stanford, Stanford USA), **F. Reines** (UCA, Irvine, USA): Pionierleistung auf dem Gebiet der Leptonenphysik (Entdeckung der τ-Teilchen und Nachweis des Neutrinos).
R. F. Curl Jr. (Rice University, Houston, USA), **H. W. Kroto** (Sussex University, Brighton, UK), **R. E. Smalley** (Rice University, Houston, USA): Entdeckung der Fullerene.	**1996**	**D. M. Lee** (Cornell University, Ithaca, USA), **D. D. Osheroff** (Stanford University, Stanford, USA), **R. C. Richardson** (Cornell University, Ithaca, USA): Entdeckung von superfluidem Helium-3.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
P.D. Boyer (UCLA, Los Angeles, USA), **J.E. Walker** (MRC, Cambridge, UK): Pionierarbeiten über Enzyme, die an der ATP-Umwandlung beteiligt sind. **J.C. Scou** (Aarhus University, Aarhus, Denmark): Entdeckung der ersten molekularen Pumpe: die ionentransportierende Na^+-K^+-ATPase.	**1997**	**S. Chu** (Stanford University, Stanford, USA), **C. Cohen-Tannoudji** (École Normale Supérieure, Paris, France), **W.D. Phillips** (NIST, Gaithersberg, USA): Entwicklung von Methoden zur Kühlung und zum Abfangen neutraler Atome mit Laser-Licht.
J.A. Pople (NW University, Evanstone, USA), **W. Kohn** (UCA, Santa Barbara, USA): Bahnbrechende Beiträge zur numerischen Quantenchemie (ab initio Programmpakete für Chemiker).	**1998**	**R. Laughlin** (Stanford University, Stanford, USA), **H.L. Störmer** (Columbia University, New York, USA), **D.C. Tsui** (Princeton University, Princeton, USA): Entdeckung einer neuen Art von Quantenflüssigkeit mit fraktionell geladenen Anregungen
H. Zewail (Caltech, Pasadena, USA): Studien des Übergangszustands chemischer Reaktionen mithilfe der Femtosekundenspektralanalyse.	**1999**	**M.J.G. Veltman** (Utrecht, Niederlande), **G. t'Hooft** (Utrecht University, Niederlande): Erarbeitung der mathematischen Basis für die Theorie der Elementarteilchenphysik.
A.G. MacDiarmid (University of Pensylvania, PA, USA), **A.J. Heegor** (UCA, Santa Barbara, USA), **H. Shirakawa** (University of Tsukuba, Tokyo, Japan; Arbeiten der Laureaten in Philadelphia): Entdeckung und Entwicklung elektrisch leitender Kunststoffe.	**2000**	**Z.I. Alferov** (PTI, St. Petersburg, Russland), **H. Kroemer** (UCA, Santa Barbara, USA), **J.S. Kilby** (TI, Dallas, USA): Erfindung schneller Transistoren, Laserdioden sowie integrierter Schaltkreise (Chips).
W.S. Knowles (Fa. Monsanto, St. Louis, USA), **R. Noyori** (Nagoya University, Nagoya, Japan), **K.B. Sharpless** (The Scripps Research Inst., La Jolla, USA): Pionierarbeiten auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese.	**2001**	**E.A. Cornell** (University of Colorado, JILA, Boulder, Colorado, USA), **W. Ketterle** (MIT, Cambridge, USA), **C.E. Wieman** (University of Boulder, Colorado, USA): Erzeugung der ersten Bose-Einstein-Kondensate in Gasen aus Alkalimetallatomen.
K. Wüthrich (Swiss FIT, Zürich, Switzerland): Strukturaufklärung von Biomolekülen in natürlicher Umgebung durch Kernspintechnik. **J. Fenn** (Virginia Commonwealth University, Richmond, USA), **K. Tanaka** (Shimazu Corp., Kyoto, Japan): Klärung der Zusammensetzung von (großen) Biomolekülen durch Elektrospray- bzw. Laser-Ionisation im Massenspektrometer.	**2002**	**R. Davis Jr.** (University of Pensylvania, PA, USA), **M. Koshiba** (University of Tokyo, Japan): Nachweis der von der Sonne und Supernovae ausgehenden Neutrinostrahlung. **R. Giacconi** (AUI, Washington, USA): Begründer der Röntgenastronomie (Nachweis der von Neutronensternen, schwarzen Löchern, Supernovae ausgehenden Röntgenstrahlung).
Peter Agre (John S. Hopkins University, Baltimore, USA), **R. MacKinnon** (Rockefeller University, New York, USA): Wesentliche Beiträge zum Verständnis des Ionen- und Wasserstoffmolekültransports durch biologische Membranen.	**2003**	**A.A. Abrikosov** (Argonne National Laboratory, USA), **V.L. Ginzburg** (Lebedev-Physical-Institute, Moskau, Russia), **A.J. Leggett** (University of Illinois, Urbana, USA): Bedeutende Beiträge zur Theorie der Supraleitung bzw. Suprafluidität.
A. Hershko, A.A. Ciechanover (beide Technion, Haifa, Israel), **I. Rose** (UCA, Irvine, USA): Entdeckung des intrazellulären ubiquitin-abhängigen Abbaus von Proteinen (Protein Ubiquin benannt nach lat. ubique = überall).	**2004**	**David Cross** (UCA, Santa Barbara, USA), **D. Politzer** (Caltech. Pasadena, USA), **F. Wilczek** (MIT, Cambridge, USA): Entdeckung der asymptotischen Freiheit in der Theorie der starken Wechselwirkung.
Y. Chauvin (Institut Francais du Pétrol, Rueil-Malmaison, France), **R.H. Grubbs** (Caltech, Pasadena, USA), **R.R. Schrock** (MIT, Cambridge, USA): Entwicklung der Metathesereaktionen und ihre Erschließung für eine („grüne") organische Chemie.	**2005**	**R.J. Glauber** (Harvard University, Cambridge, USA): Arbeiten zur Quantenthorie der optischen Kohärenz. **J.L. Hall** (University of Colorado, Boulder, USA), **T.W. Hänsch** (Universität München, MPI, Garching, Deutschland): Beiträge zur Entwicklung der Laser-Präzisions-Spektroskopie, einschließlich der optischen Frequenzkammtechnik.
R. Korngold (Stanford University, Stanford, Kalifornien, USA): Aufdeckung des Informationsflusses von den Genen zum fertigen Protein in allen höheren Organismen.	**2006**	**J. Mather** (Goddard Spaceflight Center der Nasa, Maryland, USA), **G. Smoot** (University of California, Berkeley, USA): Beantwortung der Fragen nach dem Ursprung des Weltalls, der Galaxien und der Sterne durch Erforschung der kosmischen Hintergrundstrahlung. Die Untersuchungen belegen die Theorie vom Urknall.

Anhang VIII

Nomenklatur der Anorganischen Chemie[1]

Nachfolgend sei – in stark verkürzter Form – auf die Nomenklatur[2] anorganischer Verbindungen und im Zusammenhang hiermit auch auf die Nomenklatur organischer Verbindungen – soweit sie für den Anorganiker von Interesse ist – behandelt. Die derzeit gültigen – in diesem Lehrbuch genutzten – Nomenklaturregeln gehen auf Empfehlungen der „**I**nternational **U**nion for **P**ure and **A**pplied **C**hemistry" (**IUPAC**) von 1990 zurück. Eine Bearbeitung dieser Empfehlungen, die in Vorbereitung ist und in die nachfolgenden Betrachtungen mit einbezogen wurde, dürfte demnächst in Kraft treten.

Die Benennung chemischer Verbindungen erfolgt in der anorganischen Chemie hauptsächlich nach den Regeln der *additiven* und *substitutiven* Nomenklatur. Die Basis für die **additive Nomenklatur** ist die *Verbindungszusammensetzung* (s. unten: „chemische Elemente", „einfache" und „komplexe chemische Verbindungen", „Elementsauerstoffsäuren"), ferner – zusätzlich – die *Verbindungskonstitution* und *-konformation* (s. unten: „Elementhydride und Derivate", „Metallorganyle", „Stereoisomere"). Die **substitutive Nomenklatur** gründet sich andererseits auf Namen von Elementhydriden, die als „*Stammverbindungen*" durch namentlich angedeuteten Ersatz von H-Atomen gegen andere Atome oder Atomgruppen bzw. von Gerüstelementatomen gegen andere Atome die Bezeichnung der vorliegenden Verbindung ergeben (s. unten: „Elementhydride und Derivate"; als Stammverbindungen der substitutiven Nomenklatur fungieren auch Elementsauerstoffsäuren, s. unten: „Elementsauerstoffsäuren und Derivate").

Da die Nomenklatur der anorganischen und organischen Chemie *griechische Zahlen* zur Angabe der *Anzahl gleicher Atome oder Atomgruppen* und *griechische Buchstaben* zur Beschreibung von *Strukturverhältnissen* chemischer Verbindungen nutzt, seien den nachfolgenden Unterkapiteln noch Tabellen mit einigen griechischen Zahlworten und dem griechischen Alphabet vorausgestellt.

Griechische Zahlworte

Einfache Zahlen		**Multiplikativ-Zahlen**	
ein-	móno-	zweimal	dis[c)]
zwei-	di-	dreimal	tris
drei-	tri-	viermal	tetrákis
vier-	tétra-	fünfmal	pentákis
fünf-	pénta-	sechsmal	hexákis
sechs-	héxa-	siebenmal	heptákis
sieben-	hépta-	achtmal	octákis
acht-	ócta-[a)]	neunmal	ennákis
neun-	ennéa-[b)]	zehnmal	decákis
zehn-	déca-[a)]	elfmal	hendecákis
elf-	héndeca-[a),b)]	zwölfmal	dodecákis
zwölf-	dódeca-[a)]		

a) Entsprechend dem Gebrauch im Englischen werden die zur Angabe der Atomzahl in einer Verbindung genutzten Zahlworte trotz ihres griechischen Ursprungs mit „c" statt „k" geschrieben. – **b)** Statt des griechischen „ennea" und „hendeca" wird meist das lateinische „nona" und „undeca" verwendet. – **c)** Statt des griechischen „dis" wird meist das lateinische „bis" verwendet.

[1] **Literatur.** IUPAC-Recommendations 1990: „*Nomenclature of Inorganic Chemistry, I*", Ed. G.J. Leigh, Blackwell, Oxford 1990 (deutsche Fassung von W. Liebscher, J. Neels: „*Nomenklatur der Anorganischen Chemie*", VCH, Weinheim 1994); IUPAC-Recommendations 2000: „*Nomenclature of Inorganic Chemistry II*", Eds. J.A. McCleverty, N.G. Connelly, Royal Soc. Chem., Cambridge 2001; vorläufige IUPAC-Recommendations 2004: „*Nomenclature of Inorganic Chemistry*" (Eds. N.G. Connelly, T. Damaskus; Überarbeitung der Recommendations I/II; Akzeptanz in naher Zukunft erwartet), erhältlich bei Deutschem Zentralausschuss für Chemie Postfach 90 04 40, 60444 Frankfurt/M; „*Nomenclature of Coordination Compounds*", Compr. Coord. Chem. I/II (vgl. Vorwort); E.O. Fluck, R.S. Laitinen: „*Nomenklatur of Inorganic Chains and Ring Compounds*", Pure Appl. Chem. **69** (1997) 1659–1692. – Siehe auch H. Reimlinger: „*Nomenklatur Organisch-Chemischer Verbindungen*", de Gruyter, Berlin 1998:

[2] **Herkunft.** nomenclatio (lat.) = Benennung mit Namen; suffixum (lat.) = Angeheftetes; praefixus (lat.) = vorn befestigen; infigare (lat.) = hineinheften (Praefixe, Infixe, Suffixe weisen am Anfang, in der Mitte oder am Ende eines Verbindungsnamens auf vorliegende Funktionen, funktionelle Gruppen usw.); haptein (griech.) = befestigen.

Griechisches Alphabet

Buchstabe		Name	Aussprache	Buchstabe		Name	Aussprache
A	α	álpha	a	N	ν	nü	n
B	β	béta	b	Ξ	ξ	xi	x
Γ	γ	gámma	g	O	o	ómikron	o (kurz)
Δ	δ	délta	d	Π	π	pi	p
E	ε	épsilon	e (kurz)	P	ϱ	rho	r
Z	ζ	źeta	z	Σ	σ, ς[b)]	sigma	s
H	η	éta	e (lang)	T	τ	tau	t
Θ	ϑ, θ[a)]	théta	th	Y	υ	ýpsilon	y
I	ι	jóta	i	Φ	φ	phi	ph
K	κ	káppa	k	X	χ	chi	ch
Λ	λ	lámbda	l	Ψ	ψ	psi	ps
M	μ	mü	m	Ω	ω	ómega	o (lang)

a) ϑ im deutschen, θ im anglo-amerikanischen Schrifttum. – **b)** σ am Anfang und in der Mitte, ς am Ende eines Wortes.

Nomenklatur neutraler und geladener chemischer Elemente

Die *Nomenklatur* der Elemente erfolgt durch *Symbole* und *Namen*, welche in der *Elementtabelle* (Tafel II) aufgeführt sind. Viele **Elementsymbole** wurden von dem schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) im Jahre 1814 eingeführt und sind im allgemeinem den lateinischen (latinisierten) oder griechischen (gräzisierten) Namen der Elemente entlehnt, z. B.: Antimon (Stibium Sb), Gold (Aurum Au), Kupfer (Cuprum Cu), Quecksilber (Hydrogyrum Hg), Blei (Plumbum Pb), Zinn (Stannum Sn), Eisen (Ferrum Fe), Silber (Argentum Ag), Schwefel (Sulfur S), Wasserstoff (Hydrogen H), Sauerstoff (Oxygen O), Stickstoff (Nitrogen N), Kohlenstoff (Carbon C). Damit löste Berzelius die zwei Jahre zuvor (1812) von Dalton vorgeschlagenen, etwas schwerfälligen Elementsymbole (Kreise mit eingefügten Punkten, Strichen, Zeichen, Buchstaben, Schattierungen) ab.

Die – meist mit dem Suffix[2] „*ium*“ versehenen – **Elementnamen** deuten auf irgendeinen Sachverhalt des betreffenden Elements (z. B. Vorkommen, Entdeckung, Eigenschaft)[3]. Um dabei zu einer erwünschten Übereinstimmung der Anfangsbuchstaben von Elementnamen und -symbolen zu kommen, wird im Falle der leichteren Elemente „Wasserstoff“ (H), „Kohlenstoff“ (C), „Stickstoff“ (N) und „Sauerstoff“ (O) der Gebrauch der Namen „*Hydrogen*“, „*Carbon*“, „*Nitrogen*“ und „*Oxygen*“ empfohlen. Ferner findet für „Schwefel“ (S) in Verbindungen der Name „*Sulfur*“ und entsprechend für „Zinn“ (Sn), „Blei“ (Pb), „Antimon“ (Sb), „Eisen (Fe), „Silber“ (Ag), „Gold“ (Au) bzw. „Quecksilber“ (Hg) der Wortstamm von „*Stannum*“, „*Plumbum*“, „*Stibium*“, „*Ferrum*“, „*Argentum*“, „*Aurum*“ bzw. „*Mercurium*“ Verwendung. Zur *rationellen Benennung* (wichtig für die superschweren, erst kürzlich entdeckten unbenannten Elemente) werden die betreffenden Grundstoffe – entsprechend ihrer Kernladungszahl (Ordnungszahl) – durch Aneinanderreihung lateinischer bzw. griechischer *Zahlwortwurzeln* mit dem Suffix „*ium*“ gebildet (nil, un, bi, tri, quad, pent, hex, sept, oct, enn für 0 bis 9; z. B. Element 116 = Ununhexium Uuh, Element 120 = Unbinilium Ubn; meist spricht man aber kurz von Element 116, Element 120 usw.).

Tab. A1 Nomenklatur chemischer Elemente.

Formel	Systematischer Name	Trivialname
H_2	Diwasserstoff (Dihydrogen)	„*Wasserstoff*“
O_2	Disauerstoff (Dioxygen)	„*Sauerstoff*“
O_3	Trisauerstoff (Trioxygen)	„*Ozon*“
P_4	Tetraphosphor[a)]	„*weißer Phosphor*“
S_8	Octaschwefel (Octasulfur)[a)]	„*Schwefel*“
S_x	Polyschwefel (Polysulfur)[a)]	„*μ-Schwefel*“

a) Auch *tetrahedro*-Tetraphosphor, *cyclo*-Octasulfur, *catena*-Polysulfur.

[3] **Literatur.** M.E. Weeks, H.M. Leicester: „*Discovery of the Elements*“, J. chem. Educ., Easton 1968; N.A. Figurovskii: „*Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen*“, Deubner, Köln 1981.

Die **Zahl der Atome** in einem Elementmolekül kann durch ein Präfix[2] in Form eines griechischen Zahlworts (*mono*, *di*, *tri*, *tetra*, ... *poly*), die **Struktur** *niedermolekularer Elementmoleküle* durch geeignete Suffixe[2] (z. B. *catena* für kettenförmig, *cyclo* für ringförmig, *tetrahedro* für tetraederförmig) zum Ausdruck gebracht werden (vgl. Tab. A1 und unten). Will man bestimmte *Modifikationen hochmolekularer Elemente* (**„Allotrope“**) benennen, so nutzt man traditionsgemäß griechische Buchstaben (z. B. α-, β-, δ-Eisen) oder Trivialnamen (z. B. *Graphit* sowie *Diamant* für polymeren Kohlenstoff, *schwarzer, violetter* sowie *faseriger Phosphor* für polymeren Phosphor; bezüglich der Klassifizierung durch Kristallsysteme vgl. S. 128).

Zur Bezeichnung von **Elementkationen** und **-anionen** setzt man vor den Namen des entsprechenden Elements multiplikative Präfixe („mono“ kann entfallen) und nach diesem bei Kationen die Ladung $m+$ in Klammern, bei Anionen zunächst das Suffix „*id*“, dann die Ladung $m-$ in Klammern (für Beispiele vgl. Tab. A2).

Tab. A2 Nomenklatur von Elementkationen und -anionen.

Kationen (für H^+ wird der Name „*Hydron*“ empfohlen)

H^+	Hydrogen(1+)	O_2^+	Dioxygen(1+)	N_5^+	Pentanitrogen(1+)	Cr^{3+}	Chrom(3+)
Br_3^+	Tribrom(1+)	S_4^{2+}	Tetrasulfur(2+)	Bi_5^{4+}	Pentabismut(4+)	Hg_2^{2+}	Diquecksilber(2+)
Na^+	Natrium(1+)						
Au^+	Gold(1+)						

Anionen (in Klammern *Trivialnamen*)

H^-	Hydrid(1−)	O^{2-}	Oxid(2−)	S^{2-}	Sulfid(2−)	P^{3-}	Phosphid(3−)
F^-	Fluorid(1−)	O_2^-	Dioxid(1−)	Se_2^{2-}	Diselenid(2−)	As^{3-}	Arsenid(3−)
Cl^-	Chlorid(1−)		(Superoxid)	Te^{2-}	Tellurid(2−)	Sb^{3-}	Antimonid(3−)
Br^-	Bromid(1−)	O_2^{2-}	Dioxid(2−)	Po^{2-}	Polonid(2−)	Bi^{3-}	Bismutid(3−)
I^-	Iodid(1−)		(Peroxid)	N^{3-}	Nitrid(3−)	C^{4-}	Carbid(4−)
I_3^-	Triiodid(1−)	O^{3-}	Trioxid(1−)	N_3^-	Trinitrid(1−)	C_2^{2-}	Dicarbid(2−)
At^-	Astatid(1−)		(Ozonid)		(Azid)		(Acetylid)
Si^{4-}	Silicid(4−)						
Ge^{4-}	Germid(4−)						
Sn^{4-}	Stannid(4−)						
Pb^{4-}	Plumbid(4−)						
Na^-	Natrid(1−)						
K^-	Kalid(1−)						
Au^-	Aurid(1−)						

(aber auch: Borid, Aluminid, Gallid, Thallid, Ferrid, Cobaltid, Nickelid, Zinkid usw.)

Nomenklatur einfacher chemischer Verbindungen

Verbindungsnamen. Zur Benennung der aus Atomen A und B zusammengesetzten **binären Verbindungen** $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n$ nennt man – im Sinne der „*additiven* Nomenklatur“ – unabhängig vom vorliegenden (mehr kovalenten, elektrovalenten, metallischen) Bindungstyp und unabhängig davon, ob A_mB_n eine Verbindung erster oder höherer Ordnung ist (vgl. S. 113f) *zunächst das elektropositivere Molekülatom* mit seinem unveränderten Namen, *dann das elektronegativere Molekülatom* mit seinem – manchmal abgekürzten – Namen, an den man die Endung „*id*“ hängt. Die Zahlen *m* und *n* der Elementatome in der Molekülformel sind durch ein dem jeweiligen Elementnamen vorangestelltes griechisches Zahlwort angegeben (mono, di, tetra, ... poly; „mono“ kann entfallen). Als *elektropositiven*/*elektronegativen Molekülbestandteil* behandelt man – zum Teil in Abweichung vom Elektronegativitätsprinzip – jenes Element, das in nachfolgender Reihe *früher*/*später* angeordnet ist:

Metall, Rn, Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, **H**, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F.

Die *Metalle* werden nach *steigender Gruppennummer* (1–12, Al–Tl, Ge–Pb, Bi, Po) und – innerhalb einer Gruppe – nach *abnehmenden Periodennummern* geordnet. Verbleiben in Metalllegierungen A_mB_n (z. B. Hume-Rothery-Phasen, S. 1408) beide Metallatome nach Abgabe ihrer Valenzelektronen an ein „Elektronengas“ (S. 113, 1421) als Kation, so werden die Metallatome – versehen durch multiplikative Präfixe – auch ohne Suffix „id“ aneinandergereiht und mit dem nachgestellten Begriff „Legierung“ versehen.

Die Tab. A3, welche neben *systematischen Namen* – „rationelle Nomenklatur“ – auch *Trivialnamen* binärer Verbindungen enthält, soll das Besprochene verdeutlichen.

Besteht eine chemische Verbindung wie die **tri-** und **ternären Verbindungen** $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n\mathbf{C}_o$ oder $\mathbf{A}_m\mathbf{B}_n\mathbf{C}_o\mathbf{D}_p$ aus mehreren *positivierten* und/oder *negativierten Elementatomen*, so werden diese mit Ausnahme von Wasserstoff (Hydrogen), der unter den positiven Partnern immer an letzter Stelle steht, ohne Berücksichtigung etwaiger *multiplikativer Präfixe* in *alphabetischer Reihenfolge* genannt, und zwar erstere mit vollem Elementnamen, letztere mit dem – zum Teil gekürzten – Namen, erweitert durch die Endung „id“, z. B. (negative Molekülatome unterstrichen): $KMg\underline{F_3}$ = Kaliummagnesiumtrifluorid; $MgTi\underline{O_3}$ = Magnesiumtitantrioxid; $LiH\underline{S}$ = Lithiumhydrogensulfid; $\underline{SOCl_2}$ = Schwefeldichloridoxid; $Bi\underline{OCl}$ = Bismutchlorid-

Tab. A3 Nomenklatur binärer anorganischer Verbindungen.

Formel	Rationeller Name	Trivialname
H_2O	Dihydrogenoxid	„*Wasser*“
NH_3	Stickstofftrihydrid (Nitrogentrihydrid)	„*Ammoniak*“
N_2O	Distickstoffoxid (Dinitrogenoxid)	„*Lachgas*“
CS_2	Kohlenstoffdisulfid (Carbondisulfid)	„*Schwefelkohlenstoff*“
OF_2	Sauerstoffdifluorid (Oxygendifluorid)	–
Cl_2O	Dichloroxid	–
SCl_2	Schwefeldichlorid (Sulfurdichlorid)	„*Chlorschwefel*“
NaCl	Natriumchlorid	„*Steinsalz*“
CaF_2	Calciumdifluorid (Calciumfluorid)[a)]	„*Fluorit*“
Al_2O_3	Dialuminiumtrioxid (Aluminiumoxid)[a)]	„*Korund*“
NiAs	Nickelarsenid	„*Rotnickelkies*“
Cu_5Zn_8	Pentakupferoctazinkid[b)]	„*Gelbmessing*“

a) Sind andere Zusammensetzungen ausgeschlossen, so kann man die Zahlwort-Präfixe auch weglassen. – **b)** Auch Pentakupferoctazink-Legierung.

oxid; PBrClF = Phosphorbromidchloridfluorid; $SiBr_2ClF$ = Siliciumdibromidchloridfluorid (bei neutralen Molekülen muss die Summe der positiven und negativen Atomladungen gleich null sein).

Vielfach fasst man Elementatome einer chemischen Verbindung zu einer insgesamt *positivierten* bzw. *negativierten Atomgruppe* zusammen und vereinfacht dadurch den Verbindungsnamen, z. B.: anstelle von Schwefeldichloriddioxid für SO_2Cl_2 Sulfurylchlorid ($SO_2<$ = Sulfuryl; vgl. Koordinationsverbindungen, unten), anstelle von Dinatriumschwefeltetraoxid für Na_2SO_4 Dinatriumsulfat (SO_4^{2-} = Sulfat(2−); vgl. Elementsauerstoffsäuren, unten), anstelle von Natriumdihydrogennitrid für $NaNH_2$ Natriumamid (NH_2^- = Amid).

Verbindungsformeln. In den *Molekülformeln* einfacher chemischer Verbindungen ordnet man die Elemente in der Reihenfolge wie im Verbindungsnamen (vgl. Tab. A3, linke Spalte). In Formeln kovalenter Elementhalogenidoxide wird zudem vielfach zunächst der Sauerstoff, dann das Halogen wiedergegeben (z. B. $SOCl_2$). Zur Verdeutlichung der Molekülstruktur sind aber auch *Strukturformeln* mit anderer Elementreihenfolge zulässig (z. B. Cyansäure HOCN, Knallsäure HCNO).

Wertigkeiten. Will man die *Wertigkeit eines Elements* in einer Verbindung zusätzlich zum Ausdruck bringen, so kann man diese als *eingeklammerte römische Zahl* hinter dem Elementnamen einfügen („*Stock'sches Nomenklatursystem*“). Im Falle von A_mB_n-Molekülen gibt man dabei im allgemeinen nur die Wertigkeit des elektropositiveren Verbindungspartners an und verzichtet dabei auf die Angabe der Zahl *n* der elektronegativeren Atome, z. B. $PbCl_2$ = Blei(II)-chlorid (gelesen: Blei-zwei-chlorid; formelmäßige Wiedergabe auch $Pb^{II}Cl_2$); $PbCl_4$ = Blei(IV)-chlorid ($Pb^{IV}Cl_4$); Pb_3O_4 = Diblei(II)-blei(IV)-oxid ($Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$). In früherer Zeit erfolgte die Angabe der Wertigkeit des Zentralatoms nicht gemäß der „*Stock'schen Wertigkeitsbezeichnung*“ durch römische Zahlen, sondern durch charakteristische *Endungen* wie „*o*“ und „*i*“, z. B. Ferro- = Fe(II)- und Ferri- = Fe(III)-Salze; Mercuro- = Hg(I)- und Mercuri- = Hg(II)-Verbindungen.

Verbindungsstrukturen. Die *strukturelle Charakterisierung* kann wie im Falle der Elemente durch entsprechende Angaben vor dem Verbindungsnamen erfolgen. So wird die *Molekülgestalt* durch die Vorsilben *catena* für *Ketten*struktur oder *cyclo* für *Ring*struktur symbolisiert (z. B. Se_xS_y = *catena*-Polyselenpolysulfid, P_6Cl_6 = *cyclo*-Hexaphosphorhexachlorid; vgl. auch Tab. A1). Die Angabe der *räumlichen Atomanordnung* erfolgt u. a. durch die Vorsilben *triangulo* (trigonal-planar), *quadro* (quadratisch), *tetrahedro* (tetraedrisch, z. B. *tetrahedro*-Tetraphosphor), *hexahedro* (kubisch), *octahedro* (oktaedrisch), *triprismo* (trigonal-prismatisch), *antiprismo* (quadratisch-antiprismatisch). Die Benennung bestimmter *Modifikationen hochmolekularer Elementverbindungen* (**„Polymorphe“**) erfolgt durch griechische Buchstaben (z. B. α-, γ-Aluminiumoxid) oder Trivialnamen (z. B. *Quarz*, *Cristobalit*, *Tridymit* für Siliciumdioxid). Zur Bezeichnung der *Kristallstruktur eines Festkörpers* fügt man seinem Namen das *Kristallsystem* bzw. den *Kristalltypus* an (Tab. 16, S. 128, z. B. cub, hex für kubisch, hexagonal; dazu c bzw. f für innen- bzw. flächenzentriert). Als Beispiele seien genannt: Natrium(c.cub.), Magnesium(hex.), Aluminium(f.cub.), Kaliumchlorid(*NaCl-Typ*), Bariumdifluorid(*CaF_2-Typ*), Magnesiumdihydrid(*Rutil-Typ*).

Nomenklatur komplexer chemischer Verbindungen (Koordinationsverbindungen)

Verbindungsnamen. Zur rationellen Bezeichnung von Komplexsalzen im Sinne der „additiven Nomenklatur" gibt man *zuerst den Namen des Kations* (gleichgültig ob komplex oder nicht) und *dann* den *Namen des Anions* an, wobei man für beide Komplexionen – jeweils der Reihe nach – erst die *Zahl der Liganden*, dann *die Art der Liganden* und schließlich *das Zentralatom* nennt: Für die **Angabe der Ligandenzahl** verwendet man griechische Zahlworte (di, tri, tetra usw.; mono kann entfallen) oder – um Zweideutigkeiten zu vermeiden – zusätzlich aus adverbialen Formen griechischer Zahlwörter abgeleitete Vorsilben (dis, tris, tetrakis usw.; Tab. A4; anstelle dis nutzt man das lateinische Zahlwort „bis", z. B. $Pb(SO_4)_2$ = Blei-bis(sulfat), PbS_2O_7 = Blei-disulfat). Die **Benennung der Liganden** erfolgt im Falle von *Anionen* durch Anhängen der Endung „*o*" an deren – mit „*id*", „*at*" sowie „*it*" endenden oder suffixfreien – Namen bzw. Trivialnamen (in naher Zukunft sollen alle anorganischen Liganden durch die Suffixe „*ido*", „*ato*", „*ito*" charakterisiert werden):

$\mathbf{F^-}$	„*Fluoro*" (Fluorido),	$\mathbf{CN^-}$	„*Cyano*" (Cyanido)	$\mathbf{OH^-}$	„*Hydroxo*" (Hydroxido, Oxanido),
$\mathbf{Cl^-}$	„*Chloro*" (Chlorido),	$\mathbf{O^{2-}}$	„*Oxo*" (Oxido),	**OOH**	„*Hydrogenperoxo*" (Hydrogenperoxido, Dioxanido),
$\mathbf{Br^-}$	„*Bromo*" (Bromido),	$\mathbf{O_2^{2-}}$	„*Peroxo*" (Peroxido),		
$\mathbf{I^-}$	„*Iodo*" (Iodido),	$\mathbf{O_2^-}$	„*Superoxo*" (Superoxido),	$\mathbf{NH_2^-}$	„*Amido*"; $\mathbf{NH^{2-}}$ = „*Imido*".

Neutrale Liganden werden ohne Endung „o" sowie teilweise durch Spezialbezeichnungen wie $\mathbf{H_2O}$ = „*Aqua*", $\mathbf{NH_3}$ = „*Ammin*" symbolisiert. Die Nennung der Liganden erfolgt dabei ohne Berücksichtigung ihrer Zahl in alphabetischer Reihe. Das **Zentralatom** erhält als *Anionenbestandteil* die Endung „*at*", während es als *Kationenbestandteil* endungsfrei bleibt. Letzteres gilt des weiteren für *Neutralkomplexe*, zu denen man auch die kovalent aufgebauten einfachen chemischen Verbindungen (S. 2019) zählen kann.

Einige Beispiele mögen das Besprochene verdeutlichen (vgl. Tab. A4, aus der zusätzlich hervorgeht, dass Säuren als Salze mit Wasserstoffkationen und komplexen Anionen behandelt werden; H immer an letzter Stelle des Kations; bezüglich weiterer Ligandennamen vgl. Tab. 118 auf S. 1317).

Tab. A4 Nomenklatur komplexer anorganischer Verbindungen (anstelle Fluorido, Chlorido, Hydroxido, Oxido, Cyanido bisher Fluoro, Chloro, Hydroxo, Oxo, Cyano).

Formel[a)]	Rationeller Name[a)]	Trivialname
OF_2	Difluoridooxygen	–
$SbCl_5$	Pentachloridoantimon	–
$Si(OH)_4$	Tetrahydroxidosilicium	„*Kieselsäure*"
Na_3AlF_6	Trinatrium-hexafluoridoaluminat	„*Kryolith*"
$Na_2S_2O_3$	Dinatrium-trioxidosulfidosulfat[b)]	„*Fixiersalz*"
$Na_2[Sn(OH)_4]$	Dinatriumtetrahydroxidostannat	„*Natriumstannit*"
$[Mg(OH_2)_6]SO_4]\,H_2O$	Hexaaquamagnesium-tetraoxidosulfat-Wasser(1/1)[c)]	„*Bittersalz*"
$HClO_4$	Hydrogentetraoxidochlorat	„*Perchlorsäure*"
$NaHSO_3$	Natriumhydrogentrioxidosulfat	„*Natrium-bisulfit*"
H_2SiF_6	Dihydrogenhexafluoridosilicat	„*Fluorokieselsäure*"
$K_4[Fe(CN)_6]$	Tetrakalium-hexacyanidoferrat[d)]	„*Gelbes Blutlaugensalz*"
$NH_4[Cr(\mathbf{N}H_3)_2(\mathbf{S}CN)_4]$	Ammonium-di**a**mmintetra**t**hiocyanatochromat[d)]	„*Reineckesalz*"
$NH_4[Co(\mathbf{N}H_3)_2(\mathbf{N}O_2)_4]$	Ammonium-di**a**mmintetra**n**itritocobaltat[d)]	„*Erdmannsches Salz*"
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Hexaammincobalt-trichlorid[e)]	„*Cobaltluteochlorid*"
$[Pt(\mathbf{N}H_3)_3\mathbf{Cl}_3]Cl$	Tri**a**mmintri**c**hloridoplatin-chlorid[e)]	„*Clevesalz*"
$[Ru(\mathbf{N}H_3)_5(\mathbf{O}H)]Cl_2$	Penta**a**mmin**h**ydroxidoruthenium-dichlorid[e)]	„*Rutheniumroseochlorid*"
$[AuXe_4][SbF_6]_2$	Tetraxenonidogold-bis(hexafluoridoantimonat)[e)]	–

a) Der zur Bestimmung der alphabetischen Ligandenreihenfolge dienende Buchstabe ist fett gedruckt (bei gleichem Donoratom zählt der Buchstabe des mit dem Donoratom verbundenen Elements. – **b)** In einfachen Anionen mit Oxido- (früher Oxo-)Liganden kann auf dessen Nennung verzichtet werden, also: SO_4^{2-} = Sulfat, $S_2O_3^{2-}$ = Thiosulfat, PO_4^{3-} = Phosphat usw. Aber ClO_4^- = Perchlorat. – **c)** Enthalten Koordinationsverbindungen zusätzliche Neutralmoleküle (z. B. in der Festphase), so fügt man deren Namen – durch einen Bindestrich getrennt – an den Komplexnamen und fügt das Molverhältnis Komplex zu assoziiertem Molekül in Klammern an. – **d)** $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ = Hexacyanidoferrat(II) bzw. -ferrat(4−), $[Cr^{III}(NH_3)_2(SCN)_4]^-$ = Diammintetrathiocyanatochromat(III) bzw. -chromat(1−), $[Co^{III}(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ = Diammintetranitritocobaltat(III) bzw. -cobaltat(1−). – **e)** $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ = Hexaammincobalt(III). $[Pt^{IV}(NH_3)_3Cl_2]^+$ = Triamminotrichloridoplatin(IV), $[Ru^{III}(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ = Pentaamminhydroxidoruthenium(III), $[Au^{II}Xe_4]^{2+}$ = Tetraxenonidogold(II).

Ergänzend sei hierzu noch folgendes gesagt: (i) *Liganden mit vorgesetzter Zahl* (z. B. Trifluorphosphan) oder *Liganden mit längerem Namen* (z. B. Ethylendiamin) fasst man in runden Klammern zusammen und gibt ihre Anzahl durch vorgesetzte Multiplikativ-Zahlen (tris, tetrakis, pentakis, hexakis usw.) wieder:

$[Ni(PF_3)_4]$	Tetrakis(trifluorphosphan)nickel(0);
$[Co(en)_3]Cl_3$	Tris(ethylendiamin)cobalt(III)-trichlorid.

(ii) Die *Verbrückung* zweier, dreier, vierer Zentralatome über Liganden wird durch Vorsetzen des **„My"-Symbols μ_m** (μ_2, μ_3, μ_4) vor dem betreffenden Liganden zum Ausdruck gebracht, wobei der Index *m* die Anzahl der verbrückten Metallatome oder -ionen zum Ausdruck bringt ($m = 2$ kann entfallen):

$[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$	Tri-μ-carbonyl-bis(tricarbonyleisen(0));
$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5$	μ-Hydroxido-bis(pentaamminchrom(III))-pentachlorid;
$[Be_4O(CH_3COO)_6]$	Hexa-μ-acetato-μ_4-oxido-tetraberyllium(II).

(iii) Die *Zahl n der Verknüpfungsatome* eines π-gebundenen Liganden zeigt man durch Vorsetzen des **„Hapto"-Symbols η^n** vor dem betreffenden organischen Rest an (η^2, η^5; gesprochen eta-zwei, eta-fünf oder hapto-zwei, hapto-fünf[2]; vgl. hierzu S. 1318, 1837)):

$[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)Cl_3]^-$	Trichlorido-η^2-ethylenplatinat(II);
$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$	Bis(η^5-cyclopentadienyl)eisen(II).

(iv) Die *Zahl der Metallatome eines Clusterzentrums* drückt man durch vorgesetzte griechische Zahlwörter aus, die *Anordnung der Metallatome* gegebenenfalls durch kursiv geschriebene Präfixe wie *triangolo*, *quadro*, *tetrahedro*, *octahedro*, *triprismo*, *hexahedro*, *dodecahedro*, *icosahedro* für trigonalen, quadratischen, tetraedrischen, oktaedrischen, trigonal-prismatischen, kubischen, dodekaedrischen, ikosaedrischen Bau, die Zahl *n* der vorliegenden Metall-Metall-Verknüpfungen durch eingeklammerte Suffixe (*nM–M*), z. B.:

$Cs_3[Re_3Cl_{12}]$	Tricäsium-dodecachlorido-*triangolo*-trirhenat(III)(3*Re–Re*);
$[Co_4(\mu\text{-}CO)_3(CO)_9]$	Tri-μ-carbonyl-nonacarbonyl-*tetrahedro*-tetracobalt(0)(6*Co–Co*);
$[Mo_6(\mu_3\text{-}Cl)_8]Cl_4$	Octa-μ_3-chlorido-*octahedro*-hexamolybdän(II)-tetrachlorid(12*Mo–Mo*).

Verbindungsformeln. In *Formeln* von Koordinationsverbindungen wird – anders als im Namen – das *Symbol des Zentralatoms* eines komplexen Ions an den *Anfang* gesetzt. *Anschließend* führt man die *Liganden* (bei mehratomigen Liganden jeweils in *runden Klammern*) auf. Die Formel des Komplex-Ions wird in *eckige Klammern* gesetzt (vgl. Tab. A4; bei einfachen Komplex-Ionen wie NH_4^+, BF_4^-, SO_4^{2-}, in welchen die Liganden Atomionen darstellen, verzichtet man im Allgemeinen auf die Klammern). Die *Reihenfolge der Liganden* wird durch die *alphabetische* Reihenfolge der Symbole für die koordinierenden, in den Formeln nach Möglichkeit *zum Zentralatom hin ausgerichteten Ligandenatome* bestimmt (vgl. Tab. A4). Es sind aber auch andere Ligandenreihenfolgen zulässig. So ist und war es vielfach üblich, zunächst die (jeweils alphabetisch geordneten) anionischen, dann die neutralen Liganden zu nennen (z. B. $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ anstelle $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, vgl. Tab. A4).

Wertigkeit. Die *Wertigkeit des Zentralatoms* eines komplexen Ions wird diesem häufig als römische Zahl in Klammern beigefügt (Tab. A4, Anm. d, e), wobei dann gegebenenfalls auf die Angabe der Zahl der komplexen Kationen und/oder Anionen in der Koordinationsverbindung verzichtet werden kann, z. B.: $Mg[ClO_4]_2$ = Magnesium-chlorat(VII); $Na_2[Sn(OH)_4]$ = Natrium-tetrahydroxidostannat(II). In Formeln vermerkt man die Oxidationsstufe des Zentralelements auch als hochgestellt römische Zahl (vgl. Tab. A4, Anm. d, e). Auch kann die *Ladung der komplexen Ionen* einer Koordinationsverbindung dieser Ionen in Klammern beigefügt werden (vgl. Tab. A4, Anm. d).

Nomenklatur der Elementhydride und ihrer Derivate

Rationelle Nomenklatur der Elementhydride. Im Sinne des auf S. 2019 Besprochenen („Nomenklatur einfacher chemischer Verbindungen") geht die „*additive Nomenklatur*" der Verbindungen $\mathbf{EH}_n$ davon aus, dass der *Wasserstoff in Kombination mit Elementen bis zur 15. Gruppe* (V. Hauptgruppe) des Periodensystems als *negativer Verbindungspartner* und *ab der 16. Gruppe* (VI. Hauptgruppe) als *positiver Verbindungspartner* auftritt. Demgemäß *bezeichnet* man die Wasserstoffverbindungen von Elementen der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgruppe – CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4 bzw. NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3 – nach der **rationellen Nomenklatur** als Kohlenstoff-(Carbon-), Silicium-, Germanium-, Zinn-, Blei*tetrahydrid* bzw. Stickstoff-(Nitrogen-), Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Bismut*trihydrid* und *formuliert* sie unter Angabe zunächst des Element-, dann des Wasserstoffsymbols, wogegen die Wasserstoffverbindungen von Elementen der Sauerstoff- bzw. Fluorgruppe – H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, H_2Po bzw. HF, HCl, HBr, HI, HAt

– als *Dihydrogen*oxid, -sulfid-, -selenid, -tellurid, -polonid bzw. *Hydrogen*fluorid, -chlorid, -bromid, -iodid, -astatid *benannt* und durch Angabe zunächst des Wasserstoff-, dann des Elementsymbols *formelmäßig* wiedergegeben werden. Zur Bezeichnung von Wasserstoffverbindungen $\mathbf{E_mH_n}$ mit mehr als einem Elementatom erhält der Elementname noch ein multiplikatives Präfix, z. B. B_4H_{10} = „*Tetrabordecahydrid*“, C_5H_{12} = „*Pentacarbondodecahydrid*“, Si_3H_8 = „*Trisiliciumoctahydrid*“, N_2H_4 = „*Dinitrogentetrahydrid*“, P_5H_{10} = „*Pentaphosphordecahydrid*“, H_2O_2 = „*Dihydrogendioxid*“, H_2S_6 = „*Dihydrogenhexasulfid*“. Bezüglich der strukturellen Charakterisierung der betreffenden Wasserstoffverbindungen siehe weiter unten. Gebräuchlich sind auch Bezeichnungen wie *Bor-*, *Kohlen-*, *Stickstoff-* bzw. *Halogenwasserstoffe* usw. als Sammelnamen für alle Wasserstoffverbindungen eines Elements (B, C, N) bzw. einer Elementgruppe (Chalkogene, Halogene). Ebenso werden Verbindungen wie H_2S, HF, HCl, HBr, HI – also die einfachsten Wasserstoffverbindungen eines Elements – noch als „*Schwefel*“-, „*Fluor*“-, „*Chlor*“-, „*Brom*“-, „Iodwasserstoff“ benannt (empfohlen: Dihydrogensulfid, Hydrogenfluorid, -chlorid, -bromid, -iodid), die wässerigen Lösungen von HF, HCl, HBr, HI als „*Fluor*“-, „*Chlor*“-, „*Brom*“-, „*Iodwasserstoffsäure*“.

„An“-Nomenklatur der Elementhydride. Neben der erwähnten ist noch eine weitere „*additive Nomenklatur*“ von Wasserstoffverbindungen der Elemente ab der 13. Gruppe (III. Hauptgruppe), die **„an-Nomenklatur“**, allgemein gebräuchlich, die nachfolgend beschrieben sei. Man bildet hierbei die Namen der Verbindungen E_mH_n im Sinne der Tab. A5 durch Anfügen der Endung „*an*“ an den – zum Teil verkürzten – Wortstamm des Elementnamens (entfällt bei Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs), wobei die Zahl der Elementatome der Hydride durch ein griechisches, dem Verbindungsnamen vorausgestelltes Zahlwort, die Zahl der Wasserstoffatome der Bor- und Phosphorhydride durch eine, dem Verbindungsnamen nachgestellte arabische Zahl in Klammern berücksichtigt wird („mono“ entfällt), zum Beispiel: B_5H_{11} = „*Pentaboran(11)*“, B_5H_9 = *Pentaboran(9)*, C_5H_{12} = „*Pentan*“, Si_3H_8 = „*Trisilan*“, P_5H_{12} = „*Pentaphosphan(12)*“, P_5H_{10} = „*Pentaphosphan(10)*“, H_2O_2 = „*Dioxidan*“, H_2S_6 = „*Hexasulfan*“. Die Trivialnamen „*Methan*“ für CH_4, „*Ethan*“ für C_2H_6, „*Propan*“ für C_3H_8, „*Butan*“ für C_4H_{10}, „*Ammoniak*“ für NH_3, „*Hydrazin*“ für N_2H_4 und „*Wasserstoffperoxid*“ für H_2O_2 werden beibehalten.

Tab. A5 Nomenklatur einkerniger Elementhydridstammverbindungen.

BH_3	*Boran*	**CH_4**	*Methan*[c)]	**NH_3**	*Azan*[d)]	**H_2O**	*Oxidan*[f)]	**HF**	*Fluoran*
AlH_3	*Alan*[a)]	**SiH_4**	*Silan*	**PH_3**	*Phosphan*[e)]	**H_2S**	*Sulfan*	**HCl**	*Chloran*
GaH_3	*Gallan*	**GeH_4**	*German*	**AsH_3**	*Arsan*[e)]	**H_2Se**	*Selan*	**HBr**	*Broman*
InH_3	*Indan*[b)]	**SnH_4**	*Stannan*	**SbH_3**	*Stiban*[e)]	**H_2Te**	*Tellan*	**HI**	*Iodan*
TlH_3	*Thallan*	**PbH_4**	*Plumban*	**BiH_3**	*Bismutan*[e)]	**H_2Po**	*Polan*	**HAt**	*Astatan*

a) Empfohlen wird „*Aluman*“. – **b)** Der Name Indan bezeichnet die Verbindung 2,3-Dihydroinden; empfohlen wird deshalb die Bezeichnung „*Indigan*“, welche sich auf die indigoblaue Flammenfärbung von Indium, die auch dem Element den Namen gegeben hat, bezieht. – **c)** Der systematische Namen wäre „*Carban*“ oder – da bei Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs „carb“ entfällt – „*Monan*“. – **d)** Der Trivialname „*Ammoniak*“ für NH_3 wird beibehalten; Azan soll nur zur Benennung von NH_3-Derivaten genutzt werden, welche allerdings – gewohnheitsmäßigerweise – als „*Amine*“ bezeichnet werden, z. B. Hydroxylamin anstelle von Hydroxylazan für NH_2OH. – **e)** Die Verwendung der früher genutzten Bezeichnungen Phosphin, Arsin, Stibin, Bismutin wird nicht empfohlen. – **f)** Der Trivialname „*Wasser*“ für H_2O wird beibehalten; Oxidan soll nur zur Benennung von H_2O-Derivaten genutzt werden, welche allerdings – gewohnheitsmäßigerweise – als Hydroxide bzw. Oxide bezeichnet werden, z. B. Chlorhydroxid anstelle von Chlorooxidan für ClOH bzw. Dichloroxid anstelle von Dichlorooxidan für Cl_2O. Der von Oxygen für H_2O sich ableitende Name „*Oxan*“ bezeichnet die Verbindung Tetrahydropyran.

Die – nur in Form von Derivaten existierenden – *wasserstoffreicheren* und *-ärmeren Stammhydride*, in welchen die Zahl der H-Atome von der in Tab. A5 wiedergegebenen Zahl abweicht, werden durch ein vor dem betreffenden Elementwasserstoffnamen“ gesetztes, durch einen Strich getrenntes Zeichen λ^n (λ^4, λ^6; gesprochen lambda vier, lambda sechs; n = Zahl der H-Atome) benannt, z. B. PH_5 = „λ^5-*Phosphan*“, PH = „λ^1-*Phosphan*“, H_4S = „λ^4-*Sulfan*“, H_6S = „λ^6-*Sulfan*“, H_3Cl = „λ^3-*Chloran*“, H_5Cl = „λ^5-*Chloran*“, H_7I = „λ^7-*Iodan*“, SnH_2 = „λ^2-*Stannan*“. Verwendet werden noch (insbesondere für Organylderivate) die Bezeichnungen „*Sulfuran*“ für H_4S, „*Phosphoran*“ für PH_5, „*Arsoran*“ für AsH_5, „*Stiboran*“ für SbH_5, „*Bismoran*“ für BiH_5, „*Carben*“ für CH_2, „*Azen*“ („*Nitren*“) für NH, „*Phosphen*“ für PH, „*Silylen*“, „*Germylen*“, „*Stannylen*“, „*Plumbylen*“, „*Borylen*“, „*Alumylen*“ („*Aluminylen*“), „*Gallylen*“, „*Indylen*“, „*Thallylen*“ für SiH_2, GeH_2, SnH_2, PbH_2, AlH, GaH, InH, TlH. Die H-ärmeren Stammhydride EH_{n-2} können auch durch Anfügen von „*yliden*“ an den „*an*“-Namen benannt werden, z. B. „*Phosphanyliden*“ für PH (auch „*Phosphaniden*“; vgl. den Namen Phosphanyliden für die Gruppe =PH in Verbindungen, unten!).

Von „an"-Stammhydriden abgeleitete Radikale und Ionen. Die Namen, der durch *Abspaltung von H-Atomen* aus *einkernigen* Stammhydriden EH_n hervorgehenden Radikale $EH^{\bullet}_{n-1}$, $EH^{2\bullet}_{n-2}$, $EH^{3\bullet}_{n-3}$ usw. werden durch Anfügung der Endung „*yl*", „*diyl*", „*triyl*" usw. an den „*an*"-Namen des Hydrids gebildet (vgl. Tab. A6; das Suffix „*an*" entfällt im Falle der um ein H-Atom ärmeren Tetreltetrahydride; also Silyl anstelle von Silanyl). Sind die wasserstoffärmeren Stammhydride EH_{n-2} bzw. EH_{n-3} nicht mit zwei bzw. drei Resten *einfach verbunden*, sondern mit einer Gruppe *zweifach* oder *dreifach verknüpft*, so verwendet man die Suffixe „*yliden*" bzw. „*ylidin*" (vgl. Tab. A6). Zur Benennung der *Protonenaddukte* EH^+_{n+1}, EH^{2+}_{n+2} usw. nutzt man die Suffixe „*ium*", „*diium*" usw. Tab. A6, zur Benennung der *Deprotonierungsprodukte* EH^-_{n-1}, EH^{2-}_{n-2} usw. die Suffixe „*id*" und „*diid*" usw. (Tab. A6), zur Benennung der *Hydrid-ärmeren* Kationen EH^+_{n-1}, EH^{2+}_{n-2} usw. die Suffixe „*ylium*", „*diylium*" usw. (Tab. A6) und zur Benennung der *Hydrid-reicheren* Anionen EH^-_{n+1}, EH^{2-}_{n+2} usw. die Suffixe „*uid*" und „*diuid*" usw. (Tab. A6). Letztere Anionen werden allerdings in der Regel als Koordinationsverbindungen behandelt und dementsprechend bezeichnet (vgl. S. 2021 und Tab. A6; ihre Benennung durch Anfügen der Endung „*at*" an den betreffenden „an"-Hydridnamen – z. B. Boranat für BH_4^-, Alanat für AlH_4^- – wird nicht empfohlen).

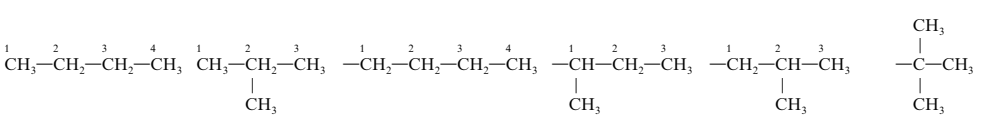
Tab. A6 Nomenklatur von Elementhydridradikalen, -kationen, -anionen (charakteristische Suffixe fett)[a].

	—EH_{n-1}	>EH_{n-2}	=EH_{n-2}[b]	EH^+_{n+1}	EH^+_{n-1}	EH^-_{n-1}
B	Boran**yl**	Boran**diyl**	Boran**yliden**	Boran**ium**	Boran**ylium**	Boran**id**
C	Meth**yl**	Methan**diyl**	Methan**yliden**	Methan**ium**	Meth**ylium**	Methan**id**
Si	Sil**yl**	Silan**diyl**	Silan**yliden**	Silan**ium**	Sil**ylium**	Silan**id**
N	Azan**yl**	Azan**diyl**	Azan**yliden**	Azan**ium**	Azan**ylium**	Azan**id**
P	Phosphan**yl**	Phosphan**diyl**	Phosphan**yliden**	Phosphan**ium**	Phosphan**ylium**	Phosphan**id**
O	Oxidan**yl**	Oxidan**diyl**	Oxidan**yliden**	Oxidan**ium**	Oxidan**ylium**	Oxidan**id**

a) Die Bezeichnung der nichtaufgeführten – insbesondere für Borgruppenelemente wichtigen – *Hydridaddukte* $\mathbf{EH^-_{n+1}}$, lauten z. B. für BH_4^- oder AlH_4^- „*Boran**uid***" oder „*Alumanuid*" bzw. – meist – „*Tetrahydridoborat*" oder „*-aluminat*". – **b)** Für ≡$\mathbf{EH_{n-3}}$ analog: Boran-, Methan-, Silan-, Azan-, Phosphan-, Oxidan**ylidin**.

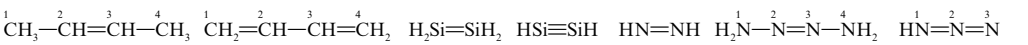
In entsprechender Weise bezeichnet man die aus *mehrkernigen Stammhydriden* E_mH_n bzw. aus *wasserstoffreichen* oder *-armen Stammhydriden* $EH_{n\pm2}$ hervorgehenden Radikale, Kationen und Anionen, wobei in ersteren Fällen ein dem „*an*"-Namen vorausgestelltes griechisches Zahlwort die Anzahl der Elementatome, in letzteren Fällen ein, dem „an"-Namen vorangestelltes Zeichen λ^n die Anzahl der Wasserstoffatome anzeigt, z. B. „*Dioxidanyl*" —OOH, „*Diazanyliden*" =N—NH_2, „*Diphosphanium*" $P_2H_5^+$, „*Triazanid*" $N_3H_4^-$, „*λ^5-Phosphanyl*" —PH_4. Die *Trivialnamen* „Amino" für —NH_2 und >NH, „*Imino*" für =NH, „*Ammonium*" für NH_4^+, „*Amid*" für NH_2^-, „*Hydrazinium*" für $N_2H_5^+$, „*Hydrazindium*" für $N_2H_6^{2+}$, „*Hydroxy*" („*Hydroxyl*") für —OH, „*Oxy*" für >O, „*Oxo*" für =O, „*Oxonium*" für H_3O^+ („*Hydronium*" für in Wasser vorliegendes hydratisiertes H^+), „*Hydroxid*" für OH^-, „*Hydroperoxy*" für —OOH, „*Hydroperoxid*" für OOH^- (u. a.) werden beibehalten. Auch kann man die Ionen PH_4^+, AsH_4^+, SbH_4^+ als „*Phosphonium*", „*Arsonium*", „*Stibonium*" bezeichnen.

Strukturelle Informationen über die Stammhydride werden durch *Präfixe*, *Suffixe* sowie *Lokanten* angezeigt, wobei letztere – u. a. in Form arabischer Ziffern – zur Angabe der Stellung („*Position*") von Substituenten an einem vorgegebenen Elementgerüst dienen. So berücksichtigt man im Falle der **acyclischen Elementhydride** alle *Mehrfachbindungs-freien* Spezies (**„gesättigte Elementhydride"**) – wie weiter oben (S. 2023) besprochen wurde – mit dem (zum Teil gekürzten) Elementnamen (entfällt bei Kohlenstoff), einer griechischen Zahl als Präfix (Anzahl der Elementatome) und dem Suffix **„an"**. Ab $m = 4$ existieren von den *Tetrel-* und *Pentelhydriden Konstitutionsisomere* (S. 325). Zu deren Benennung nummeriert man die Atome der längsten unverzweigten Kette durch und beschreibt die Verzweigungsäste als Substituenten (die Verzweigungsstellen sollen möglichst kleine Lokanten erhalten). Dies sei anhand der Hydride C_4H_{10} (Name nicht Tetran, sondern Butan) und der hiervon abgeleiteten Radikale C_4H_9 illustriert (n = normal, i = iso, s = *sec* = sekundär, t = *tert* = tertiär; in Klammern Trivialnamen; *n* kann entfallen).



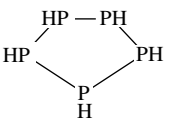
n-Butan (Butan) | **2-Methylpropan** (Isobutan) | **n-Butyl** (Butyl) | **1-Methylpropyl** (*sec*-Butyl) | **2-Methylpropyl** (*iso*-Butyl) | **1,1-Dimethylethyl** (*tert*-Butyl)

Enthalten die Elementhydride auch *Doppel* und/oder *Dreifachbindungen* (**„ungesättigte Elementhydride“**), so bezeichnet man diese mit dem (zum Teil verkürzten) Elementnamen (entfällt bei Kohlenstoff), eine griechische Zahl als Präfix (Anzahl der Elementatome) sowie dem Suffix **„en“** und/oder **„in“** (bei mehreren Doppel- und Dreifachbindungen: „*dien*“, „*trien*“, „*diin*“ usw.), wobei ein (möglichst niedriger) Lokant vor „en“ oder „in“ die Lage der Mehrfachbindungen anzeigt, z. B.:

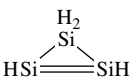


Die erste, zweite, fünfte, sechste und siebte Verbindung bezeichnet man auch als 2-Buten, 1,3-Butadien, Diimin, 2-Tetrazen, Stickstoffwasserstoffsäure (Hydrogenazid). Im Falle von 2-Buten können die Methylgruppen auf der gleichen Seite („*cis*“) bzw. auf der entgegengesetzten Seite („*trans*“) angeordnet sein (vgl. S. 326).

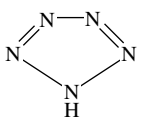
Das für acyclische Elementhydride Besprochene lässt sich auf **cyclische Elementhydride** übertragen. Den ringförmigen Bau charakterisiert man hierbei (i) durch das Präfix „*cyclo*“. Ferner (ii) legt man den ringförmigen Verbindungen organische cyclische Verbindungen zugrunde (vorteilhaft bei mehrcyclischen Spezies), in welchen man einzelne oder alle Kohlenstoffatome durch die vorliegenden Nichtkohlenstoffatome (Namen mit dem Suffix „*a*“; s. unten) ersetzt. Schließlich (iii) nutzt man den für die betreffenden gesättigten oder ungesättigten Ringverbindungen zutreffenden Hantzsch-Widman-Namen (vgl. S. 1118; vorteilhaft bei aus mehreren Atomsorten gebildeten Ringen). Beispiele mögen die Vorgehensweise verdeutlichen (bezüglich polycyclischer Elementhydride vgl. Phosphorhydride, S. 761, 768).



(i) Cyclopentaphosphan
(ii) Pentaphosphacyclopentan
(iii) Pentaphospholidin



(i) Cyclotrisilen
(ii) Trisilacyclopropen
(iii) 1H-Trisiliren



(i) Cyclopentaaz-1,3-dien
(ii) Pentaazacyclopenta-1,3-dien
(iii) 1H-Pentazol

Die *Gerüste der Borhydride* werden anders als die der Tetrel- und Pentelhydride durch *Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen* (3z2e-Bindungen) zusammengehalten. Als Folge hiervon liegen **käfigartige Elementhydride** vor, die in Richtung B_mH_{m+2} („*closo*-Borane“), B_mH_{m+4} („*nido*-Borane“), B_mH_{m+6} („*arachno-Borane*“), B_mH_{m+8} („*hypho*-Borane“) zunehmend größere Öffnungen der aus kondensierten B_3-Ringen aufgebauten Käfige aufweisen. Bezüglich Einzelheiten der Nomenklatur von Borhydriden vgl. S. 1054.

Derivate der Stammhydride. Von den Stammhydriden E_mH_n kommt man durch **Ersatz von Wasserstoffatomen** gegen *andere Atome* oder *Atomgruppen* wie —Cl, —OH, —NH_2, =O, =NH, ≡N zu *substituierten Elementhydriden*. Man kann diesen Substitutionsvorgang durch *Präfixe* sowie *Suffixe* und – gegebenenfalls – *Lokanten* (s. oben) im Verbindungsnamen zum Ausdruck bringen. Hierbei werden die Gruppen zum Teil als Präfixe sowie Suffixe, zum Teil ausschließlich als Suffixe zitiert, z. B.:

Präfixe/Suffixe (—OH auch Hydroxyl)				**Präfixe** (alle Elementhydridradikale)	
—OH	*Hydroxy-/-ol*	**=NH**	*Imino-/-imin*	**—Hal**	*Fluoro-*, *Chloro-*, *Bromo-*, *Iodo-*
=O	*Oxo-/-on*	**≡N**	*Nitrilo-/-nitril*		*(Fluor-*, *Chlor-*, *Brom-*, *Iod-)*
—SH	*Sulfanyl-/thiol*	**—CN**	*Cyano-/-carbonitril*	**—N_3, —NC**	*Azido*, *Isocyano*
=S	*Thioxo-/-thion*	**—COOH**	*Carboxy-/-carbons.*	**—NO, —NO_2**	*Nitroso-*, *Nitro-*
—NH_2	*Amino-/-amin*	**—SO_3H**	*Sulfo-,/-sulfonsäure*	**—OR, —OOR**	*R-oxy*, *R-dioxy*, *Hydroperoxy*

Bei mehreren Substituenten nutzt man in der Regel die „wesentliche“ Gruppe als Suffix, die übrigen Gruppen – in alphabetischer Reihenfolge – als Präfixe. Multiplikative Präfixe (bi, tri, tetra …) weisen auf zwei oder mehrere identische Gruppen hin (sind die Substituenten ihrerseits substituiert, so nutzt man bis, tris, tetrakis …). Bei mehreren Möglichkeiten für die Wahl des Stammhydrids bezieht man sich in der Regel auf das Elementhydrid, dessen Element in nachfolgender Reihe zunächst aufgeführt ist, z. B. H_2Si—NH_2 = Silylamin (Silylazan), nicht Aminosilan (spielen Elemente die Rolle von „Zentren“, so kann auch anders verfahren werden):

N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, O, S, Se, Te, **C**, F, Cl, Br, I.

Die in Tab. A7 zusammengestellten Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

Tab. A7 Präfix/Suffix-Nomenklatur substituierter Elementstammhydride.

Formel	Name	Formel	Name
PH_2Cl[a)]	Chlorophosphan/–	$Si_3H_7NH_2$[c)]	(Aminotrisilan)/Trisilylamin
SiH_3OH	Hydroxysilan/Silanol	$PhGeCl_2SiCl_3$[a)]	Trichloro[dichloro(phenyl)germyl]silan
$H_2S_6O_6$[b)]	–/Tetrasulfandisulfonsäure	$PrSn_3H_4BrCl_2$[a),d)]	1-Bromo-2,2-dichloro-3-propyl-tristannan
SF_6[a)]	Hexafluoro-λ^6-sulfan/–	HN═N—NHMe	3-Methyltriaz-1-en
$GeH(SiMe_3)_3$	Tris(trimethylsily)german/–	$B(BF_2)_3$[a)]	2-Difluoroboranyl-1,1,3,3-tetrafluorotriboran(5)

a) Früher auch Chlorphosphan, Hexafluorsulfuran usw. – **b)** Hexathionsäure $HO_3S—S—S—S—S—SO_3H$. – **c)** $(H_3Si)_3N$ = Trisilylamin. – **d)** ≙ $C_3H_7SnH_2SnCl_2SnH_2Br$.

Von den Stammhydriden E_mH_n kommt man ferner durch **Ersatz von Elementatomen** gegen andere Elementatome zu *heteronuklearen Elementhydriden*. Man bringt diesen Substitutionsvorgang im Verbindungsnamen dadurch zum Ausdruck, dass man vor dem Namen des unsubstitiuierten Stammhydrids, die durch Suffixe „*a*“ erweiterten (zum Teil verkürzten) Namen anderer Elementatome unter Berücksichtigung ihrer Rangfolge setzt (vgl. Zusammenstellung; an die 13. Elementgruppe schließen sich die Elemente der 12., 11., 10., … Gruppe an).

„a“-Terme und ihre Rangfolge (↓ ↗ ↓ ↗)

F	*Fluora*	**O**	*Oxa*	**N**	*Aza*	**C**	*Carba*	**B**	*Bora*
Cl	*Chlora*	**S**	*Thia*	**P**	*Phospha*	**Si**	*Sila*	**Al**	*Alumina*
Br	*Broma*	**Se**	*Selena*	**As**	*Arsa*	**Ge**	*Germa*	**Ga**	*Galla*
I	*Ioda*	**Te**	*Tellura*	**Sb**	*Stiba*	**Sn**	*Stanna*	**In**	*Inda*
At	*Astata*	**Po**	*Polona*	**Bi**	*Bisma*	**Pb**	*Plumba*	**Tl**	*Thalla*

Bei mehreren gleichen Austauschelementen werden multiplikative Präfixe verwendet, z. B. $SiH_3GeH_2SiH_2GeH_2SiH_3$ = „*2,4-Digermapentasilan*“. Für den Ersatz von H-Atomen in den Heteroelementhydriden gelten die oben erwähnten Regeln, z. B. $H_2NCH_2CH_2OCH_2NHCH_2OCH_2NH_2$ (abgeleitet von Octan $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) = 2,6-Dioxa-4-azaoctan-1,8-diamin. Besteht das Gerüst von Heteroelementhydriden aus einer alternierenden Folge E—E′—E—E′— … —E—E′—E von Nichtkohlenstoffelementen, so nennt man zunächst das Element E (vgl. S. 2025) mit multiplikativem Präfix und „a“-Suffix, dann das Element E′ mit Suffix „an“ (beginnt E′ mit einem Vokal, so entfällt das „a“ bei E), z. B. $H_3SiOSiH_3$ = „*Disiloxan*“, $H_3SiNHSiH_3$ = „*Disilazan*“, $H_3SnOSnH_2OSnH_2OSnH_3$ = „*Tetrastannoxan*“, $H_3SiSSiH_2SSiH_3$ = „*Trisilathian*“, $[—SiH_2O—]_4$ = „Cyclotetrasiloxan“. Von großer Bedeutung ist die „a-Terminologie“ für das Hantzsch-Widman-System (S. 1118).

Nomenklatur der Elementsauerstoffsäuren und ihrer Derivate

Elementsauerstoffsäureanionen (ohne Sauerstoff-gebundenen Wasserstoff)**.** In Abweichung des bei den Komplexen chemischer Verbindungen Besprochenen ist es im Falle des anionischen Teils $\mathbf{EO}_n^{m-}$ der Salze von Elementsauerstoffsäuren (Analoges gilt für mehrkernige Spezies) auch üblich, die Anwesenheit von Sauerstoffliganden und ihr Mengenverhältnis ohne deren Nennung mithilfe bestimmter, dem Namen (oder eines Namenteils) des Elements E vor- oder nachgesetzter Silben anzugeben. Und zwar benutzt man (i) das Suffix „*at*“ zur Bezeichnung von EO_n^{m-} mit E in einer gebräuchlichen hohen Oxidationsstufe, (ii) das Suffix „*it*“ bzw. – nachrangig – das Präfix „*hypo*“[4] für einen um zwei Einheiten niedrigeren, das Präfix „*per*“[4] für einen um zwei Einheiten höheren Oxidationszustand von E, (iii) griechische Zahlworte (mono, di, tri, … poly; mono kann entfallen) für die Anzahl der Atome E, (iv) das Präfix „*Ortho*“[4], falls die Zentralelemente der „at“-Anionen zusätzliche O^{2-}-Ionen enthalten bzw. „*Meta*“[4], falls von ihnen O^{2-} abgespalten ist (vgl. Tab. A8; Präfix „*Meso*“/„*Ortho*“ bei Addition von einem/zwei O^{2-}, z. B.: $IO_4^-/IO_5^{3-}/IO_6^{5-}$: *Periodat*/*Mesoperiodat*./*Orthoperiodat*), (v) das Suffix „*onat*“ bzw. „*inat*“, falls Sulfit SO_3^{2-} oder Phosphit PO_3^{3-} bzw. Hyposulfit SO_2^{2-} oder Hypophosphit PO_2^{3-} ein Element-gebundenes H^+-Ion trägt (Analoges gilt für die homologen Elementsauerstoffsäuren). Als *Komplexbestandteile* erhalten die aufgeführten – und andere nicht aufgeführten – Sauerstoffsäureanionen anstelle der Suffixe „*at*“ und „*it*“ die Nachsilben „*ato*“ und „*ito*“, z. B. $[Cr^{III}(SO_4)_3]^{3-}$ = Trisulfatochromat(III) bzw. Tri-

[4] **Herkunft.** hypo (griech.) = unterhalb; pera (griech) = darüber; theion (griech.) = Schwefel (letzteres griechische Wort bezeichnet zugleich „das Göttliche“, weil Räucherungen mit Schwefel, deren desinfizierende Wirkung schon im Altertum bekannt war, damals mit religiösen Handlungen durchgeführt wurden); orthos (griech.) = gerade, richtig, wahr; met (griech.) = neben, mit, zwischen, nach.

sulfatochromat(3−), $[Co^{III}(NO_2)_6]^{3-}$ = Hexanitritocobalt(III) bzw. Hexanitritocobalt(3−) (vgl. Koordinationsverbindungen, S. 2021).

Tab. A8 Nomenklatur von Elementsauerstoffsäureanionen ohne O-gebundene H-Atome (vgl. auch bei den einzelnen Elementen)

ClO_4^-	*Perchlorat*[a]	SO_4^{2-}	*Sulfat*[a]	$S_2O_5^{2-}$	*Disulfit*	PO_4^{3-}	*Phosphat*[a]	SiO_4^{4-}	*Silicat*
ClO_3^-	*Chlorat*[a]	SO_3^{2-}	*Sulfit*[a]	NO_3^-	*Nitrat*	$P_2O_7^{4-}$	*Diphosphat*	$Si_2O_7^{6-}$	*Disilicat*
ClO_2^-	*Chlorit*[a]	SHO_3^-	*Sulfonat*[a),b)]	NO_4^-	*Orthonitrat*	PO_3^{3-}	*Phosphit*[a]	SiO_3^{2-}	*Metasilicat*
ClO^-	*Hypochlorit*[a]	SHO_2^-	*Sulfinat*[a),b)]	NO_2^-	*Nitrit*	PHO_3^{2-}	*Phosphonat*[a),b)]	BO_3^{3-}	*Borat*
IO_6^{5-}	*Orthoperiodat*	$S_2O_6^{2-}$	*Dithionat*	$N_2O_2^{2-}$	*Hypodinitrit*	PHO_2^{2-}	*Phosphinat*[a),b)]	BO_4^{5-}	*Orthoborat*
TeO_6^{6-}	*Orthotellurat*	$S_2O_4^{2-}$	*Dithionit*	$N_2O_3^{2-}$	*Oxidodinitrit*	CO_3^{2-}	*Carbonat*	BO_2^-	*Metaborat*

a) Analog: Perbromat, Bromat, Bromit, Hypobromit; Periodat, Iodat, Iodit, Hypoiodit; Selenat, Selenit, Selenonat, Seleninat; Tellurat, Tellurit; Arsenat, Arsenit, Arsonat, Arsinat – **b)** Mit Element-gebundenem H^+-Ion.

Eine „*einfachere*“ Nomenklatur der Elementsauerstoffsäureanionen gründet sich auf den Begriff der *Wertigkeit* (Oxidationsstufe) des Zentralatoms, indem man diese als römische Zahl dem Elementnamen in Klammern beifügt und die Anionen – unabhängig von der Wertigkeit des Zentralatoms – durch Anhängen der Endung „at“ zum Ausdruck bringt, z. B.: *Chlorat(I)* ClO^-, *Chlorat(III)* ClO_2^-, *Chlorat(V)* ClO_3^-, *Chlorat(VII)* ClO_4^-, *Orthoperiodat(VII)* IO_6^{5-} usw. Die „*rationelle*“ Nomenklatur der Anionen erfolgt nach den in vorhergehenden Unterkapiteln aufgestellten Regeln, z. B. „*Trioxochlorat(V)* bzw. *(1−)*“ ClO_3^- (empfohlen: Trioxidochlorat(V) bzw. (1−)), „*μ-Oxo-bis(trioxosilicat)(6−)* $Si_2O_7^{6-}$ (empfohlen: μ-Oxido-bis(trioxidosilicat(6−)), *Bis(trioxosulfat(V))(S—S)* bzw. *(2−)(S—S)* $S_2O_6^{2-}$ (empfohlen: Bis(trioxidosulfat(V))(*S—S*) bzw. (2−)(*S—S*)).

Elementsauerstoffsäuren. Die Benennung von einkernigen *Elementsauerstoffsäuren* $\mathbf{H_mEO_n}$ (Entsprechendes gilt für mehrkernige Spezies), die sich von auf „*at*“ (auf „it“) endenden Anionen EO_n^{m-} ableiten, erfolgt durch Anhängen des Worts „säure“ (des Ausdrucks „*... ige* Säure“) an den Element- bzw. einen Spezialnamen, z. B.: „*Chlorsäure*“ $HClO_3$, „*Bromsäure*“ $HBrO_3$, „*Iodsäure*“ HIO_3, „*Schwefelsäure*“ H_2SO_4, „*Schweflige Säure*“ H_2SO_3, „*Sulfonsäure*“ HSO_3H, „*Hyposchweflige Säure*“ H_2SO_2, „*Sulfinsäure*“ HSO_2H, „*Dithionsäure*“ $H_2S_2O_6$, „*Selensäure*“ H_2SeO_4, „*Salpetersäure*“ HNO_3, „*Phosphorsäure*“ H_3PO_4, „*Phosphorige Säure*“ H_3PO_3, „*Phosphonsäure*“ HPO_3H_2, „*Hypophosphorige Säure*“ H_3PO_2, „*Phosphinsäure*“ H_2PO_2H, „*Arsensäure*“ H_3AsO_4, „*Kohlensäure*“ H_2CO_3, „*Kieselsäure*“ H_4SiO_4, „*Dikieselsäure*“ $H_6Si_2O_7$, „*Borsäure*“ H_3BO_3. Die Vorsilbe „*per*“ wird zur Kennzeichnung einer Säure H_mEO_n mit E in einer um 2 Einheiten höheren als der oben erwähnten Oxidationsstufe benutzt, z. B.: „*Perchlorsäure*“ $HClO_4$, „*Orthoperiodsäure*“ H_5IO_6, die Vorsilbe „*hypo*“ (früher auch „unter“) zur Benennung einer um zwei Einheiten niedriger oxidierten Säure z. B.: „*Hypochlorige Säure*“ HClO.

Eine „*einfachere*“ Nomenklatur gründet sich wie im Falle der Säureanionen auf die Wertigkeit des Säurezentralatoms, indem man diese als römische Zahl dem Elementnamen in Klammern beifügt und die Spezies durch Anhängen der Endung „*-säure*“ zum Ausdruck bringt, z. B. „*Chlor(I)-säure*“ HClO, „*Chlor(III)-säure*“ $HClO_2$, „*Chlor(V)-säure* $HClO_3$, „*Chlor(VII)-säure*“ $HClO_4$.

Zur Benennung *teilprotonierter* oder *protonierter Elementsauerstoffsäuren* setzt man dem Säureanion (vgl. Tab. A8) das Wort „*Hydrogen*“ voraus und gibt als Präfix die Zahl der H-Atome, als Suffix die Ladung der Verbindung in Klammern an, z. B. „*Hydrogensulfat(1−)* HSO_4^-, „*Trihydrogensulfat(1+)*“ $H_3SO_4^+$, „*Hydrogensulfit(1−)*“ SO_3H^- (aber „*Sulfonat(1−)*“ HSO_3^- mit einem S-gebundenen H^+-Ion), „*Dihydrogennitrat(1+)*“ $H_2NO_3^+$, „*Dihydrogenphosphat(1−)*“ $H_2PO_4^-$, „*Dihydrogenphosphit(1−)*“ $PO_3H_2^-$ (aber „*Hydrogenphosphonat(1−)*“ HPO_3H^- mit einem P-gebundenen H^+-Ion), „*Hydrogenphosphat(1−)*“ HPO_4^-, „*Tetrahydrogenphosphat(1+)*“ $H_4PO_4^+$, „*Hydrogencarbonat(1−)*“ HCO_3^-, „*Dihydrogenborat(1−)*“ $H_2BO_3^-$ (auf die Angaben der negativen Ladungen kann verzichtet werden; die Verwendung von „*bi*“ als Präfix wie in Bicarbonat HCO_3^- oder „*acidium*“ als Suffix wie in Nitratacidium $H_2NO_3^-$ wird nicht empfohlen).

Zur „*rationellen*“ Benennung der neutralen, deprotonierten und protonierten Elementsauerstoffsäuren nutzt man die „*additive Nomenklatur*“ für Koordinationsverbindungen, z. B. „*Hydroxidodioxidochlor*“ $HClO_3 \triangleq ClO_2(OH)$, „*Pentahydroxidooxidoiod*“ $H_5IO_6 \triangleq IO(OH)_5$, „*Dihydroxidodioxidosulfur*“ $H_2SO_4 = SO_2(OH)_2$, „*Trihydroxidooxidosulfur(1+)*“ $H_3SO_4^+ \triangleq SO(OH)_3^+$, „*μ-Oxido-bis(hydroxidodioxidosulfur)*“ $H_2S_2O_7 \triangleq (HO)O_2S—O—SO_2(OH)$, „*Bis(hydroxidodioxidosulfur)(S—S)*“ $H_2S_2O_6 = (HO)O_2S—SO_2(OH)$, „*Trihydroxidophosphor*“ $H_3PO_3 \triangleq P(OH)_3$, „*Hydridodihydroxidooxidophosphor*“ $H_3PO_3 = PHO(OH)_2$, „*Dihydridohydroxidonitrogen*“ NH_2OH, „*Dihydroxidodinitrogen(N—N)*“ $H_2N_2O_2 \triangleq HON{=}NOH$.

Bezüglich der Nomenklatur von Heteropolysäuren vgl. S. 1598.

Derivate von Elementsauerstoffsäuren. In den Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n lassen sich die Sauerstoff- oder Element-gebundenen *H-Atome* oder die *O-Atome* durch andere Gruppen *ersetzen*. In ersteren Fällen (Ersatz von H) verfährt man wie bei den Elementhydriden und bezeichnet etwa das Trimethylderivat der Phosphorsäure $PO(OMe)_3$ als „Trimethylphosphat", das Chlorderivat $ClSO_3H$ der Sulfonsäure HSO_3H als „Chlorosulfonsäure" oder Chlorsulfonsäure, das Phenylderivat $PhAsO_3H_2$ der Arsonsäure $HAsO_3H_2$ als „*Phenylarsonsäure*". In letzteren Fällen (Ersatz von O) erfolgt die Benennung im Sinne der „*additiven Nomenklatur*" (S. 2019; z. B.: $HNO_4 = NO_2(OOH) =$ „*(Dioxidanido)dioxidonitrogen*", $POCl_3 =$ „*Trichloridooxidophosphor*") oder im Sinne der „*substitutiven Nomenklatur*" (S. 2019; z. B.: $HSO_3Cl = SClHO_3 =$ „*Chloridohydridotrioxido-λ^6-sulfan*"). Aus Gewohnheit nutzt man für die Bezeichnung der Derivate aber vielfach eine „*substitutive Nomenklatur*", die sich auf die Elementsauerstoffsäuren als „Stammverbindungen" bezieht. So kann man den *Ersatz einer OH-Gruppe* analog dem Ersatz eines H-Atoms in einem Stammhydrid durch gruppenspezifische Präfixe und Suffixe (vgl. S. 2025) andeuten, z. B.: Schwefelsäure $SO_2(OH)_2 \rightarrow SO_2Cl(OH)$: „*Chloroschwefelsäure* bzw. „*Chloridoschwefelsäure*"; $\rightarrow SO_2(OH)(OOH)$: „*Peroxoschwefelsäure*"; $\rightarrow SO_2(NH_2)(OH)$: „Amidoschwefelsäure" bzw. „Schwefelsäureamid"; $\rightarrow SO_2(OH)(SH)$: „Thioschwefelsäure".

Die nach Abspaltung aller OH-Gruppen aus Elementsauerstoffsäuren verbleibenden Reste haben vielfach eigene Bezeichnungen bekommen, z. B. $HOX \rightarrow —XO$ „*Chlorosyl*", „*Bromosyl*", „*Iodosyl*"; $HOXO_2 \rightarrow —XO_2$: „*Chloryl*", „*Bromyl*", „*Iodyl*"; $HOXO_3 \rightarrow —XO_3$: „*Perchloryl*", „*Perbromyl*", „*Periodyl*"; $(HO)_2SO \rightarrow >SO$: „*Sulfinyl*", „*Thionyl*"; $(HO)_2SO_2 \rightarrow >SO_2$: „*Sulfuryl*"; $(HO_2)SeO \rightarrow >SeO$: „*Seleninyl*"; $(HO)_2SeO_2 \rightarrow >SeO_2$: „*Selenonyl*", $HONO \rightarrow —NO$: „*Nitrosyl*"; $HONO_2 \rightarrow —NO_2$: „*Nitryl*"; $(HO)_3PO \rightarrow —PO$: „*Phosphoryl*"; $(HO)_3AsO \rightarrow —AsO$ „*Arsoryl*". Bei Verwendung dieser Gruppenbezeichnungen vereinfachen sich vielfach die Namen von Säurederivaten, z. B. $SO_2Cl_2 =$ „*Sulfurylchlorid*" (oder -dichlorid), $POCl_3 =$ „*Phosphorylchlorid*".

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen

Verbindungsnamen. Zur rationellen Bezeichnung metallorganischer Verbindungen, also chemischer Verbindungen mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung, nutzt man in der Regel für *Metalle der 1.–12. Gruppe* (Gruppen der Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetalle) die „*additive Nomenklatur*" und für *Metalle ab der 13. Gruppe* (Metalle der Bor-, Kohlenstoff-Gruppe usw.) die „*substitutive Nomenklatur*". Bei Anwendung der **additiven Nomenklatur** bildet man Verbindungsnamen wie im Falle der *komplexen chemischen Verbindungen* (Koordinationsverbindungen, S. 2021) durch Angabe zunächst der alphabetisch geordneten Namen der Liganden, welche gegebenenfalls multiplikative Präfixe (di, tri, tetra, ... bis, tris tetrakis, ...) und – falls sie negativ geladen sind – Suffixe „ido" erhalten, dann den Namen des Metalls mit dem Suffix „*(m+)*" bzw. „*at(m−)*", falls der metallorganische Verbindungsteil positiv oder negativ geladen ist, z. B. $CrtBu_4 =$ „*Tetra-tert-butylchrom*", $[OsEt(NH_3)_5]^+Cl^- =$ „*Pentaammin(ethyl)osmium(1+)-chlorid*", $Li^+CuMe_2^- =$ „*Lithium-dimethylcuprat(1−)*". Da der Ladungszustand der organischen Liganden meist *im Bereich ungeladen bis negativ geladen* liegt, existieren vielfach zwei Verbindungsnamen, z. B. $TiCl_3Me =$ „*Trichlorido(methyl)titan*" bzw. „*Trichlorido(methanido)titan*". Enthalten die metallorganischen Verbindungen andererseits vorwiegend *heterovalente* MC-Bindungen, so kann man diese auch im Sinne *einfacher chemischer Verbindungen* bezeichnen, z. B. $LiCH_3$ neben „*Methyllithium*" und „*Methanidolithium*" auch „*Lithium-methanid*", KC_5H_5 neben „*Cyclopentadienylkalium*" und „*Cyclopentadienidokalium*" auch „*Kalium-cyclopentadimid*".

Bei Anwendung der **substitutiven Nomenklatur** modifiziert man den Namen des Stammelementhydrids durch den als Präfix genutzten Namen des oder der H-ersetzenden Substituenten (Methyl, Chloro usw.; alphabetische Reihenfolge, multiplikative Zahlenpräfixe), z. B.: $AlMe_3 =$ „*Trimethylalan*" (empfohlen „*Trimethylaluman*"), $SbMe_5 =$ „*Pentamethyl-λ^5-stiban*", $SnMe_2 =$ „*Dimethyl-λ^2-stannan*", $Et_3Pb—PbEt_3 =$ „*Hexamethyldiplumban*", $PhSb═SbPh =$ „*Diphenyldistiben*", $H_2As—CH_2—CH_2—SO_3H =$ „*2-Arsanyl-ethan-1-sulfonsäure*", $MeH_2Si—O—PH—O—CH_2Me$ (abgeleitet von Heptan) = „*3,5-Dioxa-4-phospha-2-silaheptan*". Enthält das Metallorganyl mehrere Metalle der 13. Gruppe, so bildet das Hydrid mit dem höchstrangigen Element (S. 2025) das Stammhydrid z. B. *para*-$H_2Sb—C_6H_4—AsH_2 =$ „*4-(Stibanyl)phenylarsan*". Enthält es sowohl Metalle der 1.–12. als auch solche ab der 13. Gruppe, so wendet man die additive Nomenklatur an.

Bildet ein organischer Ligand zu einem oder mehreren Metallatomen **mehrere Metall-Kohlenstoff-Bindungen** aus, so ergibt sich der *Ligandenname* aus dem Stammhydrid nach den Regeln der „*substitutiven Nomenklatur*", wobei folgendes zu beachten ist: 1. μ_m steht für eine *Organylbrücke* zu *m* Metallzentren ($m = 2$ kann entfallen). Bezüglich einiger Beispiele vgl. die Gruppierungen (a)–(e), (i) (M steht für ein Metallfragment). – 2. Wirkt die Organylgruppe als *Chelatligand* und ist demgemäß mehrfach mit einem Metallzentrum verknüpft, so entfällt naturgemäß das Zeichen μ (vgl. (f)). – 3. Die Namen der *zwei- und dreifach gebundenen* Organylgruppen erhalten die Suffixe „*yliden*" und „*ylidin*" (vgl. (g), (i)). – 4. Die *Haptizität*[4] η^n steht für die Anzahl *n* von C-Atomen eines ungesättigten Carbonhydrids zu *einem* Metallzentrum (vgl. (k), (n)). Anstelle von η^n können zur *Lokalisierung der C-Atome* vor das Präfix η deren

Lokanten gesetzt werden (vgl. (o)). – 5. Sind in organischen Liganden *H- und/oder C-Atome* durch andere Atome bzw. Atomgruppen *ersetzt*, so erfolgt deren Benennung – wie besprochen – durch die „*substitutive Nomenklatur*" (vielfach nutzt man hier auch *Trivialnamen*). Einige Verbindungsbeispiele (vgl. (p)–(v) mögen das Besprochene verdeutlichen.

Viele Übergangsmetalle bilden *Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe* $\mathbf{M(C_5H_5)_2} = MCp_2$ mit parallel zueinander angeordneten Cp-Resten. Dann, und nur dann bezeichnet man diese in strengem Sinne als **Metallocene** (vgl. S. 1850) und bildet – ausgehend von ihnen – Derivate, z. B. $Fe(C_5H_5)(C_5H_4Li)$ = „*Lithiumferrocen*" bzw. „*Ferrocenyllithium*", $Os(C_5H_4COMe)_2$ = „*1,1′-Diacetylosmocen*" bzw. „*Osmocen-1,1′-diylbis(ethan-1-on)*. Die Bezeichnung von Bis(cyclooctatetraen)-Komplexen der inneren Übergangsmetalle als Metallocene wird nicht empfohlen.



-Methyl
(a)



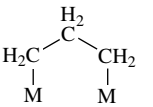
$_3$-Methyl
(b)



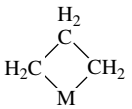
-Methandiyl
(c)



$_3$-Methantriyl
(d)



-Propan-1,3-diyl
(e)



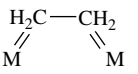
Propan-1,3-diyl
(f)



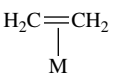
Methyliden
(g)



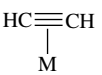
Methylidin
(h)



-Ethandiyliden
(i)



^{2}-Ethen
(k)



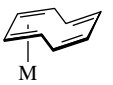
^{2}-Ethin
(l)



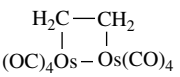
^{5}-Cyclopentadienyl
(m)



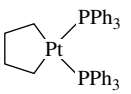
^{6}-Benzol
(n)



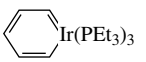
1,2,3,4- -Cyclooctatetraen
(o)



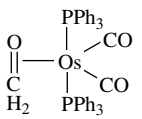
-Ethan-1,2-diyl-bis(tetracarbonylosmium) (Os–Os)
(p)



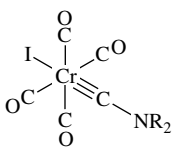
Butan-1,4-diyl-bis(triphenylphosphan)platin
(r)



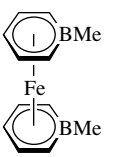
Penta-1,3-dien-1-yl-5-yliden-tris(triethylphosphan)iridium
(s)



Dicarbonyl(^{2}-formaldehyd)-bis(triphenylphosphan)osmium
(t)



Tetracarbonyl(aminomethylidin)-iodochrom
(u)



Bis(^{6}-1-methyl-1-boranuidobenzol)eisen
(v)

Verbindungsformel. In den *Formeln* wird – anders als im Namen – das *Symbol des Zentralatoms* eines metallorganischen Komplexes an den *Anfang* gesetzt. *Anschließend* werden die Formeln der *Liganden* (bei mehratomigen Liganden in *runden* Klammern) in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Die Formel der metallorganischen Verbindung wird in *eckige* Klammern gesetzt (bei einfach zusammengesetzten Verbindungen wie $AlMe_3$, $SbMe_5$, $FeCp_2$ verzichtet man im Allgemeinen auf die Klammer).

Wertigkeit. Die *Wertigkeiten* (*Oxidationsstufen*) der Zentralmetalle metallorganischer Komplexe gehen vielfach nicht aus deren Formeln hervor, da der Ladungszustand der gebundenen Organylgruppen nicht bekannt ist. So kommt etwa dem Ruthenium in $[Ru(CH_2)Cl_2(PPh_3)_2]$ die Oxidationsstufe 0 bzw. die Oxidationsstufe +4 zu, falls CH_2 als Neutralligand $:CH_2$ (d. h. 2-Elektronendonor) bzw. als anionischer Ligand $\ddot{C}H_2^{2-}$ (d. h. 4-Elektronendonor) wirkt. Demgemäß verzichtet man meist auf die Angabe der Wertigkeit des Zentralmetalls.

Nomenklatur der Stereoisomeren

Die benachbarte und nicht benachbarte Stellung zweier gleicher Liganden in einem quadratischen oder oktaedrischen Komplex wird durch die Vorsilbe *cis* bzw. *trans*[5], die Stellung dreier gleicher Liganden an den Ecken einer Oktaederfläche bzw. der drei Ecken einer Äquatorialfläche des Oktaeders durch die Vorsilben *fac* bzw. *mer*[4] angegeben (vgl. S. 1346).

$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ Tetraammin-*cis*- bzw. *trans*-dichloridocobalt(III)-chlorid;
$[RuCl_3py_3]$ *fac*- bzw. *mer*-Trichloridotris(pyridin)ruthenium(III).

Die Terme *dextro* oder *laevo* (Symbole *d* oder *l* bzw. (+) oder (−))[5] weisen andererseits auf eine rechte oder linke Drehung der Ebene des polarisierten Lichts bei Durchgang durch den zu benennenden Komplex.

Mit den Präfixen *cis*, *trans*, *fac*, *mer* lassen sich komplizierter gebaute diastereomere Systeme nicht eindeutig beschreiben; auch sagt die Drehrichtung polarisierten Lichts nichts über die Struktur enantiomerer Systeme aus. Zur *systematischen Nomenklatur stereoisomerer Koordinationsverbindungen* setzt man dem Namen des betreffenden Isomers ML_n ein *Zeichensymbol* (in eckigen Klammern) voraus, das der Reihe nach aus folgenden vier Teilen besteht: 1. Symbol für die *Koordinationsgeometrie* von ML_n, 2. Zahlensymbol für die geometrische Anordnung der Komplexliganden (*Konfigurationsnummer*), 3. Buchstabensymbol zur Charakterisierung der spiegelbildlichen Anordnung der Komplexliganden (*Chiralitätssymbol*), 4. Buchstabensymbol (in runden Klammern) zur Charakterisierung der *Ligandenkonfiguration*, falls notwendig.

Koordinationsgeometrie. Die Symbole für die Koordinationsgeometrie von ML_n („*Polyeder-Symbole*") bestehen aus den Anfangsbuchstaben des betreffenden Polyeders (englischer Name)[5] mit nachfolgender Angabe der Zahl *n*:

ML_2	linear	*L*-2	ML_6	trigonal-prismatisch	*TPR*-6
	gewinkelt	*A*-2	ML_7	pentagonal-bipyramidal	*PBPY*-7
ML_3	trigonal-planar	*TP*-3		überkappt-oktaedrisch	*OCF*-7
	pyramidal	TPY-3		überkappt-trigonal-prismatisch	*TPRS*-7
	T-förmig	TS-3	ML_8	kubisch	*CU*-8
ML_4	tetraedrisch	*T*-4		quadratisch-antiprismatisch	*SAPR*-8
	quadratisch-planar	*SP*-4		dodekaedrisch	*DD*-8
	wippenförmig	*SS*-4		hexagonal-bipyramidal	*HBPY*-8
ML_5	trigonal-bipyramidal	*TBPY*-5		*trans*-bikappt-oktaedrisch	*OCT*-8
	quadratisch-pyramidal	*SPY*-5		bikappt-trigonal-prismatisch	*TPRS*-8
ML_6	oktaedrisch	*OC*-6	ML_9	trikappt-trigonal-prismatisch	*TPRS*-9

Konfigurationsnummer, Chiralitätssymbol. Bei **tetraedrischen Komplexen** (keine Diastereomere) entfällt die Konfigurationsnummer, und das Chiralitätssymbol lautet R oder S (zur Bestimmung der Symbole s. unten); z. B. (+)- oder (−)-$Mn(CO)(NO)(PPh_3)(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ = [T-4-R] und [T-4-S]-Carbonyl-η^5-cyclopentadienylnitrosyltriphenyl-phosphanmangan). Bei **quadratisch-planaren Komplexen** (keine Enantiomere) entfällt das Chiralitätssymbol, und die Konfigurationsnummer ist gleich der Priorität des Liganden in *trans*-Stellung zum Liganden mit höchster Rangfolge (Priorität 1) nach der Cahn-Ingold-Prelog'schen „*Sequenzregel*" (*CIP-Regel*; s. unten). Für Beispiele vgl. Komplexe Ma_2b_2, Ma_2bc und Mabcd auf S. 412 (angenommene Priorität: a > b > c > d). Zur Festlegung der Konfigurationsnummern und des Chiralitätssymbols **oktaedrischer Komplexe** ML_6 unterteilt man letztere in die Hauptachse ML_2 und in die dazu senkrecht angeordnete quadratisch-planare Teilgruppe ML_4, wobei die Hauptachse stets den Liganden der Priorität 1 im CIP-System (s. unten) enthalten muss und – falls der Komplex mehrere Liganden der Priorität 1 aufweist – zusätzlich jenen von mehreren möglichen Liganden, dem die kleinste Priorität zukommt. Die zweizifferige Konfigurationsnummer besteht (i) aus der Priorität des Liganden in *trans*-Stellung zum Liganden höchster Priorität der Hauptachse ML_2 und (ii) aus der Priorität des Liganden in *trans*-Stellung zum Liganden höchster Priorität im quadratisch-planaren Teil ML_4. Zur Festlegung des Chiralitätssymbols oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen und höchstens einem zweizähnigen Liganden betrachtet man den Komplex in Richtung der Hauptachse in der Weise, dass der Ligand höherer Priorität vor, der Ligand geringerer Priorität hinter dem asymmetrischen Metallzentrum angeordnet ist. Liegt nunmehr im quadratisch-planaren Teil ML_4 der Ligand höherer Priorität im Uhr- oder Gegenuhrzeigersinn neben dem Liganden höchster Priorität, so lautet das Chiralitätssymbol der Komplexe C oder A[5]. Die – nach anderen Regeln abgeleiteten – Chiralitätssymbole für oktaedrische Komplexe mit zwei oder drei zweizähnigen Liganden sind Δ oder Λ[5] (für Beispiele vgl. Komplexe Ma_4b_2, Ma_3b_3, $Ma_2b_2c_2$, $M(a\,\hat{}\,a)_3$, $M(a\,\hat{}\,a)_2b_2$ und $M(a\,\hat{}\,b\,\hat{}\,a\,\hat{}\,b)c_2$ auf S. 1346, 1347, 1348; angenommene Priorität a > b > c).

Ligandenkonfiguration. Die Chiralität tetraedrischer oder pseudotetraedrischer Atome des Liganden L (Ligandenkonfiguration) wird durch die Symbole R oder S, die spiegelbildliche Konformation von Chelatringen durch die Symbole δ oder λ[5] charakterisiert.

Sequenzregel. Die namentliche Wiedergabe chiraler Moleküle mit einem *tetraedrischen* oder *pyramidalen* Asymmetriezentrum erfolgt nach der Sequenzregel von **C**ahn, **I**ngold und **P**relog (**CIP**-Regel) in der Weise, dass man die Gruppen a, b, c, d der Enantiomeren Eabcd nach abnehmender Priorität ordnet, d. h. nach abnehmender Ordnungszahl (bzw. Masse bei Isotopen) des direkten Bindungspartners von E und – nachrangig – nach abnehmender Ordnungszahl (Masse) der übernächsten, dann überübernächsten Bindungspartner (doppelt oder dreifach gebundene Bindungspartner erhalten doppelte oder dreifache Ordnungszahl (Masse)):

$$I > Br > Cl > SO_3H > SH > PH_2 > OH > NO_2 > NH_2 > COOH > CHO > CH_2OH > C(Alkyl)_3 > C_6H_5 > CH(Alkyl)_2 > CH_2(Alkyl) > CH_3 > D > H > \text{Elektronenpaar}.$$

Das betreffende Chiralitätsisomere Eabcd wird nun so betrachtet, dass die Gruppe von niedrigster Priorität (z. B. H-Atom oder Elektronenpaar) hinter das Asymmetriezentrum zu liegen kommt. Die Aufeinanderfolge der drei dem Betrachter zugewandten Gruppen nach *abnehmender Priorität* im Uhrzeiger- oder Gegenuhrzeigersinn ergibt die Konfiguration R bzw. S[5] am Chiralitätszentrum. Man charakterisiert die Enantiomeren dementsprechend durch die Namenspräfixe (R) und (S) und bezeichnet im Falle der spiegelbildisomeren Glycerinaldehyde $C(OH)(CHO)(CH_2OH)(H)$ (Gruppen geordnet nach abnehmender Priorität) die (+)-Form als (R)-Glycerinaldehyd, die (−)-Form als (S)-Glycerinaldehyd (vgl. S. 407). Früher benannte man die betreffenden Isomeren nach E. Fischer auch als (D)- und (L)-Glycerinaldehyd, da in der Fischer-Projektion des Moleküls mit obenstehender CHO-Gruppe die OH-Gruppe einmal rechts und einmal links der Kohlenstoffkette angeordnet ist (in entsprechender Weise lassen sich andere Verbindungen nach Fischer einer (D)- und (L)-Form zuordnen)[6].

Die durch (R) und (S) bzw. (D) und (L) charakterisierte Konfiguration eines Enantiomeren hat nichts mit der beobachtbaren optischen Drehung des betreffenden Isomeren zu tun. Die *absolute Konfiguration* eines bestimmten rechtsdrehenden (+)- bzw. (d)- oder linksdrehenden (−)- bzw. (l)-Enantiomeren kann auf dem Wege einer direkten Strukturbestimmung durch anomale Röntgenstreuung oder durch chemische Korrelation der Konfiguration des betreffenden Isomeren mit der Konfiguration eines anderen Enantiomeren, dessen absolute Konfiguration bekannt ist[7], erfolgen (ist letztere unbekannt, so führt die chemische Korrelation zur *relativen Konfiguration* des betrachteten Enantiomeren). Bei Kenntnis des Zusammenhangs von optischem Drehsinn und absoluter Konfiguration wird der optische Drehsinn mit in das Namenspräfix aufgenommen, z. B. (R)-(+)- bzw. (S)-(−)-Glycerinaldehyd.

Abkürzungen von Liganden und Radikalen

Zur Vereinfachung der Schreibweise chemischer Formeln ist es üblich, Liganden und Radikale durch geeignete „Kürzel" zu symbolisieren. Diese bestehen für neutrale und anionische *Liganden*, welche dem Komplexzentrum 2 Elektronen liefern, aus einer Reihe von kleinen Buchstaben (z. B. bipy für 2,2′-Bipyridyl $NC_5H_4—C_5H_4N$, $acac^-$ für Acetylacetonat Me—CO—CH═C(O$^-$)Me), und für *Radikale,* die den Komplexen 1 Elektron liefern, aus einem großen Buchstaben mit einem oder mehreren nachfolgenden kleinen Buchstaben (z. B. Bu C_4H_9 für Butyl, Tsi für Tris(trimethylsilyl)methyl $C(SiMe_3)_3$). Manche Liganden werden vielfach auch durch eine Reihe nur großer anstelle nur kleiner Buchstaben symbolisiert (z. B. THF für Tetrahydrofuran C_4H_8O). Wichtige Kürzel für Liganden und Radikale findet man auf S. 917, 1317 und 1321 des Lehrbuchs.

---

[5] **Herkunft.** *cis* (*lat.*) = *dieselbe;* trans (lat.) = jenseits; *fac* von facies (facial, lat.) = Gesicht; *mer* von meridonalis (lat.) = Nord-Süd-Richtung, gewinkelt = **a**ngular (engl.); quadratisch = **s**quare (engl); Fläche = **f**ace (engl.); in OCF bzw. TPRS weist F bzw. S auf eine Überkappung der oktaedrischen bzw. quadratischen Flächen; C von clockwise, A von anticlockwise (engl. clock = Uhr); Δ = D von dexter (lat.) = rechts, Λ = L von Laeuns (lat.) = links (statt großer griechischer Buchstaben Δ und Λ zur Angabe der Komplexkonfiguration verwendet man kleine griechische Buchstaben δ und λ zur Angabe der Chelatkonformation vgl. Beispiele auf S. 1347).

[6] Die (+, −)-, (R, S)- oder (D, L)-Enantiomeren-Zuordnung hat unterschiedliche Ursachen (optischer Drehsinn, Sequenzregel, Fischer-Projektion); eine Übereinstimmung von (+) mit (R) oder (D) wie im Falle von rechtsdrehendem Glycerinaldehyd ist deshalb zufällig. Auch beschreiben die Bezeichnungen (R) und (S) Molekülkonfigurationen zwar eindeutig, gleiche Konfigurationen verwandter Moleküle werden aber gelegentlich als Folge der Sequenzregel (z. B. bei Substitution eines leichten Atoms eines Substituenten durch ein schwereres) unterschiedlich bezeichnet.

[7] **Geschichtliches.** Die Frage nach der absoluten Konfiguration einer chiralen Verbindung (des Natriumrubidium-Salzes der (+)-Weinsäure) löste 1951 erstmals J. M. Bijovoet durch die von ihm entdeckte anomale Röntgenstrukturdiffraktion.

Personenregister

Die Kursivzahlen verweisen auf Literaturzitate, die römischen Zahlen auf den Vorspann.
Die Namen der wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter sind auf den Seiten IX und X des Vorspanns aufgeführt.

A

Aakeröy, C.B. *160*
Abbenhuis, A.C.L. *986*
Abel, E.W. *VI*, *1002*, *1780*, *1799*
Abelson, P. 1948
Abrikosov, A.A. 2016
Abrikosov, N.Kh. *1423*
Abu-Omar, M.M. *1771*
Abusov, A.E. 817
Acharya, A.N. *892*
Ache, H.J. *1990*
Ackermann, J. *986*
Adam, H. *1922*
Adam, W. *510*
Adams, C.J. *430*
Adams, D.M. *1401*
Adams, R.D. *149*, *1780*
Addison, C.C. *729*
Agre, P. 2016
Agricola, G. 822, 1484, 1582
Ahlers, F.-P. *562*, *627*
Ahlrichs, R. *313*
Ahmad, S. *1473*, *1850*
Ahrens, L.H. *1917*
Ajayan, P.M. *862*
Akimitsu, J. 1426
Akkerman, O.S. *1233*
Akorta, I. *525*
Albano, V.G. *1780*, *1799*
Albert, B. *1048*
Albin, M. *1928*
Albright, T.A. *1838*, *1863*
Alder, K. 2013
Alderighi, L. *1221*
Alderman, P.R. 1816
Aldersly-Williams, H. *862*
Aldinger, F. *973*
Aldrige, S. *276*, *1126*
Alekseev, N.V. *987*
Alexander, E.R. 406
Alexander, J.S. *1254*
Alexander II. 1216
Alferov, Z.I. 2016
Alfvén, H.O.G. 2014
Alkorta, I. *160*, *276*
Allcock, H.R. *811*
Allen, A.D. 1775, *1775*
Allen, C.W. *811*
Allen, J.A. *419*
Allen, L.C. *672*
Allis, W.P. *1922*
Allison, F. 1270
Allred, A.L. 145, *145*
Alper, H. *1823*
Althaus, H. *853*
Altmann, S. 2015
Alvarez, L.W. 1884, 2014
Alvarez, S. *1354*
Alves, I. *910*
Amberger, E. *276*, *936*, *1009*, *1054*, *1145*, *1186*, *1219*, *1228*, *1240*, *1279*
Amelunxen, K. *1167*, *1201*
Amis, E.S. *531*
Amor, J.N. *1531*
Ampère, A.-M. 59, 1995
Amphlett, C.B. *527*
Anbar, M. *666*
Anderson, C.D. 84, 1904, 1989, 2012
Anderson, G.K. *1481*
Anderson, J.M. *327*
Anderson, P.W. 2014
Andersson, S. *1401*
Andrews, P.C. *1089*
Anfinsen, Ch.B. 2014
Angelici, R.J. *1832*
Angulió, A. *1739*
Anh, N.T. *402*
Ansari, M.A. *622*, *638*
Antonelli, D. *971*
Antonietti, M. *166*, *1429*
Aoki, M. *534*
Apeloig, Y. *916*, *985*
Appel, R. *817*
Appleton, E.V. Sir 2013
Arago, D.F.J. 406, 1249
Ardon, M. *498*
Arduengo III, A.J. *886*
Arfvedson, J.A. 1002, 1259, Taf. II
Aris, D.R. *1513*
Arkel, A.E. van 442, 1410, 1533, 1648
Armbruster, P. *1900*, 1978, 1980, 1981
Armesto, X.L. *693*
Aronsson, B. *1048*
Arrhenius, S.A. 53, 240, 2011
Artimovich, L.H. *1922*
Ash, C.E. *276*, *1745*
Ashby, E.C. *1145*
Ashe, A.J. III 817, *853*, *1850*
Ashe, H.J. *1922*
Asprey, L.B. *1938*, *1950*
Aston, F.W. 62, 2012
Astruc, D. *1466*
Aten, A.H.W. jr. *443*
Atkins, D.H.F. *1910*
Atkins, P.W. *327*
Atonsson, B. *924*
Atwell, W.H. *1033*
Atwood, J.L. *1315*
Aubertin, E. 743
Aubke, F. *1799*
Auger, P. 108
Aumann, D.C. *1915*
Auner, N. *985*
Avatasthi, K. *1069*
Averill, B.A. *1662*
Avogadro, A. 22
Ayi, A.A. *789*
Aylett, B.J. *853*, *936*, *987*, *1483*, *1497*

B

Baceiredo, A. *680*
Bacher, W. *1968*
Baeyer, A. v. 2011
Bagnall, K.W. *617*, *1928*, *1948*, *1968*
Bailar, J.C. *312*
Bailar, J.C. jr. *1333*
Baines, K.M. *997*
Bajaj, A.V. *1292*
Bakac, A. *1567*
Baker, A.D. *109*, *170*
Bakhamutov, V.I. *1745*
Balard, A.J. Taf. II
Balasubramanion, K. *862*
Balázs, L. *853*
Baldas, J. *1624*
Baldus, H.-P. *979*
Ballhausen, C.J. *327*, *1354*
Bandoli, G. *1624*, *1632*
Baney, R.H. *986*
Banister, A.J. *1137*, *1178*
Baranoff, E. *1668*
Barbier, P. 1167, 1233
Bard, A.J. *2007*
Bardeen, J. 1426, 2013, 2014
Barkla, Ch.G. 2011
Barnes, D.S. *1838*, *1847*
Barnes, J.A. *1002*
Barnum, B.A. *1043*
Barnum, B.H. *1912*
Barrau, J. *1035*, *1038*
Barrer, R.M. *971*
Barrett, J. *327*
Barrière, F. *1662*
Barrow, J.D. *1917*
Barth, A.F. *1043*
Barth, R.T. *1912*
Bartha, L. *1582*
Bartlett, N. 421, *421*
Barton, D.H. *645*, 2014
Barton, L. *1054*
Basolo, F. *380*, *1380*, 1386, *1766*
Basov, N.G. 2014

Basset, J.-M. *1872*
Basson, S.S. *1759*
Batcheller, S.A. *998*, *1038*
Bateil, P. *1420*
Bau, R. *1799*
Baudler, M. *758*, 759
Bauer, G. 1484
Bauer, R. *1259*
Baum, E. *1167*, *1201*
Baumbauer, H.U. *949*
Bausch, R.C. *861*
Bayer, G. *430*
Beale, H. *1054*
Beattie, I.R. *1333*, *1957*
Beattie, J.K. *1354*
Becerra, R. *936*
Beck, J. *622*, *655*
Beck, W. *684*, *916*, *1315*, *1780*, *1791*, *1799*, *1824*
Becker, G. 817, 916
Becker, H. 1907
Becker, P. *82*
Beckmann, E. 38
Becquerel, A.H. 1882, 1895, 2011
Bednorz, J.G. 1426, 2015
Beer, H. *1917*
Beer, P.D. *1292*
Beethoven, L. v. 1301
Behr, A. *892*
Behrens, H. *1780*
Behrens, P. *971*
Beil, G. *936*
Beinert, H. *1450*
Belard, A.J. 438
Belkova, N.V. *160*
Bell, N.A. *1220*
Bell, R.P. *245*, 247
Belluco, U. *1739*
Belzner, L. *995*
Benfield, R.E. *1780*
Bennet, W. 177
Bennett, M.A. *1838*, *1847*, *1868*
Benson, D. *380*
Benson, G.A. *740*
Bent, H.A. *165*
Bera, J.K. *1726*
Beran, D.J.M. *1762*
Bereman, R.D. *1536*
Berg, A. 149
Berg, O. 1621
Berg, P. 2014
Bergerow, J. *822*
Bergius, F. 2012
Bergmann, D. *2002*
Bergmann, T. 1709
Bergs, R. *916*, *1315*
Berlo, R.C. *686*
Berman, R. *861*
Berndt, A. *1089*, *1126*
Bernert, T. 443
Berry, F.J. *617*, *620*
Berthollet, C.L. 433, 438
Bertini, I. *525*
Bertrand, G. *680*, *817*, *886*, *910*
Berzelius, J.J. 617, 919, 1002, 1236, 1259, 1514, 1520, 1533, 1553, 1928, 1929, 1948, 2018, Taf. II
Besenhard, J.O. *237*
Bessemer, H. Sir 1640
Bethe, H.A. 1354, 1917, 2014
Betrand, G. *886*
Betteridge, D. *109*
Beumel, O.F. jr. *1259*
Beu-Shaul, A. *177*
Bickelhaupt, F. *1233*, *1264*
Bierbaum, V.M. *62*
Bijovoet, J.M. 406, 2031
Billups, W.E. *862*
Binder, H. *1104*
Binger, P. *817*
Binnemans, K. *256*
Binnewies, M. *789*, *944*, *1401*, *1409*, *1586*
Binnig, G. 2015
Biot, J.B. 406
Birchall, J.D. *955*
Birkenbach, L. 685
Birmingham, J.M. *1850*
Blackett, P.M.S. 2013
Blackman, L.C.F. *861*
Blank, T. *1167*, *1201*
Blaschkowski, B. *1111*
Bleeke, J.R. *1829*, *1863*
Bleuel, E. *1838*
Bloch, F. 2013
Bloemenbergen, N. 2015
Blom, R. *2002*
Blomen, L.J. *269*
Bloomstrand, C.W. 1553
Blum, N. *1662*
Boblique, L. 743
Boča, R. *1775*
Boche, G. *1259*
Bochkarev, M.N. *1940*
Bochmann, M. *312*, *1315*
Bock, H. *327*, *680*, *927*, *987*
Bode, K. *986*
Bodenhausen, G. *170*
Bodenstein, M. 381, 709
Böcker, S. *753*, *758*
Bögge, H. *549*, *1586*
Böhm, M. *82*
Böhm, V.P.W. *1829*
Boer, J.H. de 442, 1410, 1533, 1648
Böttcher, C.J.F. *147*
Böttcher, P. *622*
Böttger, J.F. 981
Boettger, R.Ch. 753
Böttger, W. 1451
Bogdanović, B. *276*, *1228*, *1233*
Bohr, A.N. 1898, 1899, 2014
Bohr, N.H.D. 74, 90, 94, 328, 1534, 1964, 1980, 2012
Bohra, R. *832*
Boisbaudran, L. de 73, 1179, 1929, Taf. II
Bolker, H.I. *478*
Bolskar, R.D. *862*
Bolton, W. v. 1553
Boltzmann, L. 30, 100
Bonati, F. *910*, *1813*
Bonhadiv, G. *313*
Bonhoeffer, K.F. 275
Bonnet, J.-B. *861*
Bonrisson, D. *910*
Boomishankar, R. *986*
Boor, J. *1531*
Bordwijk, L.P. *147*
Boreman, R.D. *1555*
Born, M. 123, 2013
Bosch, C. 662
Bosch, C.A. 2012
Boswijk, K.H. *457*
Bothe, W.W.G.F. 1907, 2013
Bottomley, F. *1668*, *1816*
Boudouard, O.L. 897
Boulatov, R. *1315*, *1586*
Bourisson, B. *313*
Bourisson, D. *886*
Bowen, H.K. *973*
Bowen, J.J.M. *78*
Bowman-James, K. *160*
Boyer, P.D. 2016
Boyle, R. 14, 212, 259
Boynton, R.W. *1255*
Braddock-Wilking, J. *1824*
Bradley, D.C. *1533*
Bradshaw, J.S. *1259*
Bragg, W.H. Sir 2011
Bragg, W.L. Sir 2011
Brand, H. 743
Brandmüller, J. *170*
Brandt, Ch. *569*
Brandt, G. 1681, Taf. II
Bransden, B.H. *82*
Brask, J.K. *577*, *1771*
Braterman, P.S. *1775*, *1816*
Brattain, W.H. 2013
Braun, G. *1799*
Braun, K.F. 2011
Braun, M. *1264*
Braunbek, W. *419*
Braunschweig, H. *1126*
Braunstein, P. *149*, *1033*
Bray, W.C. 373
Breck, D.W. *971*
Breher, F. *1167*
Breitinger, D. *1502*
Brese, N.E. *1771*
Breunig, H.J. *853*
Bricaud, G.G. *853*
Brickwedde, F.G. 273
Bridgeman, P.W. 743
Bridgman, P.W. 2013
Briegleb, G. *165*
Brill, R. 330
Broadhurst, P.V. *1812*
Brockhouse, B. 2015
Brodersen, K. *1502*
Brönsted, J.N. 240, 241, 242, 508
Broglie, L.-V. Duc de 101, 2012
Bromley, D.A. *1897*
Bronger, W. *276*, *1744*
Brook, A.G. 985, *997*
Brook, H.J. 1521
Brooker, S. *1928*
Brookhart, M. *1829*, *1833*
Brothers, P.J. *1200*
Brotherton, R.J. *1042*, *1126*
Brown, C.R. *655*
Brown, D. *1553*, *1940*, *1957*, *1968*
Brown, F.J. *1829*
Brown, H.-C. 1069, *1069*, 2014
Brown, I. *443*
Brown, S.B. *534*
Brownridge, S. *443*, *554*, *622*
Browser, J.R. *862*
Bruce, M.I. *1799*, *1824*
Bruce, P.G. *237*
Bruce, R.B. *1054*

Brundle, C.R. *170*
Brunet, J.J. *1581*
Brunner, H. *405*, 406, *1315*
Brunner, W. *177*
Bruyn, L. de 675, 719
Bublitz, D. *1333*
Buchner, E. 2011
Buckel, W. *1425*
Buckingham, D. *1681*
Buckton, B.G. 1167
Buddery, J.H. *1215*
Büchner, W. *986*
Bühl, M. *862*
Bünzli, J.G. *1928*
Bürger, H. *443*, *927*, *1126*
Buff, H. 936
Bulger, P.G. *1872*
Buncel, E. *577*
Bunsen, R. 1410
Bunsen, R.W. 103, 1137, 1237, 1259, 1270, 1410, 1496, Taf. II
Bunten, K.A. *819*
Bunz, U.H.F. *1832*, *1872*
Burdett, J.K. *1354*
Burford, N. *853*, *1035*
Burg, A.B. 1145
Burgess, J. *1940*
Burgess, K. *534*
Burghard, M. *862*
Buriak, J.M. *985*, *1028*
Burns, R.C. *1002*
Burster, B.E. *1957*
Burstyn, J. *707*
Bush, M.A. *1780*
Bushweller, C.H. *1054*
Bussy, A.-B. 1215
Butenandt, A. 2012
Butler, I.S. *892*, *1812*

C

Cacace, F. 498
Cadet, L.C. 916, 1496
Cahn, R.S. 2031
Cailletet, L. 498
Cairns, T.L. *910*
Calderazzo, F. *1791*
Calderon, N. *1606*
Caldin, E.F. *245*, *253*
Callahan, K.P. *1089*
Callis, G.E. *1582*
Callow, R.J. *1928*
Calvin, M. 1232, 2013
Camâra Pina, L.M. da *1775*
Cammack, R. *1662*
Candlin, J.P. *1380*
Cank, M. *693*
Cannizzaro, S. 38
Canterford, J.H. *430*, *1440*, *1457*, *1524*, *1536*, *1545*, *1555*, *1567*, *1586*, *1610*, *1624*, *1647*, *1683*, *1698*, *1712*, *1726*, *1750*
Cape, J.N. *723*
Cardin, D.J. *1540*, *1829*
Carlin, R.L. *1410*
Carlson, C.F. 620
Carlson, O.N. *1957*
Carlson, T.A. *109*
Carmalt, C.J. *886*
Carmona, E. *1223*
Carnall, R.v. 1282
Carneivo, K. *1425*
Carnot, S. 50
Cartledge, F.K. *1033*
Carty, A.J. *783*, *1178*
Casciarolus, V. 1244
Caselatto, U. *1968*
Cassius, A. 1469
Cassoux, P. *886*
Castner, H.J. 434
Caulton, K.G. *1816*
Cavendish, H. 259, 417, 525, 651
Ceck, R. 2015
Celsius, A. 1996
Černàk, J. *1759*
Černỳ, S. *861*
Cetinkaya, B. *1829*
Chabanas, M. *1872*
Chadwick, B.M. *1759*
Chadwick, J. Sir 83, 1907, 2012
Chakravorti, M.C. *1624*
Chamberlain, O. 2013
Chamberlain, R.I. *1215*
Chamberlin, J.W. *514*
Chan, M.K. *1662*
Chandrasekar, S. 2015
Chandrasekhar, V. *811*, *986*
Chanéac, C. *1647*
Chans, I.S. *1178*
Chaplin, A.E. *1661*
Chaplin, M.F. 530
Chapman, D.D. *1464*
Chaptal, J.A.C. 651
Charpak, G. 2015
Chatelier, H. Le 205, 206
Chatgilialoglu, Ch. *986*
Chatt, J. *1661*, 1775, *1775*, 1840
Chauvin, Y. 2016
Che, Ch.-M. *1668*
Chen, L. *819*
Cheng, E.C.-C. *1473*
Cherenkov, P.A. 2013
Child, W.C. jr. *530*
Childe, W.H.J. 498
Chini, P. *1780*, *1799*
Chisholm, M.H. *661*, *1315*, *1586*, *1605*
Chivers, T. *577*, *602*, *605*, *1259*, *1771*
Chojnowski, J. *935*
Choppin, G.R. 1949, Taf. II
Choudhury, A. *789*
Choukroun, R. *886*
Christe, K.O. *421*
Christen, D. *170*
Christie, K.O. 657
Christmann, U. *1739*
Chu, C.W. 1426
Chu, S. 2016
Chuit, C. *817*
Churchill, M.R. *1823*
Chvalovský, V. *986*
Ciechanover, A.A. 2016
Cintas, P. *910*
Cirera, J. *1354*
Ciufolini, W.E. *862*
Claassen, H.H. 421
Claire-Deville, St. 1137
Clark, C.R. *1681*
Clark, D. *1605*
Clark, R.J.H. *1315*, *1520*, *1542*, *1780*
Clarke, M.J. *1624*
Claude, G. 499, 500
Claus, C.E. 1666
Clausius, R. 50
Claxton, A. *1900*
Clement, N. 583
Clennan, E. *569*
Cleve, P.T. 417, 1929, Taf. II
Cleveland, J.M. *1957*
Clot, E. *1745*
Clusius, K. 67
Coates, G.E. *1823*
Cockayne, B. *973*
Cockcroft, J.D. Sir 1909, 2013
Cockett, A.H. *417*
Codd, R. *1567*
Codogni, I.M. *1043*, *1912*
Cölfen, H. *1429*
Coes, L. 950
Cohen, B. *627*
Cohen-Tannoudji, C. 2016
Colburn, Ch.B. *651*, *693*
Collin, J.-P. *1668*
Colling, M. *1126*
Collins, C.J. *723*
Collins, D.B. *1264*
Collman, J.P. *1315*, *1586*
Colomer, F. *1029*
Colton, R. *430*, *1440*, *1457*, *1524*, *1536*, *1545*, *1555*, *1567*, *1586*, *1610*, *1620*, *1624*, *1647*, *1683*, *1698*, *1712*, *1726*, *1750*
Colvin, E.-W. *985*
Comils, B. *1872*
Compton, A.H. 2012
Connelly, N.G. *1816*, *2017*
Connolly, J.W. *1035*
Connor, J.A. *498*
Connor, S.A. *1567*
Conrad, O. *1110*
Conradson, S. *1968*
Constable, E.C. *1381*
Coombs, D.L. *1126*
Cooper, L.N. 1426, 2014
Cooper, N.J. 1813
Cooper, W.C. *617*, *634*, *638*
Copéret, Ch. *1872*
Coppens, P. *1816*
Corain, B. *1473*
Corbett, J.D. *828*, *924*, *1002*, *1178*, *1502*, *1536*
Corbridge, D.E.C. *743*
Cordfunke, E.H.P. *1957*
Corey, E.J. 2015
Corey, J.Y. *994*, *1824*
Cornell, E.A. 2016
Cornforth, J.W. 2014
Cornils, B. *1872*
Corriu, R.J.P. *166*, *935*, *979*, *987*, *1029*
Corson, D.R. 443, Taf. II
Coryell, C.D. 1929
Coster, D. 1534, Taf. II
Cotton, F.A. 149, *149*, *180*, *312*, *327*, *819*, *1315*, *1586*, *1780*, *1829*, *1850*
Cotton, S.A. *1928*, *1977*
Coucouvanis, D. *892*
Coughlin, M. *1582*
Coulomb, Ch.A. de 59, 1995

Coulson, C.A. *327*, 347
Couret, C. *998*
Courjault, S. *910*
Courtois, B. 440, Taf. II
Cowan, B. *170*
Cowley, A.H. *811*, *853*, *886*, *1126*
Cox, D.E. *862*
Crabtree, R.H. *VI*, *160*, *276*, *1744*, *1833*
Crafts, J.M. 985
Cram, D. 2015
Cranston, J.A. 1948
Crawford, A. 1236
Crawford, M.-J. *1473*
Creaser, I.I. *789*
Criegee, R. 1868
Critchfield, Ch. 1917
Crochala, W. *276*
Crössmann, I. *918*
Cronin, J.W. 2014
Cronsted, A.F. 1709
Crooks, W. 1179
Cross, D. 2016
Cross, P.C. *170*
Crowfoot-Hodgkin, D. 2014
Crutchley, R.J. *510*
Crutzen, P.J. *514*
Csuk, R. *861*
Cumit, C. *987*
Cummins, Ch.C. *1333*, *1586*, *1832*
Cunningham, B.B. *1938*, 1951
Curie, I. 1912, 1989
Curie, M. 617, 1237, 1882, 1895, 1929, 1949, 2011
Curie, P. 1237, 1882, 1895, 1929, 1949, 2011
Curl, R.F. *862*, 862, 871
Curl, R.F.Jr. 2015
Curran, S.C. *1895*
Curtius, T. 658, 675, 680
Czochralski, J. 920
Czygan, F.-C. *654*

D

Daane, A.M. *1928*
Daguerre, L.J.M. 1464
Dahl, L.F. 1379
Dahlén, A. *1928*
Dale, B.W. *1545*, *1555*
Dalén, N.G. 2011
Dalley, N.K. *1259*
Dalrymple, G.B. *1895*
Dalton, J. 19, 21, 2018
Damaskus, T. *2017*
Dammel, R. *680*
Damramer, R. *987*
Damrath, U. *986*
Dance, I.G. *149*, *559*, *1662*
Dance, J.M. *1417*
Daniel, M.-Ch. *1466*
Daniell, J.F. 237
Dante, A. 1301
Darby, A. 1637
Darensbourg, M.Y. *276*, *1745*, *1799*
Darwin, F.E. *1215*
Darydov, V.I. *1002*
Das, A. *892*
Das, K. *1028*
Dash, A.C. *892*
Dash, K.C. *1473*
Davidson, P.J. *1824*
Davies, S.G. *1823*
da Vinci, L. 498, 871
Davis, A.G. *1028*
Davis, J.H. *256*
Davis, R. *1581*
Davis, R.jr. 2016
Davisson, C.J. 2012
Davy, H. Sir 240, 433, 1042, 1160, 1225, 1236, 1237, 1259, 1270, 1295, 1464, Taf. II
Day, P. *1417*, *1610*
Deacon, H. 436
Dean, P.A.W. *1502*
Deberitz, J. *1259*
Debierne, A.L. 1237, 1514, Taf. II
Debye, P.J.W. 147, 198, 2012
Decius, I.C. *170*
Deeming, A.J. *1679*
Deer, W.A. *955*
Deganello, G. *1838*
Dehmelt, H.G. 2015
Dehnen, S. *1440*
Dehnicke, K. *170*, *661*, *693*, *789*, *811*, *1586*, *1771*, *1940*
Deisenhofer, J. 2015
Deiseroth, H.-J. *1502*
Delos Rios, I. *1333*
Demarcay, E.A. Taf. II
Demazeau, G. *910*
Dempster, A.J. 62
Den Auwer, C. *1968*
Dennison, D.M. 274
Derome, A.E. *170*
DeRosa, M.C. *510*
Desclaux, J.-P. *340*
Descroizilles, F. 212
DeSimone, J.M. *892*
Desio, P.J. *1496*
Désormes, C.B. 583
Deubel, D.V. *1605*
Deutsch, M. 1990
Devaprabhakara, D. *1069*
DeVos, D.E. *1473*
Dewar, M.J.S. 1840
Dickel, G. 67
Diederich, F. *862*
Diels, O.P.H. 2013
Diemann, E. *549*, *559*, *1586*
Diesbach, H. de 1316
Dietzel, A.M. *973*
Dillon, C.T. *1567*
Dillon, K.B. *817*
Dilthey, W. 1054
Dilworth, J.R. *559*, *605*, *675*, *707*, *1624*, *1816*
Dirac, P.A.M. 84, 95, 328, 2012
DiSalvo, F.J. *1771*
Disdakis, P. *1605*
Disirajuj, G.R. *160*
Doak, G.O. *853*
Dobson, G.R. *1780*
Döbereiner, J.W. 73, 267
Doedens, R.J. *1440*
Dörr, M. *910*
Dötz, K.H. *1829*
Dohmeier, C. *1150*, *1167*, *1201*
Dolomien, D. de 1225
Domella, A. *1624*
Dominik, H. *1977*
Donaldson, J.D. *1002*
Dorain, P.B. *180*
Dori, Z. *680*, *1586*
Dorn, F.E. 417
Døssing, A. *1928*
Dove, M.F.A. *259*
Downard, A. *1259*
Downs, A.J. *313*, *430*, *1137*, *1167*, *1178*, *1186*, *1200*, *1333*
Doyle, M.J. *1829*
Dräger, M. *892*, *1029*
Drake, J.E. *936*
Dresselhaus, G. *862*
Dresselhaus, M.S. *862*
Driess, M. *149*, *313*, *753*, *997*, *998*, *1035*, *1043*, *1054*, *1089*, *1126*, *1167*, *1201*, *1245*, *1264*, *1296*, *1502*
Drummond, Th. 1244
Dulong, P.L. 42, 701
Dunbar, K.R. *1726*, *1759*
Dunford, H.B. *534*
Dunn, T.M. *1354*
Dunnemann, L. *822*
Dupont, J. *256*
Dutton, W.A. *634*, *638*
Dyar, H.G. 1290
Dye, J.L. *1278*
Dyson, P.J. *1668*, *1780*

E

Eady, R.R. *1662*
Earnshaw, A. *312*, *1315*, *1410*
Ebbessen, T.W. *862*
Ebeling, K.J. *1423*
Ebert, L.B. *861*
Ebsworth, E.A.V. *498*, *918*, *1567*
Edelmann, F. *605*
Edelstein, N.M. *1977*
Edwards, A.J. *421*, *457*
Edwards, J.O. *380*, *739*, *789*, *1381*
Edwards, K.J. *1750*
Edwards, P.P. *276*, *666*
Efraty, A. *1868*
Ehrt, D. *955*, *973*
Eichhöfer, A. *1440*
Eichinger, G. *237*, *1259*
Eichler, B. *997*, *1977*
Eichler, R. *1977*
Eigen, M. 378, 2014
Eikey, R.A. *1771*
Einstein, A. 100, 102, 177, 1949, 2011
Eisch, J.J. *1126*
Eisenberg, R. *892*, *1816*
Eisenmann, B. *924*
Eisenstein, O. *160*, *276*, *1745*
Eitel, W. *955*
Ekeberg, A.G. 1553
Eklund, P.C. *862*
Eland, J.H. *109*
Eldik, R. van *380*, *525*, *569*, *1381*, *1816*
Elguero, J. *160*, *276*, *525*
Elhuyar, F. d' 1582
Elhuyar, J.J. d' 1582
Elias, A.J. *811*
Elie, E.L. *405*

Eliel, E.L. 406
Ellis, J.E. 1379, *1780*, *1799*
Elschenbroich, Ch. *312*, *916*, *985*, *1028*, *1126*, *1167*, *1200*, *1223*, *1233*, *1254*, *1264*, *1296*, *1315*, *1823*, *1945*, *1975*
Emeléus, H.J. *312*, *430*, *693*
Emsley, J. *743*
Enderby, J.E. *531*
Endo, Y. *1043*
Enemark, J.H. 1769, *1816*
Engelbrecht, A. *627*
Engman, L. *645*
Eötvös, L. v. 15, 16, 1988
Ephrilikhine, M. *1940*
Epstein, L.M. *160*
Erfkamp, J. *1662*
Erker, G. *886*, *1531*, *1536*
Ernst, R.D. *1838*
Ernst, R.R. *170*, 2015
Ernst, S. *165*, *171*
Erskine, R.W. *1766*
Ertl, G. *661*
Esaki, L. 2014
Eschenmoser, E. *910*
Escudié, J. *998*, *1038*
Espenson, J.H. *1567*, *1581*, *1632*
Esternelas, M.A. *1745*
Eujen, R. *927*
Euler, L. 157
Euler-Chelpin, H. v. 2012
Evacer, E.A. *259*
Evans, W.J. 1945, *1945*
Everest, D.A. *1215*
Evertz, K. *818*
Eyring, H. *327*
Eyring, L.R. *1928*

F

Fabian, P. *514*
Fackler, J.P. jr. *180*
Fackler, P.H. *1624*
Fässler, T.F. 149, *149*, 313, *313*, *327*, *924*, *1002*, *1178*, *1315*
Fairbrother, F. *1555*
Fajans, K. 1884, 1948
Faraday, M. 53, 58, 100, 167, 498
Farman, J.C. 504
Farmer, J.B. *1104*
Farmer, P.J. *721*
Farrugia, L.J. *1739*
Fedin, V.P. *1545*, *1555*
Fehling, H. v. 1447
Fehlner, T.P. *1089*
Felderhoff, M. *276*
Feldman, J. *1829*
Feltham, R.D. 1769, *1816*
Felthouse, T.R. *1698*
Fenn, J. 2016
Fenske, D. *1167*, *1201*, *1440*
Fergusson, J.E. *1567*, *1586*
Fermi, E. 176, 1888, 1910, 1915, 1923, 1948, 1949, 2012
Fernandez, A.L. *819*, 1929
Fernandez, E.J. *1481*
Fernández, R. *1223*
Feschtschenko, N.G. *775*
Feynman, R. 1429, 2014
Field, B.O. *729*, *1766*
Field, J.E. *861*
Fields, P.R. *1957*
Figgis, B.N. *1354*
Figurovskii, N.A. *77*, *2018*
Finakl, E.W. *1420*
Fischer, E. 2031
Fischer, E.H. 2011
Fischer, E.O. 862, 916, 1666, *1829*, 1829, 1832, *1838*, 1850, *1850*, 1863, 2014
Fischer, F. 1780
Fischer, H. *1829*, 2012
Fischer, J.E. *861*, *862*
Fischer, R.A. *1167*, *1200*
Fischer, R.W. *1632*
Fisher, G.A. *775*
Fisher, K. *559*
Fitch, V.L. 2014
Fitzer, E. *982*
Flamigni, L. *1668*
Flemming, J.S. *985*, *1928*
Flerov, G.N. 1882, 1949, 1979, 1980
Flood, H. 508
Flory, P.J. 2014
Fluck, E.O. *2017*
Ford, P.C. *1381*
Forsberg, J.H. *1940*
Forstner, A. *1264*
Fostiropolous, F. 871
Fowler, P.W. *862*
Fowler, W.A. 2015
Fowles, G.W.A. *242*
Fox, P.A. *256*
Fox, W.H. *1464*
Frad, W.A. *884*
Franck, E.U. *525*
Franck, J. 2012
Frank, I.M. 2013
Frankland, E. Sir 1028, 1126, 1496, 1510
Franklin, B. 60
Frasch, H. 541
Fraser, D.A. *1423*
Frederiksen, M.U. *1679*
Freedman, L.F. *853*
Freeman, A.J. *1948*
Frenking, G. *1605*, *1780*
Frensdorff, H.K. *1292*
Friberg, L.T. *1498*
Fricke, B. *1977*
Fricke, R. 1429
Friebolin, H. *170*
Friedel, C. 985
Friedman, G.E. 2015
Friedman, H.L. *531*
Friedrich, H. *995*
Friedrich, K.A. *237*, *269*
Frischat, G.H. *973*
Fritz, G. *986*
Fritz, H.-P. *1850*
Fritzsch, H. *82*
Frost, A.A. *380*
Fu, G.C. *1126*
Fuchs, J. *1545*
Fürstner, A. *861*, *1233*, *1296*
Fuger, J. *1948*, *1977*
Fukui, K. 402, *402*, 2015
Fuller, R.B. 871
Furchgott, R.F. 707, *707*
Furst, A. *686*
Fyfe, W.S. *78*

G

Gabano, J.-P. *237*
Gabbai, F.B. *886*, *910*
Gabel, D. *1043*
Gable, K.P. *1632*
Gabor, D. 2014
Gade, L.H. *1002*, *1315*, *1473*, *1502*
Gadolin, J. 1216, 1513, 1928, 1948
Gäggeler, H.W. *1977*
Gahn, J.G. 1607, Taf. II
Galasso, F.S. *1401*
Galla, H.-J. *707*
Gallon, R.J. *1661*
Gallop, M.A. *1829*, *1832*
Galvani, L. 237, 1301
Gambarotta, S. *1775*
Gans, P. *1221*
Garcia, M.V. *693*
Garrison, J.C. *1829*
Gassicourt, L.C.C. de 854
Gattow, G. *892*
Gaulé, G. *1042*
Gay-Lussac, J.L. 21, 212, 440, 1042, Taf. II
Gazit, E. *910*
Geiger, H. 1897
Gell-Mann, M. 84, 2014
Gennes, P.-G. de 2015
Genth, F.A. 1316
George, J.W. *562*
George, W.M. *421*
Georgiou, S. *177*
Gerloch, M. *1410*
Gernsheim, H. *1464*
Gerold, A. *1451*
Gerson, G. *170*
Ghesnev, I. *853*
Ghiorso, A. 1948, 1949, 1979, 1980, Taf. II
Giacconi, R. 2016
Giaever, I. 2014
Giauque, W.F. 2013
Gibbs, J.W. 547
Gibbs, O.W. 1316
Gielen, M. *1028*
Gijbels, R. *1910*
Gilbert, L.W. 60, 1270, 2014
Gill, G.B. *402*
Gillard, R.D. *VI*, *312*, *1380*
Gillespie, P. *672*
Gillespie, R.J. *245*, *253*, 313, *313*, *443*, *554*, 555, *828*, *832*, *1002*, *1333*
Gilman, H. *1033*, 1265
Gimeno, M.C. *1473*
Ginzburg, V.L. 2016
Gittus, J.H. *1957*
Gladfelter, L. *1816*
Gladysz, J.A. *862*
Glänzer, B.I. *861*
Glaser, D.A. 2013
Glaser, J. *1194*, *1425*
Glashow, S.L. 2014
Glasstone, S. *1922*
Glauber, J.R. 1464
Glauber, R.J. 2016

Glaum, R. *1409*
Gleisberg, D. *789*
Gleiter, H. 1429
Gleiter, R. *602*
Glemser, O. *612*, *1586*
Glendenin, L.E. 1929
Gliemann, G. *1354*
Glinchey, M.J. *1863*
Glinka, K. *758*
Glockling, F. *1002*
Glockshuber, R. *910*
Glukhorfsev, M.N. *655*
Göhring, O. 1948
Göltner, Ch. *1429*
Gönnewein, F. *1895*
Goeppert-Mayer, M. 89, 1898, 2014
Goering, H.L. *1423*
Görtler, B. *569*
Goethe, J.W.v. 1301
Götz, M. *237*
Gold, V. *245*, *253*
Goldschmidt, H. 1142, 1562
Goldschmidt, V.M. 130
Goldwhite, H. *743*
Golub, A.M. *684*
Gonzales-Moraga, G. *149*
Goodenough, J.B. *1410*
Goodenough, R.D. *1225*, *1236*
Gorbatenko, C.K. *775*
Gordon, G. *478*
Gorman, A.A. *510*
Goryunova, N.A. *1423*
Goudsmit, S.A. 95
Gove, H.F. *1917*
Gowda, N.M. *463*
Graham, Th. 166
Gratias, D. *1401*
Gray, G.W. *1401*
Gray, H.B. *327*, 1891
Gray, T.G. *1315*
Grayson, M. *743*
Grdenic, D. *1502*
Green, J.C. *276*, *1744*, *1990*
Green, M.L.H. *276*, *862*, *1744*, *1823*, *1833*, *1838*
Greenberg, A. *1054*
Greenwood, N.N. *312*, *1042*, *1048*, *1054*, *1089*, *1315*, *1401*, *1762*
Gregor, W. 1520
Gregorich, K.E. *1977*
Gregory, D.H. *1245*, *1287*
Gregory, K. *1264*
Greiner, A. *1940*
Greiner, W. *1897*, 1899, *1977*
Grev, R.S. *936*, *997*
Griffith, E.J. *743*, *804*
Griffith, W.P. *1666*, *1696*, *1780*, *1816*
Grignard, V. 1167, 1233, 2011
Grills, D.C. *421*
Grimes, N. *1850*
Grimes, R.N. *1089*, *1111*
Grimm, H.G. 330
Grinter, R. *1054*
Grobe, J. *1780*
Grochala, W. *1457*
Grohmann, A. *1473*
Grove, W. 270
Grubbs, R.H. *1606*, 2016
Gruehn, R. *1409*
Grützmacher, H. *997*, *1035*
Grutzen, P.J. 2015
Gschneider, K.A. *1928*
Günther, H. *170*
Günzler, H. *170*
Guerin, C. *935*
Guerret, O. *886*, *910*
Gütlich, P. *1647*
Guileva, G. *1745*
Guillaume, Ch.E. 2011
Guldberg, C.M. 194
Gultneh, Y. *1766*
Gunale, A. *886*
Gunnlangsson, T. *1928*
Guo, Z. *1315*
Gurney, R.W. 1465
Gusel'nikov, L.E. *997*, *998*, 999
Gutmann, V. *242*, *430*, *1555*, *1567*, *1586*, *1791*, *1968*
Guy, R.G. *1838*, *1847*
Gysling, H.J. *1042*, *1513*

H

Haaland, A. *1850*, *2002*
Haaf, M. *995*
Haas, A. *684*, 685, *949*
Haas, Y. *177*
Haber, F. 661, 2011
Haber, H. 1429
Hänsch, T.W. 2016
Härer, J. *986*
Häser, M. *753*, *758*
Hafner, W. *1739*, 1863
Hagen, M.M. *530*
Hagenmuller, P. *1545*, *1586*, *1762*
Hahn, F.E. *1813*, *1829*
Hahn, O. 1915, *1915*, 1922, 1948, 1950, 1980, 2012
Haiduc, I. *602*, *617*, *783*, *804*, *811*, *853*, *916*, *986*, *1029*, *1104*, *1110*, *1111*, *1762*, *1823*
Hajimiragha, H. *822*
Haldane, J.B.S. 915
Hales, S. 661
Hall, Ch. *1833*
Hall, D. *743*
Hall, D.O. *1662*
Hall, J.L. 2016
Hall, K.P. *1473*
Hall, N. *910*
Hall, R. 177
Halpern, J. 1379
Haltermann, R.L. *1850*
Haman, C.H. *237*, *269*
Hamilton, J.F. *1464*, 1465
Hammett, L.P. 251
Hammond, G.S. 190, 386
Hampden-Smith, M.J. *1605*
Hampson, W. 417, 499
Handwerker, H. *995*
Hanan, G.S. *1668*
Hanna, M.W. *327*
Hansen, H.-J. *402*
Hanusa, D.P. *1296*
Harden, A. 2012
Hardie, M.J. *1089*
Hardy, C.J. *729*
Hardy, H.L. *1215*
Hargittai, M. *1236*, *1240*, *1333*
Harkins, W.D. 83, 1907
Harman, W.D. *1668*
Harris, J.A. 1929
Harris, L. *327*
Harris, R.O. *1775*
Harrison, P.G. *1002*, *1029*, *1225*
Hart, W.A. *1259*
Harteck, P. 273, 275, 1908
Hartke, B. *149*, *1315*
Hartley, F.R. *1726*, *1823*, *1838*, *1847*
Hartman, J.S. *1097*
Hartmann, H. 1354
Harvey, B.H. 1949, Taf. II
Hassel, O. 2014
Hassler, K. *994*
Hatchett, Ch. 1553
Hatfield, W.E. *180*
Hathaway, B.J. *463*, *723*, *729*, *1440*
Haufe, S. *269*
Haukin, J.A. *987*
Hauptmann, H.A. 2015
Hauser, A. *1647*
Haussen, R.W.J.M. *986*
Havinga, E.E. *457*
Haworth, W.N. Sir 2012
Hawthorne, M.F. *1043*, *1054*, *1089*
Haxel, O. 1898
Hay, R.W. *78*, *1315*
Haymore, B.L. *605*, *661*, *675*, *707*, *1816*
Heal, H.G. *602*
Heath, G.A. 1775
Heath, J.R. 871
Hedberg, K. 1054
Heegor, A.J. 2016
Heicklen, J. *514*
Heilbronner, E. *327*
Heimgartner, H. *402*
Hein, F. 916, 1863
Hein, M. *1104*
Heinekey, D.M. *1744*, *1745*
Heinemann, F.W. *1662*
Heintz, R.A. *1759*
Heinze, D. *783*
Heisenberg, W. 82, 274, 328, 331, 2012
Heitler, W. 339, 1349
Helgesson, G. *1440*, *1457*
Heller, G. *1104*
Hellwachs, W. 1167
Hellwinkel, D. *853*
Helmholtz, H.v. 48, 60
Helmont, J.B. van 15, 28
Hemmens, B. *707*
Hemming, J. 1290
Henderson, R.A. *1775*
Hengge, E. *936*, *944*, *994*
Henkel, G. *1647*
Henner, M. *935*
Henrici-Olivé, G. *1766*
Henriksen, N.E. *177*
Hepler, L.G. *1545*, *1555*, *1610*
Herberhold, M. *1823*, *1838*
Herberich, G.E. *1126*, *1850*
Herforth, L. *1882*
Hermann, M.A. *862*, *1423*
Hernandez-Molina, R. *1586*
Hérold, A. *861*
Herriot, D. 177
Herrmann, C. 184, 330
Herrmann, G. *1900*, *1915*, *1950*, *1977*

Herrmann, W.A. *886*, *1605*, *1632*, *1780*, *1829*, *1872*
Herschbach, D.R. 2015
Herschel, W. 1948
Herschel, Sir J. 1464
Hersh, C.K. *971*
Hershko, A. 2016
Hertz, G.L. 2012
Hertz, H.R. 1301, 1995
Herzberg, G. *170*, 498, 2014
Hess, H. 48
Hess, V.F. 1903, 2012
Hesse, M. *971*
Hevesy, G.v. 1534, 1910, 2012, Taf. II
Hewish, A.P. 2014
Heyer, D. *982*
Heyrovsky, J. 2013
Hiberty, P.C. *1349*
Hibst, H. *1417*
Hidai, M. *1775*
Hieber, W. 1745, 1780, *1780*, *1799*, 1813
Hill, H.A.O. *1766*
Hill, J.O. *1545*, *1555*
Hillebrand, W.F. 417
Hillenkamp, F. *177*
Hilmerson, G. *1928*
Hinshelwood, C.N. Sir 2013
Hintermaier-Erhard, G. *78*
Hinton, J.F. *531*
Hinze, J. *145*, *2002*
Hirao, T. *1545*
Hirsch, A. *862*
Hisinger, W. 1928, Taf. II
Hittorf, J.W. 743
Hjelm, P.J. 1582
Hoard, J.L. 313
Hoberg, H. 1868
Hochstrasser, R.M. *327*
Hodge, N. *1968*
Hodgson, D.J. 1816
Höfler, F. *987*
Höldrich, W. *971*
Hönigschmid, O. 40
Hönle, W. *753*
Hoesch, L. *686*
Hoff, J.H. van't 2, 36, 49, 204, 297, 406, 862, 887, 2011
Hoffmann, M. *1089*, *1126*
Hoffmann, P. *672*, *1349*, *1829*
Hoffmann, R.W. 402, *402*, *817*, *910*, 999, 1379, *1379*, *1457*, 1769, 1783, 2015
Hoffmann, S.D. *149*, *924*
Hofmann, S. *1977*, 1978, 1981
Hofmann, T. *166*, *514*
Hofmeier, H. *1668*
Hofstadter, R. 2013
Hogwarth, G. *1315*
Hohl, G. *918*
Hohlneicher, G. *109*
Holland, H.D. *514*
Hollas, J.M. *180*
Hollaway, J.H. *1940*
Holliday, A.K. *861*
Holleman, A.F. II
Hollman, D.M. *1605*
Holloway, J.H. *421*, *1968*
Holm, R.H. *1315*, *1662*
Holmes, R.R. *775*, *782*
Homans, K.-H. *862*
Hong, B. *819*
Hooft, G.t' 2016
Hooton, S. *686*
Hope, E.G. *421*
Hope, T.C. 1236
Hopf, H. *1069*
Hopkins, B.S. 1929
Hoppe, R. 421
Horn, K.A. *1833*
Horner, L. 406
Horrocks, W.DeW. jr. *1928*
Horváth, I.T. *1780*
Hoskin, A.J. *1850*
Hosmane, N.S. *1089*, *1762*
Hoste, J. *1910*
Hott, C. *1035*
House, D.A. *1567*
Housecroft, C.E. *149*, *1054*, *1089*
Howie, R.A. *955*
Hsu, W.K. *862*
Hu, J. *559*
Huang, J.-L. *862*
Hubbart, C.D. *380*, *1381*
Huber, C. 915
Huber, R. 2015
Hubert-Pfalzgraf, L.G. *1553*
Hübschmann, H.J. *62*
Hückel, E. 198, 347
Hugo, V. I
Hünig, S. *686*
Huffman, D.R. 871
Huggins, M.L. 160
Hughes, G. *861*
Hughes, M.N. *654*, *736*, *1450*, *1582*, *1766*
Hughes, M.V. *1693*
Hughes, R.L. *1054*
Hulse, R.A. 2015
Hulubei, H. 1270
Humphries, A.P. *1799*
Hund, F. 347, 1375
Hunt, C.B. *1850*
Hunt, J.P. *531*
Hunter, C.A. *165*
Huppertz, H. *982*
Hutchison, J.L. *862*
Huttner, G. *818*
Huyskens, P.L. *158*
Hwang, T.-L. *944*, *995*
Hyde, E.K. *1950*

I

Ibach, H. *1423*
Ibers, J.A. *622*, *638*, 1816
Ignarro, L.J. 707, *707*
Ijima, S. 862
Ikmels, H. *995*
Iler, R.K. *955*
Ilse, F.E. 1354
Ing, K. *944*
Ingold, C. 2031
Iones, P. *534*
Iravani, E. *1167*, *1178*
Isobe, H. *862*
Israelachvili, J.N. *158*
Ito, T. *1726*
Itoh, M. *986*
Ittel, S. *1872*
Ivascu, M. *1897*
Izatt, R.M. *1259*
Izod, K. *1945*

J

Jache, A.W. *577*
Jackson, J.B. *1917*
Jacob, M. *1401*
Jaenicke, R. *514*
Jaffé, H.H. *180*
Jaffee, R.I. *1520*
Jagidar, B.R. *1167*
Jagner, S. *1440*, *1457*
Jahn, H.A. 1367
Jahr, K.F. *1545*
Jain, L. *1726*, *1739*
Jain, V.K. *1726*, *1739*
Jakob, E. *1968*
Jakobs, H. *1771*
James, B.R. *1706*
James, R.A. 1948, Taf. II
James, R.D. *1054*
James, T.H. *1464*
Jander, J. *242*, *693*
Janeff, P.V. *892*
Janiak, C. *1201*
Janoschek, R. *927*, *994*
Janot, C. *1401*
Jansen, C. *1110*
Jansen, M. *478*, *979*, *1401*, *1457*, *1466*, *1473*
Janssen, P.J.C. 417, Taf. II
Jaonen, G. *1315*
Jarić, M.V. *1401*
Jartuev J. *1429*
Jasinski, J.M. *936*
Javan, A. 177
Jayasree, E.G. *1042*
Jeffrey, G.A. *160*, *530*
Jemmis, E.G. *1042*
Jenkins, H.D.B. *443*, *554*, *622*
Jensen, J.H.D. 89, 1898, 2014
Jensen, W.B. *253*
Jessop, R.L.G. *1744*
Jia, G. *1863*
Jiao, H. *655*
Jing, H. *1111*
Jira, R. *1739*, 1741
Johansen, H.A. *884*
Johnson, B.F.G. *605*, *675*, *707*, *1315*, *1466*, *1780*, *1816*
Johnson, D.A. *1928*, *1938*
Johnson, H.D. *1054*
Johnstone, R.A.H. *62*
Joliot-Curie, I. 1980, 2012
Joliot-Curie, J.F. 1907, 1912, 1980, 1989, 2012
Jolivet, J.-P. *1647*
Jolles, Z.E. *438*
Jolly, P.W. *1720*
Jolly, W.L. *651*
Jonas, K. *1850*
Jones, A.J. *276*
Jones, C. *853*, *1186*
Jones, D.E.H. 871
Jones, D.W. *973*
Jones, G.A. 1882

Jones, J. *1838*
Jones, K. *651*
Jones, P.R. *1496*
Jones, R.D. *1766*
Jones, W.E. *259*
Jones, W.J. *177*
Joo, W.-Ch. *680*
Joos, P. *82*
Jordan, J. *2007*
Jørgensen, C.K. *1354*, 1358, *1917*
Josephson, B.D. 2014
Jostes, R. *549*, *1586*
Joule, J.P. 48, 499
Joyce, J. 84
Judy, W.A. *1606*
Jung, I.N. *986*
Junge, C.E. *514*
Junge, K. *177*
Jungius, J. 14, 19
Jungner, W. 237, 1711
Jutzi, P. *919*, *927*, 985, *985*, *987*, *995*, *998*, *1035*, *1038*, *1200*
Juza, R. *661*, *1771*

K

Käppeler, F. *1917*
Kaesz, H.D. *149*, *1791*, *1799*
Kagan, H.B. *1940*
Kaim, W. *165*, *171*
Kalliney, S.Y. *804*
Kaltsoyannis, N. *1968*
Kalz, H.-J. *973*
Kamenskaya, A.N. *1938*, *1957*
Kamerlingh-Onnes, H. 419, 1426, 2011
Kaminsky, W. *1531*
Kanaka, T. *892*
Kanatzidis, M.G. *622*
Kane-Maguire, L.A.P. *1581*
Kania, L. *987*
Kapitsa, P.L. 2014
Kapoor, P.N. *1292*
Kappe, Th. *892*
Karaghiosoff, K. *811*
Karle, J. 2015
Karlik, B. 443
Karlin, K.D. *1766*
Karrer, P. 2012
Kasper, J.V.V. 177
Kastler, A. 2014
Katz, J.J. *1948*, *1968*, *2007*
Katz, T.J. *1606*
Kauffmann, G.B. *1917*
Kauffmann, T. *1605*
Kaufmann, H. *402*
Kaupp, M. *313*, *1333*
Kautzky, H. 498, 941
Kawadi, A. *987*
Kay, W.B. *729*
Kealy, T.J. 1850
Keat, P.P. 950
Keat, R. *811*
Keil, F. *1255*
Keim, W. *1315*
Kekulé, A. von Stradonitz 137
Kekulé, F. 862
Keller, C. *1882*, *1948*, *1950*, *1957*
Keller, K. 434
Keller, O.L. *1957*
Keller, W.E. *419*
Kellermann, K. 685
Kelly, P.F. *605*
Kelvin, W. Lord 1995
Kemmitt, R.D.W. *430*, *1607*
Kemp, R.A. *811*
Kendall, H.W. 2015
Kendell, J. *421*
Kendrew, J.C. 2013
Kennedy, J.D. *1089*
Kennedy, J.W. 1948
Kepert, D.L. 313, *313*, *1315*, *1333*, *1545*, *1555*, *1586*
Keppler, J. 1301
Kern, D.M. *892*
Kern, F. 685
Kesselman, J.M. *1423*
Ketterle, W. 2016
Kettle, S.F.A. 1868
Khaikin, L.S. *927*
Khan, M.I. *1545*, *1586*
Kieffer, R.G. *478*
Kienitz, H. *62*
Kijowski, J. *1940*
Kilby, J.S. 2016
Kim, H.P. *1832*
Kim, J. *1662*
Kimball, G.E. *327*
Kimmich, R. *170*
Kimura, E. *1495*
King, R.B. *1745*, *1799*, *1829*
Kingery, W.D. *973*
Kipping, F.S. 406, 985
Kira, M. 985
Kirby, A.J. *817*
Kirchhoff, G.R. 103, 1270, Taf. II
Kirenski, L.W. *1410*
Kirkland, A.I. *862*
Kirmse, W. *886*
Kirsanow, A.V. *775*
Kirtley, J.R. *1425*
Kirtley, S.W. *1581*, *1799*
Kitajama, N. *1440*, *1450*
Kittel, C. *1423*
Klabunde, K.J. *892*
Klages, F. 1813
Klapdor-Kleinigrothaus, H.V. *82*
Klapötke, T.M. *327*, *680*, *1473*
Klaproth, M.H. 1160, 1259, 1520, 1533, 1928, 1948, Taf. II
Klay, N. *1917*
Kleber, E.V. *1928*
Kleinermanns, K. *177*
Kleinschmidt, P. *1536*
Klemm, W. 925, 1410, *1410*
Klemp, Ch. *1150*
Klessinger, M. *147*
Kliegel, W. *1042*
Klingebiel, U. *986*
Klinkhammer, K.W. 1206
Klitzing, K. v. 2015
Klockow, D. *514*
Kloos, L. *443*
Kloppenburg, L. *1832*, *1872*
Klug, A. 2015
Klumpp, D.A. *245*
Klusacek, H. *672*
Kneubühl, F. *177*
Kniep, R. *627*, *1156*, *1771*
Knietsch, R. 583
Knof, U. *1315*
Knoll, F. *817*
Knoll, K. *818*
Knopf, E. 406
Knoth, W.H. *1054*
Knowles, W.S. 2016
Kober, F. *1354*
Koberstein, E. *711*
Koch, H. *1882*
Kocheskov, K.A. *1496*
Köcher, Ch. *886*
Köhler, H. *684*, 685
Köhler, J. *1555*
Kölle, P. *1111*
Koerner, G. *985*
Kötz, R. *1429*
Koetzle, T.F. *160*, *276*, T.F. *1799*
Kohlmann, S. *165*, *171*
Kohn, W. 2016
Kolar, J. *711*
Kolb, J.R. *1054*
Kolditz, L. *775*, *832*
Kolis, J.W. *620*
Kolloch, B. *1401*
Kolodziej, A.F. *1720*
Kompa, K.L. *177*, 179
Kopitzki, K. *1423*
Kopp, H. 42
Koppikar, D.K. *1940*
Korkin, A.A. *1054*
Kornath, A. 754, *892*
Koshiba, M. 2016
Kossel, W. 112
Kovalevsky, A. *1816*
Kozak, Ch.M. *1662*
Krätschmer, W. 871
Krafczyk, R. *886*
Krafft, F. *743*
Kraft, T. *478*
Krahn, E. *1662*
Kratz, J.V. *1977*
Krause, N. *1451*
Krebs, B. *562*, *627*, *1110*, *1647*
Krebs, H. *1401*
Kreisel, G. *910*, 916
Kreissl, F.R. *1829*
Krieger, M. *811*
Krishnamurphy, S.S. *811*
Krishnan, V. *811*
Krivan, V. *1910*
Kröger, N. *918*
Kroemer, H. 2016
Kroke, E. *811*, *910*, *982*
Kroll, W. 1520
Krossing, I. *256*, *443*, *554*, *622*, *753*
Kroto, H.W. *170*, *861*, 862, *862*, 871, 2015
Kruck, Th. *1780*
Krug, D. *1433*
Kruger, P. *1910*
Krumeich, F. *1429*
Kubar, G.J. 1587
Kubas, G.J. *1666*, 1745
Kuchar, F. *1423*, *1910*
Kühler, T. *995*
Kühn, F.E. *1632*
Kuhn, R. 2012
Kuhn, W. 406
Kulaev, I.S. *804*

Kumberger, O. *1215*
Kunckel, J. 661
Kurasawa, H. *1739*
Kurbatov, J.D. 1929
Kurchatov, I.W. 1979
Kurtz, D.M., jr. *1662*
Kusch, P. 2013
Kutney, W. *540*
Kuto, R. 1429
Kutzelnigg, W. *327*
Kyushin, S. *994*

L

Laane, J. *704*
Labes, M.M. *602*
Ladenburg, A. 985
Lafrenz, Ch. *242*
Lagaly, G. *955*
Lagow, R.J. *430*
Lagowski, J.J. *242*, *1111*
Laguna, A. *1473*, *1481*
Laguna, M. *1473*
Laibinis, P.E. *1423*
Laitinen, R.S. *634*, *2017*
Lamb, L.D. 871
Lamb, W.E. 2013
Lambert, J.B. 986, *987*
Lammel, G. *723*
Lamy, C.-A. 1179
Lana, B.S. *534*
Landau, L.D. 2013
Landcaster, J.R. *1720*
Landé, A. 123, 130
Landini, D. *1292*
Landolt, H.H. 15, 16, 475, 1988
Landon, G.H. *1948*
Lange, H. *982*
Langer, C. 1780
Langmuir, I. 112, 134, 271, 685, 2012
Lanphere, M.A. *1895*
Lappert, M.F. *661*, *684*, 916, *995*, *1540*, *1824*, *1829*
Larock, R.C. *1510*
Larsen, E.M. *1536*
Larsh, A.E. 1949, Taf. II
Lassaigne, J.L. 817
Latimer, R.M. 1949, Taf. II
Latimer, W.M. 160
Laue, M. von 128, 2011
Laughlin, R. 2016
Laurre, S.H. *1586*
Lavigne, G. *1668*
Lavoisier, A.L. de 11, 12, 13, 14, 15, 46, 240, 259, 498, 651, 862
Lawless, E.W. *1054*
Lawrance, G.A. *1381*
Lawrence, E.O. 1901, 1949, 2012
Lawrence, J.P. *1606*
Lay, P.A. *1567*, *1668*
Laycock, D. *1940*, *1968*
Lebeau, P. 1215
Lebedev, K.B. *1620*
LeBel, J.A. 406, 887
Leber, A.B.P. *170*
Lechtken, P. *510*
Leclanché, G. 237, 1488
Leclercq, D. *166*
Ledermann, L.M. 2015
Lee, A.G. *1178*
Lee, A.T. 2015
Lee, D.M. 2015
Lee, J. *1990*
Lee, K. *862*
Lee, T.D. 2013
Lee, V.Y. *986*, *1029*
Lee-Ruff, E. *507*
Legget, A.J. 2016
Legzdins, P. *707*, *1816*
Lehmann 1402
Lehmann, G. *949*
Lehmann, J.F. *421*
Lehn, J.-M. *672*, *1259*, 2015
Leicester, H.M. *77*, *2018*
Leigh, G.J. 1775, *1775*, *2017*
Leigh, W.J. *997*
Leipoldt, J.G. *1759*
Leloir, L.F. 2014
Lenihan, J.M.A. *1910*
Lennard-Jones, J.E. 347
Lentz, D. *421*
Leonard, J.P. *1928*
Leopold, K.H. *1581*
Lerner, H.-W. *987*
Lesbre, M. *1028*
Lesch, H. *525*, *910*, *1917*
Leung, W.H. *1567*
Levason, W. *463*, *638*, *818*
Levina, A. *1567*
Levine, I.N. *327*, 1402
Levine, R.D. *177*
Levy, F. *861*
Lewis, F.A. *1726*
Lewis, G.N. 100, 112, 186, 197, 244, 273, 533, 1349
Lewis, J. *1315*
Lewis, N.S. *1423*
Li, F. *1054*
Li, Y. *1771*
Libavius, A. 1016, 1315, 1316
Libby, W.F. 1914, 2013
Licht, S. *525*
Lickiss, P.D. *986*
Lidin, S. *1401*
Liebau, F. *955*, 964, 967
Lieber, C.M. *862*
Liebertz, J. *1156*
Liebhafsky, A.H. 373
Liebig, J. von 240, 325, 655, 814, 913, 1780
Liebman, J.F. *1054*
Liebscher, W. *2017*
Liesen, K.H. *1882*
Liev, J.E.v. *1624*
Lin, Z. *987*, *1833*
Lincoln, F.S. *1381*
Linde, C.v. 417, 498, 499
Lindner, G.-G. *554*
Linhoh, H. *955*
Linnett, J.W. 313, *327*
Linti, G. *1167*, *1201*
Lipmann, G. 2011
Lippard, S.J. *1381*, *1586*, *1722*, *1813*
Lippert, B. *1722*
Lipscomb, W.N. 1054, *1054*, 1060, 2014
Lister, G.D. *672*
Little, W.F. *1850*
Litzow, M.R. *62*
Liv, C.S. *944*, *995*
Livingstone, M.S. 1901
Livingstone, S.E. *559*, *572*, *1666*, *1696*, *1722*
Lledós, A. *1745*
Lluchi, J.M. *1745*
Lockyer, J.N. 417, Taf. II
Loeb, A.L. *327*
Loescher, B.R. *1775*
Löwig, C.J. 1028
Logan, N. *729*
Lomonossow, M.W. 15
London, F. 339, 1349
Long, H. *1054*
Longoni, G. *1780*, *1799*
Longridge, J.J. *602*
Longuet-Higgins, H.C. 1054
Loos, D. *1150*, *1167*, *1201*
Lorberg, R.C. *1922*
Lorentz, H.A. 2011
Lorenz, I. *1498*
Lork, E. *569*, *602*
Loschmidt, J. 42
Love, P. *602*
Loveland, W.D. *1948*
Low, P.J. *1824*
Lowe, D.J. *170*
Lowry, T.M. 112, 240, 241, 242, 508
Luck, W.A.P. *158*
Luckenbach, R. *782*
Ludi, A. *1647*
Ludwig, R. *525*, *892*
Lüth, H. *1423*
Lukehart, C.M. *1829*
Lunck, H.J. *1586*
Lundström, T.L. *924*, *1048*
Lupinetti, A.J. *1780*
Lux, H. 508
Lwowski, W. *686*

M

Maasböl, A. 1829
MacDermott, T.E. *1536*
MacDiarmid, A.G. 2016
Macdonald, J.N. *672*
Macdonald, R.T. 273, 533
MacIntosh, A.M. *1315*
Mackay, K.M. *259*, *276*, *1940*, *1968*
MacKinnon, R. 2016
MacKnight, S.D. *259*
Macomber, D.W. *1780*
MacWeeny, R. *327*
Maddock, A.G. *1957*
Madelung, H.W. 685
Maderna, A. *1043*
Madic, C. *1968*
Märkel, G. 817
Magnus, A. 822, Taf. II
Magnus, G. 1731
Magnus, P.D. *645*
Maier, J. *1401*
Maimann, T. 177, 179
Maitlis, P.M. *1739*
Majoral, J.-P. *680*, *743*
Makarova, L.G. *1510*
Maksic, Z.B. *327*
Malatesta, L. *910*, *1813*
Mali, G.L. *340*

Malissak, S.M. *1662*
Malliares, G. *1668*
Malm, G. 421
Malus, E.L. 406
Manchot, W. IV
Mandelcorn, L. *530*
Manella, G.G. *655*
Mann, S. *789*
Mann, T. *525*
Manolopoulos, D.E. *862*
Manuel, T.A. *1780*
Maple, B.M. *1425*
Marchaud, R. *811*
Marco, D.A. De *478*
Marconi, G. 2011
Marcus, R.A. *1381*, 1395, 2015
Marcus, Y. *527*
Marggraf, A.S. 1484, 1485
Margrave, J.L. *430*, *944*
Marguire, J.A. *1089*
Marignac, J.C.G. de 1929, Taf. II
Marignac, M.C. 1553
Maringgele, W. *1111*
Marinsky, J.A. *527*, 1929
Mark, J.M. *986*
Markies, P.R. *1233*
Marks, T.J. *1054*, *1945*
Marquarding, D. *672*
Martell, A.E. *1766*
Martin, A.J.P. 2013
Martin, E. 1642
Martin, N. *862*
Martin, P. 1642
Maruhn, J.A. 1899
Marum, M. van 504
Masamune, S. *998*, *1038*
Maseras, F. *1745*
Maslen, H.S. *1440*
Mason, B. *78*, *955*
Mason, R. *818*, *1823*
Massa, W. *811*
Massey, A.G. *1097*, *1434*
Mathey, F. *817*, *818*
Mathiasch, B. *1029*
Matilis, P.M. *1868*
Matkovich, V.I. *1048*
Matos, A.P. de *1957*
Matsomoto, H. *994*
Mattauch, J. 62
Matteson, D.S. *380*
Matthiessen, A. 1237, 1259
Mauguin, Ch. 184
Maxwell, J.C. 30, 1464
Mayer, B. *707*
Mayer, J.A. *1832*
Mayer, J.M. *1315*, *1829*
Mayer, J.R. 48
Mazerolles, P. *1028*
McAuliffe, C.A. *818*, *822*, *1497*
McCleverty, J.A. VI, *312*, *707*, *1380*, *1816*, *2017*
McCloskey, A.L. *1042*
McClure, E.S. *1354*
McCounachie, J.U. *638*
McDiarmid, A.G. *985*
McEwan, M.J. *514*
McGrady, G.S. *313*, *1333*, *1745*
McIndoe, J.S. *1780*
McKee, M.L. *1054*
McKenzie, K.R. 443, Taf. II
McKie, D. *45*
McKusik, B.C. *910*
McLafferty, F.M. *862*
McLendon, G.M. *1766*
McLinchey, M.J. *1002*
McMillan, E.M. 1948, 1949, 2013
McMillan, J.A. *1457*
McMillan, P.W. *973*
McMullan, R.K. *530*
Mebel, A.M. *1054*
Mecke, R. 274, 498
Medlicott, E.A. *1668*
Meeham, P.R. *1513*
Meek, D.W. *818*
Meer, S. van der 2015
Mees, C.E.K. *1464*
Mehrotra, R.C. *719*, *1156*, *1292*
Meier, H. *1895*
Meier, P.Ch. *1292*
Meijer, E.W. *886*
Meißner, W. 1427
Meister, G. *1872*
Meitner, L. 1948, 1981
Meller, A. *1111*
Mellon, E.K. jr. *1111*
Melnik, M. *1624*
Melson, G.A. *1513*
Mendelejew, D.I. 73, 91, 1179, 1513
Mendelejew, S.G. 1949
Mennear, J.H. *1495*
Mennekes, T. *1054*
Merbach, A.E. *1381*
Mercier, H.P.A. *421*
Merrifield, R.B. 2015
Messerschmidt, A. *1450*
Metzler-Nolte, N. *1912*
Meut-Ner, M. *160*
Mews, R. *602*, *612*
Meyer, B. *540*
Meyer, C.D. *1816*
Meyer, G. *1150*, *1928*, *1940*, *1948*
Meyer, H. *936*
Meyer, H.-J. *1111*, *1401*, *1425*
Meyer, L. 73
Meyer, T.J. *312*
Michael, D. *1473*
Michaelis, A. 817
Michel, H. 2015
Michelson, A.A. 2011
Michl, J. *997*
Midgley, D. *1292*
Midollini, S. *1221*
Mikheev, N.B. *1938*, *1957*
Miller, Ch.E. *686*
Miller, D.A. *1536*, *1555*
Miller, H. 1850
Miller, J.M. *1097*
Miller, S.A. 916
Millikan, R.A. 58, 2012
Milstein, D. *1833*
Mimoun, H. *1766*
Mingos, D.M.P. *VI*, *149*, 1054, 1060, *1473*, 1769, 1782, 1786, *1816*
Miranda, K.M. *721*
Mislow, K. *672*
Mitchell, P. 1465, 2014
Mittasch, A. 204, *661*, 663
Mityurev, T.T. *1178*
Mizobe, Y. *1775*
Möhr, S. *1401*
Moeller, Th. *1928*, *1957*
Mössbauer, R.L. 2013
Mohr, J.G. *973*
Mohs, F. 958, 968
Moiseev, I.I. 1741
Moissan, H. 430, 936, 1042, 2011, Taf. II
Molina, M.J. *514*, 2015
Molloy, K.C. *1028*, *1029*
Moltzen, E.K. *892*
Momiyama, N. *723*
Mond, L. 862, 916, 1780
Monks, P.S. *514*
Mont, W.-W. du *645*, *775*
Montanari, F. *1292*
Montigand, H. *910*
Moody, G.J. *147*
Moore, C.B. *78*
Moore, D.S. *659*
Moore, S. 2014
Morf, W.E. *1292*
Morgan, L.O. 1948, Taf. II
Morise, X. *1033*
Morkin, T.L. *997*
Moro-oka, Y. *1440*
Morris, J.H. *1042*
Morris, J.L. *602*
Morris, R.H. *1744*
Morrison, J.A. *1097*
Morse, M.D. *1315*
Morss, L.R. *1928*, *1948*, *1977*, *2007*
Morveau, L.B.G. de 14
Mosander, C.G. 1514, 1929, Taf. II
Moscovits, M. *149*
Mosel, U. 1899
Moseley, H. 61
Moser, H. *170*
Motson, G.R. *1928*
Mott, N.F. 1465, 2014
Mottelson, B.R. 1899, 2014
Mountford, P. *1524*, *1662*
Moura, I. *1662*
Moura, J.J. *1662*
Müller, A. *177*, *549*, *559*, *1545*, *1586*, 1597, *1661*, *1662*
Müller, E. 985, 988
Müller, F.J. von Reichenstein 617
Müller, H.R. *686*
Müller, J. *525*, *910*, *1178*, *1917*
Müller, K.A. 1426, 2015
Müller, L. *1255*
Müller, M. *1111*
Müller, S.A. 915
Müller, U. *170*, *1401*
Müller, W. *924*
Müller-Buschbaum, H. *1401*, *1425*, *1440*
Mueller-Westerhoff, U.T. *559*
Münzenberg, G. *1900*, *1977*, 1978, 1980, 1981
Muetterties, E.L. *276*, *1042*, *1054*, *1744*, *1791*, *1863*
Mugerwa, M.N. *237*, *269*
Mukaiyama, T. *1524*
Mullhaupt, J.T. *729*
Mulliken, R.S. 145, 347, 1375, 2014
Mullis, K.B. 2015
Mulrey, R.E. *1233*
Murad, F. 707
Murahashi, T. *1739*

Murillo, C.A. *312*, *1315*
Murphy, E.F. *1167*
Murphy, G.M. 273
Murray, K.S. *1647*
Murray, R. *510*
Musgrave, W.K.R. *457*
Mysen, B.O. *955*

N

Nagase, S. *994*, *1033*
Nagy, P.L.I. *1838*
Nagendrar, S. *986*
Naikar, S.B. *463*
Najafian, K. *1054*
Nakamura, E. *862*
Nakazawa, H. *811*, *995*
Nambu, Y. *82*
Nametkin, N.S. *997*
Naour, C. Le *1977*
Nargolwalla, S.S. *1910*
Nassau, K. *171*
Natarajan, S. *789*
Natta, G. 1167, 2014
Naumann, D. *430*, *457*, *478*, *562*, *693*, *944*, *1150*
Naumann, F. *971*
Neél, L. 2014
Neels, J. *2017*
Neeraj, S. *789*
Negishi, E. *1069*
Neilson, G.W. *531*
Nernst, W.H. 2011
Nesmeyanov, A.N. *1510*
Nesper, R. *1429*
Neta, P. *259*
Neu, A. *1054*
Neumann, F. 42
Neumann, W.P. *1035*
Neumarkt, H.R. *430*
Neumüller, B. *1167*, *1178*, *1200*
Newlands, J.A.R. 73
Newman, A.A. *910*
Newton, I. 1301, 1995
Newton, W.E. *1661*
Ng, S.W. *1002*, *1028*
Nguyen, M.T. *659*
Nguyen, S.T. *1423*
Nicholls, D. *242*, *1636*, *1681*, *1709*
Nicholls, J.N. *1780*
Nichols, L.F. *602*
Nickel, U. *1464*
Nickless, G. *540*, *602*
Nicol, W. 1249
Nicolaou, K.C. *1872*
Niecke, E. *811*
Niedenzu, K. *1111*
Niemer, B. *1824*
Niépce, J.N. 1464
Niewa, R. *1771*
Nikonov, G.I. *1833*
Nilson, L.F. 73, 1179, 1513
Nixon, J.F. *775*, *817*, *1780*
Nobel, A. 1949
Nocera, D.G. *1586*
Noddack, W. 1620, 1621
Nölle, G. *973*
Nölscher, C. *269*
Nöth, H. *149*, *313*, *753*, *1042*, *1043*, *1054*, *1089*, *1111*, *1126*, *1145*, *1167*, *1201*, *1245*, *1502*
Nogera, D.G. *327*
Nogueira, C.W. *645*
Noll, W. *985*
Noller, H. *327*
Norburg, A.H. *910*
Norman, N.C. *775*, *822*, *853*
Normant, J.F. *1451*
Norrish, R.G.W. 2014
Northrop, J.H. 2013
Novozhilova, I. *1816*
Noyori, R. *534*, 2016
Nozaki, H. 406
Nugent, W.A. *661*, *1315*, *1829*, *1832*
Nuttall, J.M. 1897
Nyholm, R.S. *312*, 313

O

O'Brien, S.C. 871
O'Connor, C.J. *1410*
O'Connor, J.R. *982*
O'Donnell, T.A. *242*, *430*
O'Keeffe, M. *1771*
Oae, Sh. *540*
Ochiai, E.-I. *78*
Ochsenfeld, R. 1427
Odling, W. 1167
Oersted, H.C. 1137, Taf. II
Oetting, F.L. *1957*
Özkar, S. *1586*
Ofstead, E.A. *1606*
Oganessian, Y.T. 1978, 1981
Ohlsen, J.R. *704*
Ohm, G.S. 1499, 1995
Ohst, H. *1850*
Ohtaki, H. *531*
Okazaki, R. *995*, *997*
Olah, G.A. *245*, *1089*, *1097*, 2015
Oldham, W.J. jr. *1744*
Oliphant, M.L.F. 273, 1908
Oliver, J.P. *1223*, *1264*
Olivié, S. *1766*
Ollis, W.D. *645*
Olmos, M.E. *1481*
Olsher, U. *1259*
Onak, T. *1089*
Onsager, I. 2014
Oosthuizen, H.E. *1813*
Oparin, A.I. 915
Orchin, M. *180*
Ormerod, R.M. *269*
Oro, L.A. *149*
Osawa, E.K. 871
Osheroff, D.D. 2015
Ostwald, W. 203, 240, 2011
Otz, J. *1662*
Ouyang, M. *862*
Ovo, L.A. *1745*
Owen, N.L. *672*
Owston, P.G. 1816
Ozin, G.A. *1586*

P

Paetzold, P. *1054*, *1089*, *1111*
Paetzold, R. *634*
Page, P.C. *557*
Palmer, R.G. *1922*
Pandey, K.K. *572*, *605*, *892*
Paneth, F.A. 1886, 1909
Paracelsus, Th.B. 259, 822, 1484, 1498
Paridson, M.G. *1054*
Parish, R.W. *1048*, *1586*
Parsons, R. *2007*
Park, J.T. *862*
Parker, W.E. *180*
Parkes, A. 1453
Parkin, G. *1762*
Parkins, A.W. *916*, *1823*
Parrott, S.J. *1624*
Parshall, G.W. *1824*, *1872*
Pascal, B. 1995
Pascal, P. 1413
Paschek, D. *525*
Passmore, J. *443*, *554*, *622*, *828*
Pasteur, L. 406
Patai, S. *645*, *853*, *916*, *955*, *985*, *1028*, *1823*
Patel, C.K.N. 179
Pattinson, H.L. 1454
Patzke, G.R. *1401*, *1429*
Paul, A. *973*
Paul, W. 2015
Pauli, W. 337, 346, 1888, 2012
Pauling, L.C. 112, 134, 145, 147, 160, *327*, 339, 361, 1349, *1349*, 1352, 1354, 1783, 2013
Paunell, K.H. *1833*
Pauson, P.L. 916, *1823*, 1850, *1850*
Paver, M.A. *1029*
Pawelke, G. *1126*
Peacky, S.J. 406
Peacock, R.D. *627*, *1620*
Pearce, R. *1824*
Pearson, A.J. *916*, *1823*
Pearson, R.G. 253, *253*, *276*, *380*, 402, *402*, *1354*, *1380*, 1386, *1745*, *1799*
Pedersen, C.J. *1292*, 1293
Pedersen, Ch. 2015
Peisl, H. *276*
Peligot, B. 1948
Peligot, E.-M. 1316
Pelikán, P. *1775*
Penzias, A.A. 2014
Pepper, M. *1957*
Perel'man, F.M. *1270*
Pereyre, M. *1028*, 1270, Taf. II
Perl, M.L. 2015
Perlman, I. *1950*
Perlstein, J.H. *1425*
Perrier, C. 1621
Perrin, J.B. 2012
Pershina, V.G. *1977*
Perutz, M.F. 2013
Perutz, N.R. *1833*
Peruzzini, M. *758*, *1333*
Peters, C. 330
Peters, G. *1054*, *1333*
Peterson, D.T. *1957*
Peterson, J.R. *1950*

Petit, A.T. 42
Petrzhak, A. 1882
Petterson, M. *421*
Pettit, L.D. *1838*, *1847*
Petz, W. *995*
Petzold, P. *1089*
Peyrone, M. 1316
Pez, G.P. *1531*
Pfann, W.G. 920
Pfeiffer, S. *707*
Pfitzner, A. 754
Pfohl, S. *672*
Phillips, L.F. *514*
Phillips, P. 583, *973*
Phillips, W.D. 2016
Picet, R. 498
Pickett, C.J. *1775*
Pignet, C. *1928*
Pilar, F.L. *327*
Pilbrow, J.R. *1683*
Pimentel, G.C. 177, 179
Pina, L.M. da *1661*
Pink, E. *1582*
Pino, P. *1780*
Pizeg, J.S. *1145*
Planck, M.K.E.L. 100, 2011
Planté, G. 237, 1026
Platon, 530
Platt, A. *1922*
Plattner, C.F. 1271
Playfair, K.L. 1816
Plesske, K. *1850*
Plüm, M. *987*
Plumb, R.C. *739*
Pobell, F. *419*
Poë, A.J. *819*
Poenaru, D.N. *1897*
Pöschl, U. *514*
Polany, J.C. 2015
Politzer, D. 2016
Poller, R.C. *916*, *1823*
Pontin, M.M. 1236, Taf. II
Pool, M.L. 1929
Poonia, N.S. *1292*
Pope, M.T. *1545*, *1555*, *1586*
Pope, W.J. 406
Pople, J.A. 2016
Porchias, M. *1624*
Porter, G. 2014
Portier, J. *1417*
Posner, G.H. *1451*
Postel, M. *1553*
Postgate, J.R. *1661*
Powell, C.F. 1904, 2013
Powell, H.E. 313
Powell, P. *1823*, *1838*
Power, P.P. *661*, *853*, *916*, *997*, *998*, *1029*, *1038*, *1123*, *1200*, *1451*
Pratsinis, S.E. *1429*
Pratt, L.R. *525*
Preetz, W. *1054*, *1333*
Pregl, F. 2012
Prelog, V. 2014, 2031
Prescott, J. 1995
Preuss, H. *327*
Prewitt, C.T. 130, 2002, *2002*
Price, Ch.C. *540*
Priestley, J. 11, 46, 498, 651, 1816
Prigogine, I. 2014
Prince, R.H. *1495*
Pritchard, H.O. *145*
Prochorov, A.M. 2014
Prokopowicz, R.A. *1586*
Prokupuk, N. *1553*, *1586*
Promisel, N.E. *1520*
Proust, J.L. 18
Prout, C.K. *165*
Prout, W. 52
Pruett, R.L. *1706*
Przybylowicz, E.P. *1910*
Puddephatt, R.J. *1466*, *1726*
Pulham, C.R. *1186*
Puppe, L. *971*
Purath, A. *1167*, *1201*
Purcell, E.M. 2013
Pyszora, H. *684*
Pyykkö, P. *327*, *340*, *1466*

Q

Quak, T.P. *1126*
Quarrell, A.G. *1553*
Que, L.jr. *1440*
Quill, L.L. 1929
Quincke, F. 1780
Quinkert, G. *405*
Quinn, H.W. *1838*
Quintard, J.P. *1028*

R

Raabe, I. *256*
Rabe, G. *997*
Rabek, J.F. *510*
Rabenau, A. *627*
Rabenstein, D.L. *1498*
Rabi, I.I. 2012
Rabitz, K. 1257
Racke, R. *987*
Radnai, T. *531*
Räsänen, M. *421*
Rahm, A. *1028*
Raimondi, F. *1429*
Rainwater, J. 2014
Raithby, P.R. *149*
Raman, Ch.v. Sir 512, 2012
Ramirez, F. *672*
Ramsay, W. Sir 73, 417, 2011, Taf. II
Ramsey, B.G. *170*
Ramsey, N.F. 2015
Ranaivonjatovo, X. *998*, *1038*
Rånby, B. *510*
Randall, M. 186
Range, K.-J. *861*
Rao, C.N.R. *789*, *1315*, *1401*, *1425*, *1429*
Rao, G.S. *1739*
Rao, K.K. *1662*
Raoult, F.M. 38
Rappoport, Z. *645*, *916*, *955*, *985*, *1028*
Raston, C.L. *1089*, *1540*
Rath, v. 950
Rauchfuss, T.B. *549*
Rauk, A. *672*
Rausch, M.D. *1780*
Ravishankara, A.R. *514*
Rawson, H. *973*
Rawson, J.M. *602*
Rayleigh, J.W.S. Lord 73, 417, 2011, Taf. II
Rbonson, G.H. *1201*
Readman, J.B. 743
Recktenwald, D. *1035*
Reddy, G.K.N. *463*
Reed, Ch.A. *862*, *987*, *1089*
Reed, D. *1042*
Rees, Ch.W. *602*
Rees, D.C. *1662*
Reetz, M.T. *1531*, *1739*
Refosco, F. *1624*
Regitz, M. *743*, *817*, *886*
Reich, F. 1179, Taf. II
Reichardt, Ch. *405*
Reiche, A. *269*
Reilein, H. 1838
Reimlinger, H. *2017*
Reinen, D. *554*
Reines, F. 2015
Reingold, A.L. *160*, *276*
Reinitzer 1402
Reiset, J. 1316
Reissig, H.U. *985*
Renard, J.J. *478*
Reppe, W. 1780
Reyé, C. *817*, *987*
Richards, R.L. *1661*, *1775*
Richards, Th.W. 40, 2011
Richardson, O.W. Sir 2012
Richardson, R.C. 2015
Richey, H.G. *1233*
Richter, B. 2014
Richter, J.B. 19
Richter, Th. 1179, Taf. II
Richter-Addo, G.B. *707*, *1816*
Ridd, J.H. *723*
Riddle, Ch. *936*
Rieck, G.D. *1582*
Rieck, H.P. *955*
Riecke, R.D. *1233*
Riedel, E. *327*, *1401*
Riess, J.G. *1553*
Rigu, L. *1038*
Riley, F.L. *655*
Rio, A.M. 1542
Rios, I. de los *758*
Ritter, A. *1228*
Ritter, J.W. 237
Riwa, G. *1035*
Roberts, H.L. *1502*
Roberts, L.E.J. *1968*
Robin, M.B. *1610*
Robinson, E.A. *313*, *1333*
Robinson, G.H. *1167*, *1200*
Robinson, R. Sir 2013
Robinson, S.D. *659*
Rochow, E.G. 145, *918*, 985, *985*, 988, *1002*
Rocka, J.B.T. *645*
Rodebush, W.H. 160
Rodgers, M.A.J. *510*
Roebuch, J. 583
Röhr, C. *955*, *1245*
Roelen, O. 1695, 1780
Römer, G. 814
Röntgen, W.C. 108, 1301, 1981, 2011
Rösch, N. *1605*

Roesky, H.W. *602*, *605*, *811*, *832*, *1054*, *1167*, *1200*, *1201*, *1762*
Rösler, R. *853*
Rössler, A. *1429*
Röttger, D. *886*
Rohrer, H. 2015
Rolla, F. *1292*
Rolla, L. 1929
Rollinson, C.L. *1562*, *1582*
Romao, C.C. *1632*
Romerosa, A. *758*, *1333*
Rong, F.-G. *1912*
Rong, F.-J. *1043*
Roobottom, H.K. *443*, *554*, *622*
Roodt, A. *1759*
Roof, C.L. *620*
Roper, W.R. *1829*, *1832*
Roscoe, H. 1542
Rose, H.J. 1553, 1714, 1882
Rose, I. 2016
Rose, M.E. *62*
Rosenblatt, D.H. *478*
Rosenblum, M. *1850*
Rosenthal, U. *1847*
Rothwell, I.P. *661*
Rouelle, G.-F. 672
Rouschias, G. *1624*
Rowe, J.M. 1816
Rowe, R.S. *995*
Rowe, W.P. *973*
Rowland, F.S. 2015
Rowland, S.S. *514*
Roy, S. *1586*
Rozas, I. *160*, *276*
Rubbia, C. 2015
Rubin, Y. *862*
Ruch, E. *405*
Ruck, M. 743, *832*
Rudd, M.T. *1679*
Rudolph, R.W. 1054, *1054*, 1059
Rüdiger, H. *1662*
Rüetschi, P. *237*
Rüssel, Ch. *955*, *973*
Ruff, J.K. *693*
Ruff, O. 430
Ruhlandt-Senge, K. *1254*
Rundquist, S. *924*, *1048*
Ruppert, I. *817*
Ruschewitz, U. *884*
Ruska, E. 2015
Russel, C.A. *1029*
Russell, A.S. 97, 1884
Ruthe, F. *775*
Rutherford, D. 651
Rutherford, E. Sir 61, 82, 83, 84, 273, 417, 1882, 1897, 1906, 1907, 1908, 2011
Rutherford, R. 1875
Ruzicka, L. 2012
Rybtchinski, B. *1833*
Ryle, M. Sir 2014

S

Sabatier, P. 1780, 2011
Sabel, A. *1739*
Sadler, P.J. *1315*
Sailer, B. *1425*
Saint-Arroman, R.P. *1872*
Saito, T. *1567*, *1586*
Sakakibar, A. *986*
Sakurai, H. *994*, *1033*
Salam, A. 2014
Salmang, H. *973*
Salter, I.D. *1440*, *1457*, *1473*
San, A.C. *811*
Sande, C.C. Van de *1464*
Sanderson, R.T. 1145
Sandulescu, A. *1897*
Sanger, A.R. *661*
Sanger, F. 2013, 2014
Santabello, J.A. *693*
Santen, R.A. van *986*
Santos, I. *1957*
Sappok, R. *861*
Sarinell, R.F. *237*, *269*
Sarlah, D. *1872*
Sasaki, Y. *1726*
Satgé, J. *1028*, *1035*, *1038*
Sato, K. *534*
Saunders, F.A. 97
Sauvage, J.-P. *1668*
Savin, A. *313*, *327*
Sawyer, D.T. *507*
Sawyer, J.F. *832*
Schade, C. *1296*
Schade, C.W. 1237
Schädel, M. *1977*
Schäfer, H. *924*, 925, 1410
Schäfer, H.F. *327*
Schafarite, A. 1167
Schalley, C.A. *62*
Schaverien, C.J. *1945*
Schawlow, A.L. *170*, 2015
Scheele, C.W. 11, 46, 433, 498, 651, 661, 862, 1582, 1607, Taf. II
Scheer, M. *751*
Scheer, P. *986*
Scheffler, K. *170*
Schellenberg, M. *1464*
Schenk, P.W. *569*
Schenk, R. 814
Schenk, W.A. *572*
Scherer, G.G. *1429*
Scherer, O.J. *743*, *751*, *753*, *853*
Schindewolf, U. *177*, *666*
Schläfer, H.L. *1354*
Schlapbach, L. *276*
Schlenk, W. 1167, 1265
Schlenk, W. jr. *530*
Schlesinger, H.I. 1145
Schleyer, P. v.R. *327*, *655*, *886*, *1054*, *1264*, *1296*
Schliebs, R. *986*
Schlögl, K. *1850*
Schlosser, M. *1296*
Schlunke, H.P. *1464*
Schmalzried, K. *1401*
Schmedake, T.A. *995*
Schmeisser, M. *944*
Schmid, G. *149*, *1048*, *1315*, *1420*, *1429*, *1466*, *1473*
Schmid, K.H. *680*
Schmidbaur, H. *819*, *927*, *1200*, *1215*, *1221*, *1466*, *1473*
Schmidpeter, A. *811*
Schmidt, G.C. 1882
Schmidt, K.A.F. *973*
Schmidt, M. *540*, *602*
Schmitton, E.R. *1464*
Schmitz, N. *82*
Schmutzler, R. *693*, *775*
Schneider, J.J. *1833*
Schnepf, A. *1033*, *1167*, *1201*
Schnering, H.G. v. *753*, *1401*
Schnick, W. *655*, *811*, *982*
Schnöckel, H. 149, *789*, *1150*, 1167, *1167*, *1201*
Schön, J.C. *1401*
Schönbein, Ch.F. 504
Schönberg, A. 1301
Schoenflies, A.M. 184
Schönherr, S. *1586*
Scholze, H. *973*
Schomaker, V. 1054
Schott, G. *936*
Schrauzer, G.N. *1693*
Schreiner, S. *160*
Schrieffer, J.R. 1426, 2014
Schrobliger, G.J. *421*
Schrock, R.R. *1586*, *1824*, 1829, *1829*, *1832*, 2016
Schrödinger, E. 328, 2012
Schrötter, A. 743
Schubert, F. 1301
Schubert, U. *987*, *1668*, *1829*, *1833*
Schüth, F. *276*
Schützenberger, M.P. 916, 1780
Schulz, A. *327*
Schulz, S. *1167*
Schulze, J.H. 1464
Schulze, M. *985*
Schumacher, J.C. *463*
Schwab, R.G. *78*
Schwaigerer, F. *1425*
Schwartz, M. 2015
Schwarz, M. *910*, *982*
Schwarz, U. *861*
Schwarzenbach, G. 1331, 1332
Schwederski, B. *1315*
Schwerdtfeger, P. *1466*, *1977*
Schwinger, J. 2014
Schwitters, R.F. *1917*
Schwochau, K. *1624*
Scoles, L. *783*
Sconce, J.S. *433*
Scott, J. *1775*
Scott, L.T. *862*
Scott, T.E. *1957*
Scou, J.C. 2016
Seaborg, G.Th. 74, *1900*, 1948, *1948*, 1949, *1950*, 1954, 1964, 1980, *2007*, 2013, Taf. II
Seddon, K.R. *160*
Sedlmeier, J. *1739*, 1741
Seeger, K. *1423*
Seel, F. *562*, *719*, 1816
Seff, K. *971*
Segrè, E.G. 443, 1621, 2013, Taf. II
Segura, J.L. *862*
Seignette, J. 1447
Seiler, O. *987*
Sekiguchi, A. 916, *986*, *994*, *1029*, *1033*
Selfström, N.G. 1542
Selig, H. 421, *421*, *861*
Sellmann, D. *1662*, *1775*
Sels, B.F. *1473*
Semjonow, N.N. 2013

Semrau, G. *237*, *1259*
Senning, A. *540*
Senoff, C.V. 1775
Seppelt, K. *421*, *478*, *562*, *853*, *1333*
Seshadri, R. *1420*
Setterberg, C. 1270
Setzer, W.N. *1264*
Severin, K. *910*, *916*, *1315*
Shaik, S. *1349*
Shannon, R.D. 130, *1410*, 2002, *2002*
Sharma, H.K. *1833*
Sharp, W.A. *430*, *1097*
Sharpe, A.G. *910*, *944*, *1759*
Sharpless, K.B. 2016
Shaw, B.L. *1824*, *1838*, *1847*
Shaw, D.J. *166*, *1401*
Sheft, I. *1968*
Sheka, A. *1178*
Sheldon, J.C. *1111*
Sheldrick, W.S. *622*, *986*, *1016*, *1401*
Sheline, R.K. *1780*
Shelly, K. *1054*
Sherman, D.J. *1816*
Sherwood, J.N. *1401*
Sheverdina, N.I. *1496*
Shibakava, T. *1586*
Shihada, A.-F. *789*
Shirakawa, H. 2016
Shockley, W.B. 2013
Shore, S.G. *1054*
Shreeve, J.M. *478*, *693*, *811*
Shriver, D.F. *149*, *1553*, *1586*, *1791*
Shubina, E.S. *160*
Shull, C. 2015
Sidgwick, N.V. 112, 313, 1292, 1349
Sidot, T. 1494
Sieber, R. *1739*
Siebert, H. *170*
Siebert, W. *540*, *602*, *886*, *1089*, *1110*, *1126*, *1850*
Siegbahn, K.M.G. 2012, 2015
Siegbahn, P.M. *160*, *276*
Siegel, R.W. 1429, *1429*
Siemens, F. 1642
Siemens, W.v. 1642, 1995
Sievert, R.M. 1891
Sigel, H. *1450*, *1661*
Sigrist, M. *177*
Sikkeland, T. 1949, Taf. II
Sikova, D.J. *1780*
Silk, J. *1917*
Silliman, 1165
Silverthorn, W.E. *1863*
Silverton, J.V. 313
Silvester, C. *853*
Silvi, B. *313*
Šima, J. *1464*
Simon, A. *1245*, *1283*, *1401*, *1425*, *1555*, *1938*
Simon, J. *269*
Simon, U. *1466*
Simoni, E. *1968*
Singh, A. *1156*
Singleton, E. *1813*
Sinn, H. *1531*
Sita, R. *1033*
Sitter, H. *1423*
Skillas, G. *1429*
Skinner, H.A. *145*
Sklodowska-Curie, M. 2011
Skopenko, V.V. *684*
Sladky, F.O. *421*, *627*
Slater, J.C. *327*, 339, 1349
Sloam, J. *862*
Smales, A.A. *1910*
Smalley, R.E. 871, 2015
Smally, R.M. 862, *862*, 871
Smeaton, J. 1255
Smeets, W.J.J. *1233*
Smekal, A. 512
Smidt, J. 1731, *1739*, 1741
Smiles, S. 936
Smišek, M. *861*
Smith, B.J. *1111*
Smith, C.M. *986*
Smith, D.F. 421
Smith, D.M. *622*
Smith, D.W. *1440*
Smith, I.C. *1054*
Smith, I.D. *822*
Smith, J.D. *1296*
Smith, J.F. *1957*
Smith, J.M. *910*
Smith, K.C. *417*
Smith, M. 2015
Smith, P.J. *1028*
Smith, R.W. *1156*
Smith, T.D. *1683*
Smith, W.C. *562*
Smittens, J. *982*
Snaith, R. *1264*
Soddy, F. 65, 417, 1882, 1884, 1897, 1948, 2011
Soete, D.De *1910*
Soherer, O.J. *853*
Sokolov, M.N. *1545*, *1555*, *1586*
Solomon, E.I. *1315*
Solouki, B. *987*
Soloway, A.H. *1043*, *1912*
Solvay, E. 1242, 1290
Sommer, L.H. *935*
Sommerfeld, A. 328
Song, H. *862*
Sørensen, T. *1762*
Soret, J.L. 504, 1929, Taf. II
Sorger, K. *886*
Sowerby, D.B. *602*, *617*, *783*, *804*, *811*, *853*, *986*, *1029*, *1104*, *1110*, *1111*
Spalding, T.R. *62*
Spatz, J.P. *1429*
Spedding, F.H. *1928*, 1933
Spek, A.L. *1233*
Spencer, J. *256*
Spiering, H. *1647*
Spillane, W.J. *740*
Spirlet, J.L. *1950*
Spliethoff, B. *1228*
Srivastava, R.C. *661*
Stahl, G.E. 45
Stanbury, D.M. *675*
Stanczyk, W. *935*
Stang, P.J. *457*
Stanley, W.M. 2013
Stanton, C.E. *1423*
Stark, H. *405*
Stark, J. 2011
Staudinger, H. 2013
Stecher, O. 1145
Steed, J.W. *1315*
Stegmann, H.B. *170*
Stein, L. *421*
Stein, W.H. 2014
Steinberg, H. *1042*
Steinberg, N. *1126*
Steinberger, J. 2015
Steiner, T. *160*
Steinhardt 1402
Stelzer, O. *818*
Stenger, V.A. *1225*, *1236*
Stephan, D.W. *1850*
Stephens, H.H. *862*
Stern, O. 2012
Stern, S.A. *729*
Steudel, R. *312*, *540*, *557*, *569*, *617*, *634*
Stevenborg, B.T. *783*
Stevens, J.R. *1775*
Stiefel, E.I. *1315*, *1582*
Stiegmann, A.E. *1791*
Stishov, S.M. 950
Stock, A. 936, 1054, *1054*, 1073
Stock, N. *811*
Stoeckli, F. *861*
Störmer, H.L. 2016
Stokes, G.G. 104
Stolz, I.W. *1780*
Stone, F.G.A. *VI*, *916*, *1379*, *1780*, *1799*, *1823*
Stoney, G.J. 60
Storck, P. *918*
Storms, E.K. *884*
Stotz, R.W. *1513*
Strähle, J. *655*, *661*, *1473*, *1586*, *1771*
Strassmann, F. 1915, 1950
Strauss, E.-M. *617*
Strauss, S.H. *1780*
Street, K. 1949, Taf. II
Streitwieser, A. 1975
Streubel, R. *817*
Strohbusch, F. *245*
Strohmeier, W. *1780*
Stromeyer, F. 1484, Taf. II
Strutt, J.W. 655, 2011
Studebaker, W.B. *1829*
Stuhl, H. *1425*
Stupp, S.J. *1429*
Subbarao, E.C. *1928*
Sünkel, K. *1799*
Suess, H.E. 1898
Süss-Fink, G. *1872*
Suggett, A. *534*
Sulc, F. *721*
Sullivan, J.H. 381
Summer, J.B. 2013
Summerville, D.A. *1766*
Sumper, M. *918*
Sundermeyer, J. *1605*
Sur, R. *822*
Suzuki, A. *1069*
Suzuki, T. *986*
Svedberg, Th. 2012
Svensson, G. *1555*
Svensson, P.H. *443*
Sykes, A.G. *1381*, *1586*, *1683*
Sýkora, J. *1464*
Symons, M.C.R. *525*, *666*, *1278*
Synge, R.L.M. 2013
Szafert, S. *862*
Szathmáry, E. *910*

T

Tachikawa, M. *1791*
Tacke, I. 1620, 1621
Tacke, R. *955*, *987*
Takagi, M. *1292*
Takeda, Y. *1292*
Talbot, W.H.F. 1464
Tamao, K. *987*
Tamm, I.J. 2013
Tan, M.X. *1423*
Tanaka, K. 2016
Tanguy, B. *910*
Tassaert 1316
Tatewski, W.M. *327*
Taube, H. *380*, 1386, 1394, *1766*, 2015
Taube, M. *1957*
Taudura, S.N. *987*
Taylor, J.C. *1940*, *1968*
Taylor, J.H. 2015
Taylor, K.A. *1380*
Taylor, R.E. 2015
Taylor, R.J. *1917*
Tebboth, J.A. 1850
Telle, R. *1048*
Teller, E. 1367
Teller, R.G. *1799*
Teng, L. *259*
Tennant, S. 862, 1666, 1696, Taf. II
Tepper, L.B. *1215*
Terasaki, O. *1401*
Terrones, H. *862*
Terrones, M. *862*
Thales, 525
Thayer, J.S. *684*
Thenard, L.J. 534, 1042, Taf. II
Thibaud, J. 1989
Thiele, J. 1850
Thier, W. *686*
Thilgen, C. *862*
Thilo, E. *804*
Thomas, H.W. 856
Thomas, J.D.R. *147*
Thomas, J.M. *971*
Thomas, S.G. 1640
Thomlinson, W.C. *419*
Thompson, D.T. *1380*
Thompson, N.R. *1452*
Thompson, R. *1042*
Thompson, S.G. 1949, Taf. II
Thomson, G.P. Sir 2012
Thomson, J.J. Sir 60, 61, 62, 65, 2011
Thomson, S.J. *1910*
Thomson, W. Sir 50, 499, 1995
Thornton, P. *1048*, *1533*
Tilley, T.D. 986
Timmermanns 1402
Timms, P.L. *944*, *1097*, *1823*
Ting, S.C.C. 2014
Tisato, F. *1624*
Tiselius, A.W.K. 2013
Tjarks, W. *1043*, *1912*
Tobe, M.L. *380*, *1380*
Todd, A. Sir 2013
Tölg, G. *1498*
Togni, A. *1850*
Tokitoh, N. *995*, *997*
Tolansky, S. *861*
Tolman, W.B. *1440*
Tomonaga, S. 2014
Topp, N.E. *1928*
Tornieporth-Oettnig, I.C. *680*
Torreli, E. 29
Townes, Ch.H. *170*, 177, 2014
Toy, A.D.F. *743*, *789*
Travers, M.W. 73, Taf. II
Treichel, P.M. *1813*
Tremel, W. *1420*
Tressaud, A. *1417*
Trifonov, D.N. *1928*
Tropsch, H. 1780
Trost, B.M. *1679*
Troue, E. *1647*
Trubert, D. *1977*
Trueb, L.F. *237*
Truter, M.-R. *1292*
Truttman-Dickenson, A.F. *312*
Tsai, J.H. *1838*
Tschernjaew, I. 1383
Tschirnhaus, E.W. v. 981
Tsigdinos, G.A. *1586*
Tsolis, E.A. *672*
Tsuei, C.C. *1425*
Tsui, D.C. 2016
Tsumuraya, T.T. *998*, *1038*
Tsutsui, M. *1513*
Tswett, M. 10
Tuck, D.G. *1178*
Tucker, N.I. *1824*
Türler, A. *1977*
Turnbull, K. *540*
Turner, J.J. *478*, *498*
Turney, T.A. *723*
Turney, T.W. *1823*
Twigg, M.V. *1381*
Tyfield, S.P. *1799*
Tyler, D.R. *1791*
Tyndall, J. 167
Tytko, K.-H. *1586*

U

Ueno, K. *1292*
Ugalde, J.M. *525*
Ugi, I. *672*
Uhl, W. 1167, *1167*, *1200*, *1201*, 1206
Uhlenbeck, G.E. 95
Uhlmann, D.R. *973*
Umakoshi, K. *1726*
Urbain, G. 1929, Taf. II
Urey, H.C. 273, 533, 915, 2012
Urry, G. *861*, *944*

V

Vacca, A. *1221*
Vahrenkamp, H. *1483*, *1662*
Valentin, K. 149
Valentine, J.S. *507*, *1766*
Valentinus, B. 583, 822, Taf. II
Vance, B. *559*
Vannerberg, N.-G. *507*, *1283*
Vargas, M.D. *1780*
Vaska, L. 498, 1766, *1766*
Vauquelin, L.N. 817, 1215, 1316, 1562, Taf. II
Veith, M. *986*, *1029*, *1035*
Veltman, M.J.G. 2016
Verganini, P.J. *1666*
Verma, R.D. *693*
Verneuil, A. 1161
Vickery, R.C. *1513*
Vidali, M. *1968*
Vielstich, W. *269*
Vigato, P.A. *1968*
Vigneaud, V. du 2013
Vilar, R. *1739*
Vilkov, L. *927*
Villard, P. 1882
Vincent, H. *1410*
Virtanen, A.I. 2012
Vizza, F. *758*
Vleck, J.H. v. 1354, 1375, 2014
Vögtle, F. *1259*, *1401*
Vogel, H.W. 1464
Vol'nov, I.I. *507*, *1283*
Volker, O. *1054*
Volkmer, D. *955*
Volta, A. 1995
Vonsovsky, S.V. *1425*
Voronkov, M.G. *987*
Voska, K. *892*
Voß, F. *1917*
Voss, P. *944*
Vostal, J.J. *1498*
Vries, J.G. de *1739*
Vrieze, K. *1315*

W

Waage, P. 194
Waals, J.D. van der 2011
Wabon, P.-G. *569*
Wachhold, M. *622*, *986*, *1016*, *1401*
Wachter, J. *549*
Wacker, W.E.C. *1225*
Wadawalkar, M.G. *1200*
Waddington, T.C. *242*
Wade, K. 1054, *1054*, 1059, 1089, *1137*, *1178*, 1786, *1823*
Wadepohl, H. *1089*, *1863*
Wächtershäuser, G. *910*, 915
Wänke, H. *1895*
Wagner, B. *987*
Wagner, R. I, 1301
Wahl, A. 1948
Wakefield, B.J. *1496*, *1510*
Walborsky, H.M. *1233*
Walden, P. 400, 406
Walker, J.E. 2016
Wallace, W.E. *1928*
Wallach, O. 2011
Waltenburg, H.N. *1401*, *1429*
Wales, D.I. *149*
Walker, E.R.H. *1054*, *1145*
Walker, P.L. *861*
Walker, S.M. *861*
Wallbridge, M.G. *1054*
Walling, C. *534*
Walsh, E.N. *743*
Walsh, R. *936*
Walter, J. *327*
Walton, D.R.M. *862*
Walton, E.Th.S. 1901, 1909, 2013
Walton, G.N. *1915*
Walton, J.R. 1949
Walton, R.A. *1315*, *1624*

Walton, R.I. *525*
Wang, C.T. *1582*
Wanklyn, J.A. 1233
Wanzlick, H.-W. 1829
Ward, I.M. *1089*
Wardell, J.L. *1264*
Warren, S.G. *817*
Wartenburg, H. v. 430
Washburn, E.W. 273, 533
Wasserman, H.H. *510*
Wasserscheid, P. *256*
Waters, T.N. *1440*
Watson, M.J. *1473*
Watson, P.F. *602*
Watt, J. 1995
Wayne, R.P. *478*
Wazer, J.R. van *743*
Weber, E. *1259*
Weber, H. *1606*
Weber, L. *817*, *1813*
Webster, M. *775*
Wedgewood, T. 1464
Weeks, M.E. *77*, *2018*
Weidenbruch, M. 986, *994*, *997*, *1038*
Weidlein, J. *170*
Weigand, W. *910*, 916
Weigel, F. *1957*
Weil, J.A. *1683*
Weinberg, S. 86, 2014
Weingärtner, H. *525*
Weis, J. *985*
Weisbach, C.A. v. Taf. II
Weiss, A. *936*, *1410*
Weiß, E. *1233*, *1264*, *1296*
Weiß, J. *1167*, *1200*
Weiss, K. *1829*
Weizsäcker, C.F. v. 1917
Weller, F. *661*, *811*
Wells, A.F. *312*, *1401*, *1750*, *1762*
Wells, S.L. *892*
Welsbach, C.A. v. 1929
Wender, I. *1780*
Wendt, H. *237*
Wenski, G. *918*
Wentworth, R.A.D. *1582*
Werner, A. 152, 406, 1315, 1316, 1346, 1766, 2011
Werner, H. *253*, 916, *1780*, *1812*, *1823*, *1838*, *1850*, *1868*
Wesemann, L. *1089*, *1150*
Weskamp, T. *1829*
West, R. *684*, 916, *916*, 985, *995*, *997*, *1401*, *1823*
Westerhausen, M. *1254*
Westman, A.E.R. *804*
Weyl, T. 1295
Whaley, T.P. *1270*
Whiteley, R.N. *1775*
Whittingham, M.S. *237*, *269*
Wiberg, E. IV, *276*, *936*, *1009*, *1054*, *1111*, 1145, *1145*, *1186*, *1219*, *1228*, *1240*, *1279*, 1301, 1875
Wiberg, N. IV, *659*, *680*, *910*, 916, 985, 986, *998*, 1167, *1167*, *1201*
Wick, G.J. *1957*
Wickleder, M.S. *1940*
Wideroe, R. 1901
Wiebenga, E.H. *457*
Wiedemann, H.-G. *430*
Wiegel, R.W. *1429*
Wieghardt, K. *719*
Wieghardt, S. *380*
Wieland, H.O. 2012
Wieland, P. *402*
Wieman, C.E. 2016
Wien, W. 61, 2011
Wieser, M. *1824*
Wiewiorowski, T.K. *557*
Wigley, D.E. *661*
Wigner, E.P. 2014
Wilczek, F. 2016
Wilke, G. *1720*, *1838*
Wilkins, R.G. *1380*
Wilkinson, G. *VI*, *312*, 862, *1315*, *1380*, 1666, 1850, *1850*, 1945, 1975, 2014
Wilks, J. *419*
Willardson, R.K. *1423*
Wille, F. *327*
Willemse, J. *559*
Willey, G.R. *1513*
Williams, D.L.H. *723*
Williams, J.M. *1425*
Williams, R.E. 1054, *1054*, 1059, *1089*
Williams, R.J.P. *707*
Willis, M.R. *402*
Willner, H. *1799*
Willstätter, R. 2011
Wilson, Ch.Th.R. 2012
Wilson, E.B. jr. *170*
Wilson, J.G. *1043*, *1912*
Wilson, K.G. 2015
Wilson, P.W. *944*
Wilson, R.W. 2014
Wiltshaw, E. *1722*
Wimon, W. *1292*
Winchester, J.W. *1910*
Windaus, A. 2012
Winkler, C. 73, 583, 1002, 1028, 1179, 1271, Taf. II
Winkler, C.A. *655*
Winnacker, E.-L. *910*
Winnewisser, M. *910*
Winter, G. *982*
Winter, M. *237*
Winter, R. *1497*
Wirsching, F. *1255*
Wirth, T. *645*
Wislicenus, J. 406
Wisshak, K. *1917*
Withering, W. 1237
Witte, H. *1410*
Wittig, G. 817, 2014
Wöhler, F. 325, 672, 814, 913, 936, 1137, 1160, 1215, 1247, 1484, 1513, Taf. II
Wötting, G. *982*
Wokaun, A. *170*, *1429*
Wolak, M. *1816*
Wolf, C. *910*
Wolfram, J. *177*
Wollaston, W.H. 1696, 1722
Wong, L.-L. *1833*
Wong, W.-T. *1771*
Wood, R.W. 271
Woods, W.G. *1126*
Woodward, R.B. 402, *402*, 999, 2014
Woolf, C. *723*
Woollins, J.D. *605*
Worsley, I.G. *1545*, *1555*
Wrackmeyer, B. *1042*, *1089*, *1126*
Wright, A.N. *655*
Wright, D.S. *1029*
Wright, G.A. *723*
Wright, J.D. *165*
Wu, M.K. 1426
Wucherer, E.J. *1863*
Wüthrich, K. 2016

X

Xavier, A.V. *1662*
Xu, Q. *1799*

Y

Yakushev, A.B. *1977*
Yam, V.W.-W. *1473*, *1668*
Yamaguchi, T. *1726*
Yamamoto, Y. *1813*, *1823*
Yammamoto, H. *723*
Yaneff, P.V. *1812*
Yang, Ch.N. 2013
Yates, J.T. jr. *1401*, *1429*
Yersin, H. *1938*
Yih, S.W.H. *1582*
Yntema, L.F. 1929
Yoo, B.R. *986*
Yoshida, Z. 871
Yoshifuji, M. 817
Young, C.L. *259*
Young, J.C. *987*
Young, R.S. *1693*
Youngs, W.J. *1829*
Yukawa, H. 1904, 2013

Z

Zabel, F. *514*
Zaidlewicz, M. *1069*
Zanello, P. *1647*
Zawodzinski, T. *237*, *269*
Zeemann, P. 2011
Zeise, W.C. 916, 1316, 1496, 1508, 1838
Zelewsky, A. v. *1315*
Zelkowski, J. *711*
Zellner, R. *514*
Zeni, G. *645*
Zenneck, U. *1823*
Zernike, F. 2013
Zewail, H. 2016
Zhang, S. *987*
Zhao, Z.X. 1426
Zhdankin, W.V. *457*
Ziebarth, R.P. *1536*
Ziegler, E. *892*
Ziegler, K. 1167, 1170, 1265, 2014
Ziegler, M. *327*
Zingaro, R.A. *617*
Ziolo, R.F. *680*
Zordan, T.A. *1610*
Zsigmondy, R.A. 2012
Zubieta, J.A. *1002*, *1545*, *1586*
Zuckerman, J.J. *916*, *986*, *1002*, *1028*, *1823*
Zumft, W.-G. *1775*
Zussman, J. *955*
Zweig, G. 84
Zybill, Ch. *995*

Sachregister

Die Umlaute Ä (ä), Ö (ö) und Ü (ü) sind in der alphabetischen Reihenfolge bei Ae (ae), Oe (oe) und Ue (ue) eingeordnet. Aus Eigenschafts- und Hauptwort zusammengesetzte Begriffe sind häufig nur unter dem Hauptwort eingeordnet (z. B. gelbe Arsenblende bei Arsenblende, gelbe).
Tafel I siehe vorderer Buchdeckel, Tafel VI siehe hinterer Buchdeckel; Tafel II siehe S. 2144, Tafel III siehe S. 2146, Tafel IV siehe S. 2148, Tafel V siehe S. 2149.
Folgende Abkürzungen werden gegebenenfalls verwendet:

a.	als, an, auf, aus	f.	für	reag.	reagierend
Abh.	Abhängigkeit	fl.	flüssig	rel.	relativ
Abk.	Abkürzung	frakt.	fraktionierend	relativist.	relativistisch
agost.	agostisch	gasf.	gasförmig	SB	Säure-Base
allgem.	allgemein	geom.	geometrisch	symm.	symmetrisch
analyt.	analytisch	Geschw.	Geschwindigkeit	syst.	systematisch
anorg.	anorganisch	halt.	haltig	Tab.	Tabelle
Anw.	Anwendung	Hydr.	Hydrierung	techn.	technisch
AO	Atomorbital(e)	i.	in, im	Temp.	Temperatur
asymm.	asymmetrisch	katalyt.	katalytisch	therm.	thermisch
Aufsp.	Aufspaltung	Komb.	Kombination	thermodyn.	thermodynamisch
außergew.	außergewöhnlich	Kompl.	Komplex(e)	theoret.	theoretisch
b.	bei, beim	Koord.	Koordination	u.	und
bel.	beliebig	künstl.	künstlich	ü.	über
bes.	besonders, besondere	LF	Ligandenfeld	Übers.	Übersicht
best.	bestimmte	Lsm.	Lösungsmittel	unabhäng.	unabhängig
Bind.	Bindung(en)	m.	mit, mittels	unges.	ungesättigt
biolog.	biologisch	magn.	magnetisch	v.	von, vor
chem.	chemisch	max.	maximal	Verb.	Verbindung(en)
CT	Charge Transfer	metallurg.	metallurgisch	Verf.	Verfahren
d.	der, die, das, durch	mittl.	mittlere	Vergl.	Vergleich
Darst.	Darstellung	MO	Molekülorbital(e)	Verh.	Verhältnis
Def.	Definition	mögl.	möglich	versch.	verschieden
deut.	deuteriert	n.	nach	Vert.	Verteilung
eff.	effektiv	org.	organisch	Wechselw.	Wechselwirkung
Einh.	Einheit	phys.	physikalisch	z.	zu, zum, zur
elektr.	elektrisch, elektronisch	pot.	potentiell	Zähl.	Zähligkeit
energ.	energetisch	PSE	Periodensystem d. Elem.	zw.	zwischen

A

α-Phase (Hydr.) 286
α-Strahlen 1888
a_{1g}-Zustand 1361
A1-Typ
  Metallstrukturen 119
A2-Typ
  Metallstrukturen 119
A3-Typ
  Metallstrukturen 119
AAS 104, 174
Abbinden
  v. Mörtel 1256
Abendhimmel
  Farbe 506
Abfangen der Zwischenstufe 381
Abrauchen 586
Abraumsalz 1271
Abschnittsreaktor 663
Abschrecken 708
  v. Eisen 1640
absolute Temperatur 30
Absorptionsbanden 172
  Zuordnung 1369
Absorptionslinien 104
Absorptionsspektren 104, 172
Abstoßungsparameter
  interelektronische 1374
Abstumpfen
  von Säuren und Basen 205
Abzug 1465
Ac (Abk.) 207
Acetat 207
Acetylen(e) 887
  a. Komplexligand 1847
  anorganisches 1119
  Bindungsverhältnisse 369
  Trimerisierung 1720
Acetylendicarbonsäure 903
Acetylen-Komplexe 1847
  Bindungsverhältnisse 1849
Acetylide 884
Acetylrest 207
Acharit 1043
Achat 950
Acheson-Verfahren 866, 984
achiral 409
Achiralitätszentren 409
Achterschale 92, 112
Acidimetrie 211, 212
Acidität 240, 247
  allg. Trends 247
  Konzentrationsabhängigkeit 248
  Messung konz. Lösungen 251
Acidopentaammincobalt(III)-Ionen 1688
Acrylsäure 903
Actinide (veralt.) 1948
Actiniod(III)-organyle 1975
Actinium 1513
  Darstellung 1514
  Elementeigenschaften (Tab.) Taf. V
  Geschichtliches 1514
  in Verbindungen 1516
  Isotope 1514
  Name 1514
  Verbindungen 1517
  Vorkommen 1514
Actiniumblei 1885
Actinium-Zerfallsreihe 1884, 1965
Actinoid(II)-organyle 1975
Actinoid(IV)-organyle 1976
Actinoidchalkogenide 1973
Actinoide 76, 1875, **1948**
  Analogie zu Lanthanoiden 1881
  anorganische Verbindungen 1968
  aperiodische Eigenschaften 1879
  Aufbau der Elektronenhülle (Tab.) 1878
  chemische Eigenschaften 1957
  Dichten 1935
  doppelte Periodizität 1879
  dreiwertige 1959
    Redoxverhalten 1959
  Einordnung i. d. PSE 1878

Actinoide (Fortsetzung)
Elektronenkonfigurationen 1877
Unregelmäßigkeiten 1877
Elementeigenschaften (Tab.)
Taf. V
f. chem. Studien benutzte 1966
fünfwertige 1962
Geschichtliches 1948
Halogenverbindungen 1968
Hydrogenolyse 287
in der Umwelt
Ablagerung 1966
Verbreitung 1966
Mineralien 1949
Namen 1948
natürlich vorkommende 1948
Nuklide
phys. Kenndaten (Tab.) 1953
organische Verbindungen 1975
Oxidationsstufen 1957
Oxometallate 1973
periodische Eigenschaften 1880
radiochem. Eigenschaften 1965
Redoxverhalten 1959
Säure-Base-Verhalten 1960
Sauerstoffverbindungen 1971
sechswertige 1962
siebenwertige 1963
Stereochemie (Tab.) 1959
Toxizität 1967
Trends einiger Eigenschaften 1879
Unterschiede zu Lanthanoiden 1880
Verwendung
in radiochemischer Sicht 1967
konventionelle 1965
vierwertige 1960
Redoxverhalten 1960
Säure-Base-Verhalten 1961
Stereochemie 1961
Vorkommen 1949
Wasserstoffverbindungen 1968
zweiwertige 1959
Actinoidhalogenide
Darstellung 1968
Eigenschaften 1970
phys. Kenndaten (Tab.) 1969
Strukturen 1969
Actinoid-Hydrate 1972
Actinoidhydroxide 1972
Actinoid-Ionen
komplexierende Elution 1933
magnetische Momente 1936
Actinoid-Komplexe 1974
Actinoid-Kontraktion 1879, 1934, 1955
Actinoidorganyle
Geschichtliches 1975
Actinoidoxide
Eigenschaften 1972
phys. Kenndaten (Tab.) 1972
Actinoidoxidhalogenide 1971
Actinoid-Salze 1973
Actinoid-Zerfallsreihen 1965
Actinon 1885
Actinoyl-Ionen
Redoxverhalten 1962
Säure-Base-Verhalten 1963
Acylhypofluorite 458
Acylrest 54
Adamantan 771, 888
1-Adamantyl 917
Adamanzanium 1294
Adams Katalysator 1733
Addition(en) 387
anti-Markownikov 1070
Markownikov 1070
oxidative 387, 1394, 1398
1,1-Additionen 387
1,2-Additionen 387
1,3-Additionen 388
α-Additionen 387
***β*-Additionen** 387
γ-Additionen 388
Adenin 163, 912, 915
Adenosintriphosphat 808, 1693
Adenosylcobalamin 1693
Adhäsion 159
Adiponitril 1721
ADP 808
Adsorbat 868
Adsorbens 868
Adsorption 868
Adsorptionschromatographie 10
Adsorptionsisotherme
Langmuir'sche 868
Adsorptionsmittel 868, 972
Adsorptiv 868
Adular 970
äquatorial 322
Äquivalent 27
elektrochemisches 220
Äquivalentdosis 1891
Äquivalentgewicht (veralt.) 26
elektrochemisches (veralt.) 220
Äquivalentkonzentration 27
Äquivalentmasse
molare 27
relative 26
relative elektrochemische 220
Äquivalentmenge 27
Äquivalentteilchen 27
Äquivalenzgesetz
photochemisches 102
Äquivalenzpunkt 210, 597
Aerosol-Verfahren 1431
Aerozin-50 714
ätzen 449
Ätzkalk 1243
Affinität 49
Agfacolor 1466
Aggregate 158
Aggregatzustand 32
4. Aggregatzustand 272, 419
agostisch 1319
agostische CH-Wechselwirkungen 1833
$A^{III}B^{V}$-Verbindungen 1199
A-Kationen 253
Akkumulator(en) 238, 1276
Cadmium-Nickel- 1711
Edison- 1711
Eisen-Nickel- 1711
Jungner- 1711
Magnesium- 1227
Metallhydrid-Nickel- 296
Akkumulatorensäure 590, 1026
Aksait 1109
Aktinolith 964
Aktivatoren 204
Aktivierung 868
Aktivierungsanalyse 1910
Aktivierungsenergie 188
und Halbwertszeiten 375
Aktivierungsenthalpie 190
Aktivierungsentropie 191
Aktivierungswärme
freie 191
gebundene 191
Aktivität 197
nicht lineare optische 1857
Aktivitätskoeffizient 197
Berechnung 198
Aktivkohlen 864, 868
Aktivkohlenstoffe 868
Verwendung 868
Aktivmasse
Pb-Akku 1026
von Batterien 238
Aktivtonerden 1158, 1160
Alabaster 1251
Alabasterglas 978
Alan(e) 1145, 1167
Alan-Addukte 1167
Alanborane 1149
Alandiyl(e) 1146, 1167, 1172
Alanin 915
Alan-Komplexe 1836
Alanyl-Anionen 1167, 1173, 1175
Alanyl-Kationen 1167, 1173
Alanyl-Radikale 1167, 1173, 1175
Alanyle 1167
Alaune 1165
Alaunschiefer 1165
Alaunstein 1165
Alazin 1148
isolierbares 1148
Alazol 1148, 1172
Albit 970, 1137, 1271
$AlCl_3$-Struktur 1573
Aldehydolefinierung 1634
Aldohexose 909
Aldosen 909
Aldotetrose 409
Alexandrit(e) 1162, 1216
Algarotpulver 847
Aliphaten 887
Alit 1257
Alitieren 1644
Alkalid(e) 1278
expandiertes 1279
Alkaligruppe 561
Alkali-Mangan-Batterie 1488
Alkalimetallalkoxide 1299
Alkalimetallaluminide 1183
Alkalimetallamalgame 1500
Strukturen 1509
Alkalimetallamide 1299
Alkalimetall-Anionen 1277
solvatisierte 1278
Alkalimetallaromaten 1298
Alkalimetallatom
expandiertes 1279
Alkalimetallazide 682
Alkalimetallboride 1048
Alkalimetallbromide
Darstellung 472
Alkalimetallbuckminsterfulleride 883
Alkalimetallcarbonyle 909, 1299

Alkalimetallchalkogenide
Strukturen 1284
Alkalimetalle 302, **1259**
Chalkogenverbindungen 1283
diatomare Moleküle 1273
Flammenfärbungen 1274
Geschichtliches 1259
Gruppe der 1259
Häufigkeiten 1259
Halogenverbindungen 1280
in Verbindungen 1277
Komplexe mit Makrocyclen 1293
Verwendung 1295
Komplexstrukturen 1294
Koordinationszahlen 1277
Lösungen i. Aminen 1277
Lösungen i. fl. Ammoniak 1295
chemische Eigenschaften 1296
Geschichtliches 1295
phys. Eigenschaften 1296
organische Verbindungen 1296
Oxidationsstufen 1277
Perchalkogenide 1284
phys. Kenndaten (Tab.) 1274
physikalische Eigenschaften 1273
Physiologisches 1259
Suboxide 1284
Vergleich m. Erdalkalimetallen 1274
Wasserstoffverbindungen 1279
Alkalimetallgallide 1183
Alkalimetallgermyle 1010
Alkalimetall-Goldverbindungen 1478
Alkalimetallgraphite 880
Alkalimetallhalogenide 1280
phys. Kenndaten (Tab.) 1281
Alkalimetallhexametaphosphate(III) 811
Alkalimetallhydride
Eigenschaften 1279
Alkalimetallhydroxide 1284
Handelsformen 1285
phys. Kenndaten (Tab.) 1284
Verwendung 1285
Alkalimetallhyperoxide 1285
Darstellung 1285
Alkalimetallimide 1299
Alkalimetallindide 1183
Alkalimetalliodide
Darstellung 472
Alkalimetall-Kationen 1277
Chelat-Komplexe 1292
Radien 1277
übergroße 1293
Alkalimetall-Komplexe 1292
m. Polypeptiden 1295
Alkalimetallmercuride 1509
Alkalimetallnitride
Strukturen 1287
Alkalimetallorganyle 1296, 1297
Derivate 1299
Eigenschaften 1297
Strukturen 1297
Alkalimetalloxide 1285
Darstellung 1285
phys. Kenndaten (Tab.) 1286
Verwendung 1286
Alkalimetalloxometalle 1285
Alkalimetallozonide 1285
Eigenschaften 1285
Alkalimetallperoxide 1285
Darstellung 1285
Alkalimetallphosphide
Stöchiometrien 755
Alkalimetall-Quecksilberverbindungen 1509
Alkalimetall-Salze 1293
Hydrate 1293
Strukturen fester 1293
Löslichkeiten (Tab.) 1248
v. Oxosäuren 1288
Alkalimetallsilicate 974
Alkalimetallsilicide
Typen 924
Alkalimetallsilyle 940
Alkalimetallsuboxide 1286
Alkalimetallthallide 1183
Alkalimetallthionylimide 572
Alkalimetalltrielide
Übersicht 1183
Alkalimetrie 211, 212
Alkaline 1488
Alkaliphotozellen 1274
Alkane 887
σ-Komplexe 1833
Alkan-Komplexe
nichtklassische 1833
Bindungsverhältnisse 1834
Zwischenstufen 1834
Alkazid-Verfahren 558
Alkencarbonylierung 1721
Alkendimerisierung
katalytische 1170
Alkene 887
borhaltige 1130
Luftoxidation 1741
β-Alkeneliminierung 1835
Alkenhydrierungen 1706
β-Alkeninsertion 1835
Alkenisomerisierungen 1695
Alken-Komplexe 1838
Bindungsverhältnisse 1840
Darstellung 1841
Eigenschaften 1841
Geschichtliches 1838
heteroleptische 1839
homoleptische 1838
Strukturverhältnisse 1839
Alken-Metallkomplexe 1838
Alkenmetathese 1606
Alkenorganylierung 1742
Alkenpolymerisation
Katalysator 1541
Alkenverdrängung
b. Aluminiumtriorganylen 1168
Alkincarbonylierung 1721
Alkine 887
borhaltige 1130
Alkinhydrierungen 1706
Alkin-Komplexe
Bindungsverhältnisse 1848
Darstellung 1849
Eigenschaften 1849
heteroleptische 1847
homoleptische 1847
mit Metallclusterzentrum 1848
Strukturverhältnisse 1848
Alkin-Metallkomplexe 1847
Alkinmetathese 1606, 1832
Alkinoligomerisation 1720
Alkohole
aus CO 899
Alkylammonium-Salze 667
Alkylidenarsane 856, 859
Alkylidenborane 1126
Alkyliden-Komplexe 1824, 1829
Bindungsverhältnisse 1830
Darstellung 1831
Eigenschaften 1831
Geschichtliches 1829
heteroleptische 1829
homoleptische 1829
Strukturverhältnisse 1830
Verwendung 1831
Alkyliden-Metallkomplexe 1829
Alkylidenphosphorane 818, 821
Alkylidenstibane 859
Alkylidenstiborane 856
μ_2-Alkyliden-Verknüpfung 1826
μ_3-Alkylidin-Verknüpfung 1826
Alkylidinborane 1126
Alkylidin-Komplexe 1824, 1832
Eigenschaften 1832
Strukturen 1832
Verwendung 1832
Alkylidin-Metallkomplexe 1832
μ_2-Alkyl-Verknüpfung 1826
Allen
anorganisches 1121
π-Komplexe 1838
Allenide 884
allgemeine Lage 184
Allogon-Isomere 1345
Allogonisomerie 412
Alloktett-Formeln 136
Allotellursäure 642
Allotrope
Nomenklatur 2019
Allotropie 546
Allyl
a. Komplexligand 1844
Allylkalium 1299
Allyl-Komplexe
Bindungsverhältnisse 1845
Darstellung 1846
Eigenschaften 1846
heteroleptische 1845
homoleptische 1845
Strukturverhältnisse 1845
Allyl-Metallkomplexe 1845
Allyl-Radikal 1844
Almandin 963
AlN-Keramik 1166
Alnico 1418, 1682
Alpaka 1438
Alphabet
griechisches 2018
Altait 1026
altern 953
Altersbestimmung
kohlenstoffhaltiger Proben 1914
von Mineralien 1895
wasserhaltiger Proben 1914
Alterung 953
hydrothermale 1943
Aluman 2023
Aluman (veralt.) 1143
Alumanuid 2024
Aluminane 1145, 1167

Aluminate 1167
wasserfreie 1159, 1162
wasserhaltige 1162
β-Aluminate 1163
β″-Aluminate 1163
Aluminatphase 1257
Aluminatspinelle 1162
Aluminide 1143
aluminieren 1143
Aluminium 1137
amalgamiertes 1142
anionisches 1143
ccp- 1141
Chalkogenverbindungen 1166
chemische Eigenschaften 1141
Clusterverbindungen
molekulare 1174
Darstellung 1138
elektrisch oxidiertes 1142
eloxiertes 1142
Geschichtliches 1137
Halogenverbindungen 1150
hcp- 1141
in Verbindungen 1144
Isotope 1138
kationisches 1143
Koordinationszahlen 1144
Legierungen 1143
Nachweis 1689
organische Verbindungen 1167
Geschichtliches 1167
Überblick 1167
Oxidationsstufen 1144
Passivität 1143
Pentelverbindungen 1166
physikalische Eigenschaften 1141
Physiologisches 1137
Reaktion mit Metalloxiden 1142
Reaktion mit Säuren 1142
Reaktion mit Sauerstoff 1141
Reinigung 1153
Sauerstoffverbindungen 1156
Übersicht 1156
schmelzflusselektrolytische Darstellung 1140
Struktur 1141
Vergleich m. Bor 1144
Verwendung 1143
Vorkommen 1137
Wasserstoffverbindungen 1145
Aluminium(I)-halogenide 1153
chemische Eigenschaften 1154
Strukturen 1154
Aluminium(I)-organyle 1176
Aluminium(I)-Verbindungen
monomere 1172
Aluminium(I)-wasserstoff 1146
Aluminium(II)-halogenide 1155
Aluminium(II)-organyle
Derivate 1175
Eigenschaften 1175
Aluminium(III)-wasserstoff 1146
Aluminiumacetat 1164
Aluminiumalkoxide 1157
Aluminium-alumosilicate 1165
Aluminiumatome 1141
Aluminiumazid 1166
Aluminiumboranate 1149
Aluminiumborid 1046
Aluminiumbronze-Pulver 1141
Aluminiumbronzen 1438
Aluminiumcarbid 1166
Aluminiumdihalogenide
dimere 1155
Aluminiumgrieß 1141
Aluminiumhalogenide 1150
Aluminiumhydride
Geschichtliches 1145
Aluminiumhydroxide 1156
Aluminiumimide 1166
Aluminium-Ionen 1143
Aluminium-Kationen
mehrkernige 1159
Strukturen 1159
Aluminiummonohalogenide 1153
Aluminiumnitrid 1148, 1166
Aluminiumorganyle 1167
at-Komplexe 1170
Cluster
Strukturen 1176
Donoraddukte 1170
niederwertige
Derivate 1176
phys. Kenndaten (Tab.) 1169
Reakt. m. Elektronenakzeptoren 1172
Strukturen 1169
Substitutionsreakt. m. Donoren 1171
Verwendung 1172
Aluminiumoxid(e) 1160
Eloxal-Schicht 1161
Modifikationen 1160
monomeres 1156
Strukturen 1161
Verwendung 1161
α-Aluminiumoxid 1160
totgebranntes 1139
β-Aluminiumoxid 1161
γ-Aluminiumoxid 1160
Aluminiumoxidfluorid 1156
Aluminiumoxidhydroxid
Modifikationen 1159
Strukturen 1160
Aluminiumpentelide 1166
Aluminiumphosphate 744, 1165
Aluminium-Salze 1164
Ionenarten i. Lösungen 1158
Aluminiumsilicate 1165
Nomenklatur 1156
Aluminiumsubhalogenide 1153
gemischtvalente 1155
Aluminiumsulfat 1164
Aluminiumtetrahydrdridoborate 1149
Aluminiumtrialkoholate 1157
Aluminiumtriamid 1148
Aluminiumtribromid 1153
Aluminiumtrichlorid 1151
Addukte 1153
chemische Eigenschaften 1152
physikalische Eigenschaften 1152
Strukturen 1152
Verwendung 1153
Aluminiumtrifluorid 1151
Aluminiumtrihalogenide 1151
Aluminiumtrihydrid 1145
Aluminiumtrihydroxid 1156
amphoterer Charakter 1158
Strukturen 1157
Verwendung 1157
α-Aluminiumtrihydroxid 1157
γ-Aluminiumtrihydroxid 1157
Aluminiumtrihyperoxid 1156
Aluminiumtriiodid 1153
Aluminiumtriorganyle 1168
Darstellung 1168
Aluminiumtris(boranat) 1149
Aluminiumwasserstoff
chemische Eigenschaften 1146
Darstellung 1146
Donoraddukte 1147
Reaktion mit Akzeptoren 1149
Struktur 1147
Aluminosilicate 958, 969
Nomenklatur 1156
Aluminothermisches Verfahren 1142
Aluminummonoorganyle 1172
Aluminylen(e) 1146, 1167, 1172, 2023
Aluminylenate 1167
Alumocenium 1167
Alumosilicate 958, 969, 1137
Nomenklatur 1156
Alumylen 2023
Alunit 1165
Alvit 1533
Amalgambildner 435
Amalgambildung
Goldgewinnung 1467
Amalgame 1499, 1509
Verwendung 1500
Amalgam-Verfahren 435
Amalgamzersetzer 435
Amberlit 527
Amblygonit 1259
A-Mechanismus 397
Ameisensäure 903, 904, 908
Tautomerie 903
Ameisensäure-Dimer 903
Americium 1948
Erzeugung 1953
Geschichtliches 1948
Name 1948
Amethyst 950, 1162
orientalischer 1138
Amide 666
Amidierung 695
Amido 2021
Amido-Komplexe 667
Amidophosphorsäuren 803
Amidoschwefelsäure 740, 741
Salze 741
Amidoselensäure 641
Amidosulfat-Ion 741
Amikronen 167
Aminierung
elektrophile 675, 695
Amin-Komplexe
m. agostischen MH-Bind. 1836
Aminoalan 1148
Aminoaluminylene 1174
Aminoboran(e) 1111, 1115, 1117
acyclische 1117
cyclische 1117
Derivate 1118
Aminoboran-Kationen 1121
Aminoborylen-Metallkomplexe 1123
Aminocarbene 904
Aminocyane 914
Aminomalonsäuredinitril 912
Aminonitren 688

Aminoorganylierungen 1743
Aminophosphane 811, 816
Aminophosphonium-Ion 811
Aminophosphorane 811
α-Aminosäuren 914
Aminosulfonsäure 740
Aminotrielylene 1205
Aminoxide 667
Ammin 2021
Amminaminoborenium 1121
Amminboran(e) 1066, 1111, 1115, 1117
Ammin-Komplexe 667
Ammoniak
als Brönsted-Base 666
als Lewis-Base 667
als Reaktionsmedium 668
aus dem Gaswasser 662
aus Verbindungen 662
chemische Eigenschaften 665
deuteriertes
Darstellung 288
eigentl. Synthese 663
elektrophile Aminierung 699
flüssiges 666, 668
Geschichtliches 661
Halogenderivate 695
Halogenierung 697
Hydrate 667
Inversion 672
isotopenmarkiertes 662
konzentriertes 664
Name 661
Nitroderivate 717
physikalische Eigenschaften 665
Physiologisches 662
präbiotische Bildungsmögl. 1658
quantitative Bestimmung 1506
Reagens auf 1506
Säurewirkung 666
Sulfonsäuren 740
technische Darstellung 661
Verbrennung 708
Verwendung 669
Ammoniakate 667
Ammoniak-Komplexe 667
Ammoniak-Maser 177
Ammoniak-Kontaktofen 663
Ammoniaksoda-Verfahren 1290
Ammoniaksynthese 662
Ausgangsstoffe 662
Druck- u. Temp.-Abhängigkeit d. Ausbeute 664
Katalysatoren 663
Mechanismus 664
Ofenmaterial 663
Ammoniaksystem 668
Ammoniak-Uhr 673
Ammoniakverbrennung
katalytische 730
Ammoniak-Verbrennungselement 730
Ammoniakwäscher 663
Ammonium
freies 670
Ammoniumamalgam 670
Ammoniumazid 659
Ammoniumbromid 670
Ammoniumcarbamat 672
Ammoniumcarbonat 671
Ammoniumchlorid 670
Ammoniumdinitramid 738
Ammoniumfluorid 670
Ammoniumhexachloroplumbat(IV) 1016
Ammoniumhydrogencarbonat 671
Ammoniumhydrogensulfid 560
Ammoniumiodid 670
Ammonium-Ionen 666
Ammoniummagnesiumarsenat 845
Ammoniummagnesiumphosphat 798
Ammoniumnitrat 671
Ammoniumperchlorat 472
Ammoniumperoxodisulfat 600
Ammoniumphosphate 799
als Dünger 800
Ammoniumpolyphosphat 800
Ammonium-Salze 669
Sublimation 667
Ammoniumsulfat 671
Ammoniumsulfid 560
Ammoniumthiosulfat 596
Verwendung 597
Ammonolyse-Gleichgewicht 668
Ammonosystem 242
Ammonothermalsynthese 983, 1403
Amorphe 1402
Amosit 964
AMP 808
Ampere (Einh.) 59
Definition 1996
Amphibolasbeste 965
Amphibole 964
Ampholyte 248
Amphoterie
Säure-Base- 248
an (Suffix) 2024
Anaerobier 498
Anästhetikum 420
Analogien
isolobale 1380
Analyse 12
titrimetrische 212
analytische Chemie 11
analytischer Faktor 217
Anatas 1521
Anation(en) 1388, 1703
Andalusit 1165
Anderson-Evans-Anionen 1599
Andradit 963
Andrussow-Verfahren 912
Anellierung 769
Angeli-Salz 737
Angelpunkt 782
angeregter Zustand 142
Anglesit 1003, 1024
Ångström (Å) 43, 1996
Anhydrit 541, 1237
erbrannter 1252
Hochtemperatur- 1252
löslicher 1251
unlöslicher 1252
Anhydrit-I 1252
Anhydrit-II 1252
Anhydrit-III 1251
Anhydrit-Phase
metastabile 1251
stabile 1252
Anion(en) 53
Deformierbarkeit 144
Anion(en) (Fortsetzung)
extrem schwach koordinierende 1128
geringer Basizität 256
Radien 129
schwach koordinierende 256
Anion-Basen 241
Anionenaustauscher 527
Anionenüberschuss 1764
Anionenunterschuss 1764
Anionsäuren 241
Anlassen v. Stahl 1640
Anlauffärbung 978
Annihilation
der Masse 1989
an-Nomenklatur 2023
Annulene
aromatischer Charakter 874
Anode 53
Anodensack 1454
Anodenschlamm 617, 1437, 1454
anodische Oxidation 218
Anorthit 970, 1137
Ansa-Verbindungen (veralt.) 1850
Anthophyllit 964
Anthracen 888
a. Komplexligand 1865
Anthrachinon-Verfahren 534
Anthrazit 863
anti (Präfix) 413, 678
Antibasen 508
antibindende MOs 349
anti-CaF_2-Struktur 1284
Antichlor 597
anticlinal 413
antidrom 163
Antiferroelektrizität 1420
Antiferromagnete
verkantete 1419
Antiferromagnetismus 1417, 1419
Antifluorit-Struktur 127
Antigorit 966
Anti-Katalysatoren 537
Antikuboktaeder 1787
Antikubus 322
anti-LaF_3-Struktur 1288
Antileptonen 85
Antimon 822
amorphes schwarzes 826
Chalkogenverbindungen 839
Systematik 839
chemische Eigenschaften 826
Darstellung 824
explosives 826
flüssiges 826
gasförmiges 826
Geschichtliches 822
graues 824
Halogenido-Komplexe 835
Halogenidoxide 835
Halogenverbindungen 832
Systematik 832
Hochdruck-Modifikationen 826
in Verbindungen (allgem.) 829
Isotope 823
metallisches 824
Modifikationen 824
Name 822
organische Verbindungen 853
Systematik 853

Antimon (Fortsetzung)
Pentahalogenide
Struktur 833
physikalische Eigenschaften 824
Physiologisches 822
Strukturen 824
Trihalogenide 834
Säure-Base-Verhalten 835
Verwendung 827
Vorkommen 823
Wasserstoffverbindungen 829
Physiologisches 829
Antimon(III)-oxid-Hydrate 848
Antimon(V)-chloridfluoride 838
Antimonabstrich 1004
Antimon-Allotrope 828
Antimonate 849
Antimonblende 823
Antimonblüte 823, 847
Antimonborid 1123
Antimonbutter 835
Antimonchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 840
Antimondioxid 849
Antimondisulfid 850
Antimonfahlerz 823
Antimonglanz 823
Antimonhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 832
Strukturen 832
Antimonhydroxid 848
Antimonide 829
Antimonige Säure 848
Antimonit 823
Antimonite 848
antimonium crudum 824
Antimon-Kation 828
Antimonnickel 1709
Antimonnickelglanz 1709
Antimonoxid-Salze 848
Antimonpentachlorid 838
Antimonpentafluorid
Lewis-Acidität 837
Antimonpentahalogenide 837
Antimonpentaoxid 848
Antimonpentasulfid 849
Antimonsäure 849
Antimon-Salze 835, 848
Antimonsilber 823
Antimonsilberblende 823
Antimonsulfid
ausgeseigertes 824
Antimontrioxid
Darstellung 847
Modifikationen 847
Strukturen 848
Antimontrisulfid 850
Antimonyl-Salze (veralt.) 848
Antineutrinos (veralt.) 84, 1888, 1889
Arten 88
Antineutronen 84, 1990
antiperiplanar 413
Antipoden
ohne asymm. C-Atom 406
optische 408
Synthese optischer 415
Antiprisma 157
antiprismo 2020
Antiprotonen 84, 1990
Antiquarks 85
anti-ReO_3-Struktur 1287
Antirhombenkuboktaeder 1549
anti-Salzstruktur 1245
Antisymmetrie-Prinzip 337
Antiteilchen 84
anti-ZrI_3-Struktur 1287
AOs 327
Apatit 744, 1237
entfluorierter 799
nasser Aufschluss 796
Apicophilie 777
Apoenzyme 1693
Apoferritine 1665
Apollo-Programm 714
Apophyllit 967
Aqua 2021
Aquacobalamin 1694
Aqua-Komplexe
Geschwindigkeitskonst. d. Wasseraustauschs 1387
Aquamarin 963, 1216
aqua regia 732
Aquation 1388
Aquosystem 242
arachno (Präfix) 1059, 2025
***arachno*-Borane** 1059
***arachno-hypho*-Carbaborane** 1093
Aragonit 1237, 1249
Arbeit
maximale 49
Arbeitsplatz-Konzentration
maximal zulässige 80
Arbeitswanne 977
Archimedische Körper 1549
Arduengo-Carbene 904
Aren-Komplexe
charakteristisches Strukturmerkmal 1204
Aren-Metallkomplexe 1863
Darstellung 1866
Eigenschaften 1867
Tripeldecker 1866
Argentan 1438
Argentat(I) 1460
Argentinien
Name 1452
Argentit 1453
Argentobismutit 823
Argentofluorierung 1463
Argentometrie 1458
Arginin 915
Argon 417
technische Gewinnung 418
Vorkommen 417
Argonmethode 1896
Argyrie 1452
Argyrodit 1003
Argyrose 1452
Armblei 1453
Armsesselröhren 876
Aromaten 888
a. Komplexliganden 1837
borhaltige 1131
Phospha- 820
Aromaten-Komplexe
Geschichtliches 1850
Aromatenregel 926
Aromatizität
Doppel- 1133
dreidimensionale 873, 1085, 1091
Aromatizität (Fortsetzung)
π- 1133
π_σ- 1133
σ- 1133
Arrhenius'sche Gleichung 188
Arrhenius'sche Ionenhypothese 53
Arsaanthracen 860
Arsabenzole 859
Arsacyanid
Addukt 860
Arsaethene 859
Arsaethine 859, 860
Arsanaphthalin 859
Arsanborane 1123
Arsane 830
chemische Eigenschaften 831
höhere 830
organische 854
physikalische Eigenschaften 831
Arsanoxid 840
Arsen 822
amorphes schwarzes 826
braunes 826
Chalkogenverbindungen 839
Systematik 839
chemische Eigenschaften 826
Darstellung 823
flüssiges 826
gasförmiges 826
gelbes 826
Geschichtliches 822
graues 824
Halogenido-Komplexe 835
Halogenidoxide 835
Halogenverbindungen 832
Systematik 832
hochreines 823
in Verbindungen (allgem.) 829
Isotope 823
metallisches 824
Modifikationen 824
Name 822
organische Verbindungen 853
Systematik 853
orthorhombisches schwarzes 826
Pentahalogenide
Struktur 833
physikalische Eigenschaften 824
Physiologisches 822
Strukturen 824
Sulfide 845
Trihalogenide 834
Säure-Base-Verhalten 835
Verwendung 827
Vorkommen 822
Wasserstoffverbindungen 829
Physiologisches 829
ε-Arsen 826
Arsen(III)-sulfat 843
Arsen(V)-chloridfluoride 838
Arsen-Allotrope 828
Arsenate 845
Arsenatophosphate 807
Arsenblende
gelbe 846
rote 846
Arsenchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 840
Arsendiiodid 838
Arsendioxid 845

Arsenhalogenide
niedrigwertige 839
phys. Kenndaten (Tab.) 832
Strukturen 832
Arsenhalogenidoxide 837
Arsenide 829
Arsenige Säure 840, 843
Ester 843
Redox-Verhalten 844
Säure-Base-Verhalten 843
Arsenik 841
Arsenikalkies 822
Arsenikblüte 841
Arsenikesser 822, 842
Arsenikglas 842
Arsenine 859
Arsenite 843
Verwendung 844
Arsenkies 540, 822
Arsenmonohalogenide 839
Arsennickelkies 822, 1709
Arsennitrid 852
Arsenolamprit 826
Arsenolith 823, 841
Arsenopyrit 540, 822
Arsenpentachlorid 837
Arsenpentafluorid 837
Arsenpentahalogenide 837
Arsenpentaoxid
Darstellung 844
Eigenschaften 844
Arsenpentasulfid 846
Arsenphosphid 852
Arsenprobe
Berzelius'sche 843
Bettendorf'sche 844
Arsensäure 845
Säure-Base-Verhalten 845
Salze 845
Arsensauerstoffsäuren
Tautomeriegleichgewichte 840
Arsenschnupfen 822
Arsensilberblende 822
Arsenstiban
Darstellung 830
Arsensulfide
Strukturen 846
Arsentrioxid
chemische Eigenschaften 842
Darstellung 841
Modifikationen 842
physikalische Eigenschaften 842
Physiologisches 842
Strukturen 842
Verwendung 843
Arsentrisulfid 846
Arsen-Ylide 856
Arsiminosilan 1001
Arsin (veralt.) 2023
Arsinborane 1123
Arsinige Säure 840
Arsinsäure 840
Arsonige Säure 840
Arsonium-Salze 831
Arsoniumhalogenide 856
Arsonsäure 840
Arsoran(e) 2023
Derivate 831
organische 855
Aryldioxophosphorane 795
Arylsilatrane 986
Asbestose 955
Asbestzement 967, 1258
Ascorbinsäure-Oxidase 1450
Aspargin 915
Assimilation 502
Assoziate 157
von Molekülen
Charakterisierung 159
Wasserstoffbrücken- 160
Assoziationen 384
Assoziationsgrad
Flüssigkeiten 709
Assoziationskonstante 1328
Assoziationsvorgänge
Aktivierungsenthalpien 386
assoziativer Auswechselmechanismus 397
assoziativer Mechanismus 397
Astat 443
Eigenschaften 443
Geschichtliches 443
Gewinnung 443
metallischer Charakter 444
Vorkommen 443
Astatan 2023
Asthma-Therapie 420
Astrakanit 1225, 1288
Asymmetriezentrum 408
at (Suffix) 2026
Atacamit 1434
ataktische Polymere 415
a-Terme (Nomenklatur) 2026
at-Komplexe 1170
atmophil 78
Atmosphäre 78, 514, 862
Chemie der 517
Reinigung 520
atmosphärische O_2-Banden 512
Atmung 499, 1662
ato (Suffix) 2021
Atom(e) 19
äquivalente 184
asymmetrische 407
Aufbauprinzip 338
chirale 407
Durchmesser 99
Farbe 174
Größe 43
Radien (Tab.) 2002
Schalenmodell 82
Atomabsorptionsspektroskopie 104, 174
Atomabstand 138
Atombau 82
Atombegriff 15
Atombindung 131, 132
polare 143, 144
Atombombe 1927
Atomelektronen
Summe der Dichteverteilung 338
Atomgewicht (veralt.) 24
Atomhypothese
Dalton'sche 19
Atomion(en) 52, 55
Durchmesser 99
Farbe 174
Atomisierungsenergie(n) 71, 224
d. Elemente (Tab.) 72
Atomisierungsenthalpie(n) 141
Actinium (Tab.) Taf. V
d. Hauptgruppenelemente 308
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Metalle 115
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Atomium 119
Atomkern(e) 61
Aufbau 1899
Bau 86
Dichte 89
Durchmesser 89
Schalenmodell 1977
Spaltung 1899
Struktur 1897
Tröpfchenmodell 1977
Atomlehre 15
Atommasse(n)
absolute 42
praktische relative 68
relative 20, 24, 67
Actinoide (Tab.) Taf. V
Bestimmung 28, 38
Bezugsgrößen 25
Genauigkeit 25
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Atommasseneinheit
Zahlenwert 1993
Atommeiler 1924
Atom-/Metallbindung 145
Atommodell(e)
Bohr'sches 90
Geschichtliches 82
Heisenberg'sches 82
Rutherford'sches 83
Thomson'sches 82
Atomnummer 61, 91
Atomorbital(e) 327
als Wellenfunktion 335
Energieaufspaltung bei der Überlappung 355
unmögliche Kombinationen 352
wirkungsvolle Kombinationen 352
Atomradius, -en 99, 138
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
und Bindungsordnungen 138
Atomreaktor 1924
Atomrumpf 113
Atomsatz 184
Atomsekunde 1996
Atomspektren 100
Atomverbindungen
allg. Verhalten 132
Charakterisierung 132
hochmolekulare 132
niedermolekulare 132
Atomvolumina
der Elemente 1935

Atomwertigkeit 26, 132
Atomzahl 65
Atoxyl 856
ATP 808, 1693
Atto (Vorsilbe) 1996
Auer-Strumpf 1965
Aufbauprinzip 94
Aufbaureaktion
von K. Ziegler 1170
Aufenthaltswahrscheinlichkeit
radiale 331
Aufglasur-Scharffeuerfarben 982
Aufladung
elektrostatische
z. Stofftrennung 1283
Aufschlämmen 6
Aufschwefeln
zu Polysulfanen 561
Auftrittsenergien 69
Auftrittspotentiale 69
Auger-Elektronen 108
Auger-Elektronenspektrum 108
Auger-Prozess 108
Aurate(−I) 1479
Aurate(I) 1475
Aurate(III) 1476
Aurierungen 1474, 1482
Auripigment 540, 822, 846
Aurophilie 1470, 1472
Ausdämpfen v. Gläsern 976
Ausflocken 168
Auskristallisieren 10
Ausräuchern 573
Ausrühren 1139
Aussalzen 1282
Ausschütteln 10
Ausschwefeln 573
Außenelektronenschale
Erweiterung 154
Austauschabstoßung 159, 316
Austauschermischbett 528
Austenit 1640, 1643
Auswahlregeln
f. Elektronenübergänge 1370
Autoabgase 711
Reinigung 711
Autodehydratisierung 796
v. H_3PO_4 798
autogenes Schneiden 268
autogenes Schweißen 268
Autokatalysator 908
Autoklav 1138
Autoprotolyse-Konstante
einiger Solvenzien 243
Autotrophe 516
Autoxidation 502
Autunit 1949
Auxochrome 175
Avicennit 1179
Avogadro'sche Konstante 42
Zahlenwert 1993
Avogadro'sches Gesetz 22, 31
axial 322
Azaborane 1094
Azadiboracyclopropan 1121
Derivate 1122
Azadiboriridine 1121
Azadiene 659
Azane 659
Azantrisulfonsäure 740
Azatetraborane(6) 1122
Azene 659, 686
azeotropes Gemisch 453
Azid-Ion 658
als Komplexligand 1761
Azide 683
Darstellung 683
Eigenschaften 684
Strukturen 683
Überblick 683
Verwendung 682
Azidoferrate 1659
Azidometallate 1761
Azidopentazol 656
Azidoschwefelsäure 743
Azidverdünnung 684
Azobacter 654
Azoborane 1118
Azodisulfonsäure 742
Azoferredoxin 654
Azomethine 1321
Azotierung 1247
Azoverbindungen
elektronische Struktur 688
Farbe 688
Azowasserstoff 686
Azulen
a. Komplexligand 1862
Azurit 1434
A-Zwischenstufe 1385

B

***β*-Phase (Hydr.)** 287
***β*-Strahlen** 1888
B_{12}-Ikosaeder 1044
b_{1g}-Zustand 1361
b_{2g}-Zustand 1361
Babbitt-Metalle 1006
back donation 1351
Backpulver 671, 1291
Baddeleyit 1533
bahnartiger Zustand 94
Bahn-Bahn-Kopplung 97
Bahndrehimpulsquantenzahlen 92
Bahnmetall 1007, 1260
Bahnquantenzahlen 92
Balmer-Serie 105
Bananenbindungen 369
Banden 173
hypersensitive 1938
Bandlücke(n) 176, 1422
einiger Elemente 1423
Bandsilicate 958, 964
Barium 1236
chemische Eigenschaften 1239
Darstellung 1238
Geschichtliches 1237
Isotope 1237
Name 1237
physikalische Eigenschaften 1238
Physiologisches 1237
Verwendung 1239
Vorkommen 1237
Bariumcarbonat 1253
Bariumchlorid 1242
Bariumdiaurid 1478
Bariumdihydrid 1240
Bariumdihydroxid 1244
Bariumfluorosilicat 946
Bariumnitrat 1253
Bariumoxid 1244
Bariumperoxid 540
Bariumsuboxid 1245
Bariumsulfat 1252
Bariumsulfid 1244
Bariumtitanat 1528
Barometerrohr 29
Bart-Reaktion 856
Baryonen 1903
leichteste 85
schwerere 1903
Barysilit 963
Barysphäre 79
Baryt 1237, 1252
Barytwasser 1244
Basalt 958
Base(n) 53
Anion- 241
Arrhenius'sche Definition 241
Brönsted- 240
Definition 54
dreisäurige 54
einsäurige 54
einwertige 54
Kation- 241
Lewis- 244
Lux-Flood- 508
Neutral- 241
Reagens auf 54
Schiff'sche 1321
Solvo- 243
zweisäurige 54
zweiwertige 54
Base-Anhydrid 241
Basebegriff 240
Base-Exponent 199
Base-Kationen 54
Basekonstante 208
Basenpaarungen
Watson-Crick- 915
BASF-Verfahren 719
Basispeak 64
Basizität 240, 247
Konzentrationsabhängigkeit 248
Bassanit 1251
Bastnäsit 430, 1514, 1930
BAT-Werte 81
bathochrom 1358
bathochrome Farbverschiebung 175
Batterie(n)
Alkali-Mangan- 1488
Benennung 238
elektrische 237
Geschichtliches 237
im engeren Sinne 238
Kenndaten 239
Nickel- 1711
Typen (Tab.) 239
Zink- 1488
Zink-Brom- 1488
Zink-Luft- 1488
Zink-Mangan- 1488
Zink-Quecksilber- 1488
Baustähle 1640, 1645
Baustoffe 1256
aus Tongut 980
Bauxit(e) 1137, 1156, 1159

Bauxit(e) (Fortsetzung)
kombinierter Aufschluss 1139
nasser Aufschluss 1138
roter 1138
trockener Aufschluss 1139
weißer 1138
Bayerit 1157
Bayer-Verfahren 675, 676, 1138
BCS-Theorie 1426
Beckmann-Thermometer 38
Becquerel (Bq) (Einheit) 1895
Beer'sches Gesetz 173
Beidellit 970
Beimetall 1790
Beizreaktion 1493
Belit 1257
Benitoit 963
Bentonit 970
Benz-diin
a. Komplexligand 1847
Benzen 888
Benz-in
a. Komplexligand 1847
Benzo-15-Krone-5 1293
Benzoesäure 903
Benzol(e) 888, 1131, 1837
anorganische(s) 1116, 1117
Halbsandwichkomplexe 1867
Darstellung 1867
Eigenschaften 1867
Strukturen 1868
Sandwichkomplexe 1863
Benzol-Komplexe
Bindungsverhältnisse 1866
Derivate 1864
Geschichtliches 1863
homoleptische
phys. Kenndaten (Tab.) 1864
Systematik 1864
Strukturverhältnisse 1865
Benzol-Metallkomplexe 1863
Berechnungen
stöchiometrische 45
Berggold 1467
Bergkristall 950
Berkelium 1949
Erzeugung 1953
Geschichtliches 1949
Name 1949
Berlinerblau
lösliches 1650
unlösliches 1650
Berlinergrün 1650
Berlinit 1165
Bernsteinsäure 903
Berry-Pseudorotation 782
Berthollide 1763
Bertrandit 1215
Beryll(e) 963, 1162, 1215
gefärbte Abarten 1216
Beryllan 1219
Berylliosis 1216
Beryllium 1215
Bindungsverhältnisse 1217
Chalkogenverbindungen 1221
Darstellung 1216
Eigenschaften 1216
Geschichtliches 1215
Halogenverbindungen 1220
in Verbindungen 1217
Beryllium (Fortsetzung)
Isotope 1216
Legierungen 1217
Name 1215
organische Verbindungen 1223
Physiologisches 1216
Verwendung 1217
Vorkommen 1215
Wasserstoffverbindungen 1219
Berylliumacetat 1223
Beryllium/Aluminium
Schrägbeziehung 1218
Berylliumboranat 1220
Berylliumborid 1046
Berylliumbromid 1221
Berylliumbronzen 1217
Berylliumcarbid 1222
Berylliumcarbonat 1223
Berylliumchalkogenide 1222
Berylliumchlorid 1221
Berylliumdifluorid 1220
Berylliumdihydrid 1219
Berylliumdihydroxid 1221
Berylliumdiorganyle 1223
Derivate 1224
Reaktivität 1224
Strukturen 1223
Berylliumiodid 1221
Beryllium-Ionen 1219
Berylliumkern
Umwandlungsspinne 1905
Berylliumnitrate 1222
Berylliumnitrid 1222
Berylliumoxid 1222
Berylliumoxid-Keramik 1222
Berylliumphosphid 1222
Beryllium-Salze
von Oxosäuren 1222
Berylliumsulfat 1223
Beryllium/Zink
Ähnlichkeiten 1219
Beryllocen 1223
Beryllosilicate 958
Bessemer-Verfahren 1641
Betatron 1902
BET-Methode 868
Beton 1258
Bettendorf'sche Arsenprobe 844
Bewertungsfaktor 1892
Bicarbonate 906
Bicyclo[2,2,1]heptaphosphan 760
Bicyclopentaborsäure 1107
Bicyclophosphane
Derivate 769
Bicyclophosphide 769
Bicyclotetraborsäure 1107
Bielefelder Rad 1597
big bang 1919
Bild, latentes 1464
Bildungsenthalpie(n) 47, 49
freie 50
Bimetall-Kolloide 1480
bimolekulare Reaktionen 372
binäre Elektrolyte 197
Bindebaustoffe 1255
Bindemittel 1255
hydraulische 1256
bindende MOs 349
Bindeton 980
Bindigkeit 132
Bindung(en)
3z2e- 155
3z4e- 160
agostische 1319
Atom-/Metall- 145
Charakter d. Metall-Sauerstoff- 1768
chemische 112, 158, 327, 1348
phys. Mechanismus 348
delokalisierte 136
Dreifach- 1604
Dreizentren- 360
Dreizentren-Vierelektronen- 160, 285, 359
Dreizentren-Zweielektronen- 155, 266, 285, 359, 1833
Fünffach- 1324, 1582
heteropolare 120
homöopolare 132
in Clusterzentren 1324
Ionen- 120
Ionen-/Metall- 145
koordinative 151
lokalisierte 136
Metall- 113
Metall-Metall- 1580
Metall-Metall-Mehrfach-Reaktionen 1604
molekulare 158
π-Hin- 1352
π-Rück- 1351
partieller Ionencharakter 146
van-der-Waals- 158
Vierfach- 1603
Vierzentren-Dreielektronen- 360
Vierzentren-Zweielektronen- 360
Wasserstoffbrücken- 160
Zweizentren-Zweielektronen- 155, 285
zwischenmolekulare 158
Bindungsmechanismen 158
Bindungsabstand 122
Bindungsart(en)
magnetisches Kriterium 1354
Übergänge 143
und Dipolmoment 148
Bindungsenergie(n) 71, 141
und Elektronegativität 147
zw. einigen Elementen (Tab.) 143
zw. Hauptgruppenelementen 310
Bindungsenthalpie(n) 141
Bindungsgrad 135
formaler 153
Bindungsisomerie 781, 1343
Bindungslänge(n) 138
Berechnung 147
effektive
nichtbindende Elektronen 1335
v. Liganden 1335
effektives Verhältnis 1335
zw. Hauptgruppenelementen (Tab.) 2006
Bindungslängen-Isomere 1344
Bindungsmodelle der Moleküle 327
Bindungsordnung 135
Bindungswinkel 139
einiger Doppelbindungsmoleküle (Tab.) 317
reale 140
und Elektronegativität 147

Bindungszahl 132
Bindungszentren
effektive 1335
Bioanorganische Chemie 1316
Bioelemente 79
Biokatalysator(en) 1693
enantiospezifische 415
Bioleaching 1434
Biolumineszenz 751
Biometallorganyle 916
biophil 78
Biosphäre 78, 79, 862
Aufbau 79
Kohlenstoffgehalt 863
Biotit 969, 1137
Biotit-Reihe 969
Biots Gesetz 408
Birch-Reduktion 881
Birkeland-Eyde-Verfahren 708
Birne 1641
bis (lat. Zahlwort) 2017
Bis(alkyliden)phosphorane 818, 821
Bis(amino)diboran(4) 1121
Bis(amino)germylene 1018
Bis(amino)polysulfane 567
Bis(ammin)diboran(4) 1121
Bis(anthracen)chrom 1866
Bis(benzol)-Metallkomplexe 1865
arenanellierte 1866
heterosubstituierte 1866
Bis(boryl)hydrazine 1118
Bis(cyclooctatetraen)actinoide 1976
Bis(cyclopentadienyl)cobalt 1694
Bis(cyclopentadienyl)beryllium 1223
Bis(cyclopentadienyl)eisen 1666, 1850
Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe
Nomenklatur 2029
Bis(cyclopentadienyl)metallcarbide
1859
Bis(cyclopentadienyl)metallchalkogenide 1859
Bis(cyclopentadienyl)nickel 1720
Bis(cyclopentadienyl)quecksilber
1511, 1852
Bis(cyclopentadienyl)tantal 1852
Bis(cyclopentadienyl)vanadium 1552
Bis(dimethylamino)borchlorid 1118
1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
1127
Bis(dimethylarsanyl)oxid 854
1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin
1127
Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)
1715
Bis(diphenylboryl)diimin 1118
Bis(diphenyl)dichrom 1866
Bis(disyl)tetrelylene 1036
Bis(fluorformyl)trioxid 481
Bis(fulvalendiyl)eisen 1866
Bis(hexamethylbenzol)cobalt(II)-Dikation 1694
Bis(hexamethylbenzol)-Metallkomplexe 1866
Bis(imino)phosphonium-Kation 816
Bis(iodosyl)sulfat 488
Bis(iodyl)disulfat 488
Bis(methylborata)chrom 1866
Bis(phosphabenzol)chrom 1866
Bis(phosphido)phosphorsäure 804
Bis(pyridin)chrom 1866
Bis(pyridin)iod-Kation 444
Bis(ruthenabenzoltricarbonyl)ruthenium 1866
Bis(tri-*i*-propylphenyl)phenyl 917
Bi-Salze 54
Bischofit 433
Biskuitbrand 981
Bismabenzole 859
Bismine 859
Bismit 823, 850
Bismoran(e)
Derivate 831
Farbe 856
organische 855
Bismut 822
Chalkogenverbindungen 839
Systematik 839
chemische Eigenschaften 826
Clusterionen 828
Darstellung 824
flüssiges 826
gasförmiges 826
Geschichtliches 822
graues 824
Halogenido-Komplexe 835
Halogenidoxide 835
Halogenverbindungen 832
Systematik 832
Hochdruck-Modifikationen 826
in Verbindungen (allgem.) 829
Isotope 823
metallisches 824
Modifikationen 824
Name 822
organische Verbindungen 853
Systematik 853
Pentahalogenide
Struktur 833
physikalische Eigenschaften 824
Physiologisches 822
Strukturen 824
Trihalogenide 834
Säure-Base-Verhalten 835
Verwendung 827
Vorkommen 823
Wasserstoffverbindungen 829
Physiologisches 829
Bismut(III)-oxid-Hydrat 850
Bismut-Allotrope 828
Bismutane 830
chemische Eigenschaften 831
Darstellung 830
höhere 830
organische 854
physikalische Eigenschaften 831
Bismutate 852
Bismutchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 840
Bismutdioxid 852
Bismutdisulfid 852
Bismutglanz 823
Bismuthalogenide
niedrigwertige 839
phys. Kenndaten (Tab.) 832
Strukturen 832
Bismutide 829
Bismutige Säure 851
Bismutin 823
Bismutin (veralt.) 2023
Bismutite 851
Bismut-Kationen 828
mononukleare 851
polynukleare hydratisierte 851
Strukturen 828
Bismut-Monokation 828
Bismutocker 823
Bismutpentafluorid 838
Bismutpentaoxid 852
Bismutsäure 852
Bismutsubhalogenide 839
Bismuttrifluorid-Struktur 833
Bismuttrihydroxid 851
Bismuttriiodid
Massenspektrum 64
Bismuttriiodid-Struktur 127, 833
Bismuttrioxid
physikalische Eigenschaften 850
Strukturen 851
Bismutum subnitricum 851
Bismutyl-Ion (veralt.) 851
Bisnoradamantan 771
Biss
v. Chelatliganden 1331
Bisulfate 588
Bisulfite 580
Bittersalz 541, 1225, 1232
Bitterspat 1225, 1232
Bitterwässer 526, 1225
Biuret 672
Bixbyit 1607
B-Kationen 253
black smokers 516, 916
Blähgase 980
Blähgraphit 866
Blähprodukte 980
Blätter
Herbstfarben 511
Blättererz 1466
Blanc fixe 1252
Blasen
von Glas 977
Blasenkupfer 1436
Blaseperiode 262
Blasstahl 1640
Blattaluminium 1141
Blattgold 1468
unechtes 1438
Blattgrün 1225, 1232
Blattkupfer 1438
Blaualgen 516
Blaualgenzeit 516
Blaueisenerz 744
Blaugel 962, 1685
Blaulichtröhre 420
Blausäure 383, 911
Physiologisches 911
Blechemaille 978
Blei 1002
Chalkogenverbindungen 1016
chemische Eigenschaften 1005
Clusterbildungstendenz 1009
Darstellung 1003
Geschichtliches 1002
Halogenverbindungen 1011
in Verbindungen 1009
Isotope 1003
Koordinationszahlen 1009
Legierungen 1007
Nachweis 1024
Name 1002

Blei (Fortsetzung)
niedrigwertige Kationen 1007
organische Verbindungen 1028
Oxidationsstufen 1009
Pentelide 1017
physikalische Eigenschaften 1005
Physiologisches 1002
pyrophores 1006
quant. Bestimmung 1024, 1025
Strukturen 1005
Verwendung 1006
Vorkommen 1003
Wasserstoffverbindungen 1009
Blei(II)-acetate 1025
Blei(II)-carbonat 1024
Blei(II)-chromat 1025
Blei(II)-Lösungen
Ionenarten i. H_2O 1024
Blei(II)-nitrat 1024
Blei(II)-oxid-Hydrate 1023
Blei(II)-sulfat 1024
Blei(IV)-acetat 1026
Blei(IV)-Salze 1026
Blei(IV)-sulfat 1026
Bleiakkumulator 1026
Elektrodenprozesse 1027
Blei-Allotrope 1007
Bleiantimonglanz 823
Bleiasche 1006
Bleibaum 1004
Bleibronzen 1438
Bleicarbonate
basische 1024
Bleichalkogenide 1016, 1022
Eigenschaften (allgem.) 1017
phys. Kenndaten (Tab.) 1018
Strukturen 1018
Bleichen 573
Bleichromat
basisches 1025
Best. der Löslichkeit 1886
Bleiclusterverbindungen 1033
Bleidichloridoxid 1016
Bleidichlorid-Struktur 1970
Bleidihalogenide
Darstellung 1013
Halogeno-Komplexe 1015
Redox-Verhalten 1014
Strukturen 1014
thermisches Verhalten 1014
Verwendung 1015
Bleidioxid 1025
Modifikationen 1025
Bleidisulfid 1026
Bleiessig 1025
Bleiglätte 1022
Bleiglanz 1003, 1026
Bleiglas 1024
Bleihalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1012
Strukturen 1011
Blei-Komplexe 1008
Bleiglanz 540
Bleikammer-Verfahren 583, 586
Bleikammerkristalle 586, 727
Bleikammerschlamm 617
Bleikrankheit 1002
Bleikristallglas 976
Bleimethode 1895
Bleimonosulfid 1026
Bleimonoxid 1022
Strukturen 1023
Verwendung 1024
Bleiorganyle
Geschichtliches 1028
Physiologisches 1028
Bleischwamm 1004
Bleischwarz 1024
Bleisesquioxid 1026
Bleistift 866
Bleitetrahalogenide 1016
Bleitröpfchenschaum 1485
Bleivitriol 1003
Bleiwasserstoff 1011
Nachweis mittels Radionukliden 1886
Bleiweiß 1024
Bleizucker 1025
Blenden 540
Blicksilber 1454
Blisterkupfer 1436
Blitzlichtpulver 1226
Blödit 1288
Blutlaugensalz
gelbes 1649
rotes 1649
Bodenstein 1637
Böhmit 1137, 1159
Bogenspektren 106
Bohrium 1978
Gewinnung 1980
Verbindungen 1986
Bohr'scher Radius 329
Zahlenwert 1993
Bohr'sches Atommodell 90
Bohr'sches Magneton 1413
Zahlenwert 1993
Bohr-Sommerfeld'sches Elektronenbahn-Modell
Widersprüche 328
Bologneser Flaschen 977
Bologneser Leuchtsteine 1244
Bologneser Tränen 977
Boltzmann'sche Konstante 31, 100
Zahlenwert 1993
bolus alba 967
Bombe
thermonukleare 1927
Bor 1042
α-rhomboedrisches 1044
Struktur 1044
α-tetragonales 1044
Struktur 1045
Adduktbildung 1052
amorphes 1043
Antimonverbindungen 1123
Arsenverbindungen 1123
β-rhomboedrisches 1044
Struktur 1044
β-tetragonales 1044
Bindungen 1051
Bindungslängen 1052
chemische Eigenschaften 1047
Clusterverbindungen 1053
Darstellung 1043
Geschichtliches 1042
glasiges 1043
Halogenverbindungen 1097
Hochdruckmodifikation 1044
Isotope 1043
Bor (Fortsetzung)
Kohlenstoffverbindungen 1125
ungesättigte 1130
Koordinationszahlen 1051
kristallisiertes 1043
Mehrfachbindungen 1053
Modifikationen 1044
Moissan'sches 1043
π-Bindungen 1051
Name 1042
Neutroneneinfangquerschnitt 1043
organische Verbindungen 1126
Oxidationsstufen 1051
Phosphorverbindungen 1123
niedrigwertige 1125
Strukturen 1124
physikalische Eigenschaften 1044
Physiologisches 1042
quadratisches 1043
qualitativer Nachweis 1107
Sauerstoffverbindungen 1104
Schwefelverbindungen 1110
Stickstoffverbindungen 1111
Eigenschaften 1112
niedrigwertige 1121
Strukturen 1112
Vergl. m. C-Verb. 1112
Strukturen 1044
Verbindungen 1051
Vergleich m. Aluminium 1144
Verwendung 1047
Vorkommen 1042
Wasserstoffverbindungen 1054
Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen 1052
Bor(I)-amide 1122
Bor(I)-halogenide 1102
Bor(I)-oxid 1105
Bor(I)-säure 1107
Bor(II)-amide 1121
Bor(II)-halogenide 1102
Bor(II)-oxid 1104
Bor(II)-säure 1107
Bor(III)-ammine 1115
Bor(III)-halogenide 1098
Bora (Nomenklatur) 1126
Boraalkane 1126
Boraalkene 1126, 1130
Boraalkine 1126
Borabenzol 1131
Boracarbide 1049
Boracit 1043
Boracyclobuten 1131
Boranate (veralt.) 1054, 1084
Borandiyle 1126, 1130
Boran-Donoraddukte 1055
Borane 1054, 1126
arachno- 1059
Bindungsenergien 1061
Bindungsverhältnisse 1060
Boratomgerüste 1059
closo- 1059
conjuncto- 1060
Geschichtliches 1054
höhere 1073
organische Derivate 1132
Hetero- 1089
hypho- 1059
Nichtmetalla- 1094

Borane (Fortsetzung)
nido- 1059
noch höhere 1081
Darstellung 1081
Nomenklatur 1054
phys. Kenndaten (Tab.) 1074
Physiologisches 1054
Strukturen 1055
Systematik 1054
Überblick 1074
Valenzstrichformeln 1061
Regeln 1062
Boran-Kation(en) 1055
Boratomgerüste 1059
Boran-Komplexe 1836
Borantimonid 1123
Boranuid 2024
Boranyle 1126, 1130
Borarsenat 1109
Borarsenid 1047
Borata (Nomenklatur) 1126
Borataalkene 1126, 1130
Borataalkine 1126, 1130
Boratabenzol 1131
Borate 1108, 1126
Boratomkäfige 1058
Borax 1043, 1109
Boraxperle 1109
Borazane 1111
Borazene 1111
Borazin(e) 1111, 1115
chemische Eigenschaften 1116
Derivate 1116
Di-Ionen 1118
Metall-π-Komplexe 1117
physikalische Eigenschaften 1116
Borazole (veralt.) 1111
Borazon 1114
Borcarbid(e) 1125
kohlenstoffreiche 1046
Borcarbid $B_{13}C_2$ 1046
Borcarbid $B_{24}C$ 1046
^{10}Bor-Cluster
i. .d. Krebstherapie 1043
Bordisulfid 1110
Borenate 1126, 1130
Borene 1126, 1130
Borenium-Ionen 1121, 1126, 1129
Borepan 1127
Borepin 1131
Borfasern 1043
Borfluoride
niedere 1103
Borgruppe 1042
Borhalogenide 1097
phys. Kenndaten (Tab.) 1097
Strukturen 1097
Systematik 1097
borhaltige Aromaten 1131
Borheterocyclen
Nomenklatur 1118
ungesättigte 1131
Boride 1047
Darstellung 1048
Eigenschaften 1048
Strukturen 1049
Verwendung 1051
Borido-Komplexe
v. Metallcarbonylen 1793
Borinan 1127
Borinium-Ionen 1121
Borinsäuren 1129
Bor-Ionen 1047
Boriren 1131
Bormineralisierung 1043
Bormodifikationen 1044
mit Heteroatomen 1046
Strukturen 1046
Bormonofluorid
monomeres 1103
Bormonohalogenide 1097
Bornit 1433, 1637
Bornitrid(e) 1046, 1113
hexagonales 1113
kubisches 1114
α-Bornitrid
Eigenschaften 1113
Verwendung 1114
β-Bornitrid
Eigenschaften 1114
γ-Bornitrid 1114
Borolan 1127
Boroldiid 1131
Borolyl
a. Komplexligand 1862
Boronium-Ionen 1121, 1129
Boronsäuren 1129
Borosilicate 958
Boroxid(e) 1047, 1104
Boroxidglas 1104
Boroxin 1107
Borphosphat 970, 1109
Borphosphid(e) 1047, 1124
Borphosphin(e) 1123, 1125
Borsäure 1105
alkalimetrische Titration 1106
Eigenschaften 1105
komplexe Säuren 1106
niederwertige 1107
Verwendung 1107
Borsäureester 1107
Borsauerstoffsäuren 1105
Borselenide 1110
Bor/Silicium
Schrägbeziehung 1053
Bor-Stickstoff-Heterocyclen 1118
Borsuboxide 1104
Borsulfid(e) 1047, 1110
Strukturen 1110
Bortribromid 1101
Bortrichlorid 1101
Addukte 1101
Eigenschaften 1101
Bortrifluorid 1098
Addukte 1099
Eigenschaften 1099
Verwendung 1100
Bortrifluorid-Hydrate 1099
Bortrifluorid-Komplexe 1099
Bortrihalogenide 1097
Bortriiodid 1102
Bortrioxid 1104
Bortriperchlorat 1109
Borwasserstoffe 1054
Boryl-Anionen 1126, 1130
Borylen(e) 1126, 1130, 2023
Aminoderivate 1123
Borylen-Komplexe 1130
Boryl-Kationen 1126, 1129
Boryl-Komplexe 1129, 1130
Boryl-Radikale 1126, 1130
Bosch-Löcher 664
Bose-Einstein-Statistik 1427
Bosonen 347, 1427, 1903
Boudouard-Gleichgewicht 897
Boulangerit 823, 1003
Bournonit 823
Boyle-Mariotte'sches Gesetz 31
Brackett-Serie 106
Braggit 1722
Bragg'sche Gleichung 128
Brannerit 1949
Branntkalk 1243
Brauchwasser 527
Brauneisenstein 1636
Braunit 1607
Braunkohle 863
Braunspat 1232
Braunstein(e) 1607, 1615
Bravais-Gitter 128
Bray-Liebhafsky-Reaktion 373
Brechweinstein 848
Breithauptit 823, 1709
Bremerblau 1447
Bremsstrahlung 108
Bremssubstanzen 1923
Brennelemente 1923
Brennen 979
v. Keramiken 979
Brennstäbe 1923
Brennstoff
interzellulärer 707
Brennstoffzellen 238, 269
Typen 270
Brexan 771
Brillanten 870
Brin'sches Bariumperoxid-Verfahren 499, 540
Britanniametall 1006
Brönsted-Basen 240, 242
Stärke von 245
Brönsted-Säuren 240, 242
Stärke von 245
Brom 438
chemische Eigenschaften 439
Darstellung 439
Fluoridoxide 490
Geschichtliches 438
Isotope 439
Koordinationszahlen 448
Name 438
Oxidationsstufen 447
Oxide 487
physikalische Eigenschaften 439
Physiologisches 438
Sauerstoffsäuren 472
Verwendung 440
Vorkommen 438
Bromamin 701
Broman 2023
Bromargyrit 438, 1453
Bromate 473
Bromatometrie 473
Bromazid 704
Bromborylen 1103
Bromchlorid 457
Bromcyan 913
Bromfluorid 457
Bromide 455
Physiologisches 438

Bromido 2021
bromige Säure 472
Bromite 472
Bromo 2021
Bromometrie 473
Bromosyl 2028
Bromosylfluorid 491
Bromosyltrifluorid 491
Bromoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 480
Systematik 480
Brompentafluorid 459
Bromsäure 473
Bromsilbergelatine 1464
Bromthymolblau 201
Bromtrifluorid 459, 460
Bromwasser 439
Bromwasserstoff
chemische Eigenschaften 455
Darstellung 454
physikalische Eigenschaften 455
Physiologisches 454
Verwendung 455
Bromwasserstoffsäure 455
Bromyl 2028
Bromylfluorid 491
Bronzefarbe 1438
Bronzen 1438, 1766
hexagonale 1595
kubische 1595
tetragonale 1595
Bronzezeit 1438
Brookit 1521
Brucit 1231
Brückenwasserstoffatome 155
Brüter 1925
Brunauer-Emmett-Teller-Methode 868
Brutprozess 1925
Brutreaktoren 1925
Btp (Abk.) 917
Buckminsterfulleren 871
Bullrichsalz 1291
Bunsenbrenner 889
Buntkupfererz 1433
Buntpigmente 978
chromhaltige 1569
cobalthaltige 1689
eisenhaltige 1653
siliciumhaltige 973
titanhaltige 1528
wichtige Wirtsgitter 1528
Butadien 887
a. Komplexligand 1842
anorganisches 1121
Butadien-Komplexe
Bindungsverhältnisse 1843
Strukturen 1842
Butadienoligomerisation 1721
Butan 887
anorganisches 1121

C

C_{2v}-Fulleren-78 872
Caboanhydrase 1495
Cadet'sche Flüssigkeit 854
Cadmate 1492
Cadmium 1483
chemische Eigenschaften 1487
Darstellung 1486
Geschichtliches 1484
in Verbindungen 1488
Isotope 1484
Koordinationszahlen 1489
Name 1484
organische Verbindungen 1496
Oxidationsstufen 1488
physikalische Eigenschaften 1487
Physiologisches 1484
Potentialdiagramme 1489
Verwendung 1488
Vorkommen 1483
Cadmium(I)-Verbindungen 1495
Cadmium(II)-Verbindungen 1489
Cadmiumblende 1484
Cadmiumcarbid 1495
Cadmiumcarbonat 1484
Cadmiumchalkogenide 1491
phys. Kenndaten (Tab.) 1490
Cadmiumdiazid 1491
Cadmiumdichlorid-Struktur 126
Cadmiumdicyanid 1491
Cadmiumdihydrid 1489
Cadmiumdihydroxid 1492
Cadmiumdiiodid-Struktur 126
Cadmiumdiorganyle 1496
Derivate 1497
Strukturen 1496
Cadmiumhalogenide
Eigenschaften 1490
phys. Kenndaten (Tab.) 1490
Cadmium-Nickel-Akkumulator 1711
Cadmiumoxid 1492
Cadmiumpentelide 1494
Cadmiumpigmente 1494
Cadmiumselenid 1494
Cadmiumstaub 1485
Cadmiumsulfat 1493
Cadmiumsulfid 1494
Cadmiumtellurid 1494
Cäsium 1270
chemische Eigenschaften 1275
Darstellung 1273
Geschichtliches 1270
Häufigkeiten 1270
Isotope 1272
Name 1270
Physiologisches 1271
Vorkommen 1271
Cäsiumaurid 1478
Ammoniakat 1479
Cäsiumfluorid 450
Cäsiumfluoroargentat(IV) 1463
Cäsiumfluorsulfat 458
Cäsiumhydrid 1279
Cäsiumhydroxid 1284
Cäsiumsuboxide 1286
Cahn-Ingold-Prelog'sche Sequenzregel 2030
Calaverit 617, 1466
Calcinieren 1139, 1230
Calcit 1237, 1249
Calcium 1236
chemische Eigenschaften 1239
Darstellung 1238
Geschichtliches 1236
Häufigkeit 1236
Calcium (Fortsetzung)
Isotope 1237
Name 1236
physikalische Eigenschaften 1238
Physiologisches 1237
Verwendung 1239
Vorkommen 1236
Calciumacetylenid 1247
Calciumbicarbonat 1249
Calciumcarbid 1247
Calciumcarbonat 1249
Modifikationen 1249
Verwendung 1250
Calciumcarbonat-Typ
v. Flüssen 526
Calciumcyanamid 914, 1248
Calciumdichlorid 1242
Lösungsenthalpien 1242
Verwendung 1242
Calciumdichlorid-Struktur 126
Calciumdifluorid 1241
Verwendung 1242
Calciumdihydrid 1240
Calciumdihydrogenphosphat 799
Calciumdihydroxid 1243
Calciumhydrogencarbonat 1249
Calciumhydrogenphosphat 799
Calciumhydrogensulfit 581, 1252
Calciumhydroxid 1243
Verwendung 1244
Calciumhypochlorit 468
Calcium-hypochlorit-chlorid 468
Calciumnitrat 1248
Calciumnitridchlorid 1242
Calciumoxid 1243
Verwendung 1244
Calciumphosphate 744, 799
als Dünger 800
Calciumpolysulfide 1244
Calciumsilicium 919
Calciumsulfat 1251
Modifikationen 1251
Verwendung 1252
Calciumsulfat-Typ
v. Flüssen 526
Calciumsulfid 1244
Calcurea 672
Calgon 807
Caliche 1289
Californium 1949
Erzeugung 1953
Calutron-Verfahren 66
Campher 38
Cancrinit 971
Candela
Definition 1997
Carbaalane 1177
Strukturen 1178
Carbaborane 1090
Carbaboransäure 252
Carbaboride 1049
Carbaluminierung 1170
Carbamid 672
Carbaminsäure 906
Carban 2023
Carba-*nido*-decaborane 1093
Carba-*nido*-hexaborane 1092
Carba-*nido*-nonaborane 1093
Carba-*nido*-octaborane 1093
Carba-*nido*-tetraboran 1093

Carba-*nido*-undecaborane 1093
Carban-Komplexe 1824
Carbatetraborane 1136
Carbatriborane 1134
Carbene 888, 904
  Amino- 904
  Arduengo- 904
  nucleophile 904
  Quellen für 1511
Carben-Komplex(e) 1824, 1829
  elektrophile 1829
  erster 916
  nucleophile 1829
Carbenoide
  Lithium- 1269
Carbid(e) 884, 1247
  Einlagerungs- 885
  interstitielle 885
  kovalente 885
  metallartige 885
  salzartige 884
Carbidoborate 1125
Carbidofen 1247
Carbido-Komplexe 878
  v. Metallcarbonylen 1792
Carbine 888
Carbin-Komplex(e) 1824, 1832
  erster 916
Carbobromierung 1524, 1755
Carbochlorierung 1524, 1755
Carbodiimid 914
Carbolithiierung 1265
carbon 23
Carbon(VI) 865
Carbonados 869
Carbonate 904
  neutrale 906
  primäre 906
  saure 906
  sekundäre 906
Carbonate(-II) 904
Carbonate(II) 904
Carbonate(IV) 904
Carbonat-Komplexe 895
carbon black 867
Carbonisieren 1139
Carbonitric-Verfahren 800
Carbonsäuren 908
  Organylderivate 903
carbon-tubes 864
Carbonylcyanometallate 1760
Carbonyldibromid 892
Carbonyldichlorid 892
Carbonyldihalogenide
  gemischte 891
Carbonylhalogenide 906
Carbonylmetallate 1796
  Darstellung 1802
  Eigenschaften 1803
  gemischte 1800
  höherkernige 1802
  hochreduzierte 1800
    Darstellung 1803
  homoleptische
    Systematik 1800
  mehrkernige 1799
    Strukturen 1801
  Strukturen 1799
  Verwendung 1804
Carbonylolefinierung 1172
Carbonyltrifluorphosphan-Komplexe 1817
Carboplatin 1731
Carborane 1090
Carborund 878
Carborundum 985
Carbosilane 987
Carbothermisches Reduktions-Verfahren 982
Carboxim 913
Carboxyhämoglobin 896
Carboxylgruppe 903
Carboxypeptidase A 1495
Carlsbergit 1771
Carnallit 433, 1225, 1271
Carnallitregion 1271
Carneol 950
Carnotit 1238, 1542, 1949
Caro'sche Säure 601
***β*-Carotin** 511
Casale-Verfahren 664
Cassiopeium 1929
Cassius'scher Goldpurpur 1469
Castner-Keller-Verfahren 912
Castner-Keller-Zelle 434
Castner-Verfahren 866, 1272
Catalase(n) 536, 1636, 1662
catena 2019
Catenisierung 1009
$CaTiO_3$-Struktur 126
CC-Aktivierung 1836
***σ*-CC-Metallkomplexe** 1835
$CdCl_2$-Struktur 1229
CdI_2-Struktur 1231
Cellulose 909
Celsiustemperatur 528
Cementation
  v. Eisen 1642
Cementit 1639, 1643, 1659
Cementit-Struktur 1659
Cer 1928
  Geschichtliches 1929
  Name 1928, 1929
Cerimetrie 1940
Cerit 1514, 1928
Ceriterde 1928
Ceriterden 1514, 1930
Cermets 979, 1602
Cermet-Schicht 712
CERN 1902
Ceruloplasmin 1450
Cerussit 1003, 1024
CFKW 523, 892
Cf-PDMS 1967
$^{252}_{98}$Cf-Plasma-Desorptions-Massenspektroskopie 1967
CF-Theorie 1354
Chabasit 971
CH-Aktivierung 1834
Chalcedon 950
Chalkogen(II)-säuren 638
Chalkogen(IV)-säuren 638
Chalkogen(VI)-säuren 638
Chalkogen-Anionen
  Darstellung 624
  Strukturen 624
Chalkogenate 638
Chalkogenate(IV) 638
Chalkogenate(VI) 638
Chalkogene 302, **497**
  Gruppe der 497
  Häufigkeiten 497
  Namen 497
Chalkogenide
  heterovalente 648
  kovalente 648
  nicht-klassische 624
  Typen 624
Chalkogenidierung 649
Chalkogenierung 649
Chalkogenige Säuren 638
Chalkogenite 638
Chalkogen-Kationen 622
  Strukturen 623
Chalkogenoaluminate 1166
Chalkogenophosphorsäuren
  kondensierte
  Halogenderivate 809
Chalkogenosilane
  organische 988
Chalkogenotetrelane
  schwere 1041
Chalkogenotrielate 1197
Chalkogenoxide
  phys. Kenndaten (Tab.) 635
  Strukturen 636
Chalkogensäuren 638
Chalkogensauerstoffsäuren 638
  allg. Eigenschaften 639
  Potentialdiagramme 639
Chalkogenverbindungen
  Bindungsverhältnisse
    (allgem.) 648
    (Übersicht) 649
  Darstellung (allgem.) 649
  Eigenschaften (allgem.) 650
  Oxidationsstufen 647
  Strukturverhältnisse (allgem.) 647
  Summenformeln 647
  Systematik 646
  Überblick 646
chalkophil 78
Chalkopyrit 540, 1433, 1637
Chalkosin 1433
Chalkosphäre 79
Chalkostibit 823
Chamäleon
  mineralisches 1618
Chaoit 865
Chapman-Mechanismus 517
Charge-Transfer-Bande(n) 166, 1369
Charge-Transfer-Komplexe 159, 165
  isolierbare 165
Charge-Transfer-Übergänge 176, 1369
  b. Actinoid-Ionen 1956
Chauvin-Mechanismus 1606
Chelat-Effekt 1330
  Größe des 1331
  mehrzähnige Liganden 1331
  Ursachen 1331
Chelat-Komplexe 1320
  Komplexstabilität 1332
Chelatliganden 1320
  rein anorganische 1320
Chelatometrie 1332
Chelatringe 1320
Chemical Vapor Deposition 867
  metal-organic 854

Chemical Vapor Transport 1409
Chemie
analytische 11
Bioanorganische 1316
Festkörper- 1401
heiße 1966
Kolloid- 1402
Magneto- 1410
Metallorganische 916
Nanophasen- 1402
Oberflächen- 1402
Organische 863
Chemieanhydrit 1251
Chemiefasern 967
Chemiegips 1251
Chemienobelpreise 2011
chemische Bindung(en) 112
chemische Ionisation 63
chemische Laser 179
chemische Reaktion(en)
Massenverhältnisse 15
Volumenverhältnisse 20
Chemolumineszenz 751
Chevrel-Phasen 1589
Chilesalpeter 440, 651, 1289
Chinesischweiß 1492
Chiolith 430, 1151
Chips 923
Chiralität 407
Chiralitätsisomerie 326, 407
Chiralitätssymbol 2030
Chiralitätszentrum 408, 409
Chloanthit 822, 1709
Chlor 433
chemische Eigenschaften 437
Darstellung 433
Fluoridoxide 490
Geschichtliches 433
Gewinnung
aus Chlorwasserstoff 436
aus Natriumchlorid 433
durch HCl-Elektrolyse 436
Isotope 433
Koordinationszahlen 447
Name 433
Oxidationsstufen 447
Oxide 482
physikalische Eigenschaften 436
Physiologisches 433
Sauerstoffsäuren 466
Verwendung 438
Vorkommen 433
wirksames 468
Chloralkali-Elektrolyse 433
Geschichtliches 434
Chloramin(e) 697
Allgem. z. Darst. 697
Aminierungen mit 699
Chlorierungen mit 699
Darstellung 698
Eigenschaften 698
Substitutionsreaktionen 699
Chlorammonium-Ion 699
Chloran 2023
Chlorargyrit 1453
Chlorat
analytischer Nachweis 483
Chloratome 523
Chlorazid 704
Chlorborylen 1103
Chlorcyan 913
Chlordioxid 486
chemische Eigenschaften 484
Darstellung 482
physikalische Eigenschaften 483
Verwendung 485
Chlorfluorid 457
Chlorfluorkohlenwasserstoffe 892
i. d. Erdatmosphäre 523
Chlorid(e) 453
Physiologisches 433
qualitativer Nachweis 1457, 1570
quantitative Bestimmung 1457
Chlorido 2021
chlorige Säure 468
Salze 469
Chlorin 1232
Chlorinität 526
Chlorite
Eigenschaften 469
Chlorkalk 468
hochprozentiger 468
Chlorknallgas 390
Kettenreaktion 390
Chlorknallgasreaktion 437
Chlormonoxid 485
Chloro 2021
Chlorophyll(e) 511, 1232
Chlorosyl 2028
Chloroschwefelsäure 591
Chlorosulfate 591
Chlorosylfluorid 491
Chlorosyltrifluorid 491
Chloro-tris(triphenylphosphan)rhodium(I) 1700
Chloroxide
phys. Kenndaten (Tab.) 480
Systematik 480
Chlorpentafluorid 459
Chlorphosphonsäure 803
Chlorsäure
Darstellung 469
Eigenschaften 470
Redoxmechanismen 483
Salze 470
Chlorschwefel 567
Chlorsilbergelatine 1464
Chlorsulfonsäure 591
Chlortetraoxid 487
Chlortrifluorid 459, 460
Chlortrioxid 486
Chlorwasser 437
Chlorwasserstoff 52
chemische Eigenschaften 453
Darstellung 452
physikalische Eigenschaften 453
Physiologisches 452
Verwendung 454
wässrige Lösung 52
Chlorwasserstoffsäure 453
Chloryl 2028
Chlorylchlorid 485
Chlorylfluorid 491
Chlorylperchlorat 487
Chloryltrifluorid 491
***σ*-CH-Metallkomplexe** 1833
freier Alkane 1834
Chrom 1562
chemische Eigenschaften 1565
Chrom (Fortsetzung)
Darstellung 1563
auf chemischem Wege 1563
auf elektrochem. Wege 1564
Geschichtliches 1562
in Verbindungen 1565
Isotope 1562
Koordinationszahlen 1566
Legierungen 1565
Name 1562
organische Verbindungen 1581
Oxidationsstufen 1565
physikalische Eigenschaften 1565
Physiologisches 1562
Potentialdiagramme 1566
quantitative Bestimmung 1569
Verwendung 1565
Vorkommen 1562
Chrom(I)-organyle 1582
Chrom(II)-acetat 1578
Chrom(II)-halogenide
Komplexe 1578
Redoxverhalten 1577
Chrom(II)-hydride
Addukte 1577
Chrom(II)-Komplexe 1579
klassische high-spin- 1579
klassische low-spin- 1579
nichtklassische 1579
Chrom(II)-organyle 1581
Chrom(II)-oxalat 1578
Chrom(II)-sulfat 1578
Chrom(II)-Verbindungen 1577
dinukleare Bindungsverhältnisse 1580
Chrom(II,III)-oxid 1578
Chrom(III)-Komplexe 1576
Chrom(III)-organyle 1581
Chrom(III)-oxid 1564, 1574
Herstellung aus Dichromat 1564
Verwendung 1575
Chrom(III)-sulfat 1575
Chrom(III)-Verbindungen 1573
Nachweis 1567
Chrom(IV)-organyle 1581
Chrom(IV)-peroxid 1573
Chrom(IV)-Verbindungen 1571
Chrom(V)-halogenidoxide 1571
Chrom(V)-Verbindungen 1571
Chrom(VI)-halogenidoxide 1569
Chrom(VI)-oxid 1569
Chrom(VI)-peroxid
Ether-Anlagerungsverb. 1570
Chrom(VI)-Verbindungen 1567
Chromalaun(e) 1165, 1575
Chromate
Kondensations-Verhalten 1567
Nachweis 1570
Redox-Verhalten 1568
Regenerierung 1567
Säure-Base-Verhalten 1568
Verwendung 1569
Chromate(III) 1575
Chromate(IV) 1572
Chromate(V) 1571
Chromate(VI) 1567
Chromatogramm
Entwickeln 11
Chromatographie 10
Adsorptions- 10

Chromatographie (Fortsetzung)
Dünnschicht- 11
Flüssigkeits- 11
Gas- 11
Geschichtliches 10
Hochdruckflüssigkeits- 11
Papier- 11
Säulen- 9, 11
Verteilungs- 11
Chromchalkogenide 1574
Chrom-Chrom
Vierfachbindung 1580
Chromdichlorid 1577
Chromdicyanid 1578
Chromdihydroxid 1578
Chromdioxid 1572
Chromeisenstein 1562
Chromgelb 1025
Chromgerbung 1575
Chromgrün-Pigmente 1569
Chromgruppe 1307, **1562**
Elemente
Häufigkeiten 1562
vergl. Betrachtungen 1585
Chromhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1572
Chromhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1572
Chromit 1162, 1562
Chromite 1575
Chromitspinelle 1162, 1575, 1578
Chromnickelstahl 1645, 1711
Chromocen 1851
chromoelektrische Kräfte 85
Chromophore 175
Chromorange 1569
Chromorganyle
niedrigwertige 1582
Chromoxid 1578
Chromoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1572
Chrompentafluorid 1571
Chromrot 1025, 1569
Chrom-Rutil-Gelb 1528
Chromsäure 1568
Chromschwefelsäure 1568
Chromsesquisulfid 1576
Chromstähle 1645
Chromsulfat
basisches 1575
Chromsulfide 1576
Chromtetrafluoridoxid 1570
Chromtetrahalogenide 1571
Chromtrichlorid 1573
Donoraddukte 1574
Eigenschaften 1573
Hexahydrat 1573
Chromtrichlorid-Struktur 126, 1573
Chromtrihydroxid 1574
Chromtrioxid 1569
Chromüberzüge 1564
Chromverbindungen
niedrigwertige 1577
Chromylchlorid 1569
Chromylfluorid 1570
Chrysoberyll(e) 1162, 1216
Chrysolith 963
Chrysopras 950
Chrysotil 966, 967
Verwendung 967
Cibachrome 1466
CIP-Regel 2030
cis (Präfix) 412, 678
***cis*-Effekt** 1384, 1390
***cis*-Form** 412, 1344
***cis*-Δ-Form** 1347
***cis*-Λ-Form** 1347
***cis*/*cis*/*cis*-Enantiomerenpaar** 1346
***cis*/*cis*/*trans*-Form** 1346
***α*-*cis*-Form** 1345
***β*-*cis*-Form** 1345
Cisplatin 1731
***cis*/*trans*/*cis*-Form** 1346
cis-trans-Isomerie 326, 412
Citrin 950
Clathrasile 973
Clathrate 420
Clathrathydrate 530
Claudetit 823, 841
Claude-Verfahren 664
Clausthalit 617, 1026
Claus-Verfahren 542
Clerici-Lösung 1182
closo (Präfix) 1059, 2025
***closo*-Borane** 1059
***closo*-Carbaborane** 1090
Eigenschaften 1091
Cluster 1430
arachno- 926
Carbonyl-Typ 1324
closo- 926
Definition 149
elementoide 149
full-shell- 1325
Geschichtliches 149
geschlossene 926
Halogenid-Typ 1324
Ikosaederfragment- 1327
im engeren Sinne 150
intermetalloide 1009
metalloide 149
nackte 150
nido- 926
weitere Spezifikationen 150
Clusterkern 150
Clustermetalle 1324
Clusterregel 926
Clusterschalen
gefüllte 1549
hohle 1549
Clusterspaltung 1887
Clusterverbindungen 149
Clusterzentren
antikuboktaedrische 1325
Bau 1325
Bindungen 1324
ikosaedrische
Vergrößerung 1327
kuboktaedrische 1325
mehrschalige 1325
Strukturen 1325
CNO-Zyklus 1917
coated particles 1926
Cobalamine
Reaktivität 1694
Strukturen 1693
Cobalt 1681
-erze 1681
Abtrennung 1690
anorg. Verbindungen 1683
Cobalt (Fortsetzung)
chemische Eigenschaften 1682
Darstellung 1681
Geschichtliches 1681
in der Biosphäre 1693
in Verbindungen 1682
Isotope 1681
Koordinationszahlen 1683
Legierungen 1682
Nachweis 1689
Name 1681
organische Verbindungen 1694
Oxidationsstufen 1682
physikalische Eigenschaften 1682
Physiologisches 1681
Potentialdiagramme 1682
Verwendung 1682
Vorkommen 1681
Cobalt(II)-acetat 1689
Cobalt(II)-aluminatspinell 1689
Cobalt(II)-hydroxid 1687
Cobalt(II)-Komplexe 1687
magnetisches Verhalten 1692
optisches Verhalten 1692
Stabilitäten 1691
Überblick 1691
Cobalt(II)-nitrat 1689
Cobalt(II)-oxid 1686
Cobalt(II)-sulfat 1689
Cobalt(II,III)-oxid 1686
Cobalt(III)-hydroxid 1687
Cobalt(III)-Komplexe 1687
m. sauerstoffhalt. Liganden 1688
optisches Verhalten 1691
Überblick 1690
Cobalt(III)-nitrat 1689
Cobalt(III)-oxid 1686
Cobalt(III)-oxid-Hydrat 1687
Cobalt(III)-sulfat 1689
Cobalt(IV)-oxid-Hydrat 1687
Cobalt(IV)-Verbindungen 1694
Cobalt(V)-Verbindungen 1694
Cobaltalaun 1689
Cobaltammine 1690
Cobaltate 1689
Cobaltate(II) 1687, 1689
Cobaltazide 1686
Cobaltblau 1682
Cobaltchalkogenide 1686
Cobaltcyanide 1685
Cobaltdichlorid 1685
Cobaltdicyanid 1685
Cobaltdihydroxid 1687
Cobaltglanz 1681
Cobaltglas 1682, 1689
Cobaltgruppe 1307, 1635, **1681**
Elemente
Häufigkeiten 1681
Vergleich m. Nachbarelementen 1698
Cobalthalogenide
Komplexe 1685
phys. Kenndaten (Tab.) 1684
Cobalthydride 1683
Donoraddukte 1684
Cobalthydroxide 1687
Cobalthydroxidoxid 1687
Cobaltiake 1690
Cobalticinium 1856
Cobaltit 1681

Cobaltkies 1681
Cobaltmonoxid 1686
Cobaltnitride 1690
Cobaltocen 1694, 1851
Cobaltorganyle 1694
a. Katalysatoren 1695
Donoraddukte 1694
Cobaltoxide 1686
phys. Kenndaten (Tab.) 1684
Cobalt-Salze 1689
Cobaltselenide 1689
Cobaltsulfide 1689
Cobalttelluride 1689
Cobalttriade 1635
Cobalttrifluorid 1685
Cobalttrihydroxid 1687
Cobaltverbindungen
niedrigwertige 1683
Cölestin 541, 1237, 1252
Coenzyme 1693
Coesit 950
Struktur 953
Cofaktoren 1693
Coffinit 1949
Colemanit 1043, 1105, 1109
Collman's Reagens 1804
Columbit 1553
Columbium (Cb) (veralt.) 1553
Compound-Kern 1915
Comptoneffekt 1890
cone angle 819
conjuncto (Präfix) 1060
***conjuncto*-Borane** 1060
Cooperit 1722
Cooper-Paare 1427
Corannulen 873
Cordierit 977
core
eines Reaktors 1924
Coronanden 1293
Corrin-Ligand 1693
Coulomb (Einh.) 59
Definition 1997
Covellin 1450
Cp* (Abk.) 917
Cp-Kondensationsmethode 1866
Cracken 263
Crackung 899
$CrCl_3$-Struktur 126, 1573
Cristobalit 950
α- 951
Strukturen 952
β- 951
Strukturen 952
Darstellung 951
Hoch- 951
Tief- 951
Croceo (Präfix) (veralt.) 1316
Crookerit 1179
Crypt-222 1293
Cryptanden 1293
Cryptatium 1279
Crystex 545
CsCl-Struktur 125
CT-Bande(n) 166
CT-Komplexe 165
CT-Übergang 1369, 1374
Cu_3Au-Struktur 1437
CuAu-Struktur 1437
Cuban 888
Cubanit 1433
Cullinan 869
Cuprate(II) 1447
Cuprate(III) 1451
Cuprit 1434
Cuprite 1447
Cupronickel 1711
Curie (Ci) (Einheit) 1895
Curie-Konstante 1414
Curie's ches Gesetz 1414
Curie-Temperatur
ferrimagnetische 1419
ferroelektrische 1420
ferromagnetische 1417
Curie-Weiß'sches Gesetz 1414
Curium 1948
Erzeugung 1953
Geschichtliches 1948
Name 1948
Cu-Typ
Metallstrukturen 119
CVD 867
CVT 1409
Cyanamid 914
Cyanamid-Ion 914
Cyanate 913
Cyanato-Komplexe 914
Cyanid 912
Cyanidabbau
v. Polythionaten 599
Cyanid-Ion
als Komplexligand 1759
Cyanidlaugerei 1453
Goldgewinnung 1467
Cyanido 2021
Cyanido-Komplexe 912
Cyanidverschiebungssatz 685
Cyanisocyan 911
Cyano 2021
Cyanocobalamin 1694
Cyanoguanidin 914
Cyanohalogenometallate
der Übergangsmetalle 1760
Cyano-Komplexe 912
Cyanometallate
Darstellung 1761
der Übergangsmetalle 1759
mehrkernige 1760
elektronengesättigte 1760
Strukturen 1760
Cyan-Radikale 911
Cyansäure 913
Cyanursäure 913
Cyanursäureamid 914
Cyanursäurehalogenide 912
Cyanverbindungen 911
Cyanwasserstoff 911
Verwendung 912
Cyanwasserstoffsäure 383
cyclo (Präfix) 2019, 2025
Cycloadditionen 388
Cycloalkane 888
Cycloalkene 888
Cyclobutadien
anorganisches 1117
Quelle für 1871
Cyclobutadiendiid
a. Komplexligand 1868
Cyclobutadieneisentricarbonyl
1871
Cyclobutadien-Komplexe 1868
Darstellung 1871
Geschichtliches 1868
Strukturverhältnisse 1869
Cyclobutan
anorganisches 1117
Cyclobutendiid 1837
Cyclobutenylium 1131
1,5,9-Cyclododecatrien
a. Komplexligand 1838
Cycloheptatrienyl 888
Cycloheptatrienylium
a. Komplexligand 1868
Cycloheptatrienyl-Komplexe 1868
Darstellung 1871
Strukturverhältnisse 1869
Cyclohexadien
a. Komplexligand 1842
Cyclohexan(e) 888
anorganische 1116, 1117
Konformere 413
Cyclohexanonoxim 721
Cyclohexin
a. Komplexligand 1847
Cyclometallierungen 1835
Cyclonium 1929
1,4,7-Cyclononatrien
a. Komplexligand 1838
1,5-Cyclooctadien
a. Komplexligand 1838
Cyclooctatetraen
anorganisches 1117
Cyclooctatetraendiid
a. Komplexligand 1868
Cyclooctatetraen-Komplexe 1868
Darstellung 1872
Strukturverhältnisse 1870
Cyclooctatriendiid 1837
a. Komplexligand 1847
***cyclo*-Oligophosphorsäuren** 792, 804, 806
Cyclopentadien 888
a. Komplexligand 1842
Cyclopentadienid 658, 888, 1131, 1837
a. Komplexligand 1850
Cyclopentadienylierungs-Reagens 1203
Cyclopentadienylkalium 1850
Cyclopentadienyl-Komplexe
arenanellierte 1862
Strukturen 1863
Bindungsverhältnisse 1854
Geschichtliches 1850
heteroatomsubstituierte 1862
Strukturen 1863
heteroleptische 1857
homoleptische 1850
phys. Kenndaten (Tab.) 1851
Systematik 1851
Strukturen 1852
Cyclopentadienylmetallcarbonyle 1859
Darstellung 1861
Eigenschaften 1861
Strukturen 1860
Systematik 1860
Cyclopentadienylmetallcarbonylhydride 1861
Cyclopentadienylmetallchalkogenide 1859

Cyclopentadienylmetallhalogenide 1859
Derivate 1859
Eigenschaften 1859
Cyclopentadienylmetallhydride 1858
Darstellung 1858
Eigenschaften 1859
Strukturen 1858
Cyclopentadienyl-Metallkomplexe 1850
Cyclopentadienylmetallnitrosyle 1862
Eigenschaften 1862
Cyclopentadienylmetallpentelide 1859
Cyclopentadienylplatintrimethyl 1740
Cyclopentadienylrheniumtrioxid 1634
***cyclo*-Phosphazen-Komplexe** 815
***cyclo*-Phosphene** 773
***cyclo*-Phosphide** 768
Cyclopropenylium 1131, 1837
a. Komplexligand 1868
Cyclopropenyl-Komplexe 1868
Darstellung 1871
Geschichtliches 1868
Strukturverhältnisse 1869
Cycloreversionen 388
Cyclosilane 937
Cyclosilazane 988
Cyclosilicate 958
natürliche 963
Cyclosiloxane 988
Cyclosilthiane 988
Cyclotetrasilendiide 998
Cyclotetrasilene 998
Cyclotrialanyl-Radikal 1175
Cyclotriborsäure 1107
***cyclo*-Triphosphate** 806
Cyclotrisilene 998
Cyclus 388
Cystein 915
Cytochrom-c-Oxidase 1450
Cytochrome 1636, 1662, 1663
Cytochromoxidase 1663
Cytosin 163, 915
CZ-Verfahren 920
Czochralski-Ziehen 920

D

Δ-Form 1347
***δ*-Molekülorbitale** 346
Gestalt 346
d^0-Komplexe
Strukturen 367
d^0-ML_n-Verbindungen
Strukturvorhersage 367
D_2-Fulleren-76 872
D_3-Fulleren-78 872
d^5-Elektronenkonfiguration
i. versch. Ligandenfeldern 1660
D_{5h}-Fulleren-70 872
d→d-Übergang 1369
Frequenzlagen 1372
Zahl 1370
Dampfdruckerniedrigung 37
Dampfdruckkurven 546
enantiotroper Modifikationen 546
monotroper Modifikationen 546
Daniell-Element 221, 237
elektromotorische Kraft 235
Daniell'scher Hahn 268
Darmstadtium 1978
Gewinnung 1981
Daten
kosmische 1994
Davidit 1949
Dawson-Ionen 1599
d-Block 93
d-Block-Elemente 1303
Deacon-Verfahren 436
de Broglie-Wellen 101
Debye (Einh.) 147
déca 2017
Decaaquadirhodium(II)-Ion 1703
***nido*-Decaboran(14)** 1081
Redox-Verhalten 1083
Säure-Base-Verhalten 1082
***conjuncto*-Decaboran(16)** 1083
***conjuncto*-Decaboran(18)** 1083
Decabordodecafluorid 1103
Decahydrido-*arachno*-pentaborat 1079
Decahydrido-*closo*-decaborat 1086
decákis 2017
Decamethylferrocen 1851
Decamethylmetallocene 1850
Strukturen 1851
Decamethylsilicocen 996
Decaphosphide 772
Decaschwefelmonoxid 575
Decaselen-Dikation 622
Decatellur-Dikation 623
Decawolframate 1597
Dechalkogenidierung 649
Dechalkogenierung 649
Deckoperation 181
Definitionen 1996
Grundeinheiten 1995
Deformation
Elektronenhülle 143
Degussa-Verfahren 912
Degussit 1231
Dehalogenierungen 494
Dehydroaluminierung 1168, 1170
Dehydroberyllierung 1224
Dehydroborierung 1127
Dehydrogenasen 1495
Deka (Präfix) 1996
Dekantieren 6
dekrepitieren 1282
d-Elektronenkonfiguration 1358
Möglichkeiten 1359
Deltaate 905
Deltacyclan 772
Deltapolyeder 1059, 1409
Deltasäure 905
Dendrite 1454
Denitrifikation 655
DeNO$_x$-Katalysator 711
Dep (Abk.) 917
dephlogistiert 46
Depolarisation 1488
Derivate 140
Desaktivierung
angeregter Molekülzustände 376
5′-Desoxyadenosin 1693
Desoxyhämoglobin 1662
Desoxyribonucleinsäuren 163
Monophosphatdiester 809
Desoxyribose 163
Destillat 9
Destillation
fraktionierende 9
Destillierapparatur 8
Destillierkolben 9
DESY 1902
Detonation 390
deuterierte Verbindungen
Physiologisches 533
Deuterium 273
Darstellung 273
Deuteriumoxid 273
Deuterium-Zyklus 1917
Devarda'sche Legierung 734, 1143
Dewar-Benzol
a. Komplexligand 1838
anorganisches 1119
Dewar-Borazine 1119
Dewar-Gefäß 500
Dexter-Silverton-Anionen 1599
Dexter-Silverton-Ionen 1600
dextro 2030
Dezi (Präfix) 1996
DGFRS 1978
di 2017
diagonal 316
Dialan(e) 1146, 1175
Dialanyl-Radikal 1175
Dialen(e) 1172, 1176
Dialkalimetalltetraphenylbutadien-diid 1299
Dialkylnatrat 1298
Diallylnickel 1721
Dialuminen(e) 1172, 1176
Dialuminiumdihydrid 1146
Dialuminiumoxid
monomeres 1156
Dialuminiumtetrahalogenide 1155
Dialuminiumtrioxid 1160
Gewinnung aus Bauxit 1138
Schmelzelektrolyse 1140
Dialuminiumtrioxid-Struktur 126
Dialuminiumtriselenid 1166
Dialuminiumtrisulfid 1166
Dialuminiumtritellurid 1166
Dialysator 167
Dialyse 167
Dialysegeschwindigkeit 168
Dialysekoeffizient 168
Diamagnetismus 1411, 1413
Diamant(en) 863, 1162
anorganischer 1114
Bindungsverhältnisse 868
Eigenschaften 869
Gewinnung 870
hexagonaler 869
kubischer 869
künstlicher 870
Struktur 868
Tiffany- 177
Wittelsbacher 177
Diamidoimidokieselsäure 983
Diamidoselensäure 641
Diaminoborinium 1121
Diaminoiminosilan 983
Diaminomaleinsäuredinitril 912
Diaminophosphenium-Kationen 817
Diaminosilylene 997
Diaminotetrelylene 1037
Diamminboronium 1121

Diamminboronium-tetrahydridoborat 1066
Diammoniumphosphat 800
diamond-like carbon 870
Diantimon 826
Diantimonpentaoxid 848
Diantimonpentasulfid 849
Diantimontetraoxid 849
Diantimontetrasulfid 849
Diantimontrioxid
Darstellung 847
Diantimontrisulfid 850
Diaphragma 221, 434
Diaphragma-Verfahren
Elektrodenprozesse 434
Diarsaethene 859
Diarsan 830
Diarsen(e) 826, 859
Diarsenidoborat 1123
Diarsenite 844
Diarsenpentaoxid
Darstellung 844
Diarsenpentasulfid 846
Diarsentetraoxid 845
Diarsentrioxid
Darstellung 841
Diarsentrisulfid 846
Diaspor 1137, 1159
Diastereomerenpaar 412
Diastereomerentripel 412
Diastereomerie 326, 411
Komplex- 1344
diastereotop 409
Diatomeen 919, 955
Diazaboracyclopropane 1118
1,3-Diaza-2,3-diboretidine 1118
Diazahexaborane(6) 1122
Diazan 675
Diazen 686
Diazenid-Ion 658
Diazomethan 914
Dibenzo-30-Krone-10 1293
Dibenzolchrom 1863
Dibenzolmolybdän 1863
Dibenzolwolfram 1863
Dibismaethene 859
Dibismut 826
Dibismutene 859
Dibismutpentaoxid 852
Dibismuttetraoxid 852
Dibismuttetrasulfid 852
Dibismuttrioxid 850
Dibismuttrisulfid 852
Diboran(2)
Organylderivate 1132
Diboran(4) 1070
Aminoderivate 1121
Organylderivate 1132
Diboran(e)
asymmetrische Spaltung 1066
Carbaderivate 1132
Darstellung 1063
Organylderivate 1132
pyrolytische Zersetzung 1064
Redox-Reaktionen 1070
Spaltungsreaktionen 1066
Struktur 1055
Substitutionsreaktionen 1067
symmetrische Spaltung 1066
Thermolysemechanismen 1064
Diboran(e) (Fortsetzung)
Thermolysereaktionen 1064
Geschwindigkeitsgesetz 1065
Diborataallen 1130
Diboratabenzol
a. Komplexligand 1865
1,2-Diboratabenzol 1131
2,3-Diboratabutadien 1130
Diborene 1122
1,3-Diboretan-2-id 1131
Diboride 1049
Diborirenid 1131
1,2-Diboroltriid 1131
Dibortetrabromid 1102
Dibortetrachlorid 1102
Eigenschaften 1102
Dibortetrafluorid 1102
Dibortetrahalogenide 1097
Dibortetraiodid 1102
Dibortrioxid 1104
Modifikationen 1104
Dibortrisulfid 1110
Dibromamin 701
Dibrom-Kation 445
Dibromoxid 487
Dibrompentaoxid 488
Dibrompentaphosphonium-Ion 780
Dibromtrioxid 488
Dicäsiumplatinat(−II) 1726
Dicalciumaluminatferrit 1257
Dicalciumsilicat 1257
Dicarba-*closo*-decaboran(10) 1090
Dicarba-*closo*-dodecaborane(12) 1090, 1091
Dicarba-*closo*-heptaboran(7) 1090
Dicarba-*closo*-hexaboran(6) 1090
Dicarba-*closo*-nonaboran(9) 1090
Dicarba-*closo*-octaboran(8) 1090
Dicarba-*closo*-pentaboran(5) 1090
Dicarba-*closo*-tridecaboran(13) 1090
Dicarba-*closo*-undecaboran(11) 1090
1,2-Dicarba-*nido*-pentaboran 1093
Dicarbonate 904
Dicarbonate(I) 904
Dicarbonate(II) 904
Dicarbonate(III) 904
Dicarbonate(IV) 904
Dichalkogene 622
Dichloramin
Darstellung 699
Eigenschaften 700
Dichlorborazid 1118
Dichlordioxid 485
Dichlordioxid-Kation 486
Dichlordisulfan 567
Dichlorgallan 1189
Dichlorheptaoxid 487
Dichlorhexaoxid 486
Dichlorindan 1189
Dichlor-Kation 445
Dichlormonoxid 485
Dichlorophosphorsäure 803
Dichloroxid 482
Dichlorperoxid 485
Dichlorphosphinsäure 803
Dichlorsulfan 567
Dichlortetraoxid 486
Dichlortrioxid 486
Dichromat 1567
Herst. a. Chromeisenstein 1563
Dichromat (Fortsetzung)
Nachweis 1570
Dichromatometrie 1568
Dichromsäure 1568
Dichromtrisulfid 1576
Dichte(n)
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
kritische 264
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Dicobaltrioxid 1686
Dicyan 878, 911, 1442
Dicyandiamid 914
Dicyanovanadat(0) 1551
Dicyanoxid 911
Dicyclopentadienylalkylzirconium-chloride 1541
Dicyclopentadienylmangan 1619
Dicyclopentadienyltitandihalogenide 1532
Dideuterium 345
Didym 1929
Diederebenen 184
Diederwinkel 678
Dieisentrioxid 1653
Dieisentrisulfid 1657
Dielektrizitätskonstante 55
Diels-Alder-Reaktionen 404
dien (Suffix) 2025
Dien-Komplexe
Bindungsverhältnisse 1843
Eigenschaften 1844
heteroleptische 1842
homoleptische 1842
Strukturverhältnisse 1843
Diesel 863
Diethylberyllium 1223
Diethylcadmium 1496
Diethylmagnesium 1234
Diethylphenyl 917
Diethylzink 1496
Diffusionspotential 222
Difluoramid-Ion 696
Difluoramin 696
Difluoramin-Radikale 703
Difluorammonium-Ion 696
Difluorchloramin 703
Difluordiazen 703
Difluordiimin
cis- 703
trans- 703
Difluordisulfan 564
Difluor-Kation 445
Difluorophosphat-Ion 803
Difluorophosphorsäure 802
Difluorphosphinsäure 802
Difluorsilylen 949
Insertionen 949
Difluorsulfan 565
Difluortetrasulfan 564
Difluortrisulfan 564
Digalliumtetrahalogenide 1192
Digalliumtrihalogenide 1192
Digalliumtrioxid
Modifikationen 1196
Digerman 1010
Digermanate 1019

Digermene 1038
Darstellung 1038
Strukturen 1038
Digermine 1039
Digoldmolekül-Komplex 1479
Dihalogenamine 694
Dihalogen-Anionen 446
Energieniveauschemata 445
Dihalogendisulfane 563
Dihalogen-Kationen
Energieniveauschemata 445
Dihalogenpolysulfane 563, 567
Dihalogensilylene 945, 949
Dihalogensulfane 563
Dihalogentetrelylene 1011
Dihelium
Energienieveauschema 350
Dihydratprozess 796
Dihydridoaluminiummonoboranat 1149
Dihydridogalliummonoboranat 1189
Dihydridogalliumtriboranat 1189
Dihydrogendioxid 524
Dihydrogendiphosphate 805
Dihydrogenmetaiodat 476
Dihydrogennitrit(1+) 729
Dihydrogenoxid 524
Dihydrogenphosphate 797
Dihydrogenphosphide 764
Dihydrogentetraoxid 524
Dihydrogentrinitrate 733
Dihydrogentrioxid 524
1,4-Dihydrotetrazaborole 1118
Dihydroxyacetylate 904
Dihydroxyacetylen 904, 905, 909
Dihydroxycarben 903
Dihydroxydisulfan 593
Diimidokieselsäure 983
Diimid-Verfahren 982
Diimin 686
chemische Eigenschaften 689
cis- 688
Darstellung 686
Energieniveauschema 688
Halogenderivate 702
iso- 688
physikalische Eigenschaften 687
Redox-Verhalten 689
Sulfonsäuren 742
trans- 688
Diimin-Komplexe 689
Diimindisulfonsäure 742
Diiminophosphorane 811, 816
Diiminosilan 983
diin (Suffix) 2025
Diindiumtetrahalogenide 1192
Diindiumtrihalogenide 1192
Diindiumtrioxid 1196
Diiodamin 702
Diiodhexaoxid 489
Diiod-Kation 443
Diiodpentaoxid 488
Diiodtetraoxid 489
Diiodthyroxin 440
Di-*i*-propylphenyl 917
Diiridium-Clusterionen 1705
Diiridiumtrioxid 1702
Diisocyan 911
diium (Suffix) 2024
Dikieselsäure 956
Dikkit 966
Dikohlensäure 904
Ester 906
Dikohlenstoff(I)-säure 904
Dikohlenstoff(II)-säure 904
Dikohlenstoff(III)-säure 904
Dikohlenstoff(IV)-säure 904
Dikohlenstoffdioxid 901
Dikohlenstoffdisulfid 902
Dikohlenstoffoxidsulfid 902
Dikohlenstoffsäure 904
Dikohlenstoffsauerstoffsäuren
Salze 904
Dikupfer(0)-hexacarbonyl 1440
1,1′-Dilithioferrocen 1856
Dilithiumoxid-Struktur 127
Dimanganheptaoxid 1619
Dimangantrioxid 1614
Dimercaptodithiodiboretan 1111
Dimercaptotrithiodiborolan 1111
Dimesitylnickel 1720
Dimesitylphenyl 917
Dimetallaallene 1830
Dimetallatetrahedran-Komplexe 1849
Dimethylauronium-Kation 1482
Dimethylberyllium 1223
Dimethylborinsäure 1129
Dimethylcadmium 1496
Dimethyldichlorsilan 988
Dimethylgoldazid 1482
Dimethylgoldbromid 1482
Dimethylgoldcyanid 1482
Dimethylmagnesium 1234
Dimethylmolybdän 1605
Dimethylnitrosamin
UV-Absorptionsspektrum 173
Dimethylphosphan 818
Dimethylquecksilber 1511
Dimethylwolfram 1606
Dimethylzink 1496
Dimolybdän
Energieniveauschema 1758
Dimolybdän(II)-Cluster
Reaktivität 1603
Strukturen 1603
Dimolybdän(III)-Cluster 1604
Dimolybdän-Clusterionen
Bindungsordnungen 1603
Dimolybdännonafluorid 1587
Dimolybdäntrisulfit 1601
Dimolybdat(e)
monomeres 1596
polymeres 1596
Dinassteine 980
Dinatriumdihydrogendiphosphat
Verwendung 806
Dinatriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat 799
Dinitramide 717
Dinitramid-Ion 738
Dinitramin 717
Salze 738
Dinitrid(2−) 658
Dioden
lichtemittierende 1425
Dioden-Laser 178
Diopsid 964
Dioptas(e) 963
Diorganylborane 1127
Diorganylmanganyl 1620
Diosmium-Cluster 1678
Dioxanido 2021
Dioxidan 524
Dioxomolybdän(VI)-Ion 1592
Dioxotriwolfram(IV)-Ion 1593
Dioxovanadium(V)-Salze 1546
Dioxsil 954
Dioxygen 498
Dioxygen-Monokation 507
Dioxygendifluorid
Zerfallsmechanismus 386
Dioxygenyl 507
Energieniveauschema 509
Dioxygenyl-Salze 481, 508
Dip (Abk.) 917
Dipalladium-Cluster 1737
Dipalladium-Clusterionen 1736
Dipentazolyl 656
Dipentelane
Farben 858
Strukturen 858
Diperiodsäure 477
Diperoxomonophosphorsäure 811
Diperoxophosphate 790
Diperoxophosphorsäure 790
Diphenyl
anorganisches 1117
Diphenylberyllium 1223
Diphenyl-bis(dimethylamino)diboran(4) 1122
Diphenylborazid 1118
Diphenylborinsäure 1129
Diphenylcadmium 1496
Diphenylmagnesium 1234
Diphenylquecksilber 1511
Diphenylzink 1496
Diphosphaalkene 774
Reaktivität 775
Diphosphaborirane 1125
1,4-Diphospha-1,3-butadiin 817
Diphosphadiboretane 1125
Diphosphaethen 761
Diphosphan 765
Eigenschaften 765
Diphosphan(4) 760
Diphosphanylphosphinsäure 790
Diphosphate 790, 798, 805
Diphosphate(0) 790
Diphosphate(I) 790
Diphosphate(II) 790
Diphosphate(III) 790
Diphosphate(IV) 790
Diphosphate(V) 790
Diphosphatetrahedran 821
Diphosphazene 816
Diphosphazenium-Kationen 816
Diphosphen 761
Derivate 774
Diphosphen-Komplexe 775
Diphosphet 821
Diphosphid(4−) 755
Diphosphide 765
Diphosphidophosphorsäure 790
Diphosphinate 790
Diphosphinin 820
Diphosphinsäure 790
Diphosphite (veralt.) 790
Diphosphonate 790
Diphosphonium-Salze 765
Diphosphonsäure 790, 810

Diphosphor 750
Diphosphor(0)-säure 790
Diphosphor(I)-säure 790
Diphosphor(II)-säure 790
Diphosphor(II,II)-säure 810
Diphosphor(II,IV)-säure 790, 810
Diphosphor(III)-säure 790
Diphosphor(III,III)-säure 810
Diphosphor(III,V)-säure 790, 810
Diphosphor(IV)-säure 790
Diphosphor(IV,IV)-säure 810
Diphosphor(V)-säure 790
Diphosphorige Säure (veralt.) 790, 810
Diphosphorpentaoxid 786
Darstellung 786
physikalische Eigenschaften 786
Verwendung 788
Diphosphorpentaselenid 789
Diphosphorsäure(n) 790, 804, 805
Salze 805
Strukturen 791
Diphosphortetrahalogenide 776
Diphosphortetraoxid 788
Diphosphortrioxid 786
Diphospin
matrixisoliertes 754
Diplatin-Cluster 1737
Diplatin-Clusterionen 1736
Diplumbene 1038
Darstellung 1038
Strukturen 1038
Diplumbine 1039
Dipol
magnetischer 1412
Dipolkräfte 158
Dipolmoment 147
induziertes 158
magnetisches 1412
permanentes 158
Dipp (Abk.) 917
Diprotium 345
Dirhenium-Clusterionen 1631
Dirheniumheptaoxid 1628
Dirheniumpentaoxid 1630
Dirheniumtrioxid 1630
Dirhodan 914
Dirhodium-Clusterionen 1705
Dirhodiumtrioxid 1702
Diruthenium-Cluster 1678
Dirutheniumtrioxid 1672
dis 2017
Dis (Abk.) 917
Disaccharide 909
Disauerstoffdifluorid 481
Disauerstoff-Hämoglobin 896
Disauerstoff-Komplexe 1766
Bindungsverhältnisse 1768
Darstellung 1767
Eigenschaften 1770
reversible Bildung 1770
Strukturverhältnisse 1767
Walsh-Diagramm 1769
Disauerstoffmonofluorid 481
Dischwefel 550
Dischwefel(0)-säure 593
Dischwefel(I)-oxid 569
Dischwefel(I)-säure
Isomere 593
Dischwefel(II)-oxid 569
Dischwefel(II)-säure 578
Dischwefel(III)-säure 578, 594
Dischwefel(IV)-säure 578, 579
Dischwefel(V)-säure 578, 594
Dischwefel(VI)-säure 578
Dischwefeldecafluorid 567
Dischwefeldecahalogenide 563
Dischwefeldibromid 568
Dischwefeldichlorid 567
Dischwefeldifluorid 564
Dischwefeldihalogenide 563
Strukturen 564
Dischwefeldiiodid 568
Dischwefeldinitrid 602, 607
Dischwefeldioxid 576
Dischwefelhexahalogenide 563
Dischwefelmonoxid 576
Dischwefelnitrid-Monoanion 611
Dischwefeloctahalogenide 563
Dischwefeloxide
Systematik 569
Dischwefelsäure(n) 578, 583, 586
Halogenderivate 592
Salze 588
Systematik 578
Dischwefeltetrafluorid 565
Dischwefeltetrahalogenide 563
Dischwefeltrioxid 576
Dischwefelwasserstoff 561
Dischweflige Säure 579
Diselan 627
Diselencarbid 903
Diselendibromid 630
Diselendichlorid 630
Diselendifluorid 630
Diselendinitrid 643
Diselenige Säure 640
Diselenite 640
Diselenocyan 914
Diselenpentaoxid 637
Diselensäure 640
Disilan 936, 940
Disilbermonofluorid 1457
Disilbertrioxid 1463
Disilen(e) 942, 998
Eigenschaften 999
Disilen-n-Metallkomplexe 999
Disiliciumdihydrid 942
Disiliciumdinitridimid 983
Disiliciumhexabromid 948
Disiliciumhexachlorid 948
Disiliciumhexafluorid 948
Disiliciumhexahalogenide 944, 948
Disiliciumhexaiodid 948
Disilin(e) 942, 998
Eigenschaften 999
Disiloxan 939
Disilylamin 939
Disilylmethan 939
Disilylselan 939
Disilylsulfan 939
Disilyltellan 939
Dismutierung 591
disperse Phase 166
Dispersionskräfte 159
Dispersionsmethoden 167
Dispersionsmittel 166
Dispersitätsgrad 166
Disproportionierung 229
Dissimilation 502
Dissoziation(en) 384
elektrolytische 52, 53, 196
heterolytische 71
homolytische 71
nicht ionischer Elemente 1278
schwacher Säuren 199
Dissoziationsenergie(n) 70, 142
homolytische Dissoziationen (Tab.) 385
Dissoziationsenthalpie(n) 57
d. Hauptgruppenelemente 308
Dissoziationsgrad 55, 197
Bestimmung 55
scheinbarer 56
wahrer 56
Dissoziationskonstante 197, 1328
scheinbare 906
stöchiometrische 197
thermodynamische 197
Dissoziationsmechanismus 397
Distickstoffdisulfid 602
Distickstoff-Komplex(e) 1775
Bindungsverhältnisse 1778
Darstellung 1778
Eigenschaften 1779
erster 1675
Geschichtliches 1775
Strukturverhältnisse 1776
Systematik 1776
Distickstoffmonosulfid 602
Distickstoffoxid
i. d. Erdatmosphäre 521
Distickstoffpentaoxid
Thermolysemechanismus 386
Distickstoffpolysulfid 602
Distickstofftetrasulfid 602
Distannan(e) 1011, 1038
Darstellung 1038
Strukturen 1038
Distannine 1039
Distibaethene 859
Distiban 831
Distibene 859
Distickstoff(I)-oxid 705
Distickstoff(II)-oxid 705
Distickstoff(II)-säure 717
Distickstoff(III)-oxid 705
Distickstoff(IV)-oxid 705
Distickstoff(V)-oxid 705
Distickstoffdifluorid 703
Distickstoffdihalogenide 694
Distickstoffdioxid 705, 707
Distickstoffhexaoxid 705
Distickstoffmonoxid 705
Distickstoffoxid
chemische Eigenschaften 706
Darstellung 705
Hydrat 706
physikalische Eigenschaften 706
Physiologisches 706
Verwendung 706
Distickstoffoxid-Komplexe 706
Distickstoffpentaoxid 705, 715
Distickstoffsauerstoffsäuren 736
Distickstofftetrafluorid 703
Distickstofftetrahalogenide 694
Distickstofftetraoxid 705, 713
a. Reaktionsmedium 715
Distickstofftrioxid 705, 712
chemische Eigenschaften 713

Distickstofftrioxid (Fortsetzung)
Darstellung 712
physikalische Eigenschaften 712
Disulfane 553
Disulfate 578, 588
Disulfate(II) 578
Disulfate(III) 578
Disulfate(IV) 578
Disulfate(V) 578
Disulfate(VI) 578
Disulfid(1−) 556
Disulfid(2−) 556
Disulfite 578, 580
Disulfit-Ionen 580
Disulfuryldichlorid 592
Disulfuryldifluorid 592
Disulfurylhalogenide 592
Disyl 917
Ditechnetium-Clusterionen 1631
Ditechnetiumheptaoxid 1628
Ditellan 627
Ditellurate 642
Ditellurcarbid 903
Ditellurdichlorid 633
Ditellurmonohalogenide 633
Ditetrelane 1033
Ditetrelene
Darstellung 1038
energetische Kenndaten 933
Strukturen 933, 1038
Ditetreline 934
Strukturen 934
Dithalliummonooxid 1197
Dithalliumtetrahalogenide 1192
Dithalliumtrihalogenide 1192
Dithalliumtrioxid 1196
Dithiadiboretan-Ringe 1110
Dithiatriazenium-Kation 610
Dithiazenium-Salze 609
Dithiocarbamate 908
Dithiocarbonat 908
Dithionate 578, 595
Dithionige Säure 578, 594
Dithionite 578, 594
Dithionitryl-Kation 609
Dithionsäure 578, 595
Dititantrioxid 1529
Dititantrisulfid 1529
Ditrielane(2) 1209
Ditrielane(4) 1206
Ditrielene 1209
Ditritium 345
diuid (Suffix) 2024
Divanadiumtrioxid 1551
Diwasserstoffbrücken 164
Diwasserstoff-Komplexe 1748
Eigenschaften 1749
gestreckte 1749
Diwolfram(II)-Cluster
Reaktivität 1603
Strukturen 1603
Diwolfram(III)-Cluster 1604
Diwolfram-Clusterionen
Bindungsordnungen 1603
Dixenon-Kation 428
diyl (Suffix) 2024
D-Linie 104
D-Mechanismus 397
Dmp (Abk.) 917
DNA 163, 809
Dobson Units 518
Docosahydrido-*conjuncto*-docosaborat 1087
dódeca 2017
Dodecaboride 1051
Dodecaborsulfid 1110
dodecahedro 2022
Dodecahydrido-*arachno*-heptaborat 1081
Dodecahydrido-*closo*-dodecaborat 1086
Dodecahydrido-*conjuncto*-dodecaborat 1087
Dodecahydrido-*hypho*-pentaborat 1078, 1080
Dodecahydrido-*nido*-decaborat 1082
Dodecahydrido-*nido*-nonaborat 1080
Dodecahydrido-*nido*-undecaborat 1084
dodecákis 2017
Dodecamolybdatophosphorsäure 1598
Dodecasite 973
Dodecatelluride 626
Dodecawolframate 1597
Dodecawolframatophosphat 1598
α-Dodecawolframatophosphat 1599
Dodecawolframatosilicat 1598
Dodekaeder 157, 322
Döbereiners Feuerzeug 267
Dokosaeder 1787
Dollar 1455
Dolomit 131, 863, 1225, 1232, 1237
Dolomiten 1225
Domäne 1417
Donation
freier Elektronenpaare 154
Donator→Akzeptor-CT-Übergänge 176
Donator-Ligand 1352
Doppelaromatizität 1130, 1133
Doppelbindung(en) 133
konjugierte 137, 175
oszillierende 137
Doppelbindungsradien 138
Doppelbindungsregel 135, 310, 933
Doppelbrechung 1249
Doppelhelix
Watson-Crick- 915
Doppelkegel-Struktur 1850
Doppelkontakt-Verfahren 585
Doppelsalze 131, 1165
Doppelspat 1249
Doppelsuperphosphat 800
doppelte Umsetzungen 56
Lewis-Säure-Base
n. HSAB-Prinzip 255
d-Orbitale
Energieaufspaltung 1356
Energieaufspaltung im Ligandenfeld 1355
Gestalt 333
d-Orbitalenergieaufspaltung
Berechnung 1358
einiger Komplexe (Tab.) 1358
d-Orbitalkontraktion 146
Doré-Silber 1454
Dosimeter 1891
chemische 1891
Festkörper- 1891
photographische 1891
Dosimetrie 1891
Dosis 1891
Dotierung 177, 920, 1424
Doublé 1469
Dowex 527
Dow-Metalle 1227
down-Quarks 84
Downs-Zelle 1272
$d_\pi p_\pi$-Bindung 352
Dravit 963
Drehachsen 181
n-zählige 181
Drehinversionsachsen 184
Drehspiegelachsen 181
n-zählige 182
Drehspiegelungen 181
Drehungen 181
Dreieckssäure 905
Dreielektronendonator 1817
Dreifachbindung(en) 133
zw. Metallatomen 1604
Dreifachbindungsradien 138
dreifach-überkapptes trigonales Prisma 322
Dreimarkstück 1455
Dreizentrenbindung(en) 360
BHB- 1061
geschlossene BBB- 1061
offene BBB- 1061
Dreizentren-Vierelektronen-Bindung(en) 160, 285, 359
Dreizentren-Zweielektronen-Bindung(en) 155, 359, 266, 1833
einfachstes Beispiel 285
Druck 28
kritischer 264
osmotischer 35
Druckfiltration 7
Druckwasserreaktor 1924
Schema 1924
Drummond'sches Kalklicht 1244
Dsi (Abk.) 917
D.U. (Einh.) 518
Dublett 97
Dubna Gas-Filled Recoil Separator 1978
Dubnium 1978
Gewinnung 1980
Verbindungen 1986
Düngemittel
Geschichtliches 799
kalihaltige 1283
phosphorhaltige 799
stickstoffhaltige 671
Dünnschichtchromatographie 11
Dukatengold 1469
Duktilität 114
Dulong-Petit'sche Regel 42
Dunkelkammer 1465
d-Unterschale
halbbesetzte 1304
vollbesetzte 1304
Duralumin (veralt.) 1143
Duranglas 976
Duraxglas 976
Durchbruchschlorung 527
Durchgehen
des Reaktors 1923
Durchlässigkeitskoeffizient 191
Dwi (Präfix) 91

Dykrasit 823
Dynamidonsteine 980
Dynamik
stereochemische 414
Dysprosium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
D-Zwischenstufe 1391

E

E_2-Dissoziationsenthalpie(n)
Actinium (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
E 605 803
EAN-Zahl 1785
Eau de Javel 468
Eau de Labarrague 468
ebullioskopisch 38
EDA-Komplexe 165
Edelgasatome
Dichte der Elektronen 338
Leuchtfarben 174
Edelgase 302, **417**
chemische Eigenschaften 421
Clathrate 420
Energieniveaus 1984
Geschichtliches 417
Gewinnung 418
Interedelgasverbindungen 428
Isotope 418
Kohlenstoffverbindungen 429
Labordarstellung 418
Namen 417
physikalische Eigenschaften 419
physikalische Verbindungen 420
Sauerstoffverbindungen 428
phys. Eigenschaften (Tab.) 422
Systematik (Tab.) 422
Stickstoffverbindungen 428
Verbindungen 422
Verwendung 420
Vorkommen 417
Wasserstoffverbindungen 428
Edelgasfluoridoxide 426
Edelgashalogenide
phys. Eigenschaften (Tab.) 422
Systematik (Tab.) 422
Edelgasionen-Laser 178
Edelgas-Komplexe 429
Edelgas-Konfiguration(en) 92, 112
Edelgasoxide 426
Edelgasregel 1349, 1378
Edelgasverbindungen
Geschichtliches 421
thermodynamische Aspekte 421
Edel-Ionen
Actioniode 1879
Edelsteine 1162
Herstellung synthetischer 1161
edge-on 503
Edison-Akkumulator 1711
$EDTA^{4-}$ 1232, 1254
Edukt 44
effective atomic number 1785
Effekt(e)
Chelat- 1330
Compton- 1890
des inerten Elektronenpaars 305, 1501
direkte relativistische 341
Faraday-Tyndall- 167
hyperchromer 175
hypochromer 175
Indenyl- 1862
indirekte relativistische 342
induktiver 144
Kernphoto- 1911
Jahn-Teller- 1367
Joule-Thomson- 499
lichtelektrische 102
makrocyclischer 1331
Meißner-Ochsenfeld- 1427
Naphthalin- 1867
nephelauxetischer 1374
Photo- 1890
photoelektrische 102
piezoelektrischer 953
relativistische 98, 340, 1470
synergetischer 254, 1810
Teflon- 256
Tyndall- 167
E-Form 412
e_g-Zustände 1357
Eigendissoziation
des Wassers 201
Eigenhalbleiter 1423
Eigenwert 339
einbindig 132
Einelektronendonator 1818
Einelektronennäherung 337
Einelektronenoxidation 678
Einelektronenoxidationsmittel 657
Einelektronenzustände 92
Einfachbindungsradien 138
Einfang
eines Elektrons 1884
Einfrieren 375
Einlagerungscarbide 885
Einlagerungsverbindungen 282, 634, 1772
Einpökeln 1282
Einsalzen 1282
Einschlussverbindungen 876
Einstein (Einh.) 100
Einsteinium 1949
Erzeugung 1953
Geschichtliches 1949
Name 1949
Einstein'sche Beziehung 68
Einstein'sche Konstante
Zahlenwert 1993
Einstufenmechanismus 388
Einszweidreioxid 1428
einwertig 132
Einzelmolekülmagnet 1616
Einzelpotentiale
Berechnung 230
Konzentrationsabhängigkeit 229
Einzelradien 138
Eis
Strukturverhältnisse 529
Eisen 1636
-erze 1636
Blaupigmente 1651
Eisen (Fortsetzung)
chemische Eigenschaften 1644
Darstellung 1637
Desoxidation 1142
Geschichtliches 1636
Häufigkeit 1636
in der Biosphäre 1661
in Verbindungen 1645
Isopolyoxo-Kationen 1655
Isotope 1637
kohlenstoffhaltige Sorten 1645
Koordinationszahlen 1646
Legierungen 1644
Modifikationen 1642
Name 1636
Nitridphasen 1772
organische Verbindungen 1666
Oxidationsstufen 1645
physikalische Eigenschaften 1642
Physiologisches 1636
Potentialdiagramme 1646
pyrophores 1644
quantitative Bestimmung 1648
reines
Verwendung 1644
Reinigung von 1648
Vorkommen 1636
Eisen(II)-carbonat 1656
Eisen(II)-disulfid 1657, 1658
Eisen(II)-hydrogencarbonat 1656
Eisen(II)-hydroxid 1654
Eisen(II)-Komplexe
magnetisches Verhalten 1661
optisches Verhalten 1661
Spincrossover-Komplexe 1661
Stabilität 1661
Eisen(II)-organyle 1666
Eisen(II)-oxid 131, 1652
Eisen(II)-sulfat 1656
Eisen(II)-sulfid 1657
Eisen(II)-Verbindungen 1647
Eisen(II, III)-oxid 1652
Eisen(II,III)-sulfid 1657
Eisen(III)-hydroxid 1654
Eisen(III)-Ionen
analytischer Nachweis 1652
Eisen(III)-Komplexe
magnetisches Verhalten 1660
optisches Verhalten 1660
Stabilität 1659
Eisen(III)-oxid
Modifikationen 1653
Eisen(III)-sulfat 1656
Eisen(III)-sulfid 1657
Eisen(III)-Verbindungen 1647
Eisen(IV)-organyle 1666
Eisen(IV)-Verbindungen 1665
Eisen(V)-Verbindungen 1665
Eisen(VI)-Verbindungen 1665
Eisenalaune 1165, 1656
Eisencarbide 1659
Eisenchalkogenide 1652
Eisencyanide 1649
Eisencyano-Komplexe 1649
Strukturen 1650
Verwendung 1651
Eisendibromid 1647
Eisendichlorid 1647
Eisendicyanid 1649
Eisendifluorid 1647

Eisendihydroxid 1654
Eisendiiodid 1647
Eisendisulfid 1657
Eisenerze 1636
  Phosphatgehalt 744
Eisenglanz 1636
Eisengranate 1657
Eisengruppe 1307, **1635**
  Elemente
    Einordnung i. PSE 1635
    Energieniveaus 1984
    Häufigkeiten 1635
    vergl. Betrachtungen 1668
Eisenhalogenide 1647
  Komplexe 1648
  phys. Kenndaten (Tab.) 1648
Eisenhalogenidoxide
  phys. Kenndaten (Tab.) 1648
Eisenhydride 1647
Eisenhydroxide 1654
Eisenhydroxidoxid 1654
Eisenkies 540, 1637
Eisenkiesel 950
Eisen-Kohlenstoff
  Zustandsdiagramm 1642
Eisen-Komplexe 1655, 1659
  Elektronenkonfiguration 1659
Eisenmetalle 1635
Eisenmeteorite 1636
Eisenmonosulfid 1657
Eisenmonoxid 1652
Eisen-Nickel-Akkumulator 1711
Eisenniobat 1553
Eisennitride 1659
Eisenocker 1656
Eisenoxid-Pigmente 1653
Eisenoxide 1652
  phys. Kenndaten (Tab.) 1648
  Strukturen 1653
  Verwendung 1653
Eisenphosphate 744
Eisenphosphide 1659
Eisenporphinproteine 1662
Eisenproteine 1661
Eisenrhodanide 1651
Eisensäuerlinge 1656
Eisen-Salze 1655
Eisen-Schwefel-Cluster 1658
Eisenschwefelproteine 1662
Eisenselenide 1658
Eisenspat 863
Eisenspeicherung
  biologische 1665
Eisenspinell 1162
Eisenstähle 1645
Eisensulfide 1657
Eisentantalat 1553
Eisentelluride 1658
Eisentransport
  biologischer 1665
Eisentriade 1635
Eisentrichlorid 1648
Eisentricyanid 1650
Eisentrihydroxid 1654
Eisentrirhodanid 1651
Eisentrithiocyanat 1651
Eisenverbindungen
  niedrigwertige 1647
Eisenvitriol 131, 1656
Eisenwässer 526, 1656
Eisenzeit 1636
Eisessig 908
Eishydrat(e) 420, 530
Eis-Kochsalz-Mischungen 1282
Eisstein 1137, 1151
Eiweißstoffe 915
Eka (Präfix) 91
Eka-Aluminium 1179
Eka-Bismut 1978, 1982
Eka-Blei 1978, 1982
Eka-Bor 1179, 1513
Eka-Cäsium 1275
Eka-Elemente 73
Eka-Gold 1433, 1981
Eka-Hafnium 1979
Eka-Iod 443
Eka-Iridium 1981
Eka-Mangan 1621
Eka-Osmium 1981
Eka-Platin 1981
Eka-Polonium 1978, 1982
Eka-Quecksilber 1978, 1981
Eka-Radon 1978, 1982
  Elektronegativität 1985
Eka-Rhenium 1980
Eka-Silicium 1179
Eka-Tantal 1980
Eka-Thallium 1978, 1982
Eka-Wolfram 1980
ekliptisch 413, 678
Ektachrome 1466
electron deficient compounds 1060
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis 109
Elektride 1278
Elektrische Feldkonstante
  Zahlenwert 1993
Elektrizität
  atomistische Theorie 59
  Geschichtliches 60
Elektroanalyse 236
elektrochemisches Äquivalent 220
elektrochemische Wertigkeit 219
Elektrode(n) 53
  titanaktivierte 1523
Elektrofiltration 585
Elektrofluorierung 432
Elektrofug 394
Elektrographit 866
Elektrokorund 1161
elektrokratisch 168
Elektrolichtbogen-Verfahren 1642
Elektrolumineszenz 751
Elektrolyse 236
  Chloralkali 433
  von HCl 53
Elektrolytcadmium 1486
Elektrolyt(e) 53
  binäre 197
  echte 55
  Einteilung 53
  mittelstarke 55, 197
  potentielle 55
  Reaktionen 56
  schwache 55, 197
  Stärke 55
  starke 55, 197
Elektrolytgold 1468
elektrolytische Dissoziation 53, 196
  Theorie 53
elektrolytische Zersetzung 234
Elektrolytkupfer 1436
Elektrolytsilber 1454
Elektrolytzink 1485
elektromagnetisches Spektrum 103
elektromagnetische Wellen
  Spektrum 103
Elektromigration 1522
elektromotorische Kraft 222, 231
  Zersetzungsspannung 235
Elektron(en) 60, 82, 1903
  Aussendung 1884
  bel. Energieinhalts 1902
  Bindungsstärke 94
  Energieäquivalent
    Zahlenwert 1993
  Entdeckung 60
  Geschichtliches 60
  hydratisierte 242
  Ladung
    Zahlenwert 1993
  mag. Moment
    Zahlenwert 1993
  magnetisches Spinmoment 1413
  Radius
    Zahlenwert 1993
  relative Masse
    Zahlenwert 1993
  Ruhemasse
    Zahlenwert 1993
  solvatisierte 666, 1278
  verschmierte 330
  Wellencharakter 334
1s-Elektronen
  Abionisierungsenergien
    versch. Elemente (Tab.) 111
Elektronantineutrinos 88, 1888
Elektronegativität(en)
  Actinium (Tab.) Taf. V
  Geschichtliches 145
  Hauptgruppenelem. (Tab.) 146, Taf. III
  Lanthan (Tab.) Taf. V
  Lanthanoide (Tab.) Taf. V
  Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
  Trends im PSE 146
Elektronen-Abzählregel
  bei Carbonylstrukturen 1785
  b. Elektronenmangelverb. 1060
18-Elektronen-Abzählregel 1785, 1805
Elektronenaffinität(en) 70
  Actinium (Tab.) Taf. V
  Actinoide (Tab.) Taf. V
  d. Hauptgruppenelemente 308
  Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
  Lanthan (Tab.) Taf. V
  Lanthanoide (Tab.) Taf. V
  Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
  u. relativist. Effekt 1470
Elektronenanordnung
  stabile Zwischenstufe 299
Elektronenanzahl
  magische 1785
Elektronenaufenthaltsraum 332
Elektronenbegriff 58, 60
Elektronendichte
  im Wasserstoffmolekül 348
  radiale 331
  volumenbezogene 330

Elektronendichteverteilung 128
Elektronendonatorakzeptor-Komplexe 159, 165
Elektroneneinfang 1913
Elektronenformeln 152
Elektronengas
zweidimensionales 865
Elektronengeschwindigkeit
in einem Leiter 114
Elektronenhalbleiter 149
Elektronenhülle 61, 90
Elektronenhypothese
Stoney'sche 59
Elektronenionisation 63
Elektronenkonfiguration 93
Elemente der 2. Periode 96
u. Bau v. Komplexen 1354
u. Magnetismus i. Kompl. 1354
und Stabilität 92
v. Komplexzentren 1320
1s-Elektronenladungswolke
Gestalt 330
2p-Elektronenladungswolken
Gestalt 332
3d-Elektronenladungswolken
Gestalt 333
Elektronenleiter 114
Elektronenlöcher
positive 1423
Elektronenmangelverbindungen 155
Elektronenabzählregel 1060
Elektronenneutrinos
experimenteller Nachweis 1889
Elektronenoktett 112, 120
Elektronenpaar(e)
einsame 133
freie(s) 133, 323
gemeinsame 133
nicht bindende 133
schwaches 323
stereochemisch unwirksames 316
stereochemische Wirksamkeit 323
Elektronenpaar-Akzeptor 244
Elektronenpaar-Akzeptor-Donator-Komplex 244
Elektronen-Paarbildung 1989
Elektronenpaardomänen 314
Elektronenpaar-Donator 244
Elektronenpaarreservoir 1820
Elektronenpaar-Theorie 339, 1349
elektronenparamagnetische Resonanz 171
18-Elektronenregel 1349, 1378
Elektronen-Salze 1278
Elektronenschalen
einiger Hauptgrp.-Elemente 99
Elektronenspektren 103, 170
Elektronenspin 95
Elektronenspinresonanzspektren 170
Elektronenspinresonanzspektroskopie 171
Elektronentheorie der Valenz 112
Elektronentransfer-Katalyse 1794
Elektronentransfer-Prozesse
b. Komplexen 1394
outer sphere
Halbwertszeiten 1395
Elektronenübertragung
Reaktionsgeschwindigkeit 379
Elektronenvolt 222
2-Elektronen-3-Zentrenbindungen
in Komplexen 1319
Elektronenzustand
Charakterisierung 510
Elektroneutralitätsregel 134, 1351
Elektronik-Bauelemente 1425
Elektronmetalle 1227
Elektronneutrinos 84, 88
Elektron-Zyklotron-Resonanz-Quelle 1978
Elektrophil 394
Elektrophorese 168
Elektrophotographie 620
Elektrosprayionisation 63
Elektrostahl 1642
Elektrovalenz 120
Element 61
vermeintliche Entdeckung 1929
Element 104 1979
Element 105 1980
Element 106 1980
Element 107 1980
Element 108 1981
Element 109 1981
Element 110 1981
Element 111 1981
Element 112 1981
Element 113 1982
Element 114 1982
Element 115 1982
Element 116 1982
Element 118 1982
Element(e) 13
akzidentielle 79
anisotope 66, 67
atmophile 78
Atomisierungsenergien (Tab.) 72
Atomvolumenkurve 1935
Biofunktionen 80
biophile 78
chalkophile 78
chemische
Entdeckung 77
Nomenklatur 2018
Verbreitung 78
d-Block- 1303
Elektronegativitäten 146
Entdecker (Jahr) Taf. II
essentielle 79
f-Block- 1303, 1877
flüssige 439
galvanische 221, 237
Geschichtliches 14
Häufigkeiten
Erdhülle Taf. II
Erdkruste Taf. II
i. Menschen Taf. II
Hauptgruppen- 297
homologe 75
Hydrogenolyse 285
isotope 66
Kurzperiodensystem 1307
lithophile 78
Misch- 66
mononuklide 67
natürliche Nuklide
Tabelle 1999
Nebengruppen- 1301
patriotische 1179, 1513
p-Block- 299
Element(e) (Fortsetzung)
Periodensysteme d. 73, 299, 1303, 1877
physikalische Eigenschaften 80
polynuklide 67
reaktionsfähigstes 432
Reihenfolge i. Formeln 2020
Reihenfolge i. Namen 2019
Rein- 66
relative Atommassen Taf. II
repräsentative 76, 299
s-Block- 299
schwerstes
m. stab. Nukliden 1882
siderophile 78
Strukturdaten 284
superschwere 86, 1977
Benennung 2018
Toxizität 80
Transcurium- 1953
Transeinsteinium- 1955
vergleichende Übersicht 77
weitestverbreitetes 498
Element-Anionen
Nomenklatur (Tab.) 2019
Elementarladung
elektrische 58
Bestimmung 58
Zahlenwert 1993
Elementarlänge
Planck'sche 376
Zahlenwert 1993
Elementarteilchen 82, 83
kurzlebige 83
langlebige 83
physikalische Daten 83
phys. Kenndaten (Tab.) 1903
Elementarteilchenbegriff 82
Elementarzeit 376
Planck'sche
Zahlenwert 1993
Elementarzelle 127
einfach primitive 127
flächenzentrierte 128
Elementate 592
Elementatom-Clusterverbindungen 149
Elementbegriff 12
Elementhäufigkeiten 78
Elementhydrid-Anionen
Nomenklatur (Tab.) 2024
Elementhydride
„an"-Nomenklatur 2023
cyclische
Nomenklatur 2025
Derivate
Nomenklatur 2024
Präfixe/Suffixe 2025
gesättigte
Nomenklatur 2024
heteronukleare
Nomenklatur 2026
käfigartige
Nomenklatur 2025
Nomenklatur 2022
Stammverbindungen
Nomenklatur (Tab.) 2023
substituierte
Präfix/Suffix-Nomenklatur 2026
ungesättigte
Nomenklatur 2025

Elementhydride (Fortsetzung)
wasserstoffärmere Nomenklatur 2023
wasserstoffreichere Nomenklatur 2023
Elementhydrid-Kationen
Nomenklatur (Tab.) 2024
Elementhydrid-Radikale
Nomenklatur (Tab.) 2024
Präfixe 2025
Element-Kationen
hochbeschleunigte 1903
Nomenklatur (Tab.) 2019
Elementnamen 2018
Elementorganyle 916
Elementsauerstoffsäure-Anionen
Nomenklatur 2026
einfachere 2027
Nomenklatur (Tab.) 2027
Elementsauerstoffsäuren
additive Nomenklatur 2027
Derivate
Nomenklatur 2028
Nomenklatur 2027
einfachere 2027
pK_S-Werte 247
Elementsymbole 23
Elementumwandlung
erste geglückte 1906
künstliche 1900
natürliche 1882
Elementverbindungen
Modifikationen
Nomenklatur 2020
Elementwasserstoffe
Bindungsverhältnisse 281
geladene Strukturen 284
Gitterenergie 282
Periodensystem der 281
σ-Komplexe 1836
thermodynamische Daten 281
Eliminierung(en) 387
reduktive 387, 1394, 1398
1,1-Eliminierungen 387
1,2-Eliminierungen 387
α-Eliminierungen 387
***β*-Eliminierungen** 387
Ellis-Carbonylate 1800
Eloxal-Verfahren 1142
Eluat 1933
Email 978
Emaille 978
Emaillieren 978
Emanationen 1885
Emaniermethode
Hahn'sche 1886
Emission
spontane 104, 177
stimulierte 177
Emissionsspektrum 104
Emplektit 823
en (Suffix) 2025
Enantiomere
Bedingung zur Trennung 408
skalare phys. Eigenschaften 407
u. Symmetrie 408
Enantiomerenpaare 1347
Enantiomerie 326, 406
Komplex- 1344
Enantioselektivität 414
enantiotop 409
Enargit 822
endergonisch 50
end-on 503, 549
endotherm 47
endotrop 51
endo-Wasserstoffatome
in Polyboranen 1058
Energie(n)
Aktivierungs- 188
Atomisierungs- 71
Auftritts- 69
Bindungs- 71
Dissoziations- 70
Fermi- 176
freie 49
gebundene 49
Gibbs- 49
Gitter- 122
Helmholtz- 49
Ionisierungs- 69
Jahn-Teller-Stabilisierungs- 1364, 1368
Kernbindungs- 1893
kinetische 29
Korrelations- 337
Kristall- 122
Ligandenfeldaktivierungs- 1386
Ligandenfeldstabilisierungs- 1363
Materialisierung v. 1989
Mesomerie- 136
Nukleonenbindungs- 68
Oktaederplatzstabilisierungs- 1365
Paarbildungs- 1358
Quadratplatzstabilisierungs- 1367
Reaktions- 47
Resonanz- 136
Spinpaarungs- 1358
stellare 1917
thermische 29
Umwandlung in Masse 1988
Energieaufspaltung
Terme i. Ligandenfeld 1368
Energiebänder 176, 1421
Besetzungsdichte 1422
Breite 1422
Energiebandlücken 1422
Energiedosis 1891
Energiegehalt
von Atomelektronen 93
Energielücken 176
Energieniveau 350
Energieniveau-Schema 95
des Wasserstoffmoleküls 350
oktaedrische Komplexe 1377
Energieprofil(e) 190
von Substitutionsreaktionen 397
Energieschwerpunkt-Satz 1356
Energieumsatz
radioaktiver 1892
Englischrot 1654
ennákis 2017
ennéa 2017
Enol 383
Enolsäuren 905
Enstatit 964, 1225
Entartung 96
Entglasen 952, 974, 976
Enthalpie(n)
Aktivierungs- 190
freie 191
Atomisierungs- 141
Bildungs- 47
Bindungs- 141
Dissoziations- 57
Erstarrungs- 33
Hydratations- 1364
Ionisierungs- 69
Kondensations- 33
Neutralisations- 57
Promotions- 142
Reaktions- 47
Schmelz- 33
Spaltungs- 47
Verdampfungs- 33, 709
Entkieselung 954
Entladen
Batterie 238
Entladung
dunkle 504
stille 504
Entladungsröhre 420
Entropie(n) 50
Aktivierungs- 191
Entschwefelung
Erdöl- 542
Rauchgas- 570
Entspannung-Verdampfung
vielstufige 527
Entstaubung 585
Entwickeln
latentes Bild 1465
Photographie 1465
Entwickler 1465
Entwicklung
chromogene 1466
chromolytische 1466
Enzyme 415, 1693
epan (Suffix) 1118
epin (Suffix) 1118
Epitaxie 1044
e-Prozess 1919
Erbium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Erdalkaligruppe 561
Erdalkalihypomanganate 1617
Erdalkalimetallaluminide 1183
Erdalkalimetallazide 682, 1245
Erdalkalimetallboride 1048
Erdalkalimetallcarbonate
Dissoziationsdrücke 1250
Erdalkalimetalldihalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1241
Strukturen 1240
Erdalkalimetalldiorganyle 1254
Erdalkalimetalle 302, **1215**
Bis(pentamethylcyclopentadienide) 1255
Chalkogenverbindungen 1243
Chelat-Komplexe 1254
Dicylopentadienide 1255
Flammenfärbungen 1274
Gruppe der 1215
Häufigkeiten 1215
Halogenverbindungen 1240
in Verbindungen 1239
Kationen 1239

Erdalkalimetalle (Fortsetzung)
Kohlenstoffverbindungen 1247
Komplexbildungstendenz 1253
Koordinationszahlen 1239
Namen 1215
organische Verbindungen 1254
Eigenschaften 1254
Oxidationsstufe 1239
π-Metallorganyle 1255
Perchalkogenide 1243
σ-Metallorganyle
Eigenschaften 1254
Stickstoffverbindungen 1245
Suboxide 1243
Wasserstoffverbindungen 1240
Erdalkalimetallgallide 1183
Erdalkalimetallhalogenidhydride 1240
Erdalkalimetallhydride 1240
Strukturen 1240
Erdalkalimetallindide 1183
Erdalkalimetall-Komplexe 1253
Erdalkalimetallmonohalogenide 1241
Erdalkalimetallnitride 1245
metallreiche 1245
phys. Kenndaten (Tab.) 1246
stickstoffreiche 1245
Strukturen 1246
Erdalkalimetallpernitride 1245
Erdalkalimetall-Salze
Hydratstrukturen 1253
Löslichkeiten (Tab.) 1248
von Oxosäuren 1248
Erdalkalimetallsilicide
Typen 924
Erdalkalimetallsubnitride 1245
Erdalkalimetallsuboxide 1245
Erdalkalimetallthallide 1183
Erdalkalimetalltrielide
Übersicht 1183
Erdatmosphäre
Bestandteile 515
Chemie der 520
dritte 516
Einteilung 517
erste 515
Evolution 515
katalyt. Ozonabbau 519
Kreislauf d. Ozons 516
Ozonprofil 518
Radikalbildungen 519
Sauerstoffatomprofil 518
SO_3-Bildung 586
Temperaturprofil 518
Wärmehaushalt 523
Wasserkreislauf 520
zweite 516
Erde
Atmosphäre der 514
Aufbau 79
Evolution der 515
Erdgas 863
Heliumgehalt 418
Erdhülle 78
Erdkern 79
Erdkruste 78, 79
Feldspatgehalt 971
Tonmineralgehalt 970
Erdmantel 79
Erdöl 863
Entschwefelung 542
partielle Oxidation 663
Erdwärme 1889
Erhärten
v. Mörtel 1256
Erhaltung der Orbitalsymmetrie 402
Geschichtliches 402
Erlenmeyerkolben 7
Erregung
magnetische 1411
Erstarren 10
Erstarrungsdiagramme 1404
Erstarrungsenthalpie 33
Erstarrungsgestein 79
Erythrocyten 893, 1662
Erythrose 409
Erzbildner 497
Erze
lateritische 1709
silberhaltige 1453
Erzgicht 1638
ESCA 109
ESR-Spektroskopie 171
Essigsäure 903, 904, 908
Estrichgips 1251, 1256
et (Suffix) 1118
etan (Suffix) 1118
Eternit 967, 1258
Ethan 887
anorganisches 1117
Ethen 887
klassische Struktur 933
nichtklassische Struktur 933
Ethen-1,2-dithion 902
Ethen-1-on-2-thion 902
Ethin 887
Ethylen 887
anorganisches 1117
Bindungsverhältnisse 369
Ethylendiamintetraacetat 1232, 1254
Ethylendiamintetraessigsäure 1332
Dinatriumsalz 1332
Ethylen-Komplexe 1838
Strukturen 1839
Ethylnatrium 1297
etidin (Suffix) 1118
Ettringit 1257
Euchlorin 470
Eudiometerrohr
Volta'sches 17
Euklas 1216
Eukryptit
Hoch- 977
Europium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Eutektikum 1404
Euxenit 1514
Evolution
des Lebens 915
präbiotische 912
Exa (Präfix) 1996
exchange repulsion 159
Excimer-Laser 178
Exciplex-Laser 178
exergonisch 50
Exosphäre 517
exotherm 47
exotrop 51
exo-Wasserstoffatome
in Polyboranen 1058
Experiment Mike 1927
Explosion(en) 390
isotherme 391
thermische 391
Explosionsgrenze 392
Explosionshalbinsel 392
Explosivstoffe 671
Exsiccator 11
Extender 969
Extinktion
molare 173
Eyring'sche Gleichung 191
EZR-Quelle 1978

F

f→d-Übergänge
b. Lanthanoid-Ionen 1938
f→f-Übergänge
b. Actinoid-Ionen 1956
b. Lanthanoid-Ionen 1937
Fabriksalz 1281
fac (Präfix) 412
***fac*-Form** 1346
Fällung
fraktionierende
z. Lanthanoidtrennung 1932
Fällungsanalyse 1458
Fällungsmittel 11
Fällungsreaktion 56, 216
Fällungstitration 212
Fahlerz 1453
dunkles 823
lichtes 822
Faktor
Bewertungs- 1892
Falkenauge 950
***β*-Faltblatt** 915
Faltungswinkel 933
Faraday (Einh.) 58
Faraday'sche Konstante
Zahlenwert 1993
1. Faraday'sches Gesetz 58
2. Faraday'sches Gesetz 59
Faraday-Tyndall-Effekt 167
Faradayvolt 222
Farbe
chemischer Stoffe 171
und Wellenlängenbereich 172
von Atomen 174
von Atomionen 174
von Festkörpern 176
von Komplexen 176
von Molekülen 175
von Molekülionen 175
Farbmittel 172
Farbphotographie 1466
Farbpigmente 172, 978
anorganische 978
mit CT-Absorptionen 1374
Farbstoffe 172
Farbstoff-Laser 178
Farbverschiebung
bathochrome 175
hypsochrome 175
farbverursachende Prozesse 173

Farbzentren 174
Faser(n)
anorganische 967
einkristalline 967
Glas- 977
Faserkohlenstoff 864
Faserplatten 1257
Fast Atom Bombardment 63
Fast Ion Bombardment 63
Faujasit 971
Struktur 972
Fauna 863
Fauser-Verfahren 664
Fayalit 963
Fayence 980
f-Block 93
f-Block-Elemente 1303, 1877
FCKW 523
FeF_3-Struktur 1550
Fehling'sche Lösung 1447
Fehling'sche Probe 1443
Fehlstellen
Frenkel- 1764
Schottky- 1764
Feincadmium 1486
Feinkeramik 979
Feinsalz 1281
Feinsilber 1454
Feinzink 1485
Felddesorption 63
Feldionisation 63
Feldspäte 1137
Feldspat 970
Verwendung 971
Feldspatglasur 981
Feldspat-Steingut 981
Feldstärke
magnetische 1411
FeMo-Cofaktor 1664
FeMo-Nitrogenase 1663
FeMo-Protein 1664, 1779
Femto (Präfix) 1996
Femtosekundenchemie 378
ξ-Fe_2N-Nitridphase 1772
Fensterglas 976
Fentons Reagens 538, 1665
Fe-Protein 1664
Ferberit 1582
Fermi (veralt.) 1996
Fermi-Energie 176
Fermi-Grenze 176
Fermionen 347, 1427, 1903
Fermium 1949
Erzeugung 1953
Geschichtliches 1949
Name 1949
Ferracyclopentadien 1849
Ferrate 1656
Strukturen 1657
Ferrat(I) 1656
Ferrate(II) 1656
Ferrate(III) 1656
Ferrate(IV) 1665
Ferrate(V) 1665
Ferrate(VI) 1665
Ferredoxine 1662, 1663
Ferricinium 1855
Ferrimagnetismus 1417, 1419
Ferrite 1419, 1656
hexagonale 1657
Ferrite (Fortsetzung)
Silicat-Typ-Strukturen 1657
silicatfremde Strukturen 1657
Strukturen 1657
Ferritin(e) 1636, 1662, 1665
Ferritphase 1257
Ferritspinelle 1162, 1657
ferrimagnetische 1657
Ferrocen 1666, 1851
Derivate 1856
Name 1850
Ferrochrom 1563, 1564
Ferrochrom carburé 1564
Ferrochrom suraffiné 1564
Ferroelektrizität 1420
Namen 1420
Ferroin 1655
Ferrolyl
a. Komplexligand 1862
Ferromagnetismus 1417
Ferromangan 1608, 1639
Ferromolybdän 1583
Ferroniobium 1554
Ferroplatin 1722
Ferrosilicium 919
Ferrosilit III 965
Ferrotantal 1554
Ferrotellur 620
Ferrovanadium 1543
Ferrowolfram 1583
Ferryl(IV) 1665
Ferryl(V) 1665
Festgläser 974
Festkörper
defekte 1401
dreidimens. Ausdehnung 1402
elektrische Eigenschaften 1420
Farbe 176
Kristallgitter 127
Kristallstruktur
Nomenklatur 2020
magnetische Eigenschaften 1410
Modifizierung 1403
Oberflächenentwicklung 1402
räumliche Ordnung 1402
Synthese 1403
Überblick 1403
Umwandlung 1403
Festkörperchemie 312, 1401
Grundlagen
Seitenverweise auf 1402
im engeren Sinne 1401
Unterschiede zur Molekülchemie 1401
Festkörper-Laser 179
Feststoffelektrolyte 1540
Fette 909
Fetthärtung 269
Feuerblende 823
Feuerluft 498
Feuerstein 950
F-Gitter 128
Fibrillen 966
Filigrandraht 1455
Filtertiegel 7
Filtrat 7
Filtration 167
Filtrieren 7
Finnegans Wake 84
Fischer-Carbenkomplexe 1829
Fischer-Hafner-Synthese 1867
Fischer-Hepp-Umlagerung 728
Fischer-Projektion 407
Fischer-Tropsch-Synthese 899
fission 1904
Fixieren
Photographie 1465
Fixiersalz 597, 1465
Flammenfärbung 174
Flammenreaktoren 1432
Flaschenglas 976
Flavo (Präfix) (veralt.) 1316
Flavobacterium 655
Fliegenstein 822
Fließbett 584
Flip-Flop-Brücken 162
Flintglas 977
Floating-Zone-Verfahren 920
Flora 863
Florentinum 1929
Flotation 1434
zur Stofftrennung 1283
Flüssigdünger 672, 800
Flüssigkeit(en)
eingefrorene 974
ionische 257
Flüssigkeitschromatographie 11
Flugaschezement 1258
Flugstaub 584, 617
Flugzeitmassenspektrometer 64
fluktuierende Moleküle 383
fluktuierende Wasserstoffatome
in Polyboranen 1058
Fluor 430
chemische Eigenschaften 432
Darstellung 431
Geschichtliches 430
Isotope 431
Koordinationszahlen 447
Name 430
Oxidationsstufen 447
physikalische Eigenschaften 432
Physiologisches 430
Sauerstoffsäure 465
Sauerstoffverbindungen 479
Verwendung 432
Vorkommen 430
Fluoramine 696
Fluorammonium-Ion 696
Fluoran 2023
Fluorapatit 430, 798
Fluorazid 704
Fluorborylen 1103
Fluorcyan 913
Fluordiazonium-Ion 703
Fluorenyl
a. Komplexligand 1862
Fluoreszenz 104, 177, 376, 751
Fluorid
Nachweis 1652
Fluoride 449
Physiologisches 430
saure 450
Fluoridierungsmittel 591
Fluorid-Ionen
nackte 450
Fluorido 2021
Fluoridoxide
d. Halogene
phys. Kenndaten (Tab.) 490
Systematik 490

Fluorierungen
elektrochemische 451
Fluorit 1237, 1241
Fluorit-Struktur 125
Fluormuskovit 970
Fluoro 2021
Fluoroaluminate
Strukturen 1151
Fluoroargentate(II) 1461
Fluoroberyllate 1221
Fluoroborate 1100
Fluoro-Komplexe 450
Fluoroosmat(VIII) 1673
Fluorophosphat-Ion 803
Fluoronium-Ion 451
Fluoroschwefelsäure 591
Derivate 591
Fluorosulfate 591
Fluorphosphonsäure 802
Fluorphosphorane 780
Fluorsulfonsäure 591
Fluorwasserstoff
als Reaktionsmedium 449, 451
Bindungsverhältnisse 160
Brückenwasserstoffe 160
chemische Eigenschaften 449
Darstellung 448
Elektrolyse 431
Energieniveauschema 354
physikalische Eigenschaften 448
Physiologisches 448
Struktur 448
Verwendung 452
wasserfreier 449
Fluorwasserstoff-Laser 179
Fluorwasserstoffsäure
Salze 449
Flussmittel 979
Flusssäure 449
Abrauchen mit 946
Flussschläuche 1428
Flussspat 430, 1237, 1241
violetter 1891
Flußspat-Optik 954
Flussstahl 1642
Flusswasser 526
FNAL 1902
fold angle 933
Folgereaktion 372
Folienkohlenstoff 864
Formalladung(en) 151, 153
formal shortness-Verhältnis 1580
Formebene 1638
Formel(n)
analytische 25
chemische 23
Formelgewicht (veralt.) 25
Formelmasse
relative 25
Formengips 1251, 1256
Formiate 904
Formonitriloxid 913
Formung
endkonturgenaue 1432
Forsterit 963
FP-Fasern 1161
Fraktionierung 8
Francium 1270
chemische Eigenschaften 1275
Geschichtliches 1270
Francium (Fortsetzung)
Häufigkeiten 1270
Isotope 1272
künstliche Gewinnung 1273
Name 1270
Franck-Condon-Prinzip 376
Frank-Caro-Verfahren 1248
Frank-Kaspar-Polyeder 1409
Franklinit 1162
Frasch-Verfahren 541
Frauenglas 1251
Fraunhofer'sche Linien 104, 512
freie Aktivierungsenthalpie 191
freie Aktivierungswärme 191
freies Elektronenpaar 323
Freiheitsgrad(e) 40, 547
Fremdhalbleiter 1424
fremdionige Zusätze 216
Fremy'sches Salz 742
Frenkel-Defekte 1465
Frenkel-Fehlstellen 1764
Freone 665, 891
Frequenzfaktor 188
Friedel-Crafts-Reaktionen 1099
Frischen 1640
Frontier-Orbital 403
Fructose 909
FS-Verhältnis 1580
fuel cells 270
Füllmittel 969
Füllstoffe
anorganische 969
Fünfeckregel 873
Fünffachbindung(en) 1324, 1582
Fulgurit 1258
Fullerenausschnitte 875
Fullerenbromide 882
Fulleren C_{20} 873
Fulleren C_{62} 873
Fullerenchloride 882
Fullerene 863, 870
aromatischer Charakter 874
Bindungsverhältnisse 872
chirale 872
Cycloaddukte 882
Eigenschaften 874
Geschichtliches 871
Gewinnung 875
Hetero- 875
isomere Formen 872
klassische 873
MO-Energieniveauschema 874
nichtklassische 873
Nomenklatur 871
Physiologisches 874
Strukturen 870
tribochemische Bearbeitung 875
zweidimensional vernetzte 874
Fullerenfluoride 881
Fullerenhydrid 881
Fulleren-Komplexe 878, 882
endohedrale 876
exohedrale 876
Fullerenoxide 882
Fullerensäuren 882
Fullerenverbindungen 881
elektrokovalente 883
kovalente 881
Fullerole 882
Fulminate 913
Fulvalen-Dianion
als π-Ligand 1850
Fumarolen 1105
Fumarsäure 903
Funkenspektren 106
furnace black 867
Fusion 1917
heiße 1979
kalte 1979
Fusionsreaktor(en) 1918, 1926
F-Zentren 174
FZ-Verfahren 920

G

γ-Strahlen 1888
Gadolinit 1216, 1514, 1930
Gadolinium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Galactose-Oxidase 1450
Galaxit 1162
Galenit 1003, 1026
Galenobismutit 823
Gallan 1186, 1187
Akzeptoraddukte 1189
Donoraddukte 1188
Gallanate 1190
Gallatabenzol 1206
Gallatetraboran 1189
Gallide 1183
Gallium 1178
Bindungen 1186
Chalkogenverbindungen 1194
chemische Eigenschaften 1181
Clusteranionen 1183
Verbände 1184
Darstellung 1179
Geschichtliches 1179
Halogenverbindungen 1190
Hochdruckmodifikationen 1181
Isotope 1179
Kationen 1182
Koordinationstendenz 1186
Koordinationszahlen 1186
metalloide Clusterverbindungen
Strukturen 1212
Name 1179
Normaldruckmodifikationen 1181
organische Verbindungen 1200
Oxidationsstufen 1185
Pentelverbindungen 1198
physikalische Eigenschaften 1180
Physiologisches 1179
Verbindungen 1185
Verwendung 1182
Vorkommen 1178
Wasserstoffverbindungen 1186
α-Gallium 1181
β-Gallium 1181
γ-Gallium 1181
δ-Gallium 1181
Gallium-I 1181
Gallium-II 1181
Gallium-III 1181
Gallium-IV 1181
Gallium-Allotrope 1182
Galliumantimonid 1199

Galliumarsenid 1182, 1199
Galliumazid 1198
Galliumboranate 1189
Galliumchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1195
Strukturen 1195
Gallium-Diaspor 1194
Galliumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1191
Strukturen 1191
Galliumnitrat 1195
Galliumnitrid 1199
Galliumperchlorat 1195
Galliumphosphid 1199
Galliumsulfat 1195
Galliumtetrahydridoborate 1189
Galliumtrihydroxid 1194
Gallium-tris(alanat) 1190
Gallium-tris(boranat) 1189
Galliumwasserstoff 1186
Gallyl 1188
Gallylen(e) 1188, 1193, 1202, 2023
Galmei
edler 1483
galvanisches Element 221
Galvanoplastik 1449
Gangart 824, 1434, 1638
Gangquarz 950
Garblasen 1436
Garbrand 981
Garkupfer 1436
garnets 963
Gas(e)
ideale 28
Zustandsgleichung 28
inertes 653
nitrose 705
okkludiertes 418
permanentes 264
reale 31
Gasanalyse 10
Gasbetonsteine 1256
Gaschromatograph
Detektoren 64
Gaschromatographie 11
Gasen
Pb-Akku 1027
Gasentladung
dunkle 60
leuchtende 60
Gasentladungsrohr 60
Gaseperiode 262
Gasglühlichtstrumpf 1965
Gashydrate 420, 530
Gaskohlen 866
Gaskoks 866
Gaskonstante
Zahlenwert 1993
Gas-Laser 179
Gasmaske
Filter 868
Gasreinigung
elektrische 585
Gasthermometer 420
Gasvolumen, molares 28
Gaszentrifuge 66
gauche (Präfix) 413, 678
Gay-Lussac'sches Gesetz 31
gaz noble 417
gaz rare 417
GC-MS-Koppelung 64
gealtert 1157
gebernsteint 60
Gebläse-Schachtofen 1637
gebundene Aktivierungswärme 191
Gefrierpunkt 34
Gefrierpunktserniedrigung 37
molare 38
Gefüge 1429
Gegenstromdekantation 1284
Gegenstromprinzip 499
Geiger-Nuttall'sche Regel 1897
Geiger-Zähler 1891
Geissler-Röhre 105
Gekrätz 1723
Gekürztes Periodensystem 75
Gel 169
Gelbbleierz 1003, 1582
Gelbmessing 1438
Gelbnickelkies 1709
gemeinsames Elektronenpaar 133
Gemische
fest-feste 5
fest-flüssige 5
fest-gasförmige 5
flüssig-flüssige 5
flüssig-gasförmige 5
Gene 915
Generatorgas 652, 662, 896
geometrische Isomerie 411
geprillt 671
Germaaromaten 1040
Germabenzol 1040
2-Germanaphthalin 1040
Germanate 1019
Germandiyle 930
Germane 1030
Darstellung 1010
Derivate 1010
Eigenschaften 1010
hyperkoordinierte 1032
ungesättigte 1039
Germanide
Strukturen 1007
Typen 1007
Germanige Säure 1018
Germanit 1003
Germanite 1018
Germanium 1002
α- 1004
β- 1004
γ- 1004
δ- 1004
amorphes 1004
Chalkogenverbindungen 1016
chemische Eigenschaften 1005
Clusterbildungstendenz 1009
Darstellung 1003
Geschichtliches 1002
Halogenverbindungen 1011
Hochdruckmodifikation 1004
in Verbindungen 1009
Isotope 1003
Kationen 1007
Koordinationszahlen 1009
Name 1002
organische Verbindungen 1028
Oxidationsstufen 1009
Pentelide 1017
physikalische Eigenschaften 1004
Germanium (Fortsetzung)
Physiologisches 1002
Strukturen 1004
Verwendung 1006
Vorkommen 1003
Wasserstoffverbindungen 1009
Germanium(II)-Salze 1018
Germanium(IV)-acetat 1019
Germanium(IV)-halogenide 1019
Germanium(IV)-Salze 1019
Germanium(IV)-sulfat 1019
Germanium-Allotrope 1007
Germaniumchalkogenide 1016, 1018
Eigenschaften (allgem.) 1017
phys. Kenndaten (Tab.) 1018
Strukturen 1018
Germaniumclusterverbindungen 1033
Germaniumdichloridsulfid 1017
Germaniumdifluoridoxid 1017
Germaniumdifluoridsulfid 1017
Germaniumdihalogenide
Darstellung 1013
Halogenido-Komplexe 1015
Redox-Verhalten 1014
Säure-Base-Verhalten 1014
Strukturen 1013
thermisches Verhalten 1014
Verwendung 1015
Germaniumdioxid 1017, 1018
Germaniumdisulfid 1017
Modifikationen 1019
Germaniumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1012
Strukturen 1011
Germanium-Komplexe 1008
Germaniummonosulfid 1017, 1019
Germaniummonoxid 1017, 1018
Germaniumorganyle
Geschichtliches 1028
Physiologisches 1028
Germaniumsäure 1019
Germaniumtetrachlorid 1015
Germaniumtetrafluorid 1015
Germaniumtetrahalogenide 1015
Germaniumwasserstoffe 1010
Darstellung 1010
Derivate 1010
Eigenschaften 1010
Germanocen 1036
Germanole 1031
Germasilen 1040
Germastannen 1040
Germene 1040
Germoxane 1031
Germyl-Anionen 1031
Germyl-Kationen 1032
Germyl-Komplexe 1031
Germyl-Radikale 1032
Germylen(e) 930, 2023
Gersdorffit 822, 1709
Gerüstaluminate 1163
Gerüstgallate 1196
Gerüstnitridometallate 1774
Gerüstsilicate 970
Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen 97
Gesamtbildungskonstante 1329
Gesamthärte 1250
Gesamtprinzip
der Erhaltung von Masse + Energie 1988

Gesamtreaktion 192
Gesamt-Spinquantenzahlen 97
Gesamtstabilitätskonstante 1329
Gesamtwertigkeit 152
Gesamtzustände 97
Geschirr
aus Tongut 980
geschrüht 980
Geschützbronze 1438
geschwindigkeitsbestimmender Schritt 373
Geschwindigkeitsgesetz(e) 372
dritter Ordnung 709
Geschwindigkeitskonstante 187
Gesellschaft für Schwerionenforschung 1978
Gesetz(e)
1. Faraday'sches 58
2. Faraday'sches 59
äquivalente Proportionen 19
Avogadro'sches 22, 31
Beer'sches 173
Biots 408
Boyle-Mariotte'sches 31
Curie'sches 1414
Curie-Weiß'sches 1414
d. mikroskop. Reversibilität 190
Erhaltung d. Masse 15
experimentelle Prüfung 15
Geschichtliches 15
Erhaltung d. Masse/Energie 16
Gay-Lussac'sches 31
Gibbs'sches 547
Gleichverteilung d. Energie 30, 275
Henry-Dalton'sches 196
Henry'sches 868
Kirchhoff'sches 104
konstante Proportionen 17
Lambert-Beer'sches 173
Lambert'sches 173
Massenwirkungs- 193
Moseley'sches 108
multiple Proportionen 18
Nernst'sches Verteilungs- 196
Ohm'sches 236
Oktaven- 73
Raoult'sches 38
stöchiometrisches 17
Stokes'sches 104
Verteilungs- 195
von der Erhaltung der Masse begrenzte Gültigkeit 1988
gestaffelt 413, 678
Gestell 1637
Getterpumpen 1535
Gewerbesalz 1281
Gewicht
veraltete Einheit 1997
Gewinnungselektrolyse 1435
Gibbs-Energie 49
Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung 51
Gibbsit 1156, 1157
Gibbs'sches Phasengesetz 547
Gicht 1637
Gichtgas 1640
Giftfänge 842
Giftkies 540, 822
Giftmehl 842
Giga (Präfix) 1996
Gillespit 967
Gips 541, 1237, 1251
abgebundener 1251
Brennen von 1251
gebrannter 1251
Verwendung 1252
wasserfreier 1251
Gipsmörtel 1255
Verwendung 1256
Gipsplatten 1257
Gipsstein 1251
Girbotol-Verfahren 558
Gitter
Penrose- 1402
Gitterdefekte 1764
Gitterebene 127
Gitterenergie 122
allg. Trends 123
Berechnung 123
Gitterfehler 1764
Gittergerade 127
Gitterpunkt(e) 126, 127
Gitterwasser 530
Gitterwinkel 127
Glanze 540
Gläser 974, 1402
Alumosilicat- 976
Anlaufen 978
Bearbeitung 977
Bor-Tonerde- 976
Chalkogenid- 975
Duran- 976
Färbung 978
Herstellung 977
im engeren Sinne 975
Jenaer 976
Kali-Blei- 976
Kali-Kalk- 976
metallische 975
Natron-Kali-Kalk- 976
Natron-Kalk- 976
Phosphosilicat- 976
Silicat- 976
Spezial- 977
Strukturmodelle 975
Trübung 978
Glanzcobalt 822
Glanzkohlenstoff (veralt.) 867
Glanzpigmente 978
Glasbildung
Bedingungen f. 975
Glaselektrizität 60
Glaserit 1271, 1288
Glasfasern 977
Glaskeramiken 977
Glaskohlenstoff 867
Glaskopf
brauner 1636
roter 1636
schwarzer 1608, 1636
Glasmacherpfeife 977
Glasmacherseife 978, 1616
Glassatz 977
Glassorten 976
Glasur 980
Glasurbrand 981
Glaswolle 977
Glattbrand 981
glattgebrannt 980
Glauberit 1288
Glaubersalz 541, 1288
Gleichgewicht(e)
chemisches 186
dynamisches 193
heterogene 212
radioaktives 1886, 1896
Säkular- 1886
Spin-Crossover- 1855
statisches 193
Verschiebung 205
d. Druckänderung 206
d. Konzentrationsänderung 205
d. Temperaturänderung 206
Gleichgewichtsabstand 122
Gleichgewichtseinstellung
Beschleunigung 202
Gleichgewichts-Exponent 199
Gleichgewichtskonstante 194
Bestimmung a. pK_S-Werten 249
Bestimmung aus Normalpotentialen 232
Gleichgewichtszustand 193
gleichioniger Zusatz 215
Gleich-Mechanismus 1382
Gleichung(en)
Arrhenius'sche 188
Bragg'sche 128
chemische 44
Eyring'sche 191
Haaland'sche 147
kernchemische 1884
Madelung- 123
Nernst'sche 229
Schomaker-Stevenson- 147
Gleit-Falt-Verzerrung 1862
Glimmer 969, 1137
Struktur 968
Glimmerreihe
dioktaedrische 969
trioktaedrische 969
Globin 1662
Glockenbronze 1438
Glucose 909
Glühfarben 172
Glühlampen
Füllgase 420
Gluonen 1903
Glutamin 915
Glutaminsäure 415
Glycin 915
Glykogen 909
Glykol
aus CO 899
Glyoxyate 904
Glyoxylsäure 904
Gneis 950
Goethit 1636, 1654
Gold 1466
als Chalkogen 1479
als Halogen 1479
als Wasserstoff 1479
außergew. Eigenschaften 1470
chemische Eigenschaften 1468
Darstellung 1467
Geschichtliches 1466
Häufigkeit 1433
in Verbindungen 1469
Isotope 1467
kolloides 1469
Koordinationszahlen 1470

Gold (Fortsetzung)
Legierungen 1468
nanokristallines 1468
organische Verbindungen 1481
Oxidationsstufen 1469
physikalische Eigenschaften 1468
Physiologisches 1466
Potentialdiagramme 1469
relativistische Effekte 1470
vergl. Betrachtungen
m. Elementnachbarn 1470
Verwendung 1468
Vorkommen 1466
Gold(−I)-Verbindungen 1478
Gold(0)-Verbindungen 1479
Gold(I)-alkinyle 1481
Gold(I)-azid
Azido-Komplexe 1475
Gold(I)-bromid 1473
Gold(I)-chlorid 1473
Gold(I)-cyanid 1475
Gold(I)-fluorid 1473
Gold(I)-hydrid 1473
Gold(I)-hydroxid 1475
Gold(I)-iodid 1473
Gold(I)-Komplexe 1474
Gold(I)-mesityl 1481
Gold(I)-organyle 1481
Gold(I)-oxid 1475
Gold(I)-phenylacetylid 1481
Gold(I)-sulfid 1475
Gold(I)-Verbindungen 1473
Gold(II)-Komplexe
dinukleare 1476
echte mononukleare 1475
Gold(II)-organyle 1481
Gold(II)-sulfat 1476
Gold(II)-Verbindungen 1475
Gold(III)-azid
Azido-Komplex 1477
Gold(III)-bromid 1477
Gold(III)-chlorid 1476
Gold(III)-fluorid 1477
Gold(III)-hydroxid 1477
Gold(III)-hydroxidoxid 1477
Gold(III)-iodid 1477
Gold(III)-Komplexkationen 1476
Gold(III)-organyle
Derivate 1482
Strukturen 1482
Gold(III)-oxid 1477
Gold(III)-sulfid 1478
Gold(III)-Verbindungen 1476
Gold(V)-fluorid 1478
Gold(V)-Komplexe 1478
Gold(V)-Verbindungen 1478
Goldatom-Komplexe 1479
Goldborid 1475
Goldcarbene 1481
Goldcarbid 1475
Goldcarbonyle 1481
Goldchalkogenide 1475
Goldclusterverbindungen 1480
Toxizität 1466
Golddampf 1468
Gold-Gold-Abstände 1472
Gold-Gold-Bindungen 1471
Gold-Gold-Kontakte
schwache 1472
starke 1471
Goldhalogenide 1473
phys. Kenndaten (Tab.) 1474
Strukturen 1474, 1476
Goldisonitrile 1481
Goldkolloide 1480
Goldmanit 963
Goldnanodrähte 1468
Goldnitrid 1475
Goldoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1474
Goldphosphide 1475
Goldpurpur
Cassius'scher 1469
Goldrubinglas 978, 1469
Goldschmidt'sche Ionenradien 130
Goldschwefel 849
Goldsulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1474
Goldverbindungen
niedrigwertige 1478
Goldwäsche 1467
Good-Year-SD-Verfahren 1170
Graham'sches Salz 807
Grahnit 1162
1-Gramm-atom (veralt.) 25
1-Gramm-molekül (veralt.) 25
1-Grammäquivalent (veralt.) 27
Grammsuszeptibilität 1411
Granate 963, 1162, 1657
Granit 950, 958, 1137
Graphenschichten 864
Graphit 863
α-hexagonaler 865
β-rhomboedrischer 865
anorganischer 1113
Bindungsverhältnisse 864
Eigenschaften 865
Elektro- 866
Fasern 867
Folien 866
Halogen- 880
Intercalationsverbindungen 880
Kunst- 866
Membranen 866
Natur- 866
Pyro- 867
Retorten- 867
Struktur 864
Verdampfung 875
Verwendung 866
Graphitanoden
Abbrand 435
Graphitfluorid 879
Strukturen 879
Graphit-Gas-Reaktor 1924
Graphithydrogensulfat 880
graphitiert 866
Graphit-Komplexe 878, 880
Graphit/$LiCoO_2$-Zelle 1261
Graphitoxid 879
Graphit-Reaktor 1924
Graphitsäure 879
Graphit-Salze
ionische 880
Graphitsubfluorid 879
Graphitverbindungen 879
elektrokovalente 879
kovalente 879
Graphit-Wasser-Reaktor 1924
Grauguss 1645
Grauspießglanz 823
Gravimetrie 217
gravimetrischer Faktor 217
Gravitationskollaps 1921
Gravitationskonstante
Zahlenwert 1993
Gravitationskraft 86
Gravitonen 1903
Gray (Gy) (Einheit) 1891
Greenockit 1484
Greigit 1657
Grenzformeln 136
Grenzorbitale 1380
Grenzradienverhältnis
und Koordinationszahlen 129
Grenzstöchiometrie 279
Grießfieber 1484
Grignardverbindungen 1233
Addukte 1235
Darstellung 1234
Eigenschaften 1234
Geschichtliches 1233
Reaktivität 1235
Strukturen 1235
Verwendung 1236
Grimm'scher Hydridverschiebungssatz 669
grobdispers 166
Grobkeramik 979
Grobsalz 1281
Größe(n)
kritische 1923
molare 26
spezifische 26
Grossular 963
grünes Salz 1950
Grünfeuer 1253
Grünsalz 1526
Grünspan 1449
Grundstoffe 13
Grundterm
Energieaufspaltung
i. Ligandenfeldern 1372
Grundwasser 526
Grundzustand 104, 142
Grupeeit 1659
Gruppen
elektronisch äquivalente 1380
isolobale 1380
prosthetische 1693
Gruppenaluminate 1163
Gruppennitridometallate 1774
Gruppennummer 76, 91
Gruppensilicate 958, 963
natürliche 963
Verwendung 963
Gruppentheorie 180
GSI 1978
Guanin 915
Guano 744
Gurdynamit 962
Gusseisen 1639, 1645
Gussemaille 978
Guttapercha 415
Gutzeit'sche Arsenprobe 831

H

H_0-Wert
Hammet'scher 251
Haaland'sche Gleichung 147
Haber-Bosch-Verfahren 662
Haber-Weiss-Mechanismus 536
Hadfield-Stahl 1609
Hadronen 83, 1903
Häm 1663
Hämatit 1636, 1653
Hämcyanin 1766
Hämerythrin 1766
Hämocyanin 1434, 1450
Hämoglobin 499, 1636, 1662, 1766
Hämproteine 1662
Händigkeit 407
Härte
bleibende 1250
permanente 1250
temporäre 1250
vorübergehende 1250
Härtegrade 1250
nichtdeutsche 1250
Härten
v. Stahl 1640
Härteskala 958
Häufigkeitsfaktor 188
Hafenofen 977
Hafnate(IV) 1539
Hafnium 1533
Abtrennung v. Zr 1534
chemische Eigenschaften 1534
Geschichtliches 1533
in Verbindungen 1535
Isotope 1534
Koordinationszahlen 1535
Name 1533, 1534
organische Verbindungen 1540
Oxidationsstufen 1535
physikalische Eigenschaften 1534
Physiologisches 1534
Potentialdiagramme 1535
Verwendung 1535
Vorkommen 1533
Wasserstoffverbindungen 1536
Hafnium(IV)-boranat 1536
Hafniumdichloridoxid 1539
Hafniumdihydrid 1536
Hafniumdioxid 1538
Hafniumhalogenide
Komplexe 1538
phys. Kenndaten (Tab.) 1537
Strukturen 1537
Hafniumnitride 1540
Hafniumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1537
Hafnium-Salze
basische 1539
Hafniumsulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1537
Hafniumtetraorganyle 1540
Hafnocen 1853
Hagel 526
Hahnium 1980
Hakaphos 672, 800, 1283
Halbhöhenbreite 173
Halbhydrat 1251
Halbleiter 148
-Dioden 1425
Halbleiter (Fortsetzung)
-Transistoren 1425
Anwendungen 1424
Dotierung von 1910
Eigen- 1423
Elektronenüberschuss- 1424
Elektronendefekt- 1424
elektronische 1423
entartete 1424
Fremd- 1424
Photo- 1423
thermisch anregbare 1423
Halbleiter-Laser 178
Halbmetalle 148, 302, 1423, 1424
Halbporzellan 981
Halbsandwich 1845
Halbsandwichkomplexe 1037
Halbsandwichverbindungen 918, 1860
Halbwertsdicke 1889
Halbwertslebenszeit 69
Halbwertszeit 374, 1894
Bestimmung 1897
Extremwerte 1894
und freie Aktivierungsenergie 375
Hall-Héroult-Prozess 1140
Halloysit 966
Halogen(I)-acylate 458
Halogen(I)-säuren 463
Halogen(III)-fluorosulfate 461
Halogen(III)-nitrate 461
Halogen(III)-perchlorate 461
Halogen(III)-säuren 463
Halogen(V)-säuren 463
Halogen(VII)-säuren 463
Halogen-acylate 461
Halogenaluminylene 1153
Halogenamine 694
Darstellung 695
Eigenschaften 695
phys. Kenndaten (Tab.) 695
Überblick 695
Halogen-Anionen
Darstellung 446
Halogenazide 694, 704
phys. Kenndaten (Tab.) 704
Halogenate 463, 479
Halogenate(I) 463
Halogenate(III) 463
Halogenate(V) 463
Halogenate(VII) 463
Halogenborylene 1103
Halogencyane 912
Halogene 302, **430**
Assoziate 446
Energieniveauschemata 445
feste
Strukturen 441
Fluoridoxide 478
Systematik 478
Häufigkeit 430
Oxide 478
Systematik 478
Sauerstoffsäuren 463
Anhydride 478
Darstellung 464
in Substanz isolierbare 463
Metallsalze 463
Potentialdiagramme 464
Redox-Verhalten 464
Strukturen 463
Halogene
Sauerstoffsäuren (Fortsetzung)
Systematik 463
Schichtstruktur 441
Verbindungen
Koordinationszahlen 447
Oxidationsstufen 447
Wasserstoffverbindungen 448
Halogenfluorosulfate 458, 591
Halogengermane 1010, 1030
Halogengraphit 880
Halogenhypofluorite 490
Halogenide 446
hyperkoordinierte 493
hypovalente 493
normalvalente 493
Halogenidierungen 494
Halogenidoantimonate(III) 835
Halogenidoantimonite 835
Strukturen 836
Halogenidoarsenate(III) 835
Halogenidoarsenite 835
Strukturen 836
Halogenidobismutate(III) 835
Halogenidobismutite 835
Strukturen 836
Halogenido-Komplexe 450
Halogenierungen 494, 695
halogenige Säuren 463
Halogenisocyane
Kationen 913
Halogenit 479
Halogenite 463
Halogen-Kationen
Darstellung 443
Strukturen 445
Halogenkohlenwasserstoffe
i. d. Erdatmosphäre 523
Halogenlampen 1583
Halogennitrate 458
Halogennitrite 458, 735
Halogenochromate 1569
Halogenonitridoosmate(VI) 1673
Halogenophosphorsäuren 802
Halogenosyl 479
Halogenosylfluoride 490
Halogenosylpentafluoride 490
Halogenosyltrifluoride 490
Halogenoxide 478
radikalische 479
Halogenperchlorate 458
Halogenplumbane 1030
Halogensäuren 463
Halogenselensäuren 641
Halogensilane
organische 988
Halogenstannane 1030
Halogensulfonsäuren
Kenndaten (Tab.) 591
Halogentrifluorphosphan-Komplexe 1795
Halogenverbindungen
Bindungsverhältnisse (Überblick) 494
Bindungswinkel (Tab.) 318
Darstellung (Überblick) 494
Eigenschaften (Überblick) 494
Reaktivität (Überblick) 495
Strukturverhältnisse (Überblick) 493
Überblick 492
Verwendung (Überblick) 495

Halogenwasserstoffe 448
Acidität 449
als Reaktionsmedien 454
Halogenwasserstoff-Laser 179
Halogenyl 479
Halogenyldifluoride 490
Halogenylfluoride 490
Hammerschlag 1652
Hammet'sche Aciditätsfunktion 251
Hapheit 1659
Haptizität 917
Hapto 2022
Hapto-Symbol 1318
Haptotropie 1511
Hargreaves-Verfahren 452
Harkins'sche Regel 1921, 1930
Harnstoff 654, 672, 906
Hartblei 1007
harte Säuren 253
Hartferrite 1657
Hartguss 1645
Hartmetallwerkstoffe 1602
Hartporzellan 981
Herstellung 981
Hartree-Fock-Methode 339
Hartree-Fock-Näherung 339
Hartree-Fock-Produkt 337
Hart-Steingut 981
Hartstoffe 1602
metallische 985
nichtmetallische 985
titanhaltige 1531
Harzelektrizität 60
Hassium 1978
chem. Eigenschaften 1987
Gewinnung 1981
Verbindungen 1987
Hassiumgruppe 1635
Hassiummetalle 1635
Hauptachse 184
Hauptgruppen 75, 1306
Hauptgruppenelement(e) 76, 297
allgemeine Reaktivität 305
Analogien z. Nebengruppenelementen 1309
Atomisierungsenthalpien 308
Aufbau der Elektronenhülle 299
Bindungslängen (Tab.) 2006
Dissoziationsenthalpien 308
Eigenschaften
Trends 301
Elektronenaffinitäten 308
Elektronenkonfigurationen 299
Elementeigenschaften (Tab.)
Taf. III
Elementsauerstoffverbindungen
Basizität und Acidität 303
Familien 302
Gruppenbezeichnung 302
Halogenide
Strukturen (Überblick) 493
Systematik 492
Hydrogenolyse 286
Ionisierungsenergien (Tab.) 94
Ionisierungsenthalpien 308
Maximalwertigkeiten 304
metallischer Charakter 302
Minimaloxidationsstufen 305
molekulare Verbindungen 312
Normalpotentiale (Tab.) 306
Hauptgruppenelement(e) (Fortsetzung)
Periodensystem (Teil II) 299
Redoxkraft 306
Schalenaufbau 299
Symbole 302
Unregelmäßigkeiten im Eigenschaftsverlauf 311
Verbindungen :ZL_n 319
Strukturen (Tab.) 319
Zwischenwertigkeiten 304
Hauptquantenzahlen 90
Hauptschalen 90
Hausmannit 1608
Heazlewoodit 1716
Heck-Reaktion 1742
Hectorit 970
Heisenberg'sches Atommodell 82
Heisenberg'sche Unschärferelation 331
Heißblasen 262
Heißentbromung 439
Heiß-Kalt-Reaktor 1073
Heißwandreaktoren 1432
Heizkohlenstoff 1640
Heizkoks 1640
Heizöl 863
Hekto (Präfix) 1996
Helicale Röhren 876
Heliodor 963
Helion 1883
Heliotrop 950
Helium 417
als Füllgas 420
besondere Eigenschaften 419
im Sonnenspektrum 417
im Weltall 418
Labordarstellung 418
technische Gewinnung 418
Vorkommen 417
Helium I 419
Helium II 419
Heliumfusion 1918
Heliumisotop $^3_2$**He**
physikalische Eigenschaften 420
Heliumkerne
bel. Energieinhalts 1901
Heliumluft 420
Heliummethode 1896
Heliummolekül-Ion 351
Helium-Neon-Laser 178
Heliumverbrennung 1918
α-Helix 915
Helmholtz-Energie 49
Hemihydratprozess 796
Hemimorphit 963, 1483
Hemmstoffe 204
héndeca 2017
hendecákis 2017
Henry-Dalton'sches Gesetz 196
Henry'sches Gesetz 868
Heparprobe 1460
hépta 2017
Heptaborane 1080
***conjuncto*-Heptaboran(13)** 1080
Heptaborheptahalogenide 1102
Heptaborid 1050
Heptacyanomolybdat(II) 1590
Heptacyanorhenat(III) 1628
Heptacyanovanadat(III) 1551
Heptacyanowolframat(II) 1590
Heptadecaschwefeldinitrid 608
Heptadecaselen-Dikation 623
Heptafluoroantimonate 837
Heptafluorobismutate 838
Heptahydrido-*closo*-heptaborat 1085
Heptahydridodiborat 1067
Heptahydrido-*nido*-tetraborat 1076
Heptaindiumnonachlorid 1192
Heptaiod-Kation 444
heptákis 2017
Heptamolybdate 1596
Heptaphosphan(3) 760, 771
Heptaphosphan(5) 760
Heptaphosphan(9) 767
Heptaphosphide 771
Heptaphosphid-Trianion 771
Heptaschwefeldioxid 575
Heptaschwefelimid 606
Heptaschwefelmonoxid 575
Heptaschwefelnitrid-Monoanion 611
Heptatellur-Dikation 623
Heptatelluride 626
Heptatrienyl
a. Komplexligand 1844
Heptawolframate 1596
Heraklith 1231
Hercynit 1162
Herd 1004, 1642
Herdfrischverfahren 1641
Hermann-Mauguin-Symbole 184
Hertz (Einh.) 100
Definition 1997
Herzberg O_2-Banden 512
Hess'scher Satz 48
Heteroalken-Komplexe
Darstellung 1841
Heteroborane 1089
Bindungsverhältnisse 1090
metallhaltige 1095
Nomenklatur 1089
Strukturverhältnisse 1089
Systematik 1089
Heteroborate 1109
Heterocarbonylmetallate 1800
Heterodecawolframate 1599
Heterododecametallate 1599
Heterododecamolybdate 1599
Heteroethylene
π-Komplexe 1838
Heterofullerene 875
Heterokumulene
π-Komplexe 1838
heteroleptisch 1316, 1780
Heterolyse 71
einer Bindung 134
Heteromorphie 131
Heteropolyhalogen-Ionen 461
Heteropolymetallate
Anwendungen 1600
Heteropolymolybdate 1598
Strukturen 1599
Heteropolyniobate
Strukturen 1599
Heteropolysäuren
Nomenklatur 1598
Heteropolytantalate
Strukturen 1599
Heteropolyvanadate
Strukturen 1599
Heteropolywolframate 1598
Strukturen 1599

Heterosphäre 517
heterotaktische Polymere 415
Heterotrophe 516
Heterovalenz 120
Heusler'sche Legierungen 1418
héxa 2017
Hexaammincobalt(II)-Ion 1687
Hexaammincobalt(III)-Ion 1687
Hexaamminiridium(III)-Ion 1703
Hexaamminkupfer(II)-Ion 1449
Hexaamminosmium(II)-Ion 1675
Hexaamminosmium(III)-Ion 1675
Hexaamminplatin(IV)-Ion 1734
Hexaamminrhodium(III)-Ion 1703
Hexaamminruthenium(II)-Ion 1674
Hexaamminruthenium(III)-Ion 1675
Hexaaquaaluminium-Ion 1158
Hexaaquacobalt(II)-Ion 1687
Hexaaquacobalt(III)-Ion 1687
Hexaaquaeisen(II)-Ion 1654
Hexaaquaeisen(III)-Ion 1654
Hexaaquairidium(III)-Ion 1703
Hexaaquakupfer(II)-Ion 1447, 1449
Hexaaquamolybdän(III)-Ion 1593
Hexaaquarhodium(III)-Ion 1702
Hexaaquaruthenium(II)-Ion 1674
Hexaaquaruthenium(III)-Ion 1674
Hexaazidochromat(III) 1574
Hexaazidoferrat(III) 1652
Hexaazidoplatinat(IV) 1732
Hexaazidoruthenat(III) 1672
Hexabismut-Dikation 828
Hexaborane 1077
***nido*-Hexaboran(10)** 1080
***nido*-Hexaboran(11)-Kation** 1080
***arachno*-Hexaboran(12)** 1080
***conjuncto*-Hexaboran(14)** 1080
Hexaborat-Ion 1109
Hexaboride 1049
Hexacelsian 967
Hexachlorborazin 1116
Hexachlorcyclotriphosphazen 814
Hexachloroantimonate 838
Hexachloroiridat(IV) 1700
Hexachloropalladate(IV) 1729
Hexachloropalladium(IV)-säure 1728
Hexachloroplatin(IV)-säure 1728
Hexachloroplatinate(IV) 1728
Hexachlorostannate 1016
Hexachlorotitanate 1525
Hexachlorozinnsäure 1016
Hexacyanochromat(II) 1578
Hexacyanochromat(III) 1574
Hexacyanocobaltat(III) 1685
Hexacyanodinickelat(I) 1714
Hexacyanoeisen(II)-säure 1649
Hexacyanoeisen(III)-säure 1650
Hexacyanoferrate 1649
Hexacyanomanganat(I) 1612
Hexacyanomanganat(II) 1611
Hexacyanomanganat(III) 1611, 1614
Hexacyanomanganat(IV) 1614
Hexacyanoplatinate(IV)
Clathrate 1731
Hexacyanorhenat(I) 1628
Hexacyanovanadat(II) 1551
Hexadecaschwefeldinitrid 608
Hexaeder 157
Hexafluordisiloxan 946
Hexafluoroantimonate 837
Hexafluorobismutate 838
Hexafluorocobaltat(IV) 1694
Hexafluorogermanat 1015
Hexafluorogermaniumsäure 1015
Hexafluorokieselsäure 946
Hexafluorophosphate 780
Hexafluorosilicate 946
Hexafluorostannate 1016
Hexafluorozinnsäure 1016
hexagonal 128
hexagonal-dichteste Kugelpackung 116
Hexahalogendisilane 948
Hexahalogenostannate 1016
Hexahalogenpersulfurane 563
hexahedro 2020
Hexahydrido-*closo*-hexaborat 1085
Derivate 1087
Hexahydridodiborat 1070
Hexahydroxoaluminat 1158
Hexahydroxoantimon(V)-säure 849
Hexahydroxoantimonate(V) 849
Hexahydroxobismutate 852
Hexahydroxoferrat(II) 1655
Hexahydroxoferrat(III) 1655
Hexahydroxoiridat(IV) 1702
Hexahydroxonickelate(II) 1716
Hexahydroxoplatinate(IV) 1729
Hexahydroxoplumbate 1026
Hexahydroxostannate 1021
Hexahydroxybenzol 904, 905, 909
Hexahydroxyindate 1195
Hexaiodtriphosphonium-Ion 780
Hexaisothiocyanatochromat(III) 1574
hexákis 2017
Hexakohlenstoffdecasulfid 902
Hexakohlenstoffdodecasulfid 902
Hexametaphosphorige Säure 811
***cyclo*-Hexametaphosphorige Säure** 792
Hexamethylbenzol 1864
Hexamethylborazin 1116
Hexamethyldisilazan 988
Hexamethyldisiloxan 988
Hexamethyldisilthian 988
Hexamethylmolybdän 1605
Hexamethylphosphorsäuretriamid 803
Hexamethyltellur 646
Hexamethylwolfram 1605
Hexamolybdat-Ion 1596
Hexaorganylantimonate(V) 856
Hexaorganylarsenate(V) 856
Hexaorganylbismutate(V) 856
Hexaorganylphosphate(V) 818, 821
Hexaphenyltellur 646
Hexaphosphan(8) 766
Hexaphosphane(6) 761
Hexaphosphinan 768
***cyclo*-Hexaphosphor(III)-säure** 811
Hexaschwefeldiimid 606
Hexaschwefelmonoxide 575
Hexaschwefelwasserstoff 561
Hexasilabenzol 942
Hexasilan 940
Hexastickstoffpentasulfid 602
Hexasulfid(1−) 556
Hexatellur-Dikation 623
Hexatellur-Tetrakation 622
Hexatelluride 625
Hexatelluroctanitrid 644
Hexathiatetrazenium-Dikation 610
Hexathionat 599
Hexatrielan(6) 1211
Hexawolframate 1596, 1597
Hexosen 909
highest occupied molecular orbital 403
high-spin-Komplexe 1322, 1352
Himbeerspat 1608
Himmel
blauer 512
Himmelskörper
Dichten 1994
Durchmesser 1994
Massen 1994
Mondzahlen 1994
Oberflächentemperaturen 1994
Rotationszeiten 1994
Sonnenabstände 1994
Hin-Reaktion 187
Hirschhornsalz 671
Histidin 915
HMPT 803
Hochbrandgips 1251, 1256
Hochdruckflüssigkeitschromatographie 11
Hochdruck-Xenonlampe 420
Hochofen
Aufbau 1637
Hängen des 1637
Hochofenprodukte 1639
Hochofenprozess
Beschickung des Hochofens 1637
direkte Reduktion 1639
Eisenreduktion 1638
indirekte Reduktion 1639
Hochtemperaturkonvertierung 663
Hochtemperaturreaktor 1926
Hochtemperaturspeicher
für Wasserstoffe 296
Hochtemperaturwerkstoffe 1544
Höhensonne
künstliche 954, 1499
Höhenstrahlung 1903
Höllenstein 1460
Hofmann'scher Apparat 17
Hoko-Säure 731
Holmium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Holoenzym 1693
Holzkohlen 864
HOMO 403
Homo (Nomenklatur) 1126
homo (Präfix) 769
Homoboriren 1131
Homocyclopropenylium 1131
Homodiborirenid 1131
homodrom 163
Homöomorphie 131
Homofug 389
Homogenisierung 977
homoleptisch 1316, 1780
Homolyse 71
einer Bindung 134
Homonorbornan 771
Homophil 389
Homosphäre 517
homotop 409

Hopeit 1493
HOPG 867
Horden 585
Hordenkontaktofen 585
Hornblenden 964
Hornsilber 1453
Hornstein 950
HOs 361
HPLC 11
HSAB-Prinzip 253
  Anwendungen 254
Hsi (Abk.) 917
Hübnerit 1582
Hüttenkoks 866
Hüttenrauch 842
Hüttenzemente 1258
Hume-Rothery-Phasen 1408
  Beispiele 1408
  Strukturen 1408
Hund'sche Regeln 98
Hundsgrotte 894
Hyazinth 963
Hybridisierung 361
  bei Carbonylstrukturen 1783
Hybridorbitale 361
  Bindungswilligkeit 364
  Elektronendichteverteilung 362
  geom. Orientierung 361
  Gestalt 361
  Strukturvorhersage 363
Hydrargillit 1137, 1156, 1157
Hydratation 169
  v. Lithiumsalzen 1262
Hydratationsenthalpie(n) 224, 1364
  Actinium (Tab.) Taf. V
  Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
  Lanthan (Tab.) Taf. V
  Lanthanoide (Tab.) Taf. V
  Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
  zweiwertiger Metallionen 1365
Hydrate 156, 214, 1327
Hydrathülle
  äußere 1262
  innere 1262
Hydratisierung
  u. Löslichkeit 531
Hydratisierungsenergie
  einiger Ionen (Tab.) 531
Hydrat-Isomerie 1343
Hydrazidoschwefelsäure 742
Hydrazin 675
  chemische Eigenschaften 676
  Darstellung 675
  elektrophile Aminierung 699
  Geschichtliches 675
  Halogenderivate 702
  innere Rotation 678
    Energieprofil 679
  physikalische Eigenschaften 676
  Physiologisches 675
  Redox-Verhalten 677
  Rotamere 679
  Säure-Base-Verhalten 677
  Sulfonsäuren 742
  Verwendung 678
  wasserfreies 676
Hydrazindisulfonsäure 742
Hydrazin-Hydrat 676
Hydraziniumazid 659
Hydrazinium-Salze 677
Hydrazinium(1+)-Salze 677
Hydrazinium(2+)-Salze 677
Hydraziniumsulfat 677
Hydrazin-Komplexe 677
Hydrazinmonosulfonsäure 742
Hydrazintetrasulfonsäure 742
Hydrazintrisulfonsäure 742
Hydrid-Akzeptor 1127
Hydride
  chemische Eigenschaften 290
  Periodensystem der 281
  σ-Metallkomplexe 1836
  physikalische Eigenschaften 288
hydridisoster 670, 1813
Hydridoaluminium-bis(boranat) 1149
Hydridoberyllate 1220
Hydridoborate 1054, 1055, 1084
  Boratomgerüste 1059
  Darstellung 1085
  Derivate 1087
  Redox-Verhalten 1087
  Säure-Base-Verhalten 1086
  Strukturen 1085
  supraikosaedrische 1085
Hydridocarbonylmetallate 1804
  Strukturen 1807
  Verwendung 1809
Hydrido-*closo*-borate(1−) 1086
Hydrido-*closo*-polyborat-Komplexe 1087
Hydrido-*closo*-polyborate 1084
Hydridodiborat-Komplex 1071
Hydridogallium-bis(boranat) 1189
Hydridolyse
  von Elementhalogeniden 288
  zur Hydriddarstellung 285
Hydridoorganyl-Komplexe 1833
Hydridopentaborat-Komplexe 1078
Hydridophosphorsäuren 801
Hydridopolyborat-Komplexe 1095
Hydridosphärosiloxane 939
Hydridotriborat-Komplexe 1077
Hydridphasen 287
Hydridschwamm 1127
Hydrierungen 46, 269, 1701
  photochemische 690
  thermische 690
  von Mehrfachbindungen 690
Hydrierungskatalysatoren 269
Hydrimet-Verfahren 295, 1521
Hydroaluminierung 1147, 1168, 1170
Hydroberyllierung 1224
Hydroborate 1054, 1084
Hydroborierung 1069, 1127
  Folgeprodukte 1069
Hydrocerussit 1025
Hydrocyanierung
  von Butadien 1721
Hydrodenitrifizierung 542
Hydrodeoxygenierung 542
Hydrodesulfurierung 542
Hydroformylierungen 1695, 1701, 1707
Hydrogallierung 1189
hydrogen 23
Hydrogenasen 1720
Hydrogenazid 680
Hydrogencarbonate 906
Hydrogenchalkogenide 627
Hydrogenchromate 1568
Hydrogencyane 911
Hydrogendifluorid-Ion 451
Hydrogendinitrate 733
Hydrogendioxid 524
Hydrogendiphosphate 805
Hydrogenfluoride 450
Hydrogennatrid 1295
Hydrogennitridophosphate 813
Hydrogenolyse
  zur Hydriddarstellung 285
Hydrogenoxid 524
Hydrogenozonid 524
Hydrogenperoxido 2021
Hydrogenperoxo 2021
Hydrogenperoxosulfate 601
Hydrogenphosphate 797
Hydrogenphosphide 764
Hydrogenphosphonate 794
Hydrogen-Salze 54
Hydrogenselenate 641
Hydrogenselenite 639
Hydrogensulfate 588
Hydrogensulfite 580
Hydrogentellurite 642
Hydrogenthiosulfate 596
Hydrogentrioxid 524
Hydrogentrioxodinitrat(II)-Ion 737
Hydrogentriphosphat
  Adenosinester 808
Hydrogermierung 1030
Hydrogermolyse 1030
Hydrogermylierung 1030
Hydroindierung 1189
Hydrolyse 57, 207, 241, 1388
  basische 1390
  saure 1388
Hydrolysekonstante (veralt.) 208
Hydromagnesierung 1228
Hydromagnesit 1232
Hydrometallierung 918
hydrometallurgisch 1435
Hydron 2019
Hydronalium (veralt.) 1143
Hydronium-Ion(en) 240, 532
hydrophob 987
Hydroplumbierung 1030
Hydroplumbolyse 1030
Hydroplumbylierung 1030
Hydrosilierung 987
Hydrosilylierung 987
Hydrosphäre 78, 79, 525, 862
  Gewichtsverteilung 526
Hydrostannierung 1030
Hydrostannolyse 1030
Hydrostannylierung 1030
Hydrotalcit 1231
Hydrotetrelylierung 1029
Hydrothermal-Verfahren 950
Hydroxid-Ion(en) 54
  Bewegungsmechanismus 379
  elektrophile Aminierung 699
Hydroxido 2021
Hydroxid-Salze 54
Hydroxo 2021
Hydroxoaluminate 1162
Hydroxoargentat(I) 1460
Hydroxoborate 1108
Hydroxochromate(III)
  Kondensationsreaktionen 1574
Hydroxocuprate(II) 1447

Hydroxoferrate(II) 1656
Hydroxoferrate(III) 1656
Hydroxomanganate(II) 1612
Hydroxomanganate(III) 1615
Hydroxoosmate(VIII) 1673
Hydroxovanadat(IV)-Ion 1548
Hydroxovanadate(IV) 1548
Hydroxozinkate 1492
Hydroxycyane 913
Hydroxyl 524
Hydroxylamide 717, 721
Hydroxylamido-N-schwefelsäure 741
Hydroxylamido-O-schwefelsäure 742
Hydroxylamin 717, 719
  chemische Eigenschaften 720
  Darstellung 719
  physikalische Eigenschaften 720
  Physiologisches 719
  Redox-Verhalten 721
  Salze 719
  Sulfonsäuren 741
  Verwendung 721
Hydroxylamindisulfonsäure 741
Hydroxylamin-Komplexe 720
Hydroxylaminmonosulfonsäure 741
Hydroxylamin-N,N-disulfonsäure 742
Hydroxylamin-N,O-disulfonsäure 741
Hydroxylamin-O-sulfonsäure 742
  Zersetzungsmechanismus 742
Hydroxylamintrisulfonsäure 741
Hydroxylammonium-Salze 720
Hydroxylapatit 744, 798
Hydroxylfluorid 465
Hydroxyl-Ionen 54
Hydroxylnitren 717, 722
Hydroxyl-Radikale 391
  i. d. Erdatmosphäre 521
  Quelle für 740
Hydroxytrifluoroborsäure 1099
Hydrozirconierung 1541
hyperchromer Effekt 175
Hyperkonjugation 136, 137
hyperkoordiniert 366, 493
Hyperonen 84, 1903
Hyperoxid 508
  Energieniveauschema 509
Hyperoxid-Dismutase 498
Hyperoxocobalt-Komplexe 1688
Hyperoxo-Komplexe 1767
Hypersilyl 917
Hyperthyreose 440
hypervalent (veralt.) 154, 366, 493
hypho (Präfix) 1059, 2025
***hypho*-Borane** 1059
***hypho*-Carbaborane** 1093
hypo (Präfix) 2026
hypobromige Säure 472
Hypobromite 472
Hypochalkogenate(II) 638
Hypochalkogenige Säuren 638
Hypochalkogenite 638
hypochlorige Säure
  Amid 699
  Darstellung 466
  Eigenschaften 466
  Redox-Verhalten 467
  Säure-Base-Verhalten 468
  Salze 468
hypochromer Effekt 175
Hypodiphosphate 790
Hypodiphosphinate 790
Hypodiphosphinsäure 790
Hypodiphosphite (veralt.) 790
Hypodiphosphonate 790
Hypodiphosphonsäure 790, 792, 810
Hypodiphosphorige Säure (veralt.) 790, 810
Hypodiphosphorsäure 790
  Salze 810
Hypodithionige Säure 593
hypofluorige Säure 465
Hypofluorite
  kovalente 466
Hypogensie 1484
hypohalogenige Säuren 463
Hypohalogenite 463, 479
hypoiodige Säure 474
Hypoiodite 474
Hypomanganat 1617
Hyponitrite
  Typen 737
Hyponitrit-Komplexe 737
Hypophosphite (veralt.) 790
Hypophosphorige Säure (veralt.) 790
Hypophosphorigsäureester 794
Hyposalpetrige Säure 717, 736
Hyposchweflige Säure 578, 593
Hyposulfite 578
Hypothese
  Arrhenius'sche Ionen- 53
  Rutherford'sche Protonen- 59
  Stoney'sche Elektronen- 59
Hypothyreose 440
Hypotriphosphorsäure 792
hypsochrom 1358
hypsochrome Farbverschiebung 175
Hysterese-Schleife 1418

I

i (veralt. Endung) 2020
I_a-Mechanismus 397
I_a-Zwischenstufe 1391
icosahedro 2022
id (Suffix) 2024
ideale Lösungen 198
Idealkristall 1764
idealschwarzer Körper 172
Idealstrukturen
  geordnete 1764
Identität (Symm.) 181
I_d-Mechanismus 397
ido (Suffix) 2021
I_d-Zwischenstufe 1391
I-Gitter 128
I_h-Fulleren-20 871
I_h-Fulleren-60 871
I/VII-Verbindungen
  technische Bedeutung 1425
II/VI-Verbindungen
  technische Bedeutung 1425
III/V-Verbindungen 1199
  phys. Kenndaten (Tab.) 1199
  technische Bedeutung 1425
Ikosaborat-Ion 1109
Ikosaeder 157, 1787
Ikosahexaeder 1787
Ikosaoktaeder 1787
Ikosatetraeder 1787
Illinium 1929
Illite 969
Illit-Reihe 969
Ilmenit 1521
Ilmenit-Struktur 126, 1528
Imide 666
Imido 2021
Imido-bis(fluoroschwefelsäure) 741
Imido-bis(schwefelsäure) 740, 741
Imido-bis(sulfurylamid) 741
Imidoelementate 592
Imido-Komplexe 667
Imidoknallsäure 914
Imidometallate
  d. Übergangsmetalle 1773
Imidophosphorsäuren 803
Imidorhenate 1631
Imidoselensäure
  Ammoniumsalz 641
Iminoalan(e) 1148, 1174
Iminoboran(e) 1111, 1115, 1119
  Eigenschaften 1119
  monomeres 1119
  Reaktivität 1120
  Strukturen 1119
Iminodisulfonsäure 740
Iminoessigsäurenitril 912
Iminogermane 1010, 1040
Iminophosphan-Komplexe 816
Iminophosphane 811, 816
Iminophosphorane 811
  cyclische 814
  monomere 815
  polymere 814
Iminosilane 943, 1001
Iminostannane 1040
Iminotrielane
  monomere 1206
Imperial-Smelting-Verfahren 1485
in (Suffix) 2025
Inamine
  anorganische 1119
inan (Suffix) 1118
inat (Suffix) 2026
Indan 1186, 1187
  Donoraddukte 1188
Indanate 1190
Indenyl
  a. Komplexligand 1862
Indenyl-Effekt 1862
Indide 1183
Indigan 2023
Indikatorbasen
  schwache 251
Indikatoren 200
Indium 1178
  Bindungen 1186
  Chalkogenverbindungen 1194
  chemische Eigenschaften 1182
  Clusteranionen 1183
    Verbände 1184
  Darstellung 1179
  Geschichtliches 1179
  Halogenverbindungen 1190
  Isotope 1179
  Kationen 1182
  Koordinationstendenz 1186
  Koordinationszahlen 1186

Indium (Fortsetzung)
metalloide Clusterverbindungen
Strukturen 1212
Name 1179
organische Verbindungen 1200
Oxidationsstufen 1185
Pentelverbindungen 1198
physikalische Eigenschaften 1180
Physiologisches 1179
Strukturen 1180
Verbindungen 1185
Verwendung 1182
Vorkommen 1178
Wasserstoffverbindungen 1186
Indium-Allotrope 1182
Indiumantimonid 1199
Indiumarsenid 1199
Indiumchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1195
Strukturen 1195
Indiumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1191
Strukturen 1191
Indiumnitrat 1195
Indiumnitrid 1199
Indiumperchlorat 1195
Indiumphosphid 1199
Indium-Plattierung 1182
Indiumsulfat 1195
Indiumtrihydroxid 1194
Indium-tris(alanat) 1190
Indium-tris(boranat) 1190
Induktionsperiode
v. Gips 1256
induktiver Effekt 144
Indyl 1188
Indylen(e) 1188, 1193, 1202, 2023
inert 191
Inertgase 420
Informationsspeicherung
magnetische 1572
Infrarotspektren 171
Inhibitoren 390, 537
inin (Suffix) 1118
Initialzündung 682
innere Quantenzahlen 98
Innerligand-Übergang 1369
Inosilicate 958, 964
Strukturen 964
Verwendung 965
Inselaluminate 1163
Inselborate, kondensierte 1109
Inselgallate 1196
Inseln der Stabilität 1977
Inselnitridometallate 1774
Inselsilicate 958, 963
natürliche 963
Verwendung 963
Intercalate 634
in engerem Sinne 880
Intercalationen 1403
Intercalationsverbindungen
Graphit- 880
Stufen 880
Interchalkogene 634
Systematik 634
Interchange-Mechanismus
assoziativer 397
Interferenz
negative 349
Interferenz (Fortsetzung)
positive 348
Interhalogene 457, 634
als Reaktionsmedien 462
Anionen 461
Strukturen 461
Systematik 461
Kationen 461
Strukturen 461
Systematik 461
mehratomige 459
chemische Eigenschaften 460
Darstellung 459
Derivate 461
phys. Kenndaten (Tab.) 459
Strukturen 459
Systematik 459
zweiatomige 457
chemische Eigenschaften 458
Darstellung 457
Derivate 458
phys. Kenndaten (Tab.) 457
physikalische Eigenschaften 457
Systematik 457
Interkombination 378
Interkombinationsbanden 1371
Interkombinationsverbot 1370
intermediate-spin-Komplexe 1362
International Union for Pure and Applied Chemistry 2017
Interpentele 634, 852
ungesättigte 853
Interpseudohalogene 685
interstitielle Verbindungen 282, 1772
Invarstahl 1645
inverse Salze 1245
Inversion 182, 416
bei S_N2-Reaktionen 400
Energieprofil 674
gewinkelte 674
planare 674
pyramidale 673
tetraedrische 674
Inversionsbarrieren 673
Inversionsisomerie 327
Inversionszentrum 182
Iod 430, **440**
chemische Eigenschaften 442
Darstellung 440
Fluoridoxide 490
Geschichtliches 440
Isotope 440
Lösungen i. org. Lsm. 442
metallisch leitende Form 442
Name 440
Oxide 488
physikalische Eigenschaften 441
Physiologisches 440
Sauerstoffsäuren 474
Strukturen 476
Schichtenstruktur 441
Verwendung 442
Vorkommen 440
Iod(III)-acylat 461
Iod(V)-acylat 461
Iodan 2023
Iodate 475
Iodazid 704
Iodbromid 457
Iodchlorid 457
Iodcyan 913
Iod-Dissoziation
thermische
Temperaturabhängigkeit 385
Iodfluorid 457
Iodgerman 1010
Iodheptafluorid 459
Iodide 456
Physiologisches 440
Iodido 2021
iodige Säure 475
Iod-Kationen
Darstellung 443
solvatisierte 444
Iod-Laser 179
Iodo 2021
Iodometrie 597
Iodosyl 2028
Iodosylpentafluorid 491
Iodosyltrifluorid 491
Iodoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 480
Strukturen 488
Systematik 480
Iodpentafluorid 459, 460
Iodsäure 475
Salze 476
Iodsilan 939
Iodsilbergelatine 1464
Iodstärkereaktion 442
Iodtinktur 442
Iodtrifluorid 459
Iodwasser 442
Iodwasserstoff 455
Bildung
Geschwindigkeitskonstante 192
Gleichgewichtskonstante 192
Radikal-Stufenprozeß 403
Synchronmechanismus 402
Bildungsmechanismus 381
chemische Eigenschaften 456
Darstellung 455
physikalische Eigenschaften 456
Physiologisches 455
Zerfall
Geschwindigkeitskonstante 192
Gleichgewichtskonstante 192
Iodwasserstoffsäure 456
Iodyl 2028
Iodyldisulfat 488
Iodylfluorid 491
Iodyliodit 489
Iodyltrifluorid 491
Ion(en) 53
Atom- 55
Hydrate 531
Molekül- 55
Radien (Tab.) 2002
schwach koordinierende 256
Ionenaktivitätsprodukt
Wasser 202
Ionenaustausch 1403
Ionenaustauscher 527, 972
organische 527
Ionenbegriff 52
Ionenbindung(en) 120
polarisierte 143
Verlauf der pot. Energie 123
Ionencharakter
partieller 146

Ionendosis 1891
Ionenexponent 199
Ionenhypothese
Arrhenius'sche 53
Ionenkonzentrationsprodukt
des Wassers 202
Ionenkristalle 120
defekte
Farben 174
Gitterenergie 122
Strukturen 124
Ionenlehre 52
Ionenleiter 121
Ionenlösung
ideale 56
Ionenmassen
Bestimmung relativer 62, 65
Ionen-/Metallbindung 145
Ionenpaar 396
Ionenpolarisation 1420
Ionenprodukt
des Wassers 201
Ionenradien 99, 128
Bestimmung 130
effektive 2002
Goldschmidt'sche 130
Hauptgruppenelemente (Tab.) 129
Tabelle 2002
traditionelle 2002
u. Ligandenfeld 1366
und Stellung im PSE 130
Ionenreaktionen 56
Ionenrekombinationen 384
Ionentransport
d. biolog. Membranen 1295
Ionenwertigkeit 121
Ionisationsisomerie 1343
Ionisationskammer 1890
ionische Flüssigkeiten 257
Ionisierungsdosimeter 1891
Ionisierungsenergie(n) 69, 224
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Bestimmung 69
einiger Hauptgruppenelemente (Tab.) 94
Hauptgruppenelem. (Tab.) 308, Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Orbital- 109
u. relativist. Effekt 1471
Ionisierungsenthalpie(n) 69
Ionisierungspotential(e) 69
Ionophore 1295
Ionosphäre 517
***i*Pr (Abk.)** 917
IP-Regel 873
iran (Suffix) 1118
Irdengut 979
iren (Suffix) 1118
IrF_4-Struktur 1699
Iridabenzol
a. Komplexligand 1865
Iridat(IV) 1702
Iridate 1702
Iridicinium 1856
iridin (Suffix) 1118
Iridium 1696
Ammin-Komplexe 1703
anorg. Verbindungen 1698
Aqua-Komplexe 1702
chemische Eigenschaften 1697
Darstellung 1696
Geschichtliches 1696
in Verbindungen 1697
Isotope 1696
Komplexe m. sauerstoffhalt. Liganden 1703
Koordinationszahlen 1698
Metallcluster 1705
Name 1696
nichtklassische Komplexe 1705
organische Verbindungen 1706
Oxidationsstufen 1697
Oxo-Komplexe 1702
Peroxo-Komplexe 1703
physikalische Eigenschaften 1696
Physiologisches 1696
Potentialdiagramme 1697
Superoxo-Komplexe 1703
Verwendung 1697
Vorkommen 1696
Iridium(III)-oxid 1702
Iridium(IV)-oxid 1702
Iridiumcyanide 1701
Iridiumdioxid 1702
Iridiumhalogenide
Komplexe 1700
phys. Kenndaten (Tab.) 1699
Iridiumhexafluorid 1699
Iridiumhydride 1698
Iridium-Komplexe
Überblick 1704
Iridiumorganyle 1706
Iridiumoxide 1702
phys. Kenndaten (Tab.) 1699
Iridiumpentafluorid 1699
Iridiumsulfide 1704
Iridiumtetrafluorid 1699
Iridiumtrihalogenide 1699
Iridocen 1706, 1851, 1853
Iridosmium 1696, 1722
Irving-Williams-Reihe 1330, 1365
Isobare 86
Isobarenregel
Mattauch'sche 88
Isoblausäure 911
Isobutan 887
Isocyanamid 914
Isocyanid-Moleküle
a. Komplexliganden 1813
Isocyanido-Komplexe
anionische 1814
Bindungsverhältnisse 1814
Darstellung 1815
Eigenschaften 1816
Geschichtliches 1813
kationische 1814
neutrale 1813
Strukturen 1814
Systematik 1814
Isocyano-Komplexe 1813
Isocyansäure 913
Isocyanwasserstoff 911
Isocyanwasserstoffsäure 383
isoelektrischer Punkt 169
isoelektronisch 134
Isofulminate 913
Isoknallsäure 913
isolated pentagon rule 873
Isolator 1423
isoleptisch 1780
Isoleucin 915
isolobale Analogien 1380
Isolobal-Prinzip 1379
bei Carbonylstrukturen 1783
Geschichtliches 1379
Isomere 86
optische 408
Isomerie 141, 325
Allogon- 412, 1345, 1719
Bindungs- 781, 1343
Bindungslängen- 1344
Chiralitäts- 326, 407
cis-trans- 326, 412
der Gerüstsubstitution 326
des Gerüsts 326
geometrische 326, 411
Hydrat- 1343
Hydratations- 1573
Inversions- 327
Ionisations- 1343
Konfigurations- 326
Konformations- 327
Konstellations- 327
Konstitutions- 325
Koordinations- 1343
Liganden- 1344
optische 408
Polymerisations- 1344, 1718
Pseudorotations- 327
Raum- 326
Rotations- 327
Spiegelbild- 326, 407
Stereo- 326
stereochemische 406
Struktur- 325
Zusammenfassung 327
Isomerisierungen 382
isomerisierungsinstabil 383
isomerisierungsstabil 382
Isomorphie 130
Isonitrile 912
Isonitrilform 383
Isonitril-Komplexe 1813
Isonitril-Moleküle
a. Komplexliganden 1813
Isonitrosowasserstoff 717
Isophosphorsäuren 804
Isopolyblau 1596
Isopolymolybdate 1594, 1595
reduzierte 1597
Strukturen 1596
Isopolyoxo-Anionen 1159
Isopolyoxo-Kationen
aluminiumhaltige 1159
Isopolyoxosäuren
manganhaltige 1616
Isopolyvanadat(IV)-Ion
Clusterstruktur 1548
Isopolywolframate 1594, 1595
Strukturen 1596
Isopropanol-Verfahren 535
***iso*-Propyl** 917
Isosterie 134
isotaktische Polymere 415
Isotetrametaphosphorsäure 807

Isotetraphosphorsäure 805
Isotetrasilan 936
Isothiocyansäure 913
Isotone 86
Isotope 65, 86
  natürliche d. Elem.
    Tabelle 1999
  Trennung 66
Isotopenbegriff 65
Isotopenmarkierung 67, 1886
Isotopenmuster 66
Isotopenzusammensetzung
  anomale 68
Isotypie 119
it (Suffix) 2026
Itai-Itai-Krankheit 1484
ito (Suffix) 2021
Iturupit 1621
ium (Suffix) 2018, 2024
IUPAC 2017
Iventa-Verfahren 719

J

Jahn-Teller-Effekt 1367
  oktaedrisches Ligandenfeld 1364
  tetraedrisches Ligandenfeld 1364
  u. Komplexverzerrungen 1367
Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie
  1364, 1368
Jahn-Teller-Theorem 1367
Jakobsit 1162
Jamesonit 823
Jargon 963
Jaspis 950
Jenaer Glas 976
JINR 1978
jj-Kopplung 98
Johachidolit 1109
Joint Institute for Nuclear Research
  1978
Joliotium 1980
Joule
  Definition 1997
Joule-Thomson-Effekt 499
Joule-Thomson-Temperatur 499
Jungner-Akkumulator 1711
Jungner-Element 237

K

K_2NiF_4-Struktur 1714
K_2PtCl_6-Struktur 1729
K_α-Linie 108
Käfige
  endohedrale 828
***β*-Käfige** 972
Käfig-Effekt 378
Kainit 433, 1225, 1232, 1271
Kaiserborax 1109
Kakodyloxid 854
Kakodyloxid-Probe 854
Kalifeldspat 970, 1271
Kalilauge 1284
  Carbonisierung von 1292
Kalimagnesia 1289
Kalisalzlager 1271
  elsässische 1272
Kalium 1270
  chemische Eigenschaften 1275
  Darstellung 1273
  Flammenfärbung 1689
  Geschichtliches 1270
  Häufigkeiten 1270
  in der Biosphäre 1295
  Isotope 1272
  Mineralien 1271
  Name 1270
  Physiologisches 1271
  quantitative Bestimmung 472
  quantitative Fällung 1689
  Verwendung 1276
  Vorkommen 1271
Kaliumalaun 1165
Kaliumantimontartrat 848
Kaliumazodisulfonat 742
Kaliumcarbonat 1292
Kaliumcarbonyl 1780
Kaliumchlorat 470
Kaliumchlorid 1282
  Gewinnung 1282
  Verwendung 1283
  Vorkommen 1282
Kaliumcuprat(I) 1443
Kaliumcyclopentadienid 1298
Kaliumdicyanoaurat(I) 1475
Kaliumdisulfat 1289
Kaliumfluorid
  saures 450
Kaliumgermanid 1010
Kaliumhexacyanoferrat(II) 1649
Kaliumhexacyanoferrat(III) 1650
Kaliumhexacyanotitanate 1529
Kaliumhexahydroxostannat 1021
Kaliumhexanitrocobaltat(III) 1689
Kaliumhydrid 1279
Kaliumhydrogenacetylenid 1297
Kaliumhydrogendifluorid 450
Kaliumhydrogensulfat 1289
Kaliumhydroxid 1284
Kalium-Ionen
  gravimetrische Bestimmung 1128
Kaliummanganat 1617
Kalium-Natrium-ATP-asen 1295
Kaliumnatriumtatrat 1447
Kaliumnitrat 1290
Kaliumpentabenzylcyclopentadienid
  1298
Kaliumpermanganat 1618
Kaliumperoxodisulfat 600
Kaliumphosphate 799
Kaliumsilyl 940
Kaliumsulfat 1289
Kaliumsulfid 560
Kaliumtetraiodomercurat(II) 1506
Kaliumwasserglas 974
Kalk
  Abbinden von 1244
  gebrannter 1243
  gelöschter 1243
  hydraulischer 1258
  Löslichkeit 1249
  totgebrannter 1243
Kalkammonsalpeter 672, 1283
Kalkbrennen 1243
Kalk-Dinassteine 980
Kalken (Wände) 1244
Kalkfeldspat 970
Kalkhydrat 1243
Kalklöschen 1243
Kalkmergel 1249
Kalkmilch 1243
Kalkmörtel 1255, 1256
  hydraulischer 1257
  Verwendung 1256
Kalksalpeter 1248
Kalksandsteine 1256
Kalkseifen 1250
Kalkspat 1237, 1249
Kalkstein 863, 1237, 1249
Kalk-Steingut 981
Kalkstickstoff 1247
  Verwendung 1248
  weißer 1248
Kalk-Tonerde-Zement 1258
Kalk-Ton-Zement 1257
Kalktreiben 1258
Kalkwasser 1243
Kallait 1165
Kallochrom 1025
Kalomel 1502
  -Elektrode 1500
  -Halbzelle 1500
Kalottenmodelle 140
Kaltblasen 262
Kaltentbromung 439
Kanalstrahlen 60, 61
Kanonenbronze 1438
Kaolin 967, 979
Kaolinit 965, 966, 1137
  Strukturen 966
  Verwendung 967
Kaonen 1903
Karat 869
  Gold 1469
Karfunkel 963
Karl-Fischer-Lösung 533
Kassiterit 1003, 1021
Kastor 1259
Katalysator(en)
  Alkenpolymerisation 1541
  Autoabgas- 711
  geregelter Dreiweg- 711
  Hydrierungs- 1706
  negative 203
  Nitrosierungs- 729
  positive 203
  Wilkinsons 1701, 1706
  Ziegler-Natta- 1532
Katalyse
  asymmetrische 415
  Elektronentransfer- 1794
  elektrophile 400
  enantioselektive 415
  heterogene 204
  homogene 203
  nucleophile 400
Kathode 53
Kathodenkupfer 1436
Kathodenstrahlen 60
kathodische Reduktion 218
Kation(en) 53
  deformierende Wirkung 144
  Lewis-acide, Stabilisierung 256
  schwach koordinierende 257
Kation-Basen 241
Kationenaustauscher 527
Kationendefizit 1764

Kationenradien 129
Kationenüberschuss 1764
Kation-Säuren 241
Katzenauge 950
Kaustifizierung 1284
Kautschuk 415
  anorganischer 815
Kawazulith 617
Keatit 950
  Struktur 953
Keilprojektion
  von Enantiomeren 407
Kegelwinkel 819
Keggin-Anionen 1599
Keggin-Ionen 1596
  aluminiumhaltige 1158
Keggin-Strukturen 1597
K-Einfang 1883, 1884
Kellogg-Verfahren 664
Kelvin
  Definition 1996
Kelvin-Temperatur 30
Kerametalle 1602
Keramik(en) 979
  feuerfeste Erzeugnisse 980
  Nichtoxid- 982
  Oxid 982
  Siliciumcarbid- 985
  Siliciumnitrid- 983
  TiO_2 1539
Kermesit 823
Kernbindungsenergie 1893
  Abh. v. d. Nukleonenzahl 1893
Kernbrennstoffelemente 1923
Kernchemie 1882
Kerne
  doppelt-magische 1898
  einfach-magische 1898
α-Kerne 1918
Kern-Einzelreaktion 1901
Kernisomere 1888
Kernit 1043, 1105, 1109
Kern-Kettenreaktion 1922
  gesteuerte 1922
  ungesteuerte 1926
Kernkraftwerk 1925
Kernladung
  effektive 94
Kernladungszahl 61, 65, 76, 86
Kernmagneton(en) 1413
  Zahlenwert 1993
Kernphotoeffekt 1911
Kernprotonenzahl 76
Kernreaktionen
  einfache 1905
  induzierte 1900
  spontane 1883
Kernreaktor 1924
Kernresonanzspektren 170
Kernresonanzspektroskopie 171
Kernspaltung 1915
  asymmetrische 1887
  Geschichtliches 1915
  neutroneninduzierte 1915
  spontane 1883, 1887
  superasymmetrische 1887
  Übergangszustand 1899
Kernspin 274
Kernumwandlung
  Methoden 1905
Kernumwandlung (Fortsetzung)
  mit γ-Strahlen 1911
  mit Heliumkernen 1905
    Emission von Neutronen 1906
    Emission von Protonen 1905
  mit Neutronen 1909
    Einfangen von Neutronen 1909
    Emission von α-Teilchen 1911
    Emission von β^--Teilchen 1910
    Emission von Neutronen 1910
    Emission von Protonen 1910
  mit schweren Atomkernen 1911
  mit Wasserstoffkernen 1907
    Einfang v. Wasserstoffkernen 1907
    Emiss. v. β^+-Teilchen 1909
    Emission von α-Teilchen 1907
    Emission von Neutronen 1908
    Emission von Protonen 1908
  spontane 1883
  Wilson-Aufnahme 1906
Kernverschmelzung 1917
Kernzersplitterung 1904, 1915
Kesselstein 1249
Kesselsteinexplosionen 1249
Keten
  π-Komplexe 1838
Keto-Enol-Tautomerie 383
Ketohexose 909
Ketosen 909
Kettenabbruchreaktion 390
Kettenexplosion 1926
Kettengallate 1196
Kettenlänge 390
Kettennitridometallate 1774
Kettenreaktion(en) 390
  Kern- 1922
Kettensilicate 958, 964
Kettenstartreaktion 390
Kettenträger 390
Kettenverzweigung 391
Kiesabbrände 1637
Kiese 540
Kiesel-Aerogele 962
Kieselalgen 919
Kieselfluorwasserstoffsäure 946
Kieselgalmei 963, 1483
Kieselgel(e) 961, 962
  Adsorptionsvermögen 962
  Verwendung 962
Kieselglas 950, 954
Kieselgur 950
Kiesel-Hydrogele 962
Kieselsäure(n) 955, 959
  bandförmige 957
  kettenförmige 957
  Kondensationsprozesse 956
  Physiologisches 955
  Salze 957
  schichtförmige 957
Kieselsäuregerüste 919
Kieselschiefer 950
Kieselsinter 950
Kieselsol(e) 961
  Verwendung 962
Kieseltuff 950, 1258
Kiesel-Xerogele 962
Kieselzinkerz 1483
Kieserit 541, 1225, 1232
Kieseritregion 1271
Kilo (Präfix) 1996
Kilogramm
  Definition 1996
Kilopond (veralt.) 1997
Kimberlit 870
kinetische Energie 29
kinetische Untersuchungen 380
kinetisch instabil 191
kinetisch stabil 191
Kipp'scher Apparat 262
Kirchhoff'sches Gesetz 104
Klarpunkt 1458
Kleesalz 908
Klinker 980
Knallgas 391
  Explosionsgrenzen 393
  Kettenreaktionen 391
Knallgasexplosion 267
Knallgasgebläse 268
Knallgasprobe 268
Knallsäure 913
Knallsilber 913
Knickwinkel 933
Knistersalz 1282
Knotenflächen 332
Knotenpunkt 335
Kochsalz
  Gewinnung 1281
    aus Meerwasser 1282
Kodachrome 1466
Kodacolor 1466
Koeffizient
  Durchlässigkeits- 191
  Leitfähigkeits- 198
  osmotischer 198
  stöchiometrischer 44
  Transmissions- 191
  Übergangs- 191
König der Metalle 1468
Königsgelb 846
Königswasser 732
Körner 1429
Körper
  Archimedische 1549
  uniform konvexe 1549
Koerzitivfeldstärke 1418
Koerzitivkraft 1572
Kohäsion 159
Kohle 863
Kohlendioxid 893
  Darstellung 893
  Dissoziationsgleichgewicht 898
  i. d. Erdatmosphäre 523
  Kreislauf 523
  physikalische Eigenschaften 894
  Physiologisches 893
  Redox-Verhalten 895
  Säure-Base-Verhalten 895
  Verwendung 896
  Vorkommen 893
  Zustandsdiagramm 894
Kohlendioxidfixierung 1662
Kohlendioxid-Komplexe 895
Kohlendioxid-Laser 179
Kohlendisulfid 900
Kohleneisenstein 1637
Kohlenhydrate 909
Kohlenmonoxid 896
  als Reduktionsmittel 898
  Analytik 488, 898

Kohlenmonoxid (Fortsetzung)
Bindungslänge 1788
Bindungsordnung 1788
chemische Eigenschaften 898
Darstellung 896
Energieniveauschema 1789
i. d. Erdatmosphäre 522
Nachweis 1728
Oxidation von 898
physikalische Eigenschaften 898
Physiologisches 896
Reduktion von 899
Säure-Base-Verhalten 899
Verwendung 900
Kohlenmonoxidboran 1066
Kohlenoxid 896
Kohlenoxid-Hämoglobin 896
Kohlenoxid-Komplexe 900
Kohlenoxid-Konvertierung 262, 896
im Spaltgas 663
Kohlenoxid-Laser 179
Kohlenoxidsulfid 900
Kohlensack 1637
Kohlensäure 904, 906
-Etherat 907
reine 907
Eigenschaften 907
Gewinnung 907
Salze 906
wässrige 906
Kohlensäurediamid 672
Kohlensäureschnee 895
Kohlenstaubexplosion 502
Kohlenstoff 861
Aktiv- 868
anionischer 884
Bindungstypen 886
Chalkogensäuren 903
Eigenschaften 905
Systematik 903
Chalkogenverbindungen 892
chemische Eigenschaften 877
diamantartiger 870
elementarer 862
Faser- 864
Fasern 867
Folien- 864
Geschichtliches 862
Gewinnung 864
Glas- 867
graphitischer 864
Halogenverbindungen 890
im Mineralreich 863
in Verbindungen 886
Isotope 863
kationischer 884
Koordinationszahlen 886
Kreislauf 878
Kunst- 866
Löslichkeit in Eisen 1642
Membran- 864
metallischer 864
mikrokristalliner 864
Modifikationen
Systematik 863
Name 862
Nanoröhren 876
Oxidationsstufen 886
Pyro- 867
Redox-Reaktionen 877
Kohlenstoff (Fortsetzung)
Retorten- 864
Sauerstoffsäuren
Systematik 904
Schaum- 867
Stickstoffverbindungen 910
Überblick 910
Wasserstoffverbindungen 887
Überblick 887
Zustandsdiagramm 870
Zwiebeln 876
Kohlenstoff(-II)-säure 904
Kohlenstoff(II)-säure 904
Kohlenstoff(IV)-säure 904
Kohlenstoffatom
Herleitung der Terme 97
planar-tetrakoordiniertes 1134
Terme 97
Valenzzustand 364
Kohlenstoffchalkogenide
Systematik 892
Kohlenstoffdioxid 893
Kohlenstoffdiselenid 903
Kohlenstoffdisulfid 900
Darstellung 900
Eigenschaften 900
Physiologisches 900
Verwendung 901
Kohlenstoffdisulfid-Komplexe 901
Kohlenstoffditellurid 903
Kohlenstofffusion 1918
Kohlenstoffgruppe 861
Kohlenstoffhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 891
Physiologisches 891
Kohlenstoff-Ionen 884
Überblick 884
Kohlenstoff-Komplexe 878
Kohlenstoffmodifikationen
hochmolekulare 864
niedermolekulare 864
Kohlenstoffmonoselenid 903
Kohlenstoffmonosulfid 901
Kohlenstoffmonoxid 896
iodometrische Bestimmung 488
Kohlenstoff-Nanoröhren 864
Bündel 876
Bindungsverhältnisse 876
einwandige 876
endohedrale Aggregate 884
exohedrale Aggregatbildung 883
Gewinnung 877
mehrwandige 876
Seitenwandfunktionalisierung 884
Strukturen 876
Verbindungen 883
Kohlenstoffnitride 910, 911
Überblick 910
Kohlenstoffoxide
Darstellung (allgem.) 893
Kohlenstoffoxidsulfid 900
Darstellung 900
Eigenschaften 900
Physiologisches 900
Verwendung 901
Kohlenstoffpolysulfide 900
Kohlenstoffsäure 904
Kohlenstoffselenide 903
Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Zyklus 1917
Kohlenstoffsubsulfid 901
Kohlenstofftelluride 903
Kohlenstofftetraoxid 901
Kohlenstofftrioxid 901
Kohlenstoff-Uhr 1914
Kohlenstoffverbrennung 1918
Kohlensuboxid 901
Kohlenwasserstoffe
acyclische 887
aus CO 899
chemische Eigenschaften 889
cyclische 888
Darstellung 889
Derivate 889
gesättigte 887
höhere 889
i. d. Erdatmosphäre 523
niedere 889
phys. Kenndaten (Tab.) 890
physikalische Eigenschaften 889
Physiologisches 887
Säure-Base-Verhalten 890
ungesättigte 887
Verbrennung 889
Kohlenwasserstoff-Komplexe
Typen 917
Kohlenwasserstoffreste
raumerfüllende 917
Kohlenwasserstoffspaltung
chemische 263
katalytische Röhrenspaltung 263
thermische 263
Kohlevergasung 262
Kohlkropf 913
Kokereigas 263, 662, 863
Kokillen 1639
Koks 863, 864, 866
Koksgicht 1638
Kokskohlen 866
Kollargol 169, 1456
Kollektivmodell
d. Atomkerne 1899
Kolloid(e)
hydrophile 169
hydrophobe 168
irreversible 169
reversible 169
Kolloidchemie 1402
kolloiddispers 166
kolloiddisperse Systeme 166
Kolorimeter 1506
Kolorimetrie 1506
Komplementärfarbe
und Wellenlängenbereich 172
Komplex(e) 1315
Acetylen- 1847
Achtfachkoordinationen 1341
aktivierter 189, 381
Alan- 1836
Alkenmetall- 1838
Alkinmetall- 1847
Alkyliden- 1829
Alkylidin- 1832
Allyl- 1844
Anlagerungs- (veralt.) 1352
Aren-Metall- 1863
Beispiele mögl. Geometrien (Tab.) 1335
berechnete eff. magn. Momente 1416

Komplex(e) (Fortsetzung)
Bildungskonstante 1328
Bindungsmodelle 1348
Boran- 1836
Boryl- 1862
Butadien- 1842
Carben- 918, 1829
Carbido- 918
Carbin- 918, 1832
Charge-Transfer- 159, 165
Chelat- 1320
Cross over 1373
CT- 165
Cyclopentadienyl- 1850
Diastereomerie 1344
Geschichtliches 1346
dodekaedrische Koordination 1341
dreifach überkappt-trigonal-prismatische Koordination 1342
Durchdringungs- (veralt.) 1352
EDA- 165
einkernige 1318
ekliptischer Bau 1865
Elektronenakzeptor-
allgem. Strukturen 157
Bindungsverhältnisse 157
formale Ladungen 157
Elektronendonator-
Bindungsverhältnisse 153
Gesamtwertigkeit 156
Elektronendonatorakzeptor- 159, 165
Elektronenkonfigurationen 1354
Elektronenpaar-Akzeptor-Donator- 244
Enantiomerie 1344
Ethylen- 1838
Farbe von 176, 1368
Ferrolyl- 1862
Fluorenyl- 1862
Fluoro- 450
Fünffachkoordinationen 1338
Geschichtliches 1315
Geschwindigkeit der Bildung 1388
Geschwindigkeit der Solvolyse 1388
high-spin- 1322, 1352, 1359
historische
Entdecker 1316
Farben 1316
hohe u. höchste Koordinationszahlen
Bedingungen f. 1323
Idealgeometrien
Abweichungen 1335
ikosaedrische Koordination 1342
inner-orbital (veralt.) 1352
intermediate-spin- 1362
Isomerien der 1343
kinetisch labile 1381
Kohlenwasserstoff-
Typen 917
Konstitutionsisomerien 1343
Konstitutionsumwandlungen 1392
Koordinationszahlen 1323
kubische Koordination 1341
Ligandenfeld-Theorie 1354
lineare Koordination 1336
low-spin- 1322, 1352, 1359
m. achtzähl. Zentralmetall 1341
magnetisch-anomale (veralt.) 1352
magnetisch-normale (veralt.) 1352
magnetisches Verhalten 1352, 1355
m. dreizähl. Zentralmetall 1336
m. Edelgasschalen
Beispiele (Tab.) 1349
Mehrfachdecker-Sandwich- 1857
mehrkernige 1318
m. elfzähligem Zentralmetall 1342
Methyl- 918
m. fünfzähl. Zentralmetall 1337
Stereoisomerien 1345
m. Gold-Gold-Kontakten 1472
mit Mehrfachbindungen
Beispiele 1319
m. neunzähl. Zentralmetall 1342
Molekülorbitale 1375
Molekülorbital-Theorie 1375
m. quadratisch-pyramidaler Koordination 1337
m. schwach koord. Liganden 1338
m. sechszähl. Zentralmetall 1339
Stereoisomerien 1345
m. siebenzähl. Zentralmetall 1340
m. trigonal-bipyramidaler Koordination 1337
m. vierfach-koordiniertem Zentralatom
Stereosiomerien 1345
m. vierzähl. Zentralmetall 1336
Stereoisomerien 1344
m. zehnzähl. Zentralmetall 1342
m. zweizähl. Zentralmetall 1336
m. zwölfzähl. Zentralmetall 1342
Neunfachkoordination 1342
Nomenklatur 2021
nucleophile Substitutionsreaktionen 1381
ohne Edelgasschalen
Reaktivität 1351
oktaedrische
relative Stabilität 1365
Stereochemie d. Subst. 1391
Substitutionsgeschw. 1386
Substitutionsmechanismen 1385
oktaedrische Koordination 1339, 1342
oligonukleare 1318
optisches Verhalten 1368
outer-orbital (veralt.) 1352
outer sphere 396
oxidative Additionen 1398
Mechanismen 1399
oxoverbrückte
Beispiele 1318
Pauling'sche Theorie 1352
pentagonal-bipyramidale Koordination 1340
Pentalen- 1863
Phospholyl- 1862
Protonendonatorakzeptor- 159
Pseudorotationen 1393
pyramidale
rel. Stabilität 1367
Pyrrolyl- 1862
quadratisch-antiprismatische Koordination 1341
Komplex(e) (Fortsetzung)
quadratische
rel. Stabilität 1367
Stereochemie 1385
Substitutionsgeschw. 1383
Substitutionsmechanismen 1382
quadratische Koordination 1337
räumlicher Bau 1333
Reaktionsmechanismen 1380
Redoxdisproportionierungen 1333
Redoxreaktionen 1393
Redoxstabilitäten 1365
reduktive Eliminierungen 1399
σ-CC- 1835
σ-CH- 1833
σ-SiH- 1836
σ-SiH-Silan- 1836
σ-SiSi- 1836
Säure-Base- 244
Sauerstoff- 503
schwache 1329
Silan- 1836
Stabilität
nach HSAB-Prinzip 254
u. Elektronenkonfiguration 1388
Stabilitätskonstanten 1328, 1365
einiger (Tab.) 1328
Stannan- 1836
starke 1329
stereochem. Umwandlungen 1392
stereoisomere
systematische Nomenklatur 2030
Strukturen 1333
Substitutionsgeschwindigkeit
steuernde Parameter 1389
Substitutionszwischenstufe 1383
Supersandwich- 1856
tetraedrische
relative Stabilität 1365
tetraedrische Koordination 1337
thermodynamisch stabile 1381
Thionitrosyl- 606
trigonal-planare Koordination 1336
trigonal-prismatische Koordination 1340
überkappt-oktaedrische Koordination 1340
überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination 1342
überkappt-trigonal-prismatische Koordination 1340
Umlagerungsreaktionen 1392
Valenzstruktur-Theorie 1349
Vaskas 1701
Verbindungsformeln
Nomenklatur 2022
verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination 1340
verzerrt trigonal-prismatische Koordination 1339
Wertigkeiten
Nomenklatur 2022
Zähligkeiten 1323
Zahl mögl. Stereomere
einzähnige Liganden 1346
vielzähnige Liganden 1348
zweizähnige Liganden 1347
zweifach überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination 1342
zweikernige 1318

Komplexbildung 1388
am Elekronenakzeptor 155
am Elektronendonator 151
am Elektronendonatorakzeptor 154
Komplexbildungs-Titration 1332
Komplexchemie 312, 1315
Komplexformeln 152
Komplexligand(en) 1316
Abkürzungen (Tab.) 1318
Auswahl wichtiger 1318
mehrzähnige
Abkürzungen 1320
Strukturen 1320
Namen in Komplexen 1318
Komplexometrie 212, 1332
Komplexone 1332
Komplexsolvolyse 1388
Komplexstabilität 1327
thermodyn. Aspekte 1329
und LFSE 1364
Komplexstruktur
und LFSE 1365
Komplexverzerrungen
und Jahn-Teller-Effekt 1367
Komplexzentren, -um 1315, 1320
Komproportionierung 229
Kondensat 9
Kondensation(en) 388
fraktionierende 9
Kondensationsenthalpie 33
Kondensationsmethoden 167
Konditionalkonstante 1332
Konfiguration
diastereomere 412
enantiomere 408
Konfigurationsisomerie 326
Konfigurationsnummer 2030
Konfigurationswechselwirkung 350
Konformation
diastereomere 413
enantiomere 408
Konformationsisomerie 327
Konjugation 136, 137
Konstantan 1438, 1711
Konstante(n)
Assoziations- 1328
atomare
Zahlenwerte 1993
Autoprotolyse- 243
Avogadro'sche 42
Base- 208
Boltzmann'sche 31, 100
Curie- 1414
Dielektrizitäts- 55
Dissoziations- 197, 1328
stöchiometrische 197
thermodynamische 197
Gesamtbildungs- 1329
Gesamtstabilitäts- 1329
Geschwindigkeits- 187
Gleichgewichts- 194
Hydrolyse- (veralt.) 208
Komplexbildungs- 1328
Konditional- 1332
Loschmidt'sche 42
Madelung- 122
Rydberg'sche 105
Säure- 199
Säure-Dissoziations- 199
Spin-Bahn-Kopplungs- 1415
Konstante(n) (Fortsetzung)
Stufenbildungs- 1329
Trouton- 709
universelle Gas- 30
Weiss- 1414
Zerfalls- 1894
Konstellationsisomerie 327
Konstitutionsisomerie(n) 141, 325
der Komplexe 1343
Kontakte 204, 583
Kontaktgifte 204, 584
Kontaktkessel 585
Kontaktpaare 1394
Kontaktsäure 586
Kontakt-Verfahren 583
Doppel- 585
Temp.-Abh. d. SO_3-Ausbeute 585
Verfahrensschritte 584
Kontrollstäbe 1923
Konversionselektronen 1888
Konverter 1641
Konvertierungsgase
Reinigung 663
Konvertierungsgleichgewicht 897
Konvertsalpeter 1290
Konzentration 27
Konzentrationszuwachsrate 187
konzertierter Mechanismus 388
Kooperativität 1663
Koordination
intermolekulare 156
Koordinationsgeometrie
Symbole 2030
Koordinationsisomerie 1343
Koordinationssphäre 1316
äußere 396
innere 397
Koordinationsverbindungen 151, 1315
Nomenklatur 2021
Koordinationszahl(en) 129, 151, 1315
Bandbreite 1323
hohe und höchste 1323
niedrige 1323
Koordinationszentrum 1315
Kopfelemente
Sonderstellung 309
Kopieren
elektrostatisches 620
Photographie 1465
Kopplungsschema
Kohlenstoffatom 95
Korrelationsenergie 337
Korrelationsfehler 337
korrespondierendes Redox-Paar 219
Korrosion 1487
Korrosionsschutz 1026
d. Zinkphosphat 1493
passiver 1024
Korrosionsschutzpigmente 978, 1024
Korund(e) 1137, 1160, 1162
Verwendung 1161
Korundfasern 1161
Korundkeramik 1161
Kosmos
Elementhäufigkeiten 1921
Ursuppe 1919
Kosmossterne
leuchtende 1920
Kossel'scher Verschiebungssatz 1313
Kovalenz 132
Kovalenzradien 138
einiger Hauptgruppenelemente (Tab.) 138
Tabelle 2002
Kraft, Kräfte
chromoelektrische 85
Dipol- 158
elektromotorische 222, 231
London'sche Dispersions- 159
Orientierungs- 158
protomotorische 246
van-der-Waals- 157
zwischenmolekulare 157
Krauskopfit 965
Kreide 863, 1237, 1249
Kreidezeit 1249
Kremer-Stein-Mechanismus 536
Krennerit 1466
Kreuzaustauschprozesse 1394
Geschwindigkeiten 1396
Kreuzrelation 1396
Kreuzungsverbot 1373
Kristalldefekte 1401
Kristalle
flüssige 1402
plastische 1402
Quasi- 1402
Kristallenergie 122
Kristallfeld-Theorie 1354
ursprüngliche 1355
Kristallgitter 127
Kristallglas
böhmisches 976
Kristallisation
fraktionierende 10
z. Lanthanoidtrennung 1932
Kristallkeimbildung 975
Kristallsoda 1290
Kristallstruktur
Salze 124
Kristallstrukturanalyse 128
Kristallsystem 128
Elementarzelle 128
Gitterabstände 128
Gitterwinkel 128
Punktgruppen 128
Kristallwachstum 975
Kristallwasser 526
Kristallziehen 920
Krogmanns Salz 1731
Krokoit 1003, 1025, 1562
Krokonate 905
Krokonsäure 905
Krokydolith 964
Kroll-Prozess 1521
18-Krone-6 1293
Kronenether 1293, 1320
inverser 1299
Kronenform 551
Kronglas 976
Kryolith 430, 1137, 1151
Aluminiumoxid
eutektisches Gemisch 1140
künstlicher 1151
Kryolithionit 1137, 1260
kryoskopisch 38
Kryptanden 1320
Krypton 417
technische Gewinnung 418
Vorkommen 417

Krypton(II)-fluorid 425
Kryptosolvolyse 400
kryptosolvolytisch 1383
K-Spektrum 108
kubisch 128
kubisch-dichteste Kugelpackung 116
kubisch-einfache Kugelpackung 118
kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung 117
kubisch-innenzentrierte Kugelpackung 117
Kuboktaeder 1787
Kühlmittel 665
Kugelpackung(en)
dichteste 115
hexagonal-dichteste 116
kubisch-dichteste 116
kubisch-einfache 118
kubisch-flächenzentrierte 117
kubisch-innenzentrierte 117
quadratische 117
trigonale 115
Kunstgraphit 866
Verwendung 866
Kunstkohlenstoffe 866
Kunstmarmor 1231
Kupfer 1433
chemische Eigenschaften 1437
Cyano-Komplexe 1442
Darstellung 1434
Rohstoffe 1434
Dioxido-Komplexe 1448
elektrolytische Raffination 1436
Erze 1433
Geschichtliches 1434
Häufigkeit 1433
Hyperoxido-Komplexe 1448
Hyperoxo-Komplexe 1447
in der Biosphäre 1434, 1450
Isopolyoxo-Kation 1447
Isotope 1434
Koordinationszahlen 1439
Legierungen 1438
Name 1434
organische Verbindungen 1451
Oxidationsstufen 1439
Peroxido-Komplexe 1448
Peroxo-Komplexe 1447
physikalische Eigenschaften 1437
Physiologisches 1434
Potentialdiagramme 1439
quantitative Bestimmung 1442
schmelzmetallurg. Raffination 1436
Superoxido-Komplexe 1448
Superoxo-Komplexe 1447
technische Gewinnung 1435
Verbindungen 1439
Verwendung 1438
Vorkommen 1433
Kupfer(0)-tricabonyl 1440
Kupfer(I)-alkinyle 1451
Kupfer(I)-alkoholate 1443
Kupfer(I)-azid 1443
Kupfer(I)-bromid 1442
Kupfer(I)-carboxylate 1443
Kupfer(I)-chlorid 1441
Kupfer(I)-cyanid 1442
Kupfer(I)-cyclopentadienyl 1451
Kupfer(I)-hydrid
Addukte 1440
monomeres 1440
Kupfer(I)-iodid 1442
Kupfer(I)-methyl 1451
Kupfer(I)-organyle 1451
Eigenschaften 1451
Strukturen 1452
Kupfer(I)-oxid 1443
Kupfer(I)-phenyl 1451
Kupfer(I)-sulfat 1444
Kupfer(I)-sulfid 1444
Kupfer(I)-trimethylsilylmethyl 1451
Kupfer(I)-Verbindungen 1440
Kupfer(I,II)-sulfid 1444, 1450
Kupfer(II)-acetat 1449
Kupfer(II)-azid 1446
Kupfer(II)-bromid 1446
Kupfer(II)-carbonat 1449
Kupfer(II)-chlorid 1444
Komplexe 1445
Kupfer(II)-cyanid 1446
Kupfer(II)-fluorid 1446
Kupfer(II)-halogenide
Strukturen 1445
Kupfer(II)-hydroxid 1443, 1447
Kupfer(II)-nitrat 1449
Kupfer(II)-oxid 1446
Kupfer(II)-sulfat 1448
Kupfer(II)-sulfid 1450
Kupfer(II)-Verbindungen 1444
Kupfer(III)-Komplexe 1451
Kupfer(IV)-Komplex 1451
Kupferacetat
basisches 1449
Kupferacetylenide 1451
Kupferantimonglanz 823
Kupferarsenid 1444
Kupferbismutblende 823
Kupferbismutglanz 823
Kupferborid 1444
Kupfercarbid 1444
Kupferchalkogenide 1443
Kupferenzyme 1450
Kupferglanz 540, 1433
Kupfer-Gold-Lösungen
feste 1437
Kupfergruppe 1307, **1433**
Kupferhalogenide
Komplexe 1441
phys. Kenndaten (Tab.) 1441
Strukturen 1441
Kupferkies 540, 1433
Kupferlasur 1434
Kupfer-Nickel-Feinstein 1710
Kupfer-Nickel-Rohstein 1710
Kupfernitrid 1444
Kupferoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1441
Kupferphosphide 1444
Kupferpseudohalogenide 1442
Kupferrubinglas 978
Kupferseide 1447
Kupferselenide 1444
Kupfersilberglanz 1453
Kupfer-Silber-Lösungen
feste 1437
Kupfersilicid 1444
Kupferstein
Gewinnung 1435
Kupfersulfat
isotherme Entwässerung
Druckänderung bei 214
Kupfersulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1441
Kupfertelluride 1444
Kupferverbindungen
niedrigwertige 1440
Kupfervitriol 1448
Kuppellation 1454
Kurchatovium 1979
Kurrol'sches Salz 807
Kurzperiodensystem 1306
Kyanit 1165

L

λ-Fenster 712
Λ-Form 1347
λ-Sonde 712
labil 191
Laboratoriumsgeräte
hochfeuerfeste 1231
Laccase 1450
Lackmuspapier 54
Laden
Batterie 238
Ladung
effektive 151, 153
Ladungsausgleich
induktiver 138
mesomerer 138
Ladungszahl 65, 121
formale 134
Läuterung 977
laevo 2030
LaF_3-Struktur 1517
Lagermetalle 1006
Blei- 1007
Weißguss- 1006
Zinn- 1006
Lagerstätten
primäre 1722
sekundäre 1722
Lambda-Sonde 712
Lambda-Wert 712
Lambert'sches Gesetz 173
Lambert-Beer'sches Gesetz 173
Landé-Faktor
Zahlenwert 1993
Landolt'sches Gefäß 16
Landolt-Reaktion 475
Langbeinit 1225, 1232, 1271
Langmuir-Fackel 272
Langperiodensystem 76, 301, 1306
Lanthan 1513
anorg. Verbindungen 1517
Darstellung 1514
Elementeigenschaften (Tab.) Taf. V
Geschichtliches 1514
in Verbindungen 1516
Isotope 1514
Name 1514
organische Verbindungen 1519
Verwendung 1515
Vorkommen 1513
Lanthanaurat(III) 1477
Lanthanide (veralt.) 1928

Lanthanoid(II)-organyle 1945
Lanthanoid(III)-organyle 1946
Lanthanoid(IV)-organyle 1947
Lanthanoidchalkogenide 1944
Lanthanoide 76, 1875, **1928**
Analogie zu Actinoiden 1881
anorganische Verbindungen 1940
aperiodische Eigenschaften 1879
Aufbau der Elektronenhülle (Tab.) 1878
chemische Eigenschaften 1938
aperiodische 1938
periodische 1938
Dichten 1935
doppelte Periodizität 1879
Dreiwertigkeit 1939
Einordnung i. d. PSE 1878
Elektronenkonfigurationen 1877
Unregelmäßigkeiten 1877
Elementeigenschaften (Tab.) Taf. V
Geschichtliches 1928
Gewinnung 1931
Gewinnung der elementaren 1933
häufigstes Element 1931
Hydridphasen 1940
Hydrogenolyse 287
Ionenradien 1929
Ionisierungsenergien 1936
makrocyclische Komplexe 1945
Metallatomradien 1935
Mineralien 1930
natürliche Nuklide 1931
organische Verbindungen 1945
Oxidationsstufen 1939
periodische Eigenschaften 1880
physikalische Eigenschaften 1934
aperiodische 1934
periodische 1934
Reinheitsprüfung 1937
relative Häufigkeiten 1930
Sauerstoffverbindungen 1942
seltenstes Element 1930
Stabilisierung d. zweiwertigen 1945
Stereochemie (Tab.) 1959
Trends einiger Eigenschaften 1879
Trennung
d. frakt. Kristallisation 1931
d. Ionenaustausch u. Komplexbildung 1932
d. Wertigkeitsänderung 1933
Verwendung 1940
Vierwertigkeit 1939
Vorkommen 1929
Wasserstoffverbindungen 1940
Zweiwertigkeit 1939
Lanthanoidhalogenide 1941
Darstellung 1941
Eigenschaften 1941
phys. Kenndaten (Tab.) 1942
Strukturen 1941
Lanthanoid-Hydrate 1942
Lanthanoidhydroxide 1942
Lanthanoid-Ionen
Farben 1937
komplexierende Elution 1933
magnetische Momente 1936
Berechnung 1936
optisches Verhalten 1937
Terme 1936
Lanthanoid-Komplexe 1944
Lanthanoid-Kontraktion 1879, 1934
Lanthanoidocene 1945
Lanthanoidorganyle
Geschichtliches 1945
niedrigwertige 1945
Lanthanoidoxide
Strukturen 1943
Lanthanoidoxidhalogenide 1942
Lanthanoid-Salze 1944
Lanthansulfat 1518
Lapis infernalis 1460
Lapis lazuli 971
Laser
Anwendungen 179
Geschichtliches 177
Wirkungsweise 178
Laserdioden 1425
Lasermedium 177
Laserreaktoren 1432
Lasertypen 178
Laserübergänge 179
Lasurit 971
Lasurstein 971
Latentbildkeime 1465
Laterite 1137, 1709
Laugen
Definition 54
Laurit 1666
Lautamasse 1649
Lautarit 440
Laves-Phasen 1409
Lawrence Berkeley National Laboratory 1978
Lawrence Livermore National Laboratory 1978
Lawrencium 1949
Erzeugung 1954
Geschichtliches 1949
Name 1949
LBNL 1978
LCAO-MO-Methode 347
LCAO-MO-Theorie 347
LCP-Modell 316
LD-Verfahren 1640
Leben
Evolution 915
Ursprung 915
Lebensdauer 374
Lebenskraft 672
Lebensluft 12, 498
Leblanc-Verfahren 452, 1290
Lechatelierit 950
Le Chatelier'sches Prinzip 205
Leclanché-Element 237, 1488
Ledeburit 1643
Leerstellen 131
Legierung(en) 119, 827
Devarda'sche 1143
Heusler'sche 1418
kupferhaltige 1438
leichtschmelzende 827
Silber-Kupfer- 1455
van-der-Waals- 393
Legierungsphasen 1408
Leguminosen 654
Leichtbausteine 1256
Leichtbenzin 863
Leichterde 1929
Leichtmetalle 1141
Leichtöl 863
Leichtwasserreaktor 1924
Leidenfrost'sches Phänomen 500
Leim
mineralischer 974
L-Einfang 1884
Leiter
1. Klasse 114
1. Ordnung 114
2. Klasse 121
2. Ordnung 121
eindimensionaler 1731
elektronische 1421
Leitfähigkeit
elektrische 1421
spezifische elektrische 1420
Temperaturkoeffizient 1423
Leitfähigkeitskoeffizienten 198
Leitfähigkeitswasser 528
Leitungsbänder 176, 1422
Lenz'sche Regel 1413
Leonit 1271
Lepidokrokit 1636, 1654
Lepidolith 1137, 1259
Leptonen 83, 1903
LET 1889
Letternmetall 1007
Leuchtfarben
radioaktive 1890
Leuchtstoffe 1244, 1515
Leuchtstoffröhre 420
Leucin 915
Leucit 971
Leukonsäure 905
Leukoplast 1492
Leunaphos 671, 800
Leunasalpeter 671
Levatit 527
Levingstonit 1497
Lewis-Basen 244
Stärke 255
Lewisit 854
Lewis-Säuren 244
Härtetrends 254
harte 253
Stärke 255
weiche 253
Lewis-SB-Komplexe
u. HOMO/LUMO-Wechselwirkung 403
LFSE 1363
und Komplexstabilität 1364
und Komplexstruktur 1365
LF-Theorie 1348, 1354
Li_3Bi-Struktur 1288
Licht 100
-Äquivalent 101
monochromatisches 100
sichtbares
Energiewerte (Tab.) 101
Lichtbeugung 174
Lichtbrechung 174
lichtelektrischer Effekt 102
Lichtgeschwindigkeit
Zahlenwert 1993
Lichtinterferenz 174
Lichtquanten 100
Lichtstreuung 174
Lichtverstärkung 177
Liebig-Kühler 9

LIESST 1661
Lifschitz'sches Salz 1718
ligand close-packing
Modell 316
Ligand(en) 151, 244, 1315
-banden 1369
Abkürzungsschreibweisen 2031
anionische
künftige Nomenklatur 2021
Ausbildung v. Mehrfachbind. 1318
Chelat- 1320
Donator- 1352
einzähnige
Ligandenkoordination 1318
Ligandentypen 1318
mehrzähnige 1292
bes. Eigenschaften 1320
in der Natur 1320
Ligandentypen 1320
Monohapto- 917
Nomenklatur 2021
Oligohapto-
Beispiele 918
π-Akzeptor- 1351
spektrochemische Reihe 1357
Spezialbezeichnungen 2021
trans-dirigierende 1383
trans-Effekt 1383
Verbrückung
Nomenklatur 2022
Zähnigkeit 1318
Zahl der Verknüpfungsatome
Nomenklatur 2022
zweizähnige 1320
Ligandenaustauschprozesse 782
Ligandenfeld 1354
kubisches
d-Orbitalenergieaufsp. 1360
oktaedrisches 1356
d-Orbitalenergieaufspalt. 1356
pentagonal-bipyramidales
d-Orbitalenergieaufsp. 1362
quadratisch-bipyramidales
d-Orbitalenergieaufsp. 1361
quadratisch-pyramidales
d-Orbitalenergieaufsp. 1362
quadratisches
d-Orbitalenergieaufsp. 1361
Termenaufspaltung 1370
tetraedrisches
d-Orbitalenergieaufsp. 1360
trigonal-bipyramidales
d-Orbitalenergieaufsp. 1362
Ligandenfeld-Aktivierungsenergie 1386
Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie 1363
Änderungen b. Strukturänderungen 1366
oktaedrisches Ligandenfeld 1364
tetraedrisches Ligandenfeld 1364
Unterschiede b. Strukturänderungen 1386
Ligandenfeld-Theorie 1348, 1354
d. Komplexe 1354
Ligandenhülle 1315, 1324
von Clustern 150
Ligandenisomerie 1344
Ligand→Ligand-CT-Übergänge 176
Ligand→Metall-CT-Übergänge 176
Liganz 151
Ligator(en) 1099, 1316
Biss 1335
Spannweite 1335
light amplification by stimulated emission of radiation 177
Light-induced excited spin state trapping 1661
Lillianit 823
Limonit 1636, 1653
Linde-Maschine 499
Linde-Verfahren 499
Linearbeschleuniger 1901
Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals 347
linear energy transfer 1889
Linearkombination
von Orbitalen 361
Linien
optisch aktive 512
optisch inaktive 512
Linienspektrum 104
Linksquarz 950
Linneit 1681
Linz-Donauwitzer-Verfahren 1640
lipophil 987
Lipowitz-Legierung 827
Liquiduskurven 1404, 1406
Lithargit 1023
Lithiate 1268
Lithionglimmer 1259
Lithium 1259
Chalkogenverbindungen 1263
Darstellung 1260
Eigenschaften 1260
Halogenverbindungen 1262
Isotope 1260
Koordinationszahlen 1261
Legierungen 1260
Mineralien 1259
Name 1259
organische Verbindungen 1264
Valenzband 1421
Verbindungen 1261
Verwendung 1260
Vorkommen 1259
Wasserstoffverbindungen 1262
Lithiumacetylenid 1264
Lithiumalanat 1150, 1262
Lithiumalkoxide 1269
Lithiumalkyle
Strukturen 1266
Lithiumamide 1269
Lithiumaryle
Strukturen 1267
Lithiumboranat 1262
Lithiumbromid 1262
Lithiumcarbide 1264
Lithiumcarbonat 1264
Lithiumchalkogenide
schwere 1263
Lithiumchlorid 1262
Lithiumcyclopentadienyl 1267
Lithiumdimethylcuprat 1451
Lithiumfluorid 1262
Lithiumgallanat 1190
Lithiumgermyle 1269
Lithiumhalogenide
Eigenschaften 1262
Lithiumhalogenide (Fortsetzung)
Verwendung 1262
Lithiumhydrid 1262, 1279
Lithiumhydroxid 1263
Lithiumhydroxid-Monohydrat 1263
Lithiumhyperoxid 1263
Lithiumimide 1269
Lithiumindanat 1190
Lithiumiodid 1262
Lithium/Magnesium
Schrägbeziehung 1261
Lithiummethyl 1266
Lithiumnitrat 1264
Lithiumnitrid 1264
Lithiumorganyle 1264
Derivate 1269
donorfreie 1266
donorhaltige
Strukturen 1267
Eigenschaften 1265
Geschichtliches 1265
halogenidhaltige 1269
Reaktivität 1268
Salzcharakter 1265
Strukturen 1265
Verwendung 1269
Lithiumoxid 1263
Lithiumozonid 1263
Lithiumperchlorat 1264
Lithiumperoxid 1263
Lithiumphosphat 1264
Lithium-Primärbatterien 1260
Lithium-Salze
von Oxosäuren 1264
Lithium-Sekundärbatterien 1261
Lithium-Sieb 1260
Lithiumsilyle 1269
Lithiumtetrahydrogentriphosphid 766
Lithiumthallanat 1190
Lithiumvinyl 1267
Lithocen 1268
lithophil 78
Lithopone 1252, 1494
Lithosphäre 78, 79, 862
Kohlenstoffgesamtgehalt 863
LLNL 1978
Lochmechanismus 1371
Löllingit 822
Löseverfahren
zur Stofftrennung 1283
Löslichkeiten
i. fl. Ammoniak 668
Löslichkeitskoeffizient 196
Löslichkeitsprodukt 214
einiger Salze (Tab.) 215
stöchiometrisches 216
thermodynamisches 216
Lösung(en)
echte 167
eingestellte 210
ideale 196, 198
interstitielle feste 1437
kolloide 167
reale 197
substitutielle feste 1437
Lösungsextraktion
fraktionierende
z. Lanthanoidtrennung 1932
Lösungsmittel
grüne 258

Lösungsmittel (Fortsetzung)
nichtwässrige 715
protonenfreie 243
wasserähnliche 242
Lösungsphase (Hydr.) 286
Lokalelemente 1487
Lokanten 2024
London'sche Dispersionskräfte 159
London-Smog 520
Lonsdaleit 869
Lorandit 1179
Lorentzkraft 63
Los Angeles-Smog 520
Loschmidt'sche Konstante 42
lowest unoccupied molecular orbital 403
low-spin-Komplexe 1322, 1352
LS-Grundterm 98
LS-Kopplung 97
LS-Terme 98
Luft
dephlogistierte 498
Edelgasgehalt 417
flüssige
Eigenschaften 500
frakt. Dest. 499, 500
Fraktionierung
Kohlendioxidgehalt 863
zur Edelgasgewinnung 419
Zusammensetzung 12
Luftbindemittel 1256
Luftgas 896
Luftmörtel 1256
Luftstickstoff 652
Luftverbrennung 708
Luftverflüssigung 499
Lulu 149
Lumineszenz 104, 1515
Lumineszenzdioden 1425
Luminophore 978, 1244, 1515
LUMO 403
Luteo (Präfix) (veralt.) 1316
Lux-Flood-Basen 508
Lux-Flood-Säuren 508
Luxmasse 1649
Lydit 950
Lyman-Serie 106
lyophil 168
lyophob 168
Lysin 915

M

Mackinawit 1657
Maddrell'sches Salz 807
Madelung-Gleichung 123
Madelung-Konstante 122
Magadiit 961
Magerungsmittel 979, 1256
magische Säure 252
Magisterium bismuti 851
magn. (Bahn-)Quantenzahlen 94
magn. Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen 97
Magnalium (veralt.) 1143
Magnéli-Phasen 1528
titanhaltige 1526
Magnesia
chemische 1230
Magnesia (Fortsetzung)
gebrannte 1230
kaustische 1230
Magnesia alba 1232
Magnesia carbonica 1232
Magnesiamixtur 798
Magnesiasteine 1231
Magnesia usta 1231
Magnesia-Zement 1231
Magnesit 863, 1225, 1232
Magnesitbinder 1231
Magnesium 1225
Chalkogenverbindungen 1230
Darstellung 1225
Eigenschaften 1226
Geschichtliches 1225
Halogenverbindungen 1229
in der Biosphäre 1232
in Verbindungen 1227
Isotope 1225
komplexometrische Titration 1232
Legierungen 1226
Name 1225
organische Verbindungen 1233
Passivität gegen Wasser 233
Physiologisches 1225
Verwendung 1226
Vorkommen 1225
Wasserstoffverbindungen 1228
Magnesiumacetylid 1231
Magnesium-Akkumulator 1227
Magnesiumalanat 1228
Magnesium/Beryllium
Vergleich 1227
Magnesiumboranat 1228
Magnesiumcarbid 1231
Magnesiumcarbonat 1232
basisches 1232
Magnesiumchlorid
Hydrate 1229
Magnesiumchromit 1162
Magnesiumdibromid 1230
Magnesiumdichlorid 1229
Struktur 1229
Verwendung 1230
Magnesiumdifluorid 1230
Magnesiumdihydrid 1228
aktiviertes 1228
Magnesiumdihydroxid 1230
Verwendung 1231
Magnesiumdiiodid 1230
Magnesiumdiorganyle
Darstellung 1233
Derivate 1236
Eigenschaften 1234
Magnesiumeisenspinell 1162
Magnesiumferrit 1162
Magnesiumhalogenidhydride 1228
Magnesium-Komplexe 1232
Magnesiumnitrid 666, 1231
Magnesiumorganyle
Strukturen 1235
Magnesiumoxid 1230
Magnesiumoxid-Keramik 1231
Magnesiumperchlorat 472
Magnesium-Salze
von Oxosäuren 1232
Magnesiumselenid 1230
Magnesiumspinell 1162
Magnesiumsulfat 1232
Magnesiumsulfid 1230
Magnesiumtellurid 1230
Magnesiumvitriol 131, 1232
Magnete
molekulare 1857
Magneteisenstein 1419, 1636
magnetische Feldkonstante
Zahlenwert 1993
magnetische Phänomene
kollektive 1417
kooperative 1417
magnetische Spinquantenzahlen 95
magnetisch hart 1418
Magnetisierung 1411
Sättigungs- 1418
Magnetismus
elektron. Elementarquantum 1413
kollektiver 1417
Magnetit 1162, 1419, 1636, 1653
Magnetitelektroden 1654
Magnetkeramik 979
Magnetkies 1637
Magnetochemie 1410
Magnetonen
Bohr'sche 1413
Magnetosphäre 517
Magnetpigmente 978, 1572, 1654
Magnetstähle 1544
Magnetwaage
Faraday'sche 1412
Magnus'sches Salz 1731
Majolika 980
Majoritätsträger 1424
Makatit 961
Makrocyclen
vielzähnige 1293
MAK-Werte 80
Malachit 1434
Maleinsäure 903
Mallardit 1612
Malonsäure 903
Mangal (veralt.) 1143
Mangan 1607
-erze 1607
chemische Eigenschaften 1608
empfindliche Reaktion auf 1618
Geschichtliches 1607
in Verbindungen 1609
Isotope 1608
Koordinationszahlen 1610
Nachweis 1617
Name 1607
organische Verbindungen 1619
Oxidationsstufen 1609
physikalische Eigenschaften 1608
Physiologisches 1607
Potentialdiagramme 1609
Verwendung 1609
Vorkommen 1607
Mangan(II)-carbonat 1613
Mangan(II)-hydroxid 1612
Mangan(II)-Komplexe 1613
Mangan(II)-organyle 1619
Mangan(II)-Salze 1612
Mangan(II)-sulfat 1612
Mangan(II)-Verbindungen 1610
Mangan(II, III)-oxid 1614
Mangan(III)-acetat 1615
Mangan(III)-halogenide 1614

Mangan(III)-Komplexe 1616
Mangan(III)-organyle 1620
Mangan(III)-Salze 1615
Mangan(III)-sulfat 1615
Mangan(III)-Verbindungen 1614
Mangan(IV)-halogenid 1614
Mangan(IV)-Komplexe 1617
Mangan(IV)-organyle 1620
Mangan(IV)-Verbindungen 1614
Mangan(V)-Verbindungen 1617
Mangan(VI)-Verbindungen 1617
Mangan(VII)-Verbindungen 1617
Manganat(IV) 1616
Manganat(V) 1617
Manganat(VI) 1617
Manganat(VII) 1617
Manganate 1617
Manganboride 1613
Manganbronzen 1766
Mangancarbide 1613
Manganchalkogenide 1612
Mangandiazid 1612
Mangandibromid 1611
Mangandichlorid 1610
Mangandicyanid 1611
Mangandiiodid 1611
Mangandiorganyle 1619
Mangandioxid 1615
Mangandisulfid 1613
manganese 1607
Manganfluorid 1611
Mangangruppe 1307, **1607**
Elemente
Häufigkeiten 1607
vergl. Betrachtungen 1623
Manganhalogenide 1610
phys. Kenndaten (Tab.) 1611
Manganhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1611
Manganhydride
Donoraddukte 1610
Manganhydroxidoxid 1615
Manganin 1609
Manganismus 1608
Manganit 1607
Manganite 1616
Manganium 1607
Manganknollen 1608
Manganmonosulfid 1613
Manganmonoxid 1612
Mangannitride 1613
Manganocen 1851, 1853
Manganomelane 1615
Manganometrie 1618
Manganosit 1612
Manganoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1611
Strukturen 1615
Verwendung 1616
Manganphosphide 1613
Mangan-Rutil-Braun 1528
Mangansesquioxid 1615
Mangansilicide 1613
Manganspat 863
Manganspinell 1162
Manganstähle 1645
Mangantetrafluorid 1614
Mangantetraorganyle 1620
Mangantrichlorid 1614
Mangantrifluorid 1614
Manganverbindungen
niedrigwertige 1610
Manganvitriol 1612
Manhattan-Projekt 1922
Mannit 1106
Manometerrohr 29
MAO 1171
Marcus-Gleichung 1396
Marcus-Theorie 1395
Margarit 969
Margyrit 1453
Marienglas 1251
Markasit 1637, 1657
Markierung
radioaktive 1886
Marmor 863, 1237, 1249
Marshall'sche Säure 600
Marsh'sche Probe 830
Martensit 1640, 1643
Maser 177
Maßanalyse 211, 212
Masse
bewegte 1888
molare 26
ruhende 1888
Umwandlung in Energie 1988
Masselbetten 1639
Massendefekt 1893
Masseneinheiten
atomare 43
Massenseparator 63
Massenspektrometer 62
doppelt fokussierendes 63
Funktion 63
Massenspektrometrie 62
$^{252}_{98}$Cf-Plasma-Desorptions- 1967
Neutralisations-Reionisations- 68
Massensuszeptibilität 1411
Massenverlust
durch Strahlung 1892
Massenwirkungsgesetz 193
Anw. auf fest-flüssige Systeme 214
Anw. auf fest-gasf. Systeme 213
Massenwirkungsprodukt 194
Massenzahl 65
Massicot 1023
Massicotit 1022
Maßlösung 211
Masurium 1621
Materialien
Nanophasen- 1431
Synthesemethoden 1431
nanostrukturierte 1429
Eigenschaften 1432
oberflächenreiche 1429
Materie
aktiver Zustand fester 1430
Geschichtliches 1429
Bausteine 82
Energieinhalt u. Gitterstörungen 1431
Energieinhalt u. Gleichgewichtskonst. 1431
Energieinhalt u. Oberflächenentwicklung 1430
stellare 1918
Zerstrahlung 1989
Materiewellen 101
Matrix-Technik 524
Mattauch'sche Isobarenregel 88
Mauersalpeter 655, 1249
Mauerspeis 1255
Mauerziegel 980
Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung 30
MCZ-Verfahren 920
Mechanismus
assoziativer 397
assoziativer Auswechsel- 397
Chauvin- 1606
chemischer
Definition 371
chemischer Reaktionen 380
Dissoziations- 397
Einstufen- 388
Gleit- 1382
inner sphere 1394
konzertierter 388
Mehrstufen- 388
outer sphere 1394
Regenschirm- 400
Slip- 1382
Synchron- 388
Zwischenstufen- 388
Meerschaum 968, 1225
Meerwasser 526
Alkalimetall-Ionen im 1271
Goldgehalt 1467
Kohlendioxidgehalt 863
Phosphatkonzentration 808
Mega (Präfix) 1996
Mehlstaubexplosion 502
Mehrelektronenzustände 96
Mehrfachbindungen
Hydrierungen 690
i. Clustern 1324
Metall-Metall- 1580
Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe 1857
Meißner-Ochsenfeld-Effekt 1427
Meitnerium 1978
Gewinnung 1981
Melamin 914
Melanglanz 823
Melanophlogit 950
Struktur 953
Melem 914
Mellithol
anorganisches 1116
Mellitsäure 903
Mellitsäureanhydrid 901
Melnikovit 1657
Membran 434
Membrankohlenstoff 864
Membranverfahren 435
Memory-Effekt
v. Metallen 1711
Mendelevium 1949
Erzeugung 1954
Geschichtliches 1949
Name 1949
Mennige 1026
Mensch
Elementgehalt 79
Quarksgehalt 85
mer (Präfix) 412
Mercurate(II) 1507
Mercuride 1509
Mercurierung 1511
***mer*-Form** 1346

Mergel 1249
Mes (Abk.) 917
Mes* (Abk.) 917
Mesityl 917
Mesitylen(e) 1864
anorganische 1116
Meso (Präfix) 463, 2026
Mesomerie 136
Mesomerieenergie 136, 143
Mesomerieformeln 136
Formulierungsregeln 137
Mesomeriepfeil 136
Mesonen 85, 1903
charmante 1903
leichteste 85
schwerere 1903
η-Meson 1903
π-Mesonen 1904
Mesopause 517
Mesoperrhenate 1629
Mesoselenate 641
Mesosphäre 517
Mesotellurate 642
Messing 1438
Meta- (Präfix) 2026
Metaantimonite 848
Metaarsenate 845
Metaarsenite 844
Metaborsäure 1105
monomere 1105
polymere 1105
trimere 1105
α-Metaborsäure
Struktur 1106
Metacinnabarit 1508
Metall(e) 302
4f- 1877
5f- 1877
a. Leiter 1421
allgem. Verhalten 114
Babbitt- 1006
Charakterisierung 114
Darstellung reiner 295
edle 224
eindimensionale 1327
elektronischer Zustand 1421
farbige 1437
Methylderivate 917
molekulare 883
Strukturen 115
Strukturen (Tab.) 119
unedle 224
zweidimensionale 1327
Metallaborane 1095
Darstellung 1095
Eigenschaften 1096
Metallacyclopentadienyl
a. Komplexligand 1862
Metallacyclopenten-Komplexe 1843
Metallacyclopropan-Komplexe
Bindungsverhältnisse 1840
Metallacyclopropen-Komplex 1848
Metalladdition
an unges. Kohlenwasserstoffe 1234
Metallalkenyle 1824
Metallalkinyle 1824
Metallalkyle 1824
Metallaryle 1824
Metallatom-Clusterverbindungen 149
Metallatompackungen
dichteste 1325
i. Carbonylmetallaten 1802
magische Zahlen 1325
i. Clusterzentren 1325
ikosaedrische 1326
Metallatomradien 99
Tabellen 114, 2002
u. relativist. Effekt 1470
Metallbindung 113
Metallbindungszahl 917
Metallboride
Darstellung 1048
Metallcarbonyl(e) 900, 1780
Bindungsverhältnisse 1787
Carbido-Komplexe 1792
Darstellung 1789
Erhaltung d. Metalloxidationsstufe 1789
Erhöh. d. Metalloxidationsstufe 1791
Erniedr. d. Metalloxidationsstufe 1790
gemischte 1791
Eigenschaften 1791
Einbau von C-Atomen 1792
einkernige
phys. Kenndaten (Tab.) 1781
erstes binäres 916
Geometrie d. Ligandenhülle 1786
Geschichtliches 1780
homoleptische 1780
klassische Darstellung 1789
mehrkernige 1781
phys. Kenndaten (Tab.) 1782
nichtklassische 1789
Photolyse 1792
Reduktionsreaktionen 1796
Säure-Base-Reaktionen 1798
Strukturherleitungen 1783
Strukturverhältnisse 1781
Substitutionsmechanismen 1794
Substitutionsreaktionen 1793
Thermolyse 1792
Valenzdisproportionierungen 1797
Verwendung 1798
Zersetzungsmechanismen 1792
Metallcarbonylamine 1794
Metallcarbonyl-Anionen 1799
Metallcarbonylarsane 1794
Metallcarbonylhalogenide 1795, 1810
Systematik 1795
Metallcarbonylhydride 1804
Metallcarbonyl-Kationen 1809
Bindungsverhältnisse 1810
Darstellung 1811
Derivate 1809
Eigenschaften 1812
homoleptische
Systematik 1809
Strukturen 1810
substituierte 1812
zweikernige 1810
Metallcarbonyl-Komplex
erster 916
Metallcarbonylphosphane 1794
Metallcarbonylstibane 1794
Metallcarbonylüberträger 1793
Metallcarbonyl-undecafluorodiantimonate(V) 1811
Metallcarbonylwasserstoffe 1804
Acidität 1808
anionische 1804
Basizität 1809
Darstellung 1806
Eigenschaften 1808
gemischte 1804
höherkernige 1806
phys. Kenndaten (Tab.) 1804
Strukturen 1804, 1807
Thermolyse 1808
Metallcluster 1324
im engeren Sinn 1324
ligandenstabilisierte 1324
nackte 1324
Metallclusterkomplex(e)
Carbonyltyp 1324
gemischter Typ 1797
Halogenidtyp 1324
Metallclusterzentren 1324
Metalldarstellung
Hydrimet-Verfahren 295
Metallhydridthermolyse 295
3d-Metalle 1303
Metallfulleride 883
Metallhydride
Bildung 286
Metallhydrid-Nickel-Akkumulatoren 296
Metallhydrogenolyse
Isothermen 286
Metall-Ionen
spektrochemische Reihe 1357
Metall-Keramiken 1602
Metall-Komplexe 151
m. Schwefelnitridliganden 605
Olefin- 1838
σ-CC- 1835
σ-CH- 1833
Metallkristall 113
Metallleiter
eindimensionale 1738
Metall→Ligand-CT-Übergänge 176
Metall-Metall-Bindungen 1580
Metall→Metall-CT-Übergänge 176
Metall-Metall-Mehrfachbind. 1580
Bindungsverhältnisse 1580
Reaktionen 1604
Metallmonophosphide 757
Metallnitrosylhalogenide 1822
Metallocarbohedrane 885
Metallocene 1850
Bindungsverhältnisse 1853
Darstellung 1855
dimere 1852
Eigenschaften 1855
Ligandenfeld 1854
mit Elektronenmangel 1852
mit Elektronenüberschuss 1852
Monokationen 1855
monomere
Strukturverhältnisse 1851
Nomenklatur 2029
offene 1845
polymere 1853
Redoxreaktionen 1855
Säure-Base-Reaktionen 1856
Verwendung 1857
Metallocenophane 1850, 1853
Metallophilie 1472

metallorganische Chemie 312, 916
Metallorganyle 916, 1824
Bindungsverhältnisse 1824
heteroleptische 1824
homoleptische 1824
in katalytischen Prozessen 1872
Nomenklatur 2028
additive 2028
substitutive 2028
Strukturverhältnisse 1824
Überblick 1824
Metalloxidationsbanden 176, 1374
Metalloxide
Nachweis 1109
Metall-σ-Komplexe 1749
Metallreduktionsbanden 176, 1374
Metalltrifluorphosphanwasserstoffe 1795
Metallwertigkeit 114
Metallzentren
einatomige
Oxidationsstufen 1322
mehratomige 1324
mögliche Konfigurationen im oktaedrischen LF 1359
Stabilität der Oxidationsstufen 1322
HSAB-Prinzip 1323
metalorganic chemical vapor deposition 1946
Metametalle 148
Metaperiodsäure 476
Metaperrhenate 1629
Metaphosphonsäure 795
Metaphosphorige Säure 795
Metaphosphorsäure
Derivate 801
Metaplumbate 1026
Metasäuren 789
Metasilicate 974
metastabil 191
Metastannate 1021
Metathese 1606
Metathioarsenate 847
Metatitanate
Strukturen 1527
Metavanadate 1547
Metawolframate 1597
Metazinnsäure (veralt.) 1021
Meter
Definition 1996
Methämoglobin 1663
Methan(e) 863, 887
deuteriertes
Darstellung 288
energ. Verh. b. d. Bildung 142
teilhalogenierte 891
Methanatmosphäre 515
Methandiyle 930
Methanide 884
Methanol 904
aus CO 899
Methanolate 904
Methanolcarbonylierung 1708
Methionin 915
Methode
aluminothermische 1238
Amalgam- 1238
BET- 868
Brunauer-Emmett-Teller- 868
Methode (Fortsetzung)
des schwachen Feldes 1370
des selbstkonsistenten Feldes 339
des starken Feldes 1370
Methylalumoxane 1171
Methylcäsium 1297
Methylcobalamin 1512, 1694
Methylen
Bindungsverhältnisse 365
Methylene 930
Methylensilan 943, 999
Methylinsilan 943, 999
Methylkalium 1297
Methyl-Kation 890
Methyllithium 1297
Methylmetallate
Systematik (Tab.) 1826
Methylnatrium 1297
Methylphenylchlorsilane 988
Methylphosphan 818
Methylquecksilber-Kation
Quellen für 1512
Methyl-Radikal 930
Methylrheniumtrioxid 1634
Methylrot 201
Methylrubidium 1297
Methyltrichlorsilan 988
Mettlacher Platten 981
Meyer-Reaktion 856
Meyerhofferit 1043, 1108
Mg-Typ
Metallstrukturen 119
Mg-Typ-Struktur 1226
Michaelis-Abusov-Reaktion 817
Mikro (Präfix) 1996
Mikroklin 970
Mikrolith 1553
Mikron (veralt.) 1996
Mikronen 167
Mikrowellenentladung 271
Mikrowellenspektren 171
Mikrozustände 96
Milchglas 978
Milchquarz 950
Milchzentrifuge 6
Mildglanzerz 823
Millerit 1709
Milli (Präfix) 1996
Millimikron (veralt.) 1996
Millon'sche Base 1505
Milori-Blau (veralt.) 1651
Mineraldämmstoffe 977
Mineralfasern 967
Mineralisatoren 951
Mineralwässer 526
Minette 744, 1636
Minoritätsträger 1424
Mischdünger 672
kalihaltige 1283
Mischelement(e) 66, 67
Mischkatalysatoren 204
Mischkristall(e) 10
mit Mischungslücke 130
ohne Mischungslücke 130
Mischkristallbildung 130
heterotype 131
homöotype 131
unvollständige 130
vollständige 130
Mischphase (Hydr.) 287
Mischung
von Orbitalen 361
Mischungslücke 1408
Mischungsreihe
lückenlose 1406
Misspickel 822
Mittelsalz 1281
Mobilität 290
Modell
d. unabh. Elektrons 337
LCP- 316
MOCVD-Verfahren 854
Modellgips 1251
Moderatoren 1923
Modernite 971
Modifikation(en) 545
allotrope 546
enantiotrope 546
monotrope 546
polymorphe 545
Möbius-Verfahren 1454
Möller 744, 1638
Mörtel 1255
Geschichtliches 1255
hydraulischer 1255, 1258
Mörtelbildner 1256
Mohr'sches Salz 1656
Mol (Def.) 26, 1996
mol (Symbol) 26
Molalität 27
molares Gasvolumen
Zahlenwert 1993
Molarität (veralt.) 27
Moldavium 1270
Molekel 22
Molekül(e) 22, 132
AH_2-
Energieniveauschema 357
Walsh-Diagramm 357
antikubische 323
Assoziate 157
asymmetrische 410
Bindungsmodelle 327
chemische 383
dehydridierte 256
dissymmetrische 410
E_2-
MO-Bindungsbetr. 354
ein Chiralitätszentrum 408
einfach-überkappt-trigonal-prismatische 323
Farbe 175
fluktuierende 383, 673
gewinkelte 316, 317
heteronukleare 355
homonukleare 355
isoelektronische 134
physikalische Eigenschaften 135
isostere 134
komplexe 151
Lebensdauer
instabiler 68
lineare 316
mehrere Chiralitätszentren 409
MO-Bindungsbetrachtungen 354
nicht-starre 383
Octopus- 1293
odd- 606, 709
oktaedrische 321
Orbitale zweiatomiger 345

Molekül(e) (Fortsetzung)
pentagonal-planare 323
pentagonal-pyramidale 323
prochirale 409
pseudo-quadratisch-pyramidale 319
quadratisch-planare 321
quadratisch-pyramidale 321
reaktionsbereite 188
regulär oktaedrische 323
starre 382
Strukturen 313, 364
Strukturvorhersagen
Geschichtliches 313
Supra- 1266
tetraedrische 317
T-förmige 319
Tintenfisch- 1293
Trennung d. Molekularsiebe 972
trigonal-planare 316
trigonal-pyramidale 317
verzerrt-tetraedrische 319
verzerrt oktaedrische 323
wippenförmige 319
zweiatomige MOs 344
Molekülanregungen
Möglichkeiten 170
Molekülassoziationen 384
Molekülbau 112
Molekülbegriff 20
Molekülchemie 312
Einteilung 312
Grundlagen 312
Unterschiede z. Festkörperchemie 1401
Moleküldissoziationen 384
elektrolytische 385
heterolytische 384
homolytische 384
Dissoziationsenerg. (Tab.) 385
Dissoziationstemp. (Tab.) 385
thermische 385
Molekülelektronenanregungen 170
Molekülhypothese
Avogadro'sche 21
Molekül-Ion(en) 52, 55
Farbe 175
Molekülkoordinaten 185
Molekülmasse(n) 24
absolute 42
relative 25
Molekülmassenbestimmung 28
Methoden 32, 37
Molekülorbital(e) 343
bizentrische 359
d. Komb. versch. AO-Typen 351
delokalisierte 355, 359
Energieverlauf u. Molekülgeometrie 357
linearer Moleküle AH_2 356
lokalisierte 359
monozentrische 359
polyzentrische 355
teilweise lokalisierbare 359
unmögliche Kombination 352
wirkungsvolle Kombination 352
Molekülorbital-Theorie 347, 1348, 1375
Molekülrotationen 170
Molekülschwingungen 170
Molekülspektren 170
Anwendungen 171
Informationsgehalt 171
Molekülsymmetrie 180
Anwendungen 184
Molekülumwandlung 186
Molekülverbindungen 312
molekulardispers 166
Molekulargewicht 25
Molekularität
von Reaktionen 372
Molekularlehre 15
Molekularsiebe 972
Molmasse 26
Molsuszeptibilität 1412
Molybdän 1582
-erze 1582
analytischer Nachweis 1598
Carben-Komplexe 1605
Carbin-Komplexe 1605
chemische Eigenschaften 1583
Darstellung 1583
Geschichtliches 1582
gravimetrische Bestimmung 1595
Hydridderivate 1586
in Verbindungen 1584
Isotope 1582
klassische Komplexe 1602
Koordinationszahlen 1585
Metallcluster 1603
Name 1582
nichtklassische Komplexe 1603
Nitridometallate 1602
Oxidationsstufen 1584
physikalische Eigenschaften 1583
Physiologisches 1582
Potentialdiagramme 1584
Verbindungen 1586
Verwendung 1584
Vorkommen 1582
Molybdän(VI)-phosphide 1602
Molybdän(VI)-trihalogenidnitride 1602
Molybdänblau 1591, 1766
Molybdänbronzen 1595
Molybdäncarbide 1601
Molybdänchalkogenide 1590, 1600
Molybdändibromid 1588
Molybdändichlorid 1588
Molybdändiiodid 1588
Molybdändioxid 1592
Molybdändisulfid 1600
Molybdänglanz 540, 1582
Molybdänhalogenide
Cluster 1589
Halogenido-Komplexe 1587
phys. Kenndaten (Tab.) 1588
Strukturen 1589
Molybdänhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1588
Molybdänhexaazid 1590
Molybdänhexachlorid 1587
Molybdänhexafluorid 1587
Molybdänit 1582
Molybdänmischoxide 1591
Molybdännitride 1601
Molybdänorganyle 1605
a. Katalysatoren 1606
Molybdänoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1588
Molybdänpentafluorid 1587
Molybdänpentelide 1601
Molybdänsäure 1591
Molybdänselenide 1600
Molybdänstahl 1583
Molybdänsulfide 1600
Strukturen 1601
Molybdäntelluride 1600
Molybdäntetrachlorid 1587
Molybdäntetrafluorid 1587
Molybdäntetrasulfid 1600
Molybdäntribromid 1588
Molybdäntrichlorid 1587
Molybdäntrifluorid 1587
Molybdäntrihydroxid 1593
Molybdäntrioxid 1590
Hydrate 1591
Strukturen 1591
Molybdäntriselenid 1600
Molybdäntrisulfid 1600
Molybdänverbindungen
niedrigwertige 1586
Molybdänyl(VI)-Ion 1592
Molybdate(VI) 1591, 1594
Komplexbildungsreaktionen 1594
Kondensationsreaktionen 1594
Redoxreaktionen 1595
Molybdatorange 1569
Molybdatrot 1569
Molybdoferredoxin 654
Molykote 1600
Moment
effektiv magnetisches 1415
magnetisches 1412
Ermittlung 1414
Monan 2023
Monazit 744, 1514, 1930
Monazitsand 1930
Mond-Verfahren 1710
Monelmetall 1438, 1710, 1711
móno 2017
Monoalan 1146
Monoamin-Oxidase 1450
Monoaminophosphan 816
Monoaminophosphenium-Kationen 817
Monoboran
organische Derivate 1127
Monoboran(3) 1064
Monoboran(5) 1072
Monoboranat (veralt.) 1071
Monoboratabenzol
a. Komplexligand 1865
Monoborate 1108
Monoboride 1049
Monobormonophosphid 1124
Monoboronium-Addukte 1067
Monocarba-*closo*-decaborate 1090
Monocarba-*closo*-dodecaborate 1090
Monocarbonyltris(methylisocyanido)nickel(0) 1815
Monochlorgallan 1189
Monochlorophosphorsäure 803
Monofluoramin 696
Monofluorophosphorsäure 802
Monogerman 1010
Monogero-Erz 1895
Monohalogenide 446
Monohalogensilane 939
Monohapto-Liganden 917

Monoimin 686
Monoiodamin 702
Monoiod-Kation 444
Monokieselsäure 956, 959
  Darstellung 959
  Eigenschaften 960
  Kondensationsreaktion 960
  Vorkommen 959
  Wasserabspaltung 960
monoklin 128
Monokohlenstoffsauerstoffsäuren
  Salze
    Systematik 904
Monomercaptosulfonium-Ion 562
monomolekulare Reaktionen 372
Mononitrid(3−) 658
Monoorganylborane 1127
Monophosphan 762
  chemische Eigenschaften 763
  Darstellung 762
  physikalische Eigenschaften 763
  Physiologisches 762
  Redox-Verhalten 763
  reinstes 763
  Säure-Base-Verhalten 764
  Verwendung 764
Monophosphan(1) 759
Monophosphan-Komplexe 764
Monophosphororganyle
  Typen 818
Monophosphorsäuren
  Strukturen 790
Monoplumban 1011
Monopolonide 625
Monosaccharide 909
Monoschwefeldifluorid 565
Monoschwefeldinitrid 602, 607
Monoschwefelmononitrid 602
Monoschwefeloxide 569
Monoselenide 624
Monosilan 936, 937
  Darstellung 937
  Derivate 938
  Eigenschaften 938
  Redoxverhalten 938
  Säure-Base-Verhalten 938
Monosilan-Komplexe 940
Monosilicat 955
Monosilylmethan 939
Monostannan 1010
Monostickstoffmonosulfid 602
Monostickstoffsauerstoffsäure 717
Monosulfane 553
Monosulfid(2−) 556
Monosyl 917
Monotelluride 625
MOs 343
  antibindende 349
  bindende 349
  nicht bindende 352
Monothiophosphorsäure
  Ester 803
Mont-Cenis-Verfahren 664
Montmorillonit 970, 1137
Montmorillonit/Beidellit-Reihe 969, 970
Mordenit 971
Morion 950
Moseley'sches Gesetz 108
Moskauer Glas 969
MO-Theorie 347, 1348, 1375
  Vergl. m. VB- u. LF-Theorie 1375
Msi (Abk.) 917
MTO 1634
Müller-Kühne-Verfahren 1252
Münzmetalle
  Farbe 1471
  Häufigkeiten 1433
  Vergl. m. Alkalimetallen 1433
Muffelfeuerfarben 981
Muffeln 1485
Mullit 964
Mullitsteine 980
Multiplikation
  von Symmetrieoperationen 184
Multiplikationsfaktor
  eines Reaktors 1923
multi-walled carbon nano tubes 876
Muschelkalk 1237, 1249
Muskovit 969, 970, 1137, 1271
Muskovit-Reihe 969
Mutterlaugen 439
MWNT 876
Myoglobin 1636, 1662, 1766
Myon(en) 1903, 1904
Myonen-Paarbildung 1990
Myonneutrino 84, 1904

N

n→σ*-Übergänge 175
Na_3As-Struktur 1288
NaCl-Struktur 124
  defekte 1772
Nadeleisenerz 1636, 1654
Näherungswellenfunktionen 339
Nafion 435
Nagyagit 1466
Nakrit 966
Name
  systematischer 2018
Nano (Präfix) 1996
Nanogoldpartikel 1468
Nanogoldröhren 1468
Nanopartikel 1430
Nanophasenchemie 1402
Nanoröhren
  Fluoride 884
  Kohlenstoff- 876
  organylsubstituierte 884
Nanotechnologie 1430
Naphtha 662
Naphthalen 888
Naphthalin 888
  a. Komplexligand 1865
  anorganisches 1117
Naphthalin-Effekt 1867
Naphthalin-Radikalanion 1299
Narkosemittel 420
Nasslöschen 1243
Natrium 1270
  chemische Eigenschaften 1275
  Darstellung 1272
  Geschichtliches 1270
  Häufigkeiten 1270
  in der Biosphäre 1295
  Isotope 1272
  Mineralien 1271
  Name 1270
Natrium (Fortsetzung)
  Physiologisches 1270
  Verwendung 1276
  Vorkommen 1271
Natriumalanat 1149
Natriumamminprussiat 1651
Natriumammoniumhydrogenphosphat 799
Natrium-β-aluminat 1163
Natrium-Batterien 1276
Natriumbicarbonat 1291
Natrium-bis(trimethylsilyl)amid 989
Natriumboranat 1072
Natriumborid 1046
Natriumbromit 473
Natriumcarbonat 1290
  Darstellung 1290
    Geschichtliches 1290
  Eigenschaften 1291
  Verwendung 1291
Natriumcarbonat-Perhydrat 539
Natriumcarbonylprussiat 1651
Natriumchlorat 470
Natriumchlorid 1280
  chemisch reines 1282
  Eigenschaften 1282
  Schmelzelektrolyse 1272
  Verwendung 1282
  Vorkommen 1280
Natriumchlorid-Lösung
  Elektrolyse 236
Natriumchlorid-Typ
  v. Flüssen 526
Natriumcyanid 912
Natriumcyclopentadienid 1298
Natriumdichromat 1564
Natriumdisulfit 581
Natriumdithionit 594
Natriumhexahydroxoantimonat 849
Natriumhexahydroxostannat 1021
Natriumhydrid 1279
  inverses 1295
  Verwendung 1280
Natriumhydrogencarbonat 1291
Natriumhydrogensulfat 1288
Natriumhydrogensulfid 560
Natriumhydrogensulfit 581
Natriumhydroxid 1284
Natriumhydroxymethansulfinat 595
Natriumhypochlorit 468
Natriumhypomanganat 1617
Natriumhyponitrit 737
Natriummetaborat 1110
Natrium-Nickelchlorid-Batterie 1276
Natriumnitrat 1289
Natriumnitrit 725
Natriumnitroprussiat 1651
Natriumnitrosylprussiat 1651
Natriumperborat 539, 1110
Natriumperchlorat 472
Natriumperoxid 539
Natriumperoxoborat 1110
Natriumphosphate
  Verwendung 799
Natrium-Schwefel-Batterie 1276
Natriumsulfat 1288
  calciniertes 1288
  kristallwasserhaltiges 1289
  Verwendung 1289
Natriumsulfid 559

Natriumsulfit 581
Natriumsulfitoprussiat 1651
Natriumsuspensionen
in Kohlenwasserstoffen 1275
Natriumtetrahydridoborat 1072
Natriumthionitroprussiat 1651
Natriumthiosulfat 596
Verwendung 597
Natrocalcit 1290
Natrocen 1298
Natrolith 971
Natronfeldspat 970, 1271
Natronlauge 1284
Natronwasserglas 974
natürliche Isotope
Actinium (Tab.) 2001, Taf. V
Actinoide (Tab.) 2001, Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) 1999, Taf. III
Lanthan (Tab.) 2000, Taf. V
Lanthanoide (Tab.) 2000, Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) 1999, Taf. IV
Naturanhydrit 1251, 1252
Naturgips 1251
Naturgraphit 866
Nd-Glas-Laser 179
Nd-YAG-Laser 179
Neapelgelb 849
Nebel 526
Nebelglas 978
Nebelkammer 1906
Nebenachsen 184
Nebengruppen 76, 1306
Nebengruppenelemente 76, **1301**
Analogien z. Hauptgruppenelementen 1309
Eigenschaften
Trends 1307
Elektronenkonfigurationen 1304
Elementeigenschaften (Tab.) Taf. IV
Halogenide
Systematik 492
Hydrogenolyse 287
Maximalwertigkeiten 1308
Minimalwertigkeiten 1308
Oxidationsstufenbeständigkeiten 1310
Oxidationsstufenspannweiten 1309
Periodensystem der 1303
Periodizitäten 1311
Schalenaufbau 1304
Wertigkeiten 1308
Zwischenwertigkeiten 1308
Nebenquantenzahlen 92
Nebenschale(n) 92
halbbesetzte 96
Neél-Temperatur 1419
Negativ 1465
negativ einwertig 121
Negatronen 84, 1883
negatronenaktiv 1913
Neodym 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Neon 417
technische Gewinnung 418
Vorkommen 417
Neonröhre 105, 420
Neopentyl 917
nephelauxetischer Effekt 1374
nephelauxetische Reihen 1374
Nephelin 971
Nephelometer 1458
Neptunium 1948
Erzeugung 1951
Geschichtliches 1948
Name 1948
Neptunium-Zerfallsreihe 1884, 1965
Nernst-Lampen 1539
Nernst-Masse 1539
Nernst'sche Gleichung 229
Nernst'sches Verteilungsgesetz 196
Nesosilicate 958
natürliche 963
Nesslers Reagens 1506
Netrosphäre 517
net-shape-forming 1432
Netzebene 127
Netzwerkbildner 975
Netzwerkwandler 976
Neuer Stern 1920
Neumann-Kopp'sche Regel 42
Neurotransmitter 707
Neusilber 1438, 1711
Neutral-Basen 241
Neutral-Säuren 241
Neutralisation 57, 209
Neutralisationsenthalpie(n) 57
Neutralisationskurve 210
von Säuren und Basen 211
Neutralisationstitration 200, 212
Neutralpunkt 202
Neutrinos 83, 1904
Arten 88
experimenteller Nachweis 1889
Neutron(en) 61, 65, 82, 1903
Aufbau 85
bel. Mengen 1902
Einordnung i. d. PSE 1907
Energieäquivalent
Zahlenwert 1993
Entdeckung 1907
Laboratoriumsdarstellung 1907
magn. Moment
Zahlenwert 1993
magnetisches Spinmoment 1413
Radius
Zahlenwert 1993
relative Masse
Zahlenwert 1993
Ruhemasse
Zahlenwert 1993
thermische 1915
Zerfallshalbwertszeit 85
Neutronenabsorber 1923
Neutroneneinfangsquerschnitt 1899
Neutronenkanone 1907
Neutronen-Paarbildung 1990
Neutronenquelle 1902
besonders einfache 1907
Neutronenreflektor 1540
Neutronensterne 1921
Neutronenzahl 65
Newman'sche Projektionsformel 410, 678
Newton
Definition 1997
NiAs-Struktur 126, 1576
Nichrom 1711
nichtbindend 352
nichtbindende Elektronenpaare 355
Nichtelektrolyte 53
Nichthämoproteine 1662
Nichtleiter 1422
Bindungszustand 1423
elektronische 1422
Nichtmetallaborane 1094
Darstellung 1094
Nichtmetalle 302
stärkstes Reduktionsmittel 307
Nichtmetall-Komplexe 151
Nichtoxid-Keramik 979
nicht-starre Moleküle 383
Nichtstöchiometrie 1763
Nickel 1709
Abtrennung 1690
Abtrennung von Cobalt 1715
analytische Bestimmung 1715
anorg. Verbindungen 1712
chemische Eigenschaften 1710
Darstellung 1710
Erze 1709
Geschichtliches 1709
in der Biosphäre 1720
in Verbindungen 1711
Isopolyoxo-Kation 1715
Isotope 1709
Koordinationszahlen 1712
Legierungen 1711
Name 1681
organische Verbindungen 1720
Oxidationsstufen 1711
physikalische Eigenschaften 1710
Physiologisches 1709
Potentialdiagramme 1711
Sulfido-Komplexe 1716
Verwendung 1711
Vorkommen 1709
Nickel(II)-hydroxid 1715
Nickel(II)-Komplexe
Addukte 1718
anomale 1719
mehrzähnige Liganden 1718
optisches Verhalten 1719
Stabilitäten 1717
stickstoffhaltige Liganden 1715
Überblick 1717
Nickel(II)-oxid 1714
Nickel(II)-sulfat 1716
Nickel(III)-Komplexe 1719
Nickel(IV)-Verbindungen
Fluoro-Komplexe 1720
Nickelarsenid 1716
Nickelarsenid-Phasen 1409
Nickelarsenid-Struktur 126, 1716
Nickelate 1716
Nickelate(IV) 1720
Nickel-Batterien 1711
Nickelblende 1709
Nickelboride 1717
Nickelbronzen 1438
Nickelcarbid 1716
Nickelchalkogenide 1714
Nickelcyanide 1714
Nickeldibromid 1713
Nickeldichlorid 1713
Nickeldicyanid 1714

Nickeldifluorid 1713
Nickeldihydroxid 1715
Nickeldiiodid 1713
Nickeldioxid 1715, 1720
Nickeldisulfid 1716
Nickelerze
lateritische 1709
Nickelgruppe 1307, 1635, **1709**
Elemente
Eigenschaftsvergleich 1725
Häufigkeiten 1709
Nickelhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1713
Nickelhydride 1712
Addukte 1712
ternäre 1712
Nickelhydroxide 1714
Nickelhydroxidoxid 1715
Nickelin 822
Nickelit 1709
Nickelmessing 1438
Nickel-Metallhydrid-Akku 296
Nickelmonosulfid 1716
Nickelmonoxid 1714
Nickelnitrid 1716
Nickelocen 1720, 1851
Nickelorganyle 1720
a. Katalysatoren 1720
Nickeloxide 1714
phys. Kenndaten (Tab.) 1713
Nickelphosphide 1716
Nickelprozess
Mond'scher 1710
Nickel-Rutil-Gelb 1528
Nickel-Salze
von Oxosäuren 1716
Nickelsilicide 1717
Nickelstähle 1645, 1711
Nickelsulfide 1716
Nickeltetracarbonyl 1710
Nickeltetrafluorid 1720
Nickeltetrathiocarbonyl 1812
Nickeltriade 1635
Nickeltrifluorid 1713
Nickelverbindungen
niedrigwertige 1712
Nickelvitriol 1716
Nicols 1249
Nicotinamid-adenindinucleotid 809
nido (Präfix) 1059, 2025
***nido*-Borane** 1059
***nido*-Carbaborane** 1092
Eigenschaften 1093
***nido*-Heteroborane**
Strukturen 1092
Niederbrandgips 1256
Niederschachtofen 744
Niederschläge 6, 11
gealterte 1157
Niederschlagsarbeit 824
Niederschlagselektrode 585
Niedertemperaturspeicher
für Wasserstoffe 296
Nielsbohrium 1980
Niob 1553
Niobate
niedrigwertige 1560
Niobate(V)
Isopolyoxo-Anionen 1559
Niobit 1553
Niobium 1553
Cyclopentadienylmetalle 1561
Darstellung 1553
Geschichtliches 1553
in Verbindungen 1554
Isotope 1553
Koordinationszahlen 1555
Name 1553
organische Verbindungen 1561
Oxidationsstufen 1554
physikalische Eigenschaften 1554
Physiologisches 1553
Potentialdiagramme 1554
Pseudohalogenverbindungen 1555
Verbindungen 1555
Verwendung 1554
Vorkommen 1553
Niobium(V)-halogenide
Strukturen 1556
Niobiumbronzen 1560, 1766
Niobiumchalkogenide 1559
Niobiumcyano-Komplexe 1559
Niobiumhalogenide
Cluster 1558
gemischtvalente
Strukturen 1558
niedrigwertige 1557
phys. Kenndaten (Tab.) 1556
Niobiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1556
Niobiumnitride 1560
Niobiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1556
Niobiumpentaazid 1559
Niobiumpentahalogenide 1555
Niobiumtetrahalogenide 1557
Niobiumtetrelide 1560
Niobiumtrihalogenide 1557
Niobocen 1852
Nirosta-Stähle 1645
Nitinol 1711
Nitramid 736, 738
Nitramin 738
Nitratacidium-Ion 732
Nitratacidiumperchlorat 733
Nitrat-Atmung 655
Nitrate 717, 733
qualitativer Nachweis 734
Thermolysereaktionen 733
wasserfreie 715
Darstellung 715
Nitrate(-I) 717
Nitrate(I) 717
Nitrate(III) 717
Nitrate(V) 717
Nitrat-Komplexe 715, 733
Nitrato-Komplexe 715, 733
Nitren 686
Nitridboride 1114
Nitride 658, 666
kovalente 658
metallartige 658
salzartige 658
Nitridierungs-Verfahren 982
Nitrid-Ion 658
Nitridoborate 1114
Nitridoboronitride 1114
Nitridochromate 1579
Nitridocobaltate 1690
Nitridocuprate(I) 1444
Nitridoferrate 1659
Nitridogallate 1200
Nitrido-Komplexe 667
Nitridomanganate 1613
Nitridometallate
d. Übergangsmetalle
Strukturen 1773
Eigenschaften 1774
Nitridonickelate 1717
Nitridoosmat(VIII) 1673
Nitridophosphan 811, 813
Nitridophosphate(V) 812
Nitridophosphorane 811, 814
Nitridophosphorsäuren 803
Nitridorhenate 1631
Nitridosilan(e) 943, 1001
Nitridosilicate 984
protonierte 983
Strukturen 984
Nitridosodolithe 813
Nitridotitanate 1531
Nitridotriessigsäure 1332
Nitridotris(schwefelsäure) 740
Nitridovanadate 1552
Nitridozinkate 1495
Nitridphasen
Nomenklatur 1773
α-Nitridphase 1772
γ-Nitridphase 1772
ε-Nitridphase 1772
Nitrieren
v. Eisen 1642
Nitriersäure 733
Nitrierstähle 653
Nitrierung(en) 590, 735
Nitrifikanten 654
Nitrifikation 654
Nitrile 912
Nitrilform 383
Nitritacidium-Ion 729
Nitrit-Anion 714
Nitrite 717, 723
Verwendung 726
Nitrito-Komplexe 724
Nitritpökelsalz 723
Nitrobacter 654
nitrogen 23
Nitrogenase(n) 654, 1662, 1663
Nitro-Komplexe 724
Nitronium-Ion 714, 733
Nitrophoska 672, 800, 1283
Nitrophosphate
als Dünger 800
Nitrose 728
Nitrose Gase 704
Nitrosierungen 728
Mechanismen 728
Nitrosierungskatalysator 729
Nitrosierungsmittel 728
Nitrosoamin(e) 717, 728
aromatische 728
Physiologisches 723
Nitrosodifluoramin 703
Nitrosodisulfonsäure 742
Nitrosohydrazin 717
Nitrosomas 654
Nitrosoverbindungen 722, 726
Nomenklatur 722
Nitrosowasserstoff 717, 721
chemische Eigenschaften 722

Nitrosowasserstoff (Fortsetzung)
Darstellung 721
physikalische Eigenschaften 722
Nitrosowasserstoff-Komplexe 722
Nitrosyl 2028
Nitrosylazid 716
Isomerisierung 716
Nitrosylbromid 727
Nitrosylcarbonyl-Komplexe 1817
Nitrosylchlorid 726
Nitrosylcyano-Komplexe 1817
Nitrosylfluorid 727
Nitrosylhalogenide 726
phys. Kenndaten (Tab.) 727
Nitrosylhydrogensulfat 727
Nitrosyl-Kation 709, 726
a. Komplexligand 1817
Nitrosyl-Komplexe 710, 1816
Bindungsverhältnisse 1818
MO-Betrachtung 1820
Darstellung 1820
Eigenschaften 1821
Geschichtliches 1816
homoleptische 1816
Strukturverhältnisse 1818
Nitrosylnitrat 714
Nitrosylnitrit 713
Nitrosylprussiate 1817
Nitrosylpseudohalogenide 727
Nitrosyl-Salze 727
Nitrosyltrichlorid 701
Nitrosyltrifluorid 697, 727
phys. Kenndaten (Tab.) 727
Nitrosylverbindungen 722, 726
als Zwischenprodukte 728
Nomenklatur 722
Nitrosyl-Verschiebungssatz 1817
Nitroverbindungen 724, 734
Nitroxyl 717, 721
Nitroxyl-Anion 709, 717, 722
a. Komplexligand 1818
Nitryl 2028
Nitrylazid 716
Nitrylbromid 735
Nitrylchlorid 735
Nitrylfluorid 735
Nitrylhalogenide 735
phys. Kenndaten (Tab.) 735
Nitryl-Kation 588, 714, 733, 734
Nitrylnitrat 715
Nitrylpseudohalogenide 735
Nitryl-Salze 715, 735
Nitrylverbindungen 734
Niveau 94
n-Komplexe 1319, 1823, 1837
Nomenklatur 1837
n-Leitung 1423
NLO-Aktivität 1857
NMR-Shiftreagenzien 1945
NMR-Spektroskopie 171
Nobelium 1949
Erzeugung 1954
Geschichtliches 1949
Name 1949
Nobelpreise 2011
Chemielaureaten 2011
Physiklaureaten 2011
noble gas 417
Nomenklatur 2017
additive 2017
Nomenklatur (Fortsetzung)
an- 2023
einfache Verbindungen 2019
Elemente 2018
Elementhydride 2022
Elementsauerstoffsäuren 2026
Hantsch-Widman 1118
Komplexe 2021
metallorg. Verbindungen 2028
rationelle 2019
Stereoisomere 2030
Stock'sche 2020
substitutive 2017
nona 2017
Nonabismut-Pentakation 828
Nonaborane 1080
***nido*-Nonaboran(13)** 1080
Nonabornonahalogenide 1102
Nonadecaschwefel-Dikation 555
Nonadecaschwefeldinitrid 608
Nonahydrido-*arachno*-pentaborat 1079
Nonahydrido-*arachno*-tetraborat 1077
Nonahydrido-*closo*-nonaborat 1085
Nonahydrido-*nido*-hexaborat 1080
Nonakohlenstoffnonasulfid 902
Nonaphosphan(11) 767
Nonathionsäure 567
Nonatrielan(9) 1211
nor (Präfix) 769
Noradamantan 771
Norbornadien
a. Komplexligand 1838
Norbornan 888
Norbornan-Gerüst 769
1-Norbornyl 917
Norge-Salpeter 1248
Normalbedingungen 28
Normalglas 976
Normalität (veralt.) 27
Normalpotential(e) 220, 229
Actinium (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
protochemische 245, 248
Tabelle 2007
und pH-Wert 223
Vorzeichengebung 223
Normal-Wasserstoffelektrode 222
Normierungsfaktor 348
Nortricyclan 771
NR-MS 68
***n*-Tetraphosphan(6)** 760
nuclear magnetic resonance 171
Nucleinsäuren 915
Primärstruktur 915
Sekundärstruktur 915
Nucleobasen 163, 915
Nucleofug 393
Nucleophil 393
Nucleophilie 396
Nucleophilität 396
v. Liganden 1383
Nucleoside 915
Nucleotide 915
Nuklearität
von Komplexen 1318
Nukleonen 65, 82, 1903
Stabilitäten 88
Zustände 88
Nukleonenbindungsenergie 68
Nukleonenzahl 65
Nukleosynthese 1920
Nukleus 61, 65, 82
Nuklid(e) 65
alte Namen 1885
besonders stabile 67
Häufigkeiten (Tab.) 1999
Kernladungszahlen (Tab.) 1999
kernmagn. Momente (Tab.) 1999
Kernspins (Tab.) 1999
metastabile 1888
natürliche (Tab.) 1999
relative Nuklidmassen (Tab.) 1999
Nuklidkarte 66
Nuklidmassen
relative 68
Nullpunkt
absoluter 29
Nullpunktsenergie 344
Nullpunktsschwingung 344
Nur-Spin-Werte 1313

O

o (veralt. Endung) 2020
Oberflächenchemie 1402
Oberflächenspannung 1430
ocan (Suffix) 1118
ocin (Suffix) 1118
Ocker
gelber 1653
roter 1653
ócta 2017
Octaantimon-Dikation 828
Octaaquadi-μ-hydroxydimolybdän(III)-Ion 1593
Octaazapentalen 656
Octabismut-Dikation 828
Octaborane 1080
***nido*-Octaboran(12)** 1081
Octaboran(16) 1080
***conjuncto*-Octaboran(17)** 1080
***conjuncto*-Octaboran(18)** 1080
Octaboroctahalogenide 1102
Octachlorcyclotetraphosphazen 814
Octachlorodirhenat(III) 1627
Octachloroditechnetat(III) 1627
Octacyanodicobaltat(0) 1686
Octacyanomolybdat(IV) 1590
Octacyanomolybdat(V) 1590
Octacyanowolframat(IV) 1590
Octacyanowolframat(V) 1590
2,2′-Octadecahydrido-*conjuncto*-icosaborat 1087
Octadimolybdän(II)-Ion 1594
Octagalliumoctaiodid 1193
octahedro 2020
Octahydrido-*arachno*-triborat 1077
Octahydrido-*closo*-octaborat 1085, 1087
Octahydrido-*nido*-pentaborat 1078
Octahydroxycyclobutan 905
octákis 2017
***β*-Octamolybdat** 1596
Octaphosphan(10) 767

Octaphosphane(4) 761
Octaphosphid(10−) 755
Octaphosphortetradecaoxid 788
Octaschwefel-Dikation 555
Octaschwefelmonoxid 575
Octaselen-Dikation 622
Octatellur-Dikation 623
Octatellur-Tetrakation 623
Octatelluride 626
Octatrielan(8) 1211
Octopus-Moleküle 1293
odd-Moleküle 606, 709
Ofenwanne 744
Ohm (Einheit) 1499
  Definition 1997
Ohm'sches Gesetz 236
Oklo-Phänomen 1923
Oktaeder 157
Oktaederlücken 116
  Besetzung 126
Oktaederplatz-Stabilisierungsenergien 1365
Oktaven
  Gesetz der 73
Oktettregel 112
Oktettschale 92
ol (Suffix) 1118
olan (Suffix) 1118
Olation 1159
Olefin-cis-Hydrierung
  unkatalysierte
    stereospezifische 690
Olefindimerisierungen
  Zwischenprodukte 1847
Olefindiolationen
Olefine 887
Olefinepoxidation 1634
Olefinisomerisierungen 1695
  Zwischenprodukte 1847
Olefin-Komplex(e) 1838
  erster 916
Olefinmetathese 1634
Olefinoxidation 1741
Oleum 586
olidin (Suffix) 1118
Oligoaluminiumorganyle 1174
Oligoborate 1108
Oligoborsäure 1107
Oligoborylene
  Aminoderivate 1122
Oligochalkogensauerstoffsäuren 638
Oligodecker 1857
Oligohydroxoborate 1108
Oligokieselsäuren 956
Oligometaphosphorsäuren 792, 804, 806
Oligoorthotellursäuren 642
Oligopalladium-Cluster 1737
Oligoperiodsäuren 477
Oligophosphane 766
Oligophosphate 798
Oligophosphorsäuren 804, 805
  Verwendung 806
Oligoplatin-Cluster 1737
Oligo-(Poly-)phosphorsäuren 792
Oligosaccharide 909
Oligoschwefeldinitride 602, 608
Oligoschwefelmonoxide 575
Oligostickstoffsauerstoffsäuren 717
Oligotrielane 1206
Oligotrielylene 1209
Olivin 963, 1225
Omnitron 1902
onat (Suffix) 2026
Onyx 950
Opalglas 978
Operment 846
OPSE 1365
  einiger Aqua-Komplexe 1366
optische Aktivität 326
  Ursprung 415
optische Antipoden 408
optische Ausbeute 415
optische Drehung 406
  Bestimmung 408
optische Induktion 415
optische Isomere 408
optische Spektren 105
optisch leer 167
optisch rein 415
Orbital(e) 94, 335
  zweiatomiger Moleküle 345
Orbitalexpansion
  relativistische 342
Orbital-Ionisierungsenergie 109
Orbitalkontraktion
  relativistische 341
Orbital-Modell 328
Orbitalsymmetrie
  Erhaltung 402
Orbitalverkleinerung 349
Orbit-Modell
  Widersprüche 328
Ordnung
  turbostratische 864
Ordnungszahl 61, 65, 76
Organoargentat(III) 1463
Organoargentate(I) 1463
Organoaurate(I) 1481
Organocuprate(I) 1451
Organoferrate(II) 1666
Organoferrate(III) 1666
Organomanganate(III) 1620
Organomanganate(IV) 1620
Organometallverbindungen 916
Organonickelate(II) 1720
Organoselenverbindungen
  a. Reaktionszwischenprod. 646
Organosiliciumchemie
  Meilensteine d. 985
Organosiliciumverbindungen 985
  Geschichtliches 985
  Physiologisches 986
Organoübergangsmetallchemie 1823
Organozinkcarbenoide 1497
Organylarsane 854
  aromatische 859
  Eigenschaften 854
  Geschichtliches 854
  höhere gesättigte 857
    Darstellung 857
    Eigenschaften 858
  Halogenderivate 855
  Komplexe 855
  Onium-Verbindungen 855
  phys. Kenndaten (Tab.) 857
  Physiologisches 854
  Strukturen 855
  ungesättigte 859
Organylarsorane 855
Organylbismorane 855
Organylbismutane 854
  aromatische 859
  Eigenschaften 854
  Geschichtliches 854
  höhere gesättigte 857
    Darstellung 857
    Eigenschaften 858
  Halogenderivate 855
  Komplexe 855
  Onium-Verbindungen 855
  phys. Kenndaten (Tab.) 857
  Physiologisches 854
  Strukturen 855
  ungesättigte 859
Organylboramide 1129
Organylborane 1127
  chemische Eigenschaften 1127
  Geschichtliches 1126
  Nomenklatur 1126
  physikalische Eigenschaften 1127
  Überblick 1126
Organylborhalogenide 1128
Organylborhydride 1127
Organylborhydroxide 1129
Organylchlorsilane
  funktionalisierte 988
  Hydrolyse 992
Organylerdalkalimetallhalogenide 1254
Organylgallane 1201
  ungesättigte 1205
Organylgallylene 1202
Organylgermane 1029
  höhere 1033
    Darstellung 1033
  höhere gesättigte
    Bindungsverhältnisse 1034
    Strukturen 1034
  ungesättigte 1038
Organylgermylene 1035
  Darstellung 1035
  Eigenschaften 1035
Organylierungen
  m. Metallorganylkatalysator 1873
Organylindane 1201
  ungesättigte 1205
Organylindylene 1202
Organylmagnesiumhalogenide
  Darstellung 1233
Organylmetallate 1824
Organylmonosilane 986
Organylmonotetrelane 1029
Organyloligogermane 1033
Organyloligosilane 994
Organylorganylierung(en) 1742
  m. Metallorganylkatalysator 1873
Organylosmiumoxide 1680
Organylphosphane 818
Organylphosphorane 821
Organylphosphorverbindungen 817
Organylplumbane 1029
  höhere 1033
    Darstellung 1033
  höhere gesättigte
    Bindungsverhältnisse 1034
    Strukturen 1034
  ungesättigte 1038
Organylplumbylene 1035
  Darstellung 1035
  Eigenschaften 1035

Organylquecksilberhalogenide 1510
Organyl-Radikale 888
Organylrheniumoxide 1633
Organylrheniumtrioxide 1633
Organylrutheniumoxide 1680
Organylsilane 985
höhere 994
Darstellung 994
Eigenschaften 995
höhere gesättigte
Strukturtypen 994
ungesättigte 997
Organylsilylene 995
Darstellung 995
Eigenschaften 995
Organylstannane 1029
höhere 1033
Darstellung 1033
höhere gesättigte
Bindungsverhältnisse 1034
Strukturen 1034
ungesättigte 1038
Organylstannylene 1035
Darstellung 1035
Eigenschaften 1035
Organylstibane 854
aromatische 859
Eigenschaften 854
Geschichtliches 854
höhere gesättigte 857
Darstellung 857
Eigenschaften 858
Halogenderivate 855
Komplexe 855
Onium-Verbindungen 855
phys. Kenndaten (Tab.) 857
Physiologisches 854
Strukturen 855
ungesättigte 859
Organylstiborane 855
Organyltetrelane
höhere
Eigenschaften 1035
höhere gesättigte 1029
Organyltetrelylene 1029
Organylthallane 1201
ungesättigte 1205
Organylthallylene 1202
Organyltrielane
höhere 1206
Organylzinkhalogenide 1496
Orgeldiagramme 1372
Orientierungskräfte 158
Orpigment 846
Orthit 1514
Ortho (Präfix) 463, 2026
Orthoborate 1108
Orthoborsäure 1105
Struktur 1106
orthochromatisch 1466
Orthodeuterium 276
Orthogermanate 1019
Orthokieselsäure 956, 959
Orthoklas 970, 1137
Orthokohlensäure
Ester 906
Orthometallierung 1835
Orthonitrate 734
Orthonitrite 726
orthopanchromatisch 1466
Orthoperiodate 463
Orthoperiodonium-Ion 477
Orthoperiodsäure 463, 476
Orthoperoxoborsäure 1110
Orthoperrhenate 1629
Orthoplumbate 1026
Orthopolyborsäuren 1109
Orthopositronium 1990
orthorhombisch 128
Orthosäuren 789
Orthosauerstoff (veralt.) 510
Orthoselenate 641
Orthostannate 1021
Orthotellurate 638, 642
Orthotellursäure 638, 642
Derivate 642
Orthotitanate
Strukturen 1527
Orthovanadium(V)-säure 1546
Orthowasserstoff 274
Darstellung 275
Geschichtliches 274
phys. Eigenschaften (Tab.) 276
Symm. d. Wellenfunktion 347
Ortsfunktion 346
Osbornit 1771
Osmat(VI) 1674
Osmat(VII) 1674
Osmate 1673
Osmicinium 1855
Osmiridium 1696, 1722
Osmium 1666
Ammin-Komplexe 1674
Aqua-Komplexe 1674
Darstellung 1667
Eigenschaften 1667
Geschichtliches 1666
Hexacyanometallate 1672
Hexahalogenometallat(IV)-Ionen
magn. Verh. 1677
in Verbindungen 1667
Isotope 1666
Koordinationszahlen 1668
Metallcluster 1678
Name 1666
nichtklassische Komplexe 1678
organische Verbindungen 1679
Oxidationsstufen 1667
Oxo-Komplexe 1673
Physiologisches 1666
Potentialdiagramme 1668
Sulfido-Komplexe 1675
Verwendung 1667
Vorkommen 1666
Osmiumchalkogenide 1672
Osmiumdiorganyle 1679
Osmiumdioxid 1672
Osmiumhalogenide 1669
Eigenschaften 1671
Komplexe 1671
phys. Kenndaten (Tab.) 1670
Osmiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1670
Osmiumheptafluorid 1670
Osmiumhexafluorid 1670
Osmiumhydride 1668
ternäre 1669
Osmium-Komplexe
Überblick 1676
Osmiummethode 1896
Osmiumoxide 1672
phys. Kenndaten (Tab.) 1670
Osmiumpentachlorid 1671
Osmiumpentafluorid 1671
Osmiumtetrabromid 1671
Osmiumtetrachlorid 1671
Osmiumtetrafluorid 1671
Osmiumtetraorganyle 1679
Osmiumtetraoxid 1672
Verwendung 1673
Osmiumtrioxid 1672
Osmocen 1679, 1851
Osmose
umgekehrte 527
osmotische Koeffizienten 198
osmotischer Druck 35
Osmyl(VI)-Komplexe 1676
MO-Schema 1677
Osmyl(VI)-Verbindungen 1674
Osmyl-Dikation
Bindungssituation 1676
Osteoporose 430
Osteosklerose 430
Ostwald'sche Stufenregel 546
Ostwald'sches Verdünnungsgesetz 197
Ostwald-Verfahren 730
Ostwald-Vollmer-Regel 546
Oszillation 40
Otavit 1484
outer sphere Komplexe 396
Outokumpo-Verfahren 542
Oxalate 904
Oxalsäure 904, 908
Oxanido 2021
Oxidan 2023
Oxidasen 1662, 1766
Oxidation(en) 45, 217
anodische 218
m. Metallorganylkatalysator 1873
Oxidationsäquivalent 220
Oxidationsbegriff
neuer 217
Oxidationsexponent 232
Oxidationsgrad 219
Oxidationsmittel 46
Indikator für 1675
konjugierte 219
korrespondierende 219
Potentialskala 228
relative Stärke 227
Oxidationspotential 223
Oxidationsschmelze 1567, 1617
Oxidationsstufe(n) 219
gebrochene 1324
normale 244
ungewöhnliche 244
v. Komplexbestandteilen 1322
Vorzeichen 305
Oxidationsstufenwechsel 219
Oxidationszahl 219
Oxid-Dianionen 508
Oxide 508
hochschmelzende 1231
nichtstöchiometrische 1764
mit Eigenfehlordnung 1765
Oxidfärbung 978
Oxidimetrie 212, 220
Oxid-Ion 508
Oxidionenakzeptor 508

Oxidionendonator 508
Oxidionenunterschuss 1764
Oxidkeramik 979
Oxid-Monoanion 508
Oxido 2021
Oxime 721
Oxo 2021
Oxoacetat 1493
Oxoaluminate 1162
Oxoboran 1105
  Derivate 1105
Oxoborate 1108
Oxoeisen(IV)-Ion 1665
Oxoeisen(V)-Ion 1665
Oxoessigsäure 904
Oxohydroxostannate 1021
Oxohyponitrit 737
Oxohyposalpetrige Säure 717
  Salze 737
Oxokohlenstoff-Dianionen 905
Oxokohlenstoffsäuren 904
Oxolation 1159
Oxomolybdate 1594
Oxone 601
Oxonitrat(I) 722, 1818
Oxonitridoaluminiumsilicate 984
Oxonitridometallate
  d. Übergangsmetalle 1773
Oxonitridosilicate 984
Oxoniumhydroxotrifluoroborat 1099
Oxonium-Ion(en) 240, 532
  Bewegungsmechanismus 379
Oxoniumperchlorat 471
Oxonium-Salze 669
Oxoniumtetrafluoroborat 1100
Oxosilan 943
Oxosynthese 899, 1695, 1707
Oxosystem 508
Oxothioarsenate 847
Oxothioarsenite 847
Oxotrielate(III) 1196
Oxovanadium(IV)-Ion 1548
Oxowolframate 1594
Oxygen 498
Oxygenasen 1662, 1766
Oxyhämoglobin 499, 896, 1663
Oxyliquit 504
Oxyplumbierung 1031
Ozon
  Bindungsverhältnisse 370
  chemische Eigenschaften 506
  Darstellung 504
  der Stickstoffchemie 706
  Geschichtliches 504
  i. d. Erdatmosphäre 521
  Kreislauf 516
  Molekülorbitale 359
  Nachweis 507
  Normalpotentiale 507
  physikalische Eigenschaften 505
  Physiologisches 504
  Verwendung 507
Ozonide 507, 509
  primäre 507
  sekundäre 507
Ozonisierung 527
Ozonloch 504, 521

P

π→π*-Übergänge 175
π-Akzeptor-Liganden 1351
π-Akzeptortendenz
  v. Liganden 1789
π-Bindungen 134
π-Bindungs-Kooperativität 163
π-Elektronenpaare 134
π-Hinbindungen 370, 1352
π-Liganden 1837
π-Molekülorbitale
  Gestalt 346
  i. Komplexen 1376
π-Rückbindung(en) 370, 1351, 1748
  i. Metallcarbonylen 1787
P_6-Benzvalen 754
Paarbildung
  Negatron/Positron- 1989
Paarbildungsenergie 1358
Paarung
  v. Protonen u. Neutronen 67
Packungen
  antikuboktaedrische 1326
  Doppelikosaeder- 1326
  Ikosaeder- 1326
  Ikosaederfragment- 1326
  kuboktaedrische 1326
  trigonale 1325
Padparadschahs 1161
Palladate 1734
Palladium 1722
  -erze 1722
  anorg. Verbindungen 1726
  Carben-Komplexe 1740
  chemische Eigenschaften 1724
  Darstellung 1722
  feinstverteiltes 1723
  Geschichtliches 1722, 1741
  in Verbindungen 1725
  Isotope 1722
  Koordinationszahlen 1725
  Legierungen 1724
  Löslichkeit v. H_2 in 1724
  π-Komplexe 1739
  Name 1722
  nanostrukturiertes 1723
  organische Verbindungen 1739
  Oxidationsstufen 1725
  Phosphan-Komplexe 1740
  physikalische Eigenschaften 1724
  Physiologisches 1722
  Polyselenido-Komplexe 1734
  Polysulfido-Komplexe 1734
  Potentialdiagramme 1725
  Salze von Oxosäuren 1733
  Verwendung 1724
  Vorkommen 1722
Palladium(II)-acetat 1733
Palladium(II)-nitrat 1733
Palladium(II)-organyle
  donorstabilisierte 1740
Palladium(II)-oxid 1732
Palladium(II)-sulfat 1733
Palladium(IV)-oxid 1732
Palladiumasbest 1723
Palladiumbronzen 1766
Palladiumchalkogenide 1732
Palladiumcyanide 1731
Palladiumdiazid 1731
Palladiumdihalogenide 1727
Palladiumdioxid 1732
Palladiumhalogenide 1726
  Eigenschaften 1728
  Komplexe 1729
  phys. Kenndaten (Tab.) 1727
  Strukturen 1727
Palladiumhalogenidoxide
  phys. Kenndaten (Tab.) 1727
Palladiumhohlkugeln
  nanostrukturierte 1723
Palladiumhydride 1726
Palladium-Komplexe 1734
  Metallcluster 1736
  nichtklassische 1736
  niederwertige 1736
  Überblick 1735
Palladiummohr 1723
Palladiummonoxid 1732
Palladiumorganyle
  a. Katalysatoren 1741
Palladiumoxide 1732
  phys. Kenndaten (Tab.) 1727
  Strukturen 1733
Palladiumschwamm 1723
Palladiumschwarz 1723
Palladiumselenide 1734
Palladiumsulfide 1734
Palladiumtelluride 1734
Palladiumtetrafluorid 1727
Palladiumtrifluorid 1727
Palladocen 1853
Palygorskit 968
PAN
  i. d. Erdatmosphäre 522
Pandermit 1043, 1105
Papierbleiche 539
Papierchromatographie 11
Parachalkogene 685
Paracyan 911
Paracyclophanchrom 1866
Paradeuterium 276
Paraelemente 685
Paraffine 887
Paragonit 969
Parahalogene 685
Parallelreaktion 372
paramagnetische Stoffe
  Nachweis 276
Paramagnetismus 1411, 1414
  Pauli- 1412, 1421
Paramolybdat 1596
Parapositronium 1990
Pararhodan 914
Parasauerstoff (veralt.) 510
Paraselenocyan 914
Parität 1370
Paritätsverbot 1370
Paratellurit 635
Parawasserstoff 274
  Darstellung 275
  Geschichtliches 274
  phys. Eigenschaften (Tab.) 276
  Symm. d. Wellenkfunktion 347
Parawolframat A 1596
Parawolframat B 1597
Parkesieren 1453
Pascal
  Definition 1997
Paschen-Serie 106

Passivierung 204, 922
gegen Fluor 432
von Metallen 233
Patronit 1542
Pattinsonieren 1454
Pauling'sche Theorie
der Komplexe 1352
Pauling-Verfahren 708
Pauli-Prinzip 95, 314, 337, 346
PbClF-Struktur 1943
p-Block 93
p-Block-Elemente 299
P-Cluster
native Form 1664
oxidierte Form 1664
pea pods 884
Pechblende 1237, 1949
Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Verfahren 675, 676
p-Elektronen 92
pellets 1924
Penrose-Gitter 1402
pénta 2017
Pentaalkalimetallaluminate 1163
Pentaamminaquacobalt(III)-Ion 1688
Pentaazacyclopentadienid 658
Pentaazidoferrat(III) 1652
Pentabismut-Monokation 828
Pentabismut-Trikation 828
Pentaborane 1077
Carbaderivate 1136
***nido*-Pentaboran(9)**
Eigenschaften 1078
***arachno*-Pentaboran(11)** 1079
Pentaborat-Ion 1108
Pentaborid 1050
Pentabromdiphosphonium-Ion 780
Pentabromid 446
Pentabrom-Kation 445
Pentacyanochromat(II) 1578
Pentacyanocobaltat(I) 1686
Pentacyanocobaltat(II) 1685
Pentacyanoferrat(I) 1649
Pentacyanoferrate 1651
Pentacyanohydridorhodat(III) 1702
Pentacyanonickelat(II) 1714
Pentacyanooxovanadat(IV) 1548
Pentacyanozirconat(0) 1538
Pentadecahydrido-*arachno*-decaborat 1083
Pentadecaiod-Trikation 444
Pentadecaschwefeldinitrid 608
Pentadecasilan 940
Pentadienyl
a. Komplexligand 1844
Pentafluoroorthoschwefelsäure 591
Pentafluoroorthoselensäure 641
Pentafluoroorthotellursäure 642
Pentagerman 1010
Pentagon 319
pentagonale Bipyramide 322
pentagonale Pyramide 322
Pentagondodekaeder 157
Pentahalogenphosphorane 776
Pentahydroxoindate 1195
Pentaiod-Kation 444
Pentaiodid 446
Pentaindiumheptabromid 1192
Pentaindiumnonachlorid 1192
Pentaioddiphosphonium-Ion 780
pentákis 2017
Pentakohlenstoffdioxid 901
Pentalen
a. Komplexligand 1862
Pentalen-Gerüst 769
Pentamethylcyclopentadienid
a. Ligand 1850
Pentamethylcyclopentadienyl 917
Pentamethylcyclopentadienylalumi-nylen 1173
Pentamethylmolybdän 1605
Pentamethylwolfram 1605
Pentanatriumtriphosphat 753, 806
Pentanitrid(1−) 658
Pentaorganylphosphorane 818, 821
Pentaphenylphosphol
a. Komplexligand 1842
Pentaphenylphosphoran 821
Pentaphosphacyclopentadien 761
***cyclo*-Pentaphosphan** 760
Pentaphosphan(5) 760
***cyclo*-Pentaphosphan(5)** 768
Pentaphosphan(7) 766
Isomere 766
Pentaphosphol 761
Pentaphospholan 768
Pentaphospholid 658, 774
Pentaphosphorcyclopentadienid 774
Pentaschwefelhexanitrid 602, 608
Pentaschwefeltriimid 606
Pentaschwefelwasserstoff 561
Pentasilan 940
Pentastickstoff-Kation 657
Pentasulfid(2−) 556
Pentatellurid 625
Pentathiapentazenium-Kation 610
Pentathiazyl-Kation 610
Pentathionat 599
Pentawolframate 1596
Pentazolid 658
Pentelazide 852
Pentele 302, **651**
Häufigkeiten 651
tetraedrische Strukturen 825
Pentelide
acyclische 829
cyclische 829
isolierte 829
käfigartige 829
kovalente 829
metallartige 829
netzartige 829
salzartige 829
Pentelido-Komplexe
v. Metallcarbonylen 1793
Pentelidotrielate 1199
Pentel-Komplexe 827
Penteloaluminate 1166
Pentelsauerstoffsäuren
Potentialdiagramme 841
Redox-Verhalten 841
Pentelsilane
organische 988
Pentelwasserstoffe 829
Pentlandit 1709
Pentosen 909
Peptidbindungen 914
Per (Präfix) 2026
Peracidox-Verfahren 586
Perbromate 474
Perbromsäure 474
Perbromyl 2028
Perbromylfluorid 491
Perchloron 468
Perchlorsäure
chemische Eigenschaften 471
Darstellung 471
physikalische Eigenschaften 471
Salze 472
Perchlorsilazane 947
Perchloryl 2028
Perchlorylamid 491
Perchlorylfluorid 491
Perchlorylhypofluorit 458
Perfluoroligosilane 948
Perfluorpolysililine 948
Perhalogenate 463, 479
Perhalogen-*cyclo*-oligosilane 949
Perhalogenoligosilane 948
Perhalogenpolysilane 948
Perhalogensäuren 463
Perhalogenyl 479
Perhalogenylfluoride 490
Perhydrol 535
Perhydroxyl 524
Perhydroxyl-Radikale
i. d. Erdatmosphäre 521
Periklas 1231
Periodate 476
Periodennummer 76, 91
Periodensystem 73, 299, 1303, 1877
d. Elemente 73
d. Elementwasserstoffe 281
der Nebengruppenelemente 1301
Einordnung 1305
Einordnung der Actinoide 1878
Einordnung der Lanthanoide 1878
gekürztes 74, 297
Geschichtliches 73
Gruppen 75
Hauptgruppenelemente
Eigenschaftstrends 307
Einordnung 301
Inversionen 77
Schrägbeziehung 144
Trends 76
und Elektronenschalen 91
ungekürztes 76
Periodsäure (veralt.) 476
Komplexe 478
Salze 477
Periodyl 2028
Periodylfluorid 491
Peritektikum 1406
Perlen 1249
Perlglanzpigmente 978
Perlit 1643
Perlon 721
Perlspat 1232
permanentes Gas 264
Permanentmagnet 1418
Permanentweiß 1252
Permanganat 1617
Permanganylhydrogensulfat 1619
Permeabilität
relative magnetische 1411
Permittivität
Zahlenwert 1993

Permutit(e) 527, 972
Pernitrid 658
Perosmat 1673
Perowskit 1521
Perowskit-Struktur 126, 1527
Peroxid(e) 538
Energiniveauschema 509
Peroxidasen 1662
Peroxido 2021
Peroxo 2021
Peroxoborate 1110
Peroxocarbonate 904, 906
Peroxocarbonate(IV) 904
Peroxochalkogensauerstoffsäuren 638
Peroxochromate(V) 1571
Peroxochromate(VI) 1570
Peroxocobalt-Komplexe 1688
Peroxodicarbonate 904, 906
Peroxodikohlensäure 904, 906
Peroxodikohlenstoff(IV)-säure 904
Peroxodikohlenstoffsäure 904
Peroxodiphosphate 790
Peroxodiphosphate(V) 790
Peroxodiphosphor(V)-säure 790
Peroxodiphosphorsäure 790, 811
Peroxodischwefel(VI)-säure 578
Peroxodischwefelsäure 600
Darstellung 600
Eigenschaften 601
Halogenderivate 592
Peroxodisulfate 600
Peroxodisulfate(VI) 578
Peroxodisulfuryldifluorid 592
Peroxodisulfurylhalogenide 592
Peroxodistickstoff(V)-oxid 705
Peroxo-Gruppe 578
Peroxohalogensauerstoffsäuren 463
Peroxohyponitrit 740
Peroxohyposalpetrige Säure 740
Peroxokohlensäure 904
Peroxokohlenstoff(IV)-säure 904
Peroxokohlenstoffsäure 904
Peroxo-Komplexe 1767
η^2-Peroxo-Komplexe 1767
μ-Peroxo-Komplexe 1767
Peroxomolybdate 1595
Peroxomonokohlensäure 906
Peroxomonophosphorsäure 811
Peroxomonoschwefelsäure 601
Peroxon 524
Peroxonitrite 739
Peroxophosphate 790
Peroxophosphate(V) 790
Peroxophosphonsäure 811
Peroxophosphor(V)-säure 790
Peroxophosphorsäure(n) 790
Strukturen 791
Peroxopolyschwefel(VI)-oxide 569
Peroxorheniumsäure 1629
Peroxosalpetersäure 740
Peroxosalpetrige Säure 728, 739
Peroxoschwefel(VI)-oxid 569
Peroxoschwefel(VI)-säure 578
Peroxoschwefelsäure 601
Peroxoselenige Säure 639
Peroxoselensäure 640
Peroxosulfate(VI) 578
Peroxoverbindungen
v. Nebengruppenelem. 1572
Zerfallsmechanismen 536
Peroxowolframate 1595
Peroxyacylnitrate
i. d. Erdatmosphäre 522
Perpetuum mobile
1. Art 48
2. Art 50
Perrhenate 1629
Perrheniumsäure 1628
Perrhenyl-Ion 1629
Perruthenat 1673
Persil 539
Persischrot 1653
Pertechnetate 1629
Pertechnetiumsäure 1628
PES 109
PE-Spektrum 109
PET 1909
Peta (Präfix) 1996
Petalit 967, 1259
Petrolkoks 867
Pfeife
pneumatische 977
Pfund-Serie 106
P-Gitter 127
Pharaoschlangen 1507
Phase(n) 5, 547
Chevrel- 1589
Hume-Rothery- 1408
Hydrierung (α, β) 286, 287
Laves- 1409
Legierungs- 1408
mobile 10
Nickelarsenid- 1409
stationäre 10
Zintl- 1408
Phasendiagramm(e) 35, 546, 1404
Phasenscheidung 8
durch Lösungsmittel 10
Phasenübergang 545
pH-Bereich
normal 251
überbasisch 251
übersauer 251
pH-Bestimmung
kolorimetrische 201
potentiometrische 230
Phenakit 963, 1216
Phenanthren 888
Phenolphthalein 201
Phenylalanin 915
Phenylarsonsäure 856
Phenylchlorsilane 988
Phenylgolddichlorid 1482
Phlogistontheorie 45
Phlogopit 969, 970, 1271
Phononen 1427
Phosgen 892
Phosinin 820
Phosph(III)-azane 816
Phosph(III)-azene 816
Phosph(V)-azene 814
Phosph(V)-azine 814
Phosphaacetylene
a. Komplexliganden 1847
Phosphaalkene 818, 819
inverse 819
Phosphaalken-Komplexe 820
Phosphaalkine 818, 820
Oligomerisierungen 821
Phosphaalkin-Komplexe 821
Phosphaaromaten 820
Phosphabenzol
a. Komplexligand 1865
Phosphadiene 773
Phospham 803, 813
λ^1-Phosphan 759
λ^5-Phosphan 759
Phosphan(2)
Bicyclohepta- 769
Bicycloocta- 769
Bicyclotetra- 769
Phosphan(3)
Bicyclopenta- 769
Cyclotri- 768
Phosphan(4)
Bicyclohexa- 769
Cyclotetra- 768
Phosphan(5)
Cyclopenta- 768
Phosphan(6)
Cyclohexa- 768
Phosphan-Bisylide 821
Phosphanboran(e) 1123, 1124
Phosphandiylboran 1123
Phosphandiyl-Radikale 819
Phosphane 758
acyclische
Derivate 767
gesättigte 762
bicyclische 769
Strukturen 769
conjuncto- 772
cyclische
gesättigte 768
Cyclooligo- 768
decacyclisches 773
Eigenschaften (allgem.) 762
höhercyclische 772
Derivate 773
höhere acyclische 764
isomere Formen 766
Strukturen 766
heptacyclisches 772
hexacyclische 772
isolierte 759
Isomeriemöglichkeiten 760
käfigartige 770
monocyclische 768
Derivate 768
nachgewiesene 759
nonacyclisches 772
octacyclische 772
oligocyclische 770
organische 818
pentacyclische 772
primäre 818
sekundäre 818
Strukturen 760
Systematik 758
tertiäre 818
tetracyclische 772
tricyclische 771
ungesättigte 761, 773
verzweigte 767
Phosphaniden(e) 818, 819, 2023
Phosphaniden-Komplexe 819
Phosphan-Komplexe 764, 818
m. agost. MH-Bind. 1836
Phosphannitrilium-Kation 816
Phosphanylboran 1123

Phosphanylcyclopentaphosphan 768
Phosphanyle 818
Phosphan-Ylide 821
Phosphanyliden 759
Phosphanylphosphinsäure 790
Phosphanylphosphonsäure 790
Phosphanyl-Radikale 819
Phosphapentazole 816
Phosphatacidium-Ionen 797
Phosphatasen 1495
Phosphate 790, 797
  biolog. wirksame 809
  in der Biosphäre 808
  in der Natur 808
  Lagerstätten 743
  primäre 797
  sekundäre 797
  tertiäre 797
  unlösliche 798
Phosphate(I) 790
Phosphate(III) 790
Phosphate(V) 790
Phosphatierung 1493
Phosphat-Komplexe 798
Phosphatkreislauf
  anorganischer 808
  biologischer 808
Phosphatlager 744
Phosphazin 813
Phosphen(e) 759, 761, 773, 819
Phosphenide
  Derivate 774
Phosphenium-Kationen 819
Phosphete 820
Phosphid(e) 755, 764
  borreiches 1124
  kovalente 757
  metallarme 757
  metallartige 757
  metallreiche 757
  salzartige 755
Phosphid(3−) 755
Phosphidoarsenidoborat 1123
Phosphidoborate 1124
Phosphidophosphonsäure(n) 790, 804
Phosphidophosphorsäure(n) 790, 804
Phosphiminoboran 1123
Phosphiminogermane 1040
Phosphiminosilan 943, 1001
Phosphin(e) (veralt.) 758, 2023
Phosphinate 790
Phosphinboran 1123
Phosphinidene 818
Phosphinin-π-Komplexe 820
Phosphinoborane 1124
Phosphinsäure 790, 793
  Darstellung 793
  Derivate 794
  Eigenschaften 793
  Organylderivate 794
  Struktur 793
  Tautomerie 794
  Verwendung 794
Phosphinsäureester 794
Phosphinyle 818
Phosphirenylium-Kation 820
Phosphite (veralt.) 790
Phosphocreatin 809
Phosphokresol 789
Phosphole 820
Phospholid-π-Komplexe 820
Phospholyl
  a. Komplexligand 1862
Phosphonate 790
  primäre 794
  sekundäre 794
Phosphonigsäureester 794
Phosphonium-Salze 764, 818
  quartäre 819
Phosphoniumdimethylide 818
Phosphoniummethylide 818
Phosphonsäure 790, 794
  Darstellung 794
  Derivate 795
  Eigenschaften 794
  Salze 794
  Struktur 794
  Tautomerie 795
  Verwendung 795
Phosphonsäureester 795
Phosphophyllit 1493
Phosphor 743
  analytischer Nachweis 1598
  arsenanaloger 747
  atomarer 750
  brauner 750
  Chalkogenverbindungen 783
  chemische Eigenschaften 750
  Darstellung 744
  Di- 750
  dunkelrotbrauner 754
  faseriger 748
    Struktur 749
  flüssiger 749
  gasförmiger 749
  Geschichtliches 743
  Häufigkeit 743
  Halogenverbindungen 775
  Hittorf'scher 748
  Hochdruck- 747
    Strukturen 825
  Hochdruckmodifikation 747
  i. d. Biosphäre 744
  i. d. Lithosphäre 743
  in Verbindungen (allgem.) 757
  Isotope 744
  Kettenaufbau 765
  Kreislauf 808
  metallischer 747
  Mischpolymerisate 749
  Modifikationen 746
  Name 743
  organische Verbindungen 817
    Geschichtliches 817
    Physiologisches 817
    Überblick 817
  Oxidselenide 784
  Oxidsulfide 784
  physikalische Eigenschaften 746
  Physiologisches 743
  Potentialdiagramme 792
  Redox-Verhalten 750
  roter 745, 749
    Darstellung 745
  Säure-Base-Reaktionen 751
  Sauerstoffsäuren 789
    Darstellung (allgem.) 792
    Systematik 789
  Schenk'scher 749
Phosphor (Fortsetzung)
  schwarzer 747
    Darstellung 747
    Struktur 747
  Stabilitäten 761
  Stickstoffverbindungen 811
  Strukturen 746
  Sulfidselenide 784
  Sulfidtelluride 784
  Vergleich mit Stickstoff 757
  Verwendung 752
  violetter 748
    Darstellung 748
    Struktur 748
  Vorkommen 743
  Wasserstoffverbindungen 758
  weißer 744, 746
    Nachweis 751
    Struktur 746
  Zustandsdiagramm 750
Phosphor(<I)-halogenide 779
Phosphor(I)-halogenide 779
Phosphor(I)-säure 790
Phosphor(II)-halogenide 779
Phosphor(II/I)-halogenide 779
Phosphor(III)-halogenide 777
Phosphor(III)-nitrid 813
  polymeres 813
Phosphor(III)-säure 790
Phosphor(V)-halogenide 780
  gemischte 782
Phosphor(V)-imidnitrid 813
Phosphor(V)-nitrid 812
  Strukturen 812
Phosphor(V)-säure 790
Phosphor-Allotrope 753
  hochmolekulare 754
  niedermolekulare 753
  Stabilitätskriterien 753
Phosphoran 759, 2023
  Derivate 777
Phosphor-Anionen 755
  Strukturtypen 755
Phosphorazide 813
Phosphorbronze 1438
Phosphorchalkogenide 783
  Darstellung (allgem.) 785
  Strukturen 784
  Systematik 783
Phosphore 1244
Phosphoreszenz 104, 177, 376, 1494, 1515
Phosphorgerüste
  Strukturprinzipien 770
Phosphorhalogenide 775
  phys. Kenndaten (Tab.) 776
  Systematik 775
Phosphor-Halogen-Kationen 780
Phosphorhydride 758
  gesättigte 760
  teilhalogenierte 776
Phosphorige Säure (veralt.) 790
  a. Tautomer 795
Phosphorigsäureester 795
Phosphorit 744, 798, 1237
Phosphor-Kationen 754
Phosphor-Komplexe 751
  Typenübersicht 752
Phosphorlumineszenz 751
Phosphornitriddiazid 813

Phosphornitriddichlorid
Bildungsmechanismus 815
Derivate 814
Geschichtliches 814
Strukturen 815
tetrameres 814
trimeres 814
Verwendung 815
Phosphornitride 812
Strukturen 812
Überblick 811
Phosphornitridoxid 813
Phosphorofen 745
Phosphoroxide 786
Strukturen 784
Phosphorpentaazid 813
Phosphorpentabromid 781
Phosphorpentachlorid 780
chemische Eigenschaften 781
physikalische Eigenschaften 781
Verwendung 781
Phosphorpentafluorid 780
Phosphorpentahalogenide 776
gemischte 776
Phosphorpentaiodid 781
Phosphorpentaorganyle 818
Phosphorpentaoxid 786
H-Form 787
O-Form 787
O′-Form 787
Säure-Base-Verhalten 787
Strukturen 787
thermisches Verhalten 787
Phosphorpentasulfid 788
Phosphorpolyhalogenide 776
Phosphorpseudohalogenide 776
phys. Kenndaten (Tab.) 776
Phosphorsäure 790, 795
-ester 787
Aufschluss- 795, 796
Autoprotolyse 797
Base-Verhalten 797
Darstellung 795
Derivate
anorganische 801
organische 801
kondensierte 804
Baueinheiten 805
Derivate 809
niedere 809
physikalische Eigenschaften 796
Physiologisches 795
Säure-Verhalten 797
Salze 797
Löslichkeiten 798
thermisches Verhalten 798
Struktur 796
thermische 796
Verwendung 798
Phosphorsäureester
Verwendung 801
Phosphorsäurereste 801
Phosphorsalz 799
Phosphorsalzperlen 799
Phosphorsauerstoffsäuren
Strukturen 790
Systematik 789
Phosphorschlamm 744
Phosphorselenide 788
Phosphorsulfide 788
bisher nachgewiesene 785
Strukturen 784
Phosphortriazid 813
Phosphortribromid 779
Phosphortrichlorid 778
Darstellung 778
Eigenschaften 778
Verwendung 779
Phosphortrifluorid 777
Phosphortrihalogenide 776
gemischte 776
Phosphortriiodid 779
Phosphortrioxid 786
Phosphorverbindungen
ungesättigte 758
Phosphorwasserstoff 365
Phosphorwasserstoffverbindungen 758
Phosphoryl 2028
Phosphorylbromid 802
Phosphorylchlorid 802
Phosphorylfluorid 802
Phosphorylhalogenide 802
gemischte 802
phys. Kenndaten (Tab.) 802
Phosphoryliodid 802
Phosphoryl-Komplexe 1816
Phosphorylpseudohalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 802
Phosphoryltrichlorid 802
Phosphorzündhölzer 753
Photodioden 1425
Photodissoziation 376, 378
Photoeffekt 1890
Photo Electron Spectroscopy 109
photoelektrischer Effekt 102
photoelektrische Schwelle 102
Photoelektronen 102, 109
Photoelektronenspektren 109
Informationen 110
Photoelektronenspektrometer
Funktionsteile 109
Photographie 1464
Farb- 1466
Geschichtliches 1464
Schwarz-Weiß- 1464
Photohalbleiter 1423
Photoionenquelle 63
Photolumineszenz 751
Photonen 83, 100
Photonenbegriff 100
Photosäuren 257
Phthalsäure 903
pH-Wert 199
Best. d. Konzentrationsmessung 249
Phyllosilicate 958, 965
Physiknobelpreise 2011
Pictogene (veralt.) 651
piezoelektrisch 1420
piezoelektrischer Effekt 953
Piezoelektrizität 953
Pigmente 978
Bunt- 1653
Eisenoxid- 1653
Farb- 978
Interferenz- 970
Korrosionsschutz- 1024
Magnet- 1654
Perlglanz- 970
Piko (Präfix) 1996
Pinksalz 1016
Pinnoit 1109
Pionen 1903, 1904
Pionen-Paarbildung 1990
Pirssonit 1290
pK_S-Werte
und Reaktionsumsatz 249
Plagioklasen 971
Planck'sche Elementarlänge 376
Planck'sche Elementarzeit 376
Planck'sche Konstante
Zahlenwert 1993
Planck'sches Wirkungsquantum 100
Planeten
Atmosphären anderer 516
Planetesimale 515
Plasma 272
thermisches 272
Plasma-Brenner 272
Plasmaeisen 1636
Plasmareaktoren 1432
Plastocyanin 1450
Plateauregion 287
Platin 1722
-erze 1722
außergew. Elektronenaffinität 1726
Carben-Komplexe 1740
chemische Eigenschaften 1724
Darstellung 1722
feinstverteiltes 1723
Geschichtliches 1722
in Verbindungen 1725
Isotope 1722
Koordinationszahlen 1725
Legierungen 1724
π-Komplexe 1739
Name 1722
nanostrukturiertes 1723
organische Verbindungen 1739
Oxidationsstufen 1725
Peroxo-Komplex 1734
Phosphan-Komplexe 1740
physikalische Eigenschaften 1724
Physiologisches 1722
Polyselenido-Komplexe 1734
Polysulfido-Komplexe 1734
Potentialdiagramme 1725
Salze von Oxosäuren 1733
Verbindungen 1726
Verwendung 1724
Vorkommen 1722
Platin(II)-acetat 1733
Platin(II)-Komplexe
Isomerisierungen 1730
Strukturprinzipien 1730
Verwendung 1731
Platin(II)-organyle
donorstabilisierte 1740
Platin(II)-oxid 1732
Platin(IV)-organyle
donorstabilisierte 1740
Platin(IV)-oxid 1732
Platin(VI)-oxid 1732
Platinabenzol
a. Komplexligand 1865
Platinasbest 1723
Platinat(−I) 1726
Platinate 1734

Platinblau-Komplexe 1738
Platinbronzen 1766
Platinchalkogenide 1732
Platincyanide 1731
Platindihalogenide 1727
Platindioxid 1732
Platinersatz 1554
Platinhalogenide 1726
Eigenschaften 1728
Komplexe 1729
phys. Kenndaten (Tab.) 1727
Strukturen 1727
Platinhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1727
Platinhexafluorid 1727
Platinhohlkugeln
nanostrukturierte 1723
Platinhydride 1726
Platinkabel 1738
Platin-Komplexe 1734
Metallcluster 1736
nichtklassische 1736
niederwertige 1736
Überblick 1735
Platinmetalle 1722
Darstellung 1722
Extraktionstrennung 1723
Häufigkeiten 1722
Lagerstätten 1722
leichte 1635
schwere 1635
Platinmohr 1723
Platinmonoxid 1732
Platinocen 1853
Platinoxide 1732
phys. Kenndaten (Tab.) 1727
Strukturen 1733
Platinpentafluorid 1727
Platinschwamm 1723
Platinschwarz 1723
Platinselenide 1734
Platinsulfide 1734
Platintelluride 1734
Platintetrafluorid 1727
Platintrihalogenide 1727
Platintrioxid 1732
Platonische Körper 157
Plattierung 1710
p-Leitung 1423
Pleonast 1162
Plexiglas 976
Plücker-Röhre 105
Plumbandiyle 930
Plumbane 1030
hyperkoordinierte 1032
ungesättigte 1039
Plumbanole 1031
Plumbate(II) 1023
Plumbate(IV) 1026
Plumbene 1040
Plumbide
Strukturen 1007
Typen 1007
Plumbite 1023
Plumbocen 1036, 1037
Plumbyl-Anionen 1031
Plumbylen(e) 930, 2023
Plumbyl-Kationen 1031, 1032
Plumbyl-Komplexe 1031
Plumbyl-Radikale 1032
Plutonite 958
Plutonium 1948
Erzeugung 1951
Geschichtliches 1948
Name 1948
techn. Herstellung
Geschichtliches 1951
Plutoniumbombe 1926
Plutonium-Uran-Recovery-Extraktion 1954
Pneumokoniose 950
Pnicogene (veralt.) 302
Pnictogene (veralt.) 302
Pochtrübe 1467
Podanden 1293
einarmige 1293
mehrarmige 1293
pOH-Wert 202
Polane
Darstellung 626
Eigenschaften 627
Polarisation 1488
spontane 1420
Polarisierbarkeit 158
Polarisierung 144
magnetische 1411
Polarographie 236
Polierrot 1654
Pollux 1259, 1271
Polonat 643
Polonige Säure 638, 643
Polonium 617
chemische Eigenschaften 620
Darstellung 618
Geschichtliches 617
Häufigkeit 617
Halogenverbindungen 627
Isotope 617
Name 617
physikalische Eigenschaften 619
Sauerstoffsäuren
Systematik 638
Verbindungen (allgem.) 626
Verwendung 621
Vorkommen 617
Wasserstoffverbindung 626
Physiologisches 626
Polonium-Allotrope 621
phys. Kenndaten (Tab.) 621
Polonium-Ionen 622
Darstellung 622
Poloniumdihydroxid 638, 643
Poloniumdioxid 636
Poloniumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 628
Systematik 628
Poloniumoxide 635
phys. Kenndaten (Tab.) 635
Poloniumsäure 638, 643
Poly-α-pyron 901
Polyalane 1146
Modifikationen 1147
Struktur 1147
Polyarsenate 845
Polybasit 823
Polyborane 1058
acyclische
Aminoderivate 1122
Darstellung 1073
Eigenschaften 1073
Polyborane (Fortsetzung)
phys. Kenndaten (Tab.) 1074
Strukturprinzipien
Boratome 1059
Wasserstoffatome 1058
Überblick 1074
Polyborate 1109
Hydrido-*closo*- 1084
Polyborsäure 1107
Polycarbin-Bauelemente 865
Polychromate 1568
Polydecker 1857
Polydifluorsilylen 948
Polydihalogensilylene 948
Polydymit 1716
Polyeder
regelmäßige 157
Polyederformel
von L. Euler 157
Polyedermodelle 1596
Polyeder-Symbole 2030
Polyethylen
anorganisches 1117
Polygermane 1033
Polygermin 1010
Polyhalit 1225, 1251, 1271
Polyhalitregion 1271
Polyhalogenid-Anionen 446
Strukturen 446
Polyhalogensilyline 948
Polyhydroxyaldehyde 909
Polyhydroxyketone 909
Polyiodide 446
Polykieselsäure(n) 956, 961
amorphe 956, 961
kristallisierte 961
Polymere
ataktische 415, 1532
heterotaktische 415
isotaktische 415, 1532
syndiotaktische 415, 1532
Polymerisation
stereoirreguläre 415
stereoreguläre 415
Polymerisationsisomerie 1344
Polymetatellursäure 642
Polymolybdate 1594
Polymorphe
Nomenklatur 2020
Polymorphie 545
Polypeptide 915
Polyperiodsäure 476
Polyphosphan 760
Polyphosphan(1) 759
Polyphosphate 798, 807
Mischkondensate 807
unverzweigte
Strukturen 807
verzweigte 807
Polyphosphorsäuren 804, 807
Polypropylen
isotaktisches 1541
Polypseudohalogenide 685
Polysaccharide 909
Polyschwefeldibromide 567
Polyschwefeldichloride 567
Polyschwefeldicyanide 567
Polyschwefeldihalogenide 563, 567
Polyschwefeldiiodide 567
Polyschwefeldioxide 575

Polyschwefelmonoxide 575
Polyschwefeloxide 576
Systematik 569
Polyschwefelperoxide 569
Polyschwefelpolynitrid 602, 607
Polyschwefelsäure 578
Polyselendihalogenide 631
Polysilen 937, 940
Polysilicatketten
Klassifizierung 964
Multiplizität 964
Periodizität 964
Polysiliciumdihydride 937
Polysiliciumhydride 937, 941
Polysiliciummonohydroxid 942
Polysilin 937, 940
Polysiloxan 988
Polysilylen 937
Polysilylin 937
Polystannane 1033
Polystickstoffpolysulfid 602
Polysulfandiphosphonsäure 567
Polysulfandisulfonsäure 598
Polysulfane 561
chemische Eigenschaften 561
Darstellung 561
physikalische Eigenschaften 561
Polysulfanmonosulfonsäure 598
Polysulfanoxide 598
Polysulfid(1−) 556
Polysulfid(2−) 556
Polysulfide 562
Komplexe 562
Polytellurate 642
Polytellursäure 642
Polytetrafluorethylen 892
Polythioantimonite 850
Polythioarsenite 847
Polythionate 599
als Sulfurierungsmittel 599
Reaktivität 599
Polythionsäure 598
Polythionylimid 572
Polyvanadiumsäure 1546
Polywolframate 1594
Polzenius-Krauss-Verfahren 1248
Pompejanischrot 1653
Pond (veralt.) 1997
Populationsinversion 177
p-Orbitale
Gestalt 332
Porphin 1232
Portlandzement 1257
Umweltprobleme 1257
Porzellan
chinesisches 982
Rohmaterialien 981
Seger- 982
Sevres- 982
Weich- 982
Porzellanerde 979
Positiv 1465
positiv einwertig 121
Positron(en) 84, 1904
Aussendung 1884
positronenaktiv 1913
Positronenausstrahlung 1913
Positronen-Emissions-Tomographie 1909
Positronium 1990
Postulat
von G.S. Hammond 190
Potassium (engl.) 1270
Potential(e)
protochemisches 248
Potentialdiagramm 228
Potentialdifferenz 221
Potentialreihe 222
Pottasche 1292
calcinierte 1284
kaustifizierte 1284
Powellit 1582
$p_\pi p_\pi$-Bindungen 351
p-Prozess 1919
Prädissoziation 378
Präpariersalz 1021
Präzipitat
schmelzbares 1505
unschmelzbares 1505
Präzisionsmassenbestimmung 67
Praseo (Präfix) (veralt.) 1316
Praseodym 1928
Geschichtliches 1929
Name 1929
Precursor 1403
Preussischblau (veralt.) 1651
Primärbatterien 238
Primärreformer 662
Primordialatmosphäre 515
principle of hard and soft acids and bases 253
Prinzip
Antisymmetrie- 337
des kleinsten Zwanges 205
d. größten Multiplizität 96
d. max. Überlappung 363
HSAB- 253
Isolobal- 1379
Pauli- 314, 337, 346
Thomsen-Berthelot'sches 49
Variations- 339
v. d. Erhaltung d. Orbitalsymm. 402
v. d. Erhaltung d. Spinsymm. 402
von Le Chatelier 205
Anwendungsbeispiele 207
Folgerungen 205
Prionen 915
Prisman 888
Probe
Fehling'sche 1443
von Mitscherlich 751
Proberit 1105
Probertit 1043
prochiral 409
Produkte 44
Projektionsformel
Newman'sche 678
Prolin 915
Promethium 1928
Geschichtliches 1929
künstl. Gewinnung 1933
Name 1929
Promotionsenergie 142
Promotionsenthalpie 142
Promotor(en) 204
b. Katalysatoren 663
promovierte Atomorbitale 349
Propan 887
anorganisches 1121
Propellan 888
Propen 887
anorganisches 1121
Propin 887
Prosiloxane 939
Protactinium 1948
Einordnung i. d. PSE 1964
Geschichtliches 1948
Gewinnung 1950
Mineralien 1949
Name 1948
Protargol 1456
Proteine 915
fibriläre 915
globuläre 915
konjugierte 915
Primärstruktur 915
Quartärstruktur 915
Sekundärstruktur 915
Sequenz 915
Tertiärstruktur 915
Protium 273
Protokerne 1900
Protolyse
von Metallverbindungen 287
zur Hydriddarstellung 285
Proton(en) 61, 82
-zerfall 1913
Aufbau 85
Energieäquivalent
Zahlenwert 1993
freie 240
Hydrate 532
magn. Moment
Zahlenwert 1993
magnetisches Spinmoment 1413
Radius
Zahlenwert 1993
relative Masse
Zahlenwert 1993
Ruhemasse
Zahlenwert 1993
Solvate 162
Trefferhäufigkeit von 1909
Zerfallshalbwertszeit 85
Protonenaffinität 70
Protonenbegriff 58, 61
Protonendonatorakzeptor-Komplexe 159
Protonenhypothese
Rutherford'sche 59
Protonenleitfähigkeit 379
Protonen-Paarbildung 1990
Protonen-Protonen-Zyklus 1917
Protonensäure 240
Protonenschwamm 1127
Protonenübertragung
Reaktionsgeschwindigkeit 378
Protonenwanderungsgeschwindigkeit 379
Protonenzahl 61, 65
Protoporphyrin 1662
Proustit 822, 1453
Prozess(e)
aluminothermischer 1564
Brut- 1925
der Firma Hüls 1168
Dihydrat- 796
farbverursachende 173
Hall-Héroult- 1140

Prozess(e) (Fortsetzung)
Hemihydrat- 796
katalytische
m. Metallorganylen 1872
Kreuzaustausch- 1394
metallurgische Hochtemperatur- 420
photographischer 1464
Puddel- 1642
Purex- 1954
Reppe- 1720
Roheisen-Erz- 1642
sauerstoffverbrauchender 502
Selbstaustausch- 1394
Simplex- 1564
Thorex- 1954
Wacker-Hoechst- 1731, 1741
Wilke- 1721
Ziegler- 1168
(α,n)-Prozesse 1907
(α, p)-Prozesse 1906
(d, α)-Prozesse 1908
(d, n)-Prozesse 1908, 1909
(d, p)-Prozesse 1908
(n, 2n)-Prozesse 1910
(n, α)-Prozesse 1911
(n, γ)-Prozesse 1909
(n, p)-Prozesse 1910
(p, α)-Prozesse 1908
(p, γ)-Prozesse 1907
(p, n)-Prozesse 1908, 1909
(t, p)-Prozesse 1908
Prussiate 1651
pseudoaromatisch 137
Pseudobrookit-Gelb 1528
Pseudochalkogen(e) 685, 914
Pseudochalkogenide 914
Pseudochalkogeno-Anionen 685
Pseudochalkogenwasserstoffe 914
Pseudoelemente 684
Pseudo-Gasphasen-Bedingungen 256
Pseudohalogen(e) 685, 911, 913
Ähnlichkeit m. d. Halogenen 685
gemischte 911
Pseudohalogenide 912
Pseudohalogenid-Ionen 683
Pseudohalogeno-Komplexe 685
Pseudohalogenwasserstoffsäure 685
Pseudo-Neonatome 92
Pseudorotationen 673
Berry- 782
intermolekulare 783
intramolekulare 782
Torsions- 553
Pseudorotationsisomerie 327
pseudo-trigonale Bipyramide 319
Psilomelan 1608
PtS-Struktur 1733, 1734
$PuBr_3$-Struktur 1517
Puddelprozess 1642
Puffergemisch 201
Pufferkapazität 200
Pufferlösungen 201
Pufferniveau 201
Pulsare 1921
Pumpen
des Lasers 178
Punkt
eutektischer 1404
isoelektrischer 169
Punktgruppen 182
einiger Moleküle (Tab.) 182
Zähligkeit 185
Punktgruppensymbole 182
Purex-Prozess 1954
Purpureo (Präfix) (veralt.) 1316
Putzgips 1256
Puzzolanzemente 1258
Pyrargyrit 1453
Pyrexglas 976
Pyridin
a. Komplexligand 1865
Pyrit 540, 1637, 1657
Pyrochlor 1553
Pyrochroit 1612
Pyroflam 977
Pyrographit 867
hochorientierter 867
Pyrokohlenstoff 864, 867
Verwendung 867
Pyrolusit 1607, 1615
pyrometallurgisch 1435
Pyrop 963
Pyrophosphate 798
Pyrophosphorylchlorid 809
Pyrophosphorylfluorid 809
Pyrophyllit 968
Struktur 968
Verwendung 969
Pyroschwefelsäure 586
Pyroselensäure 640
Pyrostibit 823
Pyrostilpnit 823
Pyrosulfate 588
Pyrosulfite 580
Pyroxene 964
Pyroxferroit 965
Pyrrhotin 1637, 1657
Pyrrolyl
a. Komplexligand 1862
p-Zerfall 1883

Q

Quadrate 905
quadratische Kugelpackungen 117
quadratische Pyramide 319
Quadratplatz-Stabilisierungsenergie 1367
Quadratsäure 905
quadro 2020
Quadrupelpunkt 1404
Quadrupolmassenspektrometer 64
Quanten 100
Quantenchromodynamik
Theorie 86
Quantenelektrodynamik
Theorie 86
Quantenmechanik 328
Quantenzahl(en)
Bahn- 92
Bahndrehimpuls- 92
Gesamt-Bahndrehimpuls- 97
Gesamt-Spin- 97
Haupt- 90
innere 98
magn. Gesamt-Bahndrehimpuls- 97
magnetische (Bahn-) 94
Quantenzahl(en) (Fortsetzung)
magnetische Spin- 95
Neben- 92
Spin- 95
Quarks 83, 84, 1903
d-Quarks 83
u-Quarks 83
Quarkverband 85
Quartett 97
Quarz(e) 950, 1162
α- 951
β- 951
Hoch- 951
künstliche Kristalle 950
kristalliner 950
Links- 950
Rechts- 950
Sinter- 954
Tief- 951
Quarzglas 951, 954
Quarzgut 954
Quarzlampen 954
Quarzsand 950
Quarzschamottesteine 980
Quasikristalle 1402
Quasi-Molekülionen 63
quasiperiodisch 1402
Quecksilber 1497
außergew. Eigenschaften 1501
chemische Eigenschaften 1499
Darstellung 1498
Dimetallatom-Cluster 1500
feste Modifikationen 1499
Geschichtliches 1497
in Verbindungen 1500
Isotope 1498
Koordinationszahlen 1501
Name 1497
organische Verbindungen 1510
Oxidationsstufen 1500
physikalische Eigenschaften 1499
Physiologisches 1497
Potentialdiagramme 1500
Reinigung 1498
Vergiftungen 1497
Vergl. mit Nachbarelem. 1501
Verwendung 1500
Vorkommen 1497
Quecksilber(< 0)-Verbindungen 1509
Quecksilber(< 1)-Verbindungen 1509
Quecksilber(I)-acetat 1503
Quecksilber(I)-azid 1503
Quecksilber(I)-bromat 1503
Quecksilber(I)-bromid 1503
Quecksilber(I)-chlorid 1502
Strukturen 1503
Quecksilber(I)-chromat 1569
Quecksilber(I)-dihydrogenphosphat 1503
Quecksilber(I)-fluorid 1503
Quecksilber(I)-hydroxid 1503
Quecksilber(I)-iodid 1503
Quecksilber(I)-nitrat 1503
Quecksilber(I)-oxid 1503
Quecksilber(I)-perchlorat 1503
Quecksilber(I)-Salze 1503
Quecksilber(I)-sulfat 1503
Quecksilber(I)-Verbindungen 1502
Quecksilber(II)-azid 1507
Quecksilber(II)-bromid 1506

Quecksilber(II)-chlorid 1504
Komplexe 1504
Reaktion mit Ammoniak 1505
Strukturen 1504
Verwendung 1505
Quecksilber(II)-cyanid 1507
Quecksilber(II)-fluorid 1506
Quecksilber(II)-halogenide
Strukturen 1506
Quecksilber(II)-hydroxid 1508
Quecksilber(II)-iodid
Komplexe 1506
Modifikationen 1506
Quecksilber(II)-mercaptide 1508
Quecksilber(II)-nitrat 1508
Quecksilber(II)-oxid 1507
Strukturen 1507
Quecksilber(II)-Salze 1508
Quecksilber(II)-selenid 1508
Quecksilber(II)-sulfat 1508
Quecksilber(II)-sulfid
Modifikationen 1508
Quecksilber(II)-tellurid 1508
Quecksilber(II)-thiocyanat 1507
Quecksilber(II)-Verbindungen 1504
Quecksilberchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1503
Quecksilbercluster 1509
metallhaltige 1510
Quecksilberdiorganyle 1510
Quecksilberhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1503
Quecksilberlampen 954, 1499
Quecksilberorganyle
Eigenschaften 1511
Geschichtliches 1510
Reaktivität 1511
Strukturen 1511
Quecksilberoxid
Zerlegung 13
Quecksilberpentelide 1504
Quecksilberpräcipitatsalbe 1498
Quecksilbertetrelide 1504
Quecksilberverbindungen
niedrigwertige 1509
Quecksilber-Zittern 1498
Quellenbodenkörper 1409
Quellgase 518, 520
Quellung
innerkristalline 970
Quellwasser 526
Quintett 97

R

R-δ-Form 1347
R-λ-Form 1347
R* (Abk.) 917
Rabitzwände 1257
Racah-Parameter 1374
Racemat(e) 408
erstmalige Spaltung 406
feste 411
Racematspaltung
Methoden 411
Racemisierung 416
bei S_N1-Reaktionen 401
partielle 402
Rad (rd) (veralt.) 1891
Radien, Radius
Actinoidatome Taf. V
Hauptgruppenelementatome 129, Taf. III
Hydrid-Ionen 282
Nebengruppenelementatome Taf. IV
Lanthanoidatome Taf. V
Radienverhältnis 128
Radikal(e)
Abkürzungsschreibweisen 2031
Farben 175
Nomenklatur 2024
Quellen für 1511
Radikalketten
unverzweigte 391
verzweigte 391
Radikalkettenreaktionen 389, 390
Radikal-Kontaktionenpaar 1279
Radikalrekombinationen 384
radioaktiv 1882
radioaktive Mineralien
Heliumgehalt 418
radioaktiver Verschiebungssatz 1884
radioaktiver Zerfall
natürlicher 1883
radioaktives Gleichgewicht 1896
Radioaktivität
Anwendungen 1889, 1890
geologische Folgerungen 1889
Geschichtliches 1882
induzierte 1885, 1912
künstliche 1912
α-Radioaktivität 1883
β^--Radioaktivität 1883
Radio-Iod 1914
Radio-Natrium 1914
Radionuklide
Anwendungen 1886
künstliche 1912
Anwendungen 1913
medizinische und biochemische Bedeutung 1914
natürliche 1886
leichtere 1886
Tabelle 1999
Radiopharmaka 1622
Radio-Phosphor 1914
Radio-Technetium 1914
Radium 1236
chemische Eigenschaften 1239
Darstellung 1238
Geschichtliches 1237
Name 1237
physikalische Eigenschaften 1238
Verwendung 1239
Vorkommen 1237
Zerfall von 1894
Radiumdihydrid 1240
Radiumverbindungen
Leuchten von 1890
Radon 417, 1885
Gewinnung 419
Vorkommen 417
Radon(II)-fluorid 426
Radonfluoride
höhere 426
ramanaktiv 512
Ramaneffekt 512
ramanerlaubt 512
ramaninaktiv 512
Ramanspektren 171, 512
Ramanstreuung 512
ramanverboten 512
Rammelsbergit 822
Ramsdellite 1615
RAM-Zellen 1488
Raoult'sches Gesetz 38
rare gas 417
Raschig-Ringe 439
Raschig-Verfahren 675
Mechanismus 675
Rast 1637
Rauchgas(e) 711
Entschwefelung 570, 711
Reinigung 711
Rauchquarz 950, 1891
Raumgitter 127
Raumisomerie 141, 326
Rauschgelb 822, 846
Rauschrot 822, 846
Rayleigh-Streuung 512
RBW 1892
Rd-Struktur
Ac^{3+}-Ionen 1879
Reagens
auf Basen 54
auf Säuren 54
Fentons 1665
Nesslers 1506
Schwartz- 1859
Schweizers 1447
Tschugaeffs 1715
von Tebbe 1831
Reaktanden 44
Reaktion(en)
1. Ordnung 373
2. Ordnung 373
3. Ordnung 709
Ausgangszustand 190
Bart- 856
bimolekulare 372
chemische 186, 371
d. radioakt. Strahlen 1891
Einteilung 45
Energie-Umsatz 47
Materie-Umsatz 44
Chlorknallgas- 437
diastereospezifische 414
dimolekulare 372
dissoziative Substitutions- 394
dreimolekulare 372
Durchlässigkeit 190
einmolekulare 372
Elektronenübertragungs- 1661
enantioselektive 414
enantiospezifische 414
Endzustand 190
Fällungs- 216
Fest-Fest- 1403
Flüssig-Flüssig- 1403
Friedel-Crafts- 1099
Gas-Gas- 1403
gekoppelte 475
Geschwindigkeit chemischer 372
Heck- 1742
heterolytische Substitutions- 393
Iodstärke- 442
irreversible 189
Landolt- 475

Reaktion(en) (Fortsetzung)
Mechanismus chemischer 380
Methylentransfer- 1831
Meyer- 856
minimale Halbwertszeit 378
monomolekulare 372
oszillierende 373
protolytische 240
pseudo-m-ter Ordnung 373
Radikalketten- 389
Redox-
i. fl. Ammoniak 669
reversible 189
Säure-Base-
in fl. Ammoniak 668
Säuren mit Basen 249
Staudinger- 682, 815
Stereochemie 416
stereospezifische 414
Stille- 1743
Substitutions- 389
Suzuki- 1742
termolekulare 372
tetramolekulare 372
Transport- 1409
trimolekulare 372
Übergangszustand 190
unimolekulare 372
v. Komplexen 1380
Wittig- 821
Würtz- 1033
Zeit- 475
zweimolekulare 372
Reaktionsarbeit 1004
Reaktionsbeschleunigung
durch Katalysatoren 203
durch Temperaturerhöhung 204
Reaktionsenergie 47
freie 49
Reaktionsenthalpie 47
freie 49
Reaktionsentropie 51
bei konstantem Volumen 51
Reaktionsgeschwindigkeit 187
Reaktionsgleichung 22
chemische 44
thermochemische 47
Reaktionshemmung
bei Redoxreaktionen 234
Reaktionsisobare 195
Reaktionsisochore 195
Reaktionsisotherme 195
Reaktionsknäuel 189
Reaktionskoordinate 190
Reaktionskoordinaten-Diagramm 190
Reaktionsmechanismen 371
Studium m. deut. Verb. 534
Wege z. eindeutigen Klärung 381
Reaktionsordnung 373
Reaktionspfeil 44
Reaktionsraum
heterogener 213
reaktive Zwischenstufen 372
Reaktor 1923
-kern 1924
-nutzung 1925
-produkte 1925
-typen 1924
a. Neutronenquelle 1925
Energie-Entwicklung 1925
Reaktor (Fortsetzung)
Geschichtliches 1923
Heiß-Kalt- 1073
kritischer 1923
schneller natriumgekühlter 1926
reale Lösungen 197
Realgar 540, 822, 846
Realstrukturen
ungeordnete 1764
rechargeable alkaline manganese 1488
Rechtsquarz 950
Redoxadditionen
b. Komplexen 1398
Redox-Amphoterie 225
Redoxeliminierungen
b. Komplexen 1398
Redoxgleichung(en)
Aufstellen v. 219
Redox-Halbreaktionen 219
Redoxindikator 1655
Redox-Paar
korrespondierendes 219
Redoxreaktionen
i. fl. Ammoniak 669
inner sphere 1396
geschwindigkeitsbest. Schritt 1397
i. protonenfreien Lsm. 244
outer sphere 1394
Reaktionshemmung 234
thermoneutrale 1396
Redoxsystem(e) 217, 219
Normalpotentiale (Tab.) 2007
Redoxtitration 212
Reduktion 46, 217
kathodische 218
Reduktionsäquivalent 220
Reduktionsarbeit 1004
Reduktionsbegriff
neuer 218
Reduktionsexponent 232
Reduktionskohlenstoff 1640
Reduktionsmittel 46
Nachweis 1591
Potentialskala 228
Reagens auf 1650
relative Stärke 227
Reduktions-Oxidations-System 219
Reduktionspotential 223
Reduktometrie 212
Regel(n)
(2n + m)- 926
(4n + 2)- 926
(8 − N)- 133
18-Elektronen- 1349, 1378
18-Elektronen-Abzähl- 1785, 1805
Aromaten- 926
CIP- 2030
Cluster- 926
Doppelbindungs- 135, 933
Dulong und Petit 42
Edelgas- 1349, 1378
Elektroneutralitäts- 134, 1351
Fünfeck- 873
Geiger-Nuttall'sche 1897
Harkins'sche 1921, 1930
Hund'sche 96, 98
IP- 873
Lenz'sche 1413
Regel(n) (Fortsetzung)
Mattauch'sche Isobaren- 88
Neumann und Kopp 42
Oktett- 112
Ostwald'sche Stufen- 546
Ostwald-Vollmer- 546
Skelettelektronen-Abzähl- 1800, 1806
Triaden- 73
von Basolo 1382
von Eduard Zintl 925
von Gillespie und Nyholm 139
von Hume-Rothery 1408
von Laporte 1370
von Mitscherlich 130
von Wade, Williams, Rudolph 1059
von Zintl 1408
VSEPR- 314
Wade-Mingos'sche 1060
Wade'sche 926, 1059
Woodward-Hoffmann- 402
(2n + m)-Regel 926
(4n + 2)-Regel 926
(8 − *N*)-Regel 133
Regelstäbe 1923
Regen 526
Regenerativfeuerung
Siemens'sche 1642
Regenschirmmechanismus 400
Regenwasser 526
Reichblei 1454
Reichschaum 1454
Reif 526
Reifkeime 1464
Reihe
Irving-Williams- 1365
nephelauxetische 1374
spektrochemische 1357, 1378
Reinelement(e) 66, 67
präparative Isolierung 66
Reinkupfer 1435, 1436
Reinnickel 1710
Reinstnickel 1710
Reiset'sches Salz 1731
Rekombinationen 384
Geom. d. Übergangsstufen 386
Rekristallisieren 204
Rektifikation 500
relative Atommasse(n)
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
relativistische Effekte 98, 340, 1470
Beispiele 342
direkte 341
indirekte 342
Rem (veralt.) 1891
Remanenz 1572
ReO_3-Struktur 126, 1550, 1630
Rep (veralt.) 1891
Reppe-Prozess 1720
Reservoirgase 520
Resistaglas 976
Resonanz 136
kernmagnetische 171
Resonanzenergie 136

Resonanzhybrid 136
Resonanzpfeil 136
Resonanzwechselwirkung 350
Resonatoren 178
Retention 416, 1385
bei S_N2-Reaktionen 400
Retortengraphit 867
Retortenkohlenstoff 864
Retortenkoks 867
Reversibilität
Gesetz der mikroskopischen 190
R-Form 1344
Rhenaniaphosphat 800
Rhenate(IV) 1630
Rhenate(VI) 1629
Rhenate(VII)
Strukturen 1629
Rhenit(e) 1621, 1630
Rhenium 1620
anorg. Verbindungen 1624
chemische Eigenschaften 1622
Clusterionen
höherer Bindungsordnung 1632
Cyano-Komplexe 1628
Darstellung 1621
Geschichtliches 1620, 1621
gravimetrische Bestimmung 1629
in Verbindungen 1622
Isotope 1621
klassische Komplexe 1631
Koordinationszahlen 1623
Metallcluster 1631
Name 1621
nichtklassische Komplexe 1631
organische Verbindungen 1632
Oxidationsstufen 1622
physikalische Eigenschaften 1622
Physiologisches 1621
Potentialdiagramme 1622
Verwendung 1622
Vorkommen 1620
Rhenium(III)-halogenide
m. Mehrfachbindungen 1627
Strukturen 1627
Rheniumboride 1631
Rheniumbronzen 1766
Rheniumcarbide 1631
Rheniumchalkogenide 1628
Rheniumdihalogenide 1628
Rheniumdiorganyle 1633
Rheniumdioxid 1630
Rheniumhalogenide 1625
phys. Kenndaten (Tab.) 1626
Rheniumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1626
Rheniumheptafluorid 1625
Rheniumhexachlorid 1625
Rheniumhexafluorid 1625
Rheniumhexaorganyle 1633
Rheniumhydride
Donoraddukte 1624
Strukturen 1624
Rheniumnitride 1631
Rheniumorganyle
a. Katalysatoren 1634
Iminoderivate 1633
Oxoderivate 1633
Rheniumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1626
Rheniumpentabromid 1625
Rheniumpentachlorid 1625
Rheniumpentafluorid 1625
Rheniumphosphide 1631
Rheniumselenide 1630
Rheniumsilicide 1631
Rheniumsulfide 1630
Rheniumtelluride 1630
Rheniumtetrabromid 1626
Rheniumtetrachlorid 1626
Rheniumtetrafluorid 1626
Rheniumtetraiodid 1626
Rheniumtetraorganyle 1633
Rheniumtribromid 1626
Rheniumtrichlorid 1626
Rheniumtriiodid 1626
Rheniumtriorganyle 1633
Rheniumtrioxid 1630
Rhenocen 1853
RhF_3-Struktur 1550, 1700
Rhodanide 913
Rhodanwasserstoffsäure 913
Rhodat(IV) 1702
Rhodat(V) 1702
Rhodat(VI) 1702
Rhodate 1702
Rhodentizide 1182
Rhodicinium 1856
Rhodium 1696
Ammin-Komplexe 1703
anorg. Verbindungen 1698
Aqua-Komplexe 1702
chemische Eigenschaften 1697
Darstellung 1696
Geschichtliches 1696
in Verbindungen 1697
Isotope 1696
Komplexe m. sauerstoffhalt. Liganden 1703
Koordinationszahlen 1698
Metallcluster 1705
Name 1696
nichtklassische Komplexe 1705
organische Verbindungen 1706
Oxidationsstufen 1697
Oxo-Komplexe 1702
Peroxo-Komplexe 1703
physikalische Eigenschaften 1696
Physiologisches 1696
Potentialdiagramme 1697
Superoxo-Komplexe 1703
Verwendung 1697
Vorkommen 1696
Rhodium(III)-oxid 1702
Rhodium(IV)-oxid 1702
Rhodiumcyanide 1701
Rhodiumdioxid 1702
Rhodiumhalogenide
Komplexe 1700
phys. Kenndaten (Tab.) 1699
Rhodiumhexafluorid 1699
Rhodiumhydride 1698
Rhodium-Komplexe
Überblick 1704
Rhodiumorganyle 1706
a. Katalysatoren 1706
Rhodiumoxide 1702
phys. Kenndaten (Tab.) 1699
Rhodiumpentafluorid 1699
Rhodiumsulfide 1704
Rhodiumtetrafluorid 1699
Rhodiumtrihalogenide 1699
Rhodizonate 905
Rhodizonsäure 905
Rhodocen 1706, 1851, 1853
Rhodochrosit 1608
Rhodonit 965, 1608
Rhombenkuboktaeder 1549
rhomboedrisch 128
rH-Skala 233
Richtkonzentration
technische 81
Riffkorallen 1249
RIKEN 1978
Rindsroulade
links gerollte 414
Ringaluminate 1163
Ringnitridometallate 1774
Ringsilicate 958, 963
natürliche 963
Ringsysteme
aromatische 607
Rinmans-Grün 1492
Ritzhärte 958
Roaldit 1771
Röhren
helicale 876
Zick-Zack- 876
Röhrenreaktor 663
Röntgen (R) (veralt. Einheit) 1891
Röntgenfluoreszenz 109
Röntgenfluoreszenzanalyse 109
Röntgenium 1433, **1978**
Gewinnung 1981
Röntgenlinien 108
Röntgenspektren 105, 107
Röntgenstrahlen 108
Röntgenstrukturanalyse 128
Röstarbeit 1004
Röstblende 1485
Rösterz 1583
Röstprozess 1435
Röstreaktions-Verfahren 1004
Röstreduktionsarbeit 824
Röstreduktions-Verfahren 1004
Röstung 1435
Rohargon 417, 418
Rohbrand 981
Roheisen 1637
Entkohlung 1640
Erzeugung 1637
graues 1639
weißes 1639
Roheisen-Erzprozess 1642
rohgebrannt 981
Rohgold 1467
Reinigung 1467
Rohkupfer 1435
Gewinnung 1435
Raffination 1436
Reinigung 1436
schmelzmetall. Gewinnung 1435
Rohnickel 1710
Rohöl 561
Rohplatin
technische Gewinnung 1722
Trennung des 1723
Rohrzucker 909
Rohsilan 937
Rohsilber
aus Bleierzen 1453

Rohsilber (Fortsetzung)
aus Kupfererzen 1454
aus Silbererzen 1453
Reinigung 1454
Rohstein 1435
Rohzink 1485
Romankalk (veralt.) 1258
Rongalit 593, 595
ropes 876
Roscoelit 1542
Rosenquarz 950
Roseo (Präfix) (veralt.) 1316
Rose'sches Metall 827
Rosten 1644
Rostschutz 1644
Rotamere 413, 678
Rotation 40
äußere 678
innere 678
Turnstile 782
Rotationsbarrieren
einiger Moleküle 679
Rotationsfeinstruktur 173
Rotationsisomerie 327
Rotationsperioden 376
Rotationsrelaxation 376
Rotations-Schwingungs-Elektronen-spektren 173
Rotations-Schwingungs-Spektren 173
Rotationsspektren 170
Rotbleierz 1003, 1025, 1562
Roteisenstein 1636
Rote Riesen 1920
Rotfeuer 1252
Rotglas 846
Rotgültigerz
dunkles 1453
lichtes 1453
Rotkupfererz 1434
Rotmessing 1438
Rotnickelkies 822, 1709
Rotschlamm 1138
Rotspießglanz 823
Roussin'sche Salze 1658
r-Prozesse 1919, 1921
RS-Grundterm 1370
RS-Spaltterm 1370
RS-Terme 98
Rubidium 1270
chemische Eigenschaften 1275
Darstellung 1273
Geschichtliches 1270
Häufigkeiten 1270
Isotope 1272
Name 1270
Physiologisches 1271
Vorkommen 1271
Rubidiumhydrid 1279
Rubidiumhydroxid 1284
Rubidiumsuboxide 1286
Rubin 1138, 1575
optisches Verhalten 1371
Rubinglimmer 1636, 1654
Rubin-Laser 179
Rubinschwefel 846
Rubridoxine 1662
Rückgabebindung 1351
Rückkohlung 1641
Rück-Reaktion 189
Rückstand 7
Ruhemasse 1888
Rumpfelektronenkonfiguration 366
Ruß 864, 867
Acetylen- 867
deutscher Gas- 867
Furnace- 867
Spalt- 867
Verbrennungs- 867
Verwendung 868
Russell-Saunders-Grundterm 1370
Russell-Saunders-Kopplung 97
Russel-Saunders-Terme 98
Ruthenabenzol
a. Komplexligand 1865
Ruthenat(VI) 1673
Ruthenat(VII) 1673
Ruthenate 1673
Ruthenicinium 1855
Ruthenium 1666
Ammin-Komplexe 1674
Aqua-Komplexe 1674
Darstellung 1667
Eigenschaften 1667
Geschichtliches 1666
Hexacyanometallate 1672
in Verbindungen 1667
Isotope 1666
Koordinationszahlen 1668
Metallcluster 1678
Name 1666
nichtklassische Komplexe 1678
organische Verbindungen 1679
Oxidationsstufen 1667
Oxo-Komplexe 1673
Physiologisches 1666
Potentialdiagramme 1668
Sulfido-Komplexe 1675
Verwendung 1667
Vorkommen 1666
Rutheniumchalkogenide 1672
Rutheniumcyanide 1672
Rutheniumdiorganyle 1679
Rutheniumdioxid 1672
Rutheniumhalogenide 1669
Eigenschaften 1671
Komplexe 1671
phys. Kenndaten (Tab.) 1670
Rutheniumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1670
Rutheniumhexafluorid 1670
Rutheniumhydride 1668
ternäre 1669
Ruthenium-Komplexe
Überblick 1676
Rutheniumoxide 1672
phys. Kenndaten (Tab.) 1670
Rutheniumpentafluorid 1671
Rutheniumpurpur 1672
Rutheniumrot 1675
Rutheniumtetrachlorid 1671
Rutheniumtetrafluorid 1671
Rutheniumtetraorganyle 1679
Rutheniumtetraoxid 1672
Rutheniumtribromid 1671
Rutheniumtrichlorid 1670, 1671
Rutheniumtrifluorid 1671
Rutheniumtriiodid 1671
Rutheniumtriorganyle 1679
Rutheniumtrioxid 1672
Ruthenocen 1679, 1851
Ruthenyl(VI)-Komplexe 1676
MO-Schema 1677
Ruthenyl-Dikation
Bindungssituation 1676
Rutherfordium 1978
Gewinnung 1979
Verbindungen 1986
Rutherford'sche Protonenhypothese 59
Rutherford'sches Atommodell 83
Rutil 1521
Rutil-Struktur 125, 1527
Rydbergatom 1279
Rydberg'sche Konstante 105
Zahlenwert 1993

S

σ→σ*-Übergänge 175
σ-Bindungen 134
σ-Bindungs-Kooperativität 163
σ-Bindungsmetathese 1947
σ-Hinbindung 1748
σ-Komplexe 1319, 1748, 1750, 1823, 1833
echte 1823
σ-Molekülorbital(e) 345, 346
i. Komplexen 1376
s→p-Übergänge 174
S-δ-Form 1347
S-λ-Form 1347
Saccharose 909
Sägebock-Formeln 410
Säkulargleichgewicht 1886
Sättigungsdampfdruck 33
Säuerlinge 526, 893
Säulenchromatographie 9, 11
Säure(n) 53
Anion- 241
Arrhenius'sche Definition 240
blaue 586, 728
Brönsted- 240
Definition 54
Dissoziation
schwacher 199
dreibasige 54
einbasige 54
einwertige 54
harte 253
Hoko- 731
Kation- 241
Lewis- 244
Lux-Flood- 508
magische 252
Neutral- 241
nitrose 728
Reagens auf 54
sehr starke 250
Solvo- 243
violette 586, 728
weiche 253
zweibasige 54
zweiwertige 54
Säure-Anhydrid 241
Säure-Anionen 54
Säure-Base
Halbreaktionen 508
Säure-Base-Addukt 244
Säure-Base-Amphoterie 248

Säure-Base-Halbreaktionen 242
Säure-Base-Komplex 244
Säure-Base-Paar 242
Säure-Base-Reaktionen
Ausmaß von 249
i. fl. Ammoniak 668
i. protonenfreien Lsm. 244
Säure-Base-System(e)
konjugiertes 242
korrespondierendes 242
Oxosystem 508
Säurebegriff 240
Geschichtliches 240
Säure-Dissoziationskonstante 199
Säureexponent 199, 245
Säurekonstante 199
Säurerest 54
Säurestärken
allg. Trends 247
Saffil-Fasern 1161
Sal ammoniacum 661
Salbe
gelbe 1498
graue 1498
Salinität 526
Salmiak 670
Salmiakgeist 665
Salpeter 651, 1290
kubischer 1290
Salpetersäure 717, 729
als Nitrierungsmittel 736
als Reaktionsmedium 733
Darstellung 729
Geschichtliches 729
großtechn. Verfahren (veralt.) 708
i. d. Erdatmosphäre 522
konzentrierte 731
Nachweis 1656
Oxidations-Verhalten 732
physikalische Eigenschaften 731
Physiologisches 729
qualitativer Nachweis 708
rote rauchende 731
Säure-Base-Verhalten 732
Salze 733
Struktur 731
thermisches Verhalten 732
Verwendung 733
wasserfreie 731
Salpetersäure-Anhydrid 715
Salpetrige Säure 717, 723
als Nitrosierungsmittel 728
Darstellung 723
Derivate 724
Redox-Verhalten 725
Mechanismen 725
Säure-Base-Verhalten 725
Struktur 724
thermisches Verhalten 724
Salpetrigsäure-Anhydrid 712
Salpetrigsäureester 724
Salvarsan 857
Salze 53, 54, 120
allg. Verhalten 120
Auflösung 215
Ausfällung 216
autokomplexe 1506
basische 54
Bi- 54
Charakterisierung 120
Salze (Fortsetzung)
Hydrogen- 54
Hydroxid- 54
inverse 1245, 1286
komplexe 151
Kristallgitter 127
Nachweis ihrer Ionen 216
Reaktion in Wasser 250
saure 54
Zersetzen von 250
Salzglasur 981
Salz-Hydrate
leicht schmelzende 1280
Salzlager 1271
norddeutsche 1271
Salzlösung
pH-Werte 208
Salzpaare
reziproke 1290
Salzsäure 52, 453
dephlogistierte 433
Elektrolyse 58
oxidierte 433
rauchende 454
Salzschmelzen 1280
Strukturen u. OPSE 1366
Salzton 1272
Salzwässer
natürliche 526
Samarium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Sanbornit 967
Sandarach 846
Sandstein 950
Sandwichkomplexe 1036
heteroleptische 1869
homoleptische 1868
Sandwich-Struktur 1845, 1851, 1865
Sandwichverbindungen 918
Sanidin 970
Saphire 1138, 1161
Saphirquarz 950
Saponit 970
Sasil 527, 972
Sassolin 1105
Saturne 882
Satz
Cyanidverschiebungs- 685
Energieschwerpunkt- 1356
Erhaltung d. Energie 48
Erhaltung der Summe der Orbitalenergien 1356
Erhaltung d. freien Enthalpie 50
Grimm'scher Hybridverschiebungs- 669
Kossel'scher Verschiebungs- 1313
Nitrosyl-Verschiebungs- 1817
radioaktiver Verschiebungs- 1884
Verschiebungs- 1883
Sauerbrunnen 893
Sauergas 542
Sauerstoff 497
Aktivierung 1770
als Komplexligand 1766
Anionen 508
atomarer
Eigenschaften 513
Erzeugung 513
Normalpotentiale 507
Sauerstoff (Fortsetzung)
chemische Eigenschaften 501
Darstellung
auf chemischem Wege 498
auf physikalischem Wege 499
Laboratoriumsmethode 499
ε-Hochdruckmodifikation 514
Farbe 511
Geschichtliches 498
Hydrierung von 534
i. d. Erdatmosphäre 521
in Verbindungen (allgem.) 514
Isotope 498
Kationen 507
Kreislauf 502
kurzlebige Spezies 509
Normalpotentiale 507
physikalische Eigenschaften 501
Physiologisches 498
Potentialdiagramme 524
Potentialkurven 513
Redox-Verhalten 501
Redoxkraft 234
Singulett- 510
Speicher 1688
Triplett- 510
Verwendung 503
vierfach koordinierter 1223
Vorkommen 498
Wasserstoffverbindungen
Darstellung 524
Systematik 524
Sauerstoffatmosphäre 516
Sauerstoffdifluorid 480
Sauerstofffluorid
phys. Kenndaten (Tab.) 480
Systematik 480
Sauerstofffluorid-Radikal 481
Sauerstofffusion 1919
Sauerstoff-Ionen 507
Sauerstoff-Komplexe 503
Sauerstoffmolekül(e)
Elektronenkonfiguration 353
Energieniveauschema 353
energ. Zustände 510
Molekülorbitale 353
$\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge 512
Sauerstoffsäuren des Stickstoffs
Systematik 717
Sauerstofftransport 1661
Saugfiltration 7
Saugflasche 7
saurer Regen 520
s-Block 93
s-Block-Elemente 299
Scandate 1518
Scandium 1513
anorg. Verbindungen 1517
Darstellung 1514
Geschichtliches 1513
in Verbindungen 1516
Isotope 1514
Name 1513
organische Verbindungen 1519
Vorkommen 1513
Scandiumgruppe 1307, **1513**
Scandiumgruppenelemente 1513
Chalkogenide 1518
chemische Eigenschaften 1515
Häufigkeiten 1513

Scandiumgruppenelemente
(Fortsetzung)
Halogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1517
Strukturen 1518
Hydride 1517
Koordinationszahlen 1516
Oxidationsstufen 1516
Oxide 1518
phys. Kenndaten (Tab.) 1517
Pentelide 1519
physikalische Eigenschaften 1515
Physiologisches 1514
Potentialdiagramme 1516
Salze von Oxosäuren 1518
Tetrelide 1519
Trielide 1519
Trihydroxide 1518
Vergleich m. Trielen 1516
Verwendung 1515
Scandiumsulfat 1518
SCF-Methode 339
Schacht 1637
Schadstoffe 520
Schalenguss 1645
Schalenmodell
der Atome 82
der Atomkerne 89, 1898
Schaltkreise
integrierte 923
Schamotte 980
Schamottesteine 980
Schapbachit 823
Scharffeuerfarben 981
Schaumkohlenstoff 867
Scheelbleierz 1003, 1582
Scheele'sches Grün 844, 1449
Scheelit 1582
Scheelspat 1582
Scheibenmodell
des Wasserstoffs 90, 331
Scheidegut 1723
Scheidetrichter 6, 10
Scheidewasser 732
Scherben 980
Scherbencobalt 822
Scherstruktur 1591
Scherung 1592
Schicht
lichtempfindliche 1464
Schichtenstruktur 864
Halogene 441
Schichtnitridometallate 1774
Schichtsilicate 958, 965
dioktaedrische 965
trioktaedrische 965
Schießpulver 868
älteres 734
neuere 734
Schlacke 1638, 1640
Thomas- 1641
Schlackenblasen 1435
Schlackenwolle 977
Schlämmen 6
Schlenk-Gleichgewicht 1235
Schlesinger-Verfahren 1072
Schlicker 978
Schlippe'sches Salz 850
Schlote
schwarze 516
Schmelzdiagramme 1404
Abscheidung reiner Stoffe 1404
Beispiele 1405
mit Verbindungsbildung 1406
ohne Verbindungsbildg. 1405
Abscheidung von Mischkristallen 1406
mit Mischungslücke 1406
ohne Mischungslücke 1406
Schmelze
unterkühlte 974
Schmelzen 10
im eigenen Kristallwasser 1289
inkongruentes 1406
kongruentes 1406
Schmelzenthalpie(n) 33
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Schmelzflusselektrolyse 1140
Schmelzmagnesia 1230
schmelzmetallurgisch 1435
Schmelzpunkt(e) 34
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Schmelzprozess 1435
Schmelzzone 1639
Schnee 526
Schmetterlingsblütler 654
Schmiedeeisen 1640
Schmiermittel
anorganisches 1493
Schmirgel 1138, 1160
Schmuckemaillen 978
Schmucksteine 963, 1162
schneller Brüter 1926
Schnellionenleiter 1459
Schnelllot 1006
Schoenflies-Symbole 184
Schönherr-Verfahren 708
Schönit 1225, 1271
Schörl 963
Schomaker-Stevenson-Gleichung 147
Schoten 884
Schottky-Fehlstellen 1764
Schrägbeziehung 144
im Periodensystem 310
Schrifterz 1466
Schriftmetall 1007
Schrock-Carbenkomplexe 1829
Schrödinger-Gleichung 338
Schrott 1642
Schrott-Verfahren 1642
Schumann-Runge-O_2-Banden 512
Schutzkolloid(e) 167, 169
schwache Elektrolyte 55
Schwartz-Reagens 1859
schwarzer Körper 172
spektrale Energieverteilung 173
Schwarzes Loch 1921
Schwarze Zwerge 1920
Schwarzkörper 172
Schwarzkupfer 1436
Schwarzpigmente 978
Schwarzpulver 734, 868
Geschichtliches 734
Schwarz-Weiß-Photographie 1464
Schwebebett 584
Schwefel 540
Aggregatzustände 543
Anionen 556
Aten'scher 550
atomarer 551
catena-Poly- 550
catena-Tetra- 550
catena-Tri- 550
cyclo-Deca- 550
cyclo-Dodeca- 550
cyclo-Hepta- 550
cyclo-Hexa- 550
cyclo-Icosa- 550
cyclo-Nona- 550
cyclo-Octa- 550
cyclo-Octadeca- 550
cyclo-Penta- 550
cyclo-Pentadeca- 550
cyclo-Tetradeca- 550
cyclo-Trideca 550
cyclo-Undeca- 550
Darstellung 550
Di- 550
Elementketten
Bildungstendenz 557
Engel'scher 550
fester 543
flüssiger 544
Dampfzusammensetzung 544
molekulare Zus. 544
gasförmiger 545
Geschichtliches 540
Halogenidoxide 564
Halogenverbindungen 562
Hochdruck-Modifikationen 543
in der Biosphäre 541
in Verbindungen (allgem.) 557
Isotope 541
Kationen 554
Kreislauf des 547
Modifikationsumwandlungen
mechanistische Aspekte 554
monokliner 543
Name 540
Normaldruck-Modifikationen 543
physikalische Eigenschaften 543
Physiologisches 540
plastischer 545
Potentialdiagramme 579
qualitativer Nachweis 1651
Radikalkationen 555
Reaktion mit fl. NH_3 611
Redox-Verhalten 547
rhombischer 543
Ringspannung 553
Säure-Base-Verhalten 549
Sauerstoffsäuren 577
Singulett-Di- 551
Stickstoffverbindungen 601
technische Gewinnung 541
aus nat. Vorkommen 541
aus Schwefelwasserstoff 542
Tetra- 551
thermisches Verhalten 547
Tri- 551

Schwefel (Fortsetzung)
Triplett-Di- 551
Verbrennung von 584
Vergleich mit Sauerstoff 557
Verwendung 550
Vorkommen 540
Wackenroder 575, 598
Wasserstoffverbindungen 557
Zustandsdiagramm 546
α-Schwefel 543
β-Schwefel 543
γ-Schwefel 543
ε-Schwefel (veralt.) 550
λ-Schwefel 544
μ-Schwefel 544
π-Schwefel 544
Schwefel(0)-säure 593
Schwefel(II)-oxid 569
Schwefel(II)-säure 578
Tautomere 593
Schwefel(IV)-oxid 569
Schwefel(IV)-säure 578, 579
Schwefel(VI)-oxid 569
trimeres 569
Schwefel(VI)-säure 578
Schwefel-Allotrope 550
Dissoziationsenergien 553
Kenndaten (Tab.) 551
Strukturen 551
Schwefelammon
farbloses 560
gelbes 560, 847
Schwefelammongruppe 561
Schwefelbakterien 547
Schwefelbromide 567
Schwefelbromidpentafluorid 566
Schwefelchloride 567
Schwefelchloridpentafluorid 566
Schwefeldibromid 568
Schwefeldichlorid 567
Schwefeldifluorid 565
Schwefeldihalogenide 563
Strukturen 564
Schwefeldiiodid 568
Schwefeldinitrid-Dianion 611
Schwefeldioxid
Darstellung 570
Derivate 572
flüssiges 571
Gewinnung a. Gips 1252
i. d. Erdatmosphäre 522
Nachweis 572
physikalische Eigenschaften 570
Physiologisches 570
Redox-Verhalten 571
Säure-Base-Verhalten 572
Struktur 571
Verwendung 573
Schwefeldioxid-Komplexe
Typen 572
Schwefelfluoride 564
Schwefelhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 563
Systematik 563
Schwefelhexafluorid 566
Sauerstoffderivate 567
Schwefelhexahalogenide 563
Schwefelimide 606
Schwefeliodide 567
Schwefel-Iod-Kationen 568
Schwefel-Ionen 554
Schwefelkalkbrühe 1244
Schwefelkettenabbau
Mechanismus 548
Schwefelkettenaufbau 548
Schwefelkies 540, 1637
Schwefelkohlenstoff 878, 900
Schwefel-Komplexe
Typen 549
Schwefelleber 560
Schwefelmononitrid
Komplexe 606
Schwefelmonoxid 576
Schwefeln 573
Schwefelnitrid(e) 602
Chelatliganden 605
Nomenklaturregeln 603
Strukturen 604
Systematik 602
Schwefelnitrid-Anionen 605, 610
Strukturen 609
Schwefelnitridhalogenide 612
halogenreichere 612
Schwefelnitridhalogenid-Ionen 614
Schwefelnitridhalogenidoxide 615
Schwefelnitrid-Ionen 609
Schwefelnitrid-Kationen 606, 609
Strukturen 609
Schwefelnitridmonofluorid
tetrameres 614
Schwefelnitridmonohalogenide
trimere 614
Schwefelnitridoxide 612, 615
Strukturen 616
Schwefeloxide 569
niedere 575
Komplexe von 576
phys. Kenndaten (Tab.) 635
Systematik 569
Schwefelpentafluoridhypofluorit 592
Schwefelpentafluorid-Radikale 566
Schwefelpumpe 542
Schwefelquellen 557
Schwefelsäure(n) 578
a. hochacides Medium 588
Affinität zum Wasser 588
als Reaktionsmedium 589
Anionkonstitution 577
basische Eigenschaften 589
Darstellung 578, 583
Geschichtliches 583
Derivate 590
Hydrate 588
i. d. Erdatmosphäre 522
isolierbare 578
konzentrierte 586
Konzentrierung von Abfall- 584
niedere 593
oxidierende Eigenschaften 589
physikalische Eigenschaften 586
Physiologisches 583
rauchende 586
Salze 588
saure Eigenschaften 587
Spalten von Abfall- 584
Strukturen 577, 586
Systematik 577, 578
Verwendung 590
wasserentziehende Wirkung 588
Schwefelsauerstoffsäuren 577
Schwefelsole 545
Schwefelstickstoff 603
Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen 612
Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen 615
Schwefelstickstoffverbindungen 601
Schwefeltetrachlorid 568
Schwefeltetrafluorid 565
Schwefeltetrafluoridoxid 592
Schwefeltetrahalogenide 563, 568
Schwefeltetraoxid 570
Schwefeltrifluoridhypofluorit 592
Schwefeltrioxid
a. Lewis-Säure 574
asbestartiges 573
Darstellung 573
Derivate 575
eisartiges 573
physikalische Eigenschaften 573
Reakt. m. H_2O 574
Redox-Verhalten 575
Säure-Base-Verhalten 574
Struktur 573
Verwendung 575
Schwefeltrioxid-Sulfan-Addukt 596
Schwefelvulkanismus 541
Schwefelwässer 526
Schwefelwasserstoff(e)
chemische Eigenschaften 558
Darstellungsmethoden 558
höhere 561
Hydrogensulfide 559
in der Analyse 560
Komplexe 559
physikalische Eigenschaften 558
Physiologisches 557
Säure-Base-Verhalten 559
Salze 559
Verbrennung von 584
Vorkommen 557
Schwefelwasserstoffgruppe 560
Schwefelwasserstoffwasser 558
Schweflige Säure 578, 579
Derivate 582
Redox-Verhalten 581
saure Eigenschaften 579
Tautomere 580
Verwendung 581
Schwefligsäureester 580
Schweinfurter Grün 844, 1449
Schweißbrenner 268
Schweißpistole 268
Schweißstahl 1642
Schweizers Reagens 1447
Schwerbenzin 863
Schwererde 1929
Schweres Wasser
Geschichtliches 533
Physiologisches 533
Schweretrennung
zur Stofftrennung 1283
Schwerionenerzeugung 1978
Schwerionenseparation 1978
Schwermetallazide 682
Schwermetalle 1141
Schweröl
partielle Oxidation 263
Schwerspat 541, 1237, 1252
Schwimmaufbereitung 1434

Schwinden 979
Schwingungen
nichtklassische 344
stationäre 335
Schwingungsfeinstruktur 173
Schwingungsperioden 376
Schwingungsrelaxation 376
Schwingungsspektren 170
SCR-Verfahren 711
sd^3-Hybridorbitale 362
Seaborgium 1978
Gewinnung 1980
Verbindungen 1986
Sechselektronenprozesse
erlaubte 403
verbotene 403
Sedimentationsgeschwindigkeit 6
Sedimentgestein 79
Sedimentieren 6
Sedimentierung 808
Sedimentsteine 958
Seewasser 526
Seifengold 1467
Seigerarbeit 824
Seigern 1003
Seignettesalz 1447
Seiten 1722
Sekundärbatterien 238
Sekundärreformer 663
Sekunde
Definition 1996
Selane
Darstellung 626
Eigenschaften 627
Selbstaustauschprozesse 1394
Einelektronen-Geschwindigkeitskonst. 1395
selective catalytic reduction 711
selektive katalytische Reduktion 711
s-Elektronen 92
s-Elektronenpaar
inertes 323
Selen 617
catena-Poly- 621
cyclo-Dodeca- 621
cyclo-Hepta- 621
cyclo-Hexa- 621
cyclo-Octa- 621
Darstellung 618
Geschichtliches 617
graues 619
Häufigkeit 617
Halogenverbindungen 627
Isotope 617
Komplexe 620
Modifikationen 618
Name 617
nichtmetallisches 618
physikalische Eigenschaften 618
Physiologisches 617
qualitativer Nachweis 623
rotes 618
Sauerstoffsäuren 639
Systematik 638
Stickstoffverbindungen 643
Strukturen 618
Verbindungen (allg.) 626
Verwendung 620
Vorkommen 617
Selen (Fortsetzung)
Wasserstoffverbindungen
Physiologisches 626
α-Selen 618
β-Selen 618
γ-Selen 618
Selen(IV)-säure 639
Selen(VI)-säuren 640
Selenaketone 645
Selen-Allotrope 621
phys. Kenndaten (Tab.) 621
Selenate 641
Selenbismutglanz 823
Selenchloridpentafluorid 629
Selendibromid 630
Selendichlorid 630
Selendifluorid 630
Selendifluoriddioxid 641
Selendihalogenide
Halogenido-Komplexe 630
Selendioxid 636
Selendioxid-Oxidation 646
Selendipseudohalogenide 630
Selendisulfid 637
Selen-Gleichrichter 620
Selenhalogenide 629
phys. Kenndaten (Tab.) 628
Strukturen 629
Systematik 628
Selen-Halogen-Kationen 631
Selenhexafluorid 629
Selenide
Typen 624
Selenige Säure 638, 639
Halogenderivate 640
Kenndaten (Tab.) 640
Seleninyl 2028
Seleninylchlorid 640
Seleninyldihalogenide 629
Seleninyltetrahalogenide 629
Selen-Iod-Kationen 631
Selen-Ionen 622
Darstellung 622
Selenite 639
Selenkohlenstoff 903
Selennitrid-Kationen 644
Selennitride 643
Selennitridhalogenide 645
Selenocarbonyl-Komplexe 1812
Selenocyanate 913
Selenocyanato-Komplexe 914
Selenoharnstoff 908
Selenomolybdat(VI) 1600
Selenone 645
Selenonyl 2028
Selenonyldifluorid 641
Selenonyldihalogenide 629
Selenonyltetrafluorid 641
Selenophosphate 803
Selenophosphorsäuren 803
kondensierte 809
Selen-Photozellen 620
Selenopolythionate 641
Selenorganyle 645
Selenorhenate(III) 1630
Selenosilan 1001
Selenosulfate 641
Selenotrielane 1206
Selenovanadate(V) 1547
Selenowolframat(VI) 1600
Selenoxide 635
phys. Kenndaten (Tab.) 635
Selensäure 638, 640
Halogenderivate 641
Kenndaten (Tab.) 640
Imidoderivate 641
Reaktivität 641
Selenschnupfen 626
Selensulfide 637
Gemische 637
reine 637
Selentetrabromid 629
Selentetrachlorid 629
Selentetrafluorid 629
Selentetrafluoridoxid 641
Selentetrahalogenide
Halogenidokomplexe 629
Selentrioxid 636
self-consistent field Methode 339
Sellait 430
Seltene Erdmetalle 1928
Seltenerdmetalle 76, 1928
Seltenerdphosphate 744
semipermeabel 35
Senarmontit 823, 847
Senkbodenkörper 1409
Senkengas 520
Sensibilisieren
Photographie 1466
seperator of heavy ion reaction products 1978
Sepiolith 968
Sequenzregel
Cahn-Ingold-Prelog'sche 2030
S_E-Reaktionen 393
Seriengrenze 106
Serin 915
Serpek-Verfahren 1166
Serpentin 965, 1225
blätteriger 966
faseriger 966
Strukturen 966
Serpentinasbeste 965
Serumtransferrin 1665
Sesquisilicate 974
Sesselform 414, 551
Seyferth-Reagens 1511
S-Form 1344
sf-Zerfall 1887
SHIP 1978
S_H-Reaktionen 389
Sial 79
Sialone 984
SiC-Bindungen
Aufbau 986
Stabilität 987
Sicherheitschlorung 527
Sicherheitszündhölzer 753
side-on 503, 549
Siderazot 1771
Siderit 1636, 1653
siderophil 78
Siderosphäre 79
Sidot'sche Blende 1494
Sieben 8
Siedediagramm 500
Siedekurve 500
Siedepunkt(e) 34
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V

Siedepunkt(e) (Fortsetzung)
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Siedepunktserhöhung 37
molare 38
Siedesalz 1281
Siedewasserreaktor 1924
SI-Einheiten
abgeleitete 1995
Definitionen 1997
Grundeinheiten
Definitionen 1996
Siemens (Einh.) 528, 1499
Definition 1997
Siemens-Martin-Verfahren 1641
Siemens'sche Regenerativfeuerung 1642
Siemens'scher Ozonnisator 504
Siena 1653
Siene 1653
Sievert (Sv) (Einheit) 1891
SiH-Aktivierung 1836
σ-SiH-Komplexe 1836
σ-SiH-Silan-Komplexe 1836
Silaaromaten 1001
Silablausäure 943
Silaborane 1094
Silacyclopentadien
a. Komplexligand 1842
Silaethene 943, 999
Silaethin 943, 999
Silaketimine 1001
Silan-Addukte 935
Silanaphthalin 1001
Silandiol 939
Silandiyle 930
Silan-Donoraddukte
organische 991
Silane 936
acyclische 936
Bindungsverhältnisse 936
chirale 936
cyclische 937
cyclo-Hexa- 937
cyclo-Penta- 937
cyclo-Tetra- 937
cyclo-Tri- 937
Geschichtliches 936
höhere gesättigte 940
Darstellung 940
Derivate 941
phys. Kenndaten (Tab.) 940
hexahedro-Octa- 942
hyperkoordinierte 991
σ-Metallkomplexe 1836
Strukturen 936
Systematik 936
triprismo-Hexa- 942
ungesättigte 942
Vergleich m. Alkanen 928
Silanimin(e) 943, 1001
Silan-Komplexe 1836
Silannitrid 943
Silanol 939
Silanon(e) 943, 1001
Silanphosphimin 943
Silanselenon 1001
Silanthion 943, 1001
Silantriol 939
Sila-Pharmaka 919
Silber 1452
-erze 1452
Anlaufen 1455
chemische Eigenschaften 1455
Darstellung 1453
Doré- 1454
Geschichtliches 1452
Häufigkeit 1433
in Verbindungen 1456
Isotope 1453
Koordinationszahlen 1456
Legierungen 1455
molekulares 1461
Oxidationsstufen 1456
physikalische Eigenschaften 1454
Physiologisches 1452
Potentialdiagramme 1456
qualitativer Nachweis 1457
quantitative Bestimmung 1457
Sterling- 1456
Verwendung 1455
Vorkommen 1452
Silber(I)-acetylenide 1463
Silber(I)-azid 1459
Silber(I)-chalkogenide 1461
Silber(I)-cyanid 1459
Silber(I)-fluorid 1458
Silber(I)-hydrid 1457
Silber(I)-hydroxid 1460
Silber(I)-methyl 1463
Silber(I)-nitrat 1460
Silber(I)-organyle 1463
Silber(I)-oxid 1460
Silber(I)-phenyl 1463
Silber(I)-rhodanid 1459
Silber(I)-sulfid 1460
Silber(I)-thiocyanid 1459
Silber(I)-Verbindungen 1457
Silber(II)-fluorid 1461
Modifikationen 1461
Silber(II)-Komplexe 1462
Silber(II)-oxide 1462
Silber(II)-Salze 1461, 1462
Silber(II)-Verbindungen 1461
Silber(III)-fluorid 1463
Silber(III)-Komplexe 1463
Silber(IV)-Komplex 1463
Silberamalgame 1500
Silberantimonglanz 823, 1453
Silberbismutglanz 823
Silberblick 1454
Silberborid 1461
Silberbromid 1458
Emulsion 1464
Körnung 1464
Lichtempfindlichkeit 1464
Silbercarbid 1461
Silbercarbonat 1460
Silbercarbonyle 1457
Silberchlorid 1457
Silbercluster 1457
Silbererze 1452
Silberflecke 1464
Silberglanz 1453
Silber-Gold-Lösungen
feste 1437
Silberhalogenide 1457
gemischt-valente 1462
Silberhalogenide (Fortsetzung)
Komplexe 1459
phys. Kenndaten (Tab.) 1458
Silberhyponitrit 736
Silberiodid 1458, 1464
Silberkeime 1464
Silber-Kupfer-Element
galvanisches 222
Silbermonoxid 1462
Silbernitrid 1461
Silberoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1458
Silberperchlorat 1460
Silberphosphat 798
Silberphosphide 1461
Silbersuboxid 1457
Silbersulfat 1460
Silbersulfid 1464
phys. Kenndaten (Tab.) 1458
Silberung 1452
Silberverbindungen
niedrigwertige 1457
Silen(e) 943, 999
Darstellung 1000
Eigenschaften 1000
Silen-Addukte 935
Silen-π-Metallkomplexe 1000
Silexglas 976
Silexsteine 950
Silgermen 1001
Silhydrit 961
Silicate 955, 957
Alkali- 974
natürliche 962
Nitrido- 984
Strukturen 984
Oxonitrido- 984
Oxonitridoaluminium- 984
Strukturen 957
Systematik 958
technische 973
Tetraederanordnungen 958
Silicat-Ion 955
Silicenium-Ionen 990
Silicide 924
kovalente 924
metallartige 924
salzartige 924
Silicid-Ionen
Typen 924
Silicium 918
α- 921
als Energieträger 923
anionisches 924
β- 921
γ- 921
Carbide 982
Chalkogenverbindungen 949
chemische Eigenschaften 922
δ- 921
Darstellung 919
Dotierung 1424
gesättigte Verbindungen 928
Geschichtliches 919
Häufigkeit 918
halbleitendes 921
Halogenverbindungen 944
Hochdruckmodifikationen 921
hochreaktives 920

Silicium (Fortsetzung)
hochreines
Verwendung 923
hyperkoordinierte Verb. 935
hypervalente Verbindungen
Bindungsverhältnisse 935
d-Atomorbitalbeteiligung 935
in Verbindungen 927
Isotope 919
kationisches 923
Koordinationszahlen 927
kristallisiertes 920
metallisches 921
Name 919
Nitride 982
organische Verbindungen 985
Oxidationsstufen 927
Oxophilie 819
physikalische Eigenschaften 921
Physiologisches 919
reaktives 920
reinstes 920
Sauerstoffsäuren 955
Strukturen 921
technisches 919
Vergleich m. Kohlenstoff 928
Analogien 928
Diskrepanzen 928
Verwendung 923
Vorkommen 918
Wasserstoffverbindungen 936
Zustandsdiagramm 921
Silicium-I 921
Silicium-II 921
Silicium-III 921
Silicium-IV 921
Silicium-V 921
Silicium-VI 921
Silicium-VII 921
Silicium-VIII 921
Siliciumatome 922
Triplett- 922
Siliciumbaueinheiten
in Zintl-Phasen 926
Siliciumbis(imid) 983
Siliciumboride 1046
Siliciumbromide
höhere 944
Siliciumbronze 1438
Siliciumcarbid 984
Eigenschaften 985
Verwendung 985
Siliciumchloride
höhere 944
Siliciumchloridhydridsulfid 955
Silicium-Cluster 921
Siliciumdichloridoxid 953
Siliciumdichloridsulfid 955
Siliciumdifluoridoxid 953
Siliciumdihalogenide 945, 949
Siliciumdioxid 950
chemische Eigenschaften 953
faseriges 950
Struktur 953
Geschichtliches 950
Hochdruckmodifikationen
metastabile 952
Modifikationen 950
monomeres 953
Siliciumdioxid (Fortsetzung)
Normaldruckmodifikationen 951
stabile 951
physikalische Eigenschaften 951
Physiologisches 950
Strukturen 952
Verwendung 953
Vorkommen 950
Zustandsdiagramm 951
Siliciumdiselenid 955
Siliciumdisulfid 954
monomeres 955
Siliciumditellurid 955
Siliciumfluoride
höhere 944
Siliciumfusion 1919
Siliciumgermaniumwasserstoffe 1010
Siliciumhalogenide
gemischte 944
höhere 948
phys. Kenndaten (Tab.) 944
Strukturen 944
Systematik 944
Siliciumimiddichlorid 947
Silicium-Ionen 923
Siliciummononitrid 982
Siliciummonosulfid 955
monomeres 955
Siliciummonoxid 953
Siliciumnitrid 982
Eigenschaften 983
Modifikationen 983
Verwendung 983
Siliciumoxiddichlorid 947
Siliciumoxidsulfid 953
Siliciumsäuren
niedere 959
organisch substituierte 959
Siliciumtetraamid 983
Siliciumtetrabromid 947
Siliciumtetrachlorid 946
Eigenschaften 947
Verwendung 947
Siliciumtetrafluorid 945
Eigenschaften 946
Siliciumtetrahalogenide 944, 945
Siliciumtetraiodid 947
Siliciumverbindungen
ungesättigte
isolierbare 932
Siliciumwasserstoff(e) 936
Bindungsverhältnisse 365
Silico-Blausäure 939
Silico-Chloroform 939
Silicomangan 1608
Silicone 992
Herstellung 992
Siliconelastomere 993
Siliconfette 993
Silicongummis 993
Siliconharze 993
Siliconkautschuk 993
heißvulkanisierender 993
kaltvulkanisierender Einkomponenten- 993
kaltvulkanisierender Zweikomponenten- 993
Siliconöle 993
Siliconpasten 993
Siliconprodukte
technische 993
Silico-Phosgen 947
Silicose 950
silicothermisches Verfahren 1226
Silin(e) 943, 999
Silit 985
Sillimanit 964, 1165
Sillimanitsteine 965, 980
Silol-Anionen 1001
Silol-Dianionen 1001
Silole 1001
Siloxane 939
Siloxen 941
Siloxid 954
Silsesquioxane 939
Silstannen 1001
Silumin (veralt.) 1143
Silvestrit 1771
Silyl-Anionen
organische 989
Silylen(e) 930, 942, 2023
Bindungsverhältnisse 365
dimerisierungsstabiles 996
Donoraddukte 996
Singulett- 942
Triplett- 942
Silylen-Metallkomplexe 997
Silylin-Metallkomplexe 997
Silylium-Ionen 990
Silyl-Kationen
organische 990
Silyl-Metallkomplexe 989
Silyl-Radikal(e) 930
organische 990
Silylsilylen
Singulett- 942
Sima 79
Simplex-Prozess 1564
single-molecule-magnet 1616
single-walled carbon nanotubes 876
Singulett 97
Singulett-Moleküle 275
Singulett-Nitren 686
Singulett-Sauerstoff 354, 510
Eigenschaften 511
Erzeugung 510
Singulett-Tetraazatetrahedran 656
Sintererden 950
Sintermagnesia 1230
Sintermullit 965
Sintern 954
Sinterquarz 954
Sinterzeug 979
Sione 984
σ-SiSi-Komplexe 1836
Skelettelektronen-Abzählregel 1800, 1806
skew (Präfix) 678
Skleronmetall 1260
Skutterudit 822
SLAC 1903
slip-fold-Verzerrung 1862
Slip-Mechanismus 1382
Smalte 1682
Smaltin 822
Smaltit 1681
Smaragd(e) 963, 1162, 1216
optisches Verhalten 1373
orientalischer 1138

Smectite 970
Smithsonit 1483
SMM 1616
Smog 520
chemischer 522
London- 520
Los Angeles- 520
photochemischer 522
Smythit 1657
S_N-Reaktionen 393
S_N1-Reaktionen 395
Stereochemie 401, 416
sterische Beschleunigung 399
S_N2-Reaktionen 395
Stereochemie 400, 416
sterische Verzögerung 399
und Orbitalsymmetrie 401
SNAP-Generatoren 1889
SnF_4-Struktur 1012, 1550
S_Ni-Reaktionen 401
Soda 1290
calcinierte 1284, 1290
kaustifizierte 1284
Sodalith 971
Sodawasser 1292
Sodbrennen 452
Sodium (engl.) 1270
Sodocen 1298
Söderberg-Elektrode 745
Soffionen 1105
Sol 167
Sole 1281
solid state chemistry 312
Soliduskurven 1406
Solvatation 1388
Solvate 156
solvatokratisch 168
Solvay-Verfahren 1290
Solvenzien 243
Solvo-Basen 243, 462
Solvolyse 388
Solvomercurierung 1511
Solvo-Säuren 243, 462
Solvothermalsynthesen 1403
Solwässer 526
Sombrerit 744
Sommerfeld-Kossel-Verschiebungssatz 107
Sorbit 1640
s-Orbitale
Gestalt 331
Sorelzement 1231
Sorosilicate 958
natürliche 963
sp-Hybridorbitale 361
sp^2-Hybridorbitale 361
sp^3-Hybridorbitale 362
spallation 1904
Spaltbarriere 1899
Spaltgas 263, 662, 896, 897
Spaltreaktor 1924
Spaltruß 867
Spaltruthenium 1667
Spaltterme
Kreuzung von 1373
Spaltung(en)
Cluster- 1887
spontane asymmetrische 1883
spontane superasymmetrische 1883
Spaltungsenthalpie 47
Spanischrot 1653
Spannungsenergie
d. Cyclophosphane 770
Spannungsreihe
Einfluss energetischer Größen 224
einiger Ionen-Umladungen (Tab.) 226
einiger Metalle (Tab.) 224
elektrochemische 220, 222
i. fl. Ammoniak 669
i. Fluorwasserstoff 451
Nicht- und Halbmetalle (Tab.) 225
Nullpunkt 223
protochemische 245
einiger Säure-Base-Systeme (Tab.) 246
willkürlicher Nullpunkt 245
Sparstein 1436
Spateisenstein 1636
Speckstein 968
Speiscobalt 822, 1681
Speise 1681
Speisesalz 1281
Spektralanalyse 103
Spektrallinien 103
Spektren, Spektrum
Absorptions- 104
äußere 105
Auger-Elektronen- 108
Bogen- 106
diskontinuierliches 103
elektromagnetisches 103
Elektronen- 170
Emissions- 104
Funken- 106
innere 105
kontinuierliches 103
Linien- 104
Massen- 64
optische 105
Photoelektronen- 109
Röntgen- 105, 107
Rotations- 170
Schwingungs- 170
spektrochemische Reihen 1357
Spektroskopie
Atomabsorptions- 174
Elektronenspinresonanz- 171
Kernresonanz- 171
Ultraviolett- 171
Sperrlith 1722
Spessartin 963
spezielle Lage 184
spezifische Leitfähigkeit(en)
Actinium (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
spezifische Wärmekapazität 40
Sphäroeisen 1642
Sphärographit 1642
Sphäroproteine 915
Sphalerit 1483
Spiegelbildisomerie 326, 407
Spiegelebene 182
Spiegeleisen 1608, 1639
Spiegelglas 976
Spin-Bahn-Kopplung 98
relativistische 343
Spin-Bahn-Kopplungskonstante 1415
Spincrossover 1660, 1661
Spincrossover-Gleichgewicht 1855
Spinelle 1162, 1657
Beispiele 1162
inverse 1162
normale 1162
Typen und OPSE 1366
ungeordnete 1163
Verwendung 1164
Spinellschichten
defekte 1163
Spinell-Struktur
defekte 1163
inverse 1163
normale 1162
Spinfunktion 346
Spingleichgewichte 1660
Spinmoment
magnetisches
Ausrichtung 170
Spinmultiplizität 97
Spin-only-Werte 1313, 1415
Spinpaarungsenergie 1358
Spinquantenzahl 95
Spin-Spin-Kopplung 97
Spinsystem 1358
Spinthariskop 1890
Spinübergang
thermischer 1660
Spiritus fumanus libavii 1016
Spirocyclus 777
Spiropentasiladien 998
Spodumen 964, 1259
Hoch- 977
spontaneous fission 1887, 1979
Spontanspaltung 1979
Spratzen 1455
Sprödglaserz 823
Sprödglimmer 969
Sprödmetalle 824
s-Prozesse 1919
Sprudel 893
Sprühelektrode 585
Sprühkondensation 1485
Sprungtemperatur 1426
Spurenelemente 80
sp^x-Hybridorbitale 361
sp^xd^y-Hybridorbitale 362
SS-Bindung(en) 595
längste 595
Ssi (Abk.) 917
Stabilitätskonstante
stöchiometrische 1329
Stacks 238, 270
Stärke 909
staggered 413, 678
Stahl 1637, 1640
-sorten 1645
austenitischer 1640
Gewinnung von 1640
Hadfield- 1609
legierter 1645
martensitischer 1640
Siemens-Martin- 1642
Thomas- 1640
unlegierter 1645

Stahlbeton 1258
Stahleisen 1608, 1639
Stalagmiten 1249
Stalaktiten 1249
Stammverbindungen 2017
Standardpotentiale 223
Standardzustand 48
Stannandiyle 930
Stannane 1030
  hyperkoordinierte 1032
  ungesättigte 1039
Stannan-Komplexe 1836
Stannanole 1031
Stannate(II) 1020
Stannate(IV) 1021
Stannene 1040
Stannide
  Strukturen 1007
  Typen 1007
Stannin 1003
Stanniol 1005
Stannite 1020
Stannocen 1036
Stannonsäuren 1031
Stannoxane 1031
Stannyl-Anionen 1031
Stannylen(e) 930, 2023
Stannyl-Kationen 1031, 1032
Stannyl-Komplexe 1031
Stannyl-Radikale 1032
starke Elektrolyte 55
starre Moleküle 382
Statuenbronze 1438
Status nascendi 272
Staudinger-Reaktion 682, 815
Steam Reforming 263
Steam-Reforming-Prozess 662
Steatit 968
Steingut 981
Steingut-Ton 981
Steinholz 1231
Steinkohle 863
Steinsalz 433
  älteres 1271
  blaues 1891
  jüngeres 1272
  Straßfurter 1271
Steinwolle 977
Steinzeug 981
Stellen
  aktive 204, 1431
Stellit 1682
Stephanit 823
Stereochemie
  S_N1-Reaktionen 401
  S_N2-Reaktionen 400
stereochemische Dynamik 414
Stereo-Isomere
  Nomenklatur 2030
Stereoisomerie 141, 326
  der Komplexe 1344
  Geschichtliches 406
sterischer Faktor 188
Sterne
  ausgebrannte 1920
  der ersten Generation 1920
  höherer Generationen 1920
Stibabenzole 859
Stibaethene 859
Stibanborane 1123
Stibane 830
  chemische Eigenschaften 831
  höhere 830
  organische 854
  physikalische Eigenschaften 831
Stibin (veralt.) 2023
Stibinine 859
Stibinoborane 1123
Stibnit 823
Stibonium-Salze 831
Stiboran(e) 2023
  Derivate 831
  organische 855
Stichloch 1639
Stickoxid 707
Stickoxydul (veralt.) 705
Stickstoff 651
  a. Komplexligand 1775
  atomarer 655
  chemische Eigenschaften 653
  edelgashaltiger 652
  elementarer 651
  Geschichtliches 651
  Halogenverbindungen 693
  in Verbindungen (allgem.) 659
  Isotope 652
  Kreislauf 654
  Labordarstellung 652
  Name 651
  Peroxosäuren 739
  phys. Eigenschaften 652
  Physiologisches 651
  polymerer 656
    Struktur 656
  Potentialdiagramme 718
  reiner 652
  Sauerstoffsäuren 717
    Systematik 717
  Schwefelverbindungen 740
  spektralreiner 652
  technische Darstellung 652
  Verwendung 655
  Vorkommen 651
  Wasserstoffverbindungen 659
Stickstoff(I)-säure 717
Stickstoff(II)-oxid 705
Stickstoff(II)-säure 717
Stickstoff(III)-säure 717
Stickstoff(IV)-oxid 705
Stickstoff(V)-oxid 705
Stickstoff(V)-säure 717
Stickstoff-Allotrope 655
  hochmolekulare 656
  niedermolekulare 656
Stickstoff-Anionen 658
Stickstoffassimilation 654, 1664
Stickstoffatmosphäre 516
Stickstoffbromidifluorid 696
Stickstoffchloriddifluorid 696
Stickstoffdibromidiodid 702
Stickstoffdioxid 705, 713
  chemische Eigenschaften 714
  Darstellung 713
  i. d. Erdatmosphäre 522
  physikalische Eigenschaften 713
  Physiologisches 713
  Struktur 714
Stickstoffdünger 655
Stickstofffixierung 654, 1582, 1664, 1779
Stickstofffixierung (Fortsetzung)
  atmosphärische 655
  biologische 655
  industrielle 655
Stickstoffgruppe 651
Stickstoffhalogenide 693
  gemischte 694
  phys. Kenndaten (Tab.) 694
Stickstoffhydrolyse 186
Stickstoff-Kationen 657
Stickstoff-Komplexe 654
Stickstoffmonoxid 705
  a. Komplexligand 1816
  als Dreielektronendonator 1817
  als Elektronenpaarspeicher 1821
  Bindungsverhältnisse 709
  Darstellung 707
  Dimerisierungsgleichgewicht 709
  i. d. Erdatmosphäre 522
  physikalische Eigenschaften 708
  Physiologisches 707
  Redox-Verhalten 709
  Säure-Base-Verhalten 710
  thermisches Verhalten 709
  Verwendung 711
Stickstoffoxid(e) 704, 707
  Geschichtliches 704
  Systematik 705
  Überblick 704
Stickstoffpentafluorid 697
Stickstoffpentaoxid 715
Stickstoffsauerstoffsäuren 717
  Darstellung (allgem.) 718
  isolierbare 717
  Redox-Verhalten 718
  Salze 717
  Systematik 717
Stickstoffsesquioxid 712
Stickstoffsulfide
  Nomenklaturregeln 603
Stickstofftribromid 701
Stickstofftrichlorid
  Darstellung 700
  Eigenschaften 701
Stickstofftrichloridoxid 701
Stickstofftrifluorid 696
Stickstofftrifluoridoxid 697
Stickstofftrihalogenide 694
Stickstofftriiodid 702
Stickstofftriiodid-Monoammoniakat 702
Stickstofftriiodid-Triammoniakat 702
Stickstofftrioxid 705, 715
  i. d. Erdatmosphäre 522
Stickstoffwasserstoffe 659
  isolierte 660
  Isomeriemöglichkeiten 660
  salzartige 659
  Stabilität 661
  Strukturen 660
  Sulfonsäurederivate 740
  Systematik 659
Stickstoffwasserstoffsäure 680
  Darstellung 680
  Geschichtliches 680
  Halogenderivate 704
  physikalische Eigenschaften 681
  Physiologisches 680
  Säure-Base-Verhalten 681
  Struktur 681
  thermisches Verhalten 682

Stille-Reaktion 1743
Stishovit 950
  Struktur 953
Stock'sches Nomenklatursystem 2020
stöchiometrische Berechnungen 45
stöchiometrische Gesetze 17
Stoff(e) 5
  amorphe 1402
  chemische
    Einteilung 14, 24, 66
  gasförmige 28
  gelöste 32
  heterogene 5
  homogene 5
  isotype 119
  polytype 119
  reine 5, 8
Stoffauflösung
  elektrolytische
    Mengenverhältnisse bei 52
Stoffmenge 26
Stoffmengenkonzentration 27
Stoffzersetzung
  chemische 1403
Stokesit 965
Stokes'sches Gesetz 104
Stolzit 1003, 1582
Stoney'sche Elektronenhypothese 59
Stoßpartner
  heiße 386
  kalte 386
Stoßtheorie 187
Stoßzeit
  chemisch wirksame 378
  von Molekülen im Gasraum 376
Strahl
  außerordentlicher 1249
  ordentlicher 1249
Strahlen
  -Krankheit 1892
  elektromagnetische 1887
  Korpuskular- 1887
α-Strahlen 1888
β-Strahlen 1888
γ-Strahlen 1888
  Anwendung in der Medizin 1891
X-Strahlen 108
Strahlenbiologie 1890
Strahlenchemie 1890
Strahler
  offene 1913
  umschlossene 1913
β^--Strahler (Tab.) 1913
Strahlung
  ionisierende 1890
  kohärente 178
  kosmische 1892, 1903
    harte 1904
    weiche 1904
  Primär- 1903
  radioaktive 1887
    Reichweiten 1889
    Wärmeentwicklung 1889
    Wechselw. m. Materie 1889
  Sekundär- 1903
  terrestrische 1892
  Tertiär- 1903
α-Strahlung 89
β^+-Strahlung 89
β^--Strahlung 89
Strahlungsabsorption 172
Strahlungsemission 172
Strahlungsenergie
  Abgabe an Materie 1889
  Aufnahme von Materie 1890
Strahlungsgleichgewicht 172
Strass 977
Stratopause 517
Stratosphäre 517
Streckungsmittel 969
Streustrahlung
  unverschobene 512
  verschobene 512
Stromeyerit 1453
Stromleitung
  widerstandsfreie 114
Stromspeicher 238
Strontianit 1237, 1252
Strontium 1236
  chemische Eigenschaften 1239
  Darstellung 1238
  Geschichtliches 1236
  Isotope 1237
  Name 1236
  physikalische Eigenschaften 1238
  Physiologisches 1237
  Verwendung 1239
  Vorkommen 1237
Strontiumcarbonat 1252
Strontiumdihydrid 1240
Strontiumhydroxid 1252
Strontiummethode 1896
Strontiumnitrat 1252
Strontiumsulfat 1252
Struktur(en)
  AH_2-, AB_2-, AH_3- und AB_3-Moleküle 358
  der Metalle 115
  der Moleküle 313
  Hauptgruppenelementverb. (Tab.) 319
  hyperkoordinierte Verbind. 366
  isomere 141
  Keggin- 1597
  lineare 141, 316
  Moleküle
    m. Einfachbindungen 364
    m. Mehrfachbindungen 368
  oktaedrische 321
  pseudooktaedrische 321
  pseudotetraedrische 317
  pseudotrigonal-bipyramidale 319
  pseudotrigonale 316
  quadratisch-pyramidale 319
  Sandwich- 1845, 1851, 1865
  Scher- 1591
  tetraedrische 139, 317
  trigonal-bipyramidale 319
  trigonale 140, 316
  und Dipolmoment 148
Strukturisomerie 141, 325
Strukturtyp
  α-AlO(OH) 1160
  α-Al_2O_3 126
  α-$ZnCl_2$- 1490
  A1-Typ 119
  A2-Typ 119
  A3-Typ 119
  $AlCl_3$ 1152, 1573
  anti-CaF_2 127, 1284
Strukturtyp (Fortsetzung)
  Antifluorit 127
  anti-LaF_3 1288
  anti-ReO_3 1287
  anti-ZrI_3 1287
  β-Wolfram 1426
  BiF_3 833
  BiI_3 127, 833
  $CaCl_2$ 126
  CaF_2 125
  $CaTiO_3$ 126
  $CdCl_2$ 126, 1229
  CdI_2 126, 1231
  Cementit- 1659
  $CrCl_3$ 126, 1573
  CsCl 125
  Cu-Typ 119
  CuAu 1437
  Cu_3Au 1437
  FeF_3 1550
  $FeTiO_3$ 126
  Fluorit 125
  γ-AlO(OH) 1160
  Ilmenit 126, 1528
  IrF_4 1699
  K_2NiF_4 1428, 1714
  K_2PtCl_6 1729
  LaF_3 1517
  Li_2O 127
  Li_3Bi 1288
  Mg-Typ 119, 1226
  $MgAl_2O_4$ 127
  $MgCu_2$ 1409
  $MgNi_2$ 1409
  $MgZn_2$ 1409
  Na_3As 1288
  NaCl 124
  NiAs 126, 1409, 1576, 1716
  $PbCl_2$ 1970
  PbClF 1943
  Perowskit 126, 1527
  PtS 1733, 1734
  $PuBr_3$ 1517
  Rd- 1879
  ReO_3 1550, 1630
  RhF_3 1550, 1700
  Rutil 125, 1527
  SnF_4 1012, 1550
  Spinelle
    normale 1162
  TiO_2 125
  UCl_3 1970
  V_3Si 1426
  VF_3 1517, 1550
  VF_4 1550
  WC 1772
  W-Typ 119
  W_3O 1426
  Wurtzit 127, 1493
  Xe- 1879
  YCl_3 1573
  YF_3 1517
  Zinkblende 127, 1493
  ZrI_2 1537
  ZrI_3 1537
Strukturvorhersage
  mithilfe von Hybridorbitalen 363
  mit Walsh-Diagrammen 358
Stuckgips 1251, 1256
  wasserfreier 1251

Stufenbildungskonstante 1329
Stupp 1498
-Presse 1498
styx-Zahl 1061
Suanit 1109
Sublimat 1504
-pastillen 1505
Sublimation
fraktionierende 9
Submikronen 167
Substanzformeln 25
Substituenten 140
Substitution(en) 139, 389
interne nucleophile 401
nucleophile
an tetraedrischen Zentren 398
Einfluss des Lösungsmittels 399
Einfluss nicht reag. Gruppen 399
Einfluss reag. Gruppen 398
Geschwindigkeitsverh. 398
katalytische Einflüsse 399
oktaedrische Zentren 1385
quadratisch-planare Zentren 1382
tetraedrische Zentren 1382
Reaktionsgeschwindigkeit 380
stereounspezifische 1391
Substitutionsgeschwindigkeit 395
Substitutionsreaktionen 389
assoziative 395
dissoziative 394
Einfluss d. Abgangsgruppen 396
Einfluss d. Nucleophile 396
Geschwindigkeitsgesetze 395
heterolytische 393
homolytische 389
nucleophile 394
Stabilität d. Zwischenprod. 396
Süßwässer
natürliche 526
Sulfacid-Verfahren 586
Sulfamat-Ion 741
Sulfamid 575
Sulfamid 741
Sulfan 557
Sulfandioxid 593
Sulfane
Strukturen 553
Sulfan-Komplexe
m. agost. MH-Bind. 1836
Sulfanoxid 593
Sulfanursäurechlorid 616
Sulfanursäurefluorid 616
Sulfatacidium-Ionen 589
Sulfate 578
neutrale 588
normale 588
primäre 588
saure 588
sekundäre 588
Spalten von 584
Systematik 578
unlösliche 588
Sulfate(II) 578
Sulfate(IV) 578
Sulfate(VI) 578
Sulfat-Ion
Komplexe 589
Sulfensäure 593
Sulfide 556
Abrösten von 584
normale 559
qualitativer Nachweis 1822
saure 559
Sulfidierung 548
Sulfido-Komplexe
v. Metallcarbonylen 1793
Sulfimid 575, 741
Sulfinsäure(n) 582, 593
organische 593
Sulfinsäureamide 582
Sulfinyl 2028
Sulfitabbau
v. Polythionaten 599
Sulfitcellulose 581
Sulfite 578, 580
primäre 580
saure 580
sekundäre 580
Sulfon 593
Sulfonate 580
Sulfonierung 548, 590
Sulfonierungsmittel 591
Sulfonitric-Verfahren 800
Sulfonium-Ion 559
Sulfonsäure 580
Sulfonsäureester 580
Sulfoxid(e) 582, 593
Sulfoxylate 578
Sulfoxylsäure 578, 593
Sulfuran 592, 2023
Sulfurierungen 548
Sulfuryl 2028
Sulfurylamid 575
Sulfurylchlorid 591
Sulfuryldiamid 741
Sulfurylfluorid 592
Sulfurylgruppe 590
Sulfurylhalogenide 564
Kenndaten (Tab.) 591
Sulfurylimid 575, 741
Sulfurylverbindungen 590
Sumpfgas 523
Superaustausch 1420, 1660
in Cr(III)-Komplexen 1576
Superbase
Lochmann-Schlosser- 1299
Supercluster 1327
superfluid 419
Superhydrid 1127
Supermesityl 917
Supernova 1920
Superoxid (veralt.) 508
Superoxid-Dismutasen 1495
Superoxido 2021
Superoxo 2021
Superoxocobalt-Komplexe 1688
Superoxo-Komplexe 1767
η^1-Superoxo-Komplexe 1767
μ-Superoxo-Komplexe 1767
Superphosphat 800
Superriesen 1920
Supersäuren 250
Reaktivität 252
Super-Sandwichkomplexe 1856
Supersilyl 917
Supraleiter 1425
Anwendungen 1428
Geschichtliches 1426
Supraleiter (Fortsetzung)
höhere Sprungtemperaturen 1426
Hochtemperatur- 1426, 1428
Strukturen 1428
Theoretisches 1428
im Magnetfeld 1427
konventionelle 1426
Strukturen 1426
molekulare 883
Niedrigtemperatur- 1426
Theoretisches 1426
Typ-I- 1427
Typ-II- 1428
Supraleitung 114
Supramoleküle 1266
Supremaxglas 976
Suspension 167
Suszeptibilität
Anwendungen 1413
magnetische 1411
atomistische Deutung 1412
Messung der 1412
molare
Zahlenwerte 1412
Suzuki-Reaktion 1742
Swarts-Reaktion 835
SWNT 876
$s^x p^y$-Hybridorbitale
Abnahme des s-Charakters 365
Sylvanit 1466
Sylvin 433, 1271
Sylvinit 1271
Symbole
phys.-chem. Begriffe 1994
Symmetrie
Moleküle 180
u. Chiralität 410
u. Enantiomere 408
Symmetrieachsen 181
Symmetrieebenen 182
Symmetrieelemente 181
äquivalente 185
symmetrieerlaubt 403
Symmetriegruppe 182
Symmetrieoperation 181
Symmetriesymbole 184
symmetrieverboten 403
Symmetriezentrum 182
syn (Präfix) 413, 678
Synchronmechanismus 388
Synchrotron 1901
Elektronen- 1902
Protonen- 1902
Synchrozyklotrone 1901
synclinal 413
syndiotaktische Polymere 415
synergetischer Effekt 254, 1810
Synergismus
in Alkenkomplexen 1840
in Metallcarbonylen 1788
Syngenit 1251, 1271
synperiplanar 413
Synthese(n) 13
Ammonothermal- 1403
asymmetrische 415
diastereoselektive 414
enantiomere 406
enantioselektive 414, 415
Fischer-Hafner- 1867
optischer Antipoden 415

Synthese(n) (Fortsetzung)
präbiotische 916
Solvothermal- 1403
solvothermische 624
stereoselektive 414
Synthesegas 262, 263, 663
synthetic metals 880
System(e)
binäre
Phasendiagramme 1404
heterogene 5
Zerlegung a. Grund versch. Dichten 6
Zerlegung a. Grund versch. Teilchengrößen 7
homogene 5
Zerlegung a. chem. Wege 11
Zerlegung a. phys. Wege 8
Reduktions-Oxidations- 219
Système International d'Unités 1995
Szajbelit 1043
Szintillation 1890
Szintillationszähler 1890

T

t_2-Zustände 1360
t_{2g}-Zustände 1357
Tafelglas 976
Tafelkreide 1249
Tafelsalz 1281
Tageshimmel
Farbe 506
Talcit 1231
Taler 1455
Talk 968
Struktur 968
Verwendung 968
Talkose 955
Talkspat 1232
Talmi 1438
Tang 440
Tantal 1553
anorg. Verbindungen 1555
Cyclopentadienylmetalle 1561
Darstellung 1553
Geschichtliches 1553
in Verbindungen 1554
Isotope 1553
Koordinationszahlen 1555
Name 1553
organische Verbindungen 1561
Oxidationsstufen 1554
physikalische Eigenschaften 1554
Physiologisches 1553
Potentialdiagramme 1554
Pseudohalogenverbindungen 1555
Verwendung 1554
Vorkommen 1553
Tantal(V)-halogenide
Strukturen 1556
Tantalate(V)
Isopolyoxo-Anionen 1559
Tantalbronzen 1560, 1766
Tantalchalkogenide 1559
Tantalhalogenide
Cluster 1558
gemischtvalente
Strukturen 1558
Tantalhalogenide (Fortsetzung)
niedrigwertige 1557
phys. Kenndaten (Tab.) 1556
Tantalhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1556
Tantalit 1553
Tantallampen 1554
Tantalnitride 1560
Tantaloxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1556
Tantalpentaazid 1559
Tantalpentahalogenide 1555
Tantaltetrahalogenide 1557
Tantaltetrelide 1560
Tantaltrihalogenide 1557
Tapiolith 1553
Taukurve 500
Tau-Neutrino 1904
Tauon 1903
Tauon-Neutrino 84
Taupunkt 34
Tautomere 383
Tautomerie 383
Tautomerisierung 383
Tbt (Abk.) 917
***t*Bu (Abk.)** 917
TCNE 910
TDAE 910
Technate(VII)
Strukturen 1629
Technetium 1620
anorg. Verbindungen 1624
chemische Eigenschaften 1622
Cyano-Komplexe 1628
Darstellung 1621
Geschichtliches 1620
gravimetrische Bestimmung 1629
in Verbindungen 1622
Isotope 1621
längstlebige 1621
klassische Komplexe 1631
Koordinationszahlen 1623
Metallcluster 1631
Name 1621
nichtklassische Komplexe 1631
organische Verbindungen 1632
Oxidationsstufen 1622
physikalische Eigenschaften 1622
Physiologisches 1621
Potentialdiagramme 1622
Verwendung 1622
Vorkommen 1620
Technetiumchalkogenide 1628
Technetiumdihalogenide 1628
Technetiumdioxid 1630
Technetiumhalogenide 1625
phys. Kenndaten (Tab.) 1626
Technetiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1626
Technetiumhexafluorid 1625
Technetiumhydride
Donoraddukte 1624
Strukturen 1624
Technetiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1626
Technetiumpentafluorid 1625
Technetiumselenide 1630
Technetiumsulfide 1630
Technetiumtelluride 1630
Technetiumtetrachlorid 1626
Technetiumtrioxid 1629
Technetocen 1853
Tectosilicate 958, 970
Teer 863
Teflate 643
Teflon 891, 892
Teflon-Effekt 256
α-Teilchen 1883
Trefferhäufigkeit von 1909
β^--Teilchen 1883
Tellane
Darstellung 626
Eigenschaften 627
Tellone 646
Tellur 617
amorphes 619
catena-Poly- 621
cyclo-Octa- 621
Darstellung 618
Geschichtliches 617
graues 619
Häufigkeit 617
Halogenderivate 642
Halogenverbindungen 627
Hochdruckmodifikation 619
Isotope 617
Komplexe 620
kristallines 619
metallisches 619
Modifikationen 619
Name 617
physikalische Eigenschaften 619
Physiologisches 617
qualitativer Nachweis 623
Sauerstoffsäuren 642
Systematik 638
Stickstoffverbindungen 643
Verbindungen (allgem.) 626
Verwendung 620
Vorkommen 617
Wasserstoffverbindungen
Physiologisches 626
Tellur(IV)-azid 644
Salze 644
Tellur(IV)-Säuren 642
Tellur(IV)-Salze 642
Tellur(VI)-Säuren 642
Telluraketone 646
Tellur-Allotrope 621
phys. Kenndaten (Tab.) 621
Tellurapentathionat 637
Tellurbismut 823
Tellurbromidpentafluorid 632
Tellurchloridpentafluorid 632
Tellurdibromid 633
Tellurdichlorid 633
Tellurdiiodid 633
Tellurdioxid 636
Tellurhalogenide 631
Halogenido-Komplexe 632
phys. Kenndaten (Tab.) 628
Strukturen 632
Systematik 628
Tellur-Halogen-Kationen 632
Tellurhexafluorid 631
Telluride
Typen 625
Tellurige Säure 638, 642
Tellur-Ionen 622
Darstellung 622

Tellurit 635
Tellurite 642
Tellurmonoiodid 633
Tellurnitride 643
Tellurnitrid-Kationen 644
Tellurnitridhalogenide 645
Tellurobismutit 617
Tellurocarbonyl-Komplexe 1812
Tellurocyanate 913
Tellurorganyle 646
Tellurotrielane 1206
Telluroxide 635
phys. Kenndaten (Tab.) 635
Tellursäure 638
Tellursubhalogenide 633
Tellurtetrabromid 632
Tellurtetrachlorid 632
Tellurtetrafluorid 632
Tellurtetraiodid 632
Tellurtrioxid 636
Temperatur
absolute 30
kritische 264
Temperaturskala
von Celsius 1996
Tempern 974, 1431
v. Eisen 1642
Templat-Effekt 1331
Tennantit 822
Tenorit 1434
Tep (Abk.) 917
Ter (Abk.) 917
Tera (Präfix) 1996
Terbium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Term(e) 97
Termschema
Kohlenstoffatom 95
Termsymbole 97
Terpenlösungen
goldhaltige 1480
Terphenyl 917
***tert*-Butyl** 917
Tesla
Definition 1997
tétra 2017
Tetraaluminiumtetrahalogenide 1154
Tetraamidokieselsäure 983
Tetraaminosilan 983
Tetraaminosulfonium-Dikation 587
Tetraaminplatin(II)-Ion 1734
Tetraammingold(III)-Kation 1477
Tetraamminkupfer(II)-Ion 1449
Tetraamminpalladium(II) 1734
Tetraammoniumphosphonium-Kation 817
Tetraantimon 828
Tetraaquacobalt(II)-Ion 1687
Tetraaquapalladium(II)-Ion 1734
Tetraaquaplatin(II)-Ion 1734
Tetraarsenpentasulfid 846
Tetraarsentetrasulfid 846
Tetraarsentrisulfid 845
Tetraarylmolybdän 1605
Tetraarylwolfram 1605
1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diborinane 1118
1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraborocane 1118
1,2,4,6-Tetraaza-3,5,7-triborepane 1118
Tetraazidomanganat(II) 1612
Tetraazidopalladat(II) 1732
Tetraazidoplatinat(II) 1732
Tetraborane 1075
Carbaderivate 1134
Organylderivate 1135
***nido*-Tetraboran(8)** 1075
***arachno*-Tetraboran(10)**
Eigenschaften 1075
Tetraborat-Ion 1108
Tetraborhexafluorid 1103
Taraboride 1050
Tetrabortetrahalogenide 1102
Tetrabromoaurat 1477
Tetrabromoborate 1102
Tetrachlorammonium-Ion 701
Tetrachloridoantimon-Salze 838
Tetrachlormethan 891
Tetrachlor-Monokation 360
Tetrachloroaurate 1476
Tetrachloroborat-Ion 1101
Tetrachlorogoldsäure 1476
Tetrachloropalladium(II)-säure 1729
Tetrachloroplatin(II)-säure 1729
Tetrachromat 1568
Tetracobaltat(II) 1689
Tetracosahydrido-*conjuncto*-docosaborat 1087
Tetracyanoaurat 1477
Tetracyanoborate 1128
Tetracyanocadmate 1491
Tetracyanocobaltat(II) 1685
Tetracyanoethylen 911
Tetracyanomanganat(II) 1611
Tetracyanonickelat(0) 1714
Tetracyanonickelat(I) 1714
Tetracyanonickelat(II) 1714
Tetracyanorhodat(I) 1702
Tetracyanozinkate 1491
Tetracyclopentadienylhafnium 1540
Tetracyclopentadienyltitan 1532
Tetracyclopentadienylzirconium 1540
Tetradecahydrido-*arachno*-decaborat 1083
Tetradymit 617, 823
Tetraeder 157
Tetraederdarstellung
v. Enantiomeren 407
Tetraederlücken 116
Besetzung 127
Tetraederwinkel 139
Tetraedrit 823
Tetraethoxysilan 947
Tetrafluorammonium-Ion 697
Tetrafluordiazan 703
Tetrafluorethylen 892
Tetrafluorhydrazin 703
Tetrafluormethan 891
Tetrafluoroargentate(III) 1463
Tetrafluoroaurat 1477
Tetrafluoroborsäure
Eigenschaften 1100
Tetrafluorodioxidoiod(VII)-Ion 491
Tetrafluorsulfuranmethylen 592
Tetrafluorsulfuranoxid 592
Tetragerman 1010
tetragonal 128
Tetrahalogendiborane(4) 1097
Tetrahalogendiphosphane 776
Tetrahalogensilane 945
Tetrahalogensulfurane 563
Tetrahalogentetrelane 1012
Tetrahedran 888
tetrahedro 2019
***tetrahedro*-Tetraalane** 1176
Tetrahydridoaluminate 1149
Tetrahydridoborate 1071
Strukturen 1071
Tetrahydridoborat-Komplexe 1071
Tetrahydridodiborat
Organylderivate 1132
Tetrahydridogallate 1190
Tetrahydridoindate 1190
Tetrahydridothallate 1190
Tetrahydroxoantimon-(III)-säure 848
Tetrahydroxoaurate 1477
Tetrahydroxoborat-Ion 1106
Tetrahydroxygallate 1195
Tetraimidophosphat-Ion 803
Tetraimidosulfate 587
Tetraindiumheptabromid 1192
Tetraiod-Dikation 360, 444
Tetraiodnonaoxid 490
Tetraiodoaurat 1477
Tetraiodoborate 1102
Tetrakaliumdiphosphat 806
Tetrakieselsäure 956
tetrákis 2017
Tetrakis(1-norbornyl)cobalt 1695
Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) 1122
Tetrakis(dimethylamino)ethylen 911
Tetrakis(η^5-cyclopentadienyl)actinoide 1976
Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid 819
Tetrakis(π-allyl)actinoide 1976
Tetrakis(pentafluorphenyl)borat 1128
Tetrakis(phenylisocyanido)nickel(0) 1815
Tetrakis(trifluormethyl)borat 1128
Tetrakis(triphenylphosphan)dikupfer(0) 1440
Tetrakis(triphenylphosphan)kupfer(0) 1440
Tetrakohlenstoffhexasulfid 902
Tetrametaphosphorsäure 806
Tetramethylammoniumaurid 1478
Tetramethylammoniumfluorid 450
Tetramethyldiboroxid 1129
Tetramethylsilan 987
Tetramethyltellur 646
Tetramethyltitan
Donoraddukte 1531
Tetranatriumdiphosphat 806
Tetranitratoaurat 1477
Tetranitrid(4−)-Anion 658
Tetranorbonyleisen 1666
Tetraorganylarsonium 856
Tetraorganylbismutonium 856
Tetraorganylborate 1128
Tetraorganyldiboroxide 1129
Tetraorganylgermane 1029
Eigenschaften 1029
Tetraorganylplumbane 1029
Darstellung 1029
Eigenschaften 1029
Tetraorganylrheniumoxide 1633
Tetraorganylstannane 1029

Tetraorganylstannate
Eigenschaften 1029
Tetraorganylstibonium 856
Tetraoxadiborinane 1107
Tetraoxidan 524
Tetraoxocobaltat(IV) 1694
Tetraoxodimolybdän(V)-Ion 1592
Tetraoxodinitrat-Ion 738
Tetraoxodiwolfram(V)-Ion 1593
Tetraoxomanganat-Ionen 1618
Tetraoxotrimolybdän(IV)-Ion 1592
Tetraphenylborat 1128
Tetraphenylsilan 987
Tetraphenyltellur 646
Tetraphenyltitan 1532
Tetraphospacuban 821
Tetraphosphabarrelen 821
***cyclo*-Tetraphosphan(4)** 768
Tetraphosphan(6) 766
Tetraphosphasemibullvalen 821
Tetraphosphenid-Ion 774
Tetraphosphetan 768
Tetraphosphid(6−) 755
Tetraphosphor 746
α-Tetraphosphor 747
β-Tetraphosphor 747
Tetraphosphor(V)-hexanitridoxid 813
Tetraphosphor(V)-imidhexanitrid 813
Tetraphosphordecaoxid 786
Tetraphosphordecasulfid 788
Tetraphosphorheptaoxid 788
Tetraphosphorheptasulfid 788
Tetraphosphorhexaoxid 786
Tetraphosphorhexasulfid 788
Tetraphosphornonasulfid 789
Tetraphosphorpentaselenid 789
Tetraphosphorpentasulfid 788
Tetraphosphorsäure 806
***cyclo*-Tetraphosphorsäure** 806
Tetraphosphortetraselenid 789
Tetraphosphortetrasulfid 788
Tetraphosphortriselenid 789
Tetraphosphortrisulfid 788
Tetrasauerstoff 513
Tetrasauerstoffdifluorid 481
Tetraschwefel 551
Tetraschwefel-Dikation 555
Tetraschwefeldiimid 608
Tetraschwefeldinitrid 602, 608
Tetraschwefelnitrid-Monoanion 611
Tetraschwefelpentanitrid-Monoanion 611
Tetraschwefelsäure 586
Tetraschwefeltetrafluorid 564
***cyclo*-Tetraschwefeltetraimid** 606
Tetraschwefeltetranitrid 602, 603
Addukte 604
chemische Eigenschaften 604
Darstellung 603
physikalische Eigenschaften 603
Redox-Verhalten 605
Säure-Base-Verhalten 604
Tetraschwefeltetranitriddihalogenide 614
Tetraschwefeltetranitriddioxid 616
Tetraschwefeltetranitridtetrahalogenide 614
Tetraschwefelwasserstoff 561
Tetraselen-Dikation 622
Tetraselendinitrid 644
Tetraselentetranitrid 643
Tetrasilabutadien 998
Tetrasilan 936, 940
Tetrasilylhydrazin 939
Tetrasilylmethan 939
Tetrastickstoff 656
Tetrastickstoffdioxid 716
Tetrastickstoffmonoxid 716
Tetrastickstofftetrasulfid 602
Tetrasulfid(1−) 556
Tetrasulfid(2−) 556
Tetratellur-Dikation 622
Tetratelluride 625
Tetrathalliumtrioxid 1197
Tetrathiapentazenium-Kation 610
Tetrathiatetrazenium-Dikation 610
Tetrathiatriazenium-Kation 610
Tetrathiazyldihalogenide 614
Tetrathiazyl-Dikation 610
Tetrathiazyldioxid 616
Tetrathiazyl-Monokation 610
Tetrathiazyltetrahalogenide 614
Tetrathiocyanatoaurat 1477
Tetrathionat 599
Tetrathioperoxocarbonate 909
Tetrathioperoxokohlensäure 909
Tetrathiostannate 1022
Tetratrielane(4)
Eigenschaften 1210
Strukturen 1210
Tetrawasserstoff-Kationen 266
Tetrawolframat 1597
Tetraxenongold(II)-Kation 429
Tetrazan 691
Tetrazen 692
Darstellung 692
Isomere 692
physikalische Eigenschaften 692
Säure-Base-Verhalten 693
thermisches Verhalten 692
Tetrel(IV)-Verbindungen
Stabilitätsverhältnisse 930
Tetrelane
hypervalente (veralt.) 1032
Tetreldihalogenide
Stabilitätsverhältnisse 930
Tetreldihydride
Energieverhältnisse 931
Strukturen 931
Tetrele 302, **861**
gesättigte Verbindungen
Strukturverhältnisse 929
Häufigkeit 861
hypovalente Verbindungen 930
Bindungsverhältnisse 930
Strukturverhältnisse 930
Potentialdiagramme 1017
ungesättigte Verbindungen 932
Bindungsverhältnisse 934
Stabilitätsverhältnisse 932
Strukturen 933, 943
Tetrelene 1029
Tetreline 1029
Tetrelwasserstoffe 1009
Tetrelylen-Donoraddukte 1036
Tetrelylen-Metallkomplexe 1037
Tetrelylin-Metallkomplexe 1037
Tetrosen 909
Textilbleiche 539
Textilfasern 977
Thalenit 1514, 1930
Thaler 1455
Thallan 1186, 1188
Thallanate 1190
Thallide 1183
Thallium 1178
Bindungen 1186
Chalkogenverbindungen 1194
chemische Eigenschaften 1182
Clusteranionen 1183
Verbände 1184
Darstellung 1179
Geschichtliches 1179
Halogenverbindungen 1190
Isotope 1179
Kationen 1182
Koordinationstendenz 1186
Koordinationszahlen 1186
metalloide Clusterverbindungen
Strukturen 1212
Name 1179
organische Verbindungen 1200
Oxidationsstufen 1185
Pentelverbindungen 1198
physikalische Eigenschaften 1180
Physiologisches 1179
Struktur 1181
Verbindungen 1185
Verwendung 1182
Vorkommen 1179
Wasserstoffverbindungen 1186
Thallium(I)-alkoholate 1196
Thallium(I)-arsenid 1198
Thallium(I)-azid 1198
Thallium(I)-carbonat 1196
Thallium(I)-hexachlorplatinat(IV) 1196
Thallium(I)-hyperoxid 1197
Thallium(I)-nitrid 1198
Thallium(I)-pentelide 1198
Thallium(I)-phosphid 1198
Thallium(I)-sulfat 1196
Thallium(III)-sulfat 1195
Thallium-Allotrope 1182
Thalliumchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1195
Strukturen 1195
Thalliumchlorid-bis(boranat) 1190
Thalliumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1191
Strukturen 1191
Thalliummonoboranat 1190
Thalliummonohydroxid 1194, 1196
Thalliumwasserstoff 1186
Thallocen-Anion 1204
Thallofid 1182
Thallyl 1188
Thallylen(e) 1188, 1193, 1202, 2023
Thenardit 1288
Thenards Blau 1689
Theorie
BCS- 1426
CF- 1354
d. elektrolytischen Dissoziation 53
der Molekülzustände 1375
der Quantenchromodynamik 86
der Quantenelektrodynamik 86
des Übergangszustandes 189
Elektronenpaar- 339, 1349
Kristallfeld- 1354

Theorie (Fortsetzung)
LCAO-MO- 347
LF- 1348, 1354
Ligandenfeld- 1348, 1354
Marcus- 1395
MO- 347, 1348
Molekülorbital- 347, 1348
Pauling'sche Komplex-Schwächen 1354
Phlogiston- 45
Stoß- 187
Valence-Bond- 339, 1349
Valenzstruktur- 339, 1349
VB- 339, 1349
Werner'sche 1349
thermal black 867
Thermionenquelle 63
Thermitverfahren 1564
thermische Energie 29
thermische Explosionen 391
Thermit 1142
Thermochromie 1506
Thermodynamik
1. Hauptsatz 48
2. Hauptsatz 50
Thermoelemente 1697
Thermolumineszenz 751
Thermonatrit 1290
Thermosflasche 500
Thermosphäre 517
Thiaborane 1094
Thiadithiazyldibromid 615
Thiadithiazyldichlorid 615
Thiadithiazyldifluorid 615
Thiazenium-Salze 609
Thiazyl-Kation 606, 609
Thiazyl-Salze 609
Thiazylamid 612
Thiazylchlorid 612
Reaktivität 613
Thiazyldihalogenid-Anion 613
Thiazylfluorid 612
Reaktivität 613
Thiazylhalogenide 612
Thiazylhydroxid 572, 612
Thiazyltrifluorid 612
Reaktivität 613
Thioantimonate 850
Thioantimonite 850
Thioarsenate 847
Thioarsenite 847
Thiobismutite 852
Thioborate 1111
Thioborsäure 1111
Derivate 1111
Thiocarbonyl-Komplexe 1812
Thiocyanate 913
Thiocyanato-Komplexe 913
Thiocyansäure 913
Thiodithiazyl-Dikation 610
Thiodithiazyldioxid 615
Thiodithiazyl-Kation 610
Thiodithiazyloxid 615
Thiodithiazylpentaoxid 616
Thiogermanate 1019
Thiogermaniumsäure 1019
Thioharnstoff 908
Thiohydroxycyane 913
Thiohypobromige Säure 563
Thiohypofluorige Säure 563
Thiokohlenstoffsäuren 905
Thiomercurate 1508
Thiomolybdän-Kationen 1601
Thiomolybdat(VI) 1600
Thiomolybdate
Strukturen 1601
Thionitrosyl-Kation 606, 609
Thionitrosyl-Komplexe 606, 1816
Thionyl 2028
Thionylchlorid 582
Thionyldiamide 582
Thionyldihalogenide 582
Thionylhalogenide 564, 582
Kenndaten (Tab.) 582
Thionylimid 572
Thionylimid-Anion 611
Thionyltetrafluorid 592
Thionylverbindungen 582
Thiooxosilan 943
Thiophendioxid
a. Komplexligand 1842
Thiophosphate 803
Thiophosphorsäuren 803
kondensierte 809
Thiophosphorylbromid 802
Thiophosphorylchlorid 802
Thiophosphorylfluorid 802
Thiophosphorylhalogenide 802
phys. Kenndaten (Tab.) 802
Thiophosphoryliodid 802
Thiophosphorylpseudohalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 802
Thiorhenat(III) 1630
Thiorhenat(VII) 1630
Thioschwefelsäure 578, 595, 598
Redox-Verhalten 597
Säure-Base-Verhalten 596
Strukturen 596
Thioschweflige Säure 593
Thioselenate 641
Thiosilan 1001
Thiostannate(IV) 1022
Thiosulfate 578, 595
Verwendung 597
Thiosulfinate 593
Thiosulfinsäure 593
Thiothionylfluorid 564
Thiothionylhydroxid 593
Thiotrithiazyl-Kation 610
Thiovanadate(V) 1547
Thiowolframat(VI) 1600
thixotrop 1528
Thixotropie 169
Thomas-Mehl 1641
Thomas-Schlacke 1641
Thomas-Verfahren 1640
Thomsen-Berthelot'sches Prinzip 49
Thomson'sches Atommodell 82
Thoreaulith 1553
Thorex-Prozess 1954
Thorium 1948
Einordnung i. d. PSE 1964
Geschichtliches 1948
Gewinnung 1950
Mineralien 1949
Name 1948
Thoriumblei 1885
Thorium-Extraktion 1954
Thorium-Zerfallsreihe 1884, 1965
Thoron 1885
Thortveitit 963, 1513, 1930
Threonin 915
Threose 409
Thüringer Glas 976
Thulium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Thymin 163, 915
Thyroxin 440
Tieftemperaturkonvertierung 663
Tieftemperaturtechnik 420
Tiegel 1641
Tierkohlen 864
Tigerauge 950
Tinkal 1043
Tinte
sympathetische 1685
Tintenfisch-Moleküle 1293
TiO_2-Struktur 125
Tip (Abk.) 917
Titan 1520
chemische Eigenschaften 1522
Geschichtliches 1520
in Verbindungen 1523
Isotope 1521
Koordinationszahlen 1524
Name 1520
organische Verbindungen 1531
Oxidationsstufen 1523
physikalische Eigenschaften 1522
Physiologisches 1520
Potentialdiagramme 1523
Reinigung 1522
Suboxide 1525
Verwendung 1523
Vorkommen 1520
Titan(II)-chalkogenide 1530
Titan(II)-halogenide
Komplexe 1530
Titan(II)-organyle 1533
Titan(II)-Verbindungen 1530
Titan(III)-boranat 1529
Titan(III)-halogenide
Eigenschaften 1529
Titan(III)-organyle 1532
Titan(III)-Salzlösungen 1529
Titan(III)-sulfid 1529
Titan(III)-Verbindungen 1528
Titan(IV)-alanat 1524
Titan(IV)-azid 1525
Titan(IV)-cyanid 1525
Titan(IV)-halogenide
Donorkomplexe 1524
Titan(IV)-nitrat 1527
Titan(IV)-organyle 1531
Derivate 1532
Titan(IV)-sulfat 1526
Titan(IV)-Verbindungen 1524
Titanate
organische 1528
Titanboride 1531
Titanbronzen 1526, 1766
Titancarbide 1531
Titanchalkogenide 1526
Titandichlorid 1530
Titandihydrid 1530
Titandiorganyle 1533
Titandioxid 1526
Darstellung 1526

Titandioxid (Fortsetzung)
Eigenschaften 1526
Verwendung 1528
Titandioxid-Hydrat 1526
Titandisulfid 1528
Titangruppe 1307, **1520**
Titangruppenelemente 1520
Häufigkeiten 1520
vergleichende Betrachtungen 1535
Titanhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1525
Titanit 1521
Titanmetall
a. Werkstoff 1523
Titanmonoxid 1530
Titannitride 1531
Titanocen 1853
Titanometrie 1529
Titanoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1525
Titanphosphide 1531
Titansäureester 1525
Titan-Salze 1526
Titansilicide 1531
Titanstahl 1523
Titansulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1525
Titantetrachlorid 1524
Herstellung aus Titanoxiden 1521
Titantetrahydrid 1524
Titantetraorganyle 1531
Titantrichlorid 1529
Titantrihydrid 1528
Titantriorganyle 1532
Titantrisulfid 1528
Titanverbindungen
niedrigwertige 1530
Titanylsulfat 1526
Titer 211
Titrant 211
Titration 211
Titrierflüssigkeit 211
Titrimetrie 212
TMS 987
Tobermoritphasen 1257
Töpfergeschirr 980
Tombak 1438
Ton(e) 1137
verflüssigte 979
Ton-Dinassteine 980
Toneisenstein 1637
Tonen 1465
Toner 620
Tonerde 1138, 1160
aktive 1160
Essigsaure (veralt.) 1160
Tonerdedehydrat (veralt.) 1160
Tonerdesilicat (veralt.) 1160
Tonerdezement (veralt.) 1160, 1258
Tongut 979, 980
Tonkeramik 979
tonkeramische Erzeugnisse 979
Tonmergel 1249
Tonminerale
Verwendung 970
Tonschneider 980
Tonwaren 979
Tonzeug 979, 981
Topas(e) 430, 963, 1162
orientalischer 1138
Torbernit 1949
Torr 29
Torsionswinkel 679
Toxizität(en)
Actinium (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. V
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Tpp (Abk.) 917
Tracer-Experimente 443
Tracer-Techniken 1966
Trägerelemente 1966
trans (Präfix) 412, 678
Transactinoide 1875, **1977**
chemische Eigenschaften 1986
experimentelle Ergebnisse 1986
theoretische Vorhersagen 1986
Einordnung in das PSE 1984
Elektronenaffinitäten 1985
Elektronenkonfigurationen 1984
Geschichtliches 1977
Gewinnung 1978
Apparatives 1978
Experimentelles 1979
Ionisierungsenergien 1985
Nuklidkarte 1982
physikalische Eigenschaften 1982
relativistische Effekte 1982
***trans*-Carbonylchloro-bis(triphenylphosphan)iridium** 1701
***trans*/*cis*/*cis*-Form** 1346
Transcurium-Elemente 1953
***trans*-Effekt** 1383
statischer 1384, 1677
Ursachen 1384
***trans*-Einfluss** 1384
Transeinsteinium-Elemente 1955
Transferrin(e) 1636, 1662, 1665
***trans*-Form** 412, 1344
transition state theory 189
Translation 40
Transmissionskoeffizient 191
***trans*-Octadecahydrido-*conjuncto*-icosaborat** 1087
Transportmittel 1409
Transportreaktionen 949, 1403, 1409
praktische Bedeutung 1410
***trans*/*trans*/*trans*-Form** 1346
Transurane 1948
elementare
Gewinnung 1955
Erzeugung 1951
physikalische Eigenschaften 1955
aperiodische 1955
periodische 1955
Trennung 1954
Trass 1258
Trasszement 1258
Traubenzucker 909
Treibarbeit 1454
Treibhauseffekt 523
Treibherd 1454
Tremolit 964
Trennrohr-Verfahren 67
Trennstellenbildner 975
Trevorit 1162
tri 2017
Triaden 73
Triadenregel 73
Trialkalimetallpentelide
Strukturen 1287
Triamidophosphorsäure 803
Triaminophosphane 817
Triammonium-dodecamolybdatophosphat 798, 1598
Triammonium-dodecamolybdophosphat 798, 1598
triangulo 2020
Triarsan 831
Triarsenite 844
1,2,4-Triaza-3,5-diborolidine 1118
Triazadien 680
Triazan 690
Triazanium-Salze 691
1,3,5-Triaza-2,4,6-triborinane 1118
Triazen
Isomere 691
Triazenide 682
Triazidomanganat(II) 1612
Triazirin 691
Tribolumineszenz 751
Triboranat (veralt.) 1077
Triborane 1075
Carbaderivate 1133
Organylderivate 1134
***nido*-Triboran(7)** 1076
***arachno*-Triboran(9)** 1076
Triborat-Ion 1108
Triborid 1050
Triborpentafluorid 1103
Tribromid 446
Tribrom-Kation 445
Tricalciumaluminat 1257
Tricalciumdialuminat 1163
Tricalciumsilicat 1257
Trichinoyl 905
Trichloramin 700
Trichlorgerman 1010
Trichlorid 446
Trichlor-Kation 445
Trichlorphosphan-Komplexe 778
Trichromat 1568
Tricobalttetraoxid 1686
Tricosahydrido-*conjuncto*-tetracosaborat 1087
Tricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptaphosphan 760
Tricyclophosphide 771
Tridecahydrido-*arachno*-nonaborat 1081
Tridecahydrido-*arachno*-octaborat 1081
Tridecahydrido-*nido*-decaborat 1082
Trideca-*nido*-undecaborat 1084
Tridecatelluride 626
Tridisylphenyl 917
Tridymit 950
α- 951
Strukturen 952
β- 951
Strukturen 952
Hoch- 951
Tief- 951
Trieisentetraoxid 1652
Trieisentetrasulfid 1657
Triel(< I)-organyle 1211
Triel(I)-halogenide 1193
polymere 1193
Stabilisierung 1193
Struktur 1193

Triel(I)-hydride 1188
Triel(I)-organyle 1208
Triel(I)-pentapentelide 1198
Triel(I)-pentelide 1198
Triel(I)-tripentelide 1198
Triel(I/II)-organyle 1208
Triel(II)-halogenide 1192
Triel(II)-hydride 1188
Triel(II)-organyle 1206
chemische Eigenschaften 1207
Strukturen 1207
Triel(III)-halogenide 1190
Reaktivität 1190
Triel(III)-hydride
Eigenschaften 1187
Strukturen 1187
Triel(III)-organyle
Derivate 1201
Eigenschaften 1201
Strukturen 1202
Verwendung 1202
Triel(III)-pentelide 1198
Trielamide 1199
Trielanimide 1206
Trielate
Beispiele 1195
Trielatomnetzwerke
anionische 1185
Trielchalkogenide 1194
Triele 302, **1042**
Einordnung im PSE 1042
Häufigkeiten 1042
Hydridaddukte
Nomenklatur 2024
Potentialdiagramme 1196
Trielene 1205
Trielhalogenide
gemischt-valente 1192
Trielhydroxide 1194
Säure-Base-Verhalten 1194
Trielide 1183
Bildungstendenz 1183
Trielmonochalkogenide 1197
Trielmonohalogenide 1193
Trieloxide 1196
matrixisolierte 1194
Trieloxidhalogenide
matrixisolierte 1194
Trielpentelide 1199
Triel-Salze
Beispiele 1195
Trielselenide 1197
Trielsesquichalkogenide 1197
Trielsulfide 1197
Trieltelluride 1197
Trieltrihalogenide 1190
Lewis-Säure-Eigenschaften 1191
Reaktivität 1190
Trielylene
Aren-Komplexe 1204
Stabilität 1205
Aromaten-Komplexe 1204
Cyclopentadienyl-Komplexe
Strukturen 1203
trien (Suffix) 2025
Triethylphenyl 917
Trifluordiiminium-Ion 703
Trifluorid 446
Trifluorphosphanmetallate 1795
Trifluorphosphan-Metallkomplexe 1794
Reaktionen 1795
Systematik 1795
Trigalliumheptachlorid 1192
Trigerman 1010
trigonale Bipyramide 319
trigonales Prisma 322
Trihalogenamine 694
Trihalogenborane 1097
Trihalogenphosphane 776
Trihydridomagnesat 1228
Trihydrogendiphosphate 805
Trihydroxohydroperoxoborat-Ion 1110
Trihydroxyboroxin 1105
Triimidosulfit 580
Triiodid 446
Molekülorbitale 359
Triiod-Kation 444
Triiodthyronin 440
Tri-*i*-propylphenyl 917
Trikieselsäure 956
triklin 128
Trikohlenstoffdioxid 901
Trikohlenstoffoctasulfid 902
Trikohlenstofftetranitrid 914
Trimangantetraoxid 1614
Trimercaptotrithiotriborinan 1111
Trimesitylmolybdän 1606
Trimetaphosphimsäure 814
Trimethaphosphate 806
Trimethylborat 1107
Trimethylchlorsilan 988
Trimethylenmethyl
a. Komplexligand 1844
Trimethylphosphan 818
Trimethylplatiniodid 1741
Trinatriumphosphat
chloriertes 468
Trinickeldisulfid 1716
Trinickeltetrasulfid 1716
Triniobiumoctahalogenide 1558
Trinitrate(III) 717
Trinitrid(1−) 658
Trinkwasser
Reinigung 526
Triorganylborane 1127
Triorganylboroxid 1129
Triorganylboroxine 1129
Triorganylrheniumdioxide 1633
Triorganylsilylgruppen
verbindungsstabilisierende Schutzwirkung 987
Triosen 909
Trioxadiborolane 1107
Trioxidan 524
Trioxodinitrat(II)-Ion 737
Trioxomangan-Ion 1619
Trioxygen 504
Trioxygen-Monokation 508
Trioxygenyl 508
Trip (Abk.) 917
Tripeldecker 1857
Tripelpunkt(e) 34, 546
Tripelsuperphosphat 800
Triperiodsäure (veralt.) 476
Triphan 1259
Triphenylborat 1107
Triphenylphenyl 917
Triphenylphosphan 818
Triphosphacyclopropen 761
***cyclo*-Triphosphan(3)** 768
Triphosphan(5) 760, 766
Triphosphatriborine 1125
Triphosphenid-Ion 774
Triphosphid(5−) 755
Triphosphin 821
Triphosphinin 820
Triphosphiran 768
Triphosphiren 761
Triphosphole 820
Triphosphorsäure 806
Triphylin 1259
Triplett 97
Triplett-Isonitrosowasserstoff 722
Triplett-Molekül 275
Triplett-Nitren 686
Triplett-Sauerstoff 353, 510
Energieniveauschema 509
Triplett-Tetrastickstoff 656
triprismo 2020
tris 2017
Tris (Abk.) 917
Tris(cyclopentadienyl)actinoide 1975
Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide 1946
Tris(diazo)cyclohexantrion 901
Tris(dimethylamino)boran 1118
Tris(diorganylboryl)amine 1118
Tris(pentafluorphenyl)boran 1128
Tris(trifluormethyl)boran 1128
Donoraddukte 1128
Tris(trimethylsilyl)methylcäsium 1298
Tris(trimethylsilyl)methylkalium 1297
Tris(trimethylsilylmethyl)molybdän 1605
Tris(trimethylsilyl)methylrubidium 1297
Tris(trimethylsilylmethyl)wolfram 1605
Trischwefel 551
Trischwefeldinitriddioxid 615
Trischwefeldinitridoxid 615
Trischwefeldinitridpentaoxid 616
Trischwefelhexafluorid 565
Trischwefelmonoxid 576
Trischwefelnitrid-Monoanion 611
Trischwefelnonaoxid 569
Trischwefelsäure
Halogenderivate 592
Trischwefeltetrafluorid 563, 564
Trischwefeltrinitrid-Monoanion 611
Trischwefeltrinitridtrihalogenide 614
Trischwefelwasserstoff 561
Triselenheptaoxid 637
Triselenocarbonate 908
Triselenokohlensäure 908
Triselensäure 640
Trisilaallen 998
Trisilan 936, 940
Trisilberoxid 1457
Trisilbertetraoxid 1462
Trisiliciumoctahalogenide 944
Trisiliciumtetranitrid 982
Trisilylamin 939
Trisilylarsan 939
Trisilylmethan 939
Trisilylstiban 939
Tristickstoff(III)-säure 717

Tristickstoffsauerstoffsäuren 736
Trisulfane 553
Trisulfatoplumbate 1026
Trisulfid(1−) 556
Trisulfid(2−) 556
Trisulfurylhalogenide 592
Trisyl 917
Trisylalkalimetalle 1297
Tritellurdichlorid 633
Trithiadiazenium-Dikation 610
Trithiadiazenium-Radikalkation 610
Trithiadiborolan-Ringe 1110
Trithiatriazenium-Kation 610
Trithiatriborinan-Ringe 1110
Trithiazylhalogenide 614
Trithiazyltrichloridtrioxid 616
Trithiazyltrifluoridtrioxid 616
Trithiocarbonate 908
Trithiokohlensäure 908
Trithiometaphosphat 801
Trithionsäure 598
Trithioperoxonitrit 610
Trithiostannate 1022
Tritium 273
  Darstellung 1260
  Geschichtliches 273
  Gewinnung 273
Tritium-Uhr 1914
Trityl-Kationen 890
Trivialnamen 2018
  weiter erlaubte 2024
Triwasserstoff 266
Triwasserstoff-Komplexe 1750
TRK-Werte 81
Trockenbatterie(n) 238, 1488
Trockeneis 895
Trockenlöschen 1243
Trockenverfahren 1139
Trocknen 11
Tröpfchenmodell
  d. Atomkerne 90, 1898
Troilit 1657
Trona 1290
Tropfsteine 1249
Tropopause 517
Troposphäre 517
Tropylium 1131, 1837
  a. Komplexligand 1868
Trouton-Konstante 709
Tryptophan 915
Tschugaeffs Reagens 1715
Tsi (Abk.) 917
Türkis 1165
Tufferden 950
Tuneptit 1582
Tungstein 1582
Tungsten (engl.) 1582
Tunnel-Effekt 673
Turmaline 963, 1043, 1162
Turnbullsblau
  lösliches 1650
  unlösliches 1650
Turnstile Rotation 782
Tutton'sche Salze 1551
Twist-Form 414
Tyndall-Effekt 167, 512
Tyrosin 915

U

UCl_3-Struktur 1970
überkapptes Oktaeder 322
überkapptes trigonales Prisma 322
Übergänge
  spinerlaubte 1371
  spinverbotene 1371
  strahlungslose 377
Übergangselemente
  Bestimmung der Wertigkeit 1313
  Ionenradien(2+) 1311
  Ionisierungsenergien 1312
  magnetische Momente 1313
  Metallatomradien 1311
Übergangskoeffizient 191
Übergangsmetallazide 1761
  Darstellung 1762
  Eigenschaften 1762
Übergangsmetallcyanide 1759
Übergangsmetalle 76, **1303**
  äußere 76, 1303
  binäre Hydridphasen 1744
  Boranate
    Systematik 1746
  Carbonyl-Komplexe 1780
  Dihalogenide 1754
  Dimetallclusterkomplexe
    Bindungsverhältnisse 1757
    Mehrfachbindungen 1757
    Strukturverhältnisse. 1757
  Disauerstoff-Komplexe 1766
  Distickstoff-Komplexe 1775
  Halogenierungen 1755
  Heptahalogenide 1752
  Hexahalogenide 1752
  Hydrido-Komplexe 1745
    Darstellung 1747
    Eigenschaften 1748
    einkernige (Tab.) 1746
    Strukturen 1745, 1746
  innere 76, 1303, 1877
  Metallate 1766
  Metallclusterkomplexe 1756
    Carbonyl-Typ 1756
    Halogenid-Typ 1756
  Monohalogenide 1754
  Nitrido-Komplexe 1773
  Normalpotentiale 1332
  organische n-Komplexe 1823, 1837
  organische σ-Komplexe 1833
  Pentahalogenide 1752
  Peroxide 1767
  Redoxstabilität
    best. Oxidationsstufen 1332
    n. Komplexierung 1333
  Sauerstoffverbindungen 1762
  späte 1306
  Stickstoffverbindungen 1771
  Superoxide 1767
  Tetrahalogenide 1752
  Trifluorphosphan-Komplexe 1794
  Trihalogenide 1753
  Wasserstoffverbindungen 1744
  wichtige Verbindungsklassen
Übergangsmetallfragmente
  isolobale 1380
Übergangsmetallhalogenide 1750
  Bindungsverhältnisse 1751
  Darstellung 1755
  Dehalogenierungen 1755
  Eigenschaften 1755
  Halogenidierungen 1755
  Halogeno-Komplexe 1756
    metallclusterfreie 1756
    metallclusterhaltige 1756
  m. Dimetallclustern 1753
  m. Metallclustern 1754
  Neigung z. Clusterbildung 1751
  Strukturen 1751
    unübliche 1751
Übergangsmetallhydride 1745
  Geschichtliches 1745
  Systematik 1746
Übergangsmetall-Komplexe 1316
Übergangsmetallmethyle
  Systematik (Tab.) 1826
Übergangsmetallnitride
  Darstellung 1771
  Eigenschaften 1773
  Strukturen 1772
  Überblick 1771
  Verwendung 1775
Übergangsmetallorganyle
  Darstellung 1827
  Eigenschaften 1827
  Oligomerisierungen
    Verknüpfungsarten 1826
  Stabilisierungsstrategien 1828
Übergangsmetalloxide
  Darstellung 1765
  Eigenschaften 1766
  nichtstöchiometrische 1763
  Strukturen 1763
  Systematik 1763
  Überblick 1762
Übergangsmetallsilicide 924
1. Übergangsreihe 1303
Übergangsstufen 372
Übergangszustand 372, 397
  Geometrie 404
Überlappung 348
Überlappungsintegral 348
Überspannung 233
Überträger 203
Ufosan 772
uid (Suffix) 2024
Ulexit 1043, 1108
Ullmannit 823, 1709
Ultrafiltration 167
Ultramarin-Blau 556
Ultramarine 971
Ultramarin-Farben 973
Ultramarin-Grün 556
Ultramikronen 167
Ultramikroskop 167
Ultraphosphate 807
Ultraphosphorsäuren 804
Ultraschall 167
Ultrastrahlung 1903
Ultraviolettspektroskopie 171
Umbra 1615, 1653
Umkristallisieren 10
Umlagerung
  Fischer-Hepp- 728
Umrechnungsfaktoren
  energetischer Größen 1997

Umschlagsbereich 200
Umsetzungen
doppelte 56
doppelte Lewis-Säure-Base- 255
Umwandlung
äußere 377
innere 377
martensitische 1643
Umwandlungspunkt 543
Umwandlungsspinne 1905
undeca 2017
***nido*-Undecaboran(15)** 1084
Undecahydrido-*arachno*-hexaboranat 1080
Undecahydrido-*closo*-undecaborat 1086
Undecaschwefeldinitrid 608
ungekürztes Periodensystem 76
UNILAC 1978
Universalindikatoren 201
universelle Gaskonstante 30
Universal Linear Accelerator 1978
Universum
Evolution 1917, 1919
Unschärferelation
Heisenberg'sche 331
Unter (veralt. Präfix) 2027
unterchlorige Säure 466
Unterglasurmalerei 981
Unterglasur-Scharffeuerfarben 982
up-Quarks 84
Uran 1948
Einordnung i. d. PSE 1964
elementares
Gewinnung 1950
Geschichtliches 1948
Gewinnung 1950
gravimetrische Bestimmung 1971
Mineralien 1949
Name 1948
neutronenind. Kernspaltung 1915
Uranblei 1885
Uranbombe 1926
Urandioxid
Gewinnung 1950
Uranglimmer 1949
Uraninit 1949
Uranisotope
Trennverfahren 1926
Urankernzerfall
Spaltprodukte 1916
Urannuklid $^{235}_{92}$U
Anreicherung 1951
Uranocen 1976
Uranothorit 1949
Uranpecherz 1949
Uranreaktor
erster künstlicher 1923
natürlicher 1923
Uranyldinitrat-Hexahydrat 1974
Uranylverbindungen 1974
Uran-Zerfallsreihe 1884, 1965
Uratmosphäre 515
Urbausteine 84
Ureasen 1720
Uridintriphosphat 809
Urkilogramm 1697, 1996
Urknall 259, 1919
Urkosmos 1920
Urmeter 1697, 1996
Ursuppe 516, 915
UV-Spektren
einiger Komplexe 1369
Uviolglas 977
Uwarowit 963

V

Vakuum-Exsiccator 12
Valence-Bond-Theorie 339, 1349
Valence shell electron pair repulsion 139, 313
Valentinit 823, 847
Valenz
Elektronentheorie 112
Valenzbänder 176, 1422
Valenzschwingungen
i. Carbonylgruppen 1788
Valenzstrichformel 133
Valenzstruktur-Methode 339
Valenzstruktur-Theorie 339, 1349
d. Komplexe 1349
Valenztautomerie 772
Valenzzustand 142, 364
Valin 915
Vanadate(V)
Ionenarten u. pH-Wert 1546
Vanadinit 1542
Vanadismus 1542
Vanadium 1542
-erze 1542
chemische Eigenschaften 1543
Darstellung 1543
Geschichtliches 1542
in Verbindungen 1544
Isotope 1543
Koordinationszahlen 1544
Legierungen 1544
Name 1542
organische Verbindungen 1552
Oxidationsstufen 1544
physikalische Eigenschaften 1543
Physiologisches 1542
Potentialdiagramme 1544
Verwendung 1544
Vorkommen 1542
Vanadium(II)-Ion 1551
Vanadium(II)-organyle 1552
Vanadium(II)-Verbindungen 1550
Komplexe 1551
Vanadium(III)-Ion 1551
Vanadium(III)-organyle 1552
Vanadium(III)-Verbindungen 1550
Komplexe 1551
Vanadium(IV)-chalkogenide 1548
Vanadium(IV)-organyle 1552
Vanadium(IV)-Verbindungen 1547
Vanadium(V)-chalkogenide
Strukturen 1546
Vanadium(V)-Verbindungen 1545
Vanadiumalaune 1165
Vanadiumboride 1552
Vanadiumbronzen 1546, 1766
Vanadiumcarbide 1552
Vanadiumdihalogenide 1550
Vanadiumdioxid 1548
Vanadiumglimmer 1542
Vanadiumgruppe 1307, **1542**
Elemente der
Vanadiumgruppe (Fortsetzung)
Häufigkeiten 1542
vergleichende Betrachtungen 1555
Vanadiumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1545
Vanadiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1545
Vanadiumhydrid 1550
Vanadiummonoxid 1551
Vanadiumnitride 1552
Vanadiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1545
Vanadiumpentafluorid 1545
Vanadiumpentaoxid 584
Vanadiumphosphide 1552
Vanadium-Rutil-Schwarz 1528
Vanadiumsilicide 1552
Vanadiumstahl 1543
Vanadiumtetrabromid 1547
Vanadiumtetrachlorid 1547
Vanadiumtetrafluorid 1547
Vanadiumtrihalogenide 1550
Vanadiumverbindungen
niedrigwertige 1550
Vanadocen 1851
Vanadyl(IV)-Kation
Komplexe 1549
Vanadyl(IV)-Salze 1548
Vanadyl(V)-Ion 1546
Vanadyl(V)-Komplexe 1546
van-der-Waals-Kräfte 157
van-der-Waals-Legierungen 393
van-der-Waals-Radien 99
einiger Elemente (Tab.) 99
Tabelle 2002
Vanthofit 1288
Variationsprinzip 339
Vaskas Komplex 1701
VASSILISSA 1978
Vaterit 1237, 1249
VB-Theorie 339, 1349
Venezianischrot 1653
Venusatmosphäre 541
Verbindung(en) 13
aliphatische
Name 887
aromatische 887
binäre
Nomenklatur 2019
deuterierte
Physiologisches 533
Einlagerungs- 282, 1772
Einschluss- 876
Elektronenmangel- 155, 1060
erste metallorganische 854
erster Ordnung 113, 150
halbmetallorganische 1496
Halbsandwich- 918, 1860
höherer Ordnung 151
homologe 76
hyperkoordinierte 366
hypervalente (veralt.) 935
Intercalations- (veralt.) 1772
intermetallische 120, 1408
interstitielle 282, 1772
Koordinations- 151
metallorganische 916, 1496
Definition 1823
Geschichtliches 916
in weiterem Sinne 916

Verbindung(en)
metallorganische (Fortsetzung)
Kohlenwasserstoffreste 916
Verbindungstypen 917
m. Metall-Kohlenstoff-Bind. 312
nichtdaltonide 1763
nichtstöchiometrische 131, 1401, 1763
organische 863
Nomenklatur 2017
Organometall- 916
Sandwich- 918
trinäre
Nomenklatur 2019
Verbindungsbegriff 12
Verbindungsstrukturen
Nomenklatur 2020
Verblaserösten 1004, 1435
Verbrennung
elektrochemische 269
stille 502
Verbrennungsgase
Reinigung 711
Verbrennungsruß 867
Verbundwerkstoffe
Keramik-Metall- 979
Nanopartikel- 1430
Verchromen 1565
Verdampfen 8
Verdampfungsenthalpie(n) 33, 709
Actinium (Tab.) Taf. V
Actinoide (Tab.) Taf. V
Hauptgruppenelem. (Tab.) Taf. III
Lanthan (Tab.) Taf. IV
Lanthanoide (Tab.) Taf. V
Nebengruppenelem. (Tab.) Taf. IV
Verdichten 8
Verdoppelungszeit 1926
Verdünnung
Einfluss a. d. Reaktionsgeschw. 374
unendliche 206
Verfahren
Acheson- 866, 984
Aerosol- 1431
Alkazid- 558
aluminothermisches 1142
Amalgam- 434
amerikanisches 1491
Ammoniaksoda- 1290
Andrussow- 912
Anthrachinon- 534
BASF- 719
Bayer- 675, 676, 1138
Bessemer- 1641
Billiter- 435
Birkeland-Eyde- 708
Bleikammer- 586
Brin'sches Bariumperoxid- 499
Calutron- 66
Carbonitric- 800
carbotherm. Reduktions- 982
Casale- 664
Castner- 866, 1272
Castner-Keller- 912
Claude- 664
CZ- 920
Deacon- 436
Degussa- 912
Diamond- 435
Verfahren (Fortsetzung)
Diaphragma- 434
Diimid- 982
Doppelkontakt- 585
Elektrolichtbogen- 1642
elektrothermisches 745
Eloxal- 1142
Fauser- 664
Floating-Zone- 920
Frank-Caro- 1248
französisches 1491
Frasch- 541
FZ- 920
Girbotol- 558
Glocken- 434
Good-Year-SD- 1170
Griesheimer 435
Haber-Bosch- 662
Hargreaves- 452
Herdfrisch- 1641
Hooker- 435
Hydrimet- 295, 1521
Hydrothermal- 950
Imperial-Smelting- 1485
Iventa- 719
Kellogg- 664
Kontakt- 583
LD- 1640
Leblanc- 452, 1290
Linde- 499
Linz-Donauwitzer- 1640
MCZ- 920
Membran- 434
Mitteltemperatur- (F-Darstellung) 431
MOCVD- 854
Möbius- 1454
Mond- 1710
Mont-Cenis- 664
Müller-Kühne- 1252
Nitridierungs- 982
Ostwald- 730
Pauling- 708
Pechiney-Ugine-Kuhlmann- 675, 676
Peracidox- 586
Polzenius-Krauss- 1248
Quecksilber- 434
Raschig- 675
Röstreaktions- 1004
Röstreduktions- 1004
Schlesinger- 1072
Schönherr- 708
Schrott- 1642
SCR- 711
Serpek- 1166
Shell- 263
Siemens-Martin- 1641
silicothermisches 1226
Solvay- 1290
Sulfacid- 586
Sulfonitric- 800
Texaco- 263
Thermit- 1564
Thomas- 1640
Trocken- 1139
van Arkel und de Boer 1522
von M.C. Marignac 1553
von Rochow/Müller 988
Weldon- 436
Verfahren (Fortsetzung)
Wellmann-Lord- 586
Windfrisch- 1640
Wirbelschicht- 584
Ziegler-Natta-Niederdruck- 1170
Zink-Schachtofen- 1485
Vergiftung
d. Katalysators 204
verglüht 981
Vergüten
v. Stahl 1640
verkleinerte Atomorbitale 349
Verkokung 263, 866
Verkupferung
elektrolytische 1449
Vermehrungsfaktor
eines Reaktors 1923
Vermiculit(e) 969, 970, 1137
Verolung 1159
Verpuffung 390
1,2-Verschiebungen
metallotrope 987
Verschiebungssatz 1883
von Sommerfeld-Kossel 107
Verschnittmittel 969
Versilberung 1455
Anreibe- 1455
chemische 1455
galvanische 1455
Verteilungschromatographie 11
Verteilungsgesetz 195
Verteilungskoeffizient 196
Vertikalebenen 184
verwittert 1289
Verwitterung 528, 808
chemische 1137
Verzerrung
Gleit-Falt- 1862
slip-fold- 1862
Verzinken 1487
verzinkt 1644
VF_3-Struktur 1517, 1550
VF_4-Struktur 1550
Viehsalz 1281
Vierelektronenprozesse
erlaubte 403
verbotene 403
Vierfachbindung
zw. Metallatomen 1603
Vierzentren-Dreielektronen-Bindung(en) 360
Vierzentren-Zweielektronen-Bindung(en) 360
Villiaumit 430
Vinylogene 1845
Violeo (Präfix) (veralt.) 1316
Virginium 1270
Virialsatz 329
Virialtheorem 329
vis vitalis 672
Vitallium 1682
Vitamin B_{12} 1693
Vitreosil 954
Vitriolbleierz 1024
Vitriole 1232
Vitriolluft 498, 583
Vitriolöl 583
Vitrole 583
Vivianit 744, 1636
vollentsalzt 527

Vollraumreaktor 663
Volt
Definition 1997
Volumengesetz
chemisches 21
Vorlage 9
Voroxid 1491
Vorsilben
von Teilen 1996
von Vielfachen 1996
Vorstecktuten 1485
Vorstufen
präreaktive 447
Vortmann'sche Sulfate 1688
Vorwärmzone 1639
Vrbait 1179
VSEPR-Modell 139
Strukturvorhersagen 313
VSEPR-Regeln
Anwendungen 316
Ausnahmen 323
Ergänzungen 324
ideale Strukturen 314
reale Strukturen 315
Vulkanite 958
Vulkanzement 1258

W

Wackenroder'sche Flüssigkeit 598
Wackenroder Schwefel 598
Wacker-Hoechst-Prozess 1731, 1741
Wade-Mingos'sche Regel 1060
Wade'sche Regeln 926, 1059
Wärme
freie 49
gebundene 49
Wärmeaustauscher 1280
Wärmekapazität
molare 40
spezifische 40
Wärmespeicher 1229, 1280
Wafer 920
Walden'sche Umkehr 400
Waldsterben 522
Walsh-Diagramm 357
Wannagat-Salz 989
Wannen-Form 414
Wannöfen 977
Waschflasche 11
Waschgold 1467
Wasser
Anomalien 529
chemische Eigenschaften 530
chemische Spaltung
durch Eisen 261
durch Kohlenstoff 261
de-ionisiertes 528
Eigendissoziation 201
Eispunkt 35
elektrochemische Spaltung 260
Elektrolyse 260
elektrolytische Zerlegung 17
Geschichtliches 525
hartes 1250
Ionenprodukt 201
Kreislauf des 526
leichtes
Kenndaten (Tab.) 533
Wasser (Fortsetzung)
Molekülorbitale
Dichtevert. d. Elektronen 356
Nachweis kleiner Mengen 1449
nivellierender Effekt 248
physikalische Eigenschaften 528
quantitative Bestimmung 533
Redox-Verhalten 532
Reinheitsprüfung 528
Reinigung 526
Reinigung von eisenhaltigem 1656
Säure-Base-Verhalten 531
schweres 273, 533
Kenndaten (Tab.) 533
sehr hoher Reinheit 527
stärkste Base in 248
stärkste Säure in 248
Strukturverhältnisse 529
superschweres 533
Kenndaten (Tab.) 533
Synthese 17
teilenthärtetes 527
teilentsalztes 527
thermische Spaltung 260
thermisches Verhalten 530
vollkommen reines 528
Vorkommen 525
weiches 1250
z. Def. v. Maßeinh. 528
Zustandsdiagramm 35
Wasserbleyerde 1582
Wassergas 262, 662, 896
Wassergläser 974
feste 974
flüssige 974
Verwendung 974
Wasserhärte 1250
Wasserkalk 1258
Wassermörtel 1256, 1257
Wasseroligomere
Strukturverhältnisse 529
Wasserstoff 259
-speicher 1228
Aktivierung v. molekularem 1750
als Füllgas 264
Anregung i. d. Plücker-Röhre 105
atomarer 271
Eigenschaften 272
Langmuir'sches Darstellungsverfahren 272
Rekombination 272
Wood'sches Darstellungsverfahren 271
Balmer-Spektrum 105
Best. v. aktivem Verbindungs- 1236
Brennbarkeit 267
Darstellung 260
Dichte 264
Diffusionsvermögen 265
Geschichtliches 259
Gewinnung von reinem 295
höchstreiner 264
i. d. Erdatmosphäre 521
Isotope 260
Koordinationszahlen 277
kritische Daten 264
leichter 273
phys. Eigenschaften (Tab.) 274
Wasserstoff (Fortsetzung)
Löslichkeit 265
in Metallen 282
in Pd 1724
metallische Form 265
Nachweis 1728
negativiertester 285
Oxidationsstufen 277
phosphorgebundener
Oxidationsstufe 789
physikalische Eigenschaften 264
positiviertester 285
Redox-Verhalten 267
Redoxkraft 232
reiner 263
Säure-Base-Verhalten 266
Scheibenmodell 90
schwerer 273
phys. Eigenschaften (Tab.) 274
Status nascendi 272
superschwerer 273
phys. Eigenschaften (Tab.) 274
Testreaktion auf 269
thermisches Verhalten 265
Transport 264
Überspannung 237
Verwendung 269
Vorkommen 259
Wärmeleitvermögen 265
Wasserstoffatom(e)
Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen 338
Bindungsmodell 328
Energieäquivalent
Zahlenwert 1993
Ionisierungsenergie
Zahlenwert 1993
Kugelmodell 331
relative Masse
Zahlenwert 1993
Ruhemasse
Zahlenwert 1993
Scheibenmodell 90
Wellenfunktion
1s-Orbital 330
Wasserstoff-Atombindungen 285
Wasserstoffatomelektron(en)
Aufenthaltswahrsch. 330
durchschn. Elektronendichte 330
Konturliniendiagramm 336
mittlere Ladungsdichte 330
Oberschwingungen 336
Wellenfunktionen 334
1s-Wasserstoffatomorbitale
promovierte 349
verkleinerte 349
Wasserstoffaustausch 290
Wasserstoffbombe 1927
Wasserstoffbrücken 160, 285
agostische 165
anionische 155, 164
Bindungsverhältnisse 161
Energieverhältnisse 162
gegabelte 161
Geschichtliches 160
inverse 164
kationische 160
Strukturen 161
Typen 164
ungegabelte 161

Wasserstoffbrücken-Assoziate 160
Wasserstoffbrückenbindung(en) 160
Definition 161
Dissoziationsenergien (Tab.) 163
experiment. Hinweise a. 161
in Biomolekülen 163
modifiziertes Modell 161
Wasserstoffdarstellung
im Laboratorium 262
Wasserstoffdiffusion 290
1s-Wasserstoffelektron
Elektronendichteverteilung 331
2s-Wasserstoffelektron
Elektronendichteverteilung 331
Wasserstoffenergiewirtschaft 295
Wasserstofffusion 1917
Wasserstoffgewinnung
aus Kohlenwasserstoffen 263
aus Wasser 260
Wasserstoff-Ionen 54
Wasserstoffionen-Exponent 199
Wasserstoffionen-Konzentration
aktuelle 212
potentielle 212
Wasserstoff-Kationen 266
Wasserstoffkerne
bel. Energieinhalts 1902
Wasserstoff-Komplexe
klassische 1746
nichtklassische
Bindungsverh. 1748
Strukturen 1748
Wasserstoffl ücke 1610, 1647, 1683
Wasserstoffmolekül(e)
Bildung
Verlauf der Gesamtenergie 344
Bindungsorbital 340
Dissoziationsenergie 345
Energieniveau-Schema 350
MO-Betrachtungsweise 347
n. VB-Theorie 340
Nullpunktsenergie 345
σ-Molekülorbital
Gestalt 345
Wasserstoffmolekül-Ion 350
Wasserstoffperoxid
analyt. Nachweis 537
chemische Eigenschaften 535
Darstellung 534
Geschichtliches 534
in der Knallgasreaktion 392
Mech. v. O-Übertragungen 537
phys. Eigenschaften 535
Physiologisches 534
Reagens auf 1527
Redox-Verhalten 537
Säure-Base-Verhalten 538
Salze 539
stufenweise Reduktion 538
Substitutionstypen 537
Verwendung 539
Zerfall 535
Wasserstoff-Redoxexponent 233
Wasserstoffspeicher 1530
Wasserstoffspeicherung 295
Wasserstoffspektrum
Serien 107
Wasserstofftank 295
Wasserstoffverbindungen 276
berechnete Strukturen (Tab.) 368
Wasserstoffverbindungen
(Fortsetzung)
Bildungsenthalpien 290
Bindungsverhältnisse 283, 285
Bindungswinkel 365
Tabelle 318
chemische Eigenschaften 290
Darstellung 285
durch Hydridolyse 288
durch Hydrogenolyse 285
durch Protolyse 287
Dichte 289
elektrische Leitfähigkeit 289
Flüchtigkeit 288
geladene 279
Hauptgruppenelemente 278
kovalente 283
Löslichkeit 289
metallartige 282
Nebengruppenelemente 279
nichtstöchiometrische 279
physikalische Eigenschaften 288
Reaktionszwischenprod. 278
salzartige 280
Stöchiometrien 277
Strukturdaten 284
Strukturverhältnisse 280, 282
thermisches Verhalten 290
Verwendung 295
Wasserstoffmobilität 290
wasserstoffverbrückte 284
Wasserstoffverbrennung 1917
Watt
Definition 1997
Wavellit 744
WCA 256
WC-Struktur 1772
Weakly-Anionen 1599
Weakly Coordinating Anions 256
Weakly-Ion 1600
Wechselwirkung(en)
agostische CH- 1833
direkte magnetische 1417
elektromagnetische 86
elektroschwache 86
schwache 86
starke 86
Wegwerfbatterien 238
Weichblei 1007
Weichferrite 1657
Weichheit 158
Weichlot 1006
Weichporzellan 981
Weinholdgefäß 500
Weinsäure
Salze 1447
Weinstein 1447
Weißblech 1003, 1006, 1487, 1644
Weißbleierz 1003, 1024
Weiße Zwerge 1920
Weißgold 1469
Weißguss 1645
Weiss-Konstante 1414
Weißmessing 1438
Weißnickelkies 822, 1709
Weißpigment(e) 978, 1528
TiO_2 1539
Weiss'scher Bereich 1417
Weißspießglanz 823, 847
Weißteig 1649
Weißzement 1257
Weldon-Verfahren 436
Wellen
elektromagnetische
Spektrum 171
Wellenfunktion 335
Anpassung 339
exakte 339
Zweielektronen- 340
Wellenlänge 173
Wellenmechanik 328
Wellenzahl 100, 173
Welle-Teilchen-Dualismus 101
Wellmann-Lord-Verfahren 586
Weltzeitsekunde 1996
Werkblei 1004, 1453
Werkzeugstähle 1640, 1645
Werner'sche Theorie 1349
Wertigkeit(en) 132
elektrochemische 219
koordinative 151
Nomenklatur 2020
Wertigkeitsunterschied 219
Wetter 520
Whiskers 967
Widerstand
Einheit des elektrischen 1499
Widia 1682
Widiametall 1584
Wiederaufbereitung
v. Kernbrennstoffen 1925
Wilke-Prozess 1721
Wilkinsons Katalysator 1701, 1706
Wilson-Kammer 1906
Wind 1638
Winderhitzer 1638
Windformen 1638
Windfrisch-Verfahren 1640
Windsichten 6
Wirbelbett 584
Wirbelgut 584
Wirbelschicht 584
zirkulierende 584
Wirbelschichtreaktor 585
Wirbelschicht-Verfahren 584
Wirksamkeit
relative biologische 1892
Wirkung
oligo-dynamische 1456
Wismut (veralt.) 822
Witherit 1237, 1253
Wittichenit 823
Wittig-Reaktion 817, 821
Woframpentafluorid 1587
Wolfatit 527
Wolfram 1582
-erze 1582
Carben-Komplexe 1605
Carbin-Komplexe 1605
chemische Eigenschaften 1583
Darstellung 1583
Geschichtliches 1582
Herst. v. Glühdrähten 1583
Hydridderivate 1586
in Verbindungen 1584
Isotope 1582
klassische Komplexe 1602
Koordinationszahlen 1585
Metallcluster 1603
Modifikationen 1583

Wolfram (Fortsetzung)
Name 1582
nichtklassischeKomplexe 1603
Nitridometallate 1602
Oxidationsstufen 1584
physikalische Eigenschaften 1583
Physiologisches 1582
Potentialdiagramme 1584
Verbindungen 1586
Verwendung 1584
Vorkommen 1582
Wolfram(VI)-phosphide 1602
Wolfram(VI)-trihalogenidnitride 1602
Wolframate(VI) 1591, 1594
Komplexbildungsreaktionen 1594
Kondensationsreaktionen 1594
Redoxreaktionen 1595
Wolframblau 1591, 1766
Wolframbronzen 1595
Wolframcarbid 1601
Wolframchalkogenide 1590, 1600
Wolframdibromid 1588
Wolframdichlorid 1588
Wolframdiiodid 1588
Wolframdioxid 1592
Wolframdisulfid 1600
Wolframgruppe 1307
Wolframhalogenide
Cluster 1589
Halogenido-Komplexe 1587
phys. Kenndaten (Tab.) 1588
Strukturen 1589
Wolframhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1588
Wolframhexaalkoxide 1587
Wolframhexaazid 1590
Wolframhexabromid 1587
Wolframhexachlorid 1587
Wolframhexafluorid 1587
Wolframhexaisothiocyanat 1590
Wolframmischoxide 1591
Wolframnitride 1601
Wolframocker 1582
Wolframorganyle 1605
a. Katalysatoren 1606
Wolframoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1588
Wolframpentachlorid 1587
Wolframpentelide 1601
Wolframsäure 1591
Wolframselenide 1600
Wolframsulfide 1600
Wolframtelluride 1600
Wolframtetrachlorid 1587
Wolframtetrafluorid 1587
Wolframtribromid 1588
Wolframtrichlorid 1587
Wolframtrichloridnitrid 1587
Wolframtrioxid 1590
Hydrate 1591
Strukturen 1591
Wolframtriselenid 1600
Wolframtrisulfid 1600
Wolframverbindungen
niedrigwertige 1586
Wolfsbergit 823
Wolken 526
α-Wollastonit 963
***β*-Wollastonit** 964
Wolle
keramische 977
Wood'sches Metall 827
Woodward-Hoffmann-Regeln 402
W-Typ
Metallstrukturen 119
Würtz-Reaktion 1033
Wüstit 1637, 1765
Wüstit-Phase 1652
Wulfenit 1003, 1582
Wurtzit 1483
Wurtzit-Struktur 127, 1493

X

Xantho (Präfix) (veralt.) 1316
Xanthogenate 908
Xantophyllit 969
1X-Einheit (veralt.) 1996
Xenon 418
Massenspektrum 66
technische Gewinnung 418
Vorkommen 417
Xenon(II)-fluorid 423
Xenon(II)-Kohlenstoffverbindungen 429
Xenon(II)-oxid 428
Xenon(IV)-fluorid 424
Xenon(IV)-Kohlenstoffverbindungen 429
Xenon(IV)-oxid 428
Xenon(VI)-fluorid 424
Xenon(VI)-oxid 426, 428
Xenon(VIII)-oxid 427
Xenondifluoriddioxid 427
Xenondifluoridoxid 427
Xenondifluoridtrioxid 428
Xenondihydroxid 428
Xenondiorganyle 429
Xenonfluoridoxide 427
Xenon-Gold-Bindungen 429
Xenon-Kohlenstoff-Bindungen 429
Xenon-Quecksilber-Bindungen 429
Xenon-Sauerstoff-Bindungen 428
Xenon-Stickstoff-Bindungen 428
Xenontetrafluoriddioxid 428
Xenontetrafluoridoxid 427
Xenotim 1513, 1930
Xerographie 620
Xerox-Kopierer 620
Xe-Struktur
La^{3+}-Ionen 1879
Xifengit 1659
Xonolith 965
X-Prozess 1921
X-rays 108
X-ray structure 128
Xyl (Abk.) 917
Xylolith 1231
Xylyl 917

Y

YCl_3-Struktur 1573
yellow cake 1950
YF_3-Struktur 1517
yl (Suffix) 2024
yliden (Suffix) 2023
ylium (Suffix) 2024
Ytong 1256
Ytterbit 1928
Ytterbium 1929
Geschichtliches 1929
Name 1929
Yttererde 1513, 1928
Yttererden 1513, 1930
Yttrium 1513
anorg. Verbindungen 1517
Darstellung 1514
Geschichtliches 1513
in Verbindungen 1516
Isotope 1514
Name 1513
organische Verbindungen 1519
Verwendung 1515
Vorkommen 1513
Yttriumeisengranat 1657
Yttriumsulfat 1518

Z

Zähligkeit 151, 1315
Zähnigkeit
der Liganden 1318
Zahl(en)
Avogadro'sche 42
doppelt-magische 89
Hauptquanten- 90
magische 89, 1898
Multiplikativ- 2017
Zahlworte
griechische 2017
Zechsteinkalk 1271
Zeise'sches Salz 1740
Zeitreaktionen 475
Zeitskala
biologischer Vorgänge 377
historischer Vorgänge 377
phys. u. chem. Vorgänge 376
Zelig 1182
Zellen
galvanische 237
Zement(e) 1255, 1257
Einstellung des Kalkgehaltes 1258
Verwendung 1258
Zementieren 1435
Zementkalk (veralt.) 1258
Zementklinker 1257
Zementkupfer 1435
Zementleim 1257
Zementpaste 1257
Zementphasen 1257
Zenti (Präfix) 1996
Zentralionenbanden 1369
Zentrifuge 6
Zentrifugengläser 6
Zentrifugieren 6
Zentrum
pseudoasymmetrisches 766
Zeolith A 527
Zeolithe 971
Darstellung 973
künstlich gewonnene 971
Katalysatoren 973
Struktur 972
Verwendung 972

Zeolithe Secones Mobile 971
Zerewitinow
Methode nach 1236
Zerfall
radioaktiver 1887
Aktivität 1895
Energieinhalt 1887
Geschwindigkeit 1894
Mechanismus 1897
natürlicher 1883
α-Zerfall 1883, 1913
Energieverhältnisse 1888
β-Zerfall 1883
Energieverhältnisse 1888
β^+-Zerfall 1883, 1884, 1913
e^--Zerfall 1888
Zerfallskonstante 1894
Zerfallsreihen 1884
Actinium- 1884
Anfangsglieder 1884
Endglieder 1885
künstliche 1884, 1965
Neptunium- 1884
Tabellen 1885
Thorium- 1884
Uran- 1884
Zwischenglieder 1885
α-Zerfallsreihen 1979
Zerodur 977
Zersetzung
elektrolytische 58, 234, 236
fraktionierende
z. Lanthanoidtrennung 1932
Zersetzungsspannung 236
Z-Form 412
Zick-Zack-Röhren 876
Ziconium(IV)-cyanid 1538
Ziegeleierzeugnisse 980
Ziegelgut 980
Ziegler-Natta-Katalysatoren 1170, 1532
Ziegler-Natta-Niederdruckverfahren 1170
Ziegler-Prozess 1168
Zinckenit 823
Zink 1483
chemische Eigenschaften 1487
Darstellung 1484
Elektrolyt- 1485
-erze 1483
Fein- 1485
Geschichtliches 1484
gravimetrische Bestimmung 1493
in der Biosphäre 1495
in Verbindungen 1488
Isotope 1484
Koordinationszahlen 1489
Legierungen 1488
Nachweis 1689
Name 1484
organische Verbindungen 1496
Oxidationsstufen 1488
physikalische Eigenschaften 1486
Physiologisches 1484
Potentialdiagramme 1489
Roh- 1485
sehr reines 1487
Verwendung 1488
Vorkommen 1483
Zink(I)-Verbindungen 1495
Zink(II)-Verbindungen 1489
Zinkacetat 1493
Zinkamalgame 1500
Zinkate 1492
Zinkblende 540, 1483
Zinkblende-Struktur 127, 1493
Zinkboranat 1490
Zink-Brom-Batterie 1488
Zinkcarbid 1495
Zinkchalkogenide 1491
phys. Kenndaten (Tab.) 1490
Zinkcobaltatspinell 1689
Zinkdialkyle
Geschichtliches 1496
Zinkdiazid 1491
Zinkdichlorid 1490
Zinkdicyanid 1491
Zinkdihydrid 1489
Zinkdihydrogenphosphat 1493
Zinkdihydroxid 1492
Zinkdiorganyle 1496
Derivate 1497
Strukturen 1496
Zinkdiphosphat 1493
Zinkdruckguss 1488
Zinkerze 1483
Zink-Finger-Proteine 1495
Zinkgruppe 1307, **1483**
Eigenschaftstrends 1501
Zinkgruppenelemente 1483
Außenelektronen 1483
Häufigkeiten 1483
σ-Metallorganyle
Eigenschaften 1254
Zinkhalogenide
Eigenschaften 1490
phys. Kenndaten (Tab.) 1490
Strukturen 1490
Zink-Kohle-Batterie 1488
Zink-Kupfer-Element
galvanisches 221
Zink-Kupfer-Paar 1487
Zink-Luft-Batterie 1488
Zink-Mangan-Batterie 1488
Zink-Muffelofen 1486
Zinknitrat 1493
Zinkocen 1853
Zinkoxid 1491
Thermochromie 1491
Verwendung 1492
Zinkpentelide 1494
Zinkperchlorat 1493
Zinkperoxid 1492
Zinkphosphat 1493
Zink-Quecksilber-Batterie 1488
Zinksalben 1492
Zink-Salze 1492
Zink-Schachtofen-Verfahren 1485
Zinkschaum 1453
Zinkselenid 1493
Zinkspat 863, 1483
Zinkspinell 1162
Zinksulfat 1492
Zinksulfid 1493
Verwendung 1494
Zinksulfit 1493
Zinktellurid 1493
Zinkvitriol 1492
Zinkweiß 1491, 1492
Zinn 1002
α- 1005
Zinn (Fortsetzung)
β- 1005
Chalkogenverbindungen 1016
chemische Eigenschaften 1005
Clusterbildungstendenz 1009
Darstellung 1003
Geschichtliches 1002
graues 1005
Halogenverbindungen 1011
in Verbindungen 1009
Isotope 1003
Koordinationszahlen 1009
Legierungen 1006
moiriertes 1005
Name 1002
niedrigwertige Kationen 1007
organische Verbindungen 1028
Oxidationsstufen 1009
Pentelide 1017
physikalische Eigenschaften 1005
Physiologisches 1002
Strukturen 1005
Verwendung 1006
Vorkommen 1003
Wasserstoffverbindungen 1009
weißes 1005
Zinn(II)-Lösungen
Ionenarten i. H_2O 1020
Zinn(II)-nitrat 1021
α-Zinn(II)-oxid 1020
β-Zinn(II)-oxid 1020
Zinn(II)-perchlorat 1021
Zinn(II)-phosphate 1021
Zinn(II)-Salze 1020
organischer Säuren 1021
Zinn(II)-sulfat 1021
Zinn(IV)-nitrat 1021
Zinn(IV)-phosphinat 1021
Zinn(IV)-Salze 1021
Zinn(IV)-sulfat-Dihydrat 1021
Zinn-Allotrope 1007
Zinnamalgam 1500
Zinnasche 1005
Zinnbronzen 1438
Zinnbutter 1016
Zinnchalkogenide 1016, 1020
Eigenschaften (allgem.) 1017
phys. Kenndaten (Tab.) 1018
Strukturen 1018
Zinnclusterverbindungen 1033
Zinndihalogenide
Darstellung 1013
Halogeno-Komplexe 1015
Redox-Verhalten 1014
Säure-Base-Verhalten 1014
Strukturen 1014
thermisches Verhalten 1014
Verwendung 1015
Zinndihydroxid 1020
Zinndioxid 1021
Verwendung 1021
Zinndioxid-Hydrate 1021
Zinndisulfid 1022
Zinnfolie 1005
Zinngeschrei 1005
Zinnhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1012
Strukturen 1011
Zinnkies 1003
Zinn-Komplexe 1008

Zinnmonosulfid 1022
Zinnmonoxid 1020
Modifikationen 1020
Zinnober 540, 1497, 1508
Zinnorganyle
Geschichtliches 1028
Physiologisches 1028
Verwendung 1032
Zinnoxid-Hydrat 1020
Zinnpest 1005
α-Zinnsäure (veralt.) 1021
β-Zinnsäure (veralt.) 1021
Zinnsalz 1013
Zinnstein 1021
Zinntetrachlorid 1016
Zinntetrahalogenide 1016
Zinnwaldit 1137
Zinnwasserstoffe 1010
Zintl-Ionen
tetrelhaltige 1007
Zintl-Phasen 925, 1007, 1408
Mischkristallbildung 927
Strukturen 925
ternäre 925, 1199
Zirconate(IV) 1539
Zirconium 1533
chemische Eigenschaften 1534
Darstellung 1534
Geschichtliches 1533
hafniumhaltiges 1534
in Verbindungen 1535
Isotope 1534
Koordinationszahlen 1535
Name 1533
organische Verbindungen 1540
Oxidationsstufen 1535
physikalische Eigenschaften 1534
Physiologisches 1534
Potentialdiagramme 1535
reactor grade 1534
Verwendung 1535
Vorkommen 1533
Zirconium (Fortsetzung)
Wasserstoffverbindungen 1536
Zirconium(IV)-boranat 1536
Zirconiumchalkogenide 1538
Strukturen 1539
Zirconiumdichloridoxid 1539
Zirconiumdihydrid 1536
Zirconiumdioxid 1538
Zirconiumhalogenide
Komplexe 1538
phys. Kenndaten (Tab.) 1537
Strukturen 1537
Zirconiumnitride 1540
Zirconiumorganyle
a. Katalysatoren 1541
Zirconiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1537
Zirconiumpentelide 1540
Zirconium-Salze
basische 1539
Zirconiumsulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1537
Zirconiumtetrachlorid 1538
Zirconiumtetraorganyle 1540
Zirconiumtetrelide 1540
Zirconiumtrielide 1540
Zirconocen 1853
Zirconylchlorid 1539
Zirconylchlorid-Octahydrat 1539
Zirkon 963, 1533
Zirkone 1162
Zirkonerde 1533
Zirkoniumdioxid
Verwendung 1539
Zirkularbeschleuniger 1901
ZMS 971
α-$ZnCl_2$-Struktur 1490
Zone
verbotene 1422
Zonenschmelzen
tiegelfreies 920
ZrI_2-Struktur 1537
ZrI_3-Struktur 1537
Zucker 909
Zündholzfabrikation 753
Zündkirsche 1142
Zündung
eines Reaktors 1924
Zuschläge 1638
Zustand
angeregter 104
bahnartiger 94
superflüssiger 419
superfluider 419
e-Zustände 1360
Zustandsdiagramm(e) 33, 546
Eisen-Kohlenstoff 1643
Eisen-Stickstoff-System 1772
Wasser 45
Zustandsdichte 176
Zustandsgleichung
idealer Gase 30
zweibindig 132
Zweielektronenoxidation 678
Zweierschale 112
Zweikern-Komplexe 1396
Zweiphasengebiet 1404
zweiwertig 132
Zweizentren-Schalenmodell
d. Atomkerne 1899
Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen 155, 285
Zwiebelmuster 982
Zwischenhydrate 214
Zwischenprodukte 372
Zwischenstufen
Abfangen von 381
reaktive 372
Zwischenstufenmechanismus 388
Zwitterion 741
Zyklon(e) 584, 585
Zyklotron
Wirkungsweise 1901

Tafeln

Tafel II Elemente 2144
Tafel III Hauptgruppenelemente 2146
Tafel IV Nebengruppenelemente 2148
Tafel V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide 2149

Tafel II Elemente

Element (*radioak.* rot)	Nummer Symbol	relative Atommasse[a]	Entdecker (Jahr) und/oder Erstgewinner (*Jahr*)	Verteilung der Elemente Gew.-%[b]	$\frac{mg}{kg}$ Kruste[c]	$\frac{mg}{t}$ Meer[c]	$\frac{mg}{kg}$ Mensch
Actinium	89 **Ac**	227.027751	Debierne (1899)	6×10^{-14}	6×10^{-10}	–	–
Aluminium	13 **Al**	26.981539(5)	Oersted (*1825*), Wöhler (*1827*)	7.7	81600	0.005	0.5
Americium	95 **Am**	241.0568246 243.0613741	Seaborg, James, Morgan Ghiorso (1944)	–	–	–	–
Antimon	51 **Sb**	121.757(3)	Valentin (*1492*)	2×10^{-5}	0.02	0.001	–
Argon	18 **Ar**	39.948(1)	Raleigh, Ramsey (*1894*)	3.6×10^{-4}	–	0.45	–
Arsen	33 **As**	74.92159(2)	Albertus Magnus (ca. *1250*)	1.7×10^{-4}	1.8	0.0023	0.05
Astat	85 **At**	209.987143	Corson, McKenzie, Segré (1940)	3×10^{-24}	3×10^{-20}	2×10^{-14}	–
Barium	56 **Ba**	137.327(7)	Scheele (1774), Davy (*1809*)	0.04	425	0.05	0.3
Berkelium	97 **Bk**	249.0749844	Thomson, Ghiorso, Seaborg (1949)	–	–	–	–
Beryllium	4 **Be**	9.012182(3)	Wöhler (*1828*)	2.7×10^{-4}	2.8	6×10^{-7}	–
Bismut[d]	83 **Bi**	208.98037(3)	unbekannt (Antike)	2×10^{-5}	0.2	2×10^{-5}	–
Blei[e]	82 **Pb**	207.2(1)	unbekannt (vor 1480)	1.2×10^{-5}	13	3×10^{-5}	0.5
Bor	5 **B**	10.811(5)	Gay-Lussac, Thenard, Davy (*1808*)	0.001	10	4.5	0.2
Brom	35 **Br**	79.904(1)	Balard (*1826*)	6×10^{-4}	2.5	68	2
Cadmium	48 **Cd**	112.411(8)	Stromeyer (*1817*)	2×10^{-5}	0.2	5×10^{-5}	0.4
Cäsium	55 **Cs**	132.90543(5)	Bunsen, Kirchhoff (1860)	3×10^{-4}	3	5×10^{-4}	–
Calcium	20 **Ca**	40.078(4)	Berzelius, Pontin (1808)	3.4	36400	410	15000
Californium	98 **Cf**	249.0748486 252.081622	Thompson, Street, Ghiorso Seaborg (1950)	–	–	–	–
Cer	58 **Ce**	140.115(4)	Berzelius, Hisinger, Klaproth	0.006	6.0	1.2×10^{-6}	–
Chlor	17 **Cl**	35.4527(9)	Scheele (*1774*) (1803)	0.11	130	18100	1400
Chrom	24 **Cr**	51.9961(6)	Vauquelin (1791, *1798*)	0.01	100	6×10^{-4}	0.03
Cobalt	27 **Co**	58.93320(1)	Brandt (*1735*)	2.4×10^{-3}	25	8×10^{-5}	0.03
Curium	96 **Cm**	244.0627477 248.072345	Seaborg, James, Morgan Ghiorso (1944)	–	–	–	–
Dysprosium	66 **Dy**	162.50(3)	de Boisbaudran (1886)	3×10^{-4}	3.0	9.1×10^{-7}	–
Einsteinium	99 **Es**	253.0848226 254.088021	amerikanisches Forscherteam (1952)	–	–	–	–
Eisen[e]	26 **Fe**	55.847(3)	unbekannt (Antike)	4.7	50200	0.003	60
Erbium	68 **Er**	167.26(3)	Mosander (1843)	2.7×10^{-4}	2.8	9×10^{-7}	–
Europium	63 **Eu**	151.965(9)	Demarcay (1901)	1.1×10^{-4}	1.2	1.3×10^{-7}	–
Fermium	100 **Fm**	255.089958 257.095103	amerikanisches Forscherteam (1952)	–	–	–	–
Fluor	9 **F**	18.9984032(9)	Moissan (*1886*)	0.06	625	1.4	10
Francium	87 **Fr**	223.019734	Perey (1939)	1.3×10^{-21}	1.3×10^{-17}	6×10^{-16}	–
Gadolinium	64 **Gd**	157.25(3)	de Marignac (1880)	5.2×10^{-4}	5.4	7×10^{-7}	–
Gallium	31 **Ga**	69.723(1)	de Boisbaudran (*1875*)	1.6×10^{-3}	15	3×10^{-5}	–
Germanium	32 **Ge**	72.61(2)	Winkler (*1886*)	1.4×10^{-4}	1.5	6×10^{-5}	–
Gold[e]	79 **Au**	196.96654(3)	unbekannt (Antike)	4×10^{-7}	0.004	5×10^{-5}	–
Hafnium	72 **Hf**	178.49(2)	Coster, Hevesy (1922, *1923*)	3×10^{-4}	3	–	–
Helium	2 **He**	4.002602(2)	Janssen, Lockyer (1868), Ramsay, Cleve (*1895*)	4.2×10^{-7}	–	7.2×10^{-6}	–
Holmium	67 **Ho**	164.93032(3)	Cleve, Soret (1879)	1.1×10^{-4}	1.2	2×10^{-7}	–
Indium	49 **In**	114.818(3)	Reich, Richter (*1863*)	1×10^{-5}	0.1	1×10^{-7}	–
Iod[d]	53 **I**	126.90447(3)	Courtois (*1811*)	5×10^{-5}	0.5	0.06	1
Iridium	77 **Ir**	192.22(3)	Tennant (*1804*)	1×10^{-7}	0.001	–	–
Kalium	19 **K**	39.0983(1)	Davy (*1807*)	2.4	26000	380	2200
Kohlenstoff[e]	6 **C**	12.011(1)	unbekannt (prähist. Zeit)	0.02	200	28	181000
Krypton	36 **Kr**	83.80(1)	Ramsay, Travers (*1898*)	1.9×10^{-8}	–	2.1×10^{-4}	–
Kupfer[e]	29 **Cu**	63.546(3)	unbekannt (Antike)	0.005	55	0.003	3
Lanthan	57 **La**	138.9055(2)	Mosander (1839)	0.003	30	3.4×10^{-6}	–
Lawrencium	103 **Lr**	256.09857 260.10536	Ghiorso, Sikkeland, Larsh, Latimer (1961)	–	–	–	–
Lithium	3 **Li**	6.941(2)	Arfevedson (1817), Davy (*1818*)	0.002	20	0.18	0.03
Lutetium	71 **Lu**	174.967(1)	v. Weisbach, Urbain (1905)	5×10^{-5}	0.5	1×10^{-7}	–
Magnesium	12 **Mg**	24.3050(6)	Davy (*1809*)	2.0	21000	1300	470
Mangan	25 **Mn**	54.93805(1)	Scheele (1774), Gahn (*1774*)	0.091	950	0.002	0.3
Mendelevium	101 **Md**	256.09385 258.09857	Ghiorso, Harvey, Choppin, Thompson, Seaborg (1955)	–	–	–	–

a) In Klammern Standardabweich. der letzt. Ziffer. Radionuklide: jeweils wichtigste vermerkt (U: nat. Isotopengemisch; für längstlebige Nuklide vgl. Tafeln III–V). – **b)** Erdhülle. – **c)** mg/kg = g/t = mg/l Wasser. **d)** Früher: Wismut, Kobalt, Jod, Niob, Vanadin. – **e)** In Verbindungen (empfohlener Name: fett): Plumbum (Pb), Ferrum (Fe), Aurum (Au), Cuprum (Cu), Carbon (C), Niccolum (Ni), Mercurium (Hg), Oxygen (O), Sulfur (S), Argentum (Ag), Nitrogen (N), Hydrogen (H), Stannum (Sn).

Tafel II Elemente

Element (*radioak.*rot)	Nummer Symbol	relative Atommasse[a]	Entdecker (Jahr) und/oder Erstgewinner (*Jahr*)	Verteilung der Elemente Gew.-%[b]	$\frac{mg}{kg}$ Kruste[c]	$\frac{mg}{l}$ Meer[c]	$\frac{mg}{kg}$ Mensch
Molybdän	42 **Mo**	95.94(1)	Scheele (1778), Hjelm (*1782*)	1.4×10^{-4}	1.5	0.01	0.07
Natrium	11 **Na**	22.989768(6)	Davy (*1803*)	2.7	28400	11000	1500
Neodym	60 **Nd**	144.24(3)	v. Welsbach (1885)	2.7×10^{-3}	28	2.8×10^{-6}	–
Neon	10 **Ne**	20.1797(6)	Ramsey, Travers (*1898*)	5×10^{-7}	–	1.2×10^{-4}	–
Neptunium	93 **Np**	237.0481688	McMillan, Abelson (1940)	4×10^{-17}	4×10^{-13}	–	–
Nickel[e]	28 **Ni**	58.6934(2)	Cronstedt (*1751*)	7.2×10^{-3}	75	0.002	0.014
Niobium	41 **Nb**	92.90638(2)	Hatchett (1801)	0.002	20	1×10^{-6}	0.8
Nobelium	102 **No**	255.09326 259.100941	Ghiorso, Sikkeland, Walton, Seaborg (1958)	–	–	–	–
Osmium	76 **Os**	190.23(3)	Tennant (*1804*)	5×10^{-7}	0.005	–	–
Palladium	46 **Pd**	106.42(1)	Wollaston (*1803*)	1×10^{-6}	0.01	–	–
Phosphor	15 **P**	30.973762(4)	Brand (*1669*)	0.1	1000	0.07	10000
Platin	78 **Pt**	195.08(3)	unbekannt (Antike)	1×10^{-6}	0.01	–	–
Plutonium	94 **Pu**	239.0521578 244.064200	Seaborg, Kennedy, McMillan, Wahl (1941)	2×10^{-19}	2×10^{-15}	–	–
Polonium	84 **Po**	209.982864	M. Curie (*1898*)	2×10^{-14}	2×10^{-10}	–	–
Praseodym	59 **Pr**	140.90765(3)	v. Welsbach (1885) (1945)	8.0×10^{-4}	8, 2	–	–
Promethium	61 **Pm**	146.915148	Marinsky, Glendenin, Corvell	1×10^{-19}	1×10^{-15}	–	–
Protactinium	91 **Pa**	231.0358809	Fajans (1913), Göhring (*1913*)	9×10^{-11}	9×10^{-7}	2×10^{-19}	–
Quecksilber[e]	80 **Hg**	200.59(2)	unbekannt (Antike)	8×10^{-6}	0.08	5×10^{-5}	–
Radium	88 **Ra**	226.025406	Curie (1898), Debierne (*1910*)	1×10^{-10}	1×10^{-6}	1×10^{-10}	–
Radon	86 **Rn**	222.017574	Dorn, Rutherford, Soddy (*1900*)	6×10^{-16}	6×10^{-12}	–	–
Rhenium	75 **Re**	186.207(1)	Noddack, Tacke, Berg (1925, *1926*)	1×10^{-7}	0.001	1×10^{-6}	–
Rhodium	45 **Rh**	102.90550(3)	Wollaston (*1803*)	5×10^{-7}	0.05	–	–
Rubidium	37 **Rb**	85.4678(3)	Bunsen, Kirchhoff (1861, *1862*)	0.009	90	0.12	16
Ruthenium	44 **Ru**	101.07(2)	Claus (*1844*)	1×10^{-6}	0.01	7×10^{-7}	–
Samarium	62 **Sm**	150.36(3)	de Boisbaudran (1879)	6×10^{-4}	6.0	4.5×10^{-7}	–
Sauerstoff[e]	8 **O**	15.9994(3)	Scheele (*1772*), Priestley (*1774*)	48.9	467600	860500	654000
Scandium	21 **Sc**	44.955910(9)	Nilson (1879)	2.1×10^{-3}	22	1.5×10^{-6}	–
Schwefel[e]	16 **S**	32.066(6)	unbekannt (Antike)	0.030	260	928	2500
Selen	34 **Se**	78.96(3)	Berzelius (*1818*)	5×10^{-6}	0.05	4.5×10^{-4}	0.2
Silber[e]	47 **Ag**	107.8682(2)	unbekannt (prähist. Zeit)	7×10^{-6}	0.07	1×10^{-4}	–
Silicium	14 **Si**	28.0855(3)	Berzelius (*1824*)	26.3	278600	1	20
Stickstoff	7 **N**	14.00674(7)	Scheele (*1772*)	0.017	20	0.5	30000
Strontium	38 **Sr**	87.62(1)	Grawford (1790), Davy (*1809*)	0.036	375	8.5	4
Tantal	73 **Ta**	180.9479(1)	Ekeberg (1802), Berzelius (*1825*)	2×10^{-4}	2	2×10^{-5}	–
Technetium	43 **Tc**	98.906252	Perrier, Segré (1937)	–	–	–	–
Tellur	52 **Te**	127.60(3)	v. Reichenstein (*1782*)	1×10^{-6}	0.01	–	–
Terbium	65 **Tb**	158.92534(3)	Mosander (1843)	9×10^{-5}	0.9	1.4×10^{-7}	–
Thallium	81 **Tl**	204.3833(2)	Crookes (1861), Lamy (*1862*)	5×10^{-5}	0.5	1×10^{-6}	–
Thorium	90 **Th**	232.0380538	Berzelius (1828)	0.0011	11	4×10^{-8}	–
Thulium	69 **Tm**	168.93421(3)	Cleve, Soret (1879)	5×10^{-5}	0.5	2×10^{-7}	–
Titan	22 **Ti**	47.88(3)	Gregor (1791), Berzelius (*1825*)	0.42	4400	0.001	–
Uran	92 **U**	238.0289(1)	Klaproth (1789), Peligot (*1841*)	1.7×10^{-4}	1.8	0.0033	–
Vanadium[d]	23 **V**	50.9415(1)	Sefström (1830), Roscoe (*1867*)	0.013	135	1.5×10^{-3}	0.3
Wasserstoff[e]	1 **H**	1.00794(7)	Cavendish (*1766*)	0.74	1400	107300	101000
Wolfram	74 **W**	183.84(1)	Scheele (1871), d'Elhuyar (*1783*)	1.5×10^{-4}	1.5	1.2×10^{-4}	–
Xenon	54 **Xe**	131.29(2)	Ramsay, Travers (*1898*)	2.5×10^{-4}	–	5×10^{-6}	–
Ytterbium	70 **Yb**	173.04(3)	de Marignac (1878)	3.3×10^{-4}	3.4	8×10^{-7}	–
Yttrium	39 **Y**	88.90585(2)	Gadolin (1794), Wöhler (*1828*)	3.2×10^{-3}	33	1.3×10^{-5}	–
Zink	30 **Zn**	65.39(2)	13. Jahrh., Marggraf (1746)	0.007	70	0.005	40
Zinn[e]	50 **Sn**	118.710(7)	unbekannt (Antike)	2×10^{-4}	2	1×10^{-5}	2
Zirconium	40 **Zr**	91.224(2)	Klaproth (1789), Berzelius (*1824*)	0.016	165	2.6×10^{-6}	4

Rutherfordium	104 **Rf**	Meitnerium	109 **Mt**	Eka-Blei	114 **Eka-Pb**
Dubnium	105 **Db**	Darmstadtium	110 **Ds**	Eka-Bismut	115 **Eka-Bi**
Seaborgium	106 **Sg**	Roentgenium	111 **Rg**	Eka-Polonium	116 **Eka-Po**
Bohrium	107 **Bh**	Eka-Quecksilber	112 **Eka-Hg**	Eka-Astat	117 **Eka-At**
Hassium	108 **Hs**	Eka-Thallium	113 **Eka-Tl**	Eka-Radon	118 **Eka-Rn**

Bezüglich Einzelheiten vgl. Transactionoide, S. 1977

Tafel III Hauptgruppenelemente

	H (s. u.)							He (s. u.)
Elementeigenschaften[a]	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Rel. Atommasse A_r[b]	6.941	9.012182	10.811	12.011	14.00674	15.9944	18.998403	20.1797
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	2	1	2	2 + *1*	2	3	1	3
1. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	5.320	9.321	8.297	11.257	14.53	13.36	17.42	21.563
2. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	75.63	18.21	25.15	24.38	29.60	35.11	34.97	40.96
3. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	122.4	153.9	37.93	47.88	47.44	54.93	62.70	63.45
Elektronenaffinität **EA** [eV]	− 0.618	+ 0.5	− 0.277	− 1.263	+ 0.07	− 1.461	− 3.399	1.2
Atomradius r_{Atom} [A][d]	1.57	1.113	0.82/α-B	*0.77*	*0.70*	*0.66*	*0.64*	–
Dichte **d** [g/cm³]	0.534	1.8477	2.46/α-B	3.514/Dia	0.880/Sdp.	1.140/Sdp.	1.513/Sdp.	1.207/Sdp.
Schmelzpunkt **Smp.** [°C]	180.54	1278	–	–	− 209.99	− 218.75	− 219.62	− 248.606
Siedepunkt **Sdp.** [°C]	1347	≈ 2500	2250/Sblp.	3370/Sblp.	− 195.82	− 182.97	− 188.14	− 246.08
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	4.93	9.80	22.2	105.0	0.720	0.444	0.51	0.324
Verdampfg.- " H_V [kJ]	147.7	308.8	504.5	710.0	5.577	6.82	6.54	1.736
Spez. Leitfähigkeit Λ_s [S/cm]	1.17×10^5	2.50×10^5	5.56×10^{-7}	7.27×10^2 Gra	–	–	–	–
Elektronegativität **EN**[e]	0.97/1.0	1.47/1.5	2.01/2.0	2.50/2.5	3.07/3.0	3.50/3.7	4.10/4.3	4.8/–
Atomisierg.-Enthalpie **AE** [kJ]	159.37	324.6	562.7	716.682	472.704	249.170	78.99	0
E_2-Dissoziat.- " **DE** [kJ]	106.48	10	297	607	945.33	498.34	157.9	3.93
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	− 521[I]	− 2455[II]	–	–	–	–	− 458^{-I}	–
Normalpotential ε_0 [V][f,g]	− 3.040[I]	− 1.97[II]	− 0.890[III]	+ 0.206[IV]	+ 1.45[III]	+ 1.229^{-II}	+ 3.053^{-I}	–
Element essentiell?[h]	–	–	+ (Pflanz.)	⊕	⊕	⊕	⊕	–
Element/Ion toxisch?[i]	+ (t,s)	+++ (c)	–	–	–	+++ (O_3)	++ (F^-)	–
Elementeigenschaften[b]	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Rel. Atommasse A_r[b]	22.989768	24.3050	26.981539	28.0855	30.973762	32.066	35.4527	39.948
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	1	3	1	3	1	4	2	3
1. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	5.138	7.642	5.984	8.151	10.485	10.360	12.966	15.759
2. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	47.28	15.03	18.83	16.34	19.72	23.33	23.80	27.62
3. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	71.63	80.14	28.44	33.49	30.18	34.83	39.65	40.71
Elektronenaffinität **EA** [eV]	− 0.546	+ 0.4	− 0.456	− 1.385	− 0.747	− 2.077	− 3.617	+ 1.0
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	1.91	1.599	1.432	*1.17*	*1.10*	*1.04*	*0.99*	–
Dichte **d** [g/cm³]	0.971	1.738	2.699	2.328	1.8232/P_4	2.06	1.565/Sdp.	1.381/Sdp.
Schmelzpunkt **Smp.** [°C]	97.82	648.8	660.37	1410	44.25/P_4	119.6	− 101.00	− 189.37
Siedepunkt **Sdp.** [°C]	881.3	1105	2330	2477	280.5/P_4	444.6	− 34.06	− 185.88
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.64	9.04	10.67	39.6	2.51/P_4	2.49	6.41	1.21
Verdampfg.- " H_V [kJ]	99.2	127.6	290.8	383.3	51.9/P_4	10.76	20.40	6.53
Spez. Leitfähigk. Λ_s [S/cm]	2.38×10^5	2.25×10^5	3.767×10^5	um 10^{-6}	1×10^{-11}/P_4	5×10^{-16}	–	–
Elektronegativität **EN**[e]	1.01/0.9	1.23/1.2	1.47/1.5	1.74/1.8	2.06/2.1	2.44/2.5	2.83/3.0	3.2/–
Atomisierg.-Enthalpie **AE** [kJ]	107.32	147.70	326.4	455.6	314.64/P_4	278.805	121.679	0
E_2-Dissoziat.- " **DE** [kJ]	77	8.552	186.2	326.8	489.5	425.01	242.58	4.73
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	− 406[I]	− 1922[II]	− 4616[III]	–	–	–	− 384^{-I}	–
Normalpotential ε_0 [V][f,g]	− 2.713[I]	− 2.356[II]	− 1.676[III]	− 0.909[IV]	− 0.502[III]	+ 0.144^{-II}	+ 1.358^{-I}	–
Element essentiell?[h]	⊕	⊕	–	⊕	⊕	⊕	⊕	–
Element/Ion toxisch?	–	–	–	–	+++ (P_4)	–	− (Cl^-)	–
Elementeigenschaften[a]	**K**	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Rel. Atommasse A_r[b]	39.0983	40.078	69.723	72.61	74.92159	78.96	79.904	83.80
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	2 + *1*	6	2	5	1	5 + *1*	2	6
1. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	4.340	6.111	5.998	7.898	9.814	9.751	11.814	13.998
2. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	31.62	11.87	20.51	15.93	18.63	21.18	21.80	24.35
3. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	45.71	50.89	30.71	34.22	28.34	30.82	36.27	36.95
Elektronenaffinität **EA** [eV]	− 0.502	+ 0.3	− 0.30	− 1.244	− 0.80	− 2.021	− 3.365	+ 1.0
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	2.35	1.974	1.53	*1.22*	*1.21*	*1.17*	*1.14*	–
Dichte **d** [g/cm³]	0.862	1.54	5.907	5.323	5.72	4.82	3.14	2.413/Sdp.
Schmelzpunkt **Smp.** [°C]	63.60	839	29.780	937.4		220.5	− 7.25	− 157.20
Siedepunkt **Sdp.** [°C]	753.8	1482	2403	2830	616/Sblp.	684.8	58.78	− 153.35
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.40	9.33	5.59	34.7	27.7	6.20	10.8	1.64
Verdampfg.- " H_V [kJ]	79.1	150.6	270.3	327.6	31.9	90	30.4	9.05
Spez. Leitfähigk. Λ_s [S/cm]	1.63×10^5	2.56×10^5	5.77×10^4	2.17×10^{-2}	3.00×10^4	1.00	–	–
Elektronegativität **EN**[e]	0.91/0.8	1.04/1.0	1.82/1.6	2.02/1.8	2.20/2.0	2.48/2.4	2.74/2.8	2.9/–
Atomisierg.-Enthalpie **AE** [kJ]	89.24	178.2	277.0	376.6	302.5	227.07	111.884	0
E_2-Dissoziat.- " **DE** [kJ]	57.3	14.98	138	273.6	382.0	332.6	193.87	5.4
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	− 322[I]	− 1577[II]	− 4641[III]	–	–	–	− 351^{-I}	–
Normalpotential ε_0 [V][f,g]	− 2.925[I]	− 2.84[II]	− 0.529[III]	− 0.036[IV]	+ 0.240[III]	+ 0.40^{-II}	+ 1.065^{-I}	–
Element essentiell?[h]	⊕	⊕	–	–	⊕	⊕	+	–
Element/Ion toxisch?	–	–	–(s)	–(s)	+++ (c,s)	+++ (c,t,s)	− (Br^-)	–

Tafel III Hauptgruppenelemente

Elementeigenschaften[a]	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rel. Atommasse A_r[b]	85.4678	87.62	114.818	118.710	121.757	127.60	126.90447	131.29
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	1 + *1*	4	1 + *1*	10	2	6 + *2*	1	9
1. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	4.177	5.695	5.786	7.344	8.640	9.008	10.450	12.130
2. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	27.28	11.03	18.87	14.63	18.59	18.60	19.13	21.20
3. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	40.42	43.63	28.02	30.50	25.32	27.96	33.16	32.10
Elektronenaffinität **EA** [eV]	− 0.486	+ 0.3	− 0.30	− 1.254	− 1.047	− 1.971	− 3.059	+ 0.8
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	2.50	2.151	1.67	1.58	*1.41*	*1.37*	*1.33*	–
Dichte **d** [g/cm³]	1.532	2.63	7.31	7.285/β-Sn	6.69	6.25	4.942	2.939/Sdp
Schmelzpunkt **Smp.** [°C]	38.89	768	156.61	231.91	630.7	449.5	113.6	− 111.80
Siedepunkt **Sdp.** [°C]	688	1380	2070	2687	1635	1390	185.2	− 107.1
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.20	9.16	3.27	7.20	20.9	13.5	15.27	3.10
Verdampfg.- " H_V [kJ]	75.7	154.4	231.8	296.2	165.8	104.6	41.67	12.65
Spez. Leitfähigkeit Λ_s [S/cm]	8.0×10^4	4.35×10^4	1.19×10^5	9.09×10^4	2.29	7.69×10^{-10}	–	
Elektronegativität **EN**[e]	0.89/0.8	0.99/1.0	1.49/1.7	1.72/1.8	1.82/1.9	2.01/2.1	2.21/2.5	2.4/–
Atomisierg.-Enthalpie **AE** [kJ]	80.88	164.4	243.30	302.1	262.3	196.73	106.838	0
E_2-Dissoziat.- " **DE** [kJ]	48.90	15.5	92	187.1	299.2	258.8	151.1	5.23
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	-301^{I}	-1415^{II}	-4065^{III}	–	–	–	-307^{-I}	–
Normalpotential ε_0 [V][f,g]	-2.924^{I}	-2.89^{II}	-0.338^{III}	-0.137^{II}	$+0.150^{III}$	-0.69^{-II}	$+0.536^{-I}$	$+2.32^{II}$
Element essentiell?[h]	–	–	–	⊕	–	–	⊕	–
Element/Ion toxisch?[i]	+ (s)	–	++ (s,t)	–	+ (*s,t*)	+++ (t)	++/−(I_2/I^-)	–

Elementeigenschaften[a]	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rel. Atommasse A_r[b]	132.90543	137.327	204.3833	207.2	208.98037	*209.9829*	*209.9871*	*222.0176*
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	1	7	2	4	1	*7*	*4*	*3*
1. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	3.894	5.211	6.107	7.415	7.289	*8.42*	*9.64*	*10.75*
2. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	25.08	10.00	20.43	15.03	16.69	*18.66*	*16.58*	–
3. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	35.24	37.31	29.83	31.94	25.56	*27.98*	*30.06*	–
Elektronenaffinität **EA** [eV]	− 0.471	+ 0.48	− 0.31	− 1.14	− 1.14	*− 1.87*	*− 2.80*	*+ 0.4*
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	2.72	2.24	1.700	1.750	1.82	?	*1.41*	–
Dichte **d** [g/cm³]	1.873	3.65	11.85	11.34	9.80	*9.20*	?	*4.400/Sdp.*
Schmelzpunkt **Smp.** [°C]	28.45	710	303.5	327.43	271.3	*254*	*− 300*	*− 71.1*
Siedepunkt **Sdp.** [°C]	678	1537	1453	1751	1580	*962*	*335*	*− 61.8*
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.09	7.66	4.31	5.121	10.48	*10*	*23.8*	*2.7*
Verdampfg.- " H_S [kJ]	66.5	150.9	166.1	177.8	179.1	*100.8*	–	–
Spez. Leitfähigk. Λ_s [S/cm]	5.00×10^4	2.00×10^4	5.56×10^4	4.84×10^4	9.36×10^3	7.14×10^3	–	–
Elektronegativität **EN**[e]	0.86/0.7	0.97/0.9	1.44/1.8	1.55/1.9	1.67/1.9	*1.76/2.0*	*1.96/2.2*	*2.1/–*
Atomisierg.-Enthalpie **AE** [kJ]	76.065	180	182.21	195.0	207.1	*146*	–	*0*
E_2-Dissoziat.- " **DE** [kJ]	41.75	–	63	81	200.4	*185.8*	*≈ 116*	–
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	-277^{I}	-1361^{II}	-4140^{III}	–	–	–	-276^{-I}	–
Normalpotential ε_0 [V][f,g]	-2.923^{I}	-2.92^{II}	-0.336^{I}	-0.125^{II}	0.317^{III}	$< -1.0^{-II}$	$+0.25^{-I}$	–
Element essentiell?[h]	–	–	–	–	–	–	–	–
Element/Ion toxisch?	–	+ (s)	+++ (t)	+++ (c,t)	–	+++	+++	+++

Elementeigenschaften[a]	Fr	Ra	H	He
Rel. Atommasse A_r[b]	*223.0197*	*226.0254*	1.00794	4.002602
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	*1*	*4*	2 + *1*	2
1. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	*4.15*	*5.278*	13.60	24.586
2. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	*21.76*	*10.15*	–	54.41
3. Ionisierungsenergie **IE** [eV]	*32.13*	*34.20*	–	–
Elektronenaffinität **EA** [eV]	*− 0.46*	–	− 0.756	≈ + 0.5
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	–	*2.30*	*0.37*	–
Dichte **d** [g/cm³]	–	*5.50*	0.0708/Sdp.	0.1248/Sdp.
Schmelzpunkt **Smp.** [°C]	*≈ 27*	*≈ 700*	− 259.19	–
Siedepunkt **Sdp.** [°C]	*≈ 660*	*≈ 1140*	− 252.76	− 268.935
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	–	*7.15*	0.12	0.021
Verdampfg.- " H_V [kJ]	–	*136.7*	0.46	0.082
Spez.Leitfähigk. Λ_s [S/cm]	–	1.00×10^4	–	–
Elektronegativität **EN**[e]	*0.86/0.7*	*0.97/0.9*	2.20/2.1	5.5/–
Atomisierg.-Enthalpie **AE** [kJ]	*72.8*	*159*	217.965	0
E_2-Dissoziat.- " **DE** [kJ]	–	–	436.002	–
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	–	-1231^{II}	-1168^{I}	–
Normalpotential ε_0 [V][f,g]	*− 2.9*[I]	-2.916^{II}	$\pm 0.00^{I}$	–
Element essentiell?[h]	–	–	⊖	–
Element/Ion toxisch?[i]	+++	+++	–	–

Elementeigenschaften

a) 298 K, 1 atm, stabile Modifikation (fehlt Smp.-Angabe, dann Schmelzen nur unter Druck möglich). *Kursiv: ausschließlich radioaktive Elemente.*

b) Für Nuklidmassen, -häufigkeiten, -spins, -kernmomente vgl. Anhang III, für Elektronenkonfiguration Kap. IX, XIX, XXXIII. *Radioaktive Elemente:* A_r des längstlebigen Isotops; Po/Pm: A_r des wichtigsten Isotops; U: A_r des natürlichen Isotopengemischs.

c) Häufigkeit $> 10^{-3}$ % (Ausnahme: $^3_1$H, $^{14}_6$C).

d) Metallatomradien (KZ = 12) bzw. Kovalenzradien; für Ionenradien vgl. Anhang III.

e) Allred-Rochow/Pauling.

f) Hochgestellte Zahlen (I,II,III,IV) beziehen sich auf die Oxidationsstufe des Elements.

g) $M \rightarrow M^{n+} + n \ominus$ (pH = 0); vgl. Anhang VI.

h) ?/+/⊕ = Biologische Funktion vermutet/für mindestens eine Spezies/auch für Menschen.

i) Metalle in ihren in Wasser beständigen Oxidationsstufen; c = carcinogen (krebserzeugend); t = teratogen (mißbildungserzeugend); s = stimulierend.

Tafel IV Nebengruppenelemente

Vgl. Taf. III	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A_r	44.95591	47.88	50.9415	51.9961	54.83805	55.847	58.93320	58.6934	63.546	65.39
$Z_{\text{Isotop/nat.}}$	1	2	2	4	1	4	1	5	2	5
IE [eV] 1.	6.54	6.82	6.74	6.764	7.435	7.869	7.876	7.635	7.725	9.393
2.	12.80	13.58	14.65	16.50	15.64	16.18	17.06	18.17	20.29	17.96
3.	24.76	27.48	29.31	30.96	33.67	30.65	33.50	35.16	36.84	39.72
EA [eV]	≈ 0	− 0.21	− 0.52	− 0.66	≈ 0	− 0.25	− 0.73	− 1.15	− 1.226	≈ 0
r_{Atom} [Å]	1.606	1.448	1.35	1.29	1.37	1.26	1.253	1.246	1.278	1.335
d [g/cm^3]	2.985	4.506	6.092	7.14	7.44	7.873	8.89	8.908	8.92	7.140
Smp. [°C]	1539	1667	1915	1903	1244	1535	1495	1453	1083.4	419.6
Sdp. [°C]	2832	3285	3350	2640	2030	3070	3100	2730	2595	908.5
H_S [kJ/mol]	15.9	20.9	17.6	15.3	14.4	14.9	15.2	17.6	13.0	6.67
H_V ″	376.1	425.5	459.70	341.8	220.5	340.2	382.4	374.8	306.7	114.2
Λ_s [S/cm]	1.64×10^4	2.38×10^4	4×10^4	7.75×10^4	5.41×10^3	1.03×10^5	1.60×10^5	1.46×10^5	5.959×10^5	1.690×10^5
EN	1.20/1.3	1.32/1.5	1.45/1.6	1.56/1.6	1.60/1.5	1.64/1.8	1.70/1.8	1.75/1.8	1.75/1.9	1.66/1.6
AE [kJ/mol]	377.8	469.9	514.21	396.6	280.7	416.3	424.7	429.7	338.32	130.729
E_2-**DE** ″	159	119	240	172	≈ 80	87	92	202	194	5
$\Delta H_{\text{Hydr.}}$ ″	–	-1.867^{II}	-1897^{II}	-1850^{II}	-1845^{II}	-1920^{II}	-2054^{II}	-2106^{II}	-2100^{II}	-2044^{II}
	-3960^{III}	-4300^{III}	-4400^{III}	-4402^{III}	–	-4376^{III}	-4700^{III}	–	-582^{I}	–
ε_0 [V]	–	-1.63^{II}	-1.186^{II}	-0.913^{II}	-1.180^{II}	-0.440^{II}	-0.277^{II}	-0.257^{II}	$+0.340^{II}$	-0.763^{II}
	-2.03^{III}	-1.21^{III}	-1.876^{III}	-0.744^{III}	-0.28^{III}	-0.036^{III}	$+0.414^{III}$	–	$+0.521^{I}$	–
Essentiell?	–	–	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Toxisch?	– (c)	– (s)	++ (s)	+ (s,c)	++ (c)	–	– (c)	+ (c,s)	+	+ (c)

Vgl. Taf. III	Y	Zr	Nb	Mo	*Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
A_r	88.90585	91.224	92.90638	95.94	*97.9072*	101.07	102.90550	106.42	107.8682	112.411
$Z_{\text{Isotop/nat.}}$	1	5	1	7	–	7	1	6	2	7 + *1*
IE [eV] 1.	6.38	6.84	6.88	7.099	*7.28*	7.37	7.46	8.34	7.576	8.992
2.	12.24	13.13	14.32	16.15	*15.25*	16.76	18.07	19.43	21.48	16.90
3.	20.52	22.99	25.04	27.16	*29.54*	28.47	31.06	32.92	34.83	37.47
EA [eV]	≈ 0	− 0.52	− 1.04	− 1.04	*− 0.72*	− 1.14	− 1.24	− 0.62	− 1.303	≈ 0
r_{Atom} [Å]	1.776	1.590	1.47	1.40	*1.352*	1.325	1.345	1.376	1.445	1.489
d [g/cm^3]	4.472	6.508	8.581	10.28	*11.49*	12.45	12.41	12.02	10.491	8.642
Smp. [°C]	1523	1857	2468	2620	*2172*	2310	1966	1554	961.9	320.9
Sdp. [°C]	3337	4200	4758	4825	*4700*	4150	3670	2930	2215	767.3
H_S [kJ/mol]	17.2	23.0	27.2	27.6	*23.81*	23.7	21.55	17.2	11.3	6.11
H_V ″	367.4	566.7	680.19	589.9	*585.22*	567	494.34	361.5	257.7	100.0
Λ_s [S/cm]	1.75×10^4	2.50×10^4	8.0×10^4	1.9×10^5	–	1.3×10^5	2.22×10^5	0.949×10^5	6.305×10^5	1.46×10^4
EN	1.11/1.2	1.22/1.4	1.23/1.6	1.30/1.8	*1.36/1.9*	1.42/2.2	1.45/2.2	1.3/2.2	1.42/1.9	1.46/1.7
AE [kJ/mol]	421.3	608.8	725.9	658.1	*678*	642.7	556.9	378.2	284.55	112.01
E_2-**DE** ″	156	309	480	423	*306*	317	282	99.4	159	4
$\Delta H_{\text{Hydr.}}$ ″	-3576^{III}	–	–	–	–	-1880^{II}	-2030^{II}	-2110^{II}	-486^{I}	-1776^{II}
ε_0 [V]	-2.37^{III}	-1.55^{IV}	-1.099^{III}	-0.20^{III}	*+ 0.28*^{IV}	$+0.623^{III}$	'0.76^{III}	$+0.915^{II}$	$+0.799^{I}$	-0.403^{II}
Essentiell?	–	–	–	⊕	–	–	–	–	–	?
Toxisch?	– (c)	–	+	+ (t)	++	–	–	–	–	++ (c,t,s)

Vgl. Taf. III	La + Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
A_r	↓	178.49	180.9479	183.84	186.207	190.23	192.22	195.08	196.96654	200.59
$Z_{\text{Isotop/nat.}}$	Vgl.	5 + *1*	1 + *1*	5	1 + *1*	6 + *1*	*2*	5 + *1*	1	7
IE [eV] 1.	Tafel V	6.65	7.89	7.98	7.88	8.71	9.12	9.02	9.22	10.44
2.		14.92	15.55	17.62	13.06	16.58	17.41	18.56	20.52	18.76
3.		23.32	21.76	23.84	26.01	24.87	26.95	29.02	30.05	34.20
EA [eV]		≈ 0	− 0.62	− 0.62	− 0.16	− 1.14	− 1.66	− 2.128	− 2.308	≈ 0
r_{Atom} [Å]		1.564	1.47	1.41	1.371	1.338	1.357	1.373	1.442	≈ 1.62
d [g/cm^3]		13.31	16.677	19.26	21.03	22.61	22.65	21.45	19.32	13.55
Smp. [°C]		2227	3000	3410	3180	3045	2410	1772	1064.4	− 38.84
Sdp. [°C]		4450	5534	5700	5870	5020	4530	3830	2660	356.6
H_S [kJ/mol]		25.5	31.4	35.2	33.1	29.3	26.4	19.7	12.7	2.331
H_V ″		570.7	758.22	824.2	704.25	738.06	612.1	469	343.1	59.11
Λ_s [S/cm]		2.85×10^4	8.032×10^4	1.77×10^5	5.18×10^4	1.1×10^5	1.9×10^5	0.943×10^5	4.517×10^5	1.02×10^4
EN		1.23/1.3	1.33/1.5	1.40/1.7	1.46/1.9	1.52/2.2	1.55/2.2	1.42/2.2	1.42/2.4	1.44/1.9
AE [kJ/mol]		619.2	782.0	849.4	769.9	791	665.3	565.3	336.1	61.317
E_2-**DE** ″		330	400	500	410	410	360	358	221	7
$\Delta H_{\text{Hydr.}}$ ″	Vgl.	–	–	–	–	-1860^{II}	-2000^{II}	-2190^{II}	-645^{I}	–
ε_0 [V]	Tafel V	-1.70^{IV}	-0.812^{V}	-0.119^{IV}	$+0.22^{IV}$	$+0.687^{IV}$	$+1.156^{III}$	$+1.188^{II}$	$+1.691^{I}$	$+0.860^{II}$
Essentiell?		–	–	?	–	–	–	–	–	–
Toxisch?	↑	–	–	+	–	++	–	–	–	+++ (t)

S. 1977	*Ac + An*	*Rf*	*Db*	*Sg*	*Bh*	*Hs*	*Mt*	*Ds*	*Rg*	*Eka-Hg*

Tafel V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide

Vgl. Taf. III	La	Ce	Pr	Nd	*Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A_r	138.9055	140.115	140.9077	144.24	*146.9151*	150.36	151.965	157.25	158.9253	162.50	164.9303	167.26	168.9342	173.04	174.967
$Z_{Isotop/nat.}$	1 + *1*	4	1	6 + *1*	*1*	5 + *2*	2	6 + *1*	1	7	1	6	1	7	1 + *1*
IE [eV] 1.	5.577	5.466	5.421	5.489	*5.554*	5.631	5.666	6.140	5.851	5.927	6.018	6.101	6.184	6.254	5.425
2.	11.06	10.85	10.55	10.73	*10.90*	11.07	11.24	12.09	11.52	11.67	11.80	11.93	12.05	12.19	13.89
3.	19.17	20.20	21.62	22.07	*22.28*	23.42	24.91	20.62	21.91	22.80	22.84	22.74	23.68	25.03	20.96
r_{Atom} [Å]	1.870	1.825	1.820	1.814	*1.810*	1.802	1.995	1.787	1.763	1.752	1.734	1.743	1.724	1.940	1.718
$\mu^{ber.}_{mag.}$ M^{3+}	0	2.54	3.58	3.62	*2.68*	0.85	0	7.94	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0
$\mu^{gef.}_{mag.}$ [BM]	0	2.3–2.5	3.4–3.6	3.5–3.6	–	1.4–1.7	3.3–3.5	7.9–8.0	9.5–9.8	10.4–10.6	10.4–10.7	9.4–9.6	7.1–7.5	4.3–4.9	0
d [g/cm^3]	6.162	6.773	6.475	7.003	*7.22*	7.536	5.245	7.886	8.253	8.559	8.78	9.045	9.318	6.972	9.843
Smp. [°C]	920	798	931	1010	*1080*	1072	822	1311	1360	1409	1470	1522	1545	824	1656
Sdp. [°C]	3454	3468	3017	3027	*2730*	1804	1439	3000	2480	2335	2720	2510	1725	1193	3315
H_S [kJ/mol]	10.04	8.87	11.3	7.113	*12.6*	10.9	10.5	15.5	16.3	17.2	17.2	17.2	18.4	9.20	19.2
H_V "	402.1	398	357	328	–	164.8	176	301	391	293	303	280	247	159	428
Λ_s [S/cm]	1.75×10^5	1.33×10^4	1.47×10^4	1.56×10^4	–	1.14×10^4	1.11×10^4	7.12×10^3	–	1.75×10^5	1.15×10^5	9.35×10^3	1.27×10^3	3.45×10^4	1.27×10^4
EN	1.08	1.08	1.07	1.07	*1.07*	1.07	1.10	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14
AE [kJ/mol]	431.0	423	355.6	327.6	–	206.7	175.3	397.5	388.7	290.4	300.8	317.1	232.2	152.3	427.6
E_2-**DE** "	241	243	–	< 163	–	–	33.5	–	131.4	–	84	–	–	20.5	142
$\Delta H_{Hydr.}$ "	− 3238	− 3370^{III}	− 3413^{III}	− 3442^{III}	*− 3478^{III}*	− 3515^{III}	− 3547^{III}	− 3571^{III}	− 3605^{III}	− 3637^{III}	− 3667^{III}	− 3691^{III}	− 3717^{III}	− 3739^{III}	− 3760^{III}
ε_0[V]	–	− 1.33^{IV}	− 0.96^{IV}	− 2.2^{II}	–	− 2.67^{II}	− 2.80^{II}	–	− 0.9^{IV}	− 2.2^{II}	–	–	− 2.3^{II}	− 2.8^{II}	–
	− 2.38^{III}	− 2.34^{III}	− 2.35^{III}	− 2.32^{III}	*− 2.29^{III}*	− 2.30^{III}	− 1.99^{III}	− 2.28^{III}	− 2.31^{III}	− 2.29^{III}	− 2.33^{III}	− 2.32^{III}	− 2.32^{III}	− 2.22^{III}	− 2.30^{III}

Vgl. Taf. III	*Ac*	*Th*	*Pa*	*U*	*Np*	*Pu*	*Am*	*Cm*	*Bk*	*Cf*	*Es*	*Fm*	*Md*	*No*	*Lr*
A_r	*227.0278*	*232.0381*	*231.0359*	238.0289	*237.0482*	*244.0642*	*243.0614*	*247.0703*	*247.0703*	*251.0796*	*252.0828*	*257.0951*	*258.0986*	*259.1009*	*260.1054*
$Z_{Isotop/nat.}$	*2*	*6*	*2*	*3*	*1*	*2*	–	–	–	–	–	–	–	–	–
IE [eV] 1.	*5.17*	*6.08*	*5.89*	*6.194*	*6.266*	*6.062*	*5.993*	*6.021*	*6.229*	*6.298*	*6.422*	*6.50*	*6.58*	*6.65*	*4.6*
2.	*11.87*	*11.89*	*11.7*	*11.9*	*11.7*	*11.7*	*12.0*	*12.4*	*12.3*	*12.5*	*12.6*	*12.7*	*12.8*	*13.0*	*14.8*
3.	*19.69*	*20.50*	*18.8*	*19.1*	*19.4*	*21.8*	*22.4*	*21.2*	*22.3*	*23.6*	*24.1*	*24.4*	*25.4*	*27.0*	*23.0*
r_{Atom} [Å]	*1.878*	*1.798*	*1.642*	*1.542*	*1.503*	*1.523*	*1.730*	*1.743*	*1.703*	*1.69*	–	–	–	–	–
d [g/cm^3]	*10.07*	*11.724*	*15.37*	*19.16*	*20.45*	*19.86*	*13.6*	*13.5*	*14.79*	*15.10*	–	–	–	–	–
Smp. [°C]	*1050*	*1750*	*1572*	*1133*	*639*	*640*	*1173*	*1345*	*1050*	*900*	*(860)*	–	–	–	–
Sdp. [°C]	*3300*	*4850*	*4227*	*3930*	*3902*	*3230*	*2607*	–	–	–	–	–	–	–	–
H_S [kJ/mol]	*14.2*	*< 19.2*	*16.7*	*15.5*	*9.46*	*2.8*	*14.4*	–	–	–	–	–	–	–	–
H_V "	*293*	*513.67*	*481*	*417.1*	*336.6*	*343.5*	*238.5*	–	–	–	–	–	–	–	–
Λ_s [S/cm]	–	*7.69×10^4*	–	*3.33×10^4*	*8.20×10^3*	*7.07×10^3*	*1.47×10^4*	–	–	–	–	–	–	–	–
EN	*1.00*	*1.11*	*1.14*	*1.22*	*1.22*	*1.22*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*
AE [kJ/mol]	*418*	*598*	*570*	*536*	*465*	*342*	*284*	*388*	*310*	*196*	*133*	*(130)*	*(128)*	*(126)*	*(341)*
E_2-**DE** "	–	*< 289*	–	*222*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\Delta H_{Hydr.}$ "	*− 3266^{III}*	*− 3268^{III}*	*− 3289^{III}*	*− 3326^{III}*	*− 3406^{III}*	*− 3400^{III}*	*− 3439^{III}*	*− 3477^{III}*	*− 3510^{III}*	*− 3533^{III}*	*− 3567^{III}*	*− 3604^{III}*	*− 3642^{III}*	*− 3681^{III}*	*− 3721^{III}*
ε_0 [V]	–	*− 1.83^{IV}*	*− 1.19^{V}*	*− 0.83^{VI}*	*− 1.01^{V}*	*− 1.25^{IV}*	*− 1.95^{II}*	*− 1.2^{II}*	*− 1.54^{II}*	*− 1.97^{II}*	*− 2.2^{II}*	*− 2.5^{II}*	*− 2.53^{II}*	*− 2.6^{II}*	–
	− 2.13^{III}	*− 1.16^{III}*	*− 1.5^{III}*	*− 1.66^{III}*	*− 1.79^{III}*	*− 2.00^{III}*	*− 2.07^{III}*	*− 2.06^{III}*	*− 1.96^{III}*	*− 1.91^{III}*	*− 1.98^{III}*	*− 2.07^{III}*	*− 1.74^{III}*	*− 1.26^{III}*	*− 2.1^{III}*